

## 5 Potentialberechnungen an einigen ausgewählten Strukturtypen

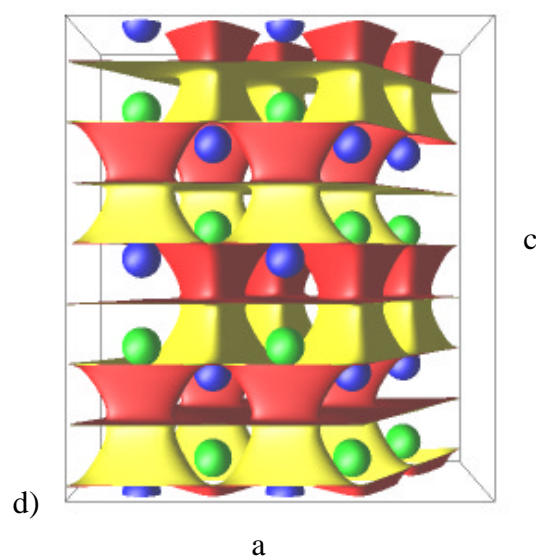
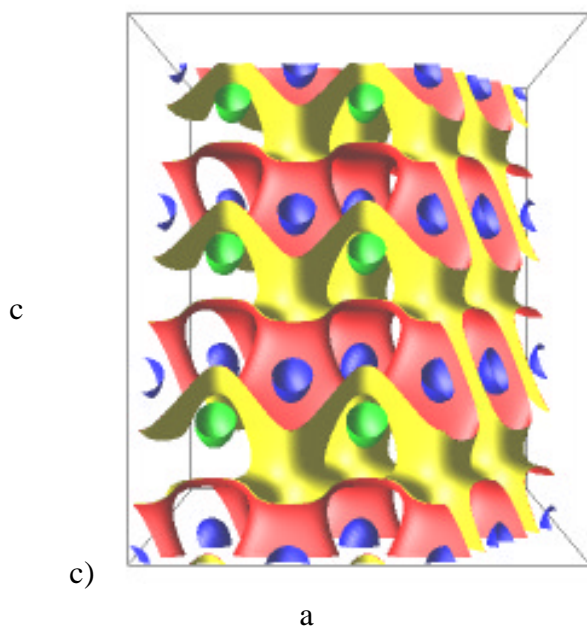
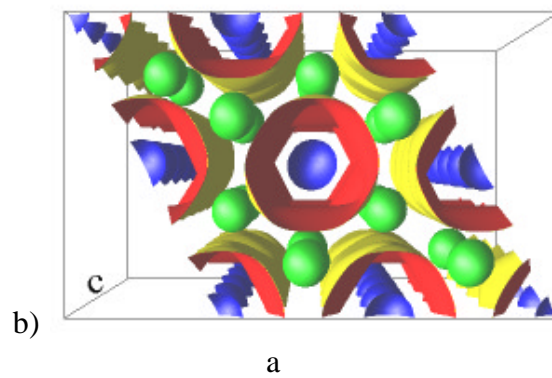
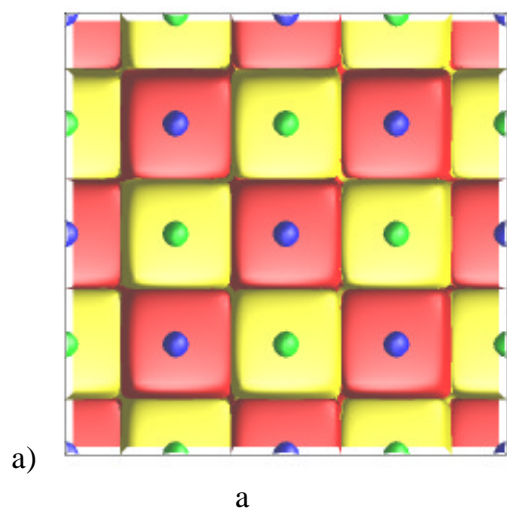
### 5.1 Einfache Grundstrukturtypen

In diesem Kapitel werden Potentialberechnungen an einigen einfachen AB-Typen (NaCl, CsCl, NiAs, Zinkblende und Wurtzit) und AB<sub>2</sub>-Typen (CaF<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>) behandelt. Neben der Topologie der Potentialflächen (Kap. 5.1.1) und MAPLE-Berechnungen (Kap. 5.1.2) wurden für einige Verbindungen auch MAPSE-Berechnungen (Kap. 5.1.3) durchgeführt sowie die Reichweite von Oberflächeneffekten (Kap. 5.1.4) und die Topologie von Potentialflächen in einigen einfachen Kristalloberflächen (Kap. 5.1.5) untersucht. Die Strukturdaten zu allen hier behandelten Verbindungen sind in Anhang 9.9 wiedergegeben

#### 5.1.1 POPS-Topologie

Bei der Untersuchung der Potentialflächen einfacher AB-Typen treten bei einigen Verbindungen bereits bekannte periodische Minimalflächen (PMS) auf (CsCl, NiAs, Zinkblende, Wurtzit). Im Falle von Cäsiumchlorid, Zinkblende und Wurtzit liegen kommutative Punktkonfigurationen (Kap. 2.5.3) vor, die zu topologisch identischen positiven und negativen Labyrinthsystemen führen. Bei CsCl liegt die Schwarz'sche P-Fläche, bei Zinkblende die D-Fläche, bei Wurtzit die E<sub>2</sub>-Fläche und bei NiAs die C(M)-Fläche vor (Abb. 5.1.b-d) [68]. Die eigentümliche Namensgebung hat historische Ursachen [64], da einige PMS bereits gegen Ende des letzten Jahrhunderts entdeckt wurden.

In diesen Grafiken und allen nachfolgenden wird eine einheitliche Farbgebung benutzt. Kationen werden danach blau und Anionen grün dargestellt, ihre Größe in der Grafik richtet sich nach der jeweiligen Ionenladung. Je höher die Ladung ist, desto größer wird das Ion abgebildet. Die Potentialflächen werden immer zum positiven Potentialraum hin rot und zum negativen Raum hin gelb eingefärbt, um einen besseren räumlichen Eindruck zu vermitteln (vgl. auch Anhang 9.2.2).



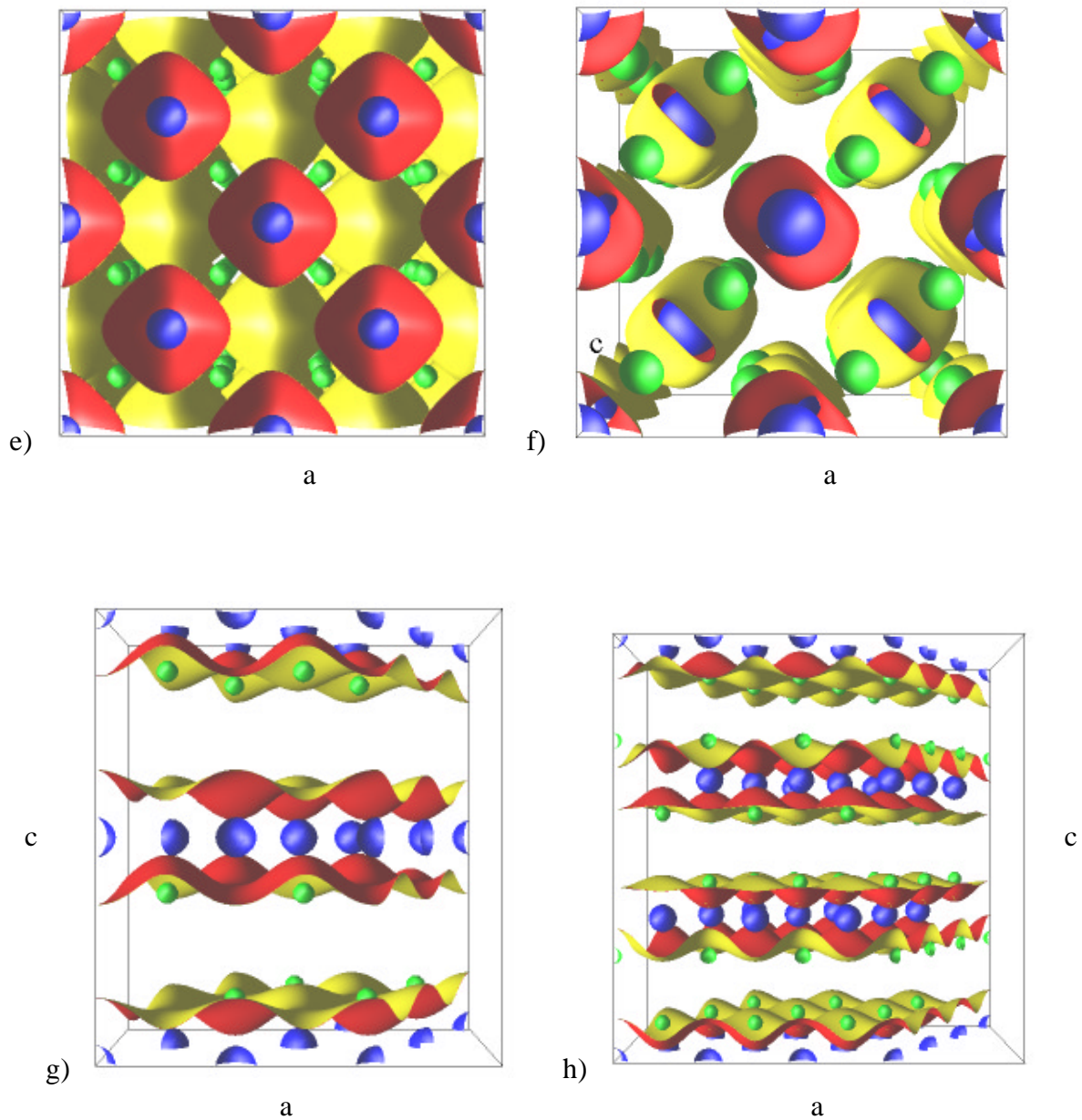


Abb. 5.1 : POPS-Topologie bei einigen einfachen Strukturtypen  
 (Zahl der berechneten Elementarzellen in (a,b,c)-Richtung in Klammern)  
 a) NaCl (222), b) NiAs (222), c) Zinkblende (113), d) Wurtzit (222),  
 e) CaF<sub>2</sub> (222), f) Rutil (222), g) CdI<sub>2</sub> (222), h) CdCl<sub>2</sub> (331)

Obwohl NaCl auch eine kommutative PK besitzt, ist keine PMS dieser Gestalt bekannt. In diesem Fall liegen vollkommen isolierte Würfel gleichen Potentials um jedes Ion vor (Abb. 5.1.a). Diese vollständige Abschirmung der Ionen ist ideal für Systeme mit reinen Ionenbindungen. Außerdem wird hier das Prinzip der inversen Koordinationspolyeder in idealer Weise bestätigt, welches besagt, daß sich in den Potentialflächen die inversen Polyeder zu den entsprechenden Koordinationspolyedern abbilden. Die inversen Polyeder erhält man, indem man alle Flächenmitten des ursprünglichen Koordinationspolyeders miteinander verbindet. Im Falle des NaCl ergibt sich als inverses Polyeder also ein Würfel. In den meisten anderen Fällen tritt jedoch nicht direkt das inverse Polyeder auf, sondern es sind Ecken abgeschnitten zwischen denen dann Tunnelverbindungen bestehen. Der Prototyp hierfür ist die POPS des CsCl. In diesem Strukturtyp sind die Ionen würfelförmig koordiniert, und als inverses Polyeder ergibt sich ein Oktaeder, in dem hier allerdings alle Ecken abgeschnitten sind und man zu zwei identischen sechsamigen Tunnelsystemen für Kationen und Anionen kommt (vgl. Abb. 2.6.a). Im NiAs liegen positive Potentialschläuche in Richtung der mit Nickel gefüllten flächenverknüpften Oktaeder vor. Hier ergäbe sich als inverses Polyeder ein Würfel, der hier allerdings über gegenüberliegende Flächen zu Kanälen in der Struktur in c-Richtung verbunden ist.

Das Prinzip der inversen Polyeder ist bei komplizierteren Koordinationssphären nicht immer direkt einsichtig, da die Koordinationspolyeder in diesen Fällen oft nicht eindeutig definiert werden können und auch die Verbindung über gemeinsame Ecken, Kanten oder auch Flächen die Erkennung erschwert. Das Prinzip ist jedoch zum Verständnis und zur Erklärung der Topologie von Potentialflächen sehr wertvoll.

Beim CaF<sub>2</sub> liegen isolierte Potentialblasen um die Ca<sup>2+</sup>-Ionen vor (Abb. 5.1.e). Solche Blasenflächen können immer dann auftreten, wenn höhergeladene Ionen mit großen partiellen Madelung-Faktoren neben Ionen mit kleinen PMFs vorliegen (Kap. 5.1.3). Die Blasen haben wie erwartet die Form eines an den Ecken etwas abgeflachten Oktaeders, da das Ca<sup>2+</sup>-Ion in diesem Strukturtyp würfelförmig koordiniert ist.

Im Falle des CdI<sub>2</sub> und des CdCl<sub>2</sub> (Abb. 5.1.g,h) erkennt man in den POPS eindeutig den schichtartigen Aufbau dieser Verbindungen, der sich durch Intersektionsebenen im Bereich der nur Van der Waals gebundenen Aniondoppelschichten äußert.

Im Wurtzit (Abb. 5.1.d) erkennt man ebenfalls einen schichtartigen Aufbau. Die

Kationschichten sind von den Anionschichten vollkommen getrennt und nach jeder zweiten Schicht erkennt man eine vollkommen planare Intersektionsebene. Im Rutil-Typ schließlich liegen in Richtung der kantenverknüpften Oktaeder positive Potentialschläuche vor, die hier jedoch keine Verbindung mehr zu den eckenverknüpften Polyedern besitzen (Abb. 5.1.f). Diese Prinzip bestätigt sich auch bei den polymorphen Modifikationen Anatas und Brookit, wo die positiven Tunnelsysteme auch nur über die kantenverknüpften Oktaeder zustande kommen. Der  $\text{CaCl}_2$ -Typ liefert die gleiche POPS-Topologie wie der Rutil-Typ. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da die beiden Strukturtypen sehr eng verwandt sind. Während sich der  $\text{CaCl}_2$ -Typ direkt von einer hexagonal dichtesten Packung mit Halbbesetzung der Oktaederlücken ableiten läßt, sind die Anionschichten beim Rutil-Typ gewellt. Man erkennt also mit Hilfe der Potentialflächen Verwandtschaften zwischen ähnlichen Strukturen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß mit Hilfe von Nullpotentialflächen Vorzugsrichtungen in Kristallstrukturen durch Tunnelverbindungen gleichen Potentials erkannt werden können. Weiterhin äußert sich der Schichtstrukturcharakter durch Ausbildung von Intersektionsebenen. Manchmal können auch die inversen Koordinationspolyeder in den POPS erkannt werden, oft Verschmelzen diese jedoch über Ecken, Kanten oder sogar Flächen zu Tunnelverbindungen, wodurch die Erkennung schwierig bis unmöglich wird.

### **5.1.2 MAPLE-Berechnungen**

Berechnungen von Madelung-Faktoren und Madelung-Energien für einfache Strukturtypen werden schon seit der Zeit von Madelung durchgeführt. Für die untersuchten Verbindungen wurden diese Werte und zusätzlich auch die reduzierten partiellen Madelung-Faktoren ( $\text{MF}^*$ ,  $\text{PMF}^*$ ) mit dem Computerprogramm COUPOT (Anhang 9.2.1) neu berechnet (Tab. 5.1), da in der Literatur oft verschiedene Normierungsfaktoren benutzt werden und dann kein direkter Vergleich der Werte möglich ist (vgl. Kap. 2.3.1.3). Mit Hilfe der reduzierten Größen können die Verbindungen unabhängig von den zugrunde liegenden Ionenladungen diskutiert werden. MAPLE-Werte sind zur Diskussion weniger geeignet, da sie

die reale Gittermetrik der jeweiligen Verbindung enthalten. Somit können die Werte für verschiedene Strukturtypen nicht direkt miteinander verglichen werden und auch für Verbindungen des gleichen Strukturtyps ergeben sich in Abhängigkeit von den Gitterkonstanten verschiedenen Werte. Ausnahmen bilden die Diskussion von MAPLE-Werten für polymorphe Strukturen und Salzbildungsreaktionen.

Verbindung	PMF*(A)	PMF*(B)	MF*	MF	MAPLE (KJ/mol)
NaCl	0,87378	0,87378	1,74756	1,74756	861
CsCl	0,88134	0,88134	1,76267	1,76267	686
NiAs	0,82540	0,86552	1,69092	6,76364	3854
Wurtzit	0,82037	0,82037	1,64075	6,56300	3877
Zinkblende	0,81903	0,81903	1,63805	6,55222	3879
CaF <sub>2</sub>	0,81903	0,88134	2,58170	5,03878	2966
Rutil	0,75488	0,87355	2,50199	19,06654	13629
CaCl <sub>2</sub>	0,75124	0,86307	2,47739	4,73111	2431
CdCl <sub>2</sub>	0,68637	0,87253	2,43142	4,49053	2347
CdI <sub>2</sub>	0,65666	0,87282	2,40229	4,37225	2028

Tab. 5.1 : MAPLE-Berechnungen an einfachen Strukturtypen (AB, AB<sub>2</sub>) (allen Berechnungen liegen die Gitterparameter der namensgebenden Verbindungen zugrunde)

Man erkennt, daß für die kommutativen PKs im Falle der AB-Verbindungen (NaCl, CsCl, Zinkblende, Wurtzit) die PMF\*-Werte für Kationen und Anionen wegen deren identischen Umgebung exakt gleich sind und daß der CsCl-Typ elektrostatisch gesehen wegen des größten reduzierten Madelung-Faktor (MF\*) der günstigste Strukturtyp für AB-Verbindungen ist. Entsprechendes gilt für den CaF<sub>2</sub>-Typ im Bereich der AB<sub>2</sub>-Verbindungen.

Die Analyse der PMF\*-Werte der AB-Verbindungen allein kann die Flächen-gestalt der POPS jedoch nicht erklären, da die Unterschiede zwischen der POPS-Topologie von NaCl und CsCl auf diesem Wege nicht einsichtig sind. Die Werte sind hier sehr ähnlich und man würde eher beim CsCl-Typ wegen der größeren PMF\*-Werte und der daraus resultierenden größeren "Härte" der Ionen die Ausbildung einer Blasenfläche erwarten, die nun aber genau beim NaCl-Typ auftritt.

Im Falle der AB<sub>2</sub>-Verbindungen kann die Ausbildung der Kationblasen beim

CaF<sub>2</sub> auf den relativ großen PMF<sup>\*</sup>-Wert des Ca<sup>2+</sup>-Ions zurückgeführt werden, die Werte für die Anionen sind für alle untersuchten Strukturtypen sehr ähnlich. Beim Rutil-Typ ist der PMF<sup>\*</sup>-Wert des Kations kleiner und es kommt nur noch zur Ausbildung von positiven Potentialschläuchen in Richtung der kantenverknüpften Oktaeder. In Richtung der Eckenverknüpfung der Polyeder treten keine Verbindungen zwischen den Potentialräumen der Kationen auf. Im Falle der Schichtstrukturen (CdI<sub>2</sub>-Typ, CdCl<sub>2</sub>-Typ) sind die PMF<sup>\*</sup>-Werte der Kationen relativ klein, so daß zwischen den Van der Waals gebundenen Ebenen keine Verbindungen der positiven Potentialräume mehr möglich sind.

Untersucht man auch die Volumina der Potentialräume mit dem Programm COUPOT (Anhang 9.2.1), so erhält man kein einheitliches Bild (Tab. 5.2). Im Falle der AB-Verbindungen mit kommutativen PKs ergeben sich gleich große positive und negative Potentialräume. Beim NiAs ist der Anteil des positiven Potentialraumes kleiner, da hier durch die Ausbildung der positiven Potentialschläuche offenbar eine Volumenkontraktion des positiven Raums resultiert.

Bei den AB<sub>2</sub>-Verbindungen liegen die Werte für CaF<sub>2</sub>, Rutil und CaCl<sub>2</sub> im Bereich des idealen Volumens 33,33%, das man erhält, indem man die Anzahl der Kationen durch die Gesamtzahl der Ionen in einer Formeleinheit dividiert und das Ergebnis mit 100 multipliziert. Dieses Volumen wird jedoch von den Schichtstrukturen CdCl<sub>2</sub> und CdI<sub>2</sub> deutlich übertroffen, wo sich positive und negative Ebenen in c-Richtung abwechseln. Dieses Phänomen beobachtet man auch bei Schichtstrukturen vom AB<sub>3</sub>-Typ.

Die Abweichungen z.B. bei Zinkblende und Wurtzit vom idealen Volumen (50%) kommen daher, daß bei der Volumenabschätzung alle Stützstellen mit positivem und negativem Wert abgezählt wurden (z.B. 40x40x40 Stützstellen). Bei Vergrößerung der Stützstellenzahl sollten sich die Werte den idealen Volumina annähern, die berechneten Werte können aber als gute Näherung der tatsächlichen Volumina der Potentialräume angesehen werden.

Typ	%pos.	Typ	%pos.
NaCl	50,0	CaF <sub>2</sub>	32,7
CsCl	50,0	Rutil	33,0
NiAs	42,3	CaCl <sub>2</sub>	33,4
Zinkblende	49,3	CdCl <sub>2</sub>	40,7
Wurtzit	49,9	CdI <sub>2</sub>	40,6

Tab. 5.2 : Volumina der Potentialräume bei einfachen Strukturtypen

Die Volumina der Potentialräume erlauben also keine direkte Aussage über die POPS-Topologie. Abweichung von den für die jeweilige Stöchiometrie charakteristischen idealen Volumina ergeben sich durch die Gestalt der individuellen Potentialflächen.

Es bleibt festzustellen, daß eine Diskussion der  $PMF^*$ -Werte oder der Volumina der Potentialräume allein keine Erklärung für die Topologie von Potentialflächen liefert. Partielle Madelung-Faktoren sind nur skalare Größen, die keine Aussagen über bestimmte Vorzugsrichtung erlauben, da sie nur Mittelwerte über die gesamte Umgebung eines Ions darstellen. Man muß daher immer auch die Kristallstruktur und insbesondere die Abstände zwischen gleich geladenen Ionen zur Interpretation heranziehen, um die Anisotropie von Potentialflächen zu verstehen.

### **5.1.3 MAPSE-Berechnungen**

Die Berechnung des Madelung-Anteils der Oberflächenenergie (MAPSE) wurde exemplarisch an einem AB-Typ (NaCl) und an einem  $AB_2$ -Typ ( $CaF_2$ ) durchgeführt. Beide Verbindungen gehören zu der Kristallklasse  $m\bar{3}m$  und können



oberflächennächsten Netzebenen sollte aufgrund des kleineren MAPSE-Wertes eine größere Stabilität aufweisen. Man kennt einige wenige Fälle, wo (111)-Flächen auftreten. Für Kobalt(II)-oxid wurde anhand von LEED-Untersuchungen eine nicht näher spezifizierte Defektstruktur in der Oberflächen postuliert [33]. Die (111)-Fläche von NaCl kann bei bestimmten Präparationsbedingungen ebenfalls erhalten werden [148].

Substanz	Oberfläche	Typ	Schichtabfolge	MAPSE (mJ/m <sup>2</sup> )
NaCl	(001)	I	+ - /	336
NaCl	(110)	I	+ - /	653
NaCl	(111) <sup>1</sup>	III	+, - /	∞
NaCl	(111) <sup>2</sup>	II*	(+), - - / (+)	1222
NaCl	(111) <sup>3</sup>	II*	(+), (- - -) / (+ + +), (-)	911
NaCl	(210)	I	+ - /	556
NaCl	(211)	I	+ - /	1232
NaCl	(221)	I	+ - /	1513
NaCl	(321)	I	+ - /	1006
CaF <sub>2</sub>	(001) <sup>1</sup>	III	- -, 2+ /	∞
CaF <sub>2</sub>	(001) <sup>2</sup>	II*	(-), 2+ / (-)	3415
CaF <sub>2</sub>	(110)	I	2+ - - /	1720
CaF <sub>2</sub>	(111) <sup>1</sup>	II	-, 2+, - /	1087
CaF <sub>2</sub>	(111) <sup>2</sup>	II*	(-), (- - -), 2+ / (- - -), (-)	4883
CaF <sub>2</sub>	(211)	I	2+ - - /	2646
CaF <sub>2</sub>	(221)	II*	(-), 2+ / (-)	3099
CaF <sub>2</sub>	(321)	I	2+ - - /	2328

Tab. 5.3 : MAPSE-Berechnungen an NaCl und CaF

Beim CaF<sub>2</sub> kommen alle behandelten Flächentypen vor. Als stabilste Fläche ergibt sich hier die (111)-Fläche vom Typ II, die auch die natürliche Spaltfläche für diese Strukturtyp darstellt. Die rekonstruierte (111)-Oberfläche besitzt eine fast fünfmal so großen MAPSE-Wert und sollte daher nicht auftreten. Die Würfelflächen sind hier nur für Urandioxid bekannt, wo es auch Hinweise für eine Rekonstruktion der (111)-Oberfläche gibt [34].

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Kristallmorphologie für die untersuchten Verbindungen gut vorhergesagt werden kann. Zusätzlich kann mit Hilfe des MAPSE-Konzepts die Art der Oberflächenterminierung (Kationschicht oder Anionschicht) bei mehreren Möglichkeiten abgeschätzt werden (vgl. die Oktaederfläche beim CaF<sub>2</sub>). Diese Abschätzung ist aber nur unter den in Kap.

2.4.1.3 beschriebenen Randbedingungen gerechtfertigt. Falls nicht die mit dem MAPSE-Konzept vorhergesagten Oberflächen ausgebildet werden, müssen andere Effekte wie Rekonstruktionen, Valenzwechsel im Bereich der Oberflächen, Adsorption oder Passivierung die Stabilität dieser Flächen ermöglichen.

### 5.1.4 Die Reichweite von Oberflächenpotentialen

Die Reichweite der Oberflächenpotentiale kann einmal anhand der Epi-Potentiale auf Atomplätzen und zum anderen durch Untersuchung der Epi-Potentiale auf Zwischengitterplätzen erfolgen. Diese Betrachtungen werden hier am Beispiel von NaCl und CaF<sub>2</sub> erläutert. Die erhaltenen Ergebnisse gelten auch für die anderen in diesem Kapitel behandelten Strukturtypen.

Zur Untersuchung der Epi-Potentiale auf Atomplätzen wurde jeweils der Potentialverlauf ausgehend von einem Kation oder Anion in  $\vec{c}$ -Richtung ins Kristallinnere verfolgt. Dabei erweist es sich als nützlich, den Quotienten

$$\omega = \frac{\varphi(\vec{x})_{\text{Surf}}}{\varphi(\vec{x})_{\text{Bulk}}} \quad (5-1)$$

zu definieren [24], der zur Untersuchung der Potentialdifferenz zwischen einem Ion in der Kristalloberfläche und dem gleichen Ion, wenn es in einem dreidimensional unendlichen Bulk-Kristall liegt, herangezogen werden kann. Im Falle des NaCl erhält man folgende Epi-Potentiale und  $\omega$ -Werte (Tab. 5.4) im Falle der Kationen. Für die Anionen in der Oberfläche gelten in diesem Fall die gleichen Beobachtungen nur mit anderem Vorzeichen, da es sich bei der NaCl-Struktur um eine kommutative PK handelt, d.h. Kationen und Anionen können ausgetauscht werden, ohne daß sich die Struktur verändert.

Man erkennt, daß die Potentiale für die untersuchten Oberflächen spätestens nach fünf Elementarzellen in Richtung des Kristallinneren auf Werte abfallen, die kleiner als  $10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  sind. Dies ist insofern überraschend, da Coulomb-Kräfte eine sehr große Reichweite haben. Im Falle der stabilsten Oberflächen (001) und (110) ist die Konvergenz sogar schon nach einer Elementarzelle erreicht. Weiter-

hin erkennt man, daß die  $\omega$ -Werte mit zunehmender Reichweite kleiner werden. Vergleicht man die Reichweite mit den MAPSE-Werten der entsprechenden Oberflächen (Tab. 5.4), so erkennt man, daß die Oberflächenenergie mit zunehmender Reichweite der Oberflächenpotentiale zunimmt.

Oberfläche	Typ	1. EZ	2. EZ	3. EZ	4. EZ	5. EZ	$\omega$ -Wert
(001)	I	0,023	0,000				0,96
(110)	I	0,074	0,000				0,88
(111) <sup>2</sup>	II*	0,060	-0,078	0,008	0,000		0,90
(111) <sup>3</sup>	II*	-0,052	-0,383	-0,372	-0,371		0,48
(210)	I	0,064	0,001	0,000			0,90
(211)	I	0,218	0,004	-0,001	0,000		0,65
(221)	I	0,269	0,066	0,008	0,001	0,000	0,56
(321)	I	0,163	0,008	0,000			0,74

Tab. 5.4 : Reichweite von Epi-Potentialen am Beispiel des NaCl (Oberflächen analog Tab. 5.3, n.EZ  $\rho_{Epi}$  äquivalenter Atome in der n-ten Translationseinheit in Richtung des Bulk)

Bei den (111)-Oberflächen gibt eine kleine Besonderheit. Die (111)<sup>2</sup> Oberfläche ist eine Ausnahme von der Regel, daß die Oberflächenpotentiale für geladene Oberflächen gegen einen konstanten, von Null verschiedenen Wert konvergieren. Dies kann man hier dadurch erklären, daß es in der Elementarzelle mit der Notation (+), (---) / (+++), (-) zu jeder Ebene eine identische Ebene mit entgegengesetzter Ladung gibt, so daß sich in diesem Fall die konstanten Potentialterme, die durch das elektrische Feld zwischen den einzelnen geladenen Ebenen entstehen, gerade kompensieren.

Untersucht man die Epi-Potentiale auf Zwischengitterplätzen, so ergibt sich für die ungeladenen Oberflächen vom Typ I stets ein schneller exponentieller Abfall der Potentiale gegen Null (Abb. 5.2).

Im Falle der rekonstruierten Oberflächen (Typ II\*) ergibt sich wiederum eine Besonderheit, da es hier zu einer Oszillation um den Potentialgrenzwert kommt, die bei der Oberflächen NaCl (111)<sup>2</sup> besonders stark ausgeprägt ist (Abb. 5.3). Im Prinzip liegt hier eine gedämpfte Schwingung der Potentiale vor, die ihre Ursache in der durch die Rekonstruktion veränderte Ladung der oberflächennächsten Ebenen haben muß. Dieses Phänomen ist charakteristisch für Oberflächen des Typs II\*, während die anderen Oberflächentypen (I, II) diesen Effekt nicht oder nur sehr schwach zeigen.

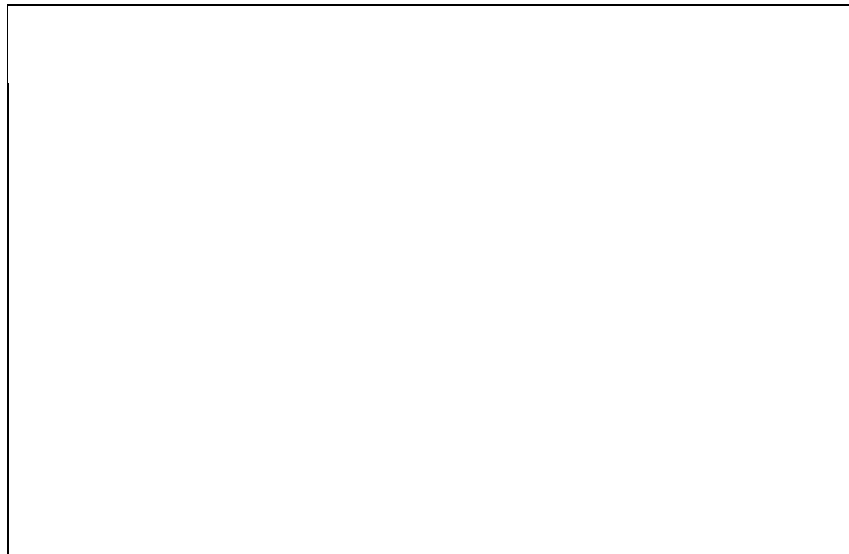


Abb. 5.1 : Reichweite von Epi-Meso-Potentialen in Typ I-Oberflächen von NaCl (n: Oberflächennormale)

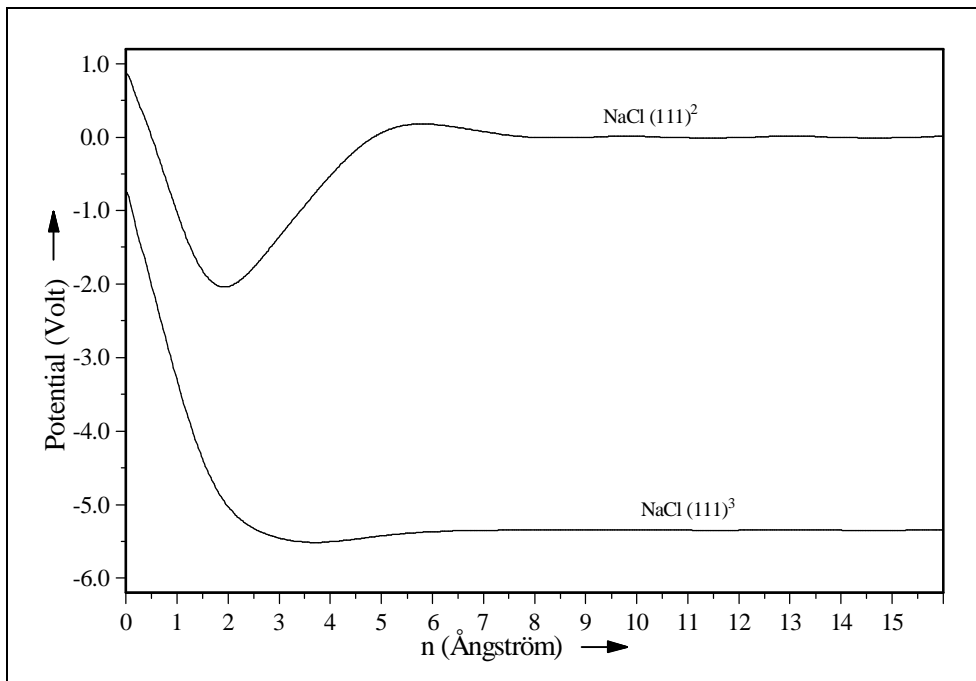


Abb. 5.2 : Reichweite von Epi-Meso-Potentialen in rekonstruierten Oberflächen von NaCl (n: Oberflächennormale)

### 5.1.5 Die POPS-Topologie in einfachen Oberflächen

Die Untersuchung der Veränderung der Potentialverteilung zwischen dem Kristall-Bulk und Kristalloberflächen kann zum einen durch die Untersuchung der Oberflächenpotentiale und zum anderen mit Hilfe der Epi-Potentiale erfolgen. Dazu berechnet man Gitterpotentiale in verschiedenen stabilen Oberflächen und vergleicht die erhaltenen Grafiken mit den Potentialen in den entsprechenden Bulk-Ebenen. Dabei stellt man fest, daß der Unterschied zwischen den Bulk- und den Oberflächenpotentialen für die ungeladenen Flächen oftmals nur sehr gering sind. Im Falle der NaCl (001)-Fläche bleiben die Nullpotentiallinien sogar ortsfest (Abb. 5.4.a,b) und bei der (110)-Fläche von CsCl ergeben sich nur sehr geringe Unterschiede (Abb. 5.4.d,e). Bei geladenen Oberflächen (Typ II) treten zwar größere Unterschiede auf, dies ist aber auf den konstanten Potentialterm zurückzuführen, der durch die Oberflächenladung entsteht. Zieht man diesen ab, so ergibt sich das gleiche Bild wie bei den ungeladenen Oberflächen. Dies wird am Beispiel der (110)-Fläche von CaF<sub>2</sub> deutlich (Abb. 5.4.g,h). Die rekonstruierten Oberflächen (Typ II<sup>\*</sup>) entziehen sich einem direkten Vergleich, da hier in den Oberflächen Ionen gegenüber der Bulk-Struktur fehlen.

Interessanter als die Oberflächenpotentiale sind die Epi-Potentiale, da sie den Unterschied zwischen Bulk und Oberfläche repräsentieren. Hier ergibt sich bei den untersuchten Strukturtypen, daß man in den Epi-Potential-Grafiken stets die in der Struktur fehlende nächste Ionenschicht oder auch mehrere Ionenschichten als Maxima (Anionen) und Minima (Kationen) erkennt (Abb. 5.4.c,f,i). Der Einfluß höher liegender Ionen sinkt mit zunehmendem Abstand von der Kristalloberfläche und abnehmender Ionenladung. Andere signifikante Extrema in den Grafiken konnten allerdings in keinem Fall gefunden werden. Die Kristallstruktur "unterhalb" der Oberfläche bestimmt also die Potentialtopologie in der Oberfläche in entscheidendem Maße, da sich hier quasi die Adsorptionsstellen für die nächste Wachstumsschicht abzeichnen.

Dieses Ergebnis gilt auch für alle anderen in diesem Kapitel untersuchten Strukturtypen. Die Potentialdifferenz zwischen Bulk- und Oberflächenebenen ist für die stabilen Oberflächen immer sehr gering. Die größten Unterschiede treten immer an Atomplätzen der nächsten oder maximal der übernächsten fehlenden Ionenschicht oberhalb der Oberfläche auf.

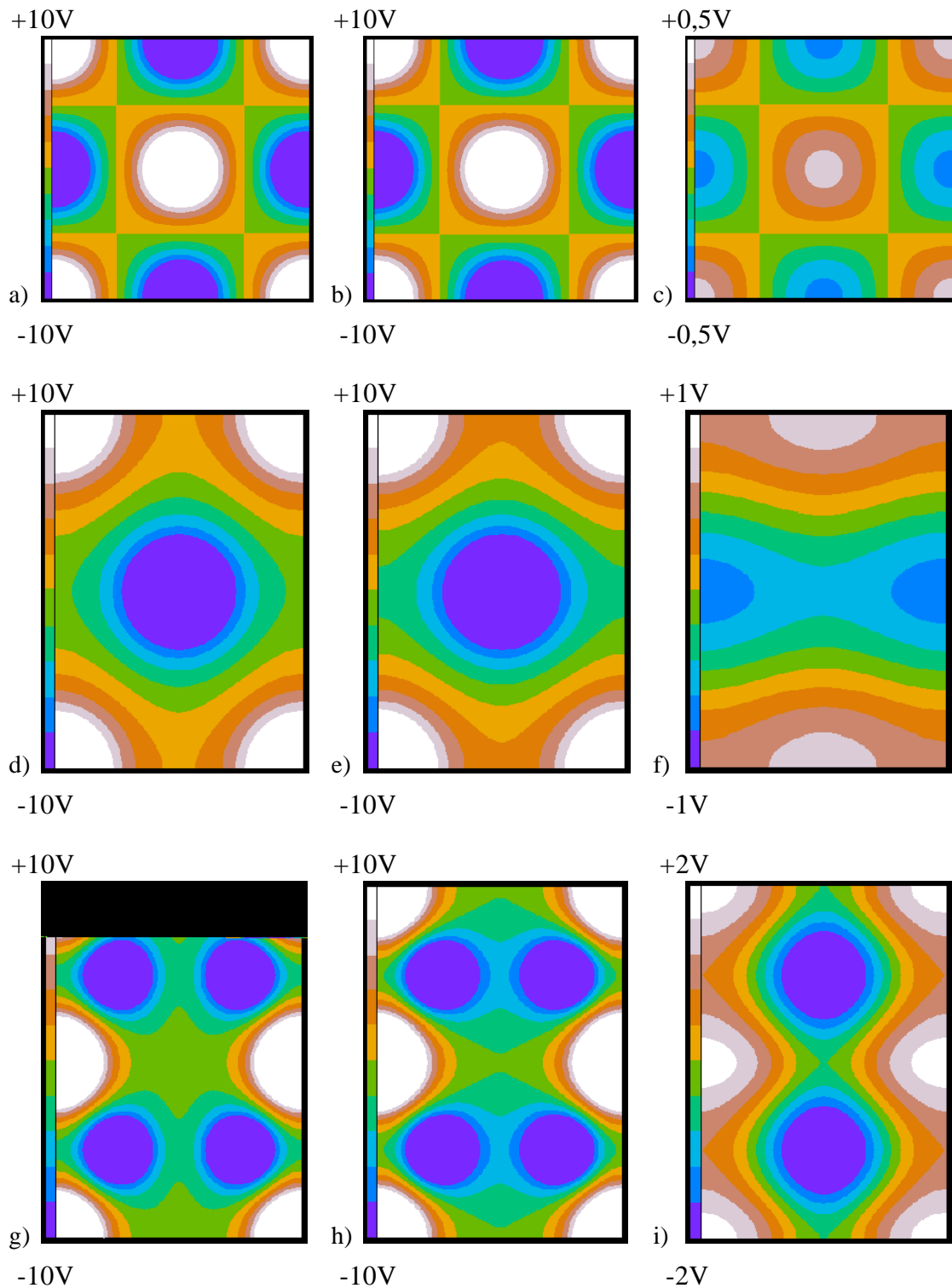


Abb. 5.4 : Potentialtopologie in einigen stabilen Kristalloberflächen (Die Farbskala bei Epi-Potential-Grafiken bezieht sich auf ein deutlich kleineres Intervall)

NaCl (100) : a) Bulk-Pot., b) Oberfl.-Pot., c) Epi-Pot.  
 CsCl (110) : d) " e) " f) "  
 CaF<sub>2</sub> (110) : g) " h) " i) "