

# Rb<sub>2</sub>MGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub> (M=Zn, Cd): [MGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> 单元构型变换导致化合物从中心到非心的转变<sup>\*</sup>

柴贤丹<sup>a,b</sup> 陈文发<sup>b</sup> 闫秋楠<sup>b</sup> 刘彬文<sup>b</sup> 姜小明<sup>\*,b</sup> 郭国聪<sup>\*,b</sup>

(<sup>a</sup> 福建师范大学化学与材料学院 福州 350007)

(<sup>b</sup> 中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室 福州 350608)

**摘要** 在本工作中, 利用高温固相法成功合成了两个碱金属硫属化合物 Rb<sub>2</sub>MGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub> [M=Zn (1), Cd (2)]. 化合物 1, 2 都为二维层状结构且均具备大的光学带隙, 化合物 1 和 2 的实验带隙分别为 3.24 和 3.16 eV. 化合物 1 属于 *P*-1 中心对称群, 化合物 2 属于非心 *P*2(1)2(1)2(1)空间群且具有一定的非线性光学(NLO)效应, 在粒径为 50~75 μm 时与 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP)相当(@1064 nm). 化合物 2 的激光损伤阈值为 AgGaS<sub>2</sub> 的 16.6 倍. 化合物 1, 2 的分子式化学计量比相同但展示不同的对称性, 通过分析它们的晶体结构发现, 其基本构造单元[MGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>在两化合物中构型的不同导致化合物 1、2 对称性发生中心到非心的转变. 为了深入了解化合物 2 的 NLO 效应的起源, 基于密度泛函理论对其进行了电子能带结构和 NLO 极化率的理论计算.

**关键词** 硫属化合物; 非线性光学; 中心到非心转变; 理论计算

## Rb<sub>2</sub>MGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub> (M=Zn, Cd): Non-Centrosymmetry Transformation Led by Structure Change of [MGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> Unit<sup>\*</sup>

Chai, Xiandan<sup>a,b</sup> Chen, Wenfa<sup>b</sup> Yan, Qiunan<sup>b</sup>  
Liu, Binwen<sup>b</sup> Jiang, Xiaoming<sup>\*,b</sup> Guo, Guocong<sup>\*,b</sup>

(<sup>a</sup> School of Chemistry and Materials, Fujian Normal University, Fuzhou, 350007)

(<sup>b</sup> State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, 350608)

**Abstract** Infrared nonlinear (IR NLO) optical crystals have an essential position in military and civilian fields because of their ability to convert lasers from near infrared (NIR) to mid/far infrared (MIR/FIR). In this work, two alkali-metal chalcogenides, Rb<sub>2</sub>MGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub> [M=Zn (1), Cd (2)], were successfully synthesized by high-temperature solid-state reactions. Both compounds feature a two-dimensional layered structure and have a large optical band-gap, the experimental band-gap of 1 and 2 are 3.24 eV and 3.16 eV, respectively. Compound 1 belongs to the centrosymmetric group *P*-1, while 2 belongs to the non-centrosymmetric space group *P*2(1)2(1)2(1) and exhibits obvious NLO effect, which is comparable to that of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP) (@1064 nm) at the particle size of 50~75 μm. Particle-size dependent NLO response measurements indicated that 2 is non-phase-matchable. Compound 2 exhibits a high laser-induced damage threshold of 16.6×AGS at 1064 nm. Through the analysis of the crystal structures of these two compounds, the reason why their formulas have the same stoichiometric ratio but symmetries are different is the structure change of basic building unit [MGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> in 1 and 2. All M atoms in both compounds are coordinated by four S atoms to form MS<sub>4</sub> tetrahedra. In each [CdGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> unit of 2, three S atoms bonded to the Cd atom are also bonded to all Ge atoms in that unit, that is to say, each CdS<sub>4</sub> tetrahedron is connected to the other three GeS<sub>4</sub> tetrahedra by sharing S vertices. Unlike the coordination manner in the [CdGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> unit of 2, there are only two S atoms bonded to both Zn and Ge atoms in [ZnGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> unit of 1. This structure change of [MGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> unit eventually led to the non-centrosymmetric transformation. What's more, to get insight into the origin of NLO effect of 2, theoretical calculations of electronic band structure and NLO susceptibility were performed based on density functional theory.

**Keywords** chalcogenides; nonlinear optical; non-centrosymmetric transformation; theoretical calculation

<sup>\*</sup> Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

<sup>\*</sup> E-mail: xmjiang@fjirsm.ac.cn; gcguo@fjirsm.ac.cn

Received January 12, 2022; published February 16, 2022.

**Supporting information** for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22075283, 22175172, 92161125), the Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (Nos. 2020303, 2021300).

<sup>\*</sup> 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞.

国家自然科学基金(Nos. 22075283, 22175172, 92161125)和中国科学院青年创新促进会(Nos. 2020303, 2021300)资助项目.

## 1 引言

AgGaS<sub>2</sub>(AGS)<sup>[1]</sup>, AgGaSe<sub>2</sub>(AGSe)<sup>[2]</sup>和 ZnGeP<sub>2</sub><sup>[3]</sup>是典型的中远红外(IR)非线性光学(NLO)晶体材料, 它们都具备大的 NLO 系数与宽的中、远红外透过率. 但是, AGS 与 AGSe 的低激光损伤阈值(LIDT)以及 ZnGeP<sub>2</sub> 严重的双光子吸收限制了它们的广泛应用<sup>[3]</sup>, 使得探索具有良好综合性能的新型 IR NLO 材料成为材料科学领域的重要研究热点<sup>[4-7]</sup>.

在 IR NLO 材料中, 硫属化合物由于具备较高的 NLO 系数、宽红外透过范围及合适的相位匹配能力, 使得其成为 IR NLO 晶体研发领域的重要研究体系<sup>[8]</sup>. 为了设计出具有较高 LIDT 的新型 IR NLO 晶体, 掺入强正电离子如碱金属或碱土金属是一种有效的策略, 因为碱金属或者碱土金属的掺入可以减少能带弯曲, 从而进一步扩大化合物的带隙<sup>[6-8]</sup>. 另一方面, 为了保证晶体具备相当的 NLO 响应, 可引入具有二阶姜-泰勒效应的 d<sup>10</sup> 过渡金属阳离子(如 Cd<sup>2+</sup>), 从而增加整体 IR NLO 晶体的结构畸变和诱导极化<sup>[9-14]</sup>. 结合上述思路与已发表的 IR NLO 晶体, 如 A<sub>2</sub>M<sup>II</sup>M<sup>IV</sup><sub>3</sub>Q<sub>8</sub> (A=碱金属或碱土金属; M<sup>II</sup>=二价金属; M<sup>IV</sup>=四价金属; Q=硫族化物)<sup>[15]</sup>体系化合物 K<sub>2</sub>ZnGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub><sup>[16]</sup>, A<sub>2</sub>ZnSi<sub>3</sub>S<sub>8</sub> (A=Rb, Cs)<sup>[17]</sup>与 Cs<sub>2</sub>HgSn<sub>3</sub>S<sub>8</sub><sup>[18]</sup>均具备大的光学带隙. 且该体系中部分化合物属于非心空间群并具有一定的 NLO 响应, 值得进一步研究.

在本工作中, 我们成功合成并且表征了具有 A<sub>2</sub>M<sup>II</sup>M<sup>IV</sup><sub>3</sub>Q<sub>8</sub> 化学计量比的两个硫属化合物 Rb<sub>2</sub>ZnGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub> (**1**)、Rb<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub> (**2**). 虽然两者化学式具有相同的化学计量比且结构类似, 但却属于不同的空间群: 化合物 **1** 为 *P*-1 (No. 2)中心空间群, 化合物 **2** 为 *P*2(1)2(1)2(1) (No. 18)非心空间群. 化合物 **1**, **2** 均具有非常大的光学带隙, 分别为 3.24 和 3.16 eV. 值得注意的是, 化合物 **2** 在粒径为 50~75 μm 时具有与 KDP 相当的 NLO 响应. 化合物 **2** 的 LIDT 为 AgGaS<sub>2</sub> (2.83 MW·cm<sup>-2</sup>)<sup>[19]</sup>的 16.6 倍, 其高的 LIDT 主要来源于其大的带隙. 通过分析化合物 **1**, **2** 的晶体结构发现, 其基本构造单元[MGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>在两化合物中构型的不同导致它们对称性发生中心到非心的转变. 在接下来的部分, 我们对两化合物的合成、结构以及性能进行详细讨论, 并结合密度泛函理论计算揭示了化合物 **2** 的 NLO 效应起源.

## 2 初步表征

### 2.1 粉末衍射(XRD)

在室温下对化合物 **1**, **2** 进行了 X 射线粉末衍射测试, 设置 2θ 范围为 5°至 65°, 扫描步长为 0.02°. 上述测试在 Rigaku MiniFlex II X 射线衍射仪上进行, 仪器配备的是 Cu Kα 靶(λ=0.154057 nm)衍射光源. 化合物 **1**, **2**

的 XRD 衍射图谱均与相应晶体结构的模拟图谱匹配, 未发现明显多余杂质峰, 表明所合成的化合物 **1**, **2** 样品是纯的(图 1).

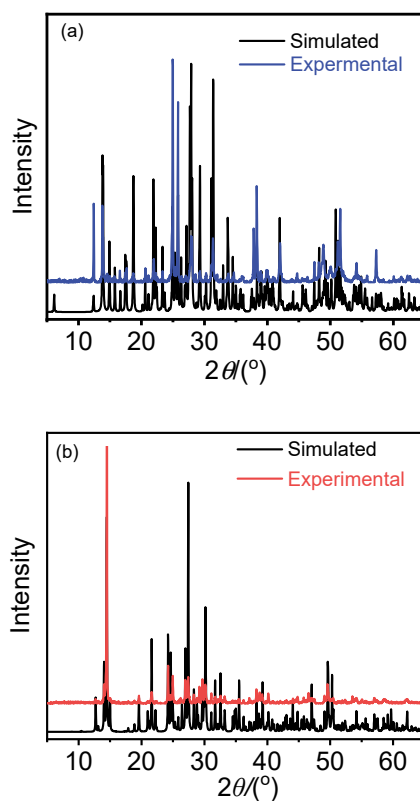


图 1 化合物 **1** (a)与 **2** (b)的模拟与实验 XRD 粉末衍射图(这两个化合物模拟的 XRD 谱上有些峰的强度与实测的不一致, 主要是由于它们样品中存在织构, 这种情况经常出现在一些层状晶体结构的化合物中)

**Figure 1** Simulated and experimental powder XRD patterns of **1** (a) and **2** (b) (the intensities of some peaks on the experimental patterns are significantly different from those on the simulated patterns due to the preferred orientation of the sample, which usually exists in compounds with layered structures)

### 2.2 结构测定

化合物 **1**, **2** 的 X 射线衍射测试使用的是 Rigaku 公司的 Pilatus CCD 衍射仪, 采用 ω 面扫描技术收集衍射数据. 该仪器配备 Mo Kα 靶(λ=0.071073 nm)作为辐射源, 数据收集温度为 273 K, 得到的数据利用 CrysAlisPro 软件<sup>[20]</sup>进行还原. 晶体结构均由直接法确定, 并采用基于 *F*<sup>2</sup> 的全矩阵最小二乘法对结构进行了进一步的精修. 利用 SHELXL 97 安装包<sup>[21]</sup>对整个晶体结构进行了分析, 最后使用 Addsym/PLATON36 程序<sup>[22]</sup>判断结构的对称性是否合理. 表 1, 表 2 分别列出了化合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据, 原子分数坐标和等效各向同性位移参数分别列于支持信息(表 S1~表 S4).

表 1 化合物 1 的晶体数据和结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters of 1

Empirical formula	Rb <sub>2</sub> ZnGe <sub>3</sub> S <sub>8</sub>
<i>F</i> <sub>w</sub>	1369.31
Temperature/K	293(2)
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> /nm	0.71792(4)
<i>b</i> /nm	0.74790(4)
<i>c</i> /nm	1.44305(7)
$\alpha/^\circ$	88.774(4)
$\beta/^\circ$	84.409(4)
$\gamma/^\circ$	72.211(5)
Volume/nm <sup>3</sup>	0.73424(7)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> <sub>calc</sub> /(g·cm <sup>-3</sup> )	3.214
$\mu/\text{mm}^{-1}$	15.378
GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.037
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> [ <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	0.0450
<i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> [ <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	0.1142
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> [all data]	0.0649
<i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> [all data]	0.1230
(Δρ <sub>max</sub> /Δρ <sub>min</sub> )/(e·nm <sup>-3</sup> )	1080/−1160

表 2 化合物 2 的晶体数据和结构精修参数

Table 2 Crystal data and structure refinement parameters of 2

Empirical formula	Rb <sub>2</sub> CdGe <sub>3</sub> S <sub>8</sub>
<i>F</i> <sub>w</sub>	1515.18
Temperature/K	293(2)
Space group	<i>P</i> 2(1)2(1)2(1)
<i>a</i> /nm	0.73459(2)
<i>b</i> /nm	1.22234(4)
<i>c</i> /nm	1.69163(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/nm <sup>3</sup>	1.51895(9)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> <sub>calc</sub> /(g·cm <sup>-3</sup> )	3.313
$\mu/\text{mm}^{-1}$	14.688
GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.002
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> [ <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	0.0310
<i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> [ <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	0.0644
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> [all data]	0.0400
<i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> [all data]	0.0671
Flack	0.988(14)
(Δρ <sub>max</sub> /Δρ <sub>min</sub> )/(e·nm <sup>-3</sup> )	790/−960

## 2.3 能量色散 X 射线光谱(EDS)

化合物 1, 2 的元素分析是在配备有能量色散 X 射线

光谱仪的日立 S-3500 扫描电镜光谱仪上进行的. 扫描结果显示, 化合物 1, 2 的元素物质的量比分别为  $n(\text{Rb}) : n(\text{Zn}) : n(\text{Ge}) : n(\text{S}) = 1.91 : 1.00 : 2.59 : 8.67$ (支持信息, 图 S1),  $n(\text{Rb}) : n(\text{Cd}) : n(\text{Ge}) : n(\text{S}) = 1.61 : 1.00 : 2.51 : 9.64$ (支持信息, 图 S2), 这与它们的单晶 XRD 确定的化学式基本吻合.

## 2.4 红外光谱(IR)与紫外-可见-近红外漫反射光谱(UV-Vis-NIR)

化合物 1, 2 的红外光谱(图 2a, 2b)是在 Nicolet Magana 750 FT-IR 分光光度计上测得的, 初步分析后可知样品在 2.5~20 μm 范围的红外透过率大于 80%, 涵盖 3~5 和 8~12 μm 这两个重要的大气透过窗口.

利用配备了积分球的 Perkin Elmer Lambda 900 紫外可见分光光度计测量了化合物 1 和 2 多晶粉末样品在 200~2500 nm 范围内的漫反射光谱, 以 BaSO<sub>4</sub> 作为参比. 根据 Kubelka-Munk 公式将所得到的漫反射光谱转化为吸收光谱:  $\alpha/S = (1-R)^2/2R$ <sup>[23]</sup>, 公式中  $\alpha$  为吸收系数,  $S$  为散射系数,  $R$  指的是反射率. 从紫外漫反射结果(图 2c, 2d)可知化合物 1 和 2 的光学带隙分别为 3.24 和 3.16 eV, 这明显超过了目前一些主要的 IR NLO 材料的带隙, 如 AGS (2.7 eV)<sup>[24]</sup>和 ZGP (2.0 eV)<sup>[25]</sup>.

## 3 性质测试

### 3.1 二阶非线性光学性质

化合物 2 属于 *P*2(1)2(1)2(1)非中心对称空间群, 采用改进的 Kurtz-Perry 法<sup>[26]</sup>在 1064 nm 激光照射下进行了化合物 2 的粉末二次谐波(SHG)测量. 参比样品为 KDP. 我们分别测量了 KDP 和化合物 2 的四种粒径 (50~75, 75~100, 100~150 和 150~200 μm)的 SHG 响应(图 3b). 从测量结果可以看出化合物 2 的倍频信号强度与粒径大小呈负相关, 表明化合物 2 的 SHG 响应为非相位匹配且在粒径为 50~75 μm 时与 KDP 相当(图 3a).

### 3.2 热膨胀系数与 LIDT 测定

使用单晶衍射仪在 100 至 400 K 范围内以 20 K 的步长分别测量了不同温度下化合物 1 和 2 的晶胞参数随温度的变化(支持信息, 图 S3a, 图 S3b). 化合物 1 沿 *a*, *b*, *c* 轴的热膨胀系数分别为 1.41, 3.75 和 1.14; 化合物 2 沿 *a*, *b*, *c* 轴的热膨胀系数分别为 2.13, 5.34 和 0.88. 化合物 1 和 2 的各向膨胀异性值(定义为  $\delta = \max\{\alpha_i - \alpha_j\}/\alpha_j$ ,  $\{i, j = a, b, c\}$ )分别为 2.28 和 5.01.

用高功率 1064 nm 的单脉冲激光束测量了非心样品 2 的激光损伤阈值, 激光束脉冲宽度  $\tau_p$  为 10 ns, 所选择的化合物 2 粒径范围为 250~300 μm. 测试采用 r-on-1 方案, 即针对光学元件上的一个点用依次递增的能量辐射, 直至这个点发生损伤为止. 化合物 2 的 LIDT 根据等式: 损伤阈值  $= E/(\pi r^2 \tau_p)$  得到, 其中  $E$  表示单脉冲能量,

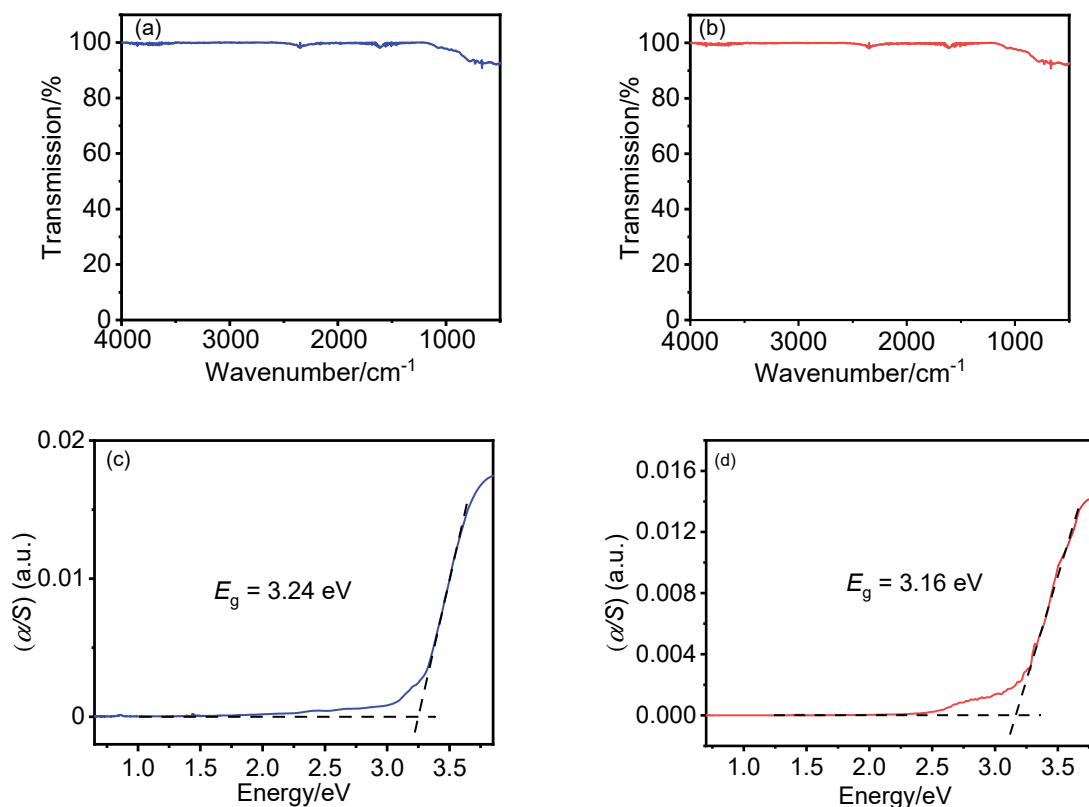


图2 化合物1(a)和2(b)的红外光谱图, 化合物1(c)和2(d)的紫外漫反射谱转换后的吸收光谱图

Figure 2 IR spectra of 1 (a) and 2 (b), absorption spectra of 1 (c) and 2 (d) converted from diffuse reflectance spectra

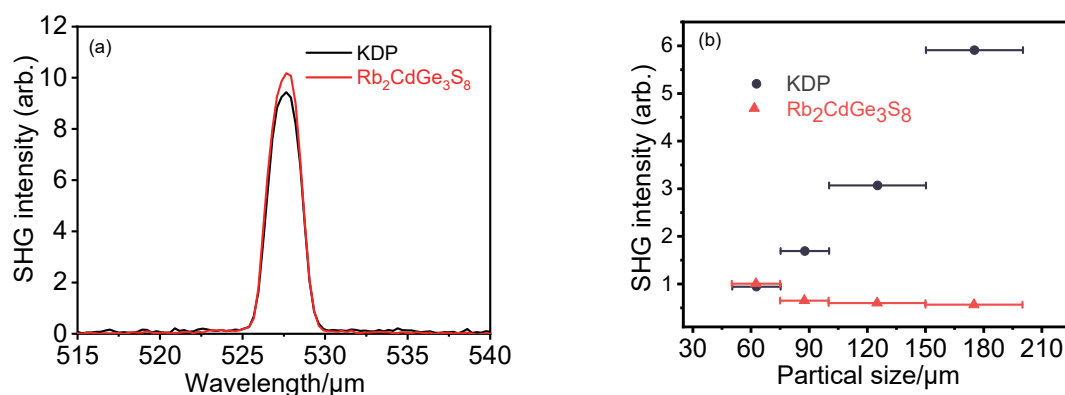


图3 (a)在1.064 μm激光照射下, 粒径为50~75 μm的化合物2与KDP的SHG响应; (b)化合物2与参比样品KDP随粒径变化的SHG响应

Figure 3 (a) SHG intensities of 2 and KDP at the particle size of 50~75 μm at incident wavelength of 1.06 μm laser; (b) particle size dependence of SHG intensities of 2 and the reference KDP

$r$  表示损坏点的半径,  $\tau_p$  为激光脉冲宽度. 从测量结果(支持信息, 表 S5)可知, 化合物2的激光损伤阈值为  $47.15 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 相当于 AGS 的 16.6 倍.

#### 4 理论计算

采用基于密度泛函理论(DFT)<sup>[27]</sup>的 ABINIT 软件包<sup>[28]</sup>计算了化合物1, 2的电子能带结构、态密度、双折射率以及二阶非线性光学系数. 计算中采用了广义梯度近似(GGA)与 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)交换关联

泛函<sup>[29]</sup>. 两个化合物的平面波截止能量均设置为 650 eV, 化合物1, 2布里渊区的数值积分分别使用  $4 \times 4 \times 2$  和  $4 \times 3 \times 2$  Monkhorst-Pack  $K$  点网格. 各元素参与计算的原子价轨道分别为  $\text{Rb-}4s^25s^14p^6$ ,  $\text{Zn-}4s^23d^{10}$ ,  $\text{Cd-}5s^24d^{10}$ ,  $\text{Ge-}4s^24p^23d^{10}$  和  $\text{S-}3s^23p^4$ . SHG 极化率主要分为三部分: 带间跃迁  $\chi_{\text{inter}}(2\omega, \omega, \omega)$ , 带内跃迁  $\chi_{\text{intra}}(2\omega, \omega, \omega)$  以及带内调制项  $\chi_{\text{mod}}(2\omega, \omega, \omega)$ <sup>[30]</sup>. 化合物1, 2的线性光学性质通过复介电函数  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  来计算与描述, 实部  $\epsilon_1(\omega)$  可通过虚部  $\epsilon_2(\omega)$  的 Kramers-Kronig 变换<sup>[31-32]</sup>计算获得. 根据修正的 Kurtz-Perry 粉末



法<sup>[23]</sup>计算得到了化合物 **2** 多晶的角平均有效非线性系数平方 $\langle d_{ijk}^2 \rangle$

$$\begin{aligned} \langle d^2 \rangle = & \frac{19}{105} \sum_i d_{iii}^2 + \frac{13}{105} \sum_{i \neq j} d_{iii} d_{ijj} + \frac{44}{105} \sum_{i \neq j} d_{ijj}^2 \\ & + \frac{13}{105} \sum_{ijk, \text{cyclic}} d_{ijj} d_{jkk} + \frac{5}{7} d_{ijk}^2 \end{aligned}$$

虽然两个化合物有类似的元素组成和相同的原子比例,但是两个化合物的空间群却不相同:化合物 **1** 为 *P*-1 (No. 2) 中心空间群,化合物 **2** 为 *P*2(1)2(1)2(1) (No. 18) 非心空间群. 两化合物中的 M 和 Ge 原子均与四个硫原子形成典型的  $\text{MS}_4$  和  $\text{GeS}_4$  四面体单元. 两化合物的晶体结构均由  $[\text{MGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  层的堆叠构成(图 4a, 4b, 4d, 4e), 且  $[\text{MGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  层与层之间填充抗衡  $\text{Rb}^+$ , 这种二维结构导致两化合物晶体的宏观形状为片状晶体, 在粉末 XRD 谱图中出现明显的织构现象. 化合物 **1**, **2** 的  $[\text{MGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  层具有明显区别: 化合物 **1** 的  $[\text{ZnGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  层(沿 *a* 方向观察)呈“波浪形”(图 4a), 而化合物 **2** 的  $[\text{CdGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  层(沿 *c* 方向观察)为“直线形”(图 4d). 化合物 **1**, **2** 的  $[\text{MGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  层沿 *b* 方向观察(图 4b, 图 4e), 它们的结构非常类似, 都可以看成是基本单元  $[\text{MGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  (图 4c, 4f)在 *a* 方向共点和 *c* 方向共边扩展成二维层.  $[\text{CdGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  单元中与 Cd 原子相连的三个 S 原子也与该单元中所有的 Ge 原子相连, 即  $\text{CdS}_4$  四面体与三个  $\text{GeS}_4$  四面体共顶点连接, 使得化合物 **2** 的基本单元呈“中”字形. 与  $[\text{CdGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  不同的是,  $[\text{ZnGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  单元中与 Zn 原子相连的四个硫原子只有两个与该单元中的 Ge 原子相连.  $[\text{MGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  单元构型的不同导致化合物 **1**, **2** 具有不同的空间群, 从而发生从中心到非心的转变.

化合物 **2** 属于 222 点群, 在 Klemenman 对称性约束下拥有一个独立的非零 SHG 系数张量  $d_{14}$ . 密度泛函理论计算得到的  $d_{14}$  为 0.76 pm/V(图 5a). 此外在 1064 nm 处有效非线性系数  $d_{\text{eff}}$  为 0.67 pm/V(图 5b), 双折射率  $\Delta n$  为 0.091(图 5c). 从化合物 **2** 的相位匹配曲线可看出其相位匹配截止波长为 1.12  $\mu\text{m}$ (图 5d), 这与化合物 **2** 在 1064 nm 下的相位匹配实验结果(非相位匹配)一致. 从计算出的电子能带结构(图 6a, 6b), 可以看出化合物 **1**, **2** 均为直接带隙半导体, 其理论带隙分别为 2.08 和 2.45 eV. 计算的总态密度与部分态密度如图 6c, 6d 所示, 化合物 **1**, **2** 接近费米能级的价带主要来源于 S-3p 和少量的 Zn-3d (**1**) 和 Cd-4d (**2**) 轨道, 接近费米能级的导带则都主要来源于 Ge-4s 和 S-3p 轨道. 因此两化合物的光学跃迁贡献主要来源于 S-3p 到 Ge-4s 和 S-3p 轨道的电子跃迁过程.

## 5 结果与讨论

通过高温固相法成功合成了两个硫属化合物

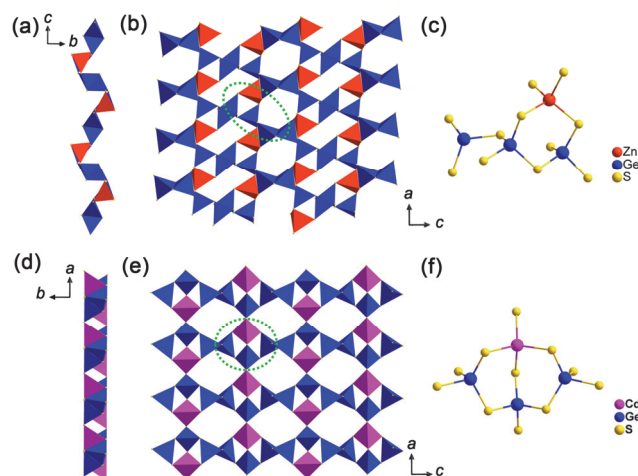


图4 (a)化合物 **1** 中沿 *a* 方向的二维  $[\text{ZnGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  层; (b)化合物 **1** 中沿 *b* 方向的  $[\text{ZnGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  层; (c)化合物 **1** 中的一个  $[\text{ZnGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  单元; (d)化合物 **2** 沿 *c* 方向的二维  $[\text{Cd}_2\text{Ge}_3\text{S}_8]^{2-}$  层; (e)化合物 **2** 中沿 *b* 方向的  $[\text{Cd}_2\text{Ge}_3\text{S}_8]^{2-}$  层; (f)化合物 **2** 中的一个  $[\text{CdGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  单元

Figure 4 (a) A  $[\text{ZnGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  layer of **1** viewed down the *a*-direction. (b) A  $[\text{ZnGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  layer of **1** viewed down the *b*-direction. (c) A  $[\text{ZnGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  unit in **1**. (d) A  $[\text{CdGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  layer of **2** viewed down the *c*-direction. (e) A  $[\text{CdGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  layer of **2** viewed down the *b*-direction. (f) A  $[\text{CdGe}_3\text{S}_8]^{2-}$  unit in **2**

$\text{Rb}_2\text{ZnGe}_3\text{S}_8$  (**1**) 与  $\text{Rb}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$  (**2**). 通过 X 射线单晶衍射、粉末衍射(XRD)和 X 射线能量色散(EDS)确定了化合物 **1**, **2** 的元素组成与结构. 之后又通过红外光谱(IR)与紫外-可见-近红外漫反射光谱 (UV-Vis-NIR)测试得到了两个化合物的红外透过窗口与实验带隙. 由于化合物 **2** 具有非中心对称结构, 我们又对其进行了 NLO 测试并测量了化合物 **2** 在 50~75, 75~100, 100~150 和 150~200  $\mu\text{m}$  这四个粒径下的 IR NLO 响应. 测试结果表明, 化合物 **2** 在粒径为 50~75  $\mu\text{m}$  时具有与 KDP 相当的 NLO 响应且为非相位匹配. 化合物 **2** 的 LIDT 为 47.15  $\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 为  $\text{AgGaS}_2$  (2.83  $\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 的 16.6 倍, 其高的 LIDT 主要由于其大的带隙(3.16 eV).

## 6 实验部分

$\text{Rb}_2\text{ZnGe}_3\text{S}_8$  (化合物 **1**) 的合成: 将物质的量比为 2 : 1 : 3 : 8 的 Mg (99.9%), Zn (99.9%), Ge (99.99%), S (99.9%) 共 300 与 180 mg 的助熔剂 RbCl (99.99%) 在氧含量和水含量都低于 0.1 mg/L 的手套箱中称量, 充分研磨均匀后转移至石英管中, 并对石英管抽真空, 待其真空度达到  $10^{-2}$  Pa 时用氢氧焰进行密封. 然后将密封好的石英管放入马弗炉内进行反应, 温度曲线设置如下: 从室温 5 h 加热至 300  $^{\circ}\text{C}$ , 保温 5 h 后升温 9 h 至 600  $^{\circ}\text{C}$ , 在 600  $^{\circ}\text{C}$  保温 12 h 后以 30  $^{\circ}\text{C}/\text{h}$  的升温速率加热至 900  $^{\circ}\text{C}$ . 在此温度下保持 96 h, 之后以 8.4  $^{\circ}\text{C}/\text{h}$  的降温速率缓慢降至 300  $^{\circ}\text{C}$ , 随后自然降温至环境温度. 反应产物用去离子水与无水乙醇冲洗后置于空气中干燥, 最终获得了毫米级浅粉色片状晶体.

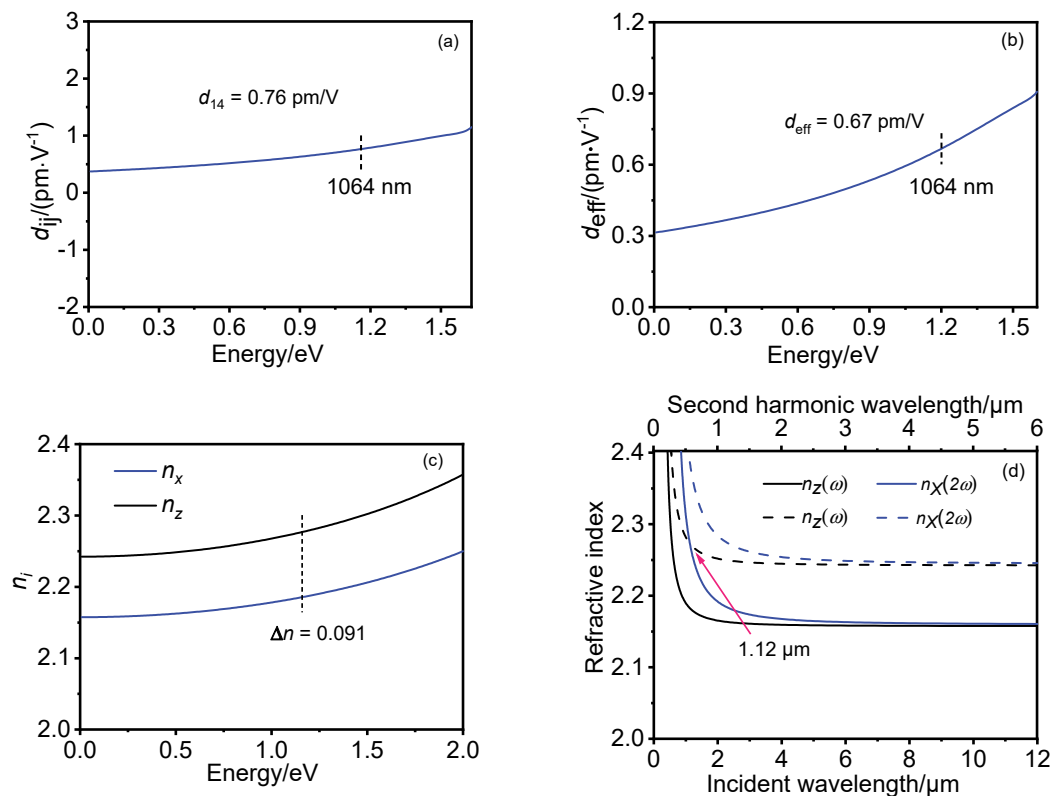


图5 通过计算得到的化合物2的SHG系数张量 $d_{14}$ (a)、有效SHG系数 $d_{\text{eff}}$ (b)、与能量相关的双折射率(c)和相位匹配曲线(d) of 2  
Figure 5 Calculated SHG coefficient tensors  $d_{14}$  (a), effective SHG coefficient  $d_{\text{eff}}$  (b), the energy-dependent birefringence (c) and phase-matching curves (d) of 2

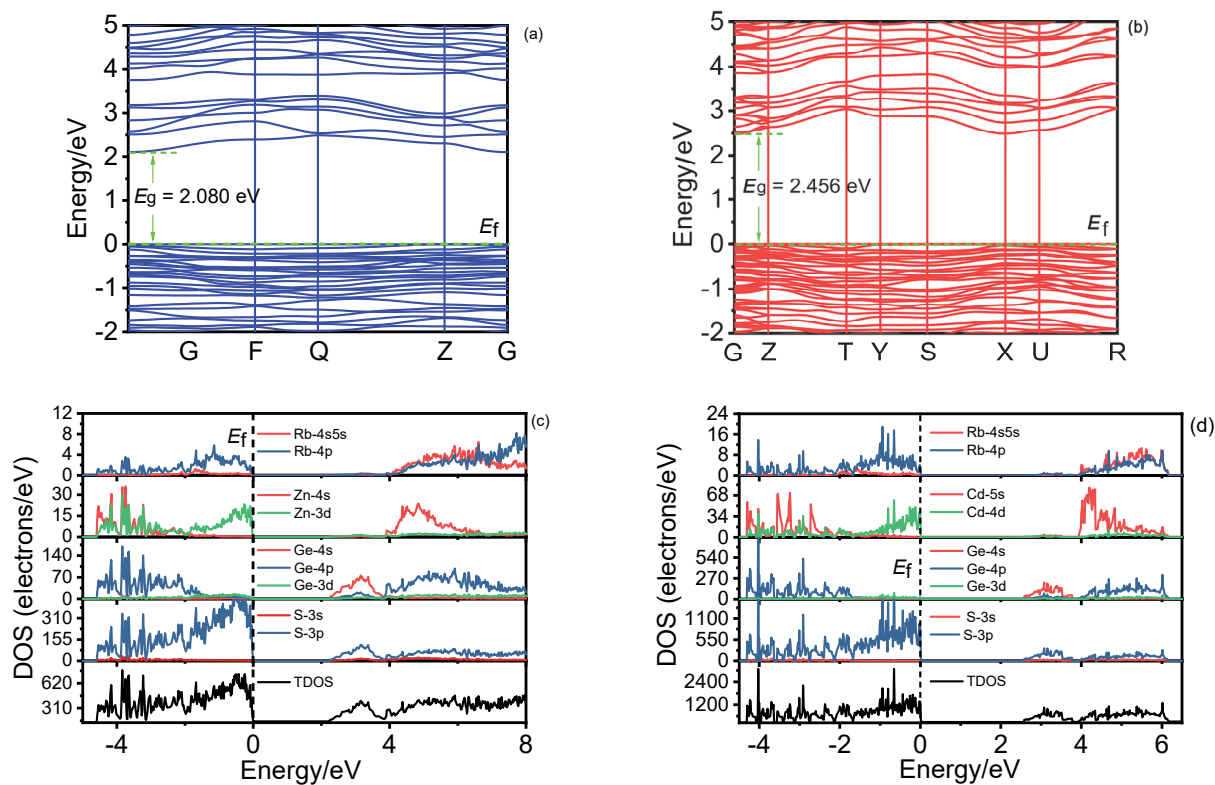


图6 化合物1(a)和化合物2(b)的电子能带图; 化合物1(c)和化合物2(d)的部分态密度与总态密度图  
Figure 6 Electronic band structure of 1 (a) and 2 (b); total and partial density of states of 1 (c) and 2 (d)

Rb<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>S<sub>8</sub>(化合物 2)的合成: 化合物 2 的合成与化合物 1 的合成方法类似, 唯一不同在于反应物的区别, 即将化合物 1 的反应物 Zn (99.9%) 换为 Cd (99.9%), 获得的最终反应产物为毫米级浅黄色片状晶体. 化合物 1 和 2 均可在空气中稳定 10 个月以上.

## References

- [1] Boyd, G.; Kasper, H.; Mcfee, J. *IEEE J. Quantum Elect.* **1971**, *7*, 563.
- [2] Byer, R. L.; Choy, M. M.; Herbst, R. L.; Chemla, D. S.; Feigelson, R. S. *Appl. Phys. Lett.* **1974**, *24*, 65.
- [3] Boyd, G. D.; Buehler, E.; Storz, F. G. *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *18*, 30.
- [4] Yang, Z.-H.; Pan, S.-L. *J. Synthetic Cryst.* **2019**, *48*, 17 (in Chinese). (杨志华, 潘世烈, 人工晶体学报, **2019**, *48*, 17.)
- [5] Gong, P.-F.; Liang, F.; Kang, L.; Chen, X.-G.; Qin, J.-G.; Wu, Y.-C.; Lin, Z.-S. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 83.
- [6] Pan, Y.; Guo, S.-P.; Liu, B.-W.; Xue, H.-G.; Guo, G.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 464.
- [7] Jiang, X.-M.; Deng, S.-Q.; Whangbo, M. H.; Guo, G.-C. *Natl. Sci. Rev.* **2022**, DOI: 10.1093/nsr/nwac017.
- [8] Zhao, S.-G.; Gong, P.-F.; Luo, S.-Y.; Bai, L.; Lin, Z.-S.; Tang, Y.-Y.; Zhou, Y.-L.; Hong, M.-C.; Luo, J.-H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 4217.
- [9] Wu, K.; Yang, Z.-H.; Pan, S.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 6713.
- [10] Isaenko, L.; Yeliseyev, A.; Lobanov, S.; Panich, A.; Vedenyapin, V.; Smirnova, J.; Petrov, V.; Zondy, J. J.; Knippels, G. *MRS Online Proc. Libr.* **2001**, *692*, DOI:10.1557/PROC-692-H9.7.1
- [11] Wu, K.; Zhang, B.-B.; Yang, Z.-H.; Pan, S.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14885.
- [12] Li, M.-Y.; Li, B.-X.; Lin, H.; Shi, Y.-F.; Ma, Z.-J.; Wu, L.-M.; Wu, X.-T.; Zhu, Q.-L. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 8730.
- [13] Wu, K.; Yang, Z.-H.; Pan, S.-L. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2795.
- [14] Guo, S.-P.; Chi, Y.; Guo, G.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *335*, 44.
- [15] Hu, X.-N.; Xiong, L.; Wu, L.-M. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 3124.
- [16] Luo, X.-Y.; Fei, L.; Zhou, M.-L.; Guo, Y.-W.; Li, Z.; Lin, Z.-S.; Yao, J.-Y.; Wu, Y.-C. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9446.
- [17] Gao, L.-H.; Yang, Y.; Zhang, B.-B.; Wu, X.-W.; Wu, K. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 12573.
- [18] Morris, C. D.; Li, H.; Jin, H.; Malliaksa, C. D.; Peters, J. A.; Trikalitis, P. N.; Freeman, A. J.; Wessels, B. W.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3344.
- [19] Yang, L.-Q.; Ye, R.; Jiang, X.-M.; Liu, B.-W.; Zeng, H.-Y.; Guo, G.-C. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 3688.
- [20] Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro Software System, version v40.67a, Rigaku Corporation: Oxford, UK, **2019**.
- [21] Sheldrick, G. M. *SHELXS-97: Program for X-ray Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [22] Spek, A. L.; Platon, A. *Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, Netherlands, **2005**.
- [23] Kortüm, G. *Reflectance Spectroscopy*, Springer, New York, **1969**.
- [24] Zhou, H.-M.; Wu, L.-M. *Chin. Sci. Bull.* **2019**, *9*, 879 (in Chinese). (周慧敏, 吴立明, 科学通报, **2019**, *9*, 879.)
- [25] Xie, H.; Fang, S.-H.; Zhao, H.; Xu, X.-L.; Ye, N.; Zhuang, W. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 35771.
- [26] Kurtz, S. K.; Perry, T. T. *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 3798.
- [27] Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K.; Payne, M. C. *Z. Krist.-Cryst. Mater.* **2005**, *220*, 5.
- [28] Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 1045.
- [29] Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1993**, *46*, 6671.
- [30] Sharma, S.; Ambrosch-Draxl, C. *Phys. Scr.* **2004**, *T109*, 128.
- [31] Laksari, S.; Chahed, A.; Abbouni, N.; Benhelal, O.; Abbar, B. *Comput. Mater. Sci.* **2007**, *38*, 223.
- [32] Mo, S. D.; Ching, W. Y. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1995**, *51*, 3023.

(Lu, Y.)