

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.3005

# Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> 晶体的化学气相输运生长及光学性能

姬磊磊<sup>1,2</sup>, 朱梦琴<sup>1,2</sup>, 李芳沛<sup>1,2</sup>, 介万奇<sup>1,2</sup>

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室 陕西 西安 710072 ; 2. 西北工业大学 材料学院 陕西 西安 710072)

**摘要:**三元硫属化合物 Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> 晶体因具有优异的光电性能,在光电领域受到广泛关注。然而,由于 P 元素易燃易爆等特点导致其难以合成。本文通过高温固相法合成了纯 Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> 多晶,并基于多晶粉体以 NH<sub>4</sub>Cl 为传输剂通过化学气相输运生长法成功生长出单晶。所得到的 Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> 晶体呈平行四面体,暴露的晶面为(011)面,晶面间夹角为 62°和 118°。X 射线衍射分析证明其晶体结构为单斜晶系,空间群为 P21/n(No.14),晶胞参数分别为  $a=6.897 \text{ \AA}$ ,  $b=7.642 \text{ \AA}$ ,  $c=9.696 \text{ \AA}$ ,  $\beta=91.5^\circ$ 。此外,晶体的红外透射率在 1 000~4 000 cm<sup>-1</sup> 范围内为 50%,UV-Vis-IR 透过谱拟合禁带宽度为 1.89 eV。

**关键词:** Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>; 化学气相传输; 透过率; 光学性能

中图分类号: O78

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2023)01-0038-05

## Chemical Vapor Transport Synthesis of Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> Crystals and their Optical Properties

JI Leilei<sup>1,2</sup>, ZHU Mengqin<sup>1,2</sup>, LI Fangpei<sup>1,2</sup>, JIE Wanqi<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Ternary metal phosphorus trichalcogenide Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> crystals have attracted wide attention because of their potential applications in optoelectronics. However, it is difficult to synthesize due to containing P, which has characteristics of flammability and explosive property. Here, we grew pure Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> single crystals by the chemical vapor transport (CVT) method using NH<sub>4</sub>Cl as a transport agent from solid state synthesized polycrystals. The as-grown tetrahedron crystal exposes the (011) crystallographic plane with angles of 62° and 118°. The experimental XRD pattern reveals that the single crystal crystallizes in a monoclinic structure with the P21/n space group with lattice parameters of  $a=6.897 \text{ \AA}$ ,  $b=7.642 \text{ \AA}$ ,  $c=9.696 \text{ \AA}$  and  $\beta=91.5^\circ$ . In addition, the infrared transmittance of the crystal is 50% in the range of 1 000~4 000 cm<sup>-1</sup>, and the band gap is 1.89 eV, as determined by the UV-Vis-IR transmission spectrum.

**Key words:** Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>; chemical vapor transport; transmittance; optical properties

由于具有化学成分多样性和结构的多样性,通式为 M<sup>II</sup>PQ<sub>3</sub> 和 M<sup>I</sup><sub>1/2</sub>M<sup>III</sup><sub>1/2</sub>PQ<sub>3</sub> (M<sup>II</sup>=Mn、Fe、Ni、Zn、Cd、Mg; M<sup>I</sup>=Cu、Ag; M<sup>III</sup>=Cr、V、Al、Ga、In、Bi; Q=S 和 Se)含 P 三元硫属化合物,在光电子学、光催化、自旋电子学和辐射探测等领域具有潜在应用前景<sup>[1-4]</sup>。例如,二维层状 MnPSe<sub>3</sub> 薄片对紫外光表现出优异的光响应,响应度高达 22.7 AW<sup>-1</sup>,检测率为 2.4×10<sup>11</sup> Jones,是未来紫外光电探测的有力候选者<sup>[5]</sup>;MnPS<sub>3</sub> 和 FePS<sub>3</sub> 分别具有各向异性 Heisenberg 模式和 Ising

模式的二维磁性特性;NiPS<sub>3</sub> 具有多种有趣的物理性能,如声子-磁振子耦合和自旋相关光子发射<sup>[6]</sup>;CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 是一种具有光学二次谐波产生的二维铁电材料<sup>[7-8]</sup>。

Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> 作为含 P 三元硫属化合物的一元,其晶体同样具有多种优异的理化性质,如其具有宽温域(100~550 K)温度无关热膨胀系数<sup>[9]</sup>,高热导率(0.90±0.05) W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup><sup>[10]</sup>,合适的禁带宽度  $E_g=1.88 \text{ eV}$ <sup>[11]</sup>,高电阻率 10<sup>10</sup>~10<sup>11</sup> Ω·cm 和优异的声光品质因素

收稿日期: 2023-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(U2032170, 62104194); 凝固技术国家重点实验室自主研究课题(2022-TS-07)

作者简介: 姬磊磊, 1989 年生, 博士. 研究方向: 晶体生长与半导体器件. 电话: 15991783961, Email: jileilei4293@mail.nwpu.edu.cn

通讯作者: 介万奇, 1959 年生, 博士, 教授. 研究方向: 凝固原理与铸造技术. Email: jwq@nwpu.edu.cn

引用格式: 姬磊磊, 朱梦琴, 李芳沛, 等. Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> 晶体的化学气相输运生长及光学性能[J]. 铸造技术, 2023, 44(1): 38-42.

Ji L L, Zhu M Q, Li F P, et al. Chemical vapor transport synthesis of Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> crystals and their optical properties[J]. Foundry Technology, 2023, 44(1): 38-42.

$4.635 \times 10^{-12} \text{ p}^2 \text{ s}^3 / \text{kg}^{[10]}$ , 在光电子领域有良好的应用前景。另一方面, 构成  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  原料储量丰富且价格便宜, 相图简单, 熔点较低, 理论上易生长高质量晶体。这些特性使其在光电子学领域得到了广泛关注。

自 20 世纪 70 年代起便有学者采用气相传输( $\text{I}_2$  为运输剂) 的方法制备  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  晶体并研究其基本物理性质<sup>[10,12-15]</sup>。乌克兰的学者通过实验测定了晶体的声波速度, 获得了完整的弹性刚度和弹性柔度系数矩阵, 并分析了声波速度的各向异性, 确定了最慢声波的传播和极化的空间方向<sup>[16]</sup>。Wang 等<sup>[11,17]</sup> 采用布里奇曼法制备了  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  晶体并进行了 X 射线和  $\gamma$  射线的响应研究, 但由于晶体生长时化学计量比的偏离及 O 杂质引入的缺陷能级会俘获探测过程中的载流子, 从而降低信号收集效率。Xu 等<sup>[18]</sup> 研究了化学计量比与晶体缺陷的关系, 发现相较于 Pb 过量, Se 过量会引入更多的浅能级缺陷, 恶化晶体的光电性能。这些研究表明, 制备高质量, 低缺陷浓度的晶体对  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  在光电子学方面的应用尤为重要。本文采用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  为运输剂, 成功制备  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  单晶体, 并研究了其生长动力学及光学性能。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ 多晶料的合成

因为 Pb 与 P 及 Se 的蒸气压差异大, 直接通过单质元素蒸发进行气相生长难以控制各组分原子以  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  化学计量比沉积生长, 所以先用高温固相法合成多晶原料。根据文献报道, 间隙原子 O 会在晶体中引入深能级缺陷, 因此在装料前应将坩埚进行充分清洗和烘干, 去除坩埚壁的有机物等杂

质。高纯单质 Pb(颗粒状, 99.999%)、Pred(层片状, 99.999%)、Se(颗粒状, 99.999 9%) 从阿拉丁试剂有限公司购买。按化学计量比 Pb:P:Se=2:2:6 称量共 5 g 后, 装入预先处理的石英坩埚, 并抽真空至  $10^{-5} \text{ Pa}$ , 进行封装。合成在双温区水平炉中进行, 合成温场如图 1(a) 所示。由于 P 和 Se 在高温下的蒸气压比较大, 因此先以较快的升温速率加热到 Se 的熔点  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  并保温 12 h, 使 Se 充分融化并与 P 和 Pb 生成蒸气压较小的二元化合物, 再以  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$  的升温速率加热到  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  并保温 48 h, 使原料充分反应生成  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , 随后在  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  保温 12 h 进行均匀化退火, 保温结束后断电炉冷。

### 1.2 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ 晶体的 CVT 生长

将所得纯相多晶  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  与运输剂  $\text{NH}_4\text{Cl}$  装入内径为 10 mm 的石英坩埚中, 随后在  $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  下密封。然后, 将安瓿放入双温区水平炉中, 通过化学气相传输法进行晶体生长。在晶体生长之前, 将生长区温度设置为  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , 比源区温度高  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 用于反向运输 6 h 以消除装料过程中附着在坩埚壁上的残留物。然后, 将源区的温度调整至  $795 \text{ }^\circ\text{C}$ , 以获得  $1.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$  的温度梯度, 进行晶体生长 120 h。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 多晶料合成及晶体生长结果

采用双温区水平炉进行合料, 炉膛内温度分布曲线如图 1(a) 所示。可以看出, 双温区水平炉在坩埚放置区的最大温差不超过  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ , 温度分布均匀, 能够减弱由于温度梯度导致的成分偏析。由图 1(b) 可以看出, 双温区水平炉合成的多晶锭整体颜色均匀, 结

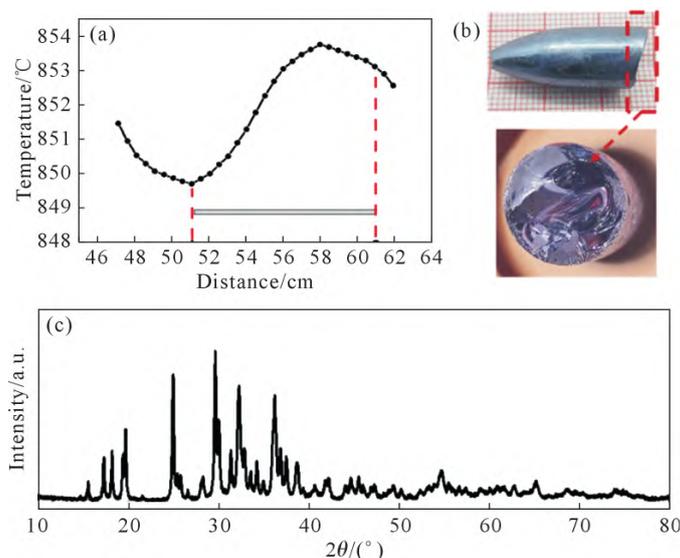


图 1 多晶  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  的合成: (a) 双温区水平炉合料温场, (b) 双温区水平炉合成结果, (c) 多晶  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  的 XRD 图谱  
Fig.1 Synthesis of polycrystalline  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ : (a) the temperature distribution of the horizontal double zone furnace, (b) the polycrystalline  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  synthesized in the horizontal double zone furnace, (c) the powder XRD pattern of polycrystalline  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ .

晶度好,晶锭尾部截面呈暗红色结晶状。多次实验发现直接用石英坩埚合料,合成的晶锭与石英坩埚内壁紧密黏结,难以取出。这是由于原料中 Pb 表面有氧化层,在合料过程中 Pb 与 O 会生成 Pb-O 玻璃与石英内壁黏结<sup>[17]</sup>。因此,在石英坩埚内壁镀一层碳膜以避免原料与石英坩埚内壁直接接触造成黏结,顺利取出完整的多晶锭。如图 1(c)所示,多晶料的粉末 XRD 图谱显示合成的多晶料为单相,且结构与 Hoseop 的报道一致<sup>[19]</sup>,均为单斜晶系,空间群为  $P21/n$  (No.14),晶胞参数为: $a=6.897 \text{ \AA}, b=7.642 \text{ \AA}, c=9.696 \text{ \AA}, \beta=91.5^\circ$ 。

基于上述合成的多晶粉体通过  $\text{NH}_4\text{Cl}$  输运法得到的典型  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  晶体如图 2(a) 所示,多为由 6 个平行四边形限定的板条状平行六面体。根据面角守恒定律,同种晶体对应晶面的夹角始终不变,所以宏观单晶的形状一定程度上也能反映出晶体结构特征。图 2 (b) 的 XRD 图谱显示其最大晶面为 (001)面,根据面角守恒定律易标定出另一个晶面为 (10 $\bar{1}$ )。注意到 XRD 谱图中 29.8°、45.3°、61.7°位置的衍射峰劈裂现象是由于测试样品的晶面中心位置存在生长台阶,台阶处的某些晶面偏离原生面,而测试设备 X 射线束斑直径约为 200  $\mu\text{m}$ ,会同时覆盖晶面的光滑区域和台阶区域而导致。

我们进一步采用搭载于透射电镜上的 X 射线能谱分析了晶体的成分,结果如图 3 所示。面扫描

显示  $\text{NH}_4\text{Cl}$  输运生长得到的晶体成分分布比较均匀,但进一步的点扫描显示整体 Se 含量偏高,P 含量偏低。通常情况下,成分偏离是由于若干组分之间蒸气压差异大且一致升华范围小所诱导的<sup>[1]</sup>。对于  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  而言,Pb 与 P 和 Se 之间的蒸气压差异是导致富 Se 贫 P 现象的主要原因。

### 2.2 晶体生长机理

晶体气相生长的机理可以分为 2 大类:二维台阶形核生长和缺陷生长<sup>[20]</sup>,其中晶体的光滑面以二维形核方式生长,由于原子每铺满一层后都需要克服势垒才能继续新的一层生长,所以二维形核生长通常要求系统内饱和度足够高,而且垂直于层间方向的生长缓慢。缺陷机制则是考虑晶体生长过程中刃位错、螺位错、混合位错、层错、孪晶等缺陷的引入使晶体不再以二维形核逐层堆叠的方式生长。缺陷的引入降低了生长势垒,对体系的饱和度要求降低,使生长速度更快。实际生长过程中,受环境的影响,体系内部变化复杂,所以通常会包含多种生长机制。

分析  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  晶体的形貌,其生长过程中二维台阶形核生长和缺陷生长机制均存在。由于缺陷主导载流子输运,对晶体的光电性能影响较大,本文主要聚焦于其缺陷生长机制。图 4(a)展示了实验中非常明显的 2 种缺陷生长机制,晶体最初以二维台阶生长出界面光滑的多面体(实验中观察到多为六棱柱),生长过程中某些晶面产生螺位错,晶体会沿着

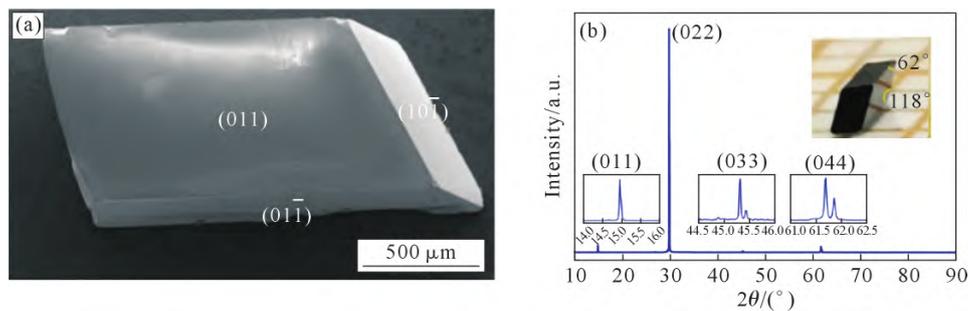


图 2 单晶体生长结果:(a)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  输运生长的板条状晶体的晶面标定,(b) 板条状晶体最大晶面 XRD 图谱  
Fig.2 The result of single crystal growth: (a) (011) and (10 $\bar{1}$ ) facets of the crystals identified by XRD, (b) the XRD patterns of the largest face

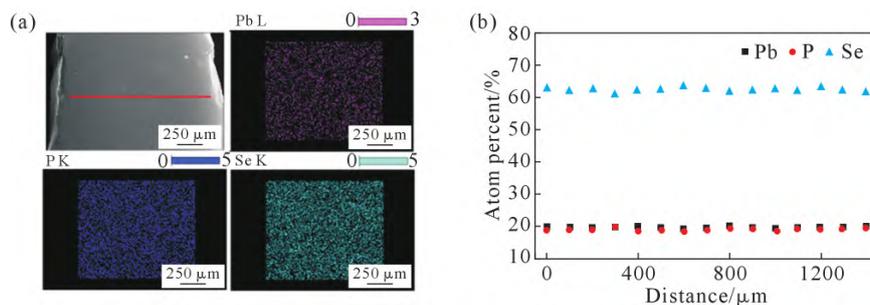
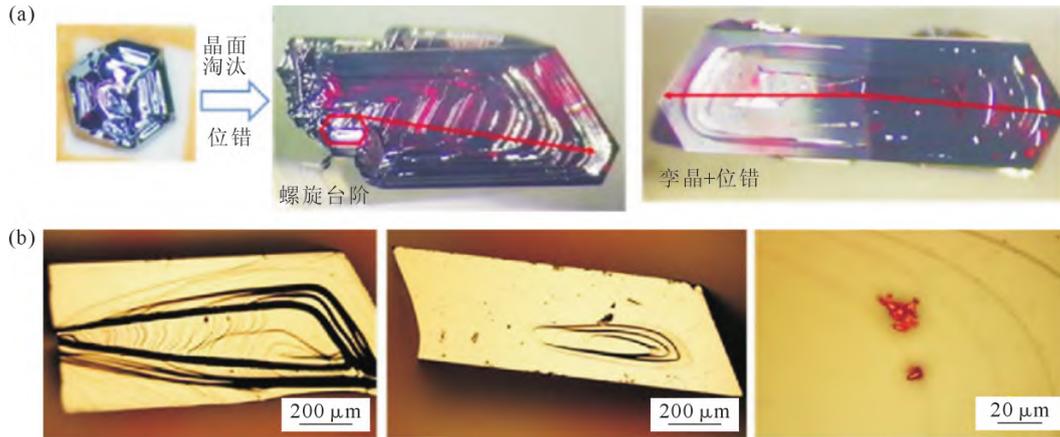


图 3 晶体的成分测试:(a)  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  单晶体的选区面扫成分分布,(b) 晶体成分的线扫描(红线)  
Fig.3 Characterization of crystal composition: (a) the element distribution of the selected area on the  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  single crystal, (b) the components of selected points on single crystals along the red line

图4  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  晶体不同生长机理下的形态:(a) 螺旋位错生长机制,(b) 台阶生长机制Fig.4 The morphologies of  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  crystals with different growth mechanisms: (a) growth mechanism of screw dislocation, (b) step growth mechanism

位错制造的台阶螺旋堆叠,而光滑面的生长受到抑制或者停止生长,最终呈现出的晶体由底部梯度上升台阶包裹底部六棱柱构成板条状。此外,还观察到孪晶与螺位错协同作用生长的晶体,沿孪晶面两侧分别产生螺位错以螺旋台阶生长,有趣的是,螺位错产生后,孪晶面没有消失,而是随着晶体生长在每一对应高度继续出现。通常,原子优先在凹角处沉积,螺旋位错产生的台阶凹陷也会随着生长进行逐步被填满,但在生长过程中,台阶处由于杂质吸附会生成小晶核,如图4(b)所示,台阶扩展受阻再次产生的新台阶优先得到原子填充,先前生长的台阶没有得到有效填充,导致最终生长出的晶体表面存在大量宏观生长台阶。

### 2.3 光学性能研究

红外透过光谱可以在一定程度上反应晶体的缺陷密度,定性分析晶体的均匀性和结晶质量。图5(a)为晶体的红外透过光谱,气相法生长的晶体在  $1\ 000\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$  透过光谱比较平直,平均透过率为50%,表明晶体具有较好的结晶质量。研究表明,垂直布里奇曼法生长的晶体内部包裹着错综复杂的第二相  $\text{PbSe}^{[17]}$ 。根据文献报道  $\text{PbSe}$  室温下的禁带宽度为  $0.27\ \text{eV}$ ,对应光的波数为  $2\ 117\ \text{cm}^{-1}$ ,大于

该波数的光将被其吸收,然而气相法生长的晶体红外透过谱平稳,并未在高波数区域观察到强吸收,进一步表明晶体的结晶质量较好。通常,晶体在UV-Vis-NIR波段的收吸主要是由电子在能级之间的跃迁所致<sup>[21-22]</sup>。对于半导体而言,不同材料对应不同的吸收边。 $\text{Tauc}^{[23]}$ 根据布洛赫波函数及相关经典物理理论推导出直接带隙半导体和间接带隙半导体禁带宽度计算公式:

$$(h\nu\alpha)^{\frac{1}{m}} = B(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中,  $h\nu$  为光子能量;  $\alpha$  为材料的吸收系数;  $B$  为材料相关的常数,是有关半导体材料折射率的函数;  $E_g$  为半导体禁带宽度;  $m$  是表征半导体的跃迁机制指数,对于直接带隙的  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  而言,其取值为2。图5(b)是晶体的UV-Vis-IR吸收图谱,拟合得到禁带宽度为  $1.89\ \text{eV}$ 。

## 3 结论

(1)  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  晶体气相传输生长是由二维形核生长机制与位错、孪晶等缺陷生长机制协同作用,生长态晶体形貌呈长短不一的平行六面体,4个侧面均由夹角为  $62^\circ$  和  $118^\circ$  的平行四边形构成,显露晶面

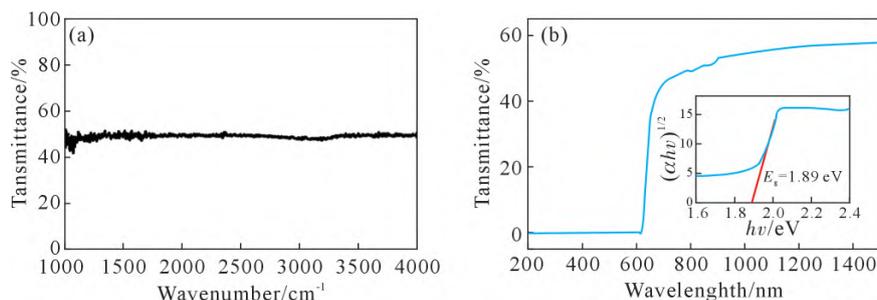


图5 光学性能测试:(a)  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  晶体的红外透过光谱,(b)  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  晶体的UV-Vis-IR透过光谱及拟合的光学带隙  
Fig.5 Characterization of optical properties: (a) the infrared transmission spectrum of the  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  crystal, (b) the UV-Vis-IR transmission spectra and fitting band gap of the  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  crystal

为(011)晶面。

(2)XRD 图谱测试结果表明,生长态  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  晶体结构为单斜晶系,空间群为  $P21/n$ ,晶胞参数为: $a=6.897 \text{ \AA}$ , $b=7.642 \text{ \AA}$ , $c=9.696 \text{ \AA}$ , $\beta=91.5^\circ$ 。

(3)晶体在  $1\ 000\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$  范围的红外透过光谱比较平直,平均透过率为 50%,表明晶体具有较好的结晶质量,同时 UV-Vis-IR 透过谱拟合禁带宽度为 1.89 eV。

#### 参考文献:

- [1] LIU D W, LUO B L, ZHANG C H, et al. The mechanical, electronic and optical properties of  $\text{BiPX}_4(\text{X}=\text{S}, \text{Se})$ : A theoretical study[J]. Materials Today Communications, 2021, 26:102602.
- [2] CHEN Z X, LIU W L, GUO S P. A review of structures and physical properties of rare earth chalcophosphates [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 474: 214870.
- [3] TIWARI D, ALIBHAI D, CHERNS D, et al. Crystal and electronic structure of bismuth thiophosphate,  $\text{BiPS}_4$ : An earth-abundant solar absorber[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(3): 1235-1242.
- [4] CHICA D G, HE Y H, MCCALL K M, et al. Direct thermal neutron detection by the 2D semiconductor  ${}^6\text{LiInP}_2\text{Se}_6$ [J]. Nature, 2020, 577: 346-349.
- [5] LIU G H, SU J W, FENG X, et al. Synthesis of 2D ternary layered manganese phosphorous trichalcogenides towards ultraviolet photodetection[J]. Science China Materials, 2021, 64: 2251-2260.
- [6] TAN Q S, LUO W J, LI T S, et al. Charge-transfer-enhanced d-d emission in antiferromagnetic  $\text{NiPS}_3$ [J]. Applied Physics Reviews, 2022, 9(4): 041406.
- [7] MISURYAEV T V, MURZINA T V, AKTSIPETROV O A, et al. Second harmonic generation in the lamellar ferroelectric  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [J]. Solid State Communications, 2000, 115(11): 605-608.
- [8] SIMON A, RAVEZ J, MAISONNEUVE V, et al. Paraelectric-ferroelectric transition in the lamellar thiophosphate  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [J]. Chemistry of Materials, 1994, 6(9): 1575-1580.
- [9] MYS O, GIRNYK I, GRABAR A, et al. Thermal expansion of  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  crystals[J]. Ukrainian Journal of Physical Optics, 2013, 14(4): 219.
- [10] MYS O, MARTYNYUK-LOTOTSKA I, KOSTRUBA A M, et al. On the acoustooptic efficiency of  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  crystals, Acoustic and thermal studies[J]. Ukrainian Journal of Physical Optics, 2012, 13(4): 177-182.
- [11] WANG P L, LIU Z F, CHEN P, et al. Hard radiation detection from the selenophosphate  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(30): 4874-4881.
- [12] CARPENTIER C D, NITSCHKE R. Vapour growth and crystal data of the thio (seleno)-hypodiphosphates  $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  and their mixed crystals[J]. Materials Research Bulletin, 1974, 9(4): 401-410.
- [13] BECKER R, BROCKNER W, SCHÄFER H. Kristallstruktur und Schwingungsspektren des di-blei-hexaselenohypodiphosphates  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [J]. Zeitschrift für Naturforschung A, 1983, 38(8): 874-879.
- [14] MORIYA K, YAMADA T, SAKAI K, et al. Ferroelectric phase transitions in  $\text{Pb}_{2x}\text{Sn}_{2(1-x)}\text{P}_2\text{Se}_6$  system[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002, 70: 321-328.
- [15] MORIYA K, YAMADA T, BALUJA S, et al. Low-temperature thermal properties of  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  and  $\text{Pb}_{124}\text{Sn}_{0576}\text{P}_2\text{Se}_6$ [J]. Thermochimica Acta, 2003, 403(2): 153-160.
- [16] MARTYNYUK-LOTOTSKA I, MYS O, ZHPEKA B, et al. Acoustic and elastic anisotropy of acousto-optic  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  crystals[J]. Applied Optics, 2014, 53(10): B103-B109.
- [17] WANG P L, KOSTINA S S, MENG F, et al. Refined synthesis and crystal growth of  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  for hard radiation detectors[J]. Crystal Growth & Design, 2016, 16(9): 5100-5109.
- [18] XU Y D, FU X, ZHENG H, et al. Role of stoichiometry in the growth of large  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  crystals for nuclear radiation detection[J]. ACS Photonics, 2018, 5(2): 566-573.
- [19] YUN H, IBERS J A. Structure of  $\text{PbPS}_3$ [J]. Acta Crystallographica, 1987, 43: 2002-2004.
- [20] 王继阳. 晶体生长的缺陷机制[J]. 物理, 2001, 30(6): 332-339. WANG J Y. Defect mechanism of crystal growth [J]. Physics, 2001, 30(6): 332-339.
- [21] YELISSEYEV A P, MOLOKKEEV M S, JIANG X X, et al. Structure and optical properties of the  $\text{Li}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$  crystal[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(30): 17413-17422.
- [22] LI Y Y, LIU P F, WU L M.  $\text{Ba}_6\text{Zn}_7\text{Ga}_2\text{S}_{16}$ : A wide band gap sulfide with phase-matchable infrared NLO properties [J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(12): 5259-5266.
- [23] TANDON S P, GUPTA J P. Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique[J]. Physica Status Solidi (b), 1970, 38(1): 363-367.