DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.2270

硫属非线性光学晶体的研究进展

兀晓文[1],巩春娟[1],武　奎[2]
(1. 山东农业工程学院 资源与环境工程学院,山东 济南 250100;2. 河北大学 化学与环境科学学院,河北 保定 071002)

摘　要:现阶段,非线性光学晶体材料成为红外激光技术发展的重要媒介。硫属化合物具有大的非线性光学系数和宽的红外透过范围,成为目前探索红外非线性光学晶体的主要体系,例如商业化的硫镓银和硒镓银。但商业化的晶体具有低的抗激光损伤阈值等问题,限制了其应用范围。因此,探索具有宽带隙和大倍频的硫属红外非线性光学晶体成为研发的热点。目前,行之有效的方法是通过调控晶体结构来改善材料性能,主要有以下几种设计策略:①结构中引入碱金属/碱土金属阳离子调控带隙;②引入含 d^{10} 构型的 IIB 过渡金属为中心的四面体作为非线性活性基元;③复合阴离子组合(氧/硫或卤素/硫)调控材料性能。本文主要总结了上述 3 种方法的设计思路,以及对应体系材料的晶体结构-性能关系,为未来在硫属体系中设计新材料提供参考。

关键词:硫属化合物;非线性光学晶体;晶体结构设计;结构-性能关系
中图分类号: TB34　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2023)01-0009-06

Research Progress on Nonlinear Optical Crystals in the Chalcogenide System

WU Xiaowen[1], GONG Chunjuan[1], WU Kui[2]
(1. School of Resources and Environmental Engineering, Shandong Agriculture and Engineering University, Jinan 250100, China; 2. College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: Recently, nonlinear optical (NLO) crystals are the important media for the development of infrared (IR) laser technology. Chalcogenides exhibiting the large NLO coefficients and wide IR transmission ranges have become the main system for the exploration of new IR NLO crystals, such as commercial $AgGaS_2$ and $AgGaSe_2$. However, commercial crystals possess the low laser damage thresholds (LDTs) that further limit their wide application regions. Thus, exploration of new IR NLO chalcogenides with wide bandgaps and large NLO effects has become the research hotspot. Recent effective method is to improve the performances through the regulation of crystal structures that includes the following methods: ①introducing the alkali or alkaline earth metals into structures to regulate the optical bandgaps; ②incorporation of IIB cations with d^{10} configuration-centered tetrahedra as NLO active units; ③mixed-anions(O/S or halogen /S) regulating the material performances. In this paper, we have summarized the above-mentioned design ideas and the inherent structure-performance relationship in chalcogenides, which offers the good guidance for future design of new materials in the chalcogenide system.

Key words: chalcogenide; nonlinear optical crystal; crystal structure design; structure-performance relationship

非线性光学材料成为目前拓宽激光波段的重要介质,很好地促进了激光技术的发展。在紫外和可见光领域,已经有很多著名的晶体满足了上述激光波段的输出[1]。但是在红外激光领域,由于商业化的变频晶体,例如硫镓银($AgGaS_2$),硒镓银($AgGaSe_2$)以及磷锗锌($ZnGeP_2$)等,存在若干自身性能上的问题,包括低的激光损伤阈值和双光子吸收等,影响了上述晶体的应用范围和潜力[2-4]。为了消除商业化晶体的性能缺陷,设计合成具有大倍频和宽带隙的红外非线性光学材料变得愈发重要。硫属化合物具有天然的性能优势,包括宽的红外透过范围(硫化物 ~11 μm,硒化物 ~15 μm,碲化物 ~20 μm)和大的非线性光学系数(高极化的功能基元),上述特点使得硫属化合物在红外频率转换领域有着巨大的潜

收稿日期: 2022-09-08
基金项目: 国家自然科学基金(51872324)
作者简介: 兀晓文,1985 年生,博士,讲师.研究方向:功能晶体材料研发等.电话:053188117779, Email:wuxiaowen1114@163.com
通讯作者: 武　奎,1986 年生,博士,副研究员.研究方向:光电功能晶体材料.电话:03125073072, Email: wukui@hbu.edu.cn
引用格式: 兀晓文,巩春娟,武奎.硫属非线性光学晶体的研究进展[J].铸造技术,2023,44(1): 9-14.
WU X W, GONG C J, WU K. Research progress on nonlinear optical crystals in the chalcogenide system[J]. Foundry Technology, 2023, 44(1): 9-14.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

力。Chung 等[5]提出“硫属化合物是探索非线性光学材料的重要源泉”。科研工作者做了一系列研究工作，提出了很多行之有效的设计策略[6]，例如，以 $AgGaS_2$ 为模板晶体，通过引入无 *d*-*d* 跃迁的碱金属或者碱土金属阳离子来增大材料的带隙，同时采用合适的非线性活性基元来组合晶体结构保持较大的非线性光学系数；另外，通过引入含 d^{10} 构型的 IIB 阳离子为中心的四面体基元进入晶体结构，进一步增大材料的倍频能力，同时又能保持材料较大的带隙；复合阴离子体系受到越来越多的关注，通过将氧(O^{2-})或者卤素(X^-)引入结构中，形成复杂的配位环境，例如 MS_xO_y 或者 MS_xX_y 功能基元，来调控材料的带隙和倍频。到目前为止，在上述设计策略的指导下，已有近百种硫属材料被发现，其具有优异的性能，在非线性光学变频有着很好的应用潜力。在本文中，我们总结了上述 3 种策略的设计思路以及内在的结构与性能关系，对发现的硫属化合物的性能进行简要介绍，同时也对未来红外非线性光学材料的研究提出个人的见解以及可能的发展方向。

1 复合碱金属/碱土金属阳离子硫属材料

碱金属或者碱土金属自身无 *d*-*d* 电子跃迁，在紫外区域无吸收，将其引入结构中作为体系阳离子，能够很好地增大材料的带隙。Zhou 等[7]报道了将碱金属(Li^+)部分取代 $AgGaS_2$ 中的 Ag^+，合成出 $Li_xAg_{1-x}GaS_2$ ($0\leqslant x\leqslant 1.0$)，其中当 x 等于 0.6 时，$Li_{0.60}Ag_{0.40}GaS_2$ 的带隙为 3.40 eV，倍频能力达到 $AgGaS_2$ 的 1.1 倍，激光损伤阈值为 $AgGaS_2$ 的 8.6 倍，相比于传统的 $AgGaS_2$，在材料性能上有很好的提升。Wu 等[8-10]提出了将碱金属(A)和碱土金属(AE)同时引入晶体结构中，合成出系列 $A_2AEM^{IV}Q_4$ (A=Li, Na; AE=Ba, Sr; M^{IV}=Ge, Sn; Q=S, Se)。在上述体系中，硫化物具有较大的带隙(>3.0 eV)，激光损伤阈值也相比于$AgGaS_2$ 有了很大的提升，例如 Li_2BaSnS_4，其带隙为 3.07 eV，倍频为 0.7 倍 $AgGaS_2$，激光损伤阈值为 6.5 倍 $AgGaS_2$，很好地实现了材料的性能平衡(宽带隙和大倍频)(图 1)。

另外，Abudurusuli 等[11]也合成出了类金刚石结构的 $Li_4MgGe_2S_7$，其拥有在四元硫属化合物中最大的带隙(4.12 eV)，较大的倍频能力(0.7 倍 $AgGaS_2$)和大的抗激光损伤能力 (7 倍于 $AgGaS_2$ 在 1 064 nm 激光照射下)。Nguyen 等[12]在磷硫化合物中引入碱金属(K^+)和碱土金属(Ba^{2+})，设计合成出 $K_2BaP_2S_6$(图

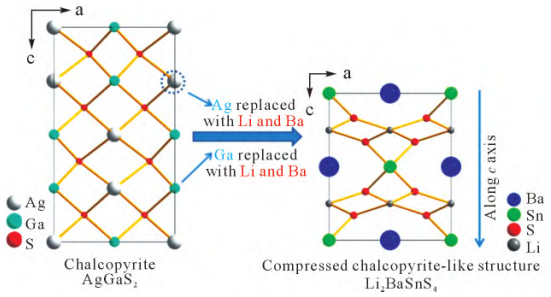

图 1 以 $AgGaS_2$ 为模板，从经典的黄铜矿结构($I4\ 2d$)转变为压缩的类黄铜矿结构 Li_2BaSnS_4($I4\ 2m$)[8]

Fig.1 Structural transformation from classic chalcopyrite $AgGaS_2$($I4\ 2d$) to the compressed chalcopyrite-like structure of Li_2BaSnS_4($I4\ 2m$)[8]

2)，结晶于极性 $Pna2_1$ 空间群，带隙为 4.1 eV，粉末倍频为 $AgGaS_2$ 的 2.1 倍，抗激光损伤能力可以达到 $AgGaS_2$ 的 8 倍。上述研究表明在晶体结构中引入碱金属或/和碱土金属，可以很好地提升材料的带隙，进而增大材料的抗损伤能力，提升材料在高能量激光体系中的频率转换能力。

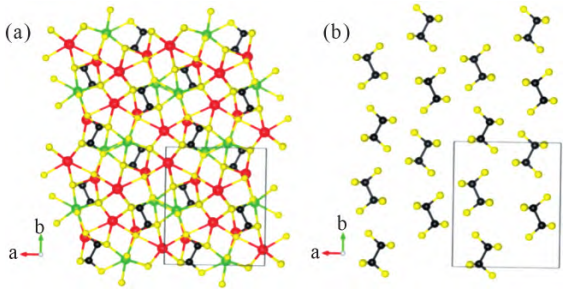

图 2 $K_2BaP_2S_6$：(a) 沿 *c* 轴方向的晶体结构，(b) P_2S_6 基元的排列方式[12]

Fig.2 $K_2BaP_2S_6$: (a) crystal structure of $K_2BaP_2S_6$ viewed along the *c* axis, (b) the arrangement of $[P_2S_6]$ motifs[12]

2 含 d^{10} 构型 IIB 阳离子四面体的硫属非线性光学材料

复合碱金属/碱土金属硫属体系材料具有较宽的带隙和大的抗激光损伤能力，但由于碱金属和碱土金属对材料的倍频没有贡献，导致上述体系的材料的倍频能力不算太大。为了更好地增大材料的倍频能力，引入其他的非线性活性基元来提升材料的倍频能力变得尤为重要。目前，结构中引入含二阶姜泰勒效应的过渡金属阳离子(Mo^{6+}，Ti^{4+}，Nb^{5+})虽然可以很好地增大材料的倍频能力，但是由于存在 *d*-*d* 电子跃迁，削弱了材料的短波透过能力，进一步影响了材料的抗激光损伤能力。为了设计新材料，在增大材料倍频的同时又能保持较大的带隙，引入含d^{10} 构型 IIB 阳离子(Zn，Cd)的四面体成为首选的设计思路。Brant[13]合成了一种类金刚石结构的Li_2CdGeS_4(图 3)，带隙为 3.15 eV，透过范围从 0.5~22 μm，涵盖了重要

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

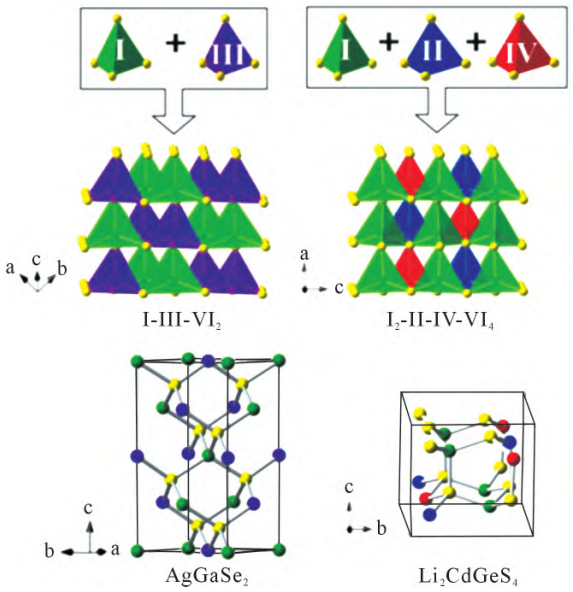

图 3　元素替换导致 $AgGaSe_2$ 到 Li_2CdGeS_4 的结构转变[13]
Fig.3　Chemical-substitution induced the structural transformation from $AgGaSe_2$ to Li_2CdGeS_4[13]

的两个大气窗口，可以满足一类相位匹配，同时其非线性光学系数为(51.1±4.4) pm/V，可以与另一个著名晶体 $AgGaSe_2$ 的倍频能力相媲美。此外，Li_2CdGeS_4 的激光损伤阈值大于 4 GW/cm^2，相比于 $AgGaSe_2$，很好地消除了双光子吸收的影响。

Lin 等[14-16]在 I-II_4-III_5-Q_{12}(I=碱金属；II=Zn，Cd；III=Ga，In；Q=硫属元素)体系中合成出了多种硫属材料，其中 $AZn_4Ga_5S_{12}$(A=K，Rb，Cs)展现出优异的性能，包括宽的带隙(3.62~3.68 eV)，大的倍频能力(1.2~1.4 倍 $AgGaS_2$) 和高的抗激光损伤能力 (36 倍 $AgGaS_2$)。Zhou 和 Li 等报道在磷硫化合物中引入 IIB 阳离子，合成出 $LiZnPS_4$[17]和 $CuZnPS_4$[18]，2 种材料结晶于四方晶系，带隙均大于 3.0 eV，其中 $LiZnPS_4$ 的倍频能力为 0.8 倍 $AgGaS_2$，而 $CuZnPS_4$ 的倍频能够为 3.0 倍 $AgGaS_2$ 和抗损伤能力为 6 倍 $AgGaS_2$。2015 年，Kang 等[19]通过第一性原理计算已知的具有非中心对称结构的磷硫化合物的性能 (带隙、非线性光学系数、双折射率)。研究结果表明，其满足性能平衡要求带隙大于 3.0 eV 和倍频大于 10 倍 KDP，而且磷硫化合物可以作为未来探索新的红外非线性光学材料的重要体系，同时在磷硫化合物中引入碱金属/碱土金属/IIB 阳离子，能够很好地调控性能。

Chen 等[20]总结了过渡金属硫属化合物的性能，认为过渡金属形成的多面体对材料性能有很好的调控能力，而且 IIB 阳离子的引入更应该更受到关注。Li 等[21]合成出的$Na_2MGe_2S_6$(M=Zn，Cd)材料同样也具有很好的性能，很好的满足了带隙与倍频的性能平衡(图 4)。同时相比于含复合碱金属/碱土金属的 Na_2BaGeS_4，在倍频能力方面有了成倍的提升，理论计算表明 MS_4 在非线性光学系数的贡献起着关键的作用，同时对带隙的影响不大。相比于 Zn 和 Cd 的引入，Hg^{2+} 在硫属化合物结构中会形成多样的配位方式，例如 HgQ_n(n=2~4)，但 Hg 的 d 轨道对带隙的影响较大，导致含 Hg 的硫属化合物的带隙普遍不大。姚吉勇[22]总结了已知的含 Hg 的硫属非线性光学材料，其中含 HgQ_4 的化合物要远多于 HgQ_3 和 HgQ_2，而且在增大带隙方面需要引入碱金属或者碱土金属来补偿 Hg 对带隙的影响。

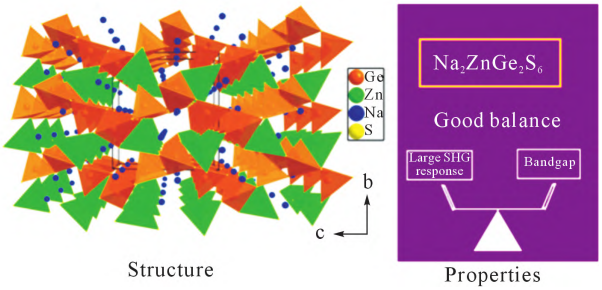

图 4　$Na_2ZnGe_2S_6$ 的晶体结构和性能平衡图[21]
Fig.4　Crystal structure and property-balance diagrams of $Na_2ZnGe_2S_6$[21]

3　复合阴离子硫属非线性光学材料

在紫外/深紫外研究领域，前期国内外多集中于关注含卤素氧化物的探索合成，结果也已表明卤素调控材料物化性能的优势和可行性，例如著名的复合阴离子功能基元：BO_xF_{4-x}(x=1, 2, 3)、PO_3F 以及 AlO_3F 等。同样的，在红外领域，复合阴离子体系也成为探索新材料的重要方向，主要包括硫卤、硫氧体系等。借鉴于在短波长领域的材料设计思路，研究人员尝试在碱金属或碱土金属硫属体系中引入卤素(X=F, Cl, Br) 来调控晶体结构和非线性光学性能，Yu 和 Liu 等分别成功合成了多种新的硫卤红外非线性光学材料，例如 $Ba_3AGa_5Se_{10}Cl_2$ (A=Cs, Rb, K)[23]，[A_3X][Ga_3PS_8] (A=K, Rb; X=Cl, Br) [24]，[ABa_2Cl] [Ga_4S_8] (A=Rb, Cs)[25]，研究结果表明硫卤材料相比于传统的硫属材料在实现“抗损伤与大倍频”两者性能平衡方面有更好的潜力。上述硫卤材料的复合阴离子均为与碱金属或碱土金属相连形成的多面体基元，例如 BaS_xX_y 或者 AS_xX_y，对带隙的提升有很好的帮助。Xiao 等[26]总结了硫卤化合物的结构特点和性能应用，为设计硫卤新材料提供指导。Gao 等[27]采用计算机辅助计算了硫卤材料的关键光学性能，包括带隙、非线性光学系数和双折射率，为硫卤非线性光学材料的设计合成提供了很好的建议和理论支撑。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Gao 等[28-29]提出将 d^{10} 构型的过渡金属阳离子(简写为 M(d^{10}):Ag^+, Cu^+)与复合阴离子(Q/X:Q= 硫族元素;X= 卤素)组合成新颖的复合(硫/卤)阴离子功能基元(M(d^{10})Q_xX_y)。这种功能基元可以很好的将卤素与 M(d^{10})的功能优势结合起来,在 M^{IB}-P-S-X 体系中合成出数种性能优异的非线性光学材料,其中 $Ag_5PS_4Cl_2$ 相比于无卤素的 Ag_3PS_4 具有优异的性能:更宽的带隙,更大的粉末倍频效应(2.5×$AgGaS_2$)和高的激光损伤阈值(3.8×$AgGaS_2$)(图 5)。

除了经典的硫卤体系外,硫氧体系也成为目前探索非线性光学材料的重要体系。复合硫氧体系能够更好地增大材料的带隙,例如 $La_3Ga_3Ge_2S_3O_{10}$(4.70 eV)[30]。Wang 等[31]报道了 $Sr_6Cd_2Sb_6O_7S_{10}$ 的合成,其结果中含有 SbS_4O 基团,倍频性能为 4 倍 $AgGaS_2$,理论计算表明复合阴离子 SbS_4O 基团对倍频效应的来源起着重要的贡献。Wang 等[32]合成了 $Sr_5Ga_8O_3S_{14}$,在其结构中存在 $GaOS_3$ 基元,带隙为 3.9 eV,红外透过范围(0.3~13.4 μm),倍频为 0.8 倍 $AgGaS_2$,但未能实现相位匹配。Li 等[33]报道了具有风车状结构的 $K_2Ba_{0.5}Ga_9O_2S_{13}$,同样也具有很好的性能,包括宽的带隙(3.72 eV),大的倍频(0.5 倍 $AgGaS_2$@2 μm;2 倍KDP@1.06 μm)和高的抗激光损伤能力(17 倍 $AgGaS_2$)。Chen 等[34]也报道了硫氧化合物的合成和性能表征,包括 $Sr_2ZnSn_2OS_6$ 等(图 6),上述材料均展现出了不错的非线性光学性能。Shi 等[35]总结了近年来报道的硫氧体系非线性光学材料,并根据晶体维度的变化,对已知的材料的结构和性能进行了描述,证明了硫氧体系可以作为未来研究新材料的优选体系。

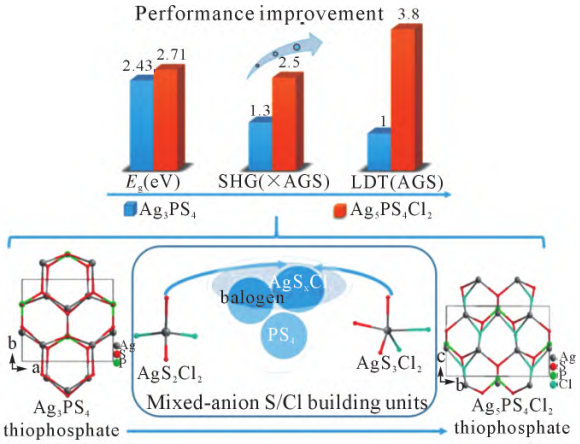

图 5 以 Ag_3PS_4 为模板,复合阴离子设计性能更加优异的 $Ag_5PS_4Cl_2$[28]

Fig.5 Mixed-anion oriented design of $Ag_5PS_4Cl_2$ with excellent performances using the Ag_3PS_4 as template[28]

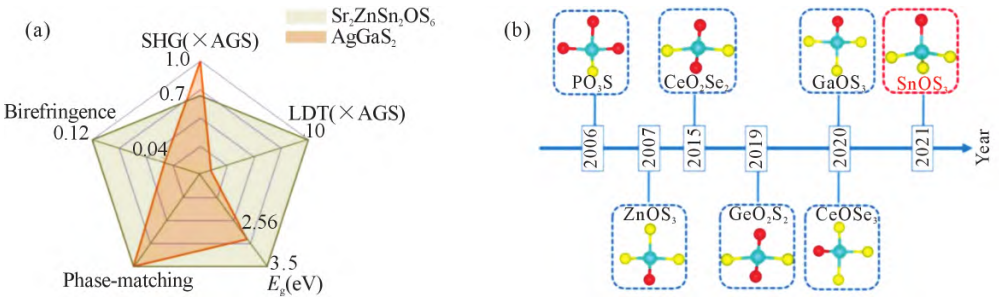

图 6 $Sr_2ZnSn_2OS_6$:(a) $Sr_2ZnSn_2OS_6$ 的综合性能,(b) 硫氧阴离子基元发展的时间线[34]

Fig.6 $Sr_2ZnSn_2OS_6$: (a) overall performances in $Sr_2ZnSn_2OS_6$, (b) timeline of the discovered hetero-anionic unit[34]

此外,还有一些其他体系也成为目前研究非线性光学材料的重要体系,例如硼硫体系(图 7)[36]。郭胜平和潘世烈课题组对这一体系进行了化合物的探索研究[36-37],但由于硼和硅在高温下存在置换,因此石英管封闭环境下的合成造成这一体系的合成难度,到目前硼硫化合物的合成数量并不太多。近年来,在合成硼硫化合物方面也有了很好的进展研究,通过引入卤化物的加入,降低反应温度和隔绝与石英管的接触,提高了成功的几率。同时,在磷化物的研究方面,陶绪堂[38]和叶宁课题组[39]也做了很多非线性光学材料方面的探索工作,同样相关材料也展现出了很好的倍频性能。

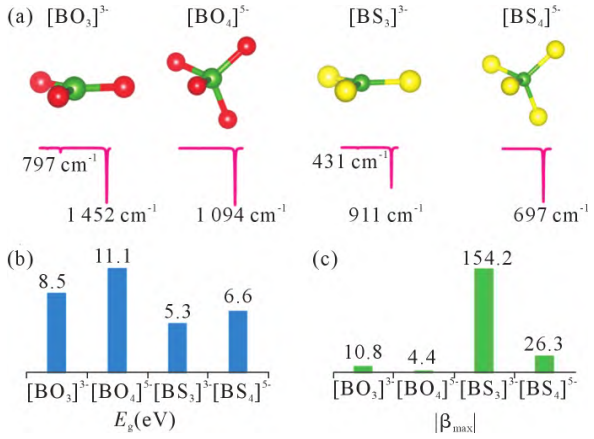

图 7 计算的[BX_n] (X=S, O; n=3, 4)基元的性能:(a) 红外吸收振动峰,(b) 带隙,(c) 超极化率[36]

Fig.7 Calculated properties of [BX_n] (X=S, O; n=3, 4) groups: (a) vibrational data, (b) HOMO-LUMO gap, (c) hyperpolarizability ($|\beta_{max}|$)[36]

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

4 结论

到目前为止，科研工作者已经发现了数以百计的硫属非线性光学材料，上述设计策略很好地提升了材料的光学性能，同时进一步实现了硫属材料的带隙与倍频性能平衡。但目前的探索研究主要集中在微晶或者多晶材料的性能粗评估，这与实际的材料内在准确的性能存在可能的差别，这就要求我们必须开展大尺寸单晶的生长工作，但由于红外硫属材料的晶体生长要求密闭无氧空间，这就造成了现阶段大晶体生长的难度和局限性。此外，计算机辅助实验成为近些年发展的热点，高通量计算筛选能够补充解决目前实验的重复性和预测性，进而更好地设计合成目标新材料。因此，理论计算(材料预测)与实验技术(大尺寸单晶生长)的结合将成为未来设计合成功能晶体材料的重要趋势。

参考文献：

[1] 陈创天，林哲帅. 紫外与深紫外非线性光学晶体的新进展[J]. 人工晶体学报，2004, 33: 455-464.
CHEN C T, LIN Z S. Recent development for UV and deep-UV nonlinear optical crystals[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2004, 33: 455-464.

[2] OKOROGU A O, MIROV S B, LEE W, et al. Tunable middle infrared downconversion in GaSe and $AgGaS_2$[J]. Optics Communications, 1998, 155: 307-312.

[3] BOYD G, KASPER H, MCFEE J, et al. Linear and nonlinear optical properties of some ternary selenides[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1972, 8(12): 900.

[4] BOYD G, BUEHLER E, STORZ F G, Linear and nonlinear optical properties of $ZnGeP_2$ and CdSe[J]. Applied Physics Letters, 1971, 18: 301-304.

[5] CHUNG I, KANATZIDIS M G, et al. Chalcogenides: A rich source of nonlinear optical materials[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26: 849-869.

[6] 林哲帅，吴以成. 非线性光学晶体探索的理论方法发展[J]. 人工晶体学报，2019, 48: 1773-1781.
LIN Z S, WU Y C. Development of theoretical methods for nonlinear optical crystals exploration[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48: 1773-1781.

[7] ZHOU H M, XIONG L, CHEN L, et al. Dislocations that decrease size mismatch within the lattice leading to ultrawide band gap, large second-order susceptibility, and high nonlinear optical performance of $AgGaS_2$[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58: 9979-9983.

[8] WU K, ZHANG B, YANG Z, et al. New compressed chalcopyrite-like $Li_2BaM^{IV}Q_4$ (M^{IV}=Ge, Sn; Q=S, Se): Promising infrared nonlinear optical materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139: 14885-14888.

[9] WU K, YANG Z H, PAN S L, Na_2BaMQ_4(M=Ge, Sn; Q=S, Se): Infrared nonlinear optical materials with excellent performances and that undergo structural transformations[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55: 6713-6715.

[10] WU K, CHU Y, YANG Z H, et al. $A_2SrM^{IV}S_4$ (A=Li, Na; M^{IV}=Ge, Sn) concurrently exhibiting wide bandgaps and good nonlinear optical responses as new potential infrared nonlinear optical materials[J]. Chemical Science, 2019, 10: 3963-3968.

[11] ABUDURUSULI A, HUANG J, WANG P, et al. $Li_4MgGe_2S_7$: The first alkali and alkaline-earth diamond-like infrared nonlinear optical material with exceptional large band gap[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60: 24131-24136.

[12] NGUYEN V, JI B, WU K, et al. Unprecedented mid-infrared nonlinear optical materials achieved by crystal structure engineering, a case study of $(KX)P_2S_6$(X=Sb, Bi, Ba)[J]. Chemical Science, 2022, 13: 2640-2648.

[13] BRANT J A, CLARK D J, KIM Y S, et al. Li_2CdGeS_4, a diamond-like semiconductor with strong second-order optical nonlinearity in the infrared and exceptional laser damage threshold[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26: 3045-3048.

[14] LIN H, ZHOU L J, CHEN L. Sulfides with strong nonlinear optical activity and thermochromism: $ACd_4Ga_5S_{12}$ (A=K, Rb, Cs)[J]. Chemistry of Materials, 2012, 24: 3406-3414.

[15] LIN H, CHEN L, ZHOU L J, et al. Functionalization based on the substitutional flexibility: Strong middle IR nonlinear optical selenides $AX^{II}_4X^{III}_5Se_{12}$[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135: 12914-12921.

[16] LIN H, CHEN H, ZHENG Y, et al. Coexistence of strong second harmonic generation response and wide band gap in $AZn_4Ga_5S_{12}$ (A=K, Rb, Cs) with 3D diamond like frameworks[J]. Chemistry-A European Journal, 2017, 23: 10407-10412.

[17] ZHOU M, KANG L, YAO J, et al. Midinfrared nonlinear optical thiophosphates from $LiZnPS_4$ to $AgZnPS_4$: A combined experimental and theoretical Study[J]. Inorganic Chemistry, 2016, 55: 3724-3726.

[18] LI Z, ZHANG S, HUANG Z, et al. Molecular construction from $AgGaS_2$ to $CuZnPS_4$: Defect-induced second harmonic generation enhancement and cosubstitution-driven band gap enlargement[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32: 3288-3296.

[19] KANG L, ZHOU M, YAO J, et al. Metal thiophosphates with good mid-infrared nonlinear optical performances: A first-principles prediction and analysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137: 13049-13059.

[20] CHEN H, WEI W, LIN H, et al. Transition-metal-based chalcogenides: A rich source of infrared nonlinear optical materials[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 448: 214154.

[21] LI G, WU K, LIU Q, et al. $Na_2ZnGe_2S_6$: A new infrared nonlinear optical material with good balance between large second-harmonic generation response and high laser damage threshold[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138: 7422-7428.

[22] LI C, MENG X, LI Z, et al. Hg-based chalcogenides: An intriguing class of infrared nonlinear optical materials[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 453: 214328.

[23] YU P, ZHOU L, CHEN L, Noncentrosymmetric inorganic open-framework chalcohalides with strong middle IR SHG and red

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

emission: $Ba_3AGa_5Se_{10}Cl_2$ (A=Cs, Rb, K)[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 2227-2235.

[24] LIU B, ZENG H, JIANG X, et al. [A3X][Ga_3PS_8](A=K, Rb; X= Cl, Br): Promising IR non-linear optical materials exhibiting concurrently strong second harmonic generation and high laser induced damage thresholds[J]. Chemical Science. 2016, 7: 6273-6277.

[25] LIU B, JIANG X, ZENG H, et al. [ABa_2Cl][Ga_4S_8](A=Rb, Cs): Wide-spectrum nonlinear optical materials obtained by polycation-substitution-induced nonlinear optical (NLO)-functional motif ordering[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142: 10641-10645.

[26] XIAO J, YANG S, FENG F, et al. A review of the structural chemistry and physical properties of metal chalcogenide halides[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2017, 347: 23-47.

[27] GAO L, HUANG J, GUO S, et al. Structure-property survey and computer-assisted screening of mid-infrared nonlinear optical chalcohalides[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 421: 213379.

[28] GAO L, CHU Y, WU X, et al. From thiophosphate to chalcohalide: Mixed-anion AgS_xCl_y ligands concurrently enhancing nonlinear optical effects and laser-damage threshold[J]. Chemical Communications, 2021, 57: 8218-8221.

[29] GAO L, WU X, YANG D, et al. M_6PS_5X (M=Ag, Cu; X=Cl, Br) chalcohalides exhibiting strong nonlinear optical responses and high laser damage resistances[J]. Dalton Transactions, 2021, 50: 17901-17905.

[30] YAN H, MATSUSHITA Y, YAMAURA K, et al. $La_3Ga_3Ge_2S_3O_{10}$: An ultraviolet nonlinear optical oxysulfide designed by anion-directed band gap engineering[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60: 26561-26565.

[31] WANG R, LIANG F, WANG F, et al. $Sr_6Cd_2Sb_6O_7S_{10}$: Strong SHG response activated by highly polarizable Sb/O/S groups[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58: 8078-8081.

[32] WANG R, GUO Y, ZHANG X, et al. $Sr_5Ga_8O_3S_{14}$: A nonlinear optical oxysulfide with melilite derived structure and wide band gap [J]. Inorganic Chemistry, 2020, 59: 9944-9950.

[33] LI J, LI X, XU Y, et al. First investigation of nonlinear optical oxychalcogenide with three-dimensional anionic framework and special windmill-like functional motifs[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2022, 40: 2407-2414.

[34] CHENG Y, WU H, YU H, et al. Rational design of a promising oxychalcogenide infrared nonlinear optical crystal[J]. Chemical Science, 2022, 13: 5305-5310.

[35] SHI Y, WEI W, WU X, et al. Recent progress in oxychalcogenides as IR nonlinear optical materials[J]. Dalton Transactions, 2021, 50: 4112-4118.

[36] Li H, Li G M, Wu K, et al. BaB_2S_4: An efficient and air-stable thioborate as infrared nonlinear optical material with high laser damage threshold[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30: 7428-7432.

[37] HAN S, YAO W, YU S, et al. A series of pentanary salt-inclusion chalcogenoborates containing a $B_{12}Q_{12}$(Q=S, Se) cluster exhibiting a Kleinman-Forbidden frequency-doubling effect [J]. Inorganic Chemistry. 2021, 60: 3375-3383.

[38] **张国栋，程奎，张龙振，等. 中红外非线性光学晶体** $CdSiP_2$ **的合成与生长**[J]. **人工晶体学报**, 2020, 49: 1494-1498.
ZHANG G D, CHENG K, ZHANG L Z, et al. Synthesis and growth of mid-infrared nonlinear optical crystal CdSiP2[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2020, 49: 1494-1498.

[39] **陈金东，林晨升，叶宁. 磷属化物非线性光学晶体研究进展**[J]. **人工晶体学报**, 2020, 8: 1405-1411.
CHEN J D, LIN C S, YE N. Research progress on pnictide nonlinear optical crystals[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2020, 8: 1405-1411.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net