

4. Anderko K. Untersuchungen im System Kupfer-Tellur / K. Anderko, K. Schubert // Zeitschrift fuer Metallkunde. – 1954. – Vol. 45. – P. 371–378.
5. Armani N. Defect-induced luminescence in high-resistivity high-purity undoped CdTe crystals / N. Armani, C. Ferrari // Journal of Physics: Condensed matter. – 2002. – № 14. – P. 13203–13209.
6. Bassani F. Luminescence characterization of CdTe:In grown by molecular beam epitaxy / F. Bassani, S. Tarenko // Applied Physics Letters. – 1991. – Vol. 231, № 58. – P. 2651–2653.
7. Eisen Y. CdTe and CdZnTe materials for room temperature X-ray and gamma ray detectors / Y. Eisen, A. Shor // Journal of Crystal Growth. – 1998. – № 184. – P. 1302–1312.
8. Electrical and thermal properties of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-semiconductor with defect structure / V. P. Zhuze, A. I. Zaslavskii, V. A. Petrusevich [et al.] // Proceedings of the International Conference on the Physics of Semiconductors. – 1960. – P. 871–881.
9. Krustokav J. Photoluminescence from deep acceptor-deep donor complexes in CdTe / J. Krustokav, H. Colanb // Journal of Luminescence. – 1997. – № 74. – P. 103–105.
10. Nishizawa H. Development of multi-layered CdTe semiconductor detectors / H. Nishizawa, K. Ikegami, K. Takashima // Ionizing Radiation Journal. – 1996. – Vol. 22, № 3. – P. 27–36.
11. Quasi-ternary system Cu<sub>2</sub>Te–CdTe–In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> / E. M. Kadykalo, L. P. Marushko, I. A. Ivashchenko [et al.] // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2013. – DOI 10.1007/s11669-013-0228-z.
12. Weitze D. The phase diagrams of the quasibinary system HgTe/In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and CdTe/In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> / D. Weitze, V. Leute // Journal of Alloys and Compounds. – 1996. – Vol. 236. – P. 229–235.
13. Wu X. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells / X. Wu // Solar Energy. – 2004. – Vol. 6, № 77. – P. 803–814.

**Олексюк Иван, Кадикало Элла, Марушко Лариса, Змий Ольга. Проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы Cu<sub>2</sub>Te–CdTe–In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.** По результатам дифференциально-термического и рентгенофазового анализов построено политемическое сечение 'Cu<sub>1,8</sub>In<sub>0,2</sub>Te<sub>1,2</sub>'–CdTe с целью уточнения проекции поверхности ликвидуса квазитройной системы Cu<sub>2</sub>Te–CdTe–In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. В системе проходит один моновариантный эвтектический процесс  $L \rightleftharpoons \beta + \delta$  и три невариантных процесса –  $L_U + \eta \rightleftharpoons \delta + \varepsilon$  (965 K),  $\beta + \delta \rightleftharpoons \alpha + \zeta$  (847 K),  $\delta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon + \eta$  (690 K).

**Ключевые слова:** поверхность ликвидуса, невариантный процесс, моновариантный процесс, дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ.

**Olekseyuk Ivan, Kadykalo Ella, Marushko Larisa, Zmiy Olga. The Liquidus Surface Projection of Cu<sub>2</sub>Te–CdTe–In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Quasi Triple System.** Phase diagram of the vertical section 'Cu<sub>1,8</sub>In<sub>0,2</sub>Te<sub>1,2</sub>'–CdTe was constructed based by differential thermal and X-ray phase analysis methods. Liquidus surface projection was investigated, and we have identified a monovariant eutectic process  $L \rightleftharpoons \beta + \delta$ , and three non-variant processes  $L_U + \eta \rightleftharpoons \delta + \varepsilon$  (965 K),  $\beta + \delta \rightleftharpoons \alpha + \zeta$  (847 K),  $\delta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon + \eta$  (690 K) that take place in the system.

**Key words:** Liquidus Surface; Non-Variant Process; Monovariant Process; Differential Thermal Analysis (DTA); X-ray Analysis.

Східноєвропейський національний університет  
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії  
22.03.2013 р.

УДК 546.02:54-19

**Наталія Мельниченко**

### **Особенности синтеза клатратов на основе Ba<sub>8</sub>Ge<sub>43</sub>€<sub>3</sub> (€ – вакансия) с ртутью**

Подано методику синтезу зразків на основі клатрату I типу Ba<sub>8</sub>Ge<sub>43</sub>€<sub>3</sub> (€ – вакансія) із ртуттю. Розглянуто особливості синтезу зразків та кристалічних структур тернарних клатратів із перехідними елементами. Здійснено аналіз і порівняння даних літератури.

**Ключові слова:** кристалічна структура, клатрат I типу.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Нагромадження експериментальних даних про склад, структуру та властивості інтерметалідів дає можливість проводити цілеспрямований пошук і прогнозування нових сполук із наперед заданим комплексом характеристик. Джерелом матеріалів із

цінними властивостями є сплави на основі перехідних металів із кремнієм та германієм. Особливу увагу в галузі термоелектрики привертають, зокрема, клатратні неорганічні матеріали. Кристалічна решітка цих сполук являє собою упорядковану систему сфероїдальних кластерів з атомів напівпровідникового елемента (Si, Ge) [7; 12], які утворюють каркас. Частина атомів каркаса (Si, Ge) може заміщатися атомами металів, що змінює властивості кристала. З іншого боку, у середині кластерних сфероїдів може поміщатися атом іншого сорту, який стабілізує напівпровідникові підґратки і впливає на властивості клатратного кристала. Отже, з'являється два способи отримати напівпровідникові клатрати із заданими властивостями: по-перше, підбір інкапсульованого атома і, по-друге, легування напівпровідникової ґратки – господаря. Обидва способи можна комбінувати, що відкриває широкі можливості для отримання нових матеріалів.

Ця робота є продовженням систематичного дослідження взаємодії клатрату I типу  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}\square_3$  ( $\square$  – вакансія) з перехідними металами [2; 6; 8; 13–16].

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Методика експерименту.** Зразки на основі клатрату I типу  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}\square_3$  ( $\square$  – вакансія) з перехідними металами Mn, Fe, Co, Cu, Pd, Pt, Au були виготовлені методом дугової плавки (втрата ваги менше 0,1 %) з вольфрамовим електродом і мідним водоохолоджуваним подом із використанням як гетеру пористого титану в атмосфері аргону. Мінімальна чистота елементів складала 99,9 % за масою [2; 6; 8; 13; 16]. Сплави гомогенізувалися у вакуумованих кварцових ампулах протягом семи днів при 800 °C, після чого загартовувалися в холодній воді.

Цим методом неможливо було синтезувати сплави з Cd і Zn (більша частина цих металів випаровується під час плавлення в дуговій пічці). Тому ми розробили методику ампульного синтезу [14; 15], яка складалася з двох етапів. На першому етапі методом дугової плавки сплавляли розраховані кількості Ba і Ge сплавів  $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{46-x}$  (M = Zn, Cd). На другому етапі синтезу сплави Ba–Ge разом із Zn (Cd) запаювали у вакуумовані кварцові ампули. Далі поступово нагрівали ампули до 1000 °C, гомогенізували при цій температурі 2–3 год, поступово охолоджували до температури 800 °C і відпалювали при цій температурі 5–10 днів, після чого загартовували в холодній воді.

У процесі виготовлення зразків  $\text{Ba}_8\text{Hg}_x\text{Ge}_{46-x-y}\square_x$  було випробовано чимало різних методик. Оскільки температура плавлення металічних ртуті, барію і германію суттєво відрізняється ( $t_{\text{пл. (Hg)}} = -38,39$  °C,  $t_{\text{кип. (Hg)}} = 356,66$  °C,  $t_{\text{пл. (Ba)}} = 727$  °C,  $t_{\text{пл. (Ge)}} = 938,3$  °C), синтез методом електродугової плавки чи безпосередньо з простих елементів неможливий. Металічна ртуть не реагує з бінарним клатратом  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}\square_3$  і Ge за звичайних умов. Після багатьох спроб було розроблено методику багатоетапного синтезу. На першому етапі синтезу виготовляли бінарні зразки з великим умістом ртуті  $\text{Ba}_7\text{Hg}_{31}$  способом запаювання в ампули рідкої ртуті з металічним барієм. Протягом кількох днів при кімнатній температурі відбувалася реакція взаємодії елементів, у результаті чого утворювався чорний порошок, для гомогенізації якого проводився відпал при 500 °C протягом п'яти діб. Склад порошку визначали рентгенівським методом. На другому етапі дрібнокристалічний порошок  $\text{Ba}_7\text{Hg}_{31}$  пресували з порошком складу « $\text{Ba}_8\text{Ge}_{38} + \text{Ge}$ ». Зразки у вигляді пресованих таблеток поступово нагрівали до 800 °C (зі швидкістю 50 °C/добу) і відпалювали при цій температурі протягом 5–7 днів. У результаті синтезу було отримано зразки клатрату I типу із ртуттю.

Однак зразки були неодноразовими і містили невелику кількість невідомих фаз, що унеможливило поміри фізичних властивостей та розрахунок кристалічної структури. Проте наявність клатрату із ртуттю у зразках безперечна, і це дало можливість узагальнити дані досліджень клатрату I типу  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}\square_3$  з перехідними металами.

Для аналізу компонентів складу синтезованих зразків використовували рентгенівський фазовий та структурний аналізи. Дифрактограми одержували за допомогою камери «Guinier-Huber image plate system» з  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  випромінюванням ( $8^\circ < 2\theta < 100^\circ$ ). Точні параметри ґратки розраховані методом найменших квадратів із використанням Ge як внутрішнього стандарту ( $a_{\text{Ge}} = 0,5657906$  нм). Кількісне та якісне уточнення рентгенівських даних порошкових дифрактограм виконано за допомогою програми FullProf [11].

Дані про існування бінарного клатрату I типу ( $\kappa$  I)  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}\square_3$  ( $\square$  – вакансія) вперше наведено в роботі [3] (СТ  $\text{Na}_4\text{Si}_{23}$ ; ПГ Pm-3n;  $a = 1,06565(2)$  нм).

У структурі  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}\square_3$  ( $\square$  – вакансія) атоми  $\text{Ba}_1$  і  $\text{Ba}_2$  займають дві позиції  $2a$  (0 0 0) і  $6d$  ( $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{2}$  0), які повністю зайняті. Атоми Ge розміщені в трьох позиціях:  $\text{Ge}_1$  в  $6c$  ( $\frac{1}{4}$  0  $\frac{1}{2}$ ), із зайнятістю 0,488(9)

(0,412 цієї позиції становить вакансія ( $\epsilon$ ));  $\text{Ge}_2$  в  $16i$  ( $x\ x\ x$ ), де  $x = 0,18364(6)$  із повною зайнятістю, та  $\text{Ge}_3$  в  $24k$  ( $(0\ y\ z)$ , де  $y = 0,3196(1)$ ,  $z = 0,1213(1)$ ). За деякими даними, позиція  $24k$  може розщеплюватися на дві частково зайняті:  $\text{Ge}_{31}$  ( $0, 0,3073(3); 0,1124(3)$ ), зайнятість  $0,505(4)$  та  $\text{Ge}_{32}$  ( $0, 0,3332(3); 0,1314(3)$ ), зайнятість  $0,495(4)$ . Сумарна зайнятість розщепленої позиції  $24k$   $\text{Ge}_{31} + \text{Ge}_{32} = 1,000(4)$  [1; 3].

При розрахунках кристалічної структури потрійних клатратів було визначено, що великі атоми  $\text{Ba}_1$  і  $\text{Ba}_2$ , аналогічно бінарному клатрату, розташовані в позиціях  $2a$  ( $0,0,0$ ) і  $6c$  ( $1/4, 0, 1/2$ ), із зайнятістю  $1,00(1)$ . При зміні вмісту третього компонента в структурі розподіл електронної густини для позиції  $16i$  ( $x\ x\ x$ ) залишається незмінним. Отже, ця позиція повністю зайнята атомами  $\text{Ge}_1$ . Кількість електронів у  $6d$  позиції зростає зі збільшенням умісту третього компонента. Тому було прийнято, що атоми перехідного елемента займають саме цю позицію.

На рисунку 1 показано результати порівняльного аналізу параметрів ґратки клатратів із перехідними металами 2-ї групи побічної підгрупи  $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{46-x-y}\epsilon_y$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ). Як видно з рисунка 1, відбувається пряmlinейне збільшення параметра ґратки зі збільшенням вмісту третього компонента.

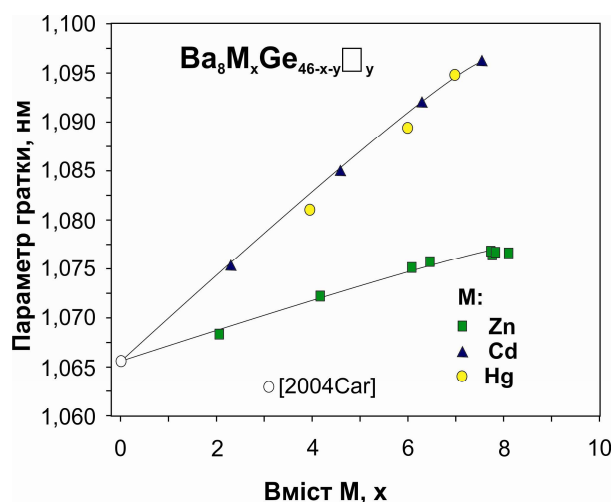


Рис. 1. Зміна параметрів ґратки в межах твердих розчинів  $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{46-x-y}\epsilon_y$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ )

Включення в бінарну структуру  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}\epsilon_3$  ( $\epsilon$  – вакансія) третього компонента (M) може відбуватися за двома моделями. Модель А: атоми M заміщують атоми германію в структурі ( $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{43-x}\epsilon_y$ ,  $y = 3$ ), тобто в структурі, незалежно від умісту третього компонента, у позиції  $6d$  залишається вакансія. Модель В: атоми M спочатку заповнюють вакансії в позиції  $6d$ , після чого заміщують атоми германію. Попередньо ми дослідили тверді розчини  $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{43-x}\epsilon_y$ ,  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Cd}, \text{Pt}, \text{Au}$ . У переважній більшості досліджених твердих розчинів відбувається одночасне включення атомів M у пустоти і заміщення ними атомів Ge (рис. 2).

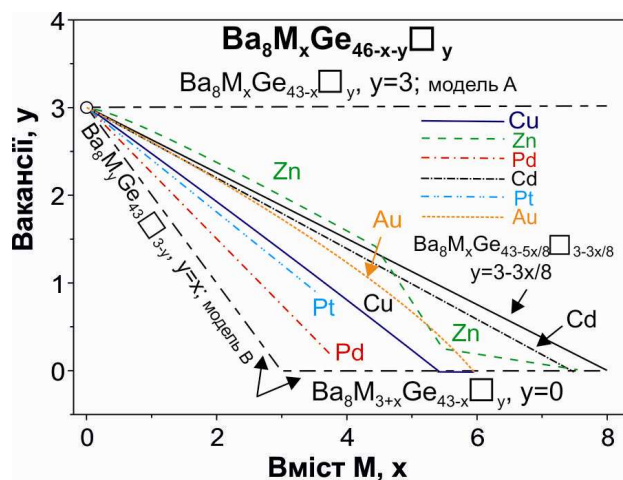


Рис. 2. Зміна величини вакансії залежно від умісту третього компонента у структурі  $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{46-x-y}\epsilon_y$

Узагальнені дані дослідження структур потрійних клатратів для складів із максимальним умістом перехідного елемента наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики твердих розчинів на основі  $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}$  для складів із максимальним умістом перехідного елемента

Вихідний склад сплавів	Прийнятий склад після мікроаналізу і розрахунку структури	Параметри комірки, $a$ , нм	$\text{Ge}_2$ в 16i ( $x, x, x$ )	$\text{Ge}_3$ в 24k ( $0, y, z$ )	Література
$\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}$	$\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}$	1,06565(2)			11, 12
$\text{Ba}_8\text{Mn}_2\text{Ge}_{44}$	$\text{Ba}_8\text{Mn}_{1,0}\text{Ge}_{42,5}$	1,06662(6)			3, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Fe}_2\text{Ge}_{44}$	$\text{Ba}_8\text{Fe}_{0,5}\text{Ge}_{42,75}$	1,06672(3)			3, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Co}_3\text{Ge}_{43}$	$\text{Ba}_8\text{Co}_{2,6}\text{Ge}_{41,7}$	1,06785(5)			3, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Ni}_6\text{Ge}_{42}$	$\text{Ba}_8\text{Ni}_{3,5}\text{Ge}_{42,1}$	1,0680(1)			13
$\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40}$	$\text{Ba}_8\text{Cu}_{6,0}\text{Ge}_{40,0}$	1,06903(2)	0,18315(2)	0,11961(3) 0,31477(3)	4, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Zn}_8\text{Ge}_{38}$	$\text{Ba}_8\text{Zn}_{7,7}\text{Ge}_{38,3}$	1,07678(2)	0,18376(2)	0,11756(3) 0,30927(3)	5, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Pd}_4\text{Ge}_{42}$	$\text{Ba}_8\text{Pd}_{3,8}\text{Ge}_{42,2}$	1,0774(2)	0,18344(3)	0,11969(5) 0,3122(1)	6, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Ag}_5\text{Ge}_{41}$	$\text{Ba}_8\text{Ag}_{4,8}\text{Ge}_{41,2}$	1,0843(1)	0,1826(6)	0,1160(7) 0,3074(3)	14
$\text{Ba}_8\text{Cd}_8\text{Ge}_{38}$	$\text{Ba}_8\text{Cd}_{7,6}\text{Ge}_{38,4}$	1,09499(3)	0,18355(1)	0,11523(7) 0,30343(8)	7, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Pt}_{3,5}\text{Ge}_{42,5}$	$\text{Ba}_8\text{Pt}_{3,3}\text{Ge}_{41,6}$	1,07470(2)	0,18300(8)	0,1212(1) 0,3135(1)	8, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Ge}_{40}$	$\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Ge}_{40,0}$	1,7979(1)	0,1828(2)	0,1171(3) 0,3092(3)	9, наші дані
$\text{Ba}_8\text{Hg}_4\text{Ge}_{42}$	$\text{Ba}_8\text{Hg}_4\text{Ge}_{42}$	1,0816(3)			наші дані
$\text{Ba}_8\text{Hg}_6\text{Ge}_{40}$	$\text{Ba}_8\text{Hg}_6\text{Ge}_{40}$	1,0894(4)			наші дані
$\text{Ba}_8\text{Hg}_8\text{Ge}_{38}$	$\text{Ba}_8\text{Hg}_7\text{Ge}_{39}$	1,0947(3)			наші дані

<sup>1</sup> Розрахунок структури методом монокристалу.

**Висновок.** Досліджуючи тверді розчини  $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{46-x}$  із перехідними елементами та аналізуючи літературні дані, було визначено, що при збільшенні порядкового номера елемента в періоді збільшується його розчинність у клатраті I типу к I (рис. 3) [2; 4–6; 8–10; 13–16].

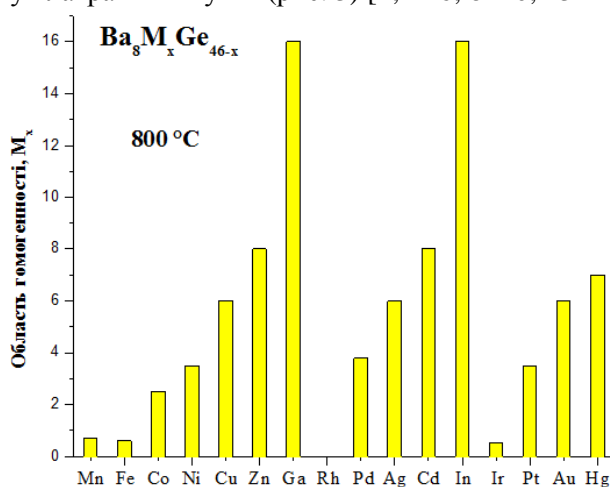


Рис. 3. Області гомогенності твердих розчинів  $\text{Ba}_8\text{M}_x\text{Ge}_{46-x}$

## Джерела та література

1. Ba<sub>8</sub>Ge<sub>43</sub> revisited: a  $a' = 2a$  superstructure of the clathrate – I type with full vacancy ordering / W. Carrillo-Cabrera, S. Budnyk, Yu. M. Prots' et al // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2004. – Vol. 630. – P. 2267–2276.
2. Clathrate formation in the Ba–Pd–Ge system: Phase equilibria, crystal structure, and physical properties / N. Melnychenko–Koblyuk, A. Grytsiv, P. Rogl et al. // Phys. Rev. B. – Cond. Mat. and Mat. Phys. – 2007. – Vol. 76 (14). – P. 144118–1–144118–11.
3. Crystal structure of the defect clathrate – I, Ba<sub>8</sub>Ge<sub>43</sub> / W. Carrillo-Cabrera, J. Curda, H. G. von Schnering et al. // Z. Kristal. – New Cryst. Structur. – 2000. – Vol. 215 (3). – P. 321–322.
4. Crystal structures, atomic vibration and disorder of the type – I thermoelectric clathrates Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Si<sub>30</sub>, Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>, Ba<sub>8</sub>In<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> and Sr<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> / A. Bentien, E. Nishibori, S. Paschen, B. B. Iversen // Phys. Rev. B. – Cond. Mat. and Mat. Phys. – 2005. – Vol. 71. – P. 144107–1–144107–18.
5. Eisenmann B. Die verbindungen A<sup>II</sup>B<sup>III</sup><sub>16</sub>B<sup>IV</sup><sub>30</sub> (A<sup>II</sup> ≡ Sr, Ba; B<sup>III</sup> ≡ Al, Ga; B<sup>IV</sup> ≡ Si, Ge, Sn) und ihre käfigstrukturen / B. Eisenmann, H. Schäfer, R. Zagler // J. Less Com. Met. – 1986. – B. 118. – S. 43–55.
6. Formation of clathrates Ba–M–Ge (M = Mn, Fe, Co) / A. Grytsiv, N. Melnychenko-Koblyuk, N. Nasir et al. // Intern. J. Mat. Research. – 2009. – Vol. 100 (2). – P. 189–202.
7. Fukuoka H. Superconductivity of metal deficient silicon clathrate compounds, Ba<sub>8</sub>–xSi<sub>46</sub> (0 < x < or = 1,4) / H. Fukuoka, J. Kiyoto, S. Yamanaka // J. Phys. Chem. Solids. 2004. – Vol. 65 (2–3). – P. 333–336.
8. Phase Equilibria, Crystal Chemistry and Physical Properties of Au–Ba–Ge Clathrates / I. Zeiringer, N. Melnychenko-Koblyuk, A. Grytsiv // J. Phase Equilibria & Diffusion. – 2011. – Vol. 32 (2). – P. 115–127 (13).
9. Phase equilibria, crystal chemistry, electronic structure and physical properties of Ag–Ba–Ge clathrates / I. Zeiringer, Chen Ming Xing, I. Bednar et al. // Acta Mat. – 2011. – Vol. 59. – P. 2368–2384.
10. Physical Properties of Single-Crystalline Ba<sub>8</sub>Ni<sub>3.5</sub>Ge<sub>42.1</sub>[□]<sub>0.4</sub> / L. T. K. Nguyen, U. Aydemir, M. Baitinger et al. // J. Electron. Mat. – 2010. – Vol. 39 (9). – P. 1386–1389.
11. Roisnel T. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis / T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal // Mater. Sci. Forum. – 2001. – Vol. 118. – P. 378–381.
12. Structural properties and thermal  $\gamma$  of crystalline Ge clathrates / G. S. Nolas, T. J. Weakley, J. L. Cohn, R. Sharma // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – P. 3845.
13. Structure and physical properties of type-I clathrate solid-solution Ba<sub>8</sub>Pt<sub>x</sub>Ge<sub>46–x–y</sub>  $y$  (= vacancy) / N. Melnychenko-Koblyuk, A. Grytsiv, P. Rogl et al. // Phys. Rev. B – Cond. Mat. and Mat. Phys. – 2007. – Vol. 76 (19). – P. 195124–1–195124–7.
14. Ternary clathrates Ba–Cd–Ge: Phase equilibria, crystal chemistry and physical properties / N. Melnychenko-Koblyuk, A. Grytsiv, S. Berger et al. // J. Phys. Cond. Mat. – 2007. – Vol. 19 (4). – P. 046203–1–046203–23.
15. Ternary clathrates Ba–Zn–Ge: Phase equilibria, crystal chemistry and physical properties / N. Melnychenko-Koblyuk, A. Grytsiv, L. Fornasari et al // J. Phys. Condens. Mat. – 2007. – Vol. 19 (21). – P. 216223–1–216223–26.
16. The clathrate Ba<sub>8</sub>Cu<sub>x</sub>Ge<sub>46–x–y</sub>[□]<sub>y</sub>: Phase equilibria and crystal structure / N. Melnychenko-Koblyuk, A. Grytsiv, P. Rogl et al. // J. Solid State Chem. – 2009. – Vol. 182 (7). – P. 1754–1760.

**Мельниченко Наталия. Особенности синтеза клатратов на основе Ba<sub>8</sub>Ge<sub>43</sub>€<sub>3</sub> (€ – вакансия) с ртутью.**

Приведена методика синтеза образцов на основе клатрата I типа Ba<sub>8</sub>Ge<sub>43</sub>€<sub>3</sub> (€ – вакансия) с ртутью. Рассмотрены особенности синтеза образцов и кристаллических структур тернарных клатратов с переходными элементами. Проведен анализ и сравнение литературных данных.

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, клатрат I типа.

**Melnychenko Natalya. Features of Synthesis of Clathrates Basis Ba<sub>8</sub>Ge<sub>43</sub>€<sub>3</sub> (€ – vacancy) with Mercury.**

Present method of synthesis of samples clathrates type I Ba<sub>8</sub>Ge<sub>43</sub>€<sub>3</sub> (€ – vacancy) with mercury. Features of synthesis of samples and crystal structures of ternary clathrates with transition elements. Present analysis and comparison of the literary data.

**Key words:** Crystal Structure, Clathrate Type I.

Академія сухопутних військ  
імені гетьмана Петра Сагайдачного  
Львівський національний університет  
імені Івана Франка

Стаття надійшла до редколегії  
20.04.2013 р.