

5.4 Der Bleichlorid-Strukturtyp

5.4.1 Kristallstruktur

Der PbCl_2 -Strukturtyp (Cotunnit-Typ) umfaßt eine Vielzahl von Verbindungen mit teilweise sehr unterschiedlichen Eigenschaften. Neben eher ionischen Vertretern, die entweder zwei verschiedene oder auch zwei gleiche Anionen enthalten können, existieren zahlreiche kovalente und intermetallische Verbindungen (ungefähr 400) in diesem Strukturtyp, die in dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurden [139]. Die eher ionischen Vertreter können folgendermaßen eingeteilt werden :

- binäre und ternäre Halogenide von Sn, Pb, Ba
- Sulfidhalogenide (MSX , $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) von Sb, Bi
- Hydride und Deuteride von Ca, Ba
- Chalkogenide der Aktinoiden

In Anhang 9.9 sind alle Strukturdaten der bekannten ionischen Vertreter zusammengefaßt. Die Verbindungen kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma (Nr. 62). Alle Atome besetzen hier die gleiche Punktlage

$$(4c) \quad x \quad 1/4 \quad z$$

Die Metallionen besitzen in diesem Strukturtyp eine mehr oder weniger stark verzerrte trigonal prismatische Koordinationssphäre. Die Prismenflächen sind jeweils noch überkappt, die Entfernung dieser Atome ist jedoch stark unterschiedlich und oftmals so groß, daß sie nicht mehr zur Koordinationssphäre gerechnet werden (vgl. Kap. 4.1.2.3). Man spricht hier am besten von einer (6+3)-Koordination. Die einzelnen Prismen sind über Kanten zu gewinkelten Strängen entlang der kristallographischen a -Achse verknüpft (Abb. 5.17).

Diese stark verzerrte Koordinationssphäre des Kations prädestiniert diesen Strukturtyp für relativ große Kationen mit ns^2 -Konfiguration (Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}), die eine stark asymmetrische Elektronenverteilung am Kation besitzen. In Kapitel 6.1 werden ELF-Berechnungen an diesen Verbindungen behandelt.

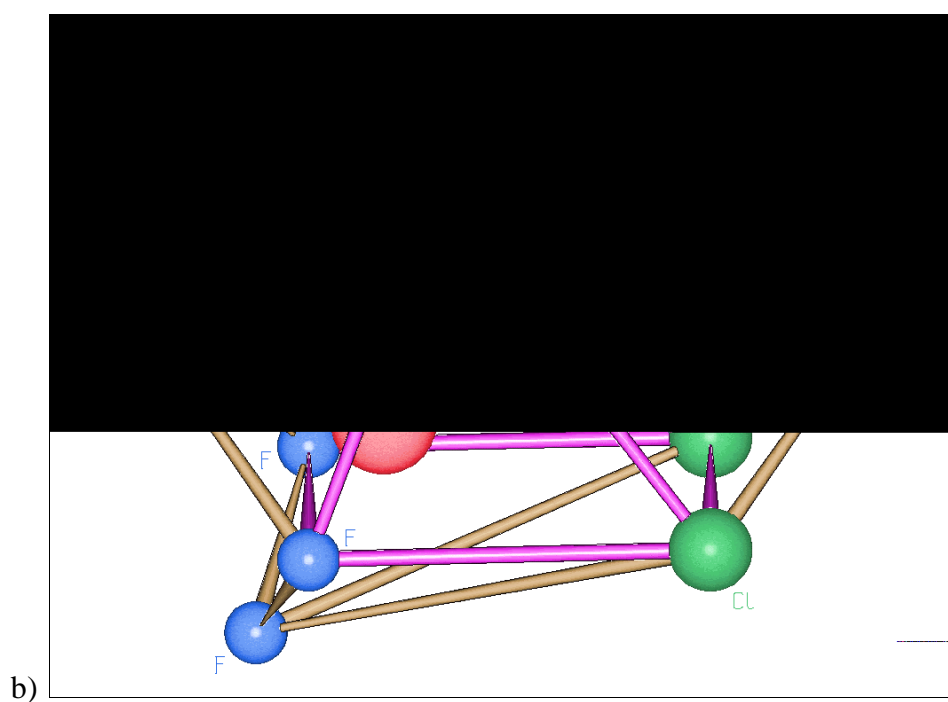
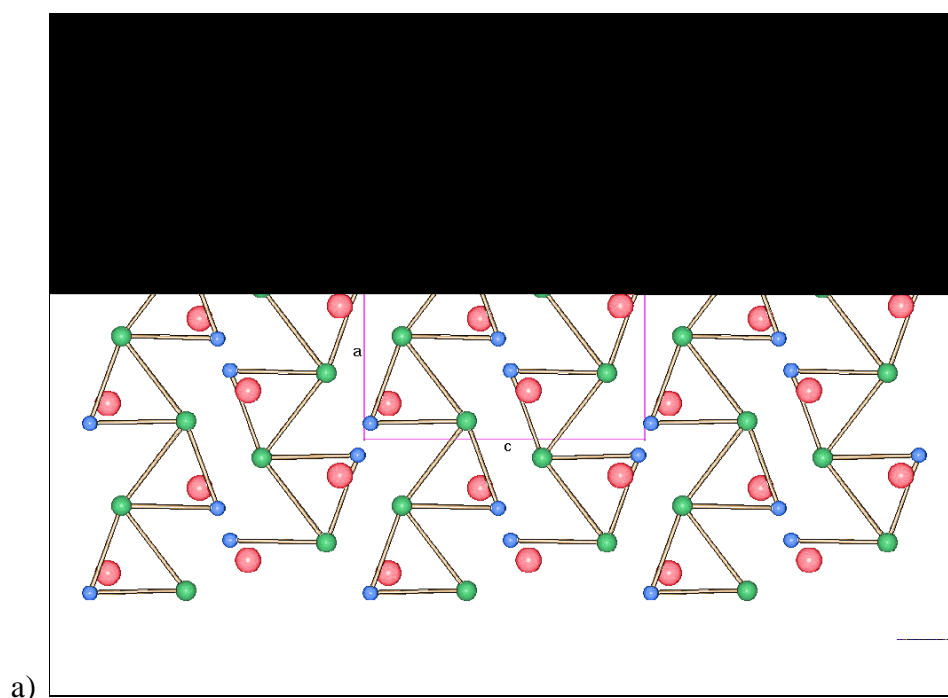


Abb. 5.17 : Der PbCl_2 -Strukturtyp am Beispiel des SnFCl
 a) Projektion auf die (010)-Ebene
 b) Koordinationspolyeder um das Kation

5.4.2 POPS-Topologie

Untersucht man alle ionogenen Vertreter dieses Strukturtyps, so erhält man genau drei verschiedene Flächentopologien, nämlich den SnFCl-Typ, den SnClII-Typ und den PbBr₂-Typ (Abb. 5.18).

Im SnFCl-Typ (I) befinden sich die Kationen in gewinkelten Strängen entlang der kristallographischen a-Achse. Es ergeben sich dadurch "Potentialschläuche", die in c-Richtung abwechselnd in zwei verschiedenen Höhen in der Elementarzelle angeordnet und in b-Richtung nicht miteinander verbunden sind. Es gibt also in diesem Fall einen zusammenhängenden negativen Potentialraum, der von unendlich vielen positiven Potentialschläuchen durchzogen wird.

Im SnClII-Typ (II) ergibt sich ein völlig anderes Bild. Die Zickzack-Ketten, die im SnFCl-Typ vollkommen voneinander isoliert waren, sind nun in allen Raumrichtungen zu einem dreidimensionalen Labyrinthsystem miteinander verbunden. Hier liegen also zusammenhängende, nicht kongruente Räume positiven bzw. negativen Potentials vor.

Im PbBr₂-Typ (III) schließlich rücken die Kationen paarweise zusammen und bilden dann voneinander vollkommen isolierte Doppelschläuche in b-Richtung aus. Man erhält hier also wieder einen durchgehenden negativen Potentialraum und unendlich viele voneinander isolierte positive Schläuche. Diese Schläuche verlaufen hier allerdings in b-Richtung und nicht wie beim SnFCl-Typ in a-Richtung. In Tabelle 5.12 werden alle untersuchten Verbindungen und ihre jeweiligen POPS-Typen aufgelistet.

Die auftretenden Flächentypen lassen sich relativ gut mit dem Strukturfeld-diagramm von Jeitschko [113] korrelieren. Die Verbindungen des Flächentyps I

Typ	Vertreter
I	SnFCl, SnClBr (HT), PbCl ₂ , PbF ₂ , PbClBr, PbBrI, PbClII, CaD ₂ , CaH ₂ , BaCl ₂ , BaBr ₂ , BaI ₂ , BaD ₂ , ThS ₂ , ThSe ₂
II	SnBr ₂ , SnClBr (TT), SnClII, SnBrI, BiSCl, BiSBr, BiSI
III	SnCl ₂ , PbBr ₂ , Pb(OH)Cl, Pb(OH)I, SbSBr, SbSI

Tab. 5.12 : POPS-Topologie der Vertreter des PbCl₂-Strukturtyps

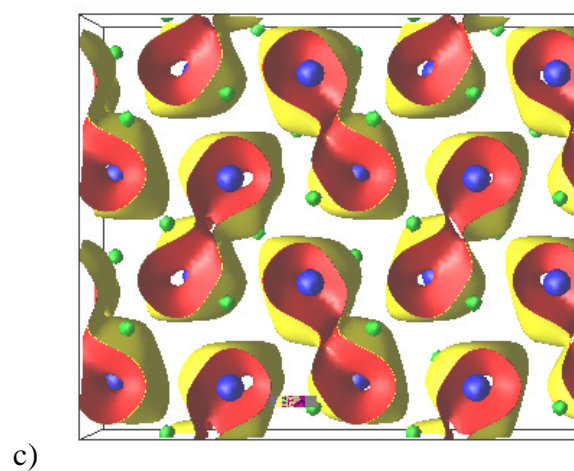
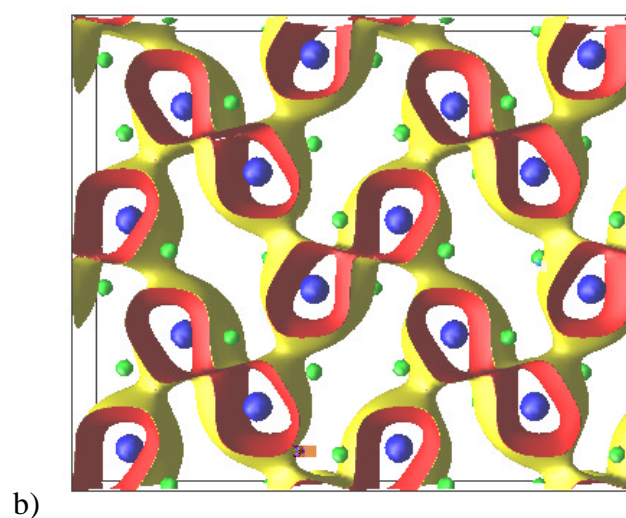
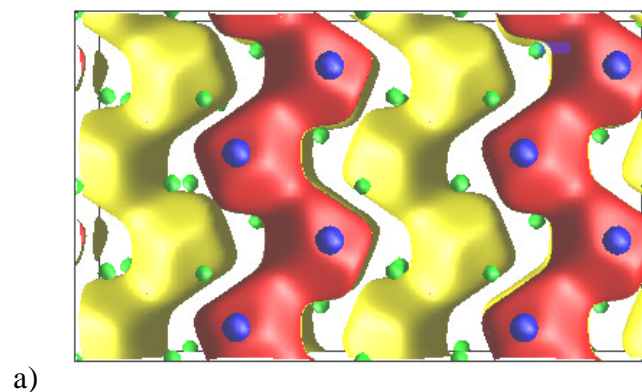
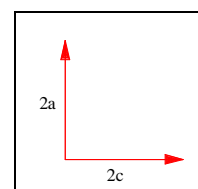


Abb. 5.18 : POPS-Topologie beim PbCl_2 -Strukturtyp
 a) SnFCl -Typ (I), b) SnCl_2 -Typ (II),
 c) PbBr_2 -Typ (III)



gehören alle zur PbCl_2 -Unterfamilie und die Verbindungen der Flächentypen II und III gehören mit Ausnahme von SnCl_2 und PbBr_2 , die zum PbCl_2 -Familie zählen, alle zur SbSI -Unterfamilie (vgl. Kap. 4.1.2.3, Abb. 4.4).

Die Volumina des positiven und des negativen Potentialraums sind bei diesem Strukturtyp im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Strukturtypen nahezu identisch (vgl. Tab. 5.13).

Die Einbeziehung der Elektronegativitäten in die Ionenladungen (Kap. 2.2.4) führt hier zu keinem neuen Flächentyp. Durch die Korrektur ergibt sich nur im Falle der ternären Verbindungen eine Veränderung der Ladungen der Anionen (vgl. Anhang 9.10). Dabei kommt es lediglich in einem einzigen Fall zu einer Veränderung des Flächentyps (SnCl_2 : Typ I) gegenüber denen, die bei den idealen Ionenladungen auftreten (Tab. 5.12).

5.4.3 MAPLE-Berechnungen

Im Falle des PbCl_2 -Strukturtyps gelingt keine Einteilung der Verbindungen mit Hilfe von partiellen Madelung-Faktoren oder Madelung-Energien. Die reduzierten partiellen Madelung-Faktoren (PMF^*) unterscheiden sich kaum (Wertebereich 0,6 bis 0,9), da hier alle Ionen auf der gleichen Punktlage sitzen und damit ihre Umgebung in der Kristallstruktur relativ ähnlich ist (vgl. Anhang 9.10). Die Zahl der Freiheitsgrade ist bei diesem Strukturtyp mit acht auch sehr hoch (6 Atomparameter, c/a - u. a/b -Verhältnis), so daß hier keine sinnvollen zwei- oder dreidimensionalen Auftragungen möglich sind.

In diesem Strukturtyp sind wohl die unterschiedlichen Kation-Kation-Abstände in den drei Raumrichtungen die Ursache für das Auftreten der drei beschriebenen POPS-Typen.

Typ	%pos.
SnFCl (I)	38,2
SnCl_2 (II)	39,9
PbBr_2 (III)	37,9

Tab. 5.13 : Volumina der Potentialräume beim PbCl_2 -Typ

5.4.4 MAPSE-Berechnungen

Bei diesem Strukturtyp wurden MAPSE-Berechnungen für je eine Verbindung jedes Flächentyps durchgeführt (I : SnFCl, II : PbCl₂, III : SbSI). Auffällig ist hier, daß es jeweils nur eine ungeladene Oberfläche (001) und mit Ausnahme der (012)-Fläche beim SbSI keine polaren Oberflächen gibt. Es liegen also fast ausschließlich geladene Oberflächen vor, bei denen es meistens zwei verschiedene Arten der Oberflächenterminierung gibt, die sich in ihren MAPSE-Werten deutlich unterscheiden können. So ändert sich beispielsweise bei SnFCl der MAPSE-Werte der (100)-Fläche beim Übergang von einer negativ zu einer positiv geladenen Grenzfläche um den Faktor drei. Weitere Beispiele können aus den entsprechenden Tabellen entnommen werden (Tab. 5.14 bis 5.16).

Im Falle des SnFCl sind die fünf Flächen mit der geringsten Oberflächenenergie in aufsteigender Reihenfolge (101)², (100), (111), (011) und (210). Bei PbCl₂ sind es die Flächen (011)², (210), (102), (100) und (021)² sowie bei SbSI die Flächen (101)², (100)², (201)², (111)² und (012).

Fläche	Typ	Schichtabfolge	MAPSE (mJ/m ²)
(001)	II	-, 2+, - /	1983
(010)	I		1872
(100)	II	-, -, 2+, 2+, -, - /	869
(100) ²	II	2+, -, -, -, -, 2+ /	1484
(110)	II	2+, -, -, -, -, 2+ /	1645
(110) ²	II	-, -, 2+, 2+, -, - /	2092
(011)	II	-, -, 2+, 2+, -, - /	1141
(011) ²	II	2+, -, -, -, -, 2+ /	1378
(101)	II	-, -, 2+, -, 2+, -, -, 2+, -, 2+, -, - /	1463
(101) ²	II	-, 2+, -, 2+, -, -, -, -, 2+, -, 2+, - /	715
(111)	II	-, -, -, 2+, 2+, -, -, 2+, 2+, -, -, - /	876
(111) ²	II	-, 2+, 2+, -, -, -, -, -, 2+, 2+, - /	2234
(210)	II	-, -, 2+, 2+, -, - /	1172
(210) ²	II	2+, -, -, -, -, 2+ /	1571
(120)	II	-, -, 2+, 2+, -, - /	2058
(120) ²	II	2+, -, -, -, -, 2+ /	2118
(201)	II	-, -, 2+, 2+, -, - /	1615
(201) ²	II	2+, -, -, -, -, 2+ /	2307
(102)	II	-, -, -, 2+, -, 2+, 2+, -, 2+, -, -, - /	1207
(102) ²	II	2+, -, 2+, -, -, -, -, -, 2+, -, 2+ /	1280
(012)	II	-, 2+, - /	4012
(021)	II	-, 2+, - /	5940

Tab. 5.14 : MAPSE-Berechnungen an SnFCl

In der Literatur werden als Hauptflächen für PbCl₂ die (011)-Fläche und für SbSI die (101)-Fläche beschrieben [44]. Diese Flächen sind auch in beiden Fällen diejenigen mit den geringsten MAPSE-Werten. Es werden noch zahlreiche weiteren Flächen beschrieben, die Morphologie ist jedoch sehr stark von den Präparationsbedingungen abhängig [43]. Für SnFCl liegen keine Literaturangaben über die Morphologie vor. Da bei der Synthese der Verbindungen nur Pulver erhalten wurden (Kap. 4.1), waren keine Aussagen über den Habitus möglich. In diesem Fall sollte nach den Berechnungen die (101)-Fläche am stabilsten sein. Die Analyse der Morphologie der Verbindungen PbCl₂ und SbSI mit Hilfe des PBC-Konzepts zeigt die Schwächen dieser Methode auf, da die Wahl der PBC-Vektoren mit einer gewissen Willkür behaftet ist und dadurch verschiedene Vorhersagen der stabilsten Kristallformen resultieren können [43,44]. Durch geeignete Annahmen der PBCs erreicht man aber auch mit diesem Verfahren eine korrekte Vorhersage der stabilsten Flächen. Hier erscheint das MAPSE-Konzept besser geeignet, da es ohne die relativ schwierige und teilweise willkürliche Festlegung von PBC-Vektoren auskommt und die stabilsten Flächen in den untersuchten Strukturtypen korrekt vorhersagen kann.

Fläche	Typ	Schichtabfolge	MAPSE (mJ/m ²)
(001)	II	-, 2+, - /	2027
(010)	I		1069
(100)	II	-, -, 2+, 2+, -, - /	963
(100) ²	II	2+, -, -, -, -, 2+ /	2729
(110)	II	2+, -, -, -, -, 2+ /	1099
(110) ²	II	-, -, 2+, 2+, -, - /	1234
(011)	II	2+, -, -, -, -, 2+ /	1648
(011) ²	II	-, -, 2+, 2+, -, - /	856
(101)	II	-, 2+, - /	1371
(111)	II	-, 2+, - /	2027
(210)	II	2+, -, -, -, -, 2+ /	890
(210) ²	II	-, -, 2+, 2+, -, - /	1418
(120)	II	-, -, 2+, 2+, -, - /	1260
(120) ²	II	2+, -, -, -, -, 2+ /	1259
(201)	II	2+, -, -, -, 2+, -, -, 2+, -, -, -, 2+ /	1508
(201) ²	II	-, 2+, -, -, -, 2+, 2+, -, -, -, 2+, - /	2194
(102)	II	-, -, -, -, 2+, 2+, 2+, 2+, -, -, -, - /	928
(012)	II	-, 2+, - /	1405
(021)	II	-, 2+, 2+, -, -, -, -, -, 2+, 2+, - /	1651
(021) ²	II	-, -, -, 2+, 2+, -, -, 2+, 2+, -, -, - /	1063

Tab. 5.15 : MAPSE-Berechnungen an PbCl₂

Fläche	Typ	Schichtabfolge	MAPSE (mJ/m ²)
(001)	II	-, 3+, 2-, 2-, 3+, - /	3188
(001) ²	II	2-, 3+, -, -, 3+, 2- /	4855
(010)	I		1929
(100)	II	-, 3+, 2-, 2-, 3+, - /	4112
(100) ²	II	2-, 3+, -, -, 3+, 2- /	1327
(110)	II	2-, 3+, -, -, 3+, 2- /	2117
(110) ²	II	-, 3+, 2-, 2-, 3+, - /	3922
(011)	II	3+, 2-, -, -, 2-, 3+ /	2777
(011) ²	II	-, 2-, 3+, 3+, 2-, - /	1646
(101)	II	3+, 2-, 2-, 3+, -, -, -, 3+, 2-, 2-, 3+ /	6356
(101) ²	II	-, -, 3+, 2-, 2-, 3+, 3+, 2-, 2-, 3+, -, - /	1049
(111)	II	3+, -, 3+, 2-, -, 2-, 2-, -, 2-, 3+, -, 3+ /	2379
(111) ²	II	2-, -, 2-, 3+, -, 3+, 3+, -, 3+, 2-, -, 2- /	1571
(210)	II	3+, -, 2-, 2-, -, 3+ /	3170
(210) ²	II	2-, -, 3+, 3+, -, 2- /	3653
(120)	II	-, 3+, 2-, 2-, 3+, - /	2961
(120) ²	II	2-, 3+, -, -, 3+, 2- /	2369
(201)	II	3+, 3+, -, 2-, -, 2-, 2-, -, 2-, -, 3+, 3+ /	4141
(201) ²	II	2-, -, 2-, -, 3+, 3+, 3+, 3+, -, 2-, -, 2- /	1492
(102)	II	2-, -, 2-, -, 3+3+, 3+3+, -, 2-, -, 2- /	3907
(102) ²	II	3+3+, -, 2-, -, 2-, 2-, -, 2-, -, 3+3+ /	9385
(012)	II	2-, -, 3+3+, -, 2- /	1576
(012) ²			

Tab. 5.16 : MAPSE-Berechnungen an SbSI

5.4.5 Die Reichweite von Oberflächenpotentialen

Für einige der in Kap. 5.4.4 behandelten Verbindungen wurde die Reichweite der Epi-Potentiale näher untersucht. Die Potentiale konvergieren analog zu allen bisher beschriebenen Verbindungen sehr schnell gegen Null oder einen konstanten Wert in Abhängigkeit vom Oberflächentyp. Daher werden hier nur Untersuchungen an einigen Oberflächen der Verbindung SnFCl vorgestellt (Abb. 5.19). Die Berechnungen wurden wiederum ausgehend von einem Ion in der Oberfläche in Richtung der Oberflächennormalen durchgeführt.

Für Oberflächen mit Kationterminierung steigen die Epi-Potentiale zum Grenzwert hin an, und für Flächen mit Anionterminierung ergeben sich entsprechend abfallende Kurven, der Potentialgrenzwert ist aber für die untersuchten Ober-

flächen nach spätestens 10 Ångström in Richtung des Kristallinneren erreicht. Je größer der MAPSE-Wert der Oberfläche ist, desto größer ist in der Regel die Differenz zwischen dem Startwert des Potentials in der Oberfläche und dem Grenzwert (vgl. Tab. 5.14).

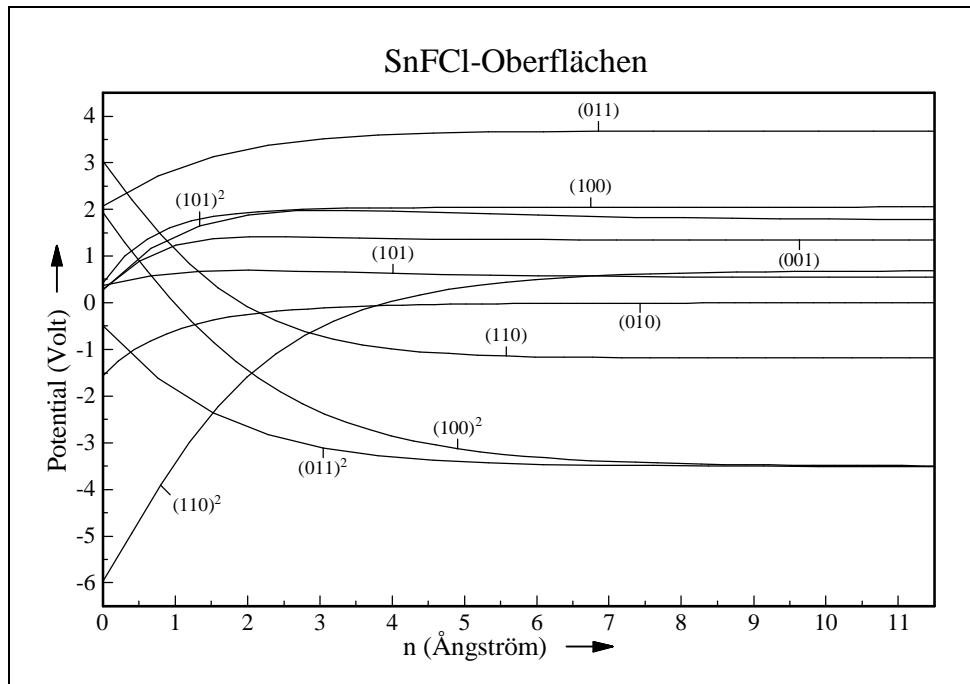


Abb. 5.11 : Reichweite von Epi-Meso-Potentials bei SnFCl (n: Oberflächennormale)

5.4.6 Die POPS-Topologie in einfachen Oberflächen

Die Untersuchung der Oberflächenpotentiale ergibt wie im Fall der einfachen Kristallstrukturen (Kap. 5.1.5) nur geringe Unterschiede zu den entsprechenden Bulk-Ebenen. Hierzu wurden Potentialberechnungen in allen Oberflächen mit Miller'schen Indizes kleiner als zwei für die in Kap. 5.4.4 behandelten Verbindungen (PbCl₂, SnFCl, SbSI) durchgeführt.

Bei den Epi-Potentials ergaben sich ebenfalls die gleiche Ergebnisse wie in den früheren Kapiteln. Alle Extrema in den Potentialschnitten befinden sich am Ort der nächsten oder maximal der übernächsten fehlenden Ionenschicht. Die übernächste Schicht ist um so besser zu erkennen, wenn es sich um eine höhergeladene Ionensorte (z.B. Pb²⁺, Sn²⁺, Sb³⁺, S²⁻) handelt.