

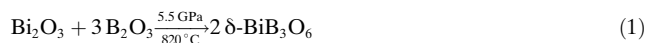
Eine neue nicht-zentrosymmetrische
Modifikation von BiB_3O_6 **Johanna S. Knyrim, Petra Becker, Dirk Johrendt und
Hubert Huppertz*

Im vergangenen Jahrzehnt wurden immer mehr Anwendungen für natürliche Borate entwickelt, gleichzeitig wurden aber auch stetig neue Borate synthetisiert, strukturell charakterisiert und verarbeitet. In den letzten zwanzig Jahren waren zudem große Fortschritte im Bereich von Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften zu verzeichnen, mit deren Hilfe sich neue kohärente Lichtquellen mit bis dahin nicht direkt zugänglichen Frequenzen herstellen ließen. Seit der Entwicklung des ersten technisch einsetzbaren Borates β - BaB_2O_4 (BBO), das sich für die Frequenzkonversion eignet, wurden viele Borate auf ihre Effektivität überprüft.^[1]

Zu dem System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$, das 1962 erstmals von Levin und McDaniel^[2] untersucht wurde, zählen die kristallinen Verbindungen $\text{Bi}_{12}\text{BO}_{20}$ [korrekt: $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ ^[3] (Bor-Sillenit)], $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, BiB_3O_6 und $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$. Später wurde diesem System BiBO_3 als metastabile Verbindung hinzugefügt.^[4,5] Die derzeit prominenteste Verbindung ist Bismuttriborat (BiB_3O_6 ,^[6–8] BIBO), das wegen seiner herausragenden nichtlinearen optischen Eigenschaften^[9] das Interesse vieler Forschungsgruppen auf sich zieht. Inzwischen ist BiB_3O_6 ein gut etabliertes Material mit außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften, dessen piezoelektrische, pyroelektrische, dielektrische, elastische und thermoelastische Eigenschaften im Detail charakterisiert sind.^[10]

Kürzlich gelang Li et al. die Synthese zweier neuer Polymorphe von BiB_3O_6 .^[11] Zur Unterscheidbarkeit betitelten die Autoren das bekannte Bismuttriborat als α - BiB_3O_6 und die beiden neuen Modifikationen als β - und γ - BiB_3O_6 . Im Unterschied zur α -Phase, die in der nicht-zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $C2$ vorliegt, kristallisieren die neuen Modifikationen mit zentrosymmetrischen Strukturen in der Raumgruppe $P2_1/n$.

Hier berichten wir über die Synthese einer neuen nicht-zentrosymmetrischen Modifikation von Bismuttriborat (im Folgenden δ - BiB_3O_6 genannt), die durch eine Hochdruck/Hochtemperatur-Synthese bei 5.5 GPa und 820 °C in einem modifizierten Walker-Modul (multianvil assembly) ausgehend von den Oxiden Bi_2O_3 und B_2O_3 hergestellt wurde [Gl. (1)].^[12]



In der Vergangenheit haben wir die Multianvil-Hochdrucktechnik in der Boratchemie als eine vielseitige Methode zur Synthese neuer Polymorphe und Zusammensetzungen und zur Entdeckung neuer Struktureigenschaften eingesetzt.^[13–16] Wir erhielten zudem durch druckinduzierte Kristallisation kristalline Verbindungen in Systemen, in denen bis dahin nur glasartige Verbindungen erhältlich gewesen waren (z. B. β - SnB_4O_7 im System SnBO).^[17] Ein ähnliches Verhalten kann bei den Polymorphen des Bismuttriborates beobachtet werden. So neigt α - BiB_3O_6 wegen der hohen Viskosität seiner Schmelze dazu, als Glas zu erstarren; diese hohe Viskosität unterdrückt die zur Kristallisation notwendige Keimbildung und reduziert die Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen in der Schmelze. Weiterhin verdampft B_2O_3 aus der Schmelze, was die Präparation einer homogenen Schmelze deutlich erschwert. Auch Li et al. hatten Schwierigkeiten, die Phasen β - BiB_3O_6 und γ - BiB_3O_6 zu kristallisieren; beide Strukturlösungen erfolgten aus Pulverdaten.^[11]

Die in der hier vorgestellten Arbeit zur Synthese von δ - BiB_3O_6 eingesetzten Hochdruckbedingungen führten hingegen zu einer gut kristallisierten Probe. Bei dieser Methode unterstützen zwei Faktoren die Kristallisation: Die geschlossene Probenkapsel verhindert das Entweichen von B_2O_3 , wodurch die Zusammensetzung konstant gehalten wird; eine hohe Temperatur stellt eine hohe Ionenmobilität sicher, die die rekonstruktive Bildung einer dichteren Phase δ - BiB_3O_6 ermöglicht. Die Wichtigkeit einer ausreichend hohen Temperatur zur Überwindung der kinetischen Hemmung der Phasentransformation in eine Hochdruckphase wird durch die Tatsache unterstrichen, dass Raman-spektroskopische Untersuchungen durch Hellwig bei Raumtemperatur keinen Hinweis auf strukturelle Änderungen in α - BiB_3O_6 bis zu einem Druck von 18 GPa ergaben.^[18]

Die Kristallstruktur von δ - BiB_3O_6 (Abbildung 1) wurde auf der Basis von Einkristalldaten bestimmt.^[19] Die Struktur

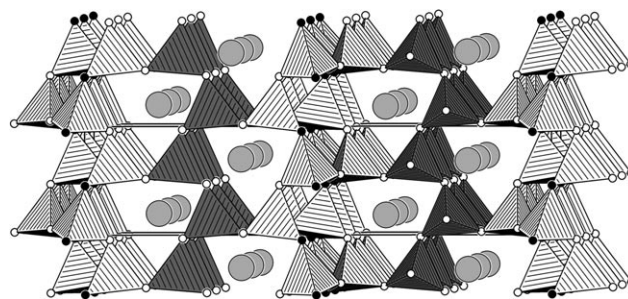


Abbildung 1. Kristallstruktur von δ - BiB_3O_6 , Blick entlang $[010]$. Graue Kugeln: Bi^{3+} , helle Kugeln: O^{2-} , schwarze Kugeln: O^{3-} (dreifach koordiniert).^[3]

[*] J. S. Knyrim, Prof. Dr. D. Johrendt, Dr. H. Huppertz
Department Chemie und Biochemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77806
E-Mail: huh@cup.uni-muenchen.de
Dr. P. Becker
Institut für Kristallographie
Universität zu Köln
Zùlpicher Straße 49b, 50674 Köln (Deutschland)

[**] Wir danken der DFG für die großzügige Unterstützung (HU 966/2-2), Dr. P. Mayer für die Datensammlung am Einkristall, T. Miller für die temperaturabhängigen Pulverbeugungsdaten, Dr. L. Bayarjargal für seine Hilfe bei den SHG-Messungen sowie Prof. Dr. L. Bohatý (Universität zu Köln) und Prof. Dr. W. Schnick (LMU München) für Ihre Unterstützung.

besteht ausschließlich aus BO_4 -Tetraedern, die über gemeinsame Ecken miteinander zu Schichten (helle Polyeder) verknüpft sind. Diese Schichten sind über Zickzack-Ketten aus BO_4 -Tetraedern (dunkle Polyeder) miteinander verknüpft. Dadurch wird ein Netzwerk mit Kanälen aus Sechseringen entlang [010] und Zehneringen entlang [001] aufgebaut, die die Metallionen enthalten. Innerhalb der Schichten repräsentieren die schwarzen Kugeln dreifach koordinierte Sauerstoffatome ($\text{O}^{[3]}$; $1/6$ aller Sauerstoffatome).

Dieser Strukturtyp wurde kürzlich von uns in den Hochdruck-Verbindungen $\gamma\text{-Ln}(\text{BO}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$) entdeckt.^[20] Die Topologie der BO_4 -Tetraeder ist dazu fast identisch, allerdings gibt es eine bemerkenswerte Differenz in der Koordination der Metallionen: So sind in $\gamma\text{-Ce}(\text{BO}_2)_3$ die Ce^{3+} -Ionen durch zehn Sauerstoffatome koordiniert (239–303 pm), wogegen die Bi^{3+} -Ionen in $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ nur siebenfach koordiniert sind [226–273 pm; Abbildung 2 (links)]. Der Grund für

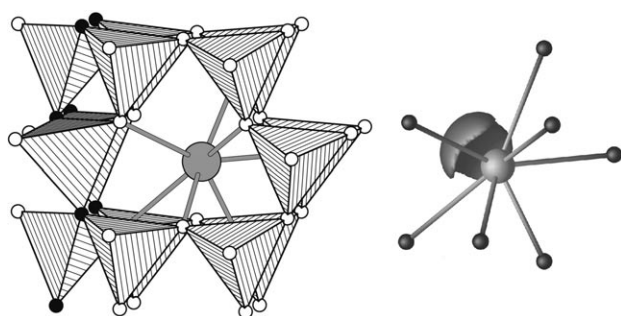


Abbildung 2. Links: Koordinationssphäre von Bismut in der Kristallstruktur von $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ (graue Kugeln: Bi^{3+} , helle Kugeln: $\text{O}^{[2]}$, schwarze Kugeln: $\text{O}^{[3]}$ (dreifach koordiniert)); rechts: das freie Elektronenpaar am Bi^{3+} -Ion in $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$, dargestellt mithilfe der Elektronenlokalisierungsfunktion (Valenz-ELF; Isoflächenwert $\text{ELF} = 0.8$).

die unterschiedliche Koordination der Bi^{3+} -Ionen ist das sterisch anspruchsvolle freie Elektronenpaar. Zur Analyse der Auswirkungen des freien Elektronenpaares in $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ wurden die Bandstruktur und die Elektronendichteverteilung berechnet. In Abbildung 2 (rechts) ist die Koordination des Bismutatoms in $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ und zusätzlich die ELF-Isofläche mit $\text{ELF} = 0.8$ dargestellt.^[21,22] Das deutlich zu sehende freie Elektronenpaar am Bismutatom zeigt in Richtung des „freien“ Raumes oberhalb des Atoms.

Wie ein Vergleich zwischen α -, β - und $\gamma\text{-BiB}_3\text{O}_6$ ergibt, nimmt die Dichte (α : 5.033; β : 5.411; γ : 6.177 g cm^{-3}) mit dem Ausmaß der Transformation von BO_3 - in BO_4 -Gruppen zu. In $\alpha\text{-BiB}_3\text{O}_6$ beträgt das Verhältnis von BO_3 zu BO_4 2:1, in $\beta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ 1:2, und in $\gamma\text{-BiB}_3\text{O}_6$ finden sich ausschließlich BO_4 -Tetraeder. Erwartungsgemäß hat die neue Hochdruckphase $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ eine noch dichtere Struktur (6.378 g cm^{-3}) als die bei Normaldruck synthetisierte γ -Modifikation. Da die Koordination der Sauerstoffatome in beiden Strukturen (γ - und $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$) nahezu identisch ist (Anteil an $\text{O}^{[3]}$: $1/6$), untersuchen wir die Koordination der Bismutome. Tatsächlich ergaben ECoN-Rechnungen (Effective Coordination Numbers nach Hoppe),^[23] dass das Bismutatom in $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ siebenfach von Sauerstoffatomen koordiniert ist ($d(\text{Bi-O}) =$

226–273 pm), in $\gamma\text{-BiB}_3\text{O}_6$ dagegen nur sechsfach ($d(\text{Bi-O}) = 216\text{--}267$ pm).

An einer nicht nach Korngrößen sortierten Pulverprobe von $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ wurde eine qualitative Messung zur Erzeugung der zweiten Harmonischen (second harmonic generation, SHG) nach der Methode von Kurtz und Perry durchgeführt.^[24] Als Referenzmaterial wurde KH_2PO_4 (Korngröße 125–185 μm) verwendet. Die Intensitäten der zweiten Harmonischen, die durch $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ und KH_2PO_4 generiert wurden, waren nahezu gleich stark. Dies bestätigt sowohl die nicht-zentrosymmetrische Kristallstruktur von $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ als auch einen beträchtlichen SHG-Effekt.

Thermoanalytische Untersuchungen auf der Basis temperaturabhängiger Pulverbeugungsexperimente ergaben, dass $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ bis zu einer Temperatur von 700 °C stabil ist.^[25] Zwischen 700 und 750 °C zeigt $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ einen Übergang in eine röntgenamorphe Phase. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit Differentialthermoanalyse (DTA)/Thermogravimetrie (TG)-Untersuchungen, aus denen ein breiter endothermer Effekt mit einem Beginn bei 709 °C ersichtlich ist.^[26] Nachfolgendes Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur führte nicht zu einer kristallinen Phase unter Normaldruckbedingungen. Im IR-Spektrum von $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ fanden sich starke Absorptionsbanden der BO_4 -Tetraeder im Bereich zwischen 800 und 1150 cm^{-1} sowie eine starke Absorptionsbande bei 1261 cm^{-1} , die der OB_3 -Gruppe zugeordnet werden kann. Absorptionsbanden von OH-Gruppen oder Wasser waren nicht detektierbar.

Systematische Untersuchungen ergaben einen Wert von 3 GPa für den bei der Synthese erforderlichen Minimaldruck. Somit sollte es möglich sein, unter Hochdruckbedingungen größere Einkristalle von $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ zu züchten, um anschließend ihre nichtlinearen optischen Eigenschaften im Detail zu charakterisieren.

Experimentelles

Gemäß Gleichung (1) wurden zur Synthese von $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ stöchiometrische Mengen an Bismutoxid (Merck, extrarein) und B_2O_3 (Strem Chemicals, 99.9 %) verwendet. Das Gemenge wurde in einem Multianvil-Assembly komprimiert und erhitzt. Als Druckmedium wurde ein vorgegossenes MgO -Oktaeder (Ceramic Substrates & Components) mit einer Kantenlänge von 18 mm verwendet. Das Oktaeder wurde mithilfe von acht Wolframcarbidwürfeln (TSM 10, Ceratizit) komprimiert, deren Dreiecksflächen eine Länge von 11 mm aufwiesen (18/11-Assembly). Die Abdichtung gegenüber dem Oktaeder sowie die Separierung der Würfel erfolgte mit Pyrophyllit-Dichtungen. Das Gemenge (ca. 120 mg) wurde in eine zylindrische Bornitrid-Kapsel gefüllt, deren Öffnung mit einem Deckel aus Bornitrid verschlossen wurde. Weitere Details zum Aufbau der Probenanordnung finden sich in Lit. [12].

Zur Synthese von $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ wurde die Probenanordnung innerhalb von 120 min auf einen Druck von 5.5 GPa komprimiert und anschließend innerhalb von 10 min auf eine Temperatur von 820 °C aufgeheizt. Nach einer Haltezeit von 5 min wurde die Temperatur binnen 15 min auf 500 °C gesenkt und anschließend innerhalb von einer Minute auf Raumtemperatur abgesenkt. Nach der Dekomprimierung (6 h) wurde das Oktaeder auseinandergebrochen und die Probe vorsichtig vom umgebenden hexagonalen Bornitrid getrennt. $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ wurde als grobkristallines, farbloses, luft- und feuchtigkeitsstabiles Pulver erhalten.

Eingegangen am 25. Juli 2006

Online veröffentlicht am 3. November 2006

Stichwörter: Bismuttriborat · Borate · Festkörperstrukturen · Hochdruckchemie · Nichtlineare optische Eigenschaften

- [1] P. Becker, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 979.
- [2] E. M. Levin, C. L. McDaniel, *J. Am. Ceram. Soc.* **1962**, *45*, 355.
- [3] M. Burianek, M. Mühlberg, *Cryst. Res. Technol.* **1997**, *32*, 1023.
- [4] M. J. Pottier, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1974**, *83*, 235.
- [5] P. Becker, R. Fröhlich, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 256.
- [6] J. Liebertz, *Z. Kristallogr.* **1982**, *158*, 319.
- [7] R. Fröhlich, L. Bohatý, J. Liebertz, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 343.
- [8] P. Becker, J. Liebertz, L. Bohatý, *J. Cryst. Growth* **1999**, *203*, 149.
- [9] H. Hellwig, J. Liebertz, L. Bohatý, *Solid State Commun.* **1998**, *109*, 249.
- [10] S. Haussühl, L. Bohatý, P. Becker, *Appl. Phys. A* **2006**, *82*, 495.
- [11] L. Li, G. Li, Y. Wang, F. Liao, J. Lin, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8243.
- [12] H. Huppertz, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 330.
- [13] H. Huppertz, B. von der Eltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9376.
- [14] H. Emme, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3623.
- [15] H. Huppertz, H. Emme, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, S1283.
- [16] H. Emme, M. Valldor, R. Pöttgen, H. Huppertz, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2707.
- [17] J. S. Knyrim, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, J. Schmedt auf der Günne, D. Johrendt, H. Huppertz, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, eingereicht.
- [18] H. Hellwig, **2002**, persönliche Mitteilung.
- [19] Kristallstrukturdaten für δ -BiB₃O₆: $M = 337.4 \text{ g mol}^{-1}$, farbloser Block, $0.02 \times 0.03 \times 0.04 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pca2_1$, $a = 1844.8(4)$, $b = 444.95(9)$, $c = 428.06(9) \text{ pm}$, $V = 0.3514(2) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 6.378 \text{ g cm}^{-3}$, Enraf-Nonius-Kappa-CCD, MoK α -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$), Graphit-Monochromator, $F(000) = 584$, $\mu = 50.108$, $T = 293(2) \text{ K}$, 6356 gemessene Reflexe im Bereich $4^\circ \leq \theta \leq 38^\circ$, 1866 unabhängige Reflexe ($I > 0.0\sigma(I)$), Multi-Scan-Absorptionskorrektur, $R_{\text{int}} = 0.0605$. Die Strukturlösung und die Verfeinerung (Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen F^2) der Parameter erfolgten mit SHELX-97. 92 verfeinerte Parameter, $R1 = 0.0276$ und $wR2 = 0.0643$ für $I > 2\sigma(I)$ und $R1 = 0.0304$ und $wR2 = 0.0664$ für alle Daten, Flack-Parameter = $-0.01(2)$, GOF = 1.057. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-416822 angefordert werden.
- [20] H. Emme, C. Despotopoulou, H. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2450.
- [21] O. K. Andersen, O. Jepsen, TB-LMTO, MPI für Festkörperforschung, Stuttgart, **1994**.
- [22] A. D. Becke, K. E. Edgecomb, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- [23] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 25.
- [24] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 3798.
- [25] Diese Untersuchungen wurden auf einem STOE-Stadi-P-Pulverdiffraktometer (MoK α) mit einer computergesteuerten STOE-Heizeinheit durchgeführt. Die Probe wurde in einer Quarzkapillare eingeschmolzen und in Schritten von 100 K von Raumtemperatur auf 500 °C aufgeheizt. Anschließend wurde die Probe in Schritten von 50 K auf 1100 °C erhitzt. In den gleichen Schritten wurde die Probe anschließend auch wieder abgekühlt. Bei jeder Temperatur wurde ein Pulverdiagramm über den Winkelbereich $3 \leq 2\theta \leq 18^\circ$ aufgenommen.
- [26] Die DTA/TG-Messungen an δ -BiB₃O₆ wurden zwischen Raumtemperatur und 800 °C mit einer Heizgeschwindigkeit von 10 K min^{-1} unter Verwendung einer Setaram TGA 92-2400, kombiniert mit einer DTA/TG-Thermowaage, durchgeführt.