

УДК 546.221.1/24

¹Цісар О.В., асп., ²Бабіжецький В.С., к.х.н., ²Левицький В.В., к.х.н.,
¹Піскач Л.В., к.х.н., доц.; ¹Олексеюк І.Д., д.х.н., проф., ¹Парасюк О.В., к.х.н., доц.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВОГО СУЛЬФІДУ $\text{TlGaGe}_3\text{S}_8$

¹Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
 пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна.

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
 вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 м. Львів, Україна.
 e-mail: oksana_tsisar@i.ua

Вступ

Серед складних напівпровідникових систем важливе місце займають квазіпотрійні халькогенідні системи, утворені бінарними напівпровідниковими сполуками, компонентами яких виступають халькогеніди I, III, IV груп періодичної системи. На даний час вивченою є взаємодія в системах $\text{A}^{\text{I}}\text{X}^{\text{VI}}-\text{C}^{\text{III}}\text{X}^{\text{VI}}_3-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}^{\text{VI}}_2$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}; \text{C}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{In}; \text{D}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$) [1-4]. В цих системах на перерізах $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ відоме утворення тетраарних сполук складів $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4^{\text{VI}}$, $\text{A}_2\text{C}^{\text{III}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_6^{\text{VI}}$ і $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_8^{\text{VI}}$. Зокрема на перерізі $\text{AgGaSe}_2-\text{GeSe}_2$ встановлено утворення проміжної фази $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$, яка володіє широкою областю гомогенності з максимумом плавлення, що відповідає складу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ (ПГ *Fdd2*). Ця сполука є широкозонним високоомним напівпровідником р-типу провідності і володіє перспективними нелінійно оптичними властивостями [5]. При дослідженні аналогічних талійвмісних систем на перерізах $\text{TlC}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ виявлено тетраарні фази при співвідношенні компонентів 1:1, 1:2 і 1:3 [6-15]. Так, сполука TlInGeS_4 (диморфна, ПГ *Pa3* і *Pnma*) є широкозонним напівпровідником [11]. Виявлені нами сполуки складів $\text{TlC}^{\text{III}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_6$ (ПГ *R3*) [12-14] можуть бути використані в сучасних оптоелектронних лазерних пристроях.

Окремо можна розглядати утворення в системі $\text{TlInS}_2-\text{GeS}_2$ фази $\text{TlInGe}_3\text{S}_8$, для якої рентгенівським методом монокристалу була вивчена кристалічна структура. Ця сполука кристалізується у власному структурному типі (моноклінна структура, ПГ *P2₁/a*) з

параметрами елементарної комірки $a=0,67245(2)$ нм, $b=3,8077(1)$ нм, $c=0,67922(2)$ нм, $\beta=90,616(2)^\circ$. Сполука $\text{TlInGe}_3\text{S}_8$ є дуже стійкою щодо лазерного опромінення в порівнянні з іншими халькогенідами і може використовуватися в різних лазерних пристроях [15]. При вивченні аналогічних систем із галієм нами виявлено сполуку такого ж складу. В даній роботі ми представляємо результати дослідження кристалічної структури нової тетраарної сполуки $\text{TlGaGe}_3\text{S}_8$.

Експериментальна частина

Сполука $\text{TlGaGe}_3\text{S}_8$ була синтезована шляхом сплавлення розрахованих, відповідно до стехіометричного складу високочистих елементів (Tl, 99.99 ваг.%, Ga, 99.999 ваг.%, Ge, 99.9999 ваг.%, S, 99.999 ваг.%). Вони розміщувались у кварцовій ампулі, яка вакуумувалась та запаювалась. Далі ампула поміщалася у шахтну піч і нагрівалася до 670 К зі швидкістю 30 К/год, при якій витримувалася впродовж доби (для зв'язування сірки), а потім до 1220 К. При максимальній температурі розплав витримувався 5 год. Охолодження проводилось зі швидкістю 10–20 К/год. Гомогенізаційний відпал відбувався при 520 К протягом 240 год. Одержаний таким чином сплав представляв собою компактний сплав, який використовували для структурних досліджень.

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури $\text{TlGaGe}_3\text{S}_8$ наведені в табл. 1. Аналіз hkl-індексів та їхні інтенсивності вказали на приналежність досліджуваної сполуки до

структурного типу $TlInGe_3S_8$ (ПГ $P2_1/a$) [15]. Теоретична та експериментальна дифрактограми $TlGaGe_3S_8$, а також їх різниця наведені на рис. 1. Уточнені координати атомів, зайнятість кристалографічних позицій та теплові параметри структури досліджуваної $TlGaGe_3S_8$ зібрані у табл. 2. Найкоротші міжатомні відстані добре узгоджуються із сумами радіусів відповідних іонів або дещо менші за них (табл. 3).

Координаційне оточення атомів Сульфуру в структурі сполуки $TlGaGe_3S_8$ складається з атомів катіонів і має тетраедричний мотив, що є характерним для сполук халькогенідів. Як видно з рис. 2, у координаційну сферу атомів халькогену входять в рівній мірі «сплітовані» атоми Талію та атоми Германію чи статистичної суміші атомів Галію та Германію.

Координаційне оточення атомів Талію, сформоване атомами Сульфуру, і є ікосаедричним для атомів T14, T15, T16, чи у вигляді дефектного (-1) ікосаедра – для атомів T11, T12, T13. Вищеназвані поліедри заповнюють простір у структурі, а атоми Германію чи статистичної суміші атомів Галію та Германію займають пустоти між ними.

Координаційні поліедри для атомів Германію чи статистичної суміші атомів Галію та Германію мають тетраедричний мотив. Їх просторове розташування представлено на рис. 3. Як видно, тетраедри в тривимірному просторі сплетені в каркас, що має певної форми пустоти, характер і розташування яких вказує на спорідненість дослідженої нами сполуки з структурою сполуки GeS_2 [17] (рис. 3).

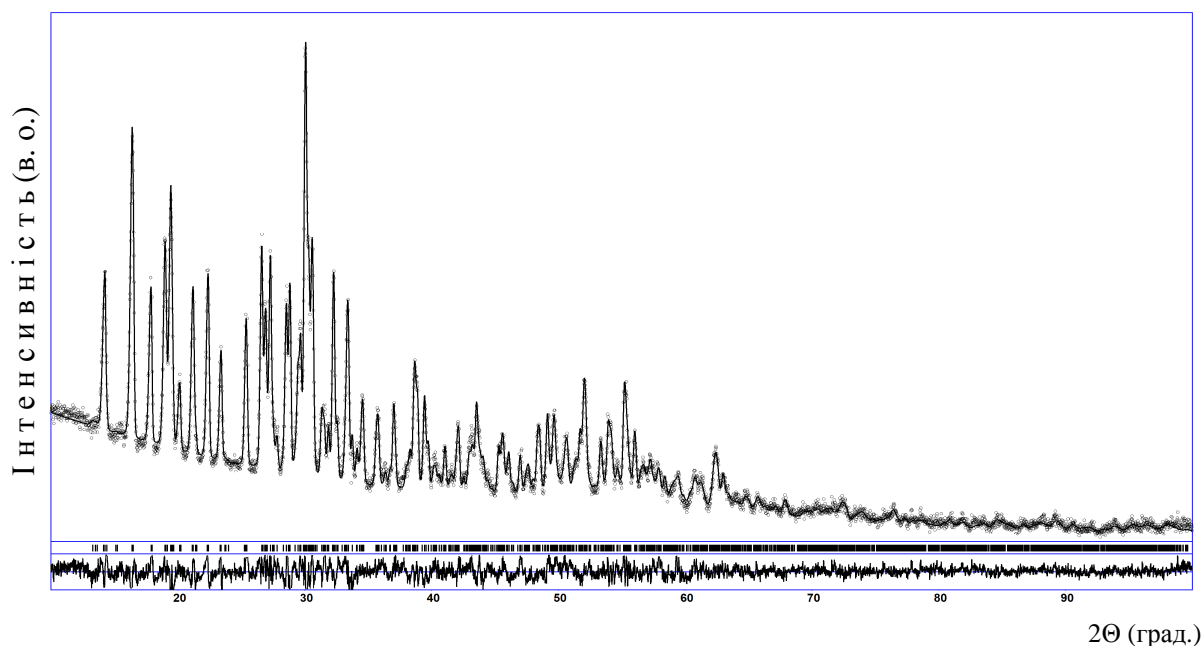


Рис. 1. Експериментальна (кружечки), теоретична (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми зразка складу $TlGaGe_3S_8$.

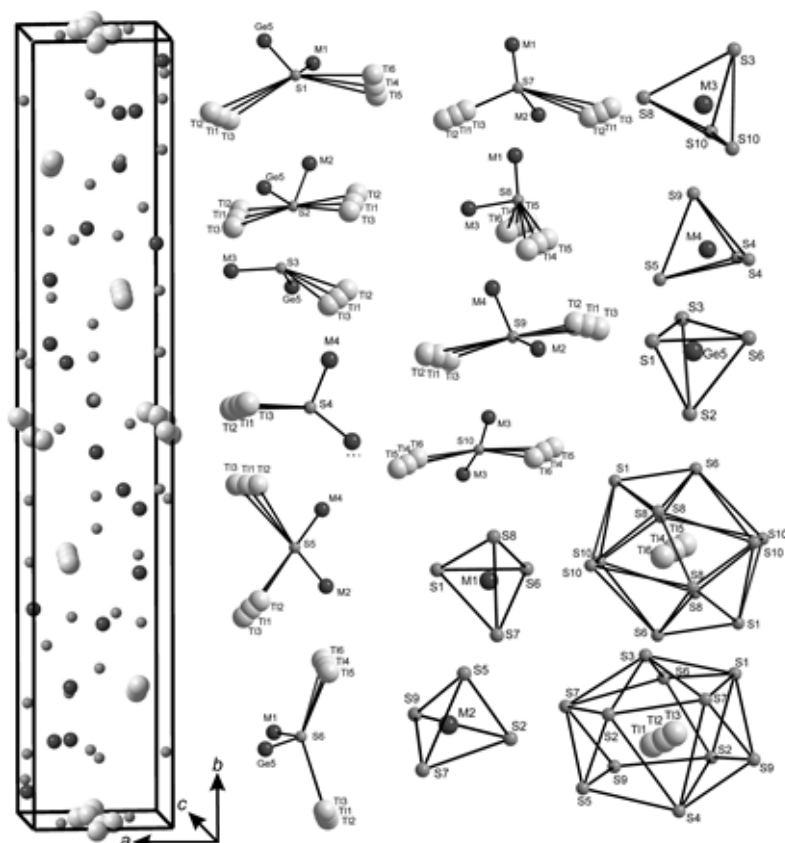


Рис. 2. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у кристалічній структурі сполуки $TlGaGe_3S_8$.

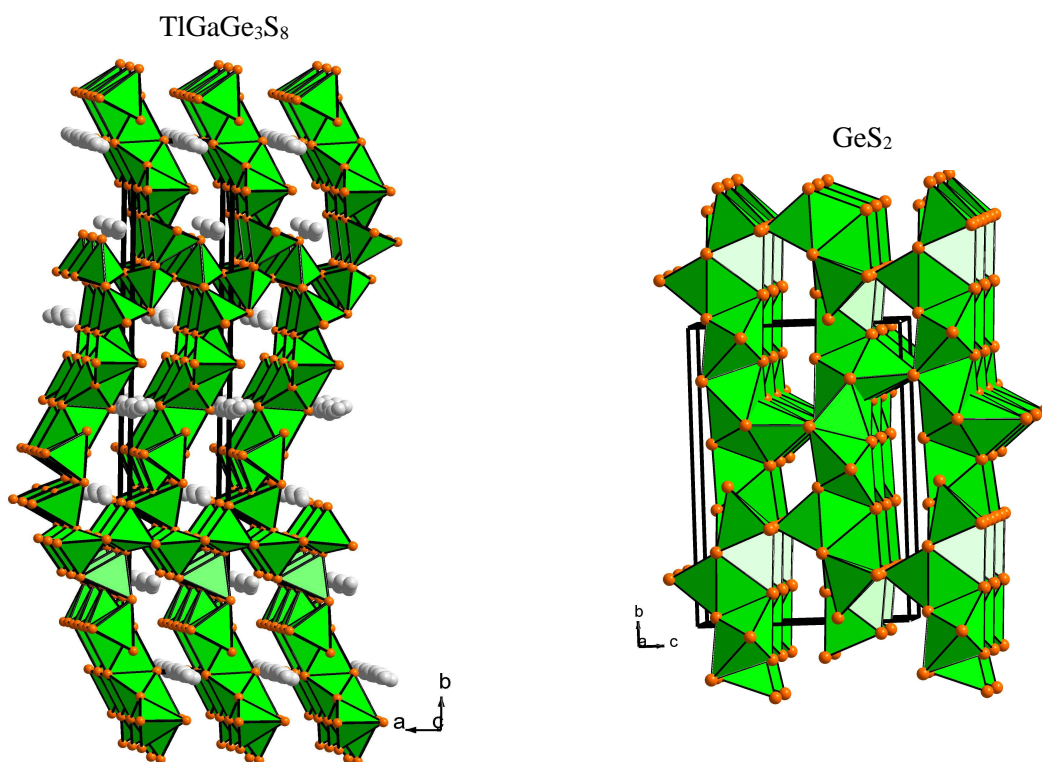


Рис. 3. Упаковки тетраедрів утворених атомами сірки кристалічних структур сполук $TlGaGe_3S_8$ та GeS_2 .

Таблиця 1. Результати дослідження кристалічної структури сполуки $\text{TlGaGe}_3\text{S}_8$

Емпірична формула	$\text{TlGaGe}_3\text{S}_8$
Просторова група	$P2_1/a$
a , нм	0.66682(4)
b , нм	3.7295(2)
c , нм	0.67306(4)
β , °	90.274(5)
V , нм ³	0.16738(3)
F(000) (електронів)	1690.6
Кількість атомів у комірці	65.1
Розрахункова густина, г/см ³	3.7383(6)
Коефіцієнт абсорбції, (1/cm)	451.50
Випромінювання; довжина хвилі, нм	CuK 1.54056
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Програма для обрахунку	WinCSD [16]
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Кількість атомних позицій	21
2θ max та $(\sin\theta/\lambda)$ max	100.02 0.497
R_1 і R_p	0.0568 0.1617
Вісь текстури і параметр	[-1 0 0] 0.63(1)

Таблиця 2. Координати, заселеність позицій (КЗП) та теплові параметри (B_{iso}) атомів у структурі сполуки $\text{TlGaGe}_3\text{S}_8$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	КЗП	B_{iso}
M1	4e	0.2603(14)	0.0927(3)	0.9085(14)	0,600Ge+0,400Ga	1.4(3)
M2	4e	0.2723(14)	0.1787(3)	0.1043(15)	0,600Ge+0,400Ga	1.2(3)
M3	4e	0.0172(13)	0.0362(3)	0.597(2)	0,750Ge+0,250Ga	1.0(2)
M4	4e	0.0923(12)	0.2610(3)	0.887(2)	0,830Ge+0,170Ga	1.2(2)
Ge5	4e	0.3050(13)	0.1110(3)	0.423(2)	1	1.4(3)
Tl1	4e	0.7957(15)	0.1669(3)	0.464(2)	0,328(5)Tl	0.3(3)
Tl2	4e	0.790(2)	0.1763(4)	0.395(3)	0,223(4)Tl	0.3(4)
Tl3	4e	0.788(2)	0.1554(4)	0.538(2)	0,297(4)Tl	0.8(3)
Tl4	4e	0.517(5)	0.9988(10)	0.069(5)	0,135(5)Tl	1.8(8)
Tl5	4e	0.504(7)	0.0565(14)	0.040(9)	0,059(5)Tl	0.3(2)
Tl6	4e	0.551(2)	0.0054(5)	0.007(4)	0,241(5)Tl	0.9(4)
S1	4e	0.469(3)	0.0848(6)	0.653(3)	1	1.2(6)
S2	4e	0.311(3)	0.1615(5)	0.451(4)	1	1.2(5)
S3	4e	-0.008(3)	0.0858(6)	0.400(3)	1	1.0(5)
S4	4e	0.334(3)	0.2531(5)	0.649(3)	1	1.3(8)
S5	4e	0.117(3)	0.2220(6)	0.175(3)	1	1.4(7)
S6	4e	0.502(3)	0.0877(6)	0.168(3)	1	0.7(6)
S7	4e	0.056(3)	0.1370(5)	0.924(4)	1	1.2(5)
S8	4e	0.033(3)	0.0413(6)	0.888(3)	1	1.1(7)
S9	4e	0.576(3)	0.1836(6)	1.001(4)	1	1.2(6)
S10	4e	0.253(3)	1.0017(5)	0.473(3)	1	1.2(6)

Таблиця 3. Міжатомні відстані δ (нм) у структурі сполуки $\text{TlGaGe}_3\text{S}_8$

АТОМ 1	δ 2							
	Ge1	1-S1 1-S7 1-Tl5 1-S6	2.15(2) 2.16(2) 2.28(5) 2.36(2)	1-S8 1*Ge5 1*Ge3 1*Ge2	2.39(2) 3.312(14) 3.369(14) 3.497(14)	1*Ge5 1*Tl4 1*Tl6 1*Tl6	3.557(15) 3.74(4) 3.82(2) 3.91(2)	1*Tl4
Ge2	1-S5 1-S9 1-S2	2.14(2) 2.17(2) 2.39(3)	1-S7 1*Ge5 1*Ge4	2.42(2) 3.415(14) 3.432(13)	1*Ge1 1*Ge4 1-Tl2	3.497(14) 3.623(14) 3.76(2)	1*Tl2 1*Tl1	3.99(2) 4.002(14)
Ge3	1-S10 1-S8 1-S3	2.18(2) 2.20(3) 2.28(2)	1-S10 1-Ge3 1*Ge1	2.35(2) 3.014(14) 3.369(14)	1*Ge5 1-S1 1*Tl4	3.526(13) 3.64(2) 4.05(4)		
Ge4	1-S9 1-S4 1-S5	2.17(2) 2.28(2) 2.37(2)	1-S4 1*Ge2 2*Ge4	2.37(2) 3.432(13) 3.449(12)	1*Ge2 1-Tl3 1*Tl1	3.623(14) 4.09(2) 4.098(15)		
Ge5	1-S2 1-S1 1-S3 1-S6	2.01(2) 2.28(2) 2.28(2) 2.31(2)	1*Ge1 1*Tl5 1*Ge2 1*Ge3	3.312(14) 3.41(6) 3.415(14) 3.526(13)	1*Ge1 1-Tl3 1*Tl1 1*Tl3	3.557(15) 3.681(14) 3.902(13) 3.964(14)	1*Tl1 1*Tl2	4.062(13) 4.07(2)
Tl1	1-Tl2 1-Tl3 1*S4 1-S2	0.56(2) 0.62(2) 3.25(2) 3.27(2)	1*S3 1-S2 1*S9 1*S5	3.34(2) 3.41(2) 3.50(3) 3.66(2)	1*S7 1*Ge5 1*S9 1*S1	3.75(3) 3.902(13) 3.97(3) 3.98(2)	1*Ge2 1*Ge5 1-Ge4	4.002(14) 4.062(13) 4.098(15)
Tl2	1-Tl1 1*Tl3 1-S9 1-S4	0.56(2) 1.17(2) 3.04(3) 3.16(3)	1-S5 1-S2 1*S2 1*S3	3.27(3) 3.28(2) 3.49(2) 3.64(3)	1-Ge2 1-S7 1*Ge2 1-S5	3.76(2) 3.90(3) 3.99(2) 4.05(3)	1*Ge5	4.07(2)
Tl3	1-Tl1 1*Tl2 1-S3 1-S2	0.62(2) 1.17(2) 3.09(2) 3.26(2)	1-S7 1-S1 1*S2 1*S4	3.31(3) 3.47(2) 3.52(2) 3.53(3)	1-S9 1-Ge5 1*Ge5 1*S9	3.64(3) 3.681(14) 3.964(14) 3.96(3)	1-S6 1-Ge4	3.98(2) 4.09(2)
Tl4	1-Tl6 1-Tl6 1*Tl4 1*Tl5 1*Tl5	0.52(4) 0.68(4) 0.92(4) 2.15(7) 2.25(7)	1-S10 1*S8 1*S6 1-S10 1-S1	3.25(4) 3.35(4) 3.38(5) 3.46(4) 3.55(4)	1*S6 1*S8 1-Ge1 1*S10 1*S8	3.61(4) 3.66(4) 3.74(4) 3.97(4) 3.99(4)	1*S8 1*Ge1 1-Ge3	4.00(4) 4.01(4) 4.05(4)
Tl5	1-S6 1-Tl6 1*Tl4	1.38(6) 1.96(6) 2.15(7)	1*Tl4 1-Ge1 1*Tl6	2.25(7) 2.28(5) 2.39(6)	1-S1 1-S8 1*Ge5	2.71(6) 3.21(5) 3.41(6)	1-S8 1-S10 1*Tl5	3.78(5) 3.86(6) 4.30(8)
Tl6	1-Tl4 1-Tl4 1-Tl6 1-Tl5 1*Tl5	0.52(4) 0.68(4) 0.78(2) 1.96(6) 2.39(6)	1*S6 1-S8 1*S10 1-S8 1*S8	3.26(3) 3.29(3) 3.53(3) 3.60(2) 3.69(2)	1*S1 1*S6 1*S10 1*S10 1*Ge1	3.69(3) 3.70(3) 3.71(3) 3.73(3) 3.82(2)	1*Ge1 1*S1	3.91(2) 3.96(3)
S1	1-Ge1 1-Ge5 1-Tl5	2.15(2) 2.28(2) 2.71(6)	1*S6 1-Tl3 1*S6	3.47(2) 3.49(3)	1*S2 1*Tl4 1-Ge3	3.53(3) 3.55(4) 3.64(2)	1*Tl6 1*Tl6 1*Tl1	3.69(3) 3.96(3) 3.98(2)
S2	1-Ge5 1-Ge2 1-Tl3 1-Tl1	2.01(2) 2.39(3) 3.26(2) 3.27(2)	1-Tl2 1*S5 1-Tl1 1*Tl2	3.28(2) 3.29(3) 3.41(2) 3.49(2)	1*Tl3 1*S1 1*S3 1*S9	3.52(2) 3.53(3) 3.56(3) 3.59(3)	1*S6 1-S4	3.62(3) 3.62(3)
S3	1-Ge5 1-Ge3 1-Tl3	2.28(2) 2.28(2) 3.09(2)	1*Tl1 1*S2 1*S10	3.34(2) 3.56(3) 3.60(3)	1-S8 1*Tl2 1-S6	3.62(3) 3.64(3) 3.64(2)		
S4	1-Ge4 1-Ge4	2.28(2) 2.37(2)	1-Tl2 1*Tl1	3.16(3) 3.25(2)	2*S4 1*Tl3	3.34(2) 3.53(3)	1-S5 1-S2	3.61(3) 3.62(3)

Продовження таблиці 3

1	2							
S5	1-Ge2	2.14(2)	1*S2	3.29(3)	1*T11	3.66(2)		
	1-Ge4	2.37(2)	1*S9	3.48(3)	1*S9	3.68(3)		
	1-T12	3.27(3)	1-S4	3.61(3)	1-T12	4.05(3)		
S6	1-T15	1.38(6)	1*S1	3.25(3)	1*S1	3.49(3)	1-S3	3.64(2)
	1-Ge5	2.31(2)	1*T16	3.26(3)	1*T14	3.61(4)	1*T16	3.70(3)
	1-Ge1	2.36(2)	1*T14	3.38(5)	1*S2	3.62(3)	1-T13	3.98(2)
S7	1-Ge1	2.16(2)	1-T13	3.31(3)	1-S9	3.70(3)	1-T12	3.90(3)
	1-Ge2	2.42(2)	1*S8	3.55(3)	1*T11	3.75(3)		
S8	1-Ge3	2.20(3)	1*T14	3.35(4)	1-S3	3.62(3)	1*T16	3.69(2)
	1-Ge1	2.39(2)	1-S8	3.35(3)	1*T14	3.66(4)	1-T15	3.78(5)
	1-T15	3.21(5)	1*S7	3.55(3)	1*S10	3.66(3)	1*T14	3.99(4)
	1-T16	3.29(3)	1-T16	3.60(2)	1*S10	3.68(3)	1*T14	4.00(4)
S9	1-Ge4	2.17(2)	1*S5	3.48(3)	1-T13	3.64(3)	1*T13	3.96(3)
	1-Ge2	2.17(2)	1*T11	3.50(3)	1*S5	3.68(3)	1*T11	3.97(3)
	1-T12	3.04(3)	1*S2	3.59(3)	1-S7	3.70(3)		
S10	1-Ge3	2.18(2)	1*S10	3.38(3)	1*S8	3.66(3)	1-T15	3.86(6)
	1-Ge3	2.35(2)	1-T14	3.46(4)	1*S8	3.68(3)	1*T14	3.97(4)
	1-T14	3.25(4)	1*T16	3.53(3)	1*T16	3.71(3)		
	1-S10	3.32(3)	1*S3	3.60(3)	1*T16	3.73(3)		

Висновки

Кристалічна структура нової сполуки $\text{TlGaGe}_3\text{S}_8$ була розшифрована рентгенівським методом порошку. Вона є представником структурного типу $\text{TlInGe}_3\text{S}_8$, та кристалізується у моноклінній сингонії (ПГ $P2_1/a$) з параметрами елементарної комірки: $a = 0,66682(4)$, $b = 3,7295(2)$, $c = 0,67306(4)$ нм, $\beta = 90,274(5)^\circ$. Нецентросиметричність структури досліджуваної сполуки $\text{TlGaGe}_3\text{S}_8$ відкриває перспективу використання останньої як матеріалу для нелінійної оптики.

Список використаних джерел

1. Олексеюк І.Д., Горгут Г.П. Система $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeSe}_2$. *X Наук.-техн. конф. Складні оксиди, халькогеніди та галогеніди для функціональної діагностики. Ужгородж. Україна*. 2000, С. 71.
2. Olekseyuk I.D., Gorgut G.P., Parasyuk O.V. The phase equilibria in the quasiternary $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$. *J. Alloys Compds.* 1997, 260, 111–120.
3. Sachanyuk V.P., Gorgut G.P., Atuchin V.V., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. The $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{Si}(\text{Ge})\text{S}_2$ systems and crystal structure of quaternary sulfides $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{S}_6$. *J. Alloys Compds.* 2008, 452, 348–358.
4. Olekseyuk I.D., Gulyak A.V., Sysa L.V., Gorgut G.P., Lomzin A.F. Crystal chemical properties and preparation of single crystals of $\text{AgGaSe}_2-\text{GeSe}_2$ γ -solid solutions. *J. Alloys Compds.* 1996, 241, 187–190.

5. Sachanyuk V.P., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. Phase diagram of the $\text{CuGaSe}_2-\text{SiSe}_2$ and $\text{CuInSe}_2-\text{SiSe}_2$ systems. *J. Alloys Compds.* 2006, 420, 54–57.
6. Krykhovets O.V., Sysa L.V., Olekseyuk I.D., Glowiyak T. Crystal structure of $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$. *J. Alloys Compds.* 1999, 287, 181–184.
7. Olekseyuk I.D., Sachanyuk V.P., Parasyuk O.V. X-ray powder diffraction refinement of $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ structure and phase diagram of the $\text{AgInSe}_2-\text{SiSe}_2$ system. *J. Alloys Compds.* 2006, 414, 73–77.
8. Sachanyuk V.P., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. Formation of an endothermal $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ compound in the $\text{CuInS}_2-\text{SiS}_2$ system. *J. Alloys Compds.* 2007, 443, 61–67.
9. Davidyuk G. E., Yurchenko O. N., Parasyuk O. V., Sachanyuk V. P., Pankevich V. Z., Shavarova A. P. Effect of Doping with Transition and Rare-Earth Metals on the Electrical and Optical Properties of $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ Single Crystals. *Inorg. Mater.* 2008, 44, 361–365.
10. Nakamura Yuji, Nakai Izumi, Nagashima Kozo. Preparation and characterization of the quaternary chalcogenides $\text{Tl}-\text{III}-\text{IV}-\text{S}_4$ (III=Al, Ga, In; IV=Si, Ge). *Mater. Res. Bull.* 1984, 19, 563–570.
11. Yohannan Jinu P., Vidyasagar Kanamalur. Syntheses, structural variants and characterization of $\text{AlnM}'\text{S}_4$ (A = alkali metals, Tl; M' = Ge, Sn) compounds; facile ion-exchange reactions of layered NaInSnS_4 and KInSnS_4 compounds. *J. Sol. State. Chem.* 2016, 238, 291–302.
12. Khyzhun O.Y., Parasyuk O.V., Tsisar O.V., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Levytsky V.O., Babizhetskyy V.S. New quaternary thallium indium germanium selenide $\text{TlInGe}_2\text{Se}_6$: Crystal and

electronic structure. *J. Sol. State. Chem.* 2017, 254, 103–108.

13. Levytskyy V.O., Babizhetskyy V.S., Kotur B.Ya., Tsisar O.V., Piskach L.V., Parasyuk O.V. Кристалічна структура сполуки $\text{TlInGe}_2\text{S}_6$. *Int'l Conf Actual problems of the fundamental science. Lutsk–Shatsk Lakes, Ukraine.* 2017, P. 160–161.

14. Parasyuk O.V., Babizhetskyy V.S., Khyzhun O.Y., Levytskyy V.O., Kityk I.V., Myronchuk G.L., Tsisar O.V., Piskach L.V., Piskach L.V., Jedryk J., Maciag A., Piasecki M. Novel Quaternary $\text{TlGaSn}_2\text{Se}_6$ Single Crystal as Promising Material for Laser Operated Infrared Nonlinear Optical Modulators. *Crystals.* 2017, 7(11) 341.

DOI: 10.3390/cryst7110341.

15. Khyzhun O.Y., Fedorchuk A.O., Kityk I.V., Piasecki M., Mozolyuk M.Y., Piskach L.V., Parasyuk O.V., ElNaggar A., Albassam A., Karasinski P. Electronic structure and laser induced piezoelectricity of a new quaternary compound $\text{TlInGe}_3\text{S}_8$. *Mater. Chem. and Phys.* 2017.

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.054.

16. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47, 803–805.

17. Dittmar G. Schafer H. Die Kristallstruktur von H.T.-GeS_2 . *Acta Cryst. B.* 1975, 31, 2060–2064.

Стаття надійшла до редакції: 13.11.2017.

CRYSTAL STRUCTURE OF NEW QUARTERNARY SULFIDE $\text{TlGaGe}_3\text{S}_8$

**Tsisar O.V., Babizhetskyy V.S., Levytskyy V.O., Piskach L.V.,
Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V.**

The crystal structure of $\text{TlGaGe}_3\text{S}_8$ was determined by X-ray powder diffraction method. The analysis of hkl indices and their intensity indicated the $\text{TlInGe}_3\text{S}_8$ structure type (SG $P2_1/a$). The parameters of the monoclinic unit cell are $a = 0.6668$ (4), $b = 3.7295$ (2), $c = 0.67306$ (4) nm, $\beta = 90.274$ (5)°. The shortest interatomic distances agree well with the sum of the radii of the corresponding ions or are somewhat smaller. The coordination surrounding of sulfur atoms in the $\text{TlGaGe}_3\text{S}_8$ structure consists of tetrahedra of cations atoms which is common of chalcogenide compounds. The coordinating sphere of the chalcogen atoms equally includes "split" thallium and germanium atoms or a statistical mixture of gallium and germanium atoms.

The coordination environment of thallium atoms is formed by sulfur atoms and is icosahedral for Tl4, Tl5, Tl6 atoms or in the form of defective (–1) icosahedra for Tl1, Tl2, and Tl3 atoms. These polyhedra fill the space in the structure, and germanium atoms or the statistical mixture of gallium and germanium atoms occupy the voids.

The coordination polyhedra for germanium atoms or the statistical mixture of gallium and germanium atoms are tetrahedra. The tetrahedra are combined into a 3D framework with voids of a certain shape; the nature and location of the voids indicates the relation of the investigated compound to the GeS_2 structure. The acentricity of the $\text{TlGaGe}_3\text{S}_8$ structure makes the investigated compound a promising material for nonlinear optics.