



# Synthese, Struktur und Frequenzverdopplungseffekt von Calciumcyanurat\*\*

Markus Kalmutzki, Markus Ströbele, Frank Wackenhet, Alfred J. Meixner und H.-Jürgen Meyer\*

**Abstract:** Calciumcyanurat entsteht bei der Festkörpermetathesereaktion von Calciumchlorid mit Kaliumcyanat. Die Bildung der neuen Verbindung  $\text{Ca}_3(\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2$  (CCY), die unter Cyclotrimerisierung von Cyanat-Ionen erfolgt, wurde thermoanalytisch untersucht und die Kristallstruktur mittels Ein-kristallstrukturanalyse bestimmt. Die Struktur von CCY ist eng mit der Struktur des bekannten Oxborats  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  (BBO) verwandt. SHG-Messungen an Kristallpulvern zeigen für CCY eine um ca. eine Größenordnung höhere SHG-Effizienz als für BBO.

Nichtlineare optische (NLO) Materialien mit frequenzverdoppelnden (second harmonic generation, SHG) Eigenschaften sind für weite Bereiche der Optik von Interesse, beispielsweise zur Erzeugung von Laserstrahlen im sichtbaren Bereich, in der Lasermedizin, der optischen Signalübertragung und Verarbeitung, oder zur optischen Datenspeicherung. NLO-Materialien zählen zu den Schlüsselbausteinen zukünftiger photonischer Technologien, welche Daten mit Lichtgeschwindigkeit übertragen und verarbeiten können.

Unter allen bekannten Verbindungsgruppen repräsentieren Metallborate eine der größten Gruppen von Stoffen mit NLO-Eigenschaften.<sup>[1]</sup> Diese Beobachtung resultiert möglicherweise auch aus den Umstand, dass Borate mit einer besonders hohen Häufigkeit in nicht zentrosymmetrischen Strukturen kristallisieren.<sup>[2]</sup>

Nach der Entdeckung des ersten Metallborats  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  im Jahr 1975 wurden zahlreiche weitere Borate entdeckt, zu deren prominentesten Vertretern  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO),  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  ( $\beta$ -BBO) und  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  (BIBO) gehören. Kristalle dieser Verbindungen zählen neben einigen anderen wichtigen Vertretern, wie z.B.  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP), zu den gegenwärtig am häufigsten verwendeten NLO-Materialien. Dank intensiver

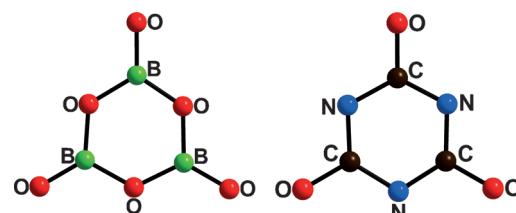
Forschung auf dem Gebiet der Borate wurden in jüngster Zeit weitere neue Verbindungen entdeckt, die NLO-Eigenschaften zeigen oder erwarten lassen.<sup>[3]</sup> Hierzu zählen  $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ ,<sup>[4]</sup>  $\text{Li}_6\text{CuB}_4\text{O}_{10}$ ,<sup>[5]</sup> und eine Hochdruckmodifikation von  $\text{BiB}_3\text{O}_6$ .<sup>[6]</sup> Die Kristallstrukturen vieler dieser Borate umfassen Einheiten aus anionischen  $\text{BO}_3^-$ ,  $\text{B}_3\text{O}_6^-$ ,  $\text{B}_3\text{O}_7^-$ ,  $\text{B}_3\text{O}_8^-$ ,  $\text{B}_5\text{O}_{12}^-$  und  $\text{B}_5\text{O}_{15}^-$ -Bausteinen, die maßgeblich für nichtlineares optisch Verhalten verantwortlich gemacht werden.<sup>[7]</sup> Deshalb ist es möglich und sinnvoll, in bestimmten Stoffgruppen wie Boraten gezielt nach SHG-Materialien zu suchen.

Aus kristallchemischer Sicht müssen potentielle SHG-Materialien verschiedene Voraussetzungen erfüllen. Hierzu zählen die Abwesenheit eines Inversionszentrums, doppelbrechende Eigenschaften, eine Baugruppe mit hoher Polarisierbarkeit, die kovalente Bindungen enthält, optische Transparenz bis in den tiefen UV-Bereich, thermische Stabilität, Stabilität gegen Wasser und Feuchtigkeit und kongruentes Schmelzen (Kristallzucht).

Eines der wichtigsten SHG-Materialien basiert auf der Verbindung  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (BBO), deren Struktur ringförmig gebaute  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ -Ionen enthält. BBO kristallisiert in zwei Modifikationen. Die Hochtemperaturmodifikation  $\alpha$ -BBO kristallisiert zentrosymmetrisch ( $R\bar{3}c$ ) und ist oberhalb 925°C stabil. Beim Abkühlen wandelt sich  $\alpha$ -BBO in die nicht zentrosymmetrische ( $R3c$ ) Tieftemperaturmodifikation  $\beta$ -BBO um.<sup>[8]</sup> Zur Züchtung von großen  $\beta$ -BBO-Einkristallen für SHG-Anwendungen werden Flussmittel verwendet, die eine Schmelze unterhalb der Phasenübergangstemperatur ( $T=925^\circ\text{C}$ ) erzeugen, aus der Kristalle gezogen werden können, die moderat feuchtigkeitsempfindlich sind.

Das Cyanat-Ion ( $\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3^{3-}$ ) weist eine enge strukturchemische Analogie zum  $(\text{O}_3\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ -Ion auf (Abbildung 1).

Bis vor kurzem waren Kristallstrukturen von anorganischen Metallcyanuraten unbekannt, obwohl die Existenz einzelner Verbindungen bereits vor längerer Zeit postuliert



**Abbildung 1.** Vergleich von  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$  (links) und  $(\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)^{3-}$  (rechts). Die Bindungslängen in  $\beta$ -BBO betragen  $d_{(\text{B}-\text{O})} = 1.3916\text{--}1.4114\text{ \AA}$ ,  $d_{(\text{B}-\text{O})\text{exocyclic}} = 1.3079\text{--}1.3170\text{ \AA}$ , und in CCY  $d_{(\text{C}-\text{N})} = 1.3301\text{--}1.3510\text{ \AA}$ ,  $d_{(\text{C}-\text{O})\text{exocyclic}} = 1.2274\text{--}1.2956\text{ \AA}$ .

[\*] Dr. M. Kalmutzki, Dr. M. Ströbele, Prof. Dr. H.-J. Meyer  
Abteilung für Festkörperchemie und Theoretische Anorganische Chemie, Institut für Anorganische Chemie  
Eberhard Karls Universität Tübingen  
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)  
E-Mail: juergen.meyer@uni-tuebingen.de

Dipl.-Chem. F. Wackenhet, Prof. Dr. A. J. Meixner  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Eberhard Karls Universität Tübingen  
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn) im Rahmen des Projekts „Festkörper-Metathese-Reaktionen“ (ME914/25-1) gefördert. M.K. dankt dem Institutional Strategy of the University of Tübingen für die Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (ZUK 63). A.J.M. dankt für die Unterstützung im Rahmen des DFG-Projekts ME 1600/12-2.

wurde. Eine Ausnahme ist die Verbindung  $(\text{SbCl}_4\text{NCO})_3$ , die aus flüssigem  $\text{SO}_2$  kristallisiert und strukturell charakterisiert wurde.<sup>[9]</sup>

Einer neuen präparativen Route folgend, werden Metallcyanurate in gut kristalliner Form über Festkörpermetathesereaktionen hergestellt. Dazu wird ein Metallhalogenid unter kontrollierten Bedingungen (Verfolgung der Reaktion mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) oder Differenzthermoanalyse (DTA)) mit Lithiumcyanat zur Reaktion gebracht. Die dabei erfolgende Cyclotrimerisierung von Cyanat nach Cyanurat, die in der organischen Chemie umfänglich belegt ist, wurde erstmals in einer durch ein Flussmittel kontrollierten Festkörperreaktion bei der Synthese der Metallcyanurate  $\text{LiSr}(\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)$  und  $\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{F}(\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2$  beobachtet.<sup>[10]</sup>

Die Herstellung der neuen hier vorgestellten Verbindung  $\text{Ca}_3(\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2$  (CCY) erfolgte nach dem gleichen Reaktionsprinzip wie die Synthese der vorgenannten Cyanurate.<sup>[11]</sup> Anstatt von  $\text{Li}(\text{OCN})$  wurde jedoch das thermisch stabilere  $\text{K}(\text{OCN})$  verwendet. Für die Synthese von Calciumcyanurat verläuft die Reaktion bei  $400^\circ\text{C}$  gemäß folgender Reaktionsgleichung ab:



Beim Aufheizen des Reaktionsgemenges aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{K}(\text{OCN})$  gemäß Gl. (1) schmilzt  $\text{K}(\text{OCN})$  bei ca.  $300^\circ\text{C}$ , woraufhin sich die Reaktion unter Cyclotrimerisierung der Cyanat-Ionen vollzieht. Beim Erhitzen auf  $400^\circ\text{C}$  liegt eine Schmelze niedriger Viskosität vor, aus der beim Abkühlen farblose stäbchenförmige, sechseckige Kristalle auskristallisieren. Zur Isolierung reiner Proben wird das Metathesosalz mit Wasser oder Ethanol ausgewaschen.

Der Verlauf der Bildungsreaktion von CCY wurde durch Aufheizen eines Gemenges aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{K}(\text{OCN})$  im molaaren Verhältnis 1:3 in einer DSC (in goldbeschichteten Edelstahlcontainern) untersucht (Abbildung 2). Diese Untersuchungen zeigen, dass der Bildung von CCY (2, zentriert bei  $300^\circ\text{C}$ ) durch das Schmelzen der Edukte (1, Onset bei  $288^\circ\text{C}$ ) eingeleitet wird.<sup>[12]</sup> Bei weiterem Aufheizen schmilzt die durch die Reaktion gebildete Mischung aus CCY,  $\text{KCl}$  und

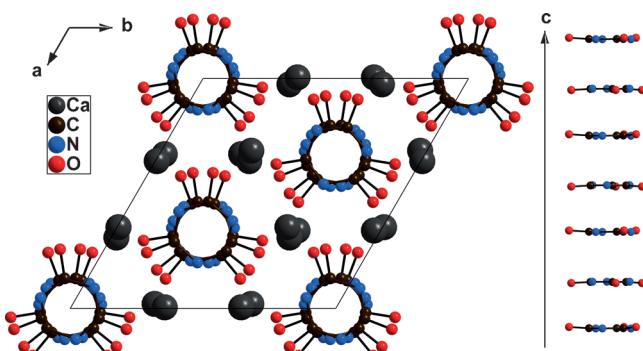
überschüssigem  $\text{K}(\text{OCN})$  (3, zentriert bei  $314^\circ\text{C}$ ) welche beim Abkühlen wieder kristallisiert (4, Onset bei  $292^\circ\text{C}$ ). Beim Abkühlen einer Schmelze kristallisieren farblose säulenförmige Einkristalle mit hexagonal prismatischer Gestalt.

Die Kristallstruktur von CCY kann isotyp zur Struktur von  $\beta$ -BBO beschrieben werden.<sup>[13]</sup> Beide Verbindungen enthalten cyclische  $[\text{C}_3\text{N}_3]$ - und  $[\text{B}_3\text{O}_3]$ -Einheiten mit jeweils drei exocyclischen Sauerstoffatomen. Für BBO bietet sich die Schreibweise  $\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2$  an, um der Präsenz von  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ -Ionen Rechnung zu tragen.

Erwartungsgemäß sind die mittleren Bindungslängen im Cyanurat-Ion etwas kürzer als die entsprechenden Abstände im gleichartig gebauten Oxborat-Ion (Abbildung 1).

Das Auftreten von Isotypie für die Kristallstrukturen von  $\beta$ -BBO und CCY erscheint prinzipiell plausibel, weil die Struktur von CCY, im Vergleich zu BBO, die Kombination eines kleineren Kations ( $\text{Ca}^{2+}$ ) mit einem kleineren Anion (Cyanurat) repräsentiert. Die homologe Verbindung  $\text{Ba}_3(\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2$  (BCY)<sup>[12]</sup> kristallisiert isotyp zur Struktur der Hochtemperaturmodifikation von BBO ( $\alpha$ -BBO).

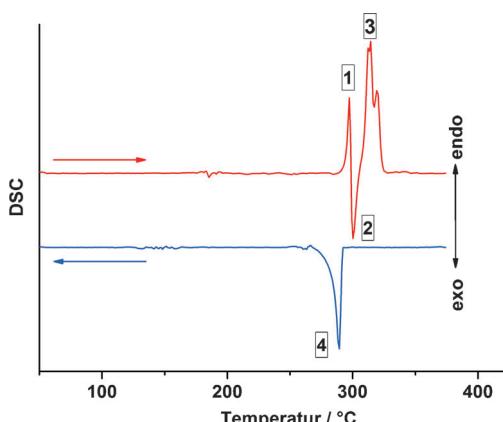
Die Kristallstruktur von CCY enthält zwei kristallographisch unterscheidbare Cyanurat-Ionen in der trigonalen Elementarzelle, die entlang der dreizähligen Drehachse gemäß dem Prinzip einer hexagonalen Stabpackung angeordnet sind (Abbildung 3). Entlang der Stapelrichtung sind



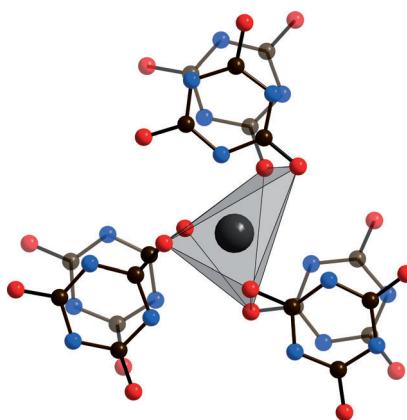
**Abbildung 3.** Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Ca}_3(\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2$  auf die ab-Ebene (links) und Abfolge der Cyanurat-Ionen entlang der c-Richtung (rechts).

die Cyanurat-Ringe um ca.  $9.91^\circ$  und  $22.07^\circ$  gegenüber der Gleitspielebene (in  $R\bar{3}c$ ) verdreht, eine ähnliche Verdrehung wurde in der Struktur von  $\beta$ -BBO gefunden (ca.  $9^\circ$  und  $20^\circ$ ).<sup>[2]</sup> In der ab-Ebene sind die nahezu planaren Cyanurat-Einheiten schichtartig angeordnet.

Die mittleren Abstände zwischen den Schwerpunktlagen benachbarter, entlang der c-Richtung gestapelter Ringe sind in CCY (mit  $3.1424(8)$  Å und  $2.9421(7)$  Å) erwartungsgemäß kürzer als in  $\beta$ -BBO ( $2.9999(2)$  Å und  $3.3643(2)$  Å).<sup>[14]</sup> Die Calcium-Ionen besetzen verzerrt trigonal-prismatische Lücken zwischen den von den Cyanurat-Ionen gebildeten Schichten mit Ca-O-Bindungslängen von  $2.393(3)$ – $2.938(3)$  Å (Abbildung 4). Zusätzlich sind drei Ca-N-Abstände ( $2.459(4)$ – $2.472(3)$  Å) im Bereich typischer Ca-N-Bindungslängen vorhanden.<sup>[15]</sup>



**Abbildung 2.** DSC-Messung der Reaktion von  $\text{CaCl}_2$  mit einem Überschuss  $\text{K}(\text{OCN})$  zwischen  $50^\circ\text{C}$  und  $375^\circ\text{C}$ .

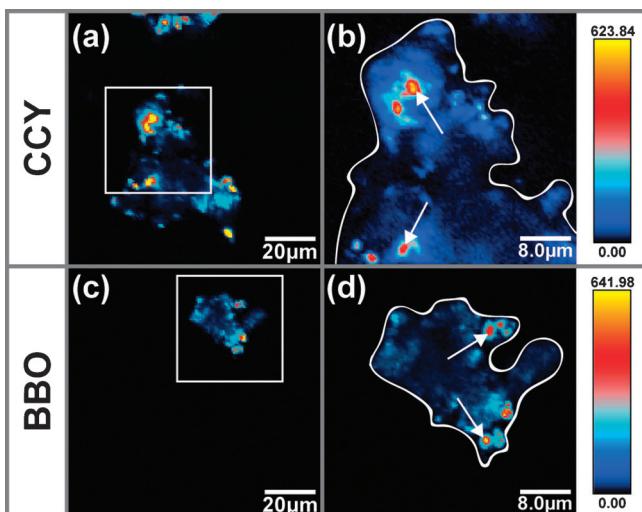


**Abbildung 4.** Verzerrt trigonal-prismatische Umgebung von  $\text{Ca}^{2+}$  in der Struktur von CCY.

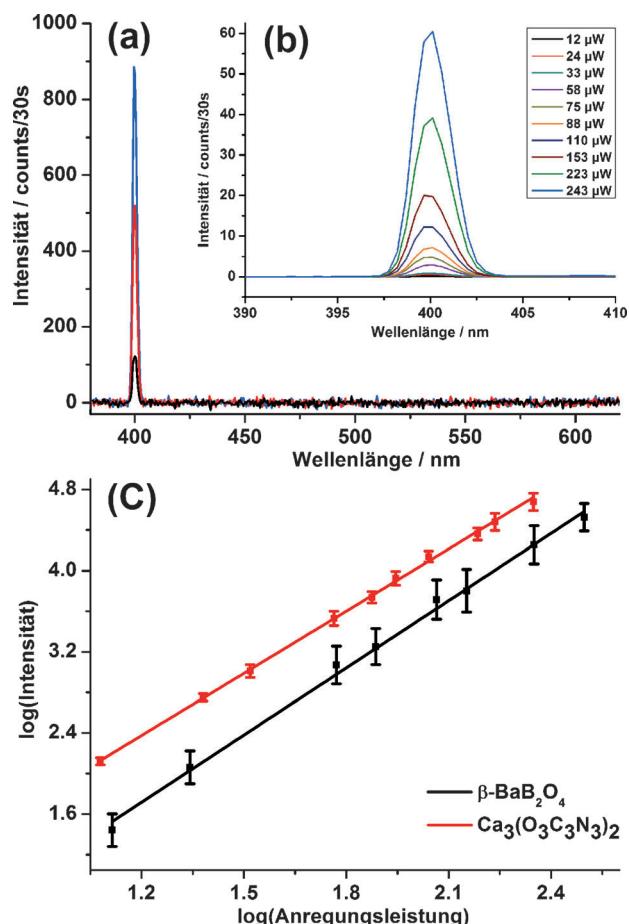
Zur Untersuchung der nichtlinearen optischen Eigenchaften wurde ein kristallines Pulver von CCY verwendet. Als Vergleichsmaterial wurde  $\beta$ -BBO synthetisiert.<sup>[16]</sup> Beide Kristallpulver wurden vor der SHG-Messung in Achatschalen zerrieben.

Die SHG-Messungen wurden mit einem invertierten konfokalen Mikroskop<sup>[17]</sup> durchgeführt, eine detaillierte Beschreibung kann in Lit. [18,19] gefunden werden. Abbildung 5 a,b zeigt Aufnahmen des nichtlinearen Signals von CCY, während in Abbildung 5 c,d entsprechende Messungen für  $\beta$ -BBO abgebildet sind. Die Bildgröße beträgt  $100 \times 100 \mu\text{m}$  in (a) und (c) sowie  $40 \times 40 \mu\text{m}$  in (b) und (d).

In diesem Fall wird das komplette nichtlineare Spektrum mithilfe des Detektors integriert. Ferner zeigen die spektroskopischen Untersuchungen in Abbildung 6 a,b, dass keine Zwei-Photonen-Lumineszenz beobachtet werden kann. SHG



**Abbildung 5.** a,b) Aufnahmen von CCY-Kristallen; c,d) entsprechende Aufnahmen von BBO-Kristallen. Die Scangröße ist in (a) und (c)  $100 \times 100 \mu\text{m}$ , und in (b) und (d) sind die Ausschnitte gezeigt, welche durch die weißen Rechtecke markiert sind. Bei beiden Proben kann eine inhomogene Verteilung der Signalintensität beobachtet werden, und die weißen Pfeile markieren die Stellen, an denen die Spektren, welche in Abbildung 6 gezeigt werden, aufgenommen wurden.



**Abbildung 6.** a) Spektren der nichtlinearen Effekte von CCY für drei verschiedene Anregungsleistungen; ausschließlich SHG kann beobachtet werden. b) Vergrößerter Ausschnitt rund um das SHG-Signal für einen größeren Bereich von Anregungsleistungen. Die logarithmische Darstellung der Anregungsleistungsabhängigkeit in (c) zeigt, dass die SHG-Signalintensität quadratisch von der Anregungsleistung abhängt und dass CCY im Vergleich zu BBO effizienter ist.

ist daher das einzige detektierbare Signal und somit für den optischen Kontrast in Abbildung 5 verantwortlich.

Prinzipiell zeigt sowohl CCY als auch  $\beta$ -BBO eine inhomogene Intensitätsverteilung, und große Regionen zeigen nur eine schwache SHG. Nichtsdestotrotz gibt es Stellen, die eine sehr effiziente SHG aufzeigen, und die Pfeile in Abbildung 5 b,d kennzeichnen solche Stellen. Diese Stellen wurden für die spektroskopischen Untersuchungen, welche in Abbildung 6 gezeigt werden, verwendet. Abbildung 6 a zeigt die nichtlinearen Spektren von CCY für drei verschiedene Anregungsleistungen für einen weiten Spektralbereich, wohingegen in Abbildung 6 b ein vergrößerter Ausschnitt rund um den SHG-Peak für einen breiteren Bereich von Anregungsleistungen (12–243  $\mu\text{W}$ ) abgebildet ist. Die verschiedenen Anregungsleistungen sind auf der rechten Seite von Abbildung 6 a gezeigt. Die entsprechenden Spektren von  $\beta$ -BBO sind hier nicht abgebildet, da sie exakt das gleiche spektrale Profil aufweisen. In Abbildung 6 c ist die Abhängigkeit der SHG-Signalintensität von der Anregungsleistung in einer doppelt logarithmischen Darstellung abgebildet. SHG ist ein

nichtlinearer Prozess zweiter Ordnung, und daher besitzen beide Ausgleichsgeraden eine Steigung von ungefähr 2 (2.04 für CCY und 2.21 für  $\beta$ -BBO). Die Steigung der Ausgleichsgeraden und die spektrale Position bestätigen, dass das beobachtete nichtlineare Signal auf SHG beruht. In dieser Darstellung ist auch offensichtlich, dass CCY, im Vergleich zu  $\beta$ -BBO, eine um ca. eine Größenordnung höhere SHG-Effizienz hat und somit CCY ein vielversprechender Kandidat für Anwendungen wie die Frequenzverdopplung von Laserstrahlung sein könnte.

Eingegangen am 29. Juli 2014  
Online veröffentlicht am 24. Oktober 2014

**Stichwörter:** Cyanurat · Festkörpermetathesereaktion · Frequenzverdopplung · Kristallstrukturen · Nichtlineare optische Materialien

- [1] D. N. Nikosyan, *Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey*, Springer, Heidelberg, **2005**.
- [2] P. Becker, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 979–992.
- [3] a) D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, D. Lammers, *Solid State Commun.* **2000**, *114*, 21–25; b) C. Chen, Y. Wu, R. Li, *J. Cryst. Growth* **1990**, *99*, 790–798.
- [4] Y. Yang, S. Pan, X. Hou, C. Wang, K. R. Poeppelmeier, Z. Chen, H. Wu, Z. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2890–2894.
- [5] S. Pan, J. P. Smit, B. Watkins, M. R. Marvel, C. L. Stern, K. R. Poeppelmeier, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11631–11634.
- [6] J. S. Knyrim, P. Becker, D. Johrendt, H. Huppertz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8239–8241; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8419–8421.
- [7] a) C. Chen, B. Wu, A. Jiang, G. You, *Sci. Sin. Ser. B (Engl. Ed.)* **1985**, *28*, 235–243; b) C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, S. Lin, *J. Opt. Soc. Am. B* **1989**, *6*, 616–621; c) C. Chen, Y. Wang, B. Wu, K. Wu, W. Zeng, L. Yu, *Nature* **1995**, *373*, 322–324.
- [8] a) W. Chen, G. Liang, Patent CNXXEV, **2010**; b) A. Kokh, V. Popov, T. Bekker, N. Kononova, K. Kokh, P. Mokrushnikov, *J. Cryst. Growth* **2005**, *275*, 669–674.
- [9] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 141–148.
- [10] M. Kalmutzki, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12934–12939.
- [11]  $\text{Ca}_3(\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2$  wurde aus (getrocknetem) Calciumchlorid und Kaliumcyanat in einer zugeschmolzenen Quarzglasampulle (300 mg Edukte,  $6 \text{ cm}^3$  Ampullenvolumen) hergestellt. Das Gemenge wurde binnen einer Stunde auf  $550^\circ\text{C}$  aufgeheizt, 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und anschließend für 6 Stunden bei  $525^\circ\text{C}$  getempert. Hiernach wurde mit einer Abkühlrate von  $0.1 \text{ K min}^{-1}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Ampullen wurden an Luft geöffnet, das Produkt mit Wasser gewaschen und mit Ethanol gespült.
- [12] M. Kalmutzki, M. Ströbele, H. F. Bettinger, H.-J. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2536–2543.
- [13] Kristallstrukturdaten von  $\text{Ca}_3(\text{O}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2$ :  $M_r = 372.36$ , trigonal, Raumgruppe *R3c* (No. 161),  $a = 11.519(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.175(3) \text{ \AA}$ ,  $Z = 6$ ,  $F(000) = 1116$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.652 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.823 \text{ mm}^{-1}$ , Kristallabmessungen  $0.9 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}^3$ ,  $\theta = 3.54\text{--}24.45^\circ$ , MoK $_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ),  $T = 293 \text{ K}$ , 4262 gemessene Reflexe (STOE IPDS-Diffraktometer), davon unabhängig 532 ( $R_{\text{int.}} = 0.0496$ ). Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (Software STOE IPDS I). Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS). Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Vollmatrixverfahren für  $F^2$ -Werte, Daten/Parameter-Verhältnis 532/65; endgültige R-Werte  $R_1 = 0.0245$ ,  $wR2 = 0.0584$  für alle Daten,  $\text{GOF} = 1.122$ , Flack-Parameter 0.37(6). 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-428357 angefordert werden.
- [14] K. Ito, F. Marumo, M. K. Ohgaki, *Golden Book of Phase Transitions* **2002**, *1*, 1–123.
- [15] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [16]  $\beta$ -BBO wurde durch Umsetzung von Borsäure mit Bariumcarbonat bei  $800^\circ\text{C}$  hergestellt, vgl.: J. X.-D. Wang, Z. Wu, S. Kuang, *Spectrochim. Acta Part A* **2011**, *79*, 1520–1523.
- [17] Für die nichtlinearen Messungen wurde eine gepulster Laser mit einer Pulsdauer von ca. 100 fs und einer Wellenlänge von 800 nm verwendet. Der Anregungslaserstrahl wurde mit einem Objektiv mit einer numerischen Apertur von  $\text{NA} = 1.25$  fokussiert, was zu einem beugungsbegrenzten Anregungsvolumen führt.
- [18] F. Wackenbut, A. V. Failla, A. J. Meixner, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 17870–17877.
- [19] F. Wackenbut, A. V. Failla, T. Züchner, M. Steiner, A. J. Meixner, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 263102–263104.