



**HAL**  
open science

## Une surstructure de $\alpha$ -Ge, type diamant, induite par un dopage d'antimoine

Adrian Gomez Herrero, Lamia Hammoudi, Mohammed Kars, Thierry Roisnel,  
L. Carlos Otero-Diaz

### ► To cite this version:

Adrian Gomez Herrero, Lamia Hammoudi, Mohammed Kars, Thierry Roisnel, L. Carlos Otero-Diaz. Une surstructure de  $\alpha$ -Ge, type diamant, induite par un dopage d'antimoine. Acta crystallographica Section E: Crystallographic communications [2015-..], 2017, 73 (5), pp.654-657. 10.1107/S2056989017004996 . hal-01532176

**HAL Id: hal-01532176**

**<https://hal-univ-rennes1.archives-ouvertes.fr/hal-01532176>**

Submitted on 2 Jul 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Reçu le 28 février 2017

Accepté le 30 mars 2017

Edité par A. Van der Lee, Université de  
Montpellier II, France**Keywords:** crystal structure; antimony; doped  
germanium; superstructure.**CCDC reference:** 1541258**Supporting information:** this article has  
supporting information at journals.iucr.org/e

# Une surstructure de $\alpha$ -Ge, type diamant, induite par un dopage d'antimoine

**Adrian Gómez Herrero,<sup>a</sup> Lamia Hammoudi,<sup>b\*</sup> Mohammed Kars,<sup>b</sup> Thierry Roisnel<sup>c</sup>  
et L. Carlos Otero-Díaz<sup>d</sup>**<sup>a</sup>Centro de Microscopia Electrónica, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain, <sup>b</sup>Université Houari-Boumediene, Faculté de Chimie, Laboratoire Sciences des Matériaux, BP 32 El-Alia 16111 Bab-Ezzouar, Algeria, <sup>c</sup>Centre de Diffraction X, Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, Avenue du Général Leclerc, France, et <sup>d</sup>Departamento Inorgánica, Facultad C.C. Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain. \*Correspondence e-mail: hammoudi.lamia@yahoo.com

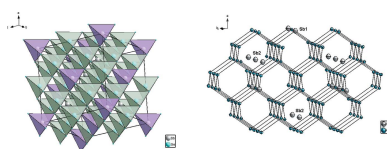
Single crystals of antimony-doped germanium,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_{x+0.01}$  ( $x \simeq 0.0625$ ), were grown by chemical transport reaction. The alloy crystallizes as a superstructure of diamond-type  $\alpha$ -Ge. All atoms in the asymmetric unit lie on special positions and are characterized by strong covalent bonds. The antimony atoms substitute for one germanium atom at full occupancy at Wyckoff position  $4a$  (site symmetry  $\bar{4}3m$ ), and are also at an adjacent tetrahedral interstitial site with partially occupation (16%) at position  $4c$  (or  $4d$ ) (site symmetry  $\bar{4}3m$ ). The structural model does not show close  $\text{Sb} \cdots \text{Sb}$  contacts, and suggests that the interstitial antimony atoms move between the two adjacent tetrahedral sites.

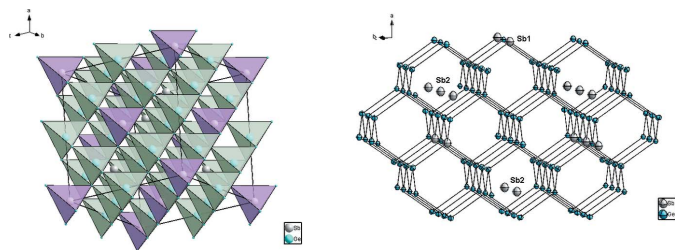
## 1. Contexte chimique

Le germanium a connu un regain d'attention ces dernières années comme matériau potentiellement promoteur d'améliorer des applications en micro et nanoélectronique (Claeys & Simoen, 2007). Ceci est du en grande partie à sa grande mobilité d'électrons et de trous. (Claeys *et al.*, 2010). En effet, le dopage du germanium peut affecter ses performances pour de futur applications électroniques, plus particulièrement l'antimoine Sb, un dopant de type-*n* qui connaît une attention particulière pour sa ultra-faible résistivité (Xu, *et al.*, 2016) et pour ces grandes performances n-MOSFET (Thareja *et al.*, 2010); d'où la nécessité de synthétiser des monocristaux Ge/Sb appropriés (Sheikhi *et al.*, 2016; Bruno *et al.*, 2010). L'étude du diagramme Ge-Sb montre la présence d'une seule phase métastable  $\text{Ge}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$  tétragonale (Giessen & Gautier, 1972) et une solubilité Sb dans Ge qui varie entre 2.4–2.5 at.% (Okamoto, 2012).

## 2. Commentaire structurelle

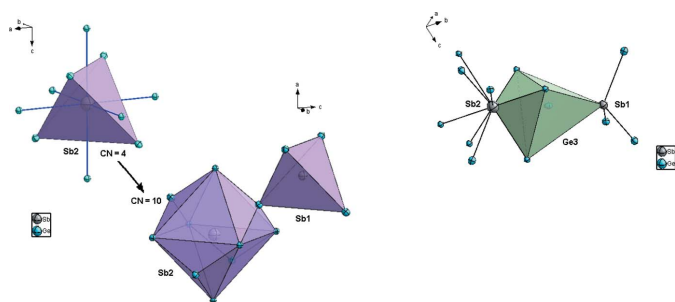
L'alliage  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_{x+0.01}$  ( $x \simeq 0,0625$ ) cristallise selon une surstructure ( $2a \times 2a \times 2a$ ) de type  $\alpha$ -Ge diamant,  $a = 5,65675$  (1) Å (Cooper, 1962), avec un volume de maille huit fois plus grand dans le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . Dans le système binaire Ge–Sb, les critères empiriques établis par Hume–Rothery pour la formation d'une solution solide ne sont pas complètement satisfaits (Rothery & Powell, 1935; Rothery, 1969; Rothery *et al.*, 1969), en particulier le premier critère qui spécifie que la différence de taille entre les deux atomes ne doit pas dépasser les 15% [ $r(\text{Ge}) = 1,23$  Å et  $r(\text{Sb}) = 1,41$  Å; Emsley, 1998]; ainsi la formation de surstructure est plutôt



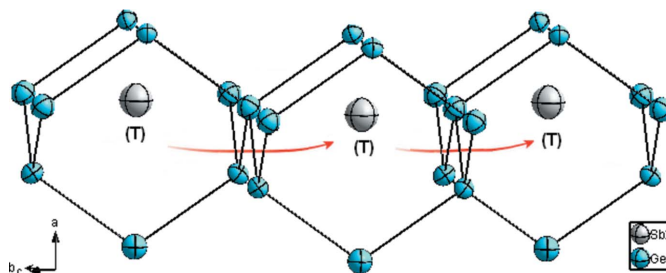


**Figure 1**  
Structure de  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_{x+0.01}$  ( $x \simeq 0,0625$ ) montrant l'enchaînement des tétraèdres de coordination (*gauche*), et la position des atomes dopand Sb (droite). Pour plus de clareté, les ellipsoïdes de déplacement sont montrées à 95% de probabilité pour Ge et à 50% de probabilité pour Sb.

favorable (Rothery & Powell, 1935). Dans cette surstructure les atomes de Ge sont caractérisés, comme dans la structure de base, par de fortes liaisons covalentes et un environnement tétraédrique régulier (Fig. 1). Les distances Ge—Ge varient entre 2,437 (2)–2,444 (2) Å, et sont proches de celles observées dans la structure  $\alpha$ -Ge type diamant (Emsley, 1998). L'atome Ge3 fait exception et possède une coordinence plus élevée CN = 5 (bipyramide trigonale) par la présence de liaison Ge3—Sb2 (Fig. 2). Les études les plus récentes basées sur des méthodes dites *ab initio* montrent que lors du dopage du germanium par des atomes de type-*n* (tels que Sb, As et P), la position de substitution ainsi que la position tétraédrique d'insertion sont énergétiquement plus favorable (Maeta & Sueoka, 2014; Sluydts *et al.*, 2017), alors que la position de l'interstitiel dissocié (110) est plutôt favorable pour du germanium en auto-insertion (Moreira *et al.*, 2004). L'atome d'antimoine Sb1 occupe la position 4*a* par substitution totale d'un atome de Ge, alors que l'atome Sb2 occupe partiellement la position tétraédrique (T) d'insertion 4*c* (ou 4*d*) (Fig. 1). Les atomes Sb dopants possèdent ainsi une coordinence tétraédrique avec de fortes liaisons covalentes comparables à celles des atomes Ge. Les distances Ge—Sb qui varient entre 2,435 (2)–2,448 (2) Å sont légèrement inférieures à la somme des rayons covalents 2,63 Å (Emsley, 1998), ce qui implique de fortes interactions. L'atome Sb2 se distingue par une deuxième sphère de coordination octaédrique non distordue avec des distances Sb2—Ge2 de 2,8194 (9) Å, légèrement supérieures à



**Figure 2**  
Polyèdres de coordination des atomes Sb2 (*gauche*) et Ge3 (droite) dans la structure de  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_{x+0.01}$  ( $x \simeq 0,0625$ ). Les ellipsoïdes de déplacement sont montrées à 95% de probabilité pour Ge et à 50% de probabilité pour Sb.



**Figure 3**  
Mouvement des atomes Sb2 entre deux sites tétraédriques (T) adjacents. Les ellipsoïdes de déplacement sont montrées à 95% de probabilité pour Ge et à 50% de probabilité pour Sb.

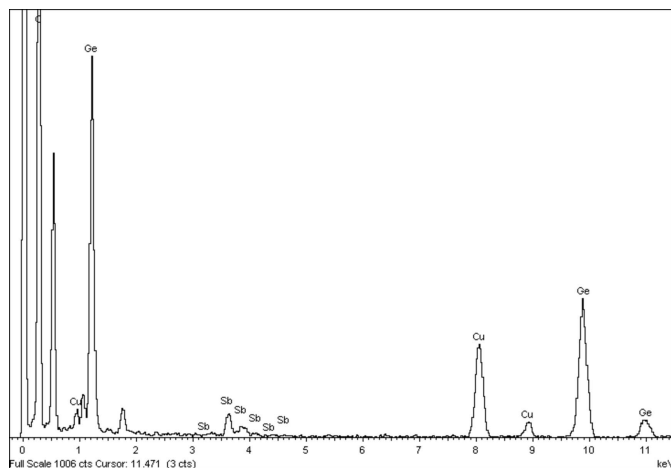
la somme des rayons covalents, mais qui restent toutefois inférieures à la somme des rayons de van der Waals, *i.e.* 4,17 Å (Bondi, 1964), indiquant de faibles interactions. Cet atome Sb2 peut être ainsi caractérisé par une coordinence  $\text{CN} = 4 + 6 = 10$  et des antiprismes carrés à faces coiffés (Fig. 2). De courtes distances Sb—Sb ne sont pas observées, ce qui suggère que ces atomes préfèrent s'isoler dans le germanium sans former d'agglomérats. Cette tendance conforte le fait que les atomes Sb2 semblent mouvoir ou diffuser entre deux sites tétraédriques (T) adjacents (Fig. 3); phénomène déjà observé lors de l'étude par DFT du dopage du Ge par l'Al (Shi *et al.*, 2016), ou dans le cas du dopage du Si par les métaux de transitions (Matsukawa *et al.*, 2007). Enfin, comme observé dans la structure de base  $\alpha$ -Ge diamant, on note un comportement isotrope de l'agitation thermique (ADP's) des atomes, toute fois cette ADP's est plus importante pour les atomes d'antimoine.

### 3. Enquête de base de données

Dans le système Ge—Sb, un examen bibliographique montre l'existence d'une seule phase  $\text{Ge}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  (Giessen & Gautier 1972), dont la coordinence des atomes ( $\text{CN} = 4 + 2$ ) peut être interprétée comme étant intermédiaire entre celle observée dans les structures de Sb ( $\text{CN} = 3 + 3$ ) et de  $\alpha$ -Ge ( $\text{CN} = 4 + 12$ ). Cette recherche montre aussi l'existence de solutions solide dans  $\alpha$ -Ge, comme c'est le cas dans les systèmes Ge—Si (Dismukes *et al.*, 1964) ou dans Ge—Sn (Chizmeshya *et al.*, 2003), alors que dans le cas de Ge—Sb ce n'est réalisable que par mécanosynthèse; le cas de l'alliage  $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$  (Rebello *et al.*, 2013).

### 4. Synthèse et cristallisation

Les monocristaux de l'alliage  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_{x+0.01}$  ( $x \simeq 0,0625$ ) ont été obtenus par la méthode de transport en phase vapeur lors des essais de synthèse du clathrate  $\text{I}_8\text{Sb}_{10}\text{Ge}_{36}$  (Kars *et al.*, 2010) à partir d'un mélange d'éléments purs et à une température de 1100 K pendant environ une semaine. L'analyse chimique par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX Oxford Instruments) sur MET de plusieurs



**Figure 4**  
Spectre d'analyse par MET confirmant la présence des deux éléments chimiques attendus Ge et Sb.

cristaux, confirme la présence des deux éléments Ge et Sb (Fig. 4).

### 5. Affinement

La structure a été résolue, dans le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (sous-groupe de  $Fd\bar{3}m$  de  $\alpha$ -Ge diamant) grâce à l'algorithme *charge flipping* implanté dans le logiciel *SUPERFLIP* (Palatinus & Chapuis, 2007). Les détails de données cristallines, collection de données et affinement sont résumés dans le tableau 1. Une synthèse de Fourier-différence révèle la présence de deux pics d'intensité équivalente  $\rho_{\max} = 8,34$  et  $8,17 \text{ e \AA}^{-3}$  situés à des distances interatomiques des atomes Ge3, ce qui a permis de localiser les atomes Sb2 dans deux sites tétraédriques 4c et 4d. Le meilleur résultat est obtenu avec des atomes Sb2 occupant ces deux sites séparément et conduisant à un faible taux d'occupation de 16%. Les atomes de Sb2 sont probablement distribués de manière statistique sur ces deux sites, mais les essais de paramétrer ce désordre sur ces deux sites ont échoués, ce qui explique en partie la carte de densité électronique obtenue en fin d'affinement:  $\rho_{\max} = 3,59 \text{ e \AA}^{-3}$  (localisée à  $2,45 \text{ \AA}$  de Ge3) et  $\rho_{\min} = 1,54 \text{ e \AA}^{-3}$  (localisée à  $1,11 \text{ \AA}$  de Sb2). La composition de l'alliage obtenue en fin d'affinement Ge (at%) = 92,81; Sb (at%) = 7,19] est proche de celle déduite par analyse chimique par MET [Ge (at%) = 92,02; Sb (at%) = 7,98]. L'affinement du paramètre de Flack (1983) suggère la présence d'une macle par inversion, la fraction en volume des composants est 0,56 (11):0,44 (11).

### Références

Bondi, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.  
 Brandenburg, K. & Putz, H. (2009). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Allemagne.  
 Bruker (2006). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, EU.  
 Bruno, E., Scapellato, G. G., Bisognin, G., Carria, E., Romano, L., Carnera, A. & Priolo, F. (2010). *Appl. Phys. Lett.* **108**, 124902–6.

**Tableau 1**  
Détails expérimentaux.

Données cristallines	
Formule chimique	Ge <sub>0,9375</sub> Sb <sub>0,0725</sub>
$M_r$	4921,1
Système cristallin, groupe d'espace	Cubic, $F\bar{4}3m$
Température (K)	293
$a$ (Å)	11,276 (4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1433,6 (10)
$Z$	64
Type de rayonnement	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	33,03
Taille des cristaux (mm)	0,48 × 0,37 × 0,16
Collection de données	
Diffractomètre	Bruker APEXII
Correction d'absorption	Multi-scan ( <i>SADABS</i> ; Sheldrick, 2002)
$T_{\min}$ , $T_{\max}$	0,001, 0,005
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [ $I > 3\sigma(I)$ réflexions]	3308, 229, 123
$R_{\text{int}}$	0,079
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,681
Affinement	
$R[F > 3\sigma(F)]$ , $wR(F)$ , $S$	0,058, 0,087, 1,79
Nombre de réflexions	229
Nombre de paramètres	16
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	3,59, -1,23
Absolute structure	Flack (1983), 99 paires de Friedel
Structure absolue Paramètre de structure absolue	0,44 (11)

Programmes informatiques: *APEX2* (Bruker, 2006), *SUPERFLIP* (Palatinus & Chapuis, 2007), *JANA2000* (Petříček *et al.*, 2014) et *DIAMOND* (Brandenburg & Putz, 2009).

Chizmeshya, A. V. G., Bauer, M. R. & Kouvetakis, J. (2003). *Chem. Mater.* **15**, 2511–2519.  
 Claeys, C., Mitard, J., Eneman, G., Meuris, M. & Simoen, E. (2010). *Thin Solid Films*, **518**, 2301–2306.  
 Claeys, C. & Simoen, E. (2007). *Germanium-Based Technologies – From Materials to Devices*. Amsterdam: Elsevier.  
 Cooper, A. S. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 578–582.  
 Dismukes, J. P., Ekstrom, L. & Paff, R. J. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 3021–3027.  
 Emsley, J. (1998). *The Elements*. Oxford: Clarendon Press.  
 Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.  
 Giessen, B. C. & Borromee-Gautier, C. (1972). *J. Solid State Chem.* **4**, 447–452.  
 Kars, M., Roisnel, T., Dorcet, V., Rebbah, A. & Otero-Díaz, L. C. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, i47.  
 Maeta, T. & Sueoka, K. (2014). *J. Appl. Phys.* **116**, 073505–9.  
 Matsukawa, K., Shirai, K., Yamaguchi, H. & Katayama-Yoshida, H. (2007). *Physica B*, **401–402**, 151–154.  
 Moreira, M. D., Miwa, R. H. & Venezuela, P. (2004). *Phys. Rev. B*, **70**, 115215–5.  
 Okamoto, H. (2012). *J. Phase Equilib. Diffus.* **33**, 162.  
 Palatinus, L. & Chapuis, G. (2007). *J. Appl. Cryst.* **40**, 786–790.  
 Petříček, V., Dušek, M. & Palatinus, L. (2014). *Z. Kristallogr.* **229**, 345–352.  
 Rebelo, Q. H. F., Cotta, E. A., de Souza, S. M., Trichês, D. M., Machado, K. D., de Lima, J. C., Grandi, T. A., Poffo, C. M. & Manzato, L. (2013). *J. Alloys Compd.* **575**, 80–85.  
 Rothery, W. H. (1969). *Atomic Theory for Students of Metallurgy*. Londres: The Institute of Metals.  
 Rothery, W. H. & Powell, H. M. (1935). *Z. Kristallogr.* **91**, 23–47.  
 Rothery, W. H., Smallman, R. W. & Haworth, C. W. (1969). *The Structure of Metals and Alloys*. Londres: The Institute of Metals.

- Sheikhi, A., Yousefi, P. & Balıkcı, E. (2016). *Cryst. Growth Des.* **16**, 2429–2440.
- Sheldrick, G. M. (2002). *SADABS*. University of Göttingen, Allemagne.
- Shi, W., Wu, S., Shi, J., Jin, W. & Yin, G. (2016). *Int. J. Electrochem. Sci.* **11**, 559–565.
- Sluydts, M., Pieters, M., Vanhellefont, J., Van Speybroeck, V. & Cottenier, S. (2017). *Chem. Mater.* **29**, 975–984.
- Thareja, G., Liang, J., Chopra, S., Adams, B., Patil, N., Cheng, S. L., Nainani, A., Tasyurek1, E., Kim, Y., Moffatt, S., Brennan, R., McVittie, J., Kamins, T., Saraswat, K. & Nishi, Y. (2010). International Electron Devices Meeting (IEDM), pp. 245–248.
- Xu, C., Senaratne, C. L., Sims, P., Kouvetakis, J. & Menéndez, J. (2016). *Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 23810–23819.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2017). E73, 654-657 [https://doi.org/10.1107/S2056989017004996]

## Une surstructure de $\alpha$ -Ge, type diamant, induite par un dopage d'antimoine

Adrian Gómez Herrero, Lamia Hammoudi, Mohammed Kars, Thierry Roisnel et L. Carlos Otero-Diáz

### Computing details

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *APEX2* (Bruker, 2006); data reduction: *APEX2* (Bruker, 2006); program(s) used to solve structure: *SUPERFLIP* (Palatinus & Chapuis, 2007); program(s) used to refine structure: *JANA2000* (Petříček *et al.*, 2014); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg & Putz, 2009); software used to prepare material for publication: *JANA2000* (Petříček *et al.*, 2014).

### Antimony-doped germanium

#### Crystal data

$\text{Ge}_{0.9375}\text{Sb}_{0.0725}$

$M_r = 4921.1$

Cubic,  $F\bar{4}3m$

Hall symbol: F -4 2 3

$a = 11.276$  (4) Å

$V = 1433.6$  (10) Å<sup>3</sup>

$Z = 64$

$F(000) = 2157$

$D_x = 5.698$  Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å

Cell parameters from 568 reflections

$\theta = 3.1$ – $26.7^\circ$

$\mu = 33.03$  mm<sup>-1</sup>

$T = 293$  K

Prismatic, black

$0.48 \times 0.37 \times 0.16$  mm

#### Data collection

Bruker APEXII

diffractometer

Radiation source: x-ray tube

Graphite monochromator

CCD rotation images, thin slices scans

Absorption correction: multi-scan

(SADABS; Sheldrick, 2002)

$T_{\min} = 0.001$ ,  $T_{\max} = 0.005$

3308 measured reflections

229 independent reflections

123 reflections with  $I > 3\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.079$

$\theta_{\max} = 29.0^\circ$ ,  $\theta_{\min} = 3.1^\circ$

$h = -14 \rightarrow 15$

$k = -15 \rightarrow 15$

$l = -14 \rightarrow 13$

#### Refinement

Refinement on  $F$

$R[F > 3\sigma(F)] = 0.058$

$wR(F) = 0.087$

$S = 1.79$

229 reflections

16 parameters

Weighting scheme based on measured s.u.'s  $w =$

$1/(\sigma^2(F) + 0.0001F^2)$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.0001$

$\Delta\rho_{\max} = 3.59$  e Å<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{\min} = -1.23$  e Å<sup>-3</sup>

Extinction correction: B-C type 1 Gaussian isotropic (Becker & Coppens, 1974)

Extinction coefficient: 84 (8)

Absolute structure: 99 of Friedel pairs used in the refinement

Absolute structure parameter: 0.44 (11)

*Special details*

**Refinement.** The refinement was carried out against all reflections. The conventional  $R$ -factor is always based on  $F$ . The goodness of fit as well as the weighted  $R$ -factor are based on  $F$  and  $F^2$  for refinement carried out on  $F$  and  $F^2$ , respectively. The threshold expression is used only for calculating  $R$ -factors *etc.* and it is not relevant to the choice of reflections for refinement. The crystal studied was twinned by inversion with a refined twin domain fraction of 0.56 (11):0.44 (11). The overlaps of reflection between the twin domains were calculated by Jana2000 software using the twinning matrix and user- defined treshold  $0.1^\circ$  for full overlap and  $0.3^\circ$  for full separation. Due to no support for twinning in the official CIF dictionary the twinning matrix has been saved in the CIF file using special `_jana_cell_twin_matrix` keyword. The program used for refinement, *Jana2000*, uses the weighting scheme based on the experimental expectations, see `_refine_ls_weighting_details`, that does not force  $S$  to be one. Therefore the values of  $S$  are usually larger than the ones from the *SHELX* program.

*Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Sb1	0	0	0	0.0141 (6)	
Ge1	0.12476 (19)	0.12476 (19)	0.37524 (19)	0.0032 (8)	
Ge2	0.25	0.25	0.49996 (8)	0.0026 (8)	
Ge3	-0.12467 (18)	-0.12467 (18)	-0.12467 (18)	0.0033 (8)	
Ge4	0	0	0.5	0.0039 (8)	
Sb2	-0.25	-0.25	-0.25	0.0141 (6)	0.162 (19)

*Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Sb1	0.0141 (11)	0.0141 (11)	0.0141 (11)	0	0	0
Ge1	0.0032 (14)	0.0032 (14)	0.0032 (14)	-0.00013 (17)	0.00013 (17)	0.00013 (17)
Ge2	0.0027 (14)	0.0027 (14)	0.0025 (15)	0.0000 (2)	0	0
Ge3	0.0033 (14)	0.0033 (14)	0.0033 (14)	0.00019 (18)	0.00019 (18)	0.00019 (18)
Ge4	0.0039 (14)	0.0039 (14)	0.0039 (14)	0	0	0
Sb2	0.0141 (11)	0.0141 (11)	0.0141 (11)	0	0	0

*Geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )*

Sb1—Ge3	2.435 (2)	Ge1—Ge2 <sup>v</sup>	2.443 (2)
Sb1—Ge3 <sup>i</sup>	2.435 (2)	Ge1—Ge4	2.437 (2)
Sb1—Ge3 <sup>ii</sup>	2.435 (2)	Ge2—Ge3 <sup>vi</sup>	2.444 (2)
Sb1—Ge3 <sup>iii</sup>	2.435 (2)	Ge2—Ge3 <sup>vii</sup>	2.444 (2)
Ge1—Ge2	2.443 (2)	Ge2—Sb2 <sup>viii</sup>	2.8194 (9)
Ge1—Ge2 <sup>iv</sup>	2.443 (2)	Ge3—Sb2	2.448 (2)
Ge3—Sb1—Ge3 <sup>i</sup>	109.47 (7)	Ge2 <sup>xv</sup> —Sb2—Ge2 <sup>xvii</sup>	90
Ge3—Sb1—Ge3 <sup>ii</sup>	109.47 (7)	Ge2 <sup>xv</sup> —Sb2—Ge3	125.26 (5)
Ge3—Sb1—Ge3 <sup>iii</sup>	109.47 (7)	Ge2 <sup>xv</sup> —Sb2—Ge3 <sup>xviii</sup>	54.74 (5)
Ge3 <sup>i</sup> —Sb1—Ge3	109.47 (7)	Ge2 <sup>xv</sup> —Sb2—Ge3 <sup>xix</sup>	125.26 (5)
Ge3 <sup>i</sup> —Sb1—Ge3 <sup>ii</sup>	109.47 (7)	Ge2 <sup>xv</sup> —Sb2—Ge3 <sup>xx</sup>	54.74 (5)
Ge3 <sup>i</sup> —Sb1—Ge3 <sup>iii</sup>	109.47 (7)	Ge2 <sup>x</sup> —Sb2—Ge2 <sup>xv</sup>	180
Ge3 <sup>ii</sup> —Sb1—Ge3	109.47 (7)	Ge2 <sup>x</sup> —Sb2—Ge2 <sup>xvi</sup>	90
Ge3 <sup>ii</sup> —Sb1—Ge3 <sup>i</sup>	109.47 (7)	Ge2 <sup>x</sup> —Sb2—Ge2 <sup>xi</sup>	90

Ge <sup>3ii</sup> —Sb1—Ge <sup>3iii</sup>	109.47 (7)	Ge <sup>2x</sup> —Sb2—Ge <sup>2xii</sup>	90
Ge <sup>3iii</sup> —Sb1—Ge <sup>3</sup>	109.47 (7)	Ge <sup>2x</sup> —Sb2—Ge <sup>2xvii</sup>	90
Ge <sup>3iii</sup> —Sb1—Ge <sup>3i</sup>	109.47 (7)	Ge <sup>2x</sup> —Sb2—Ge <sup>3</sup>	54.74 (5)
Ge <sup>3iii</sup> —Sb1—Ge <sup>3ii</sup>	109.47 (7)	Ge <sup>2x</sup> —Sb2—Ge <sup>3xviii</sup>	125.26 (5)
Ge <sup>2</sup> —Ge1—Ge <sup>2iv</sup>	109.36 (8)	Ge <sup>2x</sup> —Sb2—Ge <sup>3xix</sup>	54.74 (5)
Ge <sup>2</sup> —Ge1—Ge <sup>2v</sup>	109.36 (8)	Ge <sup>2x</sup> —Sb2—Ge <sup>3xx</sup>	125.26 (5)
Ge <sup>2</sup> —Ge1—Ge <sup>4</sup>	109.59 (8)	Ge <sup>2xvi</sup> —Sb2—Ge <sup>2xv</sup>	90
Ge <sup>2iv</sup> —Ge1—Ge <sup>2</sup>	109.36 (8)	Ge <sup>2xvi</sup> —Sb2—Ge <sup>2x</sup>	90
Ge <sup>2iv</sup> —Ge1—Ge <sup>2v</sup>	109.36 (8)	Ge <sup>2xvi</sup> —Sb2—Ge <sup>2xi</sup>	90
Ge <sup>2iv</sup> —Ge1—Ge <sup>4</sup>	109.59 (8)	Ge <sup>2xvi</sup> —Sb2—Ge <sup>2xii</sup>	180
Ge <sup>2v</sup> —Ge1—Ge <sup>2</sup>	109.36 (8)	Ge <sup>2xvi</sup> —Sb2—Ge <sup>2xvii</sup>	90
Ge <sup>2v</sup> —Ge1—Ge <sup>2iv</sup>	109.36 (8)	Ge <sup>2xvi</sup> —Sb2—Ge <sup>3</sup>	125.26 (5)
Ge <sup>2v</sup> —Ge1—Ge <sup>4</sup>	109.59 (8)	Ge <sup>2xvi</sup> —Sb2—Ge <sup>3xviii</sup>	125.26 (5)
Ge1—Ge2—Ge <sup>1ix</sup>	109.70 (8)	Ge <sup>2xvi</sup> —Sb2—Ge <sup>3xix</sup>	54.74 (5)
Ge1—Ge2—Ge <sup>3vi</sup>	109.35 (7)	Ge <sup>2xvi</sup> —Sb2—Ge <sup>3xx</sup>	54.74 (5)
Ge1—Ge2—Ge <sup>3vii</sup>	109.35 (7)	Ge <sup>2xi</sup> —Sb2—Ge <sup>2xv</sup>	90
Ge1—Ge2—Sb <sup>2viii</sup>	125.15 (5)	Ge <sup>2xi</sup> —Sb2—Ge <sup>2x</sup>	90
Ge <sup>1ix</sup> —Ge2—Ge1	109.70 (8)	Ge <sup>2xi</sup> —Sb2—Ge <sup>2xvi</sup>	90
Ge <sup>1ix</sup> —Ge2—Ge <sup>3vi</sup>	109.35 (7)	Ge <sup>2xi</sup> —Sb2—Ge <sup>2xii</sup>	90
Ge <sup>1ix</sup> —Ge2—Ge <sup>3vii</sup>	109.35 (7)	Ge <sup>2xi</sup> —Sb2—Ge <sup>2xvii</sup>	180
Ge <sup>1ix</sup> —Ge2—Sb <sup>2viii</sup>	125.15 (5)	Ge <sup>2xi</sup> —Sb2—Ge <sup>3</sup>	54.74 (5)
Ge <sup>3vi</sup> —Ge2—Ge <sup>3vii</sup>	109.74 (8)	Ge <sup>2xi</sup> —Sb2—Ge <sup>3xviii</sup>	125.26 (5)
Ge <sup>3vi</sup> —Ge2—Sb <sup>2viii</sup>	54.87 (5)	Ge <sup>2xi</sup> —Sb2—Ge <sup>3xix</sup>	125.26 (5)
Ge <sup>3vii</sup> —Ge2—Ge <sup>3vi</sup>	109.74 (8)	Ge <sup>2xi</sup> —Sb2—Ge <sup>3xx</sup>	54.74 (5)
Ge <sup>3vii</sup> —Ge2—Sb <sup>2viii</sup>	54.87 (5)	Ge <sup>2xii</sup> —Sb2—Ge <sup>2xv</sup>	90
Sb1—Ge3—Ge <sup>2x</sup>	109.61 (8)	Ge <sup>2xii</sup> —Sb2—Ge <sup>2x</sup>	90
Sb1—Ge3—Ge <sup>2xi</sup>	109.61 (8)	Ge <sup>2xii</sup> —Sb2—Ge <sup>2xvi</sup>	180
Sb1—Ge3—Ge <sup>2xii</sup>	109.61 (8)	Ge <sup>2xii</sup> —Sb2—Ge <sup>2xi</sup>	90
Sb1—Ge3—Sb2	180	Ge <sup>2xii</sup> —Sb2—Ge <sup>2xvii</sup>	90
Ge <sup>2x</sup> —Ge3—Ge <sup>2xi</sup>	109.34 (8)	Ge <sup>2xii</sup> —Sb2—Ge <sup>3</sup>	54.74 (5)
Ge <sup>2x</sup> —Ge3—Ge <sup>2xii</sup>	109.34 (8)	Ge <sup>2xii</sup> —Sb2—Ge <sup>3xviii</sup>	54.74 (5)
Ge <sup>2x</sup> —Ge3—Sb2	70.39 (6)	Ge <sup>2xii</sup> —Sb2—Ge <sup>3xix</sup>	125.26 (5)
Ge <sup>2xi</sup> —Ge3—Ge <sup>2x</sup>	109.34 (8)	Ge <sup>2xii</sup> —Sb2—Ge <sup>3xx</sup>	125.26 (5)
Ge <sup>2xi</sup> —Ge3—Ge <sup>2xii</sup>	109.34 (8)	Ge <sup>2xvii</sup> —Sb2—Ge <sup>2xv</sup>	90
Ge <sup>2xi</sup> —Ge3—Sb2	70.39 (6)	Ge <sup>2xvii</sup> —Sb2—Ge <sup>2x</sup>	90
Ge <sup>2xii</sup> —Ge3—Ge <sup>2x</sup>	109.34 (8)	Ge <sup>2xvii</sup> —Sb2—Ge <sup>2xvi</sup>	90
Ge <sup>2xii</sup> —Ge3—Ge <sup>2xi</sup>	109.34 (8)	Ge <sup>2xvii</sup> —Sb2—Ge <sup>2xi</sup>	180
Ge <sup>2xii</sup> —Ge3—Sb2	70.39 (6)	Ge <sup>2xvii</sup> —Sb2—Ge <sup>2xii</sup>	90
Ge1—Ge4—Ge <sup>1xiii</sup>	109.47 (7)	Ge <sup>2xvii</sup> —Sb2—Ge <sup>3</sup>	125.26 (5)
Ge1—Ge4—Ge <sup>1xiv</sup>	109.47 (7)	Ge <sup>2xvii</sup> —Sb2—Ge <sup>3xviii</sup>	54.74 (5)
Ge1—Ge4—Ge <sup>1ii</sup>	109.47 (7)	Ge <sup>2xvii</sup> —Sb2—Ge <sup>3xix</sup>	54.74 (5)
Ge <sup>1xiii</sup> —Ge4—Ge1	109.47 (7)	Ge <sup>2xvii</sup> —Sb2—Ge <sup>3xx</sup>	125.26 (5)
Ge <sup>1xiii</sup> —Ge4—Ge <sup>1xiv</sup>	109.47 (7)	Ge <sup>3</sup> —Sb2—Ge <sup>3xviii</sup>	109.47 (7)
Ge <sup>1xiii</sup> —Ge4—Ge <sup>1ii</sup>	109.47 (7)	Ge <sup>3</sup> —Sb2—Ge <sup>3xix</sup>	109.47 (7)
Ge <sup>1xiv</sup> —Ge4—Ge1	109.47 (7)	Ge <sup>3</sup> —Sb2—Ge <sup>3xx</sup>	109.47 (7)
Ge <sup>1xiv</sup> —Ge4—Ge <sup>1xiii</sup>	109.47 (7)	Ge <sup>3xviii</sup> —Sb2—Ge <sup>3</sup>	109.47 (7)
Ge <sup>1xiv</sup> —Ge4—Ge <sup>1ii</sup>	109.47 (7)	Ge <sup>3xviii</sup> —Sb2—Ge <sup>3xix</sup>	109.47 (7)
Ge <sup>1ii</sup> —Ge4—Ge1	109.47 (7)	Ge <sup>3xviii</sup> —Sb2—Ge <sup>3xx</sup>	109.47 (7)



Ge1 <sup>ii</sup> —Ge4—Ge1 <sup>xiii</sup>	109.47 (7)	Ge3 <sup>xix</sup> —Sb2—Ge3	109.47 (7)
Ge1 <sup>ii</sup> —Ge4—Ge1 <sup>xiv</sup>	109.47 (7)	Ge3 <sup>xix</sup> —Sb2—Ge3 <sup>xviii</sup>	109.47 (7)
Ge2 <sup>xv</sup> —Sb2—Ge2 <sup>x</sup>	180	Ge3 <sup>xix</sup> —Sb2—Ge3 <sup>xx</sup>	109.47 (7)
Ge2 <sup>xv</sup> —Sb2—Ge2 <sup>xvi</sup>	90	Ge3 <sup>xx</sup> —Sb2—Ge3	109.47 (7)
Ge2 <sup>xv</sup> —Sb2—Ge2 <sup>xi</sup>	90	Ge3 <sup>xx</sup> —Sb2—Ge3 <sup>xviii</sup>	109.47 (7)
Ge2 <sup>xv</sup> —Sb2—Ge2 <sup>xii</sup>	90	Ge3 <sup>xx</sup> —Sb2—Ge3 <sup>xix</sup>	109.47 (7)

Symmetry codes: (i)  $y, -x, -z$ ; (ii)  $-x, -y, z$ ; (iii)  $-y, x, -z$ ; (iv)  $x, -z+1/2, -y+1/2$ ; (v)  $-z+1/2, -x+1/2, y$ ; (vi)  $y+1/2, -x, -z+1/2$ ; (vii)  $-y, x+1/2, -z+1/2$ ; (viii)  $x+1/2, y+1/2, z+1$ ; (ix)  $-x+1/2, -y+1/2, z$ ; (x)  $y-1/2, -x, -z+1/2$ ; (xi)  $x-1/2, -z+1/2, -y$ ; (xii)  $-z+1/2, -x, y-1/2$ ; (xiii)  $y, -x, -z+1$ ; (xiv)  $z-1/2, x, y+1/2$ ; (xv)  $x-1/2, y-1/2, z-1$ ; (xvi)  $z-1, x-1/2, y-1/2$ ; (xvii)  $-x, z-1, -y$ ; (xviii)  $y, -x-1/2, -z-1/2$ ; (xix)  $-x-1/2, -y-1/2, z$ ; (xx)  $-y-1/2, x, -z-1/2$ .