

## Sur le ternaire Tl–Ge–Te: Etude structurale de la phase $Tl_2GeTe_5$

ABDOULAYE ABBA TOURE, GABRIELLE KRA, ET ROSE EHOLIE

*Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences et Techniques,  
22 B.P. 582 Abidjan 22, République de Côte d'Ivoire*

ET JOSETTE OLIVIER-FOURCADE, JEAN-CLAUDE JUMAS,  
ET MAURICE MAURIN

*Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (URA D0407 CNRS),  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène  
Bataillon, 304060 Montpellier Cedex, France*

Received July 24, 1989; in revised form September 25, 1989

$Tl_2GeTe_5$  is orthorhombic, space group  $Cmmm$ , with cell dimensions  $a = 11.657(5)$ ,  $b = 11.657(5)$ ,  $c = 14.917(5)$ ,  $A$  and  $Z = 8$ . The crystal structure was determined by means of direct methods based on three-dimensional X-ray data. Atomic parameters were refined by a least-squares method to a final  $R$  value of 0.077 (507 observed reflexions). The structure can be described in terms of layers parallel to the  $\{001\}$  plane and characterized by  $(Ge_2Te_6)^{4-}$  anions and  $Te_4$  clusters. © 1990 Academic Press, Inc.

### 1. Introduction

Dans l'étude du système ternaire thallium–germanium–tellure, Kulieva et Babanly (1, 2) donne la triangulation à partir des phases  $TlGeTe_2$ ,  $Tl_2GeTe_3$  signalées par Akperov *et al.* (3) et des phases  $Tl_8GeTe_5$ ,  $Tl_2GeTe_2$  qu'ils ont mises en évidence (4).

Les structures de ces composés n'ont pu être étudiées à ce jour. Par la suite, Eulenberger (5) a décrit la structure d'une nouvelle phase ternaire  $Tl_6Ge_2Te_6$ .

Dans la triangulation que nous proposons (fig. 1), nous infirmons l'existence du composé  $TlGeTe_2$  et confirmons celles des quatre autres phases précédentes. De plus, nous avons mis en évidence deux autres phases inédites de composition  $TlGeTe_3$  et  $Tl_2GeTe_5$ . L'obtention de monocristaux de

bonne qualité nous a permis de résoudre la structure du composé  $Tl_2GeTe_5$  que nous présentons dans ce travail.

### 2. Caractéristiques thermiques et cristallographiques de la phase $Tl_2GeTe_5$

La phase  $Tl_2GeTe_5$  a été mise en évidence lors de l'étude du diagramme de phases de la section  $Te-Tl_2GeTe_3$  par analyse thermique différentielle et par diffraction de RX sur poudre. Le maximum du liquidus observé pour l'échantillon de composition  $Tl_2GeTe_5$  montre que cette phase fond de façon congruente à 322°C.

L'étude cristallographique effectuée par diffraction X sur monocristal à l'aide d'une chambre de Weissenberg nous a d'abord permis de décrire  $Tl_2GeTe_5$ , dans une

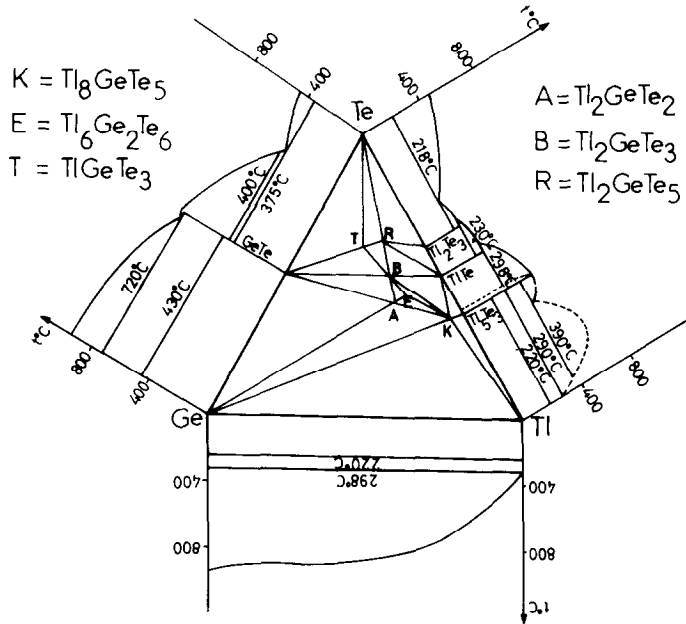


FIG. 1. Triangulation du système Tl-Ge-Te.

maille apparemment de symétrie quadratique, groupes d'espace  $P4_2bc$  ou  $P4_2/mbc$ . Cependant, l'examen plus poussé des intensités des réflexions nous a conduit à considérer que cette symétrie quadratique n'était qu'apparente et qu'il était préférable d'étudier la structure de  $Tl_2GeTe_5$  dans une maille double de symétrie orthorhombique. Le passage de la maille quadratique à la maille orthorhombique est schématisé sur la figure 2.

La maille orthorhombique pseudo-quadratique ainsi obtenue a pour paramètres:

$$a = b = \bar{A}_Q \sqrt{2} = 11,70 \text{ \AA}$$

$$\text{et } c = C_Q = 14,90 \text{ \AA}.$$

Les conditions d'existence se limitent pour  $hkl$  à  $h + k = 2n$  et conduisent aux groupes d'espace possibles  $Cmmm$ ,  $C222$  et  $Cmm2$ .

Les paramètres ont été affinés à partir des données de diffraction X sur poudre rassemblées dans le tableau I. Le tableau II regroupe les données cristallographiques et physiques relatives à  $Tl_2GeTe_5$ .

### 3. Etude structurale relative à $Tl_2GeTe_5$

#### (3a) Partie expérimentale

Les monocristaux de  $Tl_2GeTe_5$  ont été préparés par refroidissement lent du composé fondu. Les éléments Tl, Ge et Te, en quantité stoechiométrique, sont intimement mélangés, puis introduits dans une ampoule de verre qui est scellée sous vide ( $10^{-3}$  Torr). Ce mélange est porté progressivement à la température de  $350^\circ\text{C}$  à partir de laquelle il est refroidi à raison de  $1^\circ\text{C/hr}$

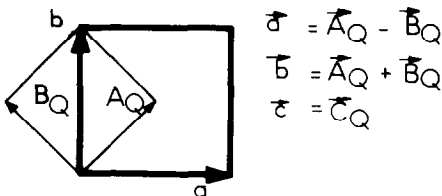


FIG. 2. Relations entre la maille quadratique primitive ( $\bar{A}_Q, \bar{B}_Q, \bar{C}_Q$ ) et la maille orthorhombique à face C centrée.

TABLEAU I

DISTANCES RÉTICULAIRES OBSERVÉES ( $d_{\text{obs}}$ ), CALCULÉES ( $d_{\text{cal}}$ ), INTENSITÉS RELATIVES ( $I/I_0$ ) DES DIFFÉRENTS PLANS DE DIFFRACTION DU DIAGRAMME DE POUDDRE RELATIF À  $\text{Ti}_2\text{GeTe}_5$

$h k l$	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{cal}}$ (Å)	$I/I_0$
0 2 0	5,89	5,83	13
2 0 0		5,83	
0 0 3	4,98	4,97	9
2 2 0	4,12	4,12	13
1 3 0	3,69	3,69	<5
3 1 0		3,69	
1 3 1	3,57	3,58	<5
3 1 1		3,58	
1 3 2	3,308	3,305	17
3 1 2		3,305	
0 2 4	3,143	3,141	11
2 0 4		3,141	
1 3 3	2,964	2,9613	16
3 1 3		2,9613	
0 4 0	2,9175	2,9144	64
4 0 0		2,9144	
2 2 4	2,7675	2,7653	100
2 4 0	2,6090	3,6067	19
4 2 0		2,6067	
0 4 4	2,2991	2,2963	25
4 0 4		2,2963	

jusqu'à la température de 200°C où il subit un recuit d'une semaine. Les monocristaux se présentent alors sous forme de plaquettes parallélépipédiques de couleur noire.

Les mesures d'intensité ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles NONIUS CAD4 en utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène rendue monochromatique par une lame de graphite. La stabilité des mesures d'intensité et de l'orientation du cristal dans le temps a été périodiquement contrôlée à l'aide de réflexions standards distribuées dans tout l'espace réciproque. Pour minimiser les erreurs dues à l'absorption, l'enregistrement des intensités a été effectué au minimum d'absorption en tenant compte de la morphologie en plaquette des monocristaux utilisés.

TABLEAU II

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES ET PHYSIQUES RELATIVES À  $\text{Ti}_2\text{GeTe}_5$  (ÉCARTS-TYPES ENTRE PARENTHÈSES)

Système cristallin	Orthorhombique	
Groupe d'espace	$Cmmm$	
Paramètres de maille (Å)	$a = 11,657(5)^a$	$a = 11,651(2)^b$
	$b = 11,657(5)^a$	$b = 11,651(3)^b$
	$c = 14,917(5)^a$	$c = 14,896(3)^b$
Volume (Å <sup>3</sup> )	2027	2022
Nombre de motifs par maille (Z)	8	
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	8,19	
Coefficient d'absorption linéaire ( $\text{MoK}\alpha$ ) (cm <sup>-1</sup> )	496,7	

<sup>a</sup> Affinés à partir des données de diffraction X sur poudre.

<sup>b</sup> Affinés à partir des données de diffraction X sur monocristal.

Les données ainsi enregistrées ont été corrigées des facteurs de LORENTZ-polarisation et des erreurs dues à l'absorption. Les facteurs de diffusion atomiques que nous avons utilisés sont ceux donnés par "International Tables for X-Ray Crystallography" (6). Les conditions expérimentales d'enregistrement des intensités et les résultats des affinements relatifs à  $\text{Ti}_2\text{GeTe}_5$  sont donnés dans le tableau III.

TABLEAU III

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES D'ENREGISTREMENT DES INTENSITÉS DE DIFFRACTION ET RÉSULTATS DES AFFINEMENTS RELATIFS À  $\text{Ti}_2\text{GeTe}_5$

Mesures d'intensités	
Morphologie du cristal	Plaquette
Balayage	$\omega - \frac{1}{2}\theta$
Largeur de balayage (°)	1,20 + tg $\theta$
Vitesse de balayage	Variable avec l'intensité
Mode	"Flat"
Domaine angulaire (2 $\theta$ )	4-60
Nombre de réflexions mesurées	1674
Stabilité des intensités des réflexions standards (%)	$\pm 4$
Résultats des affinements	
Nombre de réflexions utilisées avec $\sigma(I)/I \leq 0,50$	507
Affinement isotrope	
Nombre de variables	27
$R^a$	0,104
Affinement anisotrope	
Nombre de variables	52
$R^a$	0,077

<sup>a</sup>  $R =$  coefficient de reliabilité =  $\sum |KF_0 - |F_c|| / \sum KF_0$ .

*(3b) Résolution et affinement de la structure*

La présence d'atomes lourds, comme le thallium et le tellure, ne nous a pas permis de résoudre la fonction de Patterson. Nous avons donc utilisés les méthodes directes (7) à l'aide du programme de calcul MULTAN 80 (8).

Les tests statistiques sur les valeurs de  $E$ , permettent d'éliminer les groupes d'espace non-centrosymétriques et de ne conserver pour la suite de l'étude que le groupe d'espace centrosymétrique  $Cmmm$ .

Le détermination structurale a alors été poursuivie en utilisant les 300 réflexions

ayant une valeur  $E > 1,30$ . Une synthèse de Fourier tridimensionnelle calculée avec comme coefficients les valeurs de  $E$  accompagnées de leur phase, fait apparaître 8 pics correspondant à 48 atomes lourds sur les 56 (16 Tl + 40 Te) attendus.

Plusieurs séries d'affinement ont été nécessaires pour trouver une répartition satisfaisante des atomes de Tl et de Te dans les divers sites. Ainsi, les 16 atomes de thallium ont été localisés dans deux sites  $8m$  et 32 atomes de tellure dans les six sites restants:  $4i$ ,  $4l$ ,  $4k$ ,  $8n$ ,  $8o$ , et  $4g$ .

Une synthèse différence de Fourier tridimensionnelle calculée à ce stade nous a

TABLEAU IV  
PARAMÈTRES FINALS POUR  $Tl_2GeTe_3$  (ÉCARTS-TYPES ENTRE PARENTHÈSES)

Atomes	Positions	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B =  8\pi^2\langle U^2 \rangle $ ( $\text{Å}^3$ )	
Tl(1)	$8m$	0,25	0,25	0,1256(3)	3,8(1)	
Tl(2)	$8m$	0,25	0,25	0,3810(2)	1,94(8)	
Te(1)	$4i$	0	0,1910(7)	0	1,4(2)	
Te(2)	$4i$	0,50	0	0,8713(9)	1,7(2)	
Te(3)	$4k$	0	0	0,8746(7)	1,4(2)	
Te(4)	$8n$	0	0,1828(7)	0,2793(5)	1,2(1)	
Te(5)	$8o$	0,3174(5)	0	0,2791(4)	0,9(1)	
Te(6)	$4j$	0	0,3325(7)	0,50	1,3(2)	
Te(7)	$4h$	0,1675(7)	0	0,50	1,1(2)	
Te(8)	$4g$	0,3087(8)	0	0	1,9(2)	
Ge(1)	$4k$	0	0	0,379(1)	1,3(3)	
Ge(2)	$4l$	0	0,50	0,3814(7)	0,8(3)	

Atomes	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Tl(1)	529(27)	515(27)	450(22)	3(55)	0	0
Tl(2)	158(14)	172(14)	438(22)	-5(22)	0	0
Te(1)	178(41)	69(41)	337(56)	0	0	0
Te(2)	206(31)	233(41)	281(56)	0	0	0
Te(3)	206(34)	199(41)	79(45)	0	0	0
Te(4)	110(27)	110(27)	270(34)	0	0	0
Te(5)	89(27)	124(27)	214(22)	0	-12(35)	0
Te(6)	96(34)	117(42)	236(45)	0	0	0
Te(7)	144(41)	69(34)	191(34)	0	0	0
Te(8)	124(41)	151(48)	292(45)	0	0	0
Ge(1)	89(55)	30(48)	393(101)	0	0	0
Ge(2)	41(48)	89(48)	79(56)	0	0	0

Note. Valeurs des  $U_{ij}$  ( $\times 10^4$ ).

permis alors de localiser les 8 atomes de tellure restants dans deux sites  $4k$  et  $4l$ .

L'affinement de la structure, en tenant compte de l'agitation thermique isotrope des atomes, converge vers une valeur de  $R$  de 0,104 pour les 507 réflexions indépendantes utilisées. Dans une dernière étape, nous avons tenu compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes, ce qui a conduit à une valeur finale de  $R$  de 0,077. Une synthèse différence de Fourier tridimensionnelle calculée après ce dernier affinement ne laisse apparaître aucune anomalie. Les résidus les plus importants, correspondant à  $4,9 e/A^3$  sont situés au voisinage immédiat des atomes de thallium et ne font que souligner des corrections d'absorption imparfaites, rendues difficiles par le coefficient d'absorption linéaire élevé et la géométrie du cristal.

Les coordonnées atomiques finales et les facteurs d'agitation thermique correspondants sont rassemblés dans le tableau IV. L'existence de relations particulières entre les coordonnées atomiques (exemple: Tl(1):  $\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; z$  et Tl(2):  $\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{2}-z$ ) nous a conduit à rechercher une solution dans une symétrie plus élevée. Dans les groupes d'espace quadratiques possibles, toutes les tentatives que nous avons effectuées n'ont pas permis d'aboutir à la localisation de tous les atomes. Dans ces conditions, il nous a paru préférable de présenter la structure de  $Tl_2GeTe_5$  dans cette maille orthorhombique pseudo-quadratique.

### (3c) Description de la structure

Les distances interatomiques caractéristiques de la structure sont rassemblées dans le tableau V.

Chaque atome de germanium se trouve au centre d'un tétraèdre régulier formé par les quatre atomes de tellure qui l'entourent (figs. 3a et 3b). Les tétraèdres sont associés deux par deux en partageant une arête pour former des groupements  $Ge_2Te_6$  (figs. 4a et 4b). Ces arêtes communes Te(7)-Te(7) et

TABLEAU V

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) DE LA STRUCTURE DE  $Tl_2GeTe_5$  (ÉCARTS-TYPES ENTRE PARENTHÈSES)

Ge(1)-Te(4)	2,596(11) × 2	Ge(2)-Te(5)	2,617(8) × 2
Ge(1)-Te(7)	2,656(12) × 2	Ge(2)-Te(6)	2,632(9) × 2
Ge(1)-Ge(1)	3,605(30)	Ge(2)-Ge(2)	3,533(21)
Tl(1)-Te(8)	3,529(3) × 2	Tl(2)-Te(4)	3,375(4) × 2
Tl(1)-Te(1)	3,529(3) × 2	Tl(2)-Te(5)	3,377(3) × 2
Tl(1)-Tl(1)	3,742(9)	Tl(2)-Te(6)	3,542(3) × 2
Tl(1)-Te(5)	3,785(5) × 2	Tl(2)-Te(7)	3,542(6) × 2
Tl(1)-Te(4)	3,786(5) × 2	Tl(2)-Tl(2)	3,545(6)
Tl(1)-Tl(2)	3,804(5)	Tl(2)-Tl(1)	3,804(5)
Te(1)-Te(3)	2,905(9) × 2	Te(3)-Te(1)	2,905(9) × 2
Te(1)-Tl(1)	3,529(3) × 4	Te(3)-Te(4)	3,129(10) × 2
		Te(3)-Te(3)	3,736(21)
Te(2)-Te(8)	2,940(11) × 2	Te(3)-Ge(1)	3,778(18)
Te(2)-Te(5)	3,089(11) × 2	Te(4)-Ge(1)	2,596(11)
Te(2)-Ge(2)	3,764(17)	Te(4)-Te(3)	3,129(10)
Te(2)-Te(2)	3,834(27)	Te(4)-Tl(2)	3,375(4) × 2
Te(5)-Ge(2)	2,617(8)	Te(4)-Te(6)	3,721(8)
Te(5)-Te(2)	3,089(11)	Te(4)-Tl(1)	3,786(5) × 2
Te(5)-Tl(2)	3,377(3) × 2	Te(7)-Ge(1)	2,656(12) × 2
Te(5)-Te(7)	3,725(7)	Te(7)-Tl(2)	3,542(3) × 4
Te(5)-Tl(1)	3,785(5) × 2	Te(7)-Te(5)	3,725(7) × 2
Te(6)-Ge(2)	2,632(9) × 2	Te(7)-Te(7)	3,902(16)
Te(6)-Tl(2)	3,542(2) × 4		
Te(6)-Te(4)	3,721(8) × 2	Te(8)-Te(2)	2,940(11) × 2
Te(6)-Te(6)	3,903(16)	Te(8)-Tl(1)	3,529(3) × 4

Te(6)-Te(6) des deux groupements  $Ge_2Te_6$  sont alternativement parallèles aux directions  $[100]$  et  $[010]$ . Les longueurs de liaison Ge-Te (tableau V) sont de l'ordre de grandeur de la somme des rayons ioniques de  $Ge^{4+}$  et  $Te^{2-}$  qui est de 2,60 Å (9).

Les atomes Tl(1) sont au centre d'un pseudo-cube dont les sommets sont oc-

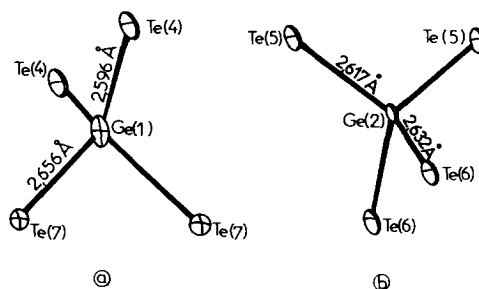


FIG. 3. Environnements des atomes de germanium dans la structure de  $Tl_2GeTe_5$ .

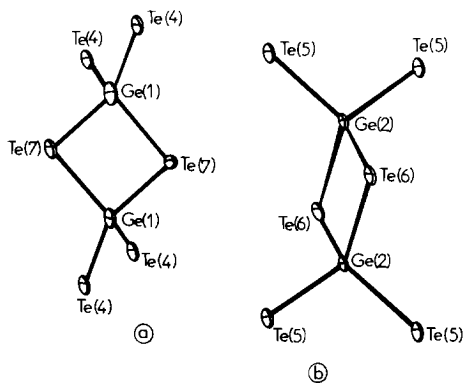


FIG. 4. Groupements  $\text{Ge}_2\text{Te}_6$  formés à partir des atomes Ge(1). (a) À partir des atomes Ge(1); (b) à partir des atomes Ge(2).

cupés par quatre atomes de tellure distants de 3,529 Å et quatre autres distants de 3,786 Å (fig. 5a).

Les atomes Tl(2) sont au centre d'un antiprisme à base carrée dont les sommets sont occupés par quatre atomes de Te à une

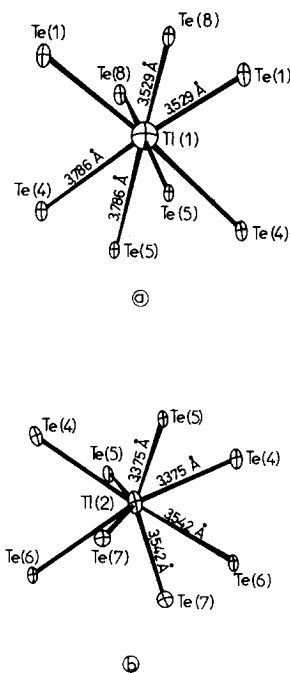


FIG. 5. Environnements des atomes de thallium dans la structure de  $\text{Tl}_2\text{GeTe}_5$ . (a) Tl(1) et (b) Tl(2).

distance de 3,375 Å et quatre autres atomes de Te à une distances de 3,542 Å (fig. 5b).

Les distances Tl–Te inférieures ou de l'ordre de grandeur de la somme des rayons ioniques de  $\text{Tl}^+$  et de  $\text{Te}^{2-}$  qui est de 3,71 Å (9) et l'environnement volumineux des atomes de thallium permettent de penser que dans cette structure, le thallium présente le degré d'oxydation +I. Ces environnements montrent par ailleurs que l'activité stéréochimique de la paire électronique non liée du thallium est réduite. Ces géométries sont en accord avec celles prévues par la VSEPR pour les coordinations 8 (10).

La projection de la structure sur le plan [010] montre qu'elle peut être décrite comme une succession de plans selon la séquence [Te], [Tl + Te], [Te], [Tl + Ge], [Te], [Tl + Ge], [Te], [Tl + Te], [Te] perpendiculairement à l'axe [001] (figure 6). Les interactions les plus fortes impliquent les atomes de tellure situés dans les plans Te et les deux plans adjacents [Tl + Te] par formation de clusters à quatre atomes de tellure avec des longueurs de liaison Te–Te de 2,905 et de 2,940 Å pour ceux formés respectivement à partir des atomes Te(1), Te(3) et Te(2), Te(8) (tableau V, figure 7). Les plans de ces deux types de cycles sont perpendiculaires respectivement aux axes [001] et [010]. A l'intérieur de ces couches

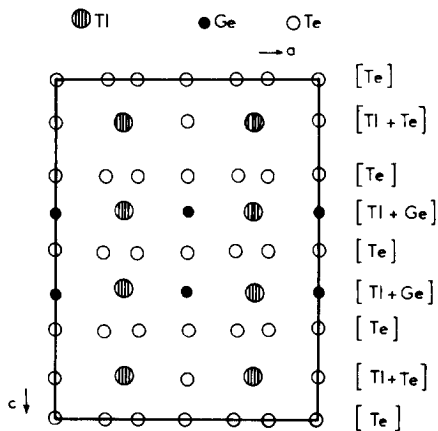


FIG. 6. Projection de la structure sur le plan [010].

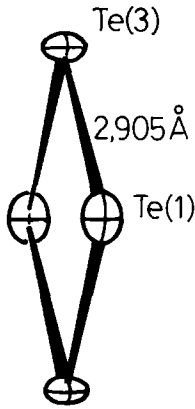


FIG. 7. Clusters  $Te_4$  formés à partir des atomes Te(1) et Te(3).

formées donc à partir d'une séquence d'empilement [Tl + Te], [Te], [Tl + Te] la cohésion est renforcée par l'intermédiaire des polyèdres de coordination du thallium.

Les couches que nous venons de décrire sont alors alternées avec un deuxième type de couches formées à partir d'une séquence différentes [Te], [Tl + Ge], [Te], [Tl + Ge], [Te]. Celles-ci sont construites à partir des groupements  $(Ge_2Te_6)$  et peuvent être considérées comme résultant de l'empilement d'anions  $(Ge_2Te_6)^{4-}$  et de cations  $Tl^+$ .

Entre ces deux types de couche, la cohésion n'est assurée que par l'intermédiaire de liaisons faibles Tl-Te.

Cette description permet alors de représenter cet arrangement structural par la for-

mule développée  $Tl_4(Ge_2Te_6)(Te_4)$  qui met en évidence les degrés d'oxydation +I pour le thallium, +IV pour le germanium, -II et 0 pour le tellure.

#### 4. Discussion et conclusions

La caractéristique essentielle de cette structure est de mettre en évidence la présence simultanée de groupements originaux  $(Ge_2Te_6)^{4-}$  et de clusters  $(Te_4)$  et donc deux degrés d'oxydation différents pour le tellure.

Il est donc intéressant de comparer ces résultats à ceux relatifs à la structure de  $Tl_6Ge_2Te_6$  (5). Celle-ci est décrite comme un arrangement d'anions  $(Ge_2Te_6)^{6-}$  et de cations  $Tl^+$ . Ces groupements  $(Ge_2Te_6)^{6-}$  sont construits à partir de deux groupements tétraédriques  $GeTe_3$  par formation d'une liaison Ge-Ge dont la longueur est de 2,45 Å. Les liaisons Ge-Te plus courtes que celles existant dans  $Tl_2GeTe_5$  ont des longueurs moyennes de 2,57 Å du même ordre de grandeur que la somme des rayons covalents qui est de 2,54 Å.

Dans la structure de  $Tl_6Ge_2Te_6$ , le thallium présente des environnements volumineux constitués par 6 ou 7 atomes de tellure, ce qui est caractéristique du degré d'oxydation +I, avec des longueurs de liaisons moyennes de 3,53 Å.

Le tableau VI permet de comparer les principales caractéristiques structurales

TABLEAU VI

CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES RELATIVES AUX PHASES BINAIRES ET TERNAIRE DU SYSTÈME Tl-Ge-Te

Phase	Réf.	Indice de coordination du thallium	$\langle Tl-Te \rangle$ (Å)	Existence de liaisons Te-Te	$\langle Te-Te \rangle$
TlTe	11, 12	7	3,51 3,43	Oui dans des chaînes infinies	3,03-3,09
$Tl_5Te_3$	12	5 ou 6	et 3,21	Non	—
$Tl_6Ge_2Te_6$	5	6 ou 7	3,53	Non (liaison Ge-Ge dans $Ge_2Te_6$ )	—
$Tl_2GeTe_5$	Ce travail	8	3,56	Oui dans des cycles $Te_4$ (pas de liaison Ge-Ge dans $Ge_2Te_6$ )	2,91-2,94

des phases binaires ou ternaires du système Tl-Ge-Te.

L'existence de liaisons Te-Te dans la formation de clusters  $Te_4$  de longueurs comparables à celles rencontrées dans la structure du tellure élémentaire (13) où elles sont de 2,835 Å permet d'expliquer la présence exclusive du thallium au degré d'oxydation +I dans les structures de TlTe et de  $Tl_2GeTe_5$ .

### References

1. N. A. KULIEVA, M. B. BABANLY, ET I. S. SATTAR-ZADE, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **18**(5), 764 (1982).
2. N. A. KULIEVA ET M. B. BABANLY, *Zh. Neorg. Khim.* **27**(6), 1531 (1982).
3. M. M. AKPEROV, M. I. ZARGAROV, ET Y. N. NASIROV, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **5**(9), 1657 (1969).
4. N. A. KULIEVA ET M. B. BABANLY, *Azerb. Khim. Zh.* **1**, 121 (1983).
5. G. EULENBERGER, *J. Solid State Chem.* **55**, 306 (1984).
6. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. I, Kynoch Press, Birmingham, England (1965).
7. J. KARLE ET I. L. KARLE, *Acta Crystallogr.* **21**, 849 (1969).
8. P. MAIN, S. J. FISKF, S. E. HULL, L. LESSINGER, G. GERMAIN, J. P. DECLEKQ, ET M. M. WOOLFSON, Department of Physics, University of York, England.
9. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
10. J. F. SAWYER ET R. J. GILLESPIE, "Progress in Inorganic Chemistry," Vol. 34, Interscience Publication, Wiley, New York (1986).
11. J. WEISS, H. SCHAFFER, B. EISSENMANN, ET G. SCHON, *Z. Naturforsch.* **29b**, 585 (1974).
12. A. ABBA-TOURE, G. KRA, R. EHOIE, J. OLIVIER-FOURCADE, ET J. C. JUMAS, *J. Solid State Chem.*, soumis pour publication.
13. P. CHERIN ET P. UNGER, *Acta Crystallogr.* **23**, 670 (1967).