

# 四元非线性光学晶体 $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ 热输运性质的第一性原理研究

梁国俊<sup>1</sup>, 李妍璐<sup>1\*</sup>, 魏磊<sup>2</sup>, 程秀凤<sup>1</sup>, 赵显<sup>3\*\*</sup>

<sup>1</sup> 山东大学晶体材料研究所, 晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100;

<sup>2</sup> 齐鲁工业大学(山东省科学院)新材料研究所, 山东 济南 250014;

<sup>3</sup> 山东大学光学高等研究中心, 山东 青岛 266237

**摘要** 四元锂-硫化合物具有较高的非线性光学(NLO)系数以及较宽的带隙, 是一种具有较高应用潜力的非线性光学晶体。较高的热导率是非线性光学晶体综合性能的重要保障, 可以保证非线性光学器件在实际应用中正常运行。然而, 由于目前合成的四元锂-硫化合物的晶体尺寸通常较小, 实验中难以测量其热导率, 因此, 采用第一性原理计算方法研究四元锂-硫化合物  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的热导率, 并通过与类似的三元硫化合物  $\text{LiGaS}_2$  进行对比, 探讨其晶格热导率的微观来源。研究发现,  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的晶格热导率较三元硫化合物  $\text{LiGaS}_2$  低, 一方面是因为引入的 Ba 与 S 生成较弱的离子键, 降低了声子群速度, 另一方面是因为 Ba 的引入导致声子的非简谐效应增强。

**关键词** 非线性光学; 光学晶体; 第一性原理; 晶格热导率; 声子群速度; 非简谐效应

中图分类号 O736

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1208003

## 1 引言

中远红外(3~5  $\mu\text{m}$ )激光在军事领域以及民用领域均扮演着重要的角色, 如红外制导<sup>[1]</sup>、红外对抗<sup>[2]</sup>、光通讯<sup>[3]</sup>、医药应用<sup>[4]</sup>, 以及环境监测<sup>[5]</sup>。为了获得大功率、波长连续可调、单色性好的中远红外激光, 需采用非线性频率转换技术, 这就需要利用红外非线性光学(NLO)晶体的周期极化相位匹配技术或者双折射相位匹配技术来实现激光的频率转换<sup>[6]</sup>。因此, 红外非线性光学晶体材料对于红外技术领域的发展起到不可或缺的作用。

近年来, 国内外研究者对于四元锂-硫化合物  $\text{Li}_2\text{XMS}_4$  (X 为 Ba、Mn、Cd; M 为 Ge、Sn) 进行了大量晶体生长以及光学性能的研究, 以促进其中远红外激光领域的应用。该类化合物的显著优点是, 其红外吸收边界可以达到 10  $\mu\text{m}$ , 在第一个大气透明窗口(3~5  $\mu\text{m}$ )中是高度透明的, 并且硫化物相对氧化物而言具有更强的极化性能, 有利于得到更

大的二阶非线性极化<sup>[7]</sup>。锂-硫化合物中的碱金属 Li 原子相对于目前商用的非线性光学晶体  $\text{AgGaS}_2$  中的 Ag, 缺少 d 电子, 有利于提高化合物的带隙, 从而提高晶体的激光损伤阈值(LIDT)<sup>[8]</sup>。同时, 具有四面体基元的四元红外非线性晶体具有优异的非线性特性, 如  $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$  的非线性光学系数达到 7.0 pm/V, 带隙  $E_g$  达到 3.42 eV;  $\text{Li}_2\text{MnGeS}_4$  的非线性光学系数为 7.5 pm/V, 带隙  $E_g$  达到 3.07 eV; 而  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  和  $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$  的非线性光学系数分别也达到了 9.38 pm/V 和 6.70 pm/V, 带隙分别为 3.07 eV 和 3.66 eV<sup>[9-11]</sup>。

除了非线性光学系数和带隙以外, 热导率也是评判非线性光学晶体综合性能优劣的重要参数。高的热导率能有效保障晶体的散热, 降低晶体的热损失, 从而提高非线性光学器件的使用寿命<sup>[12-13]</sup>。与此同时, 非线性光学晶体的热效应, 尤其是热透镜效应会显著降低光学器件的效率<sup>[14-16]</sup>。因此, 探究非线性光学晶体热导率的影响因素十分重要。虽然目

收稿日期: 2021-02-05; 修回日期: 2021-03-03; 录用日期: 2021-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(51902168)、山东省重点研发项目(2019JZZY010313)

\* E-mail: liyanlu@sdu.edu.cn; \*\* E-mail: xianzhao@sdu.edu.cn;

前已成功合成了多种四元锂-硫化合物, 但是单晶生长的种种困难, 导致晶体样品尺寸较小, 呈粉末或者小晶块状, 无法用于实验上测量热导率, 给该类晶体导热性能的评判带来困难, 而且引入的碱土金属或过渡金属对新型四元化合物热运输机制的影响鲜有报道。因此, 需要通过理论手段来预测新型四元化合物的热导率, 并研究该类四元化合物热运输的微观影响因素。

本研究选择具有较大非线性光学系数的四元锂-硫化合物  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  为研究对象, 基于第一性原理以及晶格动力学方法计算其晶格热导率, 并与三元硫化物  $\text{LiGaS}_2$  的热导率进行对比, 探讨其热运输机制。一方面, 通过计算它们的简谐声子性质, 如声子谱和声子群速度等, 并结合两者的电荷局域密度来说明两种化合物中原子成键强度对热导率的影响; 另一方面, 研究该化合物声子的非简谐性质, 如声子寿命、格林艾森参数和加权联合态密度 ( $w$ -JDOS) 等, 以探究两者热输运行行为的差异及其微观来源。

## 2 计算方法及模型

由晶格振动引起的晶格热导率是体系总热导率的主要组成部分, 为了获得  $\text{LiGaS}_2$  和  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的晶格热导率  $\kappa_L$ , 本研究对声子系统的线性玻尔兹曼方程 (LBTE) 进行求解, 并在求解方程中引入弛豫时间近似 (RTA)<sup>[17-19]</sup>, 即

$$\kappa_L = \frac{1}{V_0 n_p} \sum_{\lambda} C_{\lambda} \mathbf{v}_g \otimes \mathbf{v}_g \tau_{\lambda}^{\text{RTA}}, \quad (1)$$

式中:  $V_0$  和  $n_p$  分别为单胞的体积和数量;  $C_{\lambda}$  表示第  $\lambda$  支声子模的热容;  $\mathbf{v}_g$  为声子的群速度;  $\tau_{\lambda}^{\text{RTA}}$  则表示基于弛豫时间近似的第  $\lambda$  支声子模的声子寿命; 声子散射率  $\Gamma_{\lambda}$  是声子寿命的倒数, 表征固体材料中声子的非简谐效应。由 (1) 式可知, 固体中的声子非简谐效应, 也就是声子散射对固体的晶格热导率起着重要作用。当假设第  $\lambda$  支声子支与第  $\lambda'$  和  $\lambda''$  支声子支的声子散射平均到第  $\lambda'$  和  $\lambda''$  支声子支时,  $\Gamma_{\lambda}$  可以近似为  $\Gamma_{\lambda}^{\prime[20]}$

$$\Gamma_{\lambda}^{\prime}(\omega) = \frac{2\pi}{n_a^2 h^2} N_2(\mathbf{q}, \omega) \sum_{\lambda' \lambda''} |\phi_{\lambda \lambda' \lambda''}|^2, \quad (2)$$

$$N_2(\mathbf{q}, \omega) = N_2^{(1)}(\mathbf{q}, \omega) + N_2^{(2)}(\mathbf{q}, \omega), \quad (3)$$

$$N_2^{(1)}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{N_q} \sum_{\lambda' \lambda''} \Delta(-\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'') (n_{\lambda'} - n_{\lambda''}) \times [\delta(\omega_{\lambda} + \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}) - \delta(\omega_{\lambda} - \omega_{\lambda'} + \omega_{\lambda''})], \quad (4)$$

$$N_2^{(2)}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{n_q} \sum_{\lambda' \lambda''} \Delta(-\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'') \times (n_{\lambda'} + n_{\lambda''} + 1) \delta(\omega_{\lambda} - \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}), \quad (5)$$

式中:  $\phi_{\lambda \lambda' \lambda''}$  为第  $\lambda$  支以及第  $\lambda'$  和  $\lambda''$  支声子支之间的散射强度;  $n_a$  表示晶格中的原子数量;  $N_2^{(1)}(\mathbf{q}, \omega)$  和  $N_2^{(2)}(\mathbf{q}, \omega)$  分别表示声子散射时的碰撞和衰落过程, 可以用来衡量声子散射通道数;  $n_q$  为布里渊区中  $q$  点的数量;  $n_{\lambda}$  表示玻色-爱因斯坦分布;  $\Delta(-\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'')$  和  $\delta(\omega_{\lambda} - \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''})$  两函数分别表示声子散射时满足的动量守恒和能量守恒定律。由 (2) 式可知, 声子散射率与声子散射通道的数量和声子散射强度呈正相关<sup>[17]</sup>。

声子散射强度可以通过模式格林艾森参数 ( $\gamma_{q\lambda}$ ) 来衡量<sup>[21]</sup>, 即

$$\gamma_{q\lambda} = -\frac{1}{6\omega_{q\lambda}^2} \sum_{ijk} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}^{ijk} \frac{\mathbf{e}_{i\alpha}(\mathbf{q}', \lambda') \mathbf{e}_{j\beta}(\mathbf{q}, \lambda)}{\sqrt{M_i M_j}} \times (\mathbf{r}_{k\gamma} + \bar{\mathbf{r}}_{k\gamma}), \quad (6)$$

$$\bar{\mathbf{r}}_{i\alpha} = -\sum_{q\lambda} \frac{1}{\omega_{q\lambda}^2} \sum_{jk} \sum_{\beta\gamma} \Phi_{\beta\gamma}^{jk} \frac{\mathbf{e}_{i\alpha}(\mathbf{q}', \lambda') \mathbf{e}_{j\beta}(\mathbf{q}, \lambda)}{\sqrt{M_i M_j}} \mathbf{r}_{k\gamma}, \quad (7)$$

式中:  $\Phi_{\beta\gamma}^{jk}$  和  $\Phi_{\alpha\beta\gamma}^{ijk}$  分别表示二阶和三阶原子间力学常数 (IFCs), 其中上标  $i, j, k$  分别为原胞中的第  $i, j, k$  个原子, 而  $\alpha, \beta, \gamma$  则为笛卡儿坐标中的 3 个方向;  $M_i$  表示第  $i$  个原子的质量;  $\mathbf{r}_{i\alpha}$  和  $\bar{\mathbf{r}}_{i\alpha}$  分别表示第  $i$  个原子在  $\alpha$  方向上的位置矢量以及达到平衡时的位置矢量;  $\mathbf{e}_{i\alpha}(\mathbf{q}, \lambda)$  是第  $\lambda$  支声子模中的波矢为  $\mathbf{q}$  的声子的振动本征矢量。

为求解声子系统的玻尔兹曼方程以及计算声子的加权联合态密度和格林艾森参数, 需要获得二阶和三阶原子间力学常数, 这就需要采用 Phonopy<sup>[22]</sup> 和 Phono3py<sup>[23]</sup> 软件包, 结合基于密度泛函理论 (DFT) 的从头计算模拟包 (VASP)<sup>[24]</sup>, 并采用投影缀加波方法 (PAW)<sup>[25]</sup>。为描述电子之间的相互作用, 采取了广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换泛函<sup>[26]</sup>。Li:  $1s^2 2s^1$ ; S:  $3s^2 3p^4$ ; Ba:  $6s^2$ ; Sn:  $5s^2 5p^2$ ; Ga:  $4s^2 4p^1$  作为价电子。平面波基组的截断能设为 400 eV, 力和能量的

收敛标准设置为  $0.01 \text{ eV/nm}$  和  $10^{-7} \text{ eV}$ 。对于  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  和  $\text{LiGaS}_2$ , 分别采用  $2 \times 2 \times 1$  和  $2 \times 2 \times 2$  的超胞, 基于有限位移法, 计算两种化合物的简谐以及非简谐声子性质。为了计算三阶原子间力学常数以及体系的晶格热导率, 对于  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  和  $\text{LiGaS}_2$  的截断半径均设置为  $0.6 \text{ nm}$ , 而  $q$  点密度则分别设置为  $8 \times 8 \times 6$  和  $7 \times 8 \times 9$ 。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ 与 $\text{LiGaS}_2$ 热导率对比与分析

通过计算发现,  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  与  $\text{LiGaS}_2$  的晶格热导率随温度的变化关系如图 1(a) 所示, 从计算结果可以看出,  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  与  $\text{LiGaS}_2$  的热导率均为各向异性, 其中  $\text{LiGaS}_2$  的热导率沿着  $a$  轴和  $c$  轴的数值相同, 沿着  $b$  轴热导率较小, 而  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的热导率也出现了各向异性, 但是各向异性程度较

小, 沿着  $c$  轴方向的热导率与沿着  $a$ 、 $b$  轴方向数值差别不大。在该温度区间,  $\text{LiGaS}_2$  的晶格热导率整体大于  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ , 因此本研究主要对  $\text{LiGaS}_2$  以及  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  沿着  $c$  轴方向的热导率整体差异进行深入分析。在室温下,  $\text{LiGaS}_2$  沿着  $c$  轴的热导率为  $5.82 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ , 与实验测量值相符, 而  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的热导率仅为  $3.37 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ , 虽然该热导率值高于目前商业应用的非线性光学晶体材料  $\text{AgGaS}_2$  的热导率  $1.40 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ , 但是与  $\text{LiGaS}_2$  的热导率仍有差距。为了进一步分析两者热导率的差距是由哪些晶格振动模式引起的, 计算了在不同频率范围内, 不同的声子对  $c$  轴的晶格热导率的贡献, 结果如图 1(b) 所示。从计算结果可以看到, 室温下,  $\text{LiGaS}_2$  与  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  沿  $c$  轴的晶格热导率主要是由声学支以及低频的光学支所贡献。

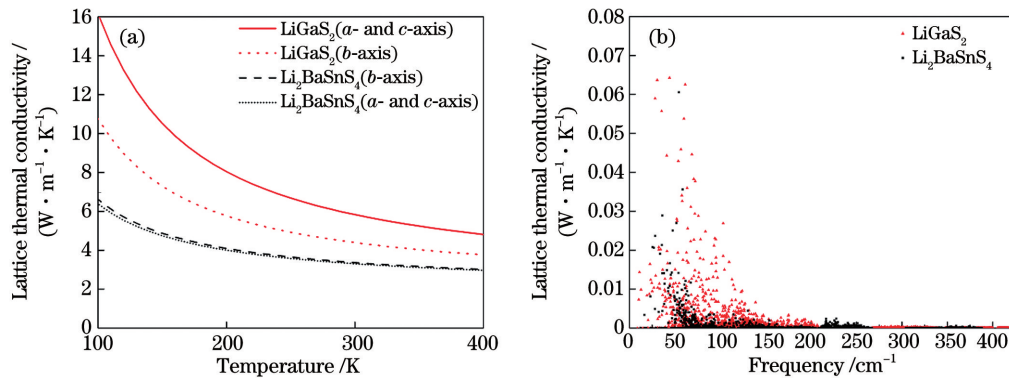


图 1  $\text{LiGaS}_2$  和  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的晶格热导率与声子模晶格热导率。(a)  $\text{LiGaS}_2$  与  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  沿着  $a$ 、 $b$ 、 $c$  三个方向的晶格热导率随温度的变化;(b)在室温(300 K)下,  $\text{LiGaS}_2$  与  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  声子模对  $c$  轴的晶格热导率的贡献随着频率的变化关系

Fig. 1 Lattice thermal conductivities and phonon mode lattice thermal conductivities of  $\text{LiGaS}_2$  and  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ . (a) Temperature-dependent lattice thermal conductivities of  $\text{LiGaS}_2$  and  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  along  $a$ ,  $b$ , and  $c$  axis; (b) frequency-dependent phonon mode contribution to the lattice thermal conductivities of  $\text{LiGaS}_2$  and  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  along  $c$  axis at room temperature (300 K)

从表 1 也可以看到:  $\text{LiGaS}_2$  两支横声学支 ( $\text{TA}_1$  和  $\text{TA}_2$ ) 以及纵声学支的贡献分别为 12.7%、19.1% 和 15.8%, 低频 ( $50 \sim 150 \text{ cm}^{-1}$ ) 光学支的贡献达到了 47.1%; 对于  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  而言, 三支声学支以及低频光学支的贡献为 20.3%、

18.5%、19.8% 和 31.0%。从图 1(b) 可以看到, 两者热导率的差异也是集中在声学支和低频光学支, 因此接下来将进一步探究声学支以及低频光学支所贡献的热导率差异具体是由哪些因素引起的。

表 1 室温(300 K)下,  $\text{LiGaS}_2$  和  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  横向声学支( $\text{TA}_1$  和  $\text{TA}_2$ )和低频光学支以及剩余光学支对  $c$  轴晶格热导率的贡献

Table 1 Contributions of  $\text{TA}_1$ ,  $\text{TA}_2$ , LA phonons, low-frequency optical phonons, and other optical phonons to total lattice thermal conductivities of  $\text{LiGaS}_2$  and  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  at room temperature (300 K)

Compound	Contribution / %				
	$\text{TA}_1$	$\text{TA}_2$	LA	Low-frequency optical phonons	Other optical phonons
$\text{LiGaS}_2$	12.7	19.1	15.8	47.1	5.3
$\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$	20.3	18.5	19.8	31.0	10.4



### 3.2 声子的简谐性质

由图 2 可知,  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  和  $\text{LiGaS}_2$  的声子谱频率均为正值, 并没有出现虚频, 说明两个体系均处于动力学稳定状态, 达到了计算热导率以及各种声子性质的要求。对于  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ , 对热导率起贡献的振动模式集中在声学支以及低频光学支, 从声子态密度可以看出, 无论是声学支还是低频光学支, 涉及

振动的主要原子为 Ba、Sn 和 S。而对于  $\text{LiGaS}_2$ , 声学支以及低频光学支涉及的振动均由 Ga 和 S 构成。由此可见, 与三元体系相比, 引入碱金属 Ba 构成四元体系后, 碱金属 Ba 涉及的振动模式主要为声学支以及低频光学支, 与 Li 所在的主要位置截然不同。因此, Ba 的引入对于声学支以及低频光学支带来的影响将是揭开  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  较低热导率的关键。

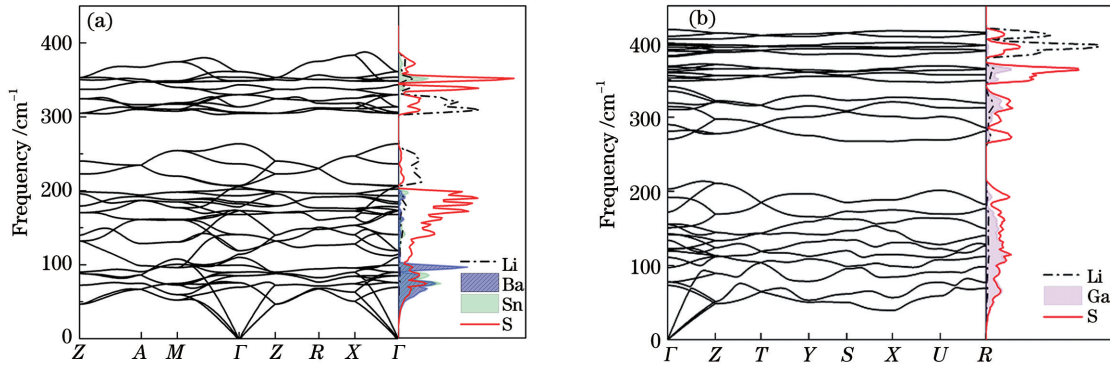


图 2 声子谱和声子态密度图。(a)  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ ; (b)  $\text{LiGaS}_2$

Fig. 2 Phonon dispersion and phonon density of states. (a)  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ ; (b)  $\text{LiGaS}_2$

从(1)式可以得知, 声子群速度的直积和声子寿命是晶格热导率的重要影响参数, 两者共同决定了晶格热导率的大小。声子群速度是声子谱对于波矢的导数, 也就是声子谱的斜率, 是声子的简谐特性<sup>[27]</sup>。从计算得到的  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  和  $\text{LiGaS}_2$  的声子群速度的直积图(图 3)可以看出, 除了在中频段,  $\text{LiGaS}_2$  的声子群速度基本高于  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ , 尤其在频率较低的声学支部分,  $\text{LiGaS}_2$  的值达到了  $65.0 \text{ THz}^2 \cdot \text{nm}^2$ , 而  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  仅仅达到  $38.5 \text{ THz}^2 \cdot \text{nm}^2$ 。虽然在  $200 \sim 250 \text{ cm}^{-1}$  频率范围的光学支声子群速度也比较高, 但是从图 3 可以看到,  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  在该频率范围的声子寿命却很短, 导致该频率范围的声子对热

导率的贡献仍然较低。因此, 声学支以及低频光学支声子群速度的差距是两种化合物热导率存在差距的主要原因之一, 而在声学支部分, 声子群速度与成键强度呈正相关<sup>[28-29]</sup>。

为了进一步探究声子群速度偏低的原因, 分别计算了  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  和  $\text{LiGaS}_2$  的电荷局域密度(ELF)图, 研究两种化合物中原子间成键强度, 结果如图 4(a)、(b)所示。在同一晶体中, 电荷局域密度的值从 0 到 1, 表示电荷局域程度从低到高。两个原子之间电荷局域程度越高, 则证明原子间成键的共价性越强。从图 4(a)可以看出,  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  中 Sn 与 S 之间 ELF 的值为 0.8, 而 Ba 与 S 之间的 ELF 为 0, 说明 Sn-S 的键为共价性较强的共价键, 而 Ba-S 键则为离子键。对于  $\text{LiGaS}_2$ , Ga 与 S 之间 ELF 的值为 0.4, 而 Li 与 S 间的 ELF 值也为 0, 因此 Ga-S 键也为共价键, 而 Li-S 键则是离子键。但是对于不同的晶体, 由于 Sn-S 与 Ga-S 不是处于同一化学环境, 无法直接对比两者的成键强度, 因此计算了晶体轨道哈密顿分布数(COHP)图。当 COHP 为正值时, 表示该区域两原子的成键处于成键态; 当 COHP 为负值时, 表示该区域两原子的成键处于反键态。ICOHP 表示在费米能级以下对 COHP 求积分, 因此当 ICOHP 为负, 且绝对值越大时, 说明成键态的面积越大, 成键强度越强。从图 4(c)所示的 Sn-S 与 Ga-S 的 COHP 图可以看到, 两者在费米能

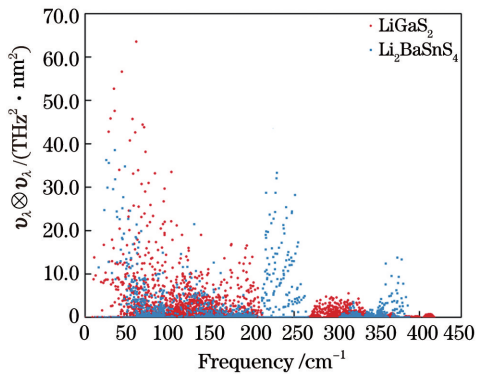


图 3 随着频率变化的  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  与  $\text{LiGaS}_2$  的声子群速度直积图

Fig. 3 Outer group product of group velocities of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  and  $\text{LiGaS}_2$  in frequency domain

级以下的成键态的面积相差不大, Ga-S 的 ICOHP 值为  $-5.04$  eV, 而 Sn-S 的 ICOHP 的值为

$-4.32$  eV, 因此 Ga-S 的成键强度比 Sn-S 的成键强度稍强。

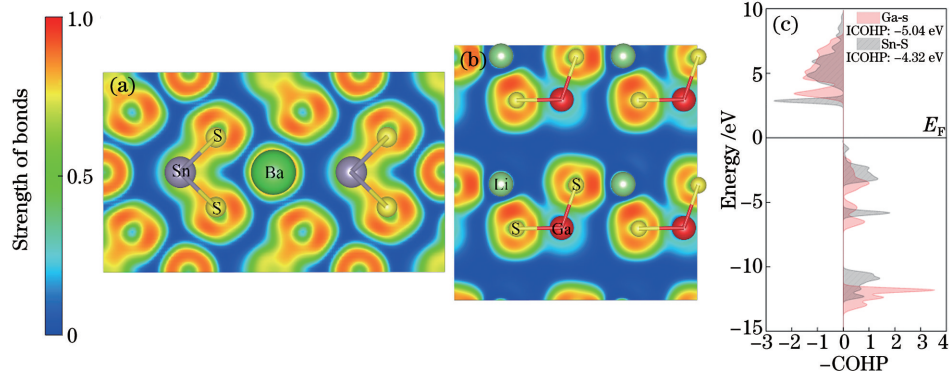


图 4  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  与  $\text{LiGaS}_2$  成键强度分析。(a)  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  在  $(0\bar{1}0)$  面的电荷局域密度图; (b)  $\text{LiGaS}_2$  在  $(010)$  面的电荷局域密度图; (c) Sn-S 与 Ga-S 键的晶体轨道哈密顿布局数图

Fig. 4 Analysis of strength of bonds of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  and  $\text{LiGaS}_2$ . (a) Distribution of electron localization function in plane  $(0\bar{1}0)$  of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ ; (b) distribution of electron localization function in plane  $(010)$  of  $\text{LiGaS}_2$ ; (c) crystal orbital Hamilton population of Sn-S and Ga-S

从图 5(a) 所示的  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  结构可以看到,  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  是由  $\text{SnS}_4$ 、 $\text{LiS}_4$  四面体以及  $\text{BaS}_8$  十二面体三种多面体共同构成的, 而共价性较强的  $\text{SnS}_4$  四面体处于晶格的中心以及四个顶点,  $\text{SnS}_4$  四面体之间均不是直接相连的, 而是通过共价性较弱的  $\text{BaS}_8$  十二面体连接在一起, 从图 5(b) 所示的  $\text{LiGaS}_2$  的结构可以看到,  $\text{LiGaS}_2$  也是由  $\text{LiS}_4$  和  $\text{GaS}_4$  两种四面体构建而成, 但是  $\text{GaS}_4$  晶格的三个方向均有两两相连的四面体。声学支作为最低频率的振动模式, 分别是晶格中所有原子沿着晶格的三个方向进行横向或者纵向的简谐振动波, 尽管 Sn-S 与 Ga-S 的共价性相近, 但是由于 Ba-S 为键强较低的离子键, 其所构成的  $\text{SnS}_4$  之间的桥梁使得整体的成键强度减弱, 因此 Ba 的引入导致  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的声子群速度在声学支部分低于  $\text{LiGaS}_2$ , 是  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  热导率较低的主要原因之一。

### 3.3 声子的非简谐性质

固体中声子的非简谐性质是由声子散射效应所体现的, 固体中声子散射包括正常散射过程(normal process)和反转散射过程(umklapp process), 声子寿命是衡量声子散射效应大小的参数。声子寿命表示声子碰撞前的“存活”时间, 声子寿命越短, 表示声子散射效应越强, 属于声子的非简谐性质。声子寿命可以表示为

$$\tau^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_U^{-1}. \quad (8)$$

从(8)式可以看出, 体系的声子寿命  $\tau$  的倒数是正常过程的声子寿命  $\tau_N$  的倒数和反转散射过程(倒逆过程)的声子寿命  $\tau_U$  的倒数之和, 两者均对总的声子寿命有影响。从图 6(a) 可以看到, 在声学支的频率区间,  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  与  $\text{LiGaS}_2$  的声子寿命数值相近, 但是在低频光学支的频率中,  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的声子寿命远低于  $\text{LiGaS}_2$ ,  $\text{LiGaS}_2$  的声子寿命在频率为  $50 \text{ cm}^{-1}$  以及  $100 \text{ cm}^{-1}$  处达到了  $17.9 \text{ ps}$  和  $16.9 \text{ ps}$ , 而  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的声子寿命在  $50 \text{ cm}^{-1}$  处达到了  $19.0 \text{ ps}$ , 但是在  $100 \text{ cm}^{-1}$  处则仅为  $5.3 \text{ ps}$ 。由此可见,  $\text{LiGaS}_2$  在频率较低处光学支的声子散射效应远低于  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ 。

声子碰撞的倒逆过程超出布里渊区, 可以大幅改变声子分布, 是热导率下降的主要原因; 声子碰撞的正常过程虽然不会降低热导率, 却是维持热量传递的重要因素。从图 6(b)、(c) 可以看到, 对于低频声学支声子,  $\text{LiGaS}_2$  和  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的倒逆过程声子寿命分别达到  $189 \text{ ps}$  和  $164 \text{ ps}$ , 而正常过程的声子

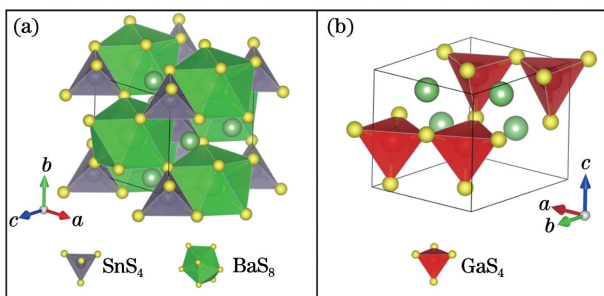


图 5 晶格结构。(a)  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ ; (b)  $\text{LiGaS}_2$

Fig. 5 Crystal structures. (a)  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ ; (b)  $\text{LiGaS}_2$

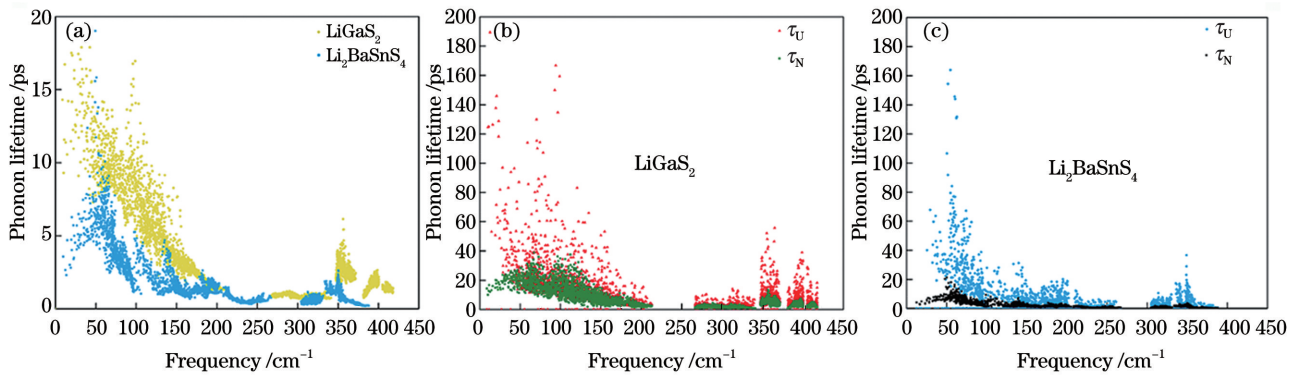


图 6 声子寿命图。(a)  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  和  $\text{LiGaS}_2$  的声子寿命; (b)  $\text{LiGaS}_2$  正常过程和倒逆过程的声子寿命; (c)  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  正常过程和倒逆过程的声子寿命

Fig. 6 Phonon lifetime. (a) Phonon lifetime of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  and  $\text{LiGaS}_2$ ; (b) phonon lifetime of normal progress and umklapp progress of  $\text{LiGaS}_2$ ; (c) phonon lifetime of normal progress and umklapp progress of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$

寿命则分别达到 39 ps 和 20 ps, 与晶体的整体声子寿命接近。因此, 在低频声子范围内正常过程是声子散射过程的主要贡献者, 而对于高频光学支声子, 倒逆过程则占据主导地位。

声子散射效应的强弱主要通过声子散射通道数量以及声子散射强度来衡量, 为此根据 (2)、(5) 和 (6) 式计算了模式格林艾森参数以及声子的加权联合态密度。如图 7(a) 所示, 两种化合物的格林艾森参数在整体上呈现两种分布。  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的格林艾森参数在整个频率范围几乎都为正值, 而  $\text{LiGaS}_2$  的格林艾森参数在频率较低的范围为负值, 之后则为正值。声子散射强度与格林艾森参数的绝对值成正比, 与正负值无关<sup>[27]</sup>。从图 7(a) 可以看到, 在声学支的频率区间,  $\text{LiGaS}_2$  的模式格林艾森参数绝对值更大, 最大值达到了 3.1, 而  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的格林艾森参数在声学支频率区间仅仅为 2.3, 而在低频的

光学支区间,  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的格林艾森参数的绝对值则比  $\text{LiGaS}_2$  高, 说明了声子散射程度加强。加权联合态密度的值越高, 说明声子散射通道数量越多, 散射次数越多, 从而导致声子的非简谐性增强<sup>[30]</sup>。从图 7(b) 可以看到,  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的加权联合态密度在整个频率范围均高于  $\text{LiGaS}_2$ , 但是在声学支频率范围内, 两者相差较小, 这是因为在声学支的频率范围内两者的声子寿命接近; 而在低频光学支范围,  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的加权联合态密度值远高于  $\text{LiGaS}_2$ , 这说明在这个频率范围内  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的声子散射数量大幅增加。因此低频光学支声子散射强度的增加和散射数量的增加是声子寿命较低的原因。对于  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ , 低频光学支声子主要涉及 Sn-S 键和 Ba-S 键的振动, 而  $\text{LiGaS}_2$  在该频率区间仅仅涉及 Ga-S 键的振动, 因此 Ba-S 键振动的引入大幅增加了声子的非简谐效应, 从而导致热导率降低。

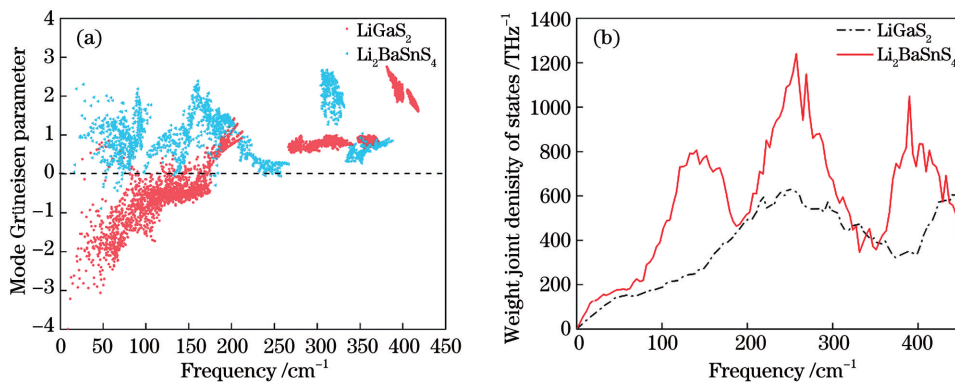


图 7  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  与  $\text{LiGaS}_2$  晶体的声子非简谐性质。(a)  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  与  $\text{LiGaS}_2$  随着频率变化的模式格林艾森参数;

(b)  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  与  $\text{LiGaS}_2$  的加权联合态密度

Fig. 7 Phonon anharmonic properties of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  and  $\text{LiGaS}_2$ . (a) Mode Grüneisen parameters of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  and  $\text{LiGaS}_2$  in frequency domain; (b) weighted joint density of states of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  and  $\text{LiGaS}_2$



## 4 结 论

本研究通过采取弛豫时间近似方法来求解声子系统的玻尔兹曼方程, 计算得到了  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  和  $\text{LiGaS}_2$  的晶格热导率。通过对比两者沿着  $c$  轴方向的热导率, 发现三元体系  $\text{LiGaS}_2$  的热导率在室温下高于四元体系  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ 。从模式热导率的贡献可知,  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的声学支以及低频光学支声子所贡献的热导率较低是造成整体热导率较低的主要原因。为此, 通过计算二阶力学常数以及三阶力学常数, 获得声子的简谐以及非简谐特性, 并结合计算电荷局域密度图, 进一步分析  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  热导率低的原因。通过对比  $\text{LiGaS}_2$  的声子群速度以及电荷局域密度图, 发现 Sn-S 键的共价性与 Ga-S 相近, 但 Ba-S 键为较弱的离子键, 且  $\text{SnS}_4$  四面体与  $\text{BaS}_8$  十二面体相连, 导致声学支的群速度较低。相比于  $\text{LiGaS}_2$ , 四元体系中 Ba 的引入会使得低频光学支的声子散射强度增大, 散射数量增多, 从而使声子寿命下降。两个原因共同导致  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  的热导率低于  $\text{LiGaS}_2$ 。

## 参 考 文 献

- [1] Pushkarsky M B, Dunayevskiy I G, Prasanna M, et al. High-sensitivity detection of TNT[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, 103(52): 19630-19634.
- [2] Li J W, Song Y S, Liu T C, et al. A preprocessing method for infrared image based on maritime target tracking performance[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(10): 101023.  
李金旺, 宋延嵩, 刘天赐, 等. 一种面向海上目标跟踪性能的红外图像预处理方法[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(10): 101023.
- [3] Cotter D, Manning R J, Blow K J, et al. Nonlinear optics for high-speed digital information processing[J]. Science, 1999, 286(5444): 1523-1528.
- [4] Pushkarsky M, Tsekoun A, Dunayevskiy I G, et al. Sub-parts-per-billion level detection of  $\text{NO}_2$  using room-temperature quantum cascade lasers[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, 103(29): 10846-10849.
- [5] Li W D, Liu J Q, Zhu Y D, et al. LEO-LEO infrared laser occultation technique to measure atmospheric carbon dioxide concentration[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(8): 0810001.  
李文冬, 刘继桥, 朱亚丹, 等. LEO-LEO 红外激光掩星  $\text{CO}_2$  浓度测量技术研究[J]. 中国激光, 2019, 46(8): 0810001.
- [6] He Y X, Guo Y W, Xu D G, et al. High energy and tunable mid-infrared source based on  $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$  crystal by single-pass difference-frequency generation[J]. Optics Express, 2019, 27(6): 9241-9249.
- [7] Chung I, Kanatzidis M G. Metal chalcogenides: a rich source of nonlinear optical materials[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(1): 849-869.
- [8] Wei L, Fu Y B, Li J R, et al. Theoretical study on the intrinsic source of the large thermal conductivity of Li-based chalcogenide nonlinear optical crystals: from  $\text{AgGaS}_2$  to  $\text{LiGaS}_2$ [J]. Crystal Growth & Design, 2020, 20(6): 4150-4156.
- [9] Wu K, Zhang B B, Yang Z H, et al. New compressed chalcopyrite-like  $\text{Li}_2\text{BaMIVQ}_4$  (MIV = Ge, Sn; Q = S, Se): promising infrared nonlinear optical materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(42): 14885-14888.
- [10] Brant J A, Clark D J, Kim Y S, et al. Outstanding laser damage threshold in  $\text{Li}_2\text{MnGeS}_4$  and tunable optical nonlinearity in diamond-like semiconductors[J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(6): 2809-2819.
- [11] Liang F, Kang L, Lin Z S, et al. Analysis and prediction of mid-IR nonlinear optical metal sulfides with diamond-like structures[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2017, 333: 57-70.
- [12] Hou D W, Nissimagoudar A S, Bian Q, et al. Prediction and characterization of  $\text{NaGaS}_2$ , a high thermal conductivity mid-infrared nonlinear optical material for high-power laser frequency conversion[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(1): 93-98.
- [13] Sun S W, Qi N J, Kong Y, et al. Three-dimensional stress fields of laser damaged fused silica[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(1): 0101001.  
孙劲勤, 齐乃杰, 孔艳, 等. 熔石英玻璃激光损伤的三维应力场研究[J]. 中国激光, 2021, 48(1): 0101001.
- [14] Tian Y H, Wang J P, Yang W H, et al. Frequency doubling system for integrated quantum squeezed light source based on  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  crystal[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(11): 1108001.  
田宇航, 王俊萍, 杨文海, 等. 集成量子压缩光源中  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  晶体倍频系统研究[J]. 中国激光, 2020, 47(11): 1108001.
- [15] Li K, Yang S H, Wang X, et al. Highly efficient intensity-modulated 532-nm laser based on second harmonic generation with  $\text{MgO}:\text{PPLN}$  cascade[J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(6): 0614003.  
李坤, 杨苏辉, 王欣, 等.  $\text{MgO}:\text{PPLN}$  级联倍频实

- 现高转换效率强度调制 532 nm 激光[J]. 光学学报, 2019, 39(6): 0614003.
- [16] Wei L, Wu D C, Liu D, et al. Long-wave infrared ZnGeP<sub>2</sub> optical parametric oscillator pumped by Ho: YLF laser[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(1): 0101002.  
魏磊, 吴德成, 刘东, 等. Ho:YLF 激光泵浦的长波红外 ZnGeP<sub>2</sub> 光参量振荡器[J]. 中国激光, 2021, 48(1): 0101002.
- [17] Ward A, Broido D A, Stewart D A, et al. *Ab initio* theory of the lattice thermal conductivity in diamond [J]. Physical Review B, 2009, 80(12): 125203.
- [18] Li W, Carrete J, A Katcho N, et al. ShengBTE: a solver of the Boltzmann transport equation for phonons [J]. Computer Physics Communications, 2014, 185(6): 1747-1758.
- [19] Zhong Q, Dai Z H, Liu J Y, et al. A comprehensive study of phonon thermal transport in 2D IV-VI semiconductors MX (M = Ge, Sn; X = S, Se)[J]. Physics Letters A, 2020, 384(27): 126676.
- [20] Lindsay L, Broido D A. Three-phonon phase space and lattice thermal conductivity in semiconductors [J]. Journal of Physics, 2008, 20(16): 165209.
- [21] Fabian J, Allen P B. Thermal expansion and Grüneisen parameters of amorphous silicon: a realistic model calculation [J]. Physical Review Letters, 1997, 79(10): 1885-1997.
- [22] Togo A, Oba F, Tanaka I, et al. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl<sub>2</sub>-type SiO<sub>2</sub> at high pressures[J]. Physical Review B, 2008, 78(13): 134106.
- [23] Togo A, Chaput L, Tanaka I, et al. Distributions of phonon lifetimes in Brillouin zones [J]. Physical Review B, 2015, 91(9): 094306.
- [24] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [25] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758-1775.
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M, et al. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [27] Einhorn M, Williamson B A D, Scanlon D O, et al. Computational prediction of the thermoelectric performance of LaZnOPn (Pn = P, As)[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(16): 7914-7924.
- [28] Liang X, Wang C G. Electron and phonon transport anisotropy of ZnO at and above room temperature [J]. Applied Physics Letters, 2020, 116(4): 043903.
- [29] Zhang Z Y, Zhang R Q, Qi N, et al. Microscopic origin of the extremely low thermal conductivity and outstanding thermoelectric performance of BiSbX<sub>3</sub> (X = S, Se) revealed by first-principles study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(27): 15559-15566.
- [30] Wei L, Lü X, Yang Y G, et al. Theoretical investigation on the microscopic mechanism of lattice thermal conductivity of ZnXP<sub>2</sub> (X = Si, Ge, and Sn) [J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(7): 4320-4327.

## Thermal Transport Behavior of Quaternary Nonlinear Optical Crystal Li<sub>2</sub>BaSnS<sub>4</sub>: First Principle Investigation

Liang Guojun<sup>1</sup>, Li Yanlu<sup>1\*</sup>, Wei Lei<sup>2</sup>, Cheng Xiufeng<sup>1</sup>, Zhao Xian<sup>3\*\*</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Crystal Materials, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China;*

<sup>2</sup>*Advanced Materials Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan, Shandong 250014, China;*

<sup>3</sup>*Center for Optics Research and Engineering, Shandong University, Qingdao, Shandong 266237, China*

### Abstract

**Objective** Infrared (3–5 μm) lasers have various applications in the military and civilian areas. Nonlinear optical crystals are important in the field of infrared technology for implementing frequency conversion of the infrared laser. Recently, the synthetic and optical performance of quaternary lithium-sulfur compounds, Li<sub>2</sub>XMS<sub>4</sub> (X stands for Ba, Mn, and Cd; M stands for Ge and Sn) with tetrahedron units are widely researched because of their outstanding nonlinear optical coefficient and large energy gap. Besides, thermal conductivity is another important parameter to



evaluate the performance of nonlinear optical crystals. High thermal conductivity will decrease the heat loss of crystals and keep the optical device working normally. However, the quaternary lithium-sulfur compounds and suitable crystal size are difficult to obtain experimentally, thus the thermal conductivity is difficult to measure. Theoretical predictions on the thermal transport behavior of quaternary lithium-sulfur compounds are imperative. In this study, the representative  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  is studied and compared with  $\text{LiGaS}_2$ , to reveal the microcosmic influence factor of thermal conductivity.

**Methods** Lattice thermal conductivity, which is caused by lattice vibration, is the main component of thermal conductivity. By solving the linearized phonon Boltzmann equation with the relaxation time approximated (RTA) method, the lattice thermal conductivity of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  and  $\text{LiGaS}_2$  can be obtained. The phonon group velocity and lifetime play an important role in lattice thermal conductivity (Formula 1). Phonon lifetime is the representation of the phonon anharmonic effect. Phonon scattering rates are positive correlation with scattering intensity and the number of scattering channels, which are evaluated by Grüneisen parameters and weighted joint density of states (w-JDOS) (Formula 2). The harmonic and anharmonic phonon effects are calculated using PHONOPY and PHONO3PY programs combined with *ab initio* Simulation Package, which is based on density functional theory and projector-augmented-wave formalism. For exchange-correlation functional, electron-electron interactions are treated using a generalized gradient approximation in the form of Perdew, Burke, and Ernzerhof. The Li:  $1s^2 2s^1$ , S:  $3s^2 3p^4$ , Ba:  $6s^2$ , Sn:  $5s^2 5p^2$ , and Ga:  $4s^2 4p^1$  are treated as valence electrons. The cutoff energy used for plane-wave expansion of electron wave functions is set to 700 eV. The convergence criteria of force and energy are set to 0.01 eV/nm and  $10^{-7}$  eV, respectively. Then, using a finite-difference approach,  $2 \times 2 \times 1$  and  $2 \times 2 \times 2$  supercells for  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  and  $\text{LiGaS}_2$ , respectively, are considered. To make the calculation affordable, the interaction range of third-order interatomic force constants (IFCs) is both set to 0.6 nm for  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  and  $\text{LiGaS}_2$ . To calculate thermal conductivity  $\kappa_L$ , the  $q$ -point meshes for  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  and  $\text{LiGaS}_2$  are selected at  $8 \times 8 \times 6$  and  $7 \times 8 \times 9$ , respectively.

**Results and Discussions** After calculations, it is found that the thermal conductivity of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  and  $\text{LiGaS}_2$  is anisotropic and the lattice thermal conductivity of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  is lower than  $\text{LiGaS}_2$  in three directions (Fig. 1). The representative value along the  $c$ -axis is studied. Also, it is shown that the three acoustic phonon modes and low-frequency ( $\sim 50\text{--}150 \text{ cm}^{-1}$ ) optical phonon modes (Fig. 2) are the main contribution to total lattice thermal conductivity. The greatest difference in their lattice thermal conductivity appears naturally in the low-frequency region. We focus on Ba, Sn, and S of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  and Ga and S of  $\text{LiGaS}_2$  because their vibrational modes are located at low frequencies. When we analyze harmonic phonon properties, we find that the maximum difference of phonon group velocity also appears in the low-frequency region. The distribution of electron localization functions of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  and  $\text{LiGaS}_2$  and crystal orbital Hamilton population is used to evaluate the bond strength of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  and  $\text{LiGaS}_2$ , which is an important influence factor of phonon group velocity. In  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ , Ba-S are the weaker ionic bonds, while Sn-S are the covalent bonds, and Ga-S are the stronger covalent bonds in  $\text{LiGaS}_2$ .  $\text{BaS}_8$  dodecahedron and  $\text{SnS}_4$  tetrahedrons are alternately arranged in  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ ; whereas,  $\text{GaS}_4$  tetrahedrons are linked directly in  $\text{LiGaS}_2$ , which leads to the phonon group velocity of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  is lower than that of  $\text{LiGaS}_2$ . However, the phonon lifetime of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  is lower than that of  $\text{LiGaS}_2$ , especially in low-frequency optical phonon (Fig. 6), which reveals that the phonon scattering effect of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  is stronger than that of  $\text{LiGaS}_2$ . The reason is that the absolute value of Grüneisen parameters and w-JDOS of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  are larger than those of  $\text{LiGaS}_2$  (Fig. 7).

**Conclusions** In this study, the lattice thermal conductivities of chalcogenides  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  and  $\text{LiGaS}_2$  are obtained using linearized phonon Boltzmann equation and first-principle calculation. It is found that the lattice along the  $c$ -axis of ternary chalcogenides  $\text{LiGaS}_2$  at room temperature is higher than that of the quaternary lithium-sulfur compounds  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ . The lower contribution of thermal conductivity of acoustic phonon modes and low-frequency optical modes in  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$  is the main reason for the lower thermal conductivity of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ . To further reveal microcosmic reason, harmonic and anharmonic phonon properties are calculated by obtaining the second and third IFCs. Although Sn-S and Ga-S are covalent bonds, Ba-S bonds are weaker, and  $\text{SnS}_4$  tetrahedrons are all linked with  $\text{BaS}_8$  dodecahedron, which leads to a lower phonon group velocity of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ . Meanwhile, the addition of Ba increases phonon anharmonicity. These two factors combine to lower the thermal conductivity of  $\text{Li}_2\text{BaSnS}_4$ .

**Key words** nonlinear optics; optical crystals; first principle; lattice thermal conductivity; phonon group velocity; anharmonic effect

**OCIS codes** 190.4400; 190.4870