УДК 546.571.681.815.23
DOI: 10.17223/24135542/18/3

Ш.Г. Мамедов

*Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева
Национальной Академии наук Азербайджана (г. Баку, Республика Азербайджан)*

Квазибинарный разрез $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$

В оптоэлектронике в последние годы исследователей заинтересовали соединения $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ (A^{I} – Cu, Ag; B^{III} – Ga, In; C^{VI} – S, Se) со структурой халькопирита и их твердые растворы. Это внимание объясняется главным образом перспективностью применения медь- и серебросодержащих представителей данных соединений (CuInS_2 , CuInSe_2 и т.д.) с проводимостью p-типа в качестве поглощающего слоя тонкопленочных солнечных элементов. Лигатуры (AgGaSe_2 , PbSe) синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах из элементов, взятых в соответствующих соотношениях при 1 150 и 1 370 К в течение 3 ч с последующим охлаждением на воздухе. В качестве исходных материалов использовали Pb, Ag, Ga, Se высокой чистоты с содержанием основного вещества не менее 99,999%. Образцы отжигали при 600 К в течение 300–350 ч. Образцы разреза $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ синтезировали при 1 150–1 370 К. Полученные образцы отжигали при 600 К в течение 350 ч. Методами РФА, ДТА и металлографического анализа, измерением микротвердости и плотности изучены фазовые равновесия в разрезе $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{Se--Ga}_2\text{Se}_3\text{--PbSe}$. Построена T–x фазовая диаграмма системы и установлено образование четверного соединения состава $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$, образующегося при 1 110 К по перитектической реакции. Определены условия образования и изучены физико-химические свойства соединения $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$. Установлено, что соединение $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами кристаллической решетки: $a = 8,5201$, $b = 7,2311$, $c = 6,9203$ Å, Пр.гр. $\text{Pmn}21$. Выявлено, что растворимость на основе AgGaSe_2 при комнатной температуре достигает 12 мол. % (β -фаза), а на основе PbSe – 8 мол. % AgGaSe_2 .

Ключевые слова: система $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$, перитектика, соединение $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$, эвтектика, твердый раствор.

Введение

В последние годы возрос интерес к соединениям $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ (A^{I} – Cu, Ag; B^{III} – Ga, In; C^{VI} – S, Se) со структурой халькопирита и твердым растворам на их основе. Такое внимание связано с перспективностью применения медь- и серебросодержащих представителей этих соединений (CuInS_2 , CuInSe_2 и т.д.) с проводимостью p-типа в качестве поглощающего слоя тонкопленочных солнечных элементов [1–3]. Структуры $\text{CuC}^{\text{III}}\text{X}_2$ (халькопирит) и $\text{A}^{\text{II}}\text{X}$ (сфалерит или вюрцит) характеризуются образованием твердых растворов в широком интервале концентраций [4–12]. Серебросодержащие соединения обладают более широкой областью гомогенности [4, 13, 14].

Соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ обладают уникальными физическими свойствами и используются в различных областях современной техники, таких как инфракрасная и лазерная техника, термоэлектрические генераторы, ячейки памяти, переключающие устройства и т.д. [15, 16].

Для расширения прикладных возможностей соединений этого класса целесообразно получение на их основе сложных фаз переменного состава. Эффективное решение данной проблемы связано с изучением фазовых равновесий в сложных халькогенидных системах на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ и халькопиритов серебра.

Поэтому целью нашей работы является исследование фазового взаимодействия в системе $AgGaSe_2$ – $PbSe$.

Соединение $PbSe$ плавится конгруэнтно при температуре 1 354 К и кристаллизуется в кубической решетке с периодом $a = 6,124 \text{ \AA}$ [15, 16]. В результате исследования системы Ag_2Se – Ga_2Se_3 в работе [17] установлено существование двух тройных соединений – $AgGaSe_2$ и Ag_9GaSe_6 , которые конгруэнтно плавятся в 1 124 и 1 031 К соответственно. $AgGaSe_2$ кристаллизуется в структуре халькопирита пр.гр. $I4_2d$, $a = 0,59921 \text{ нм}$, $c = 1,0883 \text{ нм}$ [18]. Ag_9GaSe_6 кристаллизуется в кубической структуре пр.гр. $F43m$; $a = 1,1126 \text{ нм}$ [19].

Экспериментальная часть

Лигатуры ($AgGaSe_2$, $PbSe$) синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах из элементов, взятых в соответствующих соотношениях при 1 150 и 1 370 К в течение 3 ч с последующим охлаждением на воздухе. В качестве исходных материалов использовали Pb , Ag , Ga , Se высокой чистоты с содержанием основного вещества не менее 99,999%. Образцы отжигали при 500–600 К в течение 300–350 ч. Рентгенофазовый анализ синтезированных соединений $AgGaSe_2$ и $PbSe$ показывает, что кристаллографические параметры их кристаллов соответствуют литературным данным. Образцы разреза $AgGaSe_2$ – $PbSe$ синтезировали при 1 150–1 370 К. Полученные образцы отжигали при 600 К в течение 350 ч. Полученные сплавы были компактными, устойчивыми по отношению к окружающей среде, к влажности, взаимодействовали с концентрированными минеральными кислотами (например, HNO_3 , HCl , H_2SO_4 и др.), органические растворители на них не действовали.

Сплавы исследовали методами ДТА, РФА, МСА, путем измерения микротвердости и определения плотности. ДТА проведен на приборе НТР-73 с использованием Pt/Pt – Rh -термопары. Скорость нагрева и охлаждения составляла ~ 10 град/мин. РФА проводился на ДРОН-3 с никелевым фильтром и CuK_α -излучением. МСА проводили на полированных и протравленных поверхностях под микроскопом МИМ-7. Микротвердость измерялась на металлографическом микроскопе марки ПМТ-3. Плотность сплавов определяли пикнометрическим методом, в качестве наполнителя использовали толуол ($C_6H_5CH_3$).

Результаты и обсуждение

С целью изучения характера взаимодействия в системе $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ было синтезировано 13 сплавов (табл. 1). По совокупности данных физико-химического анализа построена диаграмма состояния системы $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ (рис. 1). Система является квазибинарной и характеризуется при соотношении компонентов 1:2 образованием четверного соединения $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$. Соединение $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ образуется по перитектической реакции $\text{ж} + \gamma(\text{PbSe}) = \text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ при температуре 1 110 К.

Таблица 1

Состав и результаты ДТА сплавов системы $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{--Ag}_3\text{SbS}_3$

Состав, мол. %		Термические эффекты, К
AgGaSe_2	PbSe	
100	0,00	1 130
90	10	1 115, 1 125
80	20	1 075, 1 120
70	30	1 050, 1 075
63	37	1 050 (эвтектика)
60	40	1 050, 1 070
55	45	1 050
50	50	1 050, 1 110
40	60	1 050, 1 110
30	70	1 110, 1 255
20	80	1 110, 1 280
10	90	1 195, 1 325
0,00	100	1 350

Ликвидус системы $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ состоит из трех ветвей первичной кристаллизации фаз β (твердый раствор на основе AgGaSe_2), $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ и γ (твердый раствор на основе сульфида свинца).

Соединение $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ образует эвтектику с тиогаллатом серебра; координаты эвтектической точки: 37 мол. % PbSe и $T = 1\,050$ К. Растворимость на основе тройного соединения AgGaSe_2 составляет 12 мол. % PbSe , а на основе селенида свинца область гомогенности достигает 8 мол. %. $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ имеет область гомогенности при 33,3–35,2 мол. % AgGaSe_2 .

Результаты рентгенофазового анализа подтвердили образование в системе $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ четверного соединения состава $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$.

Сравнение рентгенограммы сплава состава 2:1 ($\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$) с рентгенограммами исходных сульфидов (PbSe , AgGaSe_2), показывает, что на рентгенограмме $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ появляется ряд дифракционных линий, подтверждающих образование в системе $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ новой фазы.

Расчет рентгенограмм соединения $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ показывает, что оно изоструктурно с соединением $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ [20] и кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами решетки: $a = 8,5201$, $b = 7,2311$, $c = 6,9203$ Å, $\text{pr.gr. Pmn}2_1$.

Рис. 1. Фазовая диаграмма системы AgGaSe₂-PbSe

Для определения границ областей твердых растворов исходных компонентов (AgGaSe₂ и PbSe) дополнительно синтезировали сплавы с содержанием компонентов 98, 96, 94, 92, 90, 88, 87, 85 мол. % с обеих сторон. Эти сплавы отжигали при 600 и 750 К, длительность отжига – 500 ч (табл. 2).

Таблица 2

Отжиг сплавов системы AgGaSe₂-PbSe 600 и 750 К при температурах

Состав мол. %		600 К, количество фаз	750 К, количество фаз
AgGaSe ₂	PbSe		
0,0	100	γ	γ
2,0	98	γ	γ
4,0	96	γ	γ
6,0	94	γ + β	γ
8,0	92	γ + β	γ
10	90	γ + β	γ + β
100	0,0	β	β
98	2,0	β	β
96	4,0	β	β
94	6,0	β	β
92	8,0	β	β
90	10	γ + β	β
88	12	γ + β	β
87	13	γ + β	γ + β
85	15	γ + β	γ + β

Измерение микротвердости сплавов системы $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ показало, что в зависимости от состава наблюдается три набора значений микротвердости: 3470–3510, 2275–2310 и 650–700 МПа, относящиеся к микротвердостям β -твердых растворов на основе AgGaSe_2 , четверному соединению $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ и γ -твердым растворам на основе сульфида свинца.

Измерение плотности сплавов системы $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ показало, что плотность изменяется в пределах плотности исходных сульфидов (рис. 2).

Рис. 2. ρ - x -диаграмма системы $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$

Таким образом, изучена и построена T - x -диаграмма состояния разреза $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ в квазитройной системе $\text{Ag}_2\text{Se--Ga}_2\text{Se}_3\text{--PbSe}$. Установлено образование четверного соединения состава $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$, которое образуется по перитектической реакции при 1110 К и кристаллизуется в орторомбической сингонии.

Выводы

1. Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, измерением плотности и микротвердости) построена T - x -диаграмма системы $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$. Установлено, что при соотношении $\text{AgGaSe}_2 : \text{PbSe} = 1 : 2$ образуется по перитектической реакции четверное соединение состава $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$. Соединение $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами $a = 8,5201$, $b = 7,2311$, $c = 6,9203$ Å, пр.гр. $\text{Pmn}2_1$.

2. В системе $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ обнаружено образование твердых растворов на основе исходных компонентов. Растворимость на основе тиагаллата серебра при комнатной температуре составляет 12 мол. % PbSe , а на основе селенида свинца – 8 мол. % AgGaSe_2 .

Литература

1. Jager-Waldau A. Progress in Chalcopyrite Compound Semiconductor Research for Photovoltaic Applications and Transfer of Results into Actual Solar Cell Production // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011. Vol. 95. P. 1509–1517.
2. Uhl A.R., Koller M., Wallerand A.S., Fella C.M., Kranz L., Hagendorfer H., Romanuk Y.E., Tiwari A.N., Yoon S., Weidenkaff A., Friedlmeier T.M., Ahlswede E.D., Van Genechten D., Stassin F. Cu(In, Ga)Se₂ Absorbers from Stacked Nanoparticle Precursor Layers // Thin Solid Films. 2013. Vol. 535. P. 138–142.
3. Karg F. High Efficiency CIGS Solar Modules // Energy Proc. 2012. Vol. 15. P. 275–282.
4. Grima Gallardo P. Order-Disorder Phase Transitions in D^{II}_{2x}(A^IB^{III})_{1-x}C^{VI}₂ Alloy Systems // Phys. Stat. Sol. A. 1992. Vol. 134. P. 119–125.
5. Wagner G., Fleischer F., Schorr S. Extension of the Two-Phase Field in the System 2(ZnS)_x(CuInS₂)_{1-x} and Structural Relationship Between the Tetragonal and Cubic Phase // J. Cryst. Growth. 2005. Vol. 283. P. 356–366.
6. Wagner G., Lehmann S., Schorr S., Spemann D., Doering Th. The Two-Phase Region in 2(ZnSe)_x(CuInSe₂)_{1-x} Alloys and Structural Relation Between the Tetragonal and Cubic Phases // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. P. 3631–3638.
7. Bodnar' I.V., Chibusova L.V. Phase Diagram of the CuInSe₂–2ZnSe System // Rus. J. Inorg. Chem. 1998. Vol. 43. P. 1783–1785.
8. Parasyuk O.V., Voronyuk S.V., Gulay L.D., Davidyuk G.Ye., Halka V.O. Phase Diagram of the CuInS₂–ZnS System and Some Physical Properties of Solid Solutions Phases // J. Alloys Compd. 2003. Vol. 348. P. 57–64.
9. Schorr S., Tovar M., Sheptyakov D., Keller L., Geandier G. Crystal Structure and Cation Distribution in the Solid Solution Series 2(ZnX)–CuInX₂ (X = S, Se, Te) // J. Phys. Chem. Solids. 2005. Vol. 66. P. 1961–1965.
10. Schorr S., Tovar M., Stüßer N., Bente K. Investigation of Structural Anomaly and Metal Ordering in the Solid Solution 2ZnS–CuInS₂ by Neutron Diffraction // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 350. P. E411–E414.
11. Olekseyuk I.D., Davidyuk H.Ye., Parasyuk O.V., Voronyuk S.V., Halka V.O., Oksyuta V.A. Phase Diagram and Electric Transport Properties of the Samples of the Quasi-Binary System CuInS₂–CdS // J. Alloys Compd. 2000. Vol. 309. P. 39–44.
12. Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V., Dzham O.A., Piskach L.V. The Reciprocal CuInS₂ + 2CdSe, CuInSe₂ + 2CdS System. Part I. The Quasi-Binary CuInSe₂–CdSe System: Phase Diagram and Crystal Structure of Solid Solutions // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179. P. 315–322.
13. Halka V.O. Phase Equilibria in the A^I₂X–B^{II}X–C^{III}₂X₃ Quasiternary Systems (A^I–Cu, Ag; B^{II}–Zn, Cd, Hg; C^{III}–Ga, In; X–S, Se, Te) : doctoral thesis. L'viv, 2001.
14. Olekseyuk I.D., Halka V.O., Parasyuk O.V., Voronyuk S.V. Phase Equilibria in the AgGaS₂–ZnS and AgInS₂–ZnS Systems // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 325. P. 204–209.
15. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV}B^{VI}. М. : Наука, 1975. 195 с.
16. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Ge, Sn, Pb). М. : Наука, 1991. 368 с.
17. Mikkelsen J.C. Ag₂Se–Ga₂Se₃ Pseudobinary Phase Diagram // Mater. Res. Bull. 1977. Vol. 12. P. 497–502.
18. Bodnar' I.V., Orlova N.S. X-ray Evidence of Thermal-Expansion Anisotropy in AgGaSe₂ at 80–650 K) // Izv. Acad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1987. Vol. 23. P. 758–761.
19. Deloume J.-P., Faure R. Un nouveau materiau, Ag₉GaSe₆: Etude structurale de la phase a // J. Solid State Chem. 1981. Vol. 36 (1). P. 112–117.
20. Olekseyuk I.D., Gulay L.D., Parasyuk O.V., Husak O.A., Kadykalo E.M. Phase Diagram of the AgGaSe₂–CdSe and Crystal Structure of the AgCd₂GaSe₄ Compound // J. Alloys Compd. 2002. Vol. 343. P. 125–131.

Информация об авторе:

Мамедов Шарафат Гаджиага оглы, доктор PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева Национальной АН Азербайджана (Баку, Азербайджан). E-mail: azxim@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2020, 18, 27–34. DOI: 10.17223/24135542/18/3

Sh.H. Mammadov

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry M. Nagiyev National Academy of Sciences
(Baku, Azerbaijan)*

Quasibinary section of $\text{AgGaSe}_2\text{--PbS}$

In recent years, researchers in optoelectronics have been interested in investigating the compound $A^I B^{III} C^{VI}_2$ ($A^I\text{--Cu, Ag}$; $B^{III}\text{--Ga, In}$; $C^{VI}\text{--S, Se}$) with a chalcopyrite structure and the solid solutions. This attention is mainly due to the promising use of copper and silver-containing representatives of these compounds (CuInS_2 , CuInSe_2) with p-type conductivity as an absorbing layer of thin-film solar cells. The ligatures (AgGaSe_2 , PbSe) were synthesized in evacuated quartz ampoules from elements taken in appropriate ratios at 1150 and 1370 K for 3 h, followed by air cooling. Pb, Ag, Ga, and Se of high purity with a basic substance content of at least 99.999% were used as starting materials. The samples were annealed at 600 K for 300–350 h. Samples of the $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ section were synthesized at 1150–1370 K. The samples obtained were annealed at 600 K for 350 h. The XRD, DTA, and metallographic analysis, micro-hardness and density measurements were used to study phase equilibria in the $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ section of the $\text{Ag}_2\text{Se--Ga}_2\text{Se}_3\text{--PbSe}$ quasi-ternary system. The T-x phase diagram of the system was constructed, and the presence of a quaternary compound of the composition $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$, formed at 1110 K by the peritectic reaction, was established. The conditions of formation were determined, and the physicochemical properties of the $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ compound were studied. It was found that the $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ compound crystallized in the orthorhombic system with the crystal lattice parameters $a = 8.5201$, $b = 7.2311$, $c = 6.9203$ Å, Sp.gr. $\text{Pmn}2_1$. It was shown that the solubility based on AgGaSe_2 at room temperature reached 12 mol.% (β -phase), and on the basis of PbSe , 8 mol.% AgGaSe_2 .

Keywords: $\text{AgGaSe}_2\text{--PbSe}$ system, peritectic, $\text{AgPb}_2\text{GaSe}_4$ compound, eutectic, solid solution.

References

1. Jager-Waldau, A. Progress in Chalcopyrite Compound Semiconductor Research for Photovoltaic Applications and Transfer of Results into Actual Solar Cell Production. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2011, 95, 1509–1517.
2. Uhl, A. R.; Koller, M.; Wallerand, A. S.; Fella, C. M.; Kranz, L.; Hagendorfer, H.; Romanjuk, Y. E.; Tiwari, A. N.; Yoon, S.; Weidenkaff, A.; Friedlmeier, T. M.; Ahlswede, E. D.; Van Genechten; Stassin, F. Cu(In, Ga)Se_2 Absorbers from Stacked Nanoparticle Precursor Layers. *Thin Solid Films*. 2013, 535, 138–142.
3. Karg, F. High Efficiency CIGS Solar Modules. *Energy Proc.* 2012, 15, 275–282.
4. Grima Gallardo, P. Order-Disorder Phase Transitions in $\text{D}^{II}_{2x}(\text{A}^I\text{B}^{III})_{1-x}\text{C}^{VI}_2$ Alloy Systems. *Phys. Stat. Sol. A*. 1992, 134, 119.

5. Wagner, G.; Fleischer, F.; Schorr, S. Extension of the Two-Phase Field in the System $2(\text{ZnS})_x(\text{CuInS}_2)_{1-x}$ and Structural Relationship Between the Tetragonal and Cubic Phase. *J. Cryst. Growth*. 2005, 283, 356–366.
6. Wagner, G.; Lehmann, S.; Schorr, S.; Spemann, D.; Doering, Th. The Two-Phase Region in $2(\text{ZnSe})_x(\text{CuInSe}_2)_{1-x}$ Alloys and Structural Relation Between the Tetragonal and Cubic Phases. *J. Solid State Chem.* 2005, 178, 3631–3638.
7. Bodnar', I. V.; Chibusova, L. V. Phase Diagram of the CuInSe_2 - 2ZnSe System. *Rus. J. Inorg. Chem.* 1998, 43, 1783–1785.
8. Parasyuk, O. V.; Voronyuk, S. V.; Gulay, L. D.; Davidyuk, G. Ye.; Halka, V. O. Phase Diagram of the CuInS_2 - ZnS System and Some Physical Properties of Solid Solutions Phases. *J. Alloys Compd.* 2003, 348, 57–64.
9. Schorr, S.; Tovar, M.; Sheptyakov, D.; Keller, L.; Geandier, G. Crystal Structure and Cation Distribution in the Solid Solution Series $2(\text{ZnX})$ - CuInX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). *J. Phys. Chem. Solids*. 2005, 66, 1961–1965.
10. Schorr, S.; Tovar, M.; Stüßer, N.; Bente, K. Investigation of Structural Anomaly and Metal Ordering in the Solid Solution 2ZnS - CuInS_2 by Neutron Diffraction. *Phys. Rev. B*. 2004, 350, E411–E414.
11. Olekseyuk, I. D.; Davidyuk, H. Ye.; Parasyuk, O. V.; Voronyuk, S. V.; Halka, V. O.; Oksyuta, V. A. Phase Diagram and Electric Transport Properties of the Samples of the Quasi-Binary System CuInS_2 - CdS . *J. Alloys Compd.* 2000, 309, 39–44.
12. Olekseyuk, I. D.; Parasyuk, O. V.; Dzham, O. A.; Piskach, L. V. The Reciprocal $\text{CuInS}_2 + 2\text{CdSe}$, $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdS}$ System. Part I. The Quasi-Binary CuInSe_2 - CdSe System: Phase Diagram and Crystal Structure of Solid Solutions. *J. Solid State Chem.* 2006, 179, 315–322.
13. Halka, V. O. Phase Equilibria in the $\text{A}^{\text{I}}\text{X}-\text{B}^{\text{II}}\text{X}-\text{C}^{\text{III}}\text{X}_2\text{X}_3$ Quasiternary Systems ($\text{A}^{\text{I}}-\text{Cu}, \text{Ag}; \text{B}^{\text{II}}-\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}; \text{C}^{\text{III}}-\text{Ga}, \text{In}; \text{X}-\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Doctoral thesis, L'viv National University, L'viv, 2001, in Ukrainian.
14. Olekseyuk, I. D.; Halka, V. O.; Parasyuk, O. V.; Voronyuk, S. V. Phase Equilibria in the AgGaS_2 - ZnS and AgInS_2 - ZnS Systems. *J. Alloys Compd.* 2001, 325, 204–209.
15. Abrikosov, N. Kh.; Shelimova, L. E. Semiconductor materials based on $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ compounds. Moscow: Nauka, 1975; 195 p.
16. Shelimova, L. E.; Tomashik, V. N.; Grytsiv, V. I. Phase diagrams in semiconductor materials science (systems based on Ge, 5p, Pb chalcogenides). Moscow: Nauka, 1991; 368 p.
17. Mikkelsen, J. C. Ag_2Se - Ga_2Se_3 Pseudobinary Phase Diagram. *Mater. Res. Bull.* 1977, 12, 497–502.
18. Bodnar', I. V.; Orlova, N. S. X-ray Evidence of Thermal-Expansion Anisotropy in AgGaSe_2 at 80–650 K. *Izv. Acad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1987, 23, 758–761, in Russian.
19. Deloume, J.-P.; Faure, R. Un nouveau materiau, Ag_9GaSe_6 : Etude structurale de la phase a (A New Material, Ag_9GaSe_6 : Structural Study of Phase a). *J. Solid State Chem.* 1981, 36 (1), 112–117, in French.
20. Olekseyuk, I. D.; Gulay, L. D.; Parasyuk, O. V.; Husak, O. A.; Kadykalo, E. M. Phase Diagram of the AgGaSe_2 - CdSe and Crystal Structure of the $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ Compound. *J. Alloys Compd.* 2002, 343, 125–131.

Information about the author:

Mammadov Sharafat Gadzhiaga, PhD in Chemistry, Associate Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry Academician M.F. Nagiyev National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan). E-mail: azxim@mail.ru