

5.2 Der PbFCl-Strukturtyp

5.2.1 Kristallstruktur

Der PbFCl-Strukturtyp (Matlockit-Typ) ist unter den ternären Ionenverbindungen, die aus einem Kation und zwei verschieden großen Anionen aufgebaut sind, am weitesten verbreitet. Bis heute sind Strukturdaten von ungefähr 100 Verbindungen bestimmt worden, die tatsächliche Zahl der Vertreter ist aber noch weitaus höher [118]. Die Verbindungen dieses Strukturtyps kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe $P4/nmm$ (Nr. 129) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und folgenden Atomlagen (Ursprungswahl 2) :

M	(2c)	1/4	1/4	z_M
X	(2a)	1/4	3/4	0
Y	(2c)	1/4	1/4	z_Y

Die Lage (2a) wird stets von der kleineren der beiden anionischen Komponenten X besetzt, die tetraedrisch von Kationen koordiniert ist. Die größeren Anionen Y sind hier quadratisch pyramidal von Kationen umgeben. Man kann sich die Struktur schichtartig aufgebaut denken mit der Schichtfolge (X M Y Y M, X). Zwischen der Doppelschicht aus größeren Anionen wirken nur relativ schwache Bindungskräfte. Die Schicht der kleineren Anionen ist doppelt so dicht gepackt wie die beiden übereinander liegenden Schichten der größeren Anionen (Abb. 5.5.a). Für das Metallion M ergibt sich als Koordinationspolyeder ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma (4+5+1-Koordination), dessen Basisfläche von den kleineren Anionen und die restlichen Plätze von den größeren Anionen besetzt werden (Abb. 5.5.b).

Die große Zahl der Vertreter dieses Strukturtyps kann aufgrund der vorkommenden anionischen Komponenten in die folgenden Verbindungsklassen eingeteilt werden :

- Fluoridhalogenide (MFX, X = Cl, Br, I) von Ca, Sr, Ba, Pb und zweiwertigen Lanthanoiden (Sm, Eu, Yb)
- Hydridhalogenide (MHX, X = Cl, Br, I) von Ca, Sr, Ba

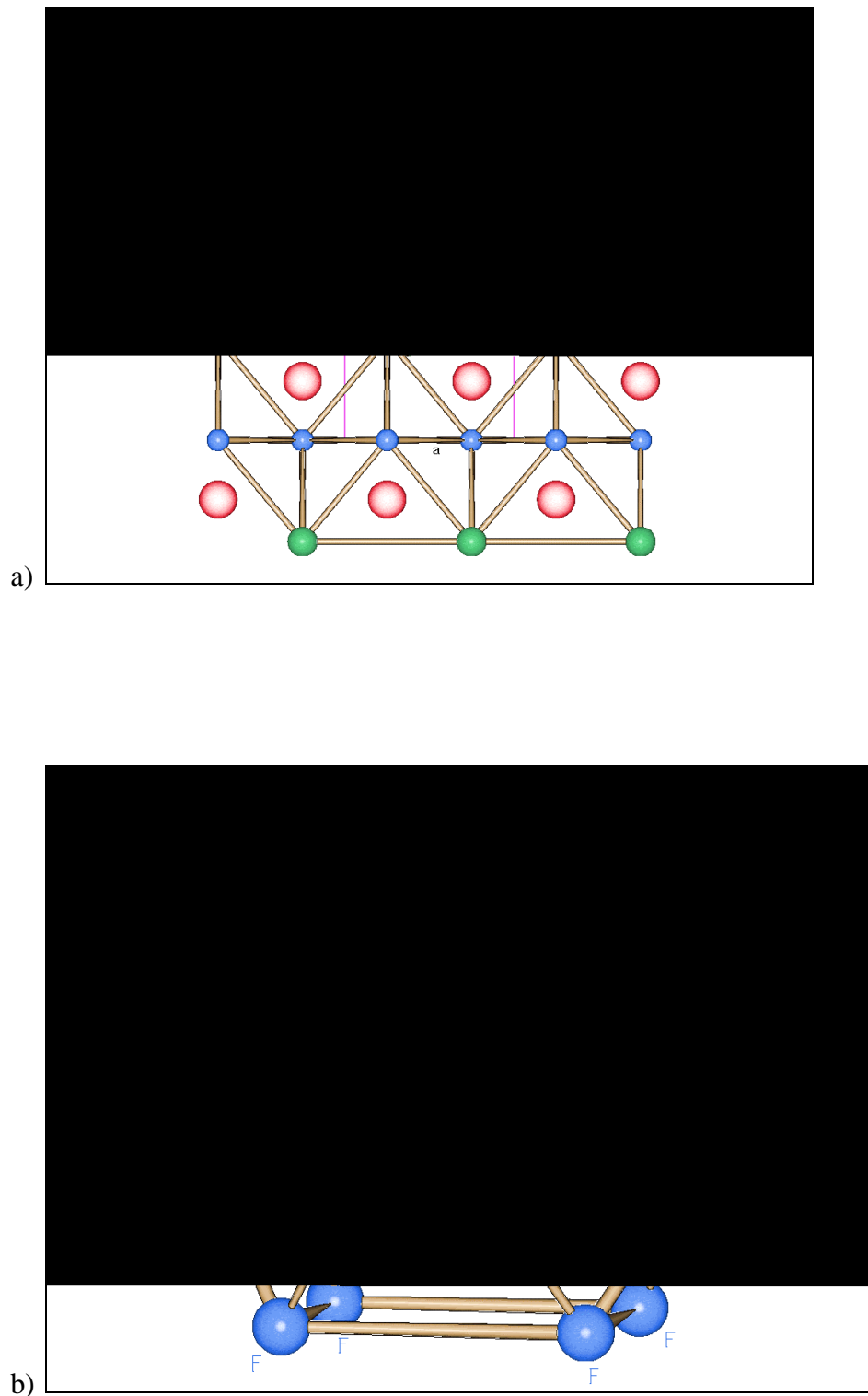


Abb. 5.5 : Der PbFCl-Strukturtyp
a) Projektion auf die (010)-Ebene
b) Koordinationspolyeder um das Kation

- Oxidhalogenide (MOX, X = F, Cl, Br, I) von Bi, Y, Lanthanoiden, Aktinoiden
- Sulfidfluoride (MFS) von dreiwertigen Lanthanoiden
- Oxidchalkogenide (MOCh, Ch = S, Se, Te) von Zr, U, Th, Np
- Nitridhalogenide (MNX, X = Cl, Br, I) von Th und U

Neben diesen eher ionischen Vertretern, die man auch zur Familie des BiOCl-Typs zusammenfaßt, gibt es zahlreiche Vertreter mit stark kovalentem Bindungsanteil, die als kationische Komponenten Zr, Hf, U oder Th und als anionische Komponenten Chalkogene (S, Se, Te) oder Pnikogene (P, As, Sb, Bi) enthalten. Diese Verbindungen werden zu der Familie des UPS-Typ oder anti-Fe₂As-Typ zusammengefaßt. Unter den Pniktiden gibt es auch einige Vertreter mit zwei gleichen Anionen.

Diese Einteilung in den BiOCl-Typ und den UPS-Typ wurde von Flahaut [118] vorgeschlagen, da sich beide Strukturfamilien in ihrer Gittermetrik und den Atompositionen deutlich voneinander abgrenzen lassen. Eine Auftragung des c/a-Verhältnisses gegen den freien z-Parameter des Metallatoms liefert das folgende aktualisierte Strukturfelddiagramm (Abb. 5.6) :

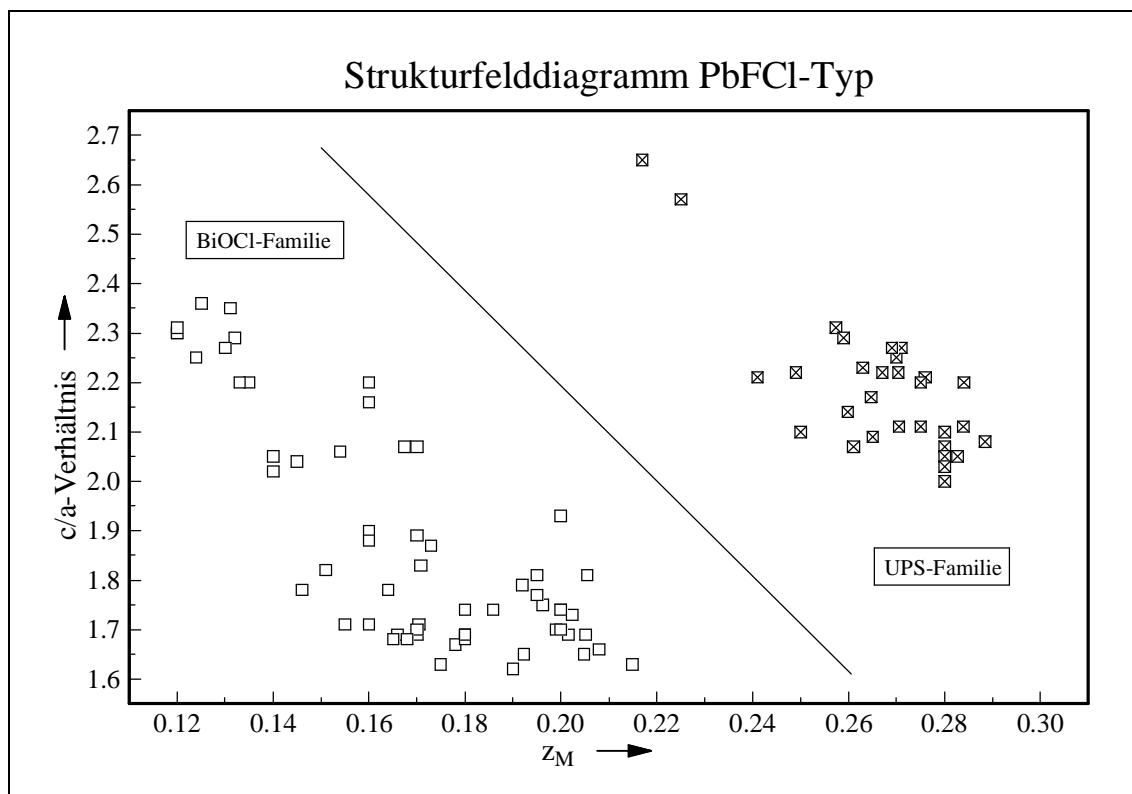


Abb. 5.3 : aktualisiertes Strukturfelddiagramm des PbFCl-Strukturtyps nach Flahaut

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Strukturdaten aller bekannten Verbindungen dieses Strukturtyps zu Potentialberechnungen herangezogen. Anhang 9.9 enthält alle benutzten Strukturdaten.

Neben MAPLE-Berechnungen (Kap. 5.2.2) wurde die POPS-Topologie mit dem Ziel der Einteilung der Verbindungen in verschiedene Klassen bestimmt (Kap. 5.2.3). Im Bereich der Kristalloberflächen wurde die Morphologie mit Hilfe von MAPSE-Berechnungen untersucht (Kap. 5.2.4) und auch die Reichweite der Oberflächeneffekte für verschiedene Oberflächen betrachtet (Kap. 5.2.5). Zum Schluß wurden Potentiale in einfachen Oberflächen berechnet und mit entsprechenden Bulk-Ebenen verglichen (Kap. 5.2.6).

5.2.2 POPS-Topologie

Der PbFCl-Typ zeigt eine erstaunliche große Vielfalt hinsichtlich der Topologie der POPS, die durch Variation der drei in diesem Strukturtyp freien Parameter (c/a -Verhältnis, z -Parameter des Kations und des größeren Anions) entstehen. Daneben beeinflussen auch die Ionenladungsverhältnisse zwischen Kationen und Anionen bei gleicher Metrik die Gestalt der Potentialflächen. BiOF und BaFCl besitzen nahezu gleiche Gittermetrik und Atomlagen, gehören aber zu unterschiedlichen POPS-Typen.

Man kann insgesamt fünf verschiedene Flächentypen beim PbFCl-Typ unterscheiden, die im folgenden genauer beschrieben werden (Abb. 5.7) :

Im BaHBr-Typ (I) liegen isolierte Potentialblasen um alle Kationen vor, die sich in einem zusammenhängenden negativen Potentialraum der Anionen befinden.

Im CaFCl-Typ (II) laufen diese isolierten Blasen zu positiven Ebenen parallel zur (100)-Richtung in der Höhe $z = 1/4$ und $z = 3/4$ zusammen, werden aber noch von negativen Kanälen durchzogen. Man erhält dadurch einen zusammenhängenden negativen Potentialraum und unendlich viele voneinander isolierte positive Ebenen, die von negativen Kanälen durchzogen werden.

Im TmOI-Typ (III) sind diese positiven Ebenen über die Schicht der kleineren Anionen hinweg jeweils miteinander verbunden. Die dadurch entstehenden Doppelebenen durchstoßen die negative Ebene der kleineren Anionen, die keine

Tunnelverbindungen zu den größeren Anionen mehr besitzen. Hier liegen also isolierte Potentialräume für alle drei Ionensorten vor.

Im PbFI-Typ (IV) tritt nun eine Besonderheit auf. Man hat weiterhin positive Doppellebenen, die kleineren Anionen befinden sich aber nun in negativen Potentialblasen, während die größeren Anionen weiterhin einen zusammenhängenden negativen Raum bilden.

Im BiOF-Typ (V) schließlich sind die Kationenebenen jetzt über die Doppelschicht aus größeren Anionen zu einem gemeinsamen Potentialraum verbunden, der nun aber keine negativen Intersektionen mehr enthält. Man erhält einen typischen Schichtaufbau, bei dem sich gewellte positive und negative Potentialräume abwechseln.

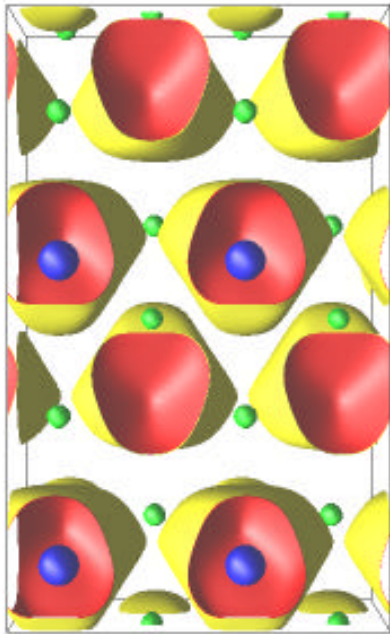
Die Struktur des roten α -PbO kann als Defektvariante des PbFCl-Typs aufgefaßt werden, in der die größeren Anionen fehlen. Die entsprechende POPS ist eng verwandt mit dem TmOI-Typ. Wenn man bei diesem Typ in Gedanken den negativen Potentialraum entfernt, der durch die größeren Anionen gebildet wird, erhält man direkt die POPS des α -PbO.

Es treten also beim PbFCl-Typ zwei unterschiedliche Blasenflächen (I, IV) und eine für Schichtstrukturen typische Ebenenstruktur auf (V). Die beiden anderen Typen stellen Übergänge zwischen diesen Grenzfällen dar.

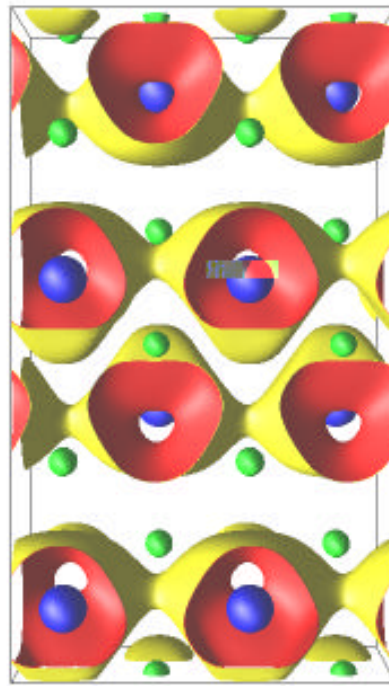
Die einzelnen Typen unterscheiden sich auch in den Volumina der Potentialräume. Diese Volumina können mit dem Programm COUPOT (Anhang 9.2.1) durch Abzählen der Gitterpunkte mit positivem und mit negativem Meso-Potential abgeschätzt werden. Man erhält folgende Verteilung für den Quotient aus der Anzahl der Punkte mit positivem und negativem Potential (Tab. 5.5) :

Typ	%pos.
BaHBr (I)	35,8
CaFCl (II)	37,2
TmOI (III)	40,0
PbFI (IV)	45,0
BiOF (V)	48,9

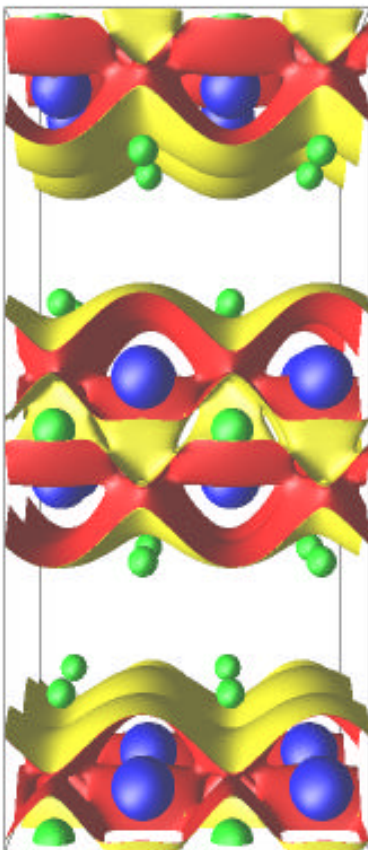
Tab. 5.5 : Volumina der Potentialräume beim PbFCl-Typ



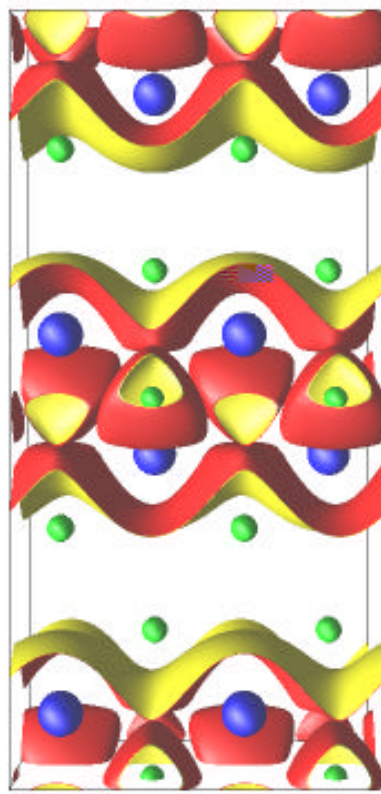
a)



b)



c)



d)

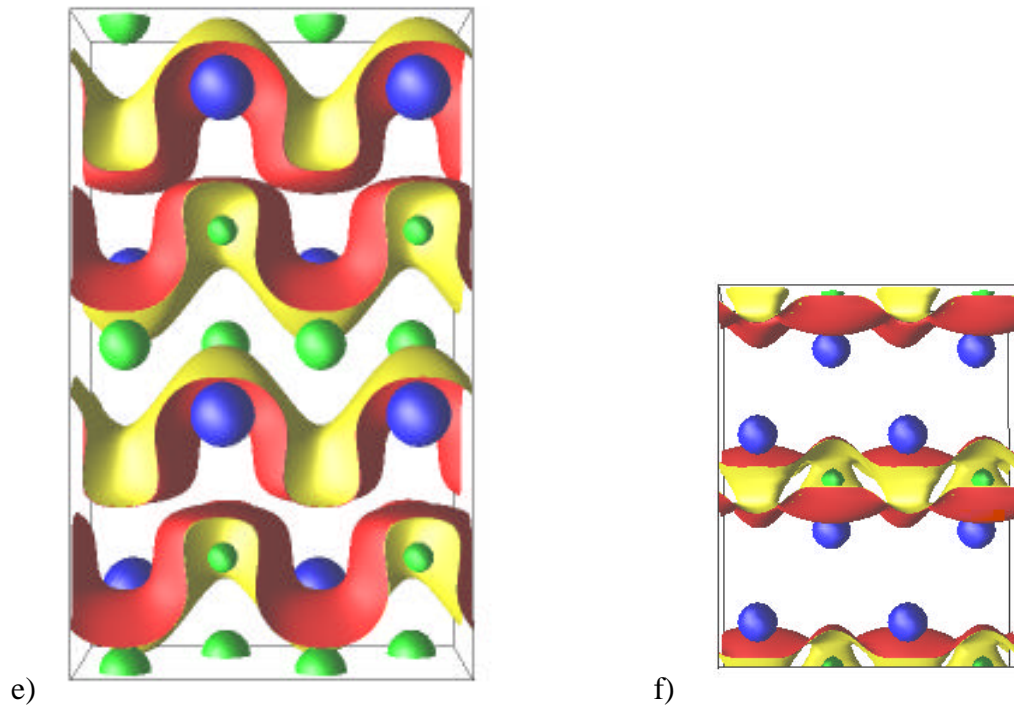
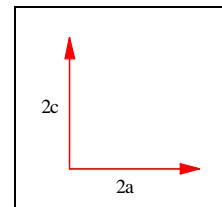


Abb. 5.7 : POPS-Topologie beim PbFCl-Strukturtyp
 a) BaHBr-Typ (I), b) CaFCl-Typ (II), c) TmOI-Typ (III)
 d) PbFI-Typ (IV), e) BiOF-Typ (V), f) α -PbO



Exakte Grenzen zwischen den einzelnen Typen sind nur schwer zu bestimmen, man erkennt jedoch deutliche Veränderungen in den Volumina der einzelnen Räume bei den verschiedenen POPS-Typen. Während beim BaHBr-Typ das Volumen des positiven Potentialraums nur etwas mehr als halb so groß wie das Volumen des negativen Potentialraumes ist, sind beide Räume im BiOF-Typ nahezu gleich groß. Bei vielen Vertretern der UPS-Familie, die den BiOF-Typ bilden, ist der positive Potentialraum sogar größer.

Die Anzahl der Vertreter der einzelnen Typen ist sehr unterschiedlich. Mehr als die Hälfte der untersuchten Verbindungen bilden den Typ II und fast ein Viertel den Typ V, während sich die restlichen Verbindungen auf die drei anderen Typen verteilen. Man erkennt auch deutliche Unterschiede in der Verteilung beim Vergleich der beiden Strukturzweige des PbFCl-Typs (Tab. 5.6). Während bei den eher ionischen Vertretern des BiOCl-Zweigs alle Typen vorkommen und der CaFCl-Typ mit 73% eindeutig dominiert, kommen beim mehr kovalenten UPS-Zweig nur zwei unterschiedliche Flächentypen vor. Hier dominiert der BiOF-Typ mit 80%.

	gesamt	BiOCl-Zweig	UPS-Zweig
BaHBr-Typ (I) :	1	1	0
CaFCl-Typ (II) :	52	46	6
TmOI-Typ (III) :	9	9	0
PbFI-Typ (IV) :	6	6	0
BiOF-Typ (V) :	25	1	24
	93	63	30

Tab. 5.6 : Anzahl der Vertreter der einzelnen POPS-Typen beim PbFCl-Typ und seinen Strukturzweigen

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Frage, ob in den beiden Strukturzweigen einzelne POPS-Typen bei den vorgestellten Verbindungsklassen dominieren oder keine Systematik besteht. In Tab. 5.7 sind alle Verbindungen des BiOCl-Zweigs mit ihrem jeweiligen POPS-Typ aufgelistet. Man erkennt, daß hauptsächlich die Iodide und auch einige Bromide aus dem Rahmen fallen (Typ I, III, IV), während alle Chloride den Typ II bilden. Außerdem bildet das einzige

bekanntes Oxidfluorid in diesem Strukturtyp den Typ V, der sonst nur von Verbindungen des UPS-Zweigs gebildet wird.

POPS	Klasse	Vertreter
I	MHX	BaHBr
II	MFX	CaFCl, CaFBr, SrFCl, SrFBr, BaFCl, BaFBr, PbFCl, PbFBr, SmFCl, YbFCl, EuFCl
	MHX	CaHCl, SrHCl, SrHI, BaHCl
	MOX	BiOCl, BiOBr, BiOI, YOCl, LaOCl, LaOBr, LaOI, NdOCl, NdOBr, PrOCl, SmOCl, EuOCl, EuOBr, HoOCl, YbOBr, TbOCl, DyOCl, ErOBr, PuOCl, PuOBr, NpOI
	MOCh	ZrOS, ThOS, UOS, UOSe, NpOS
	MNX	UNCl, UNBr, UNI, ThNCl, ThNBr, ThNI
III	MFX	BaFI
	MHX	SrHBr, BaHI
	MOX	TmOI, PuOI
IV	MFX	PbFI
	MFS	α -LaFS, CeFS
	MHX	CaHBr, CaHI
	MOX	EuOI
V	MOX	BiOF

Tab. 5.7 : POPS-Typ der Vertreter des BiOCl-Zweigs

Trägt man für die einzelnen Verbindungsklassen das c/a -Verhältnis gegen den freien z -Parameter des Metallatoms auf, so ergibt sich in den resultierenden Strukturfelddiagrammen eine Separation von Bereichen für verschiedene POPS-Typen. Diese Diagramme werden im folgenden für die einzelnen Verbindungsklassen vorgestellt.

Bei den Fluoridhalogeniden treten die Typen I-IV auf, der Typ II überwiegt aber deutlich (Abb. 5.8). Die einzelnen Bereiche lassen sich deutlich voneinander trennen. Während der Typ II auf größere z_M -Werte beschränkt ist, treten die Typen III und IV nur bei kleineren z_M -Werten auf.

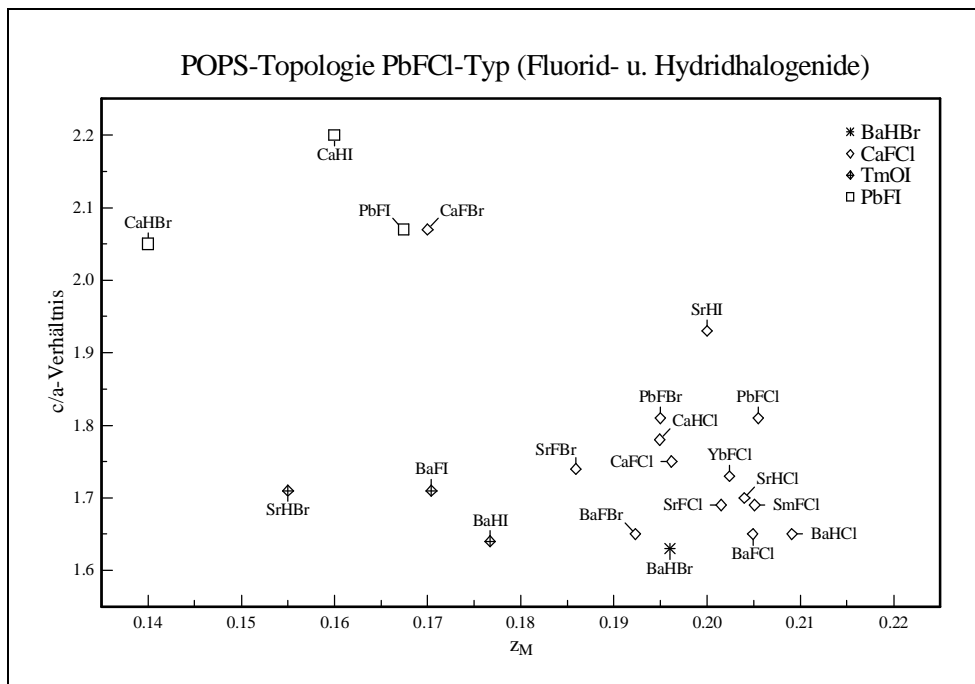


Abb. 5.4 : Fluorid- und Hydridhalogenide im PbFCl-Typ

Bei den Oxidhalogeniden tritt fast ausschließlich der Typ II auf (Abb. 5.9). Bei großen z_M-Werten kommt man in den Bereich des Typs V, während bei kleineren z_M-Werten die Typen III und IV auftreten können.

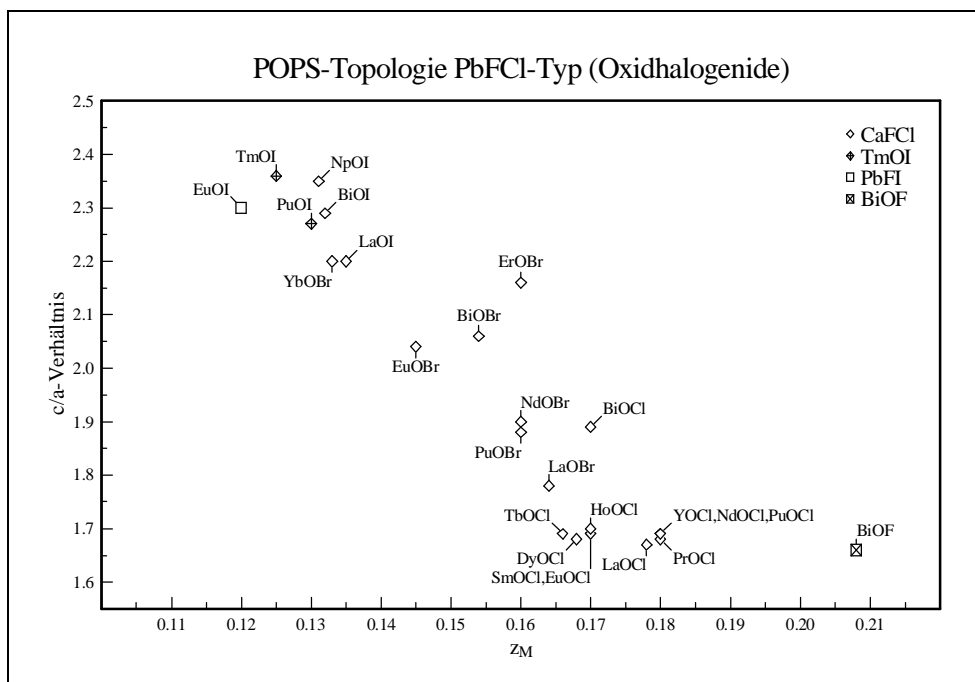


Abb. 5.5 : Oxidhalogenide im PbFCl-Typ

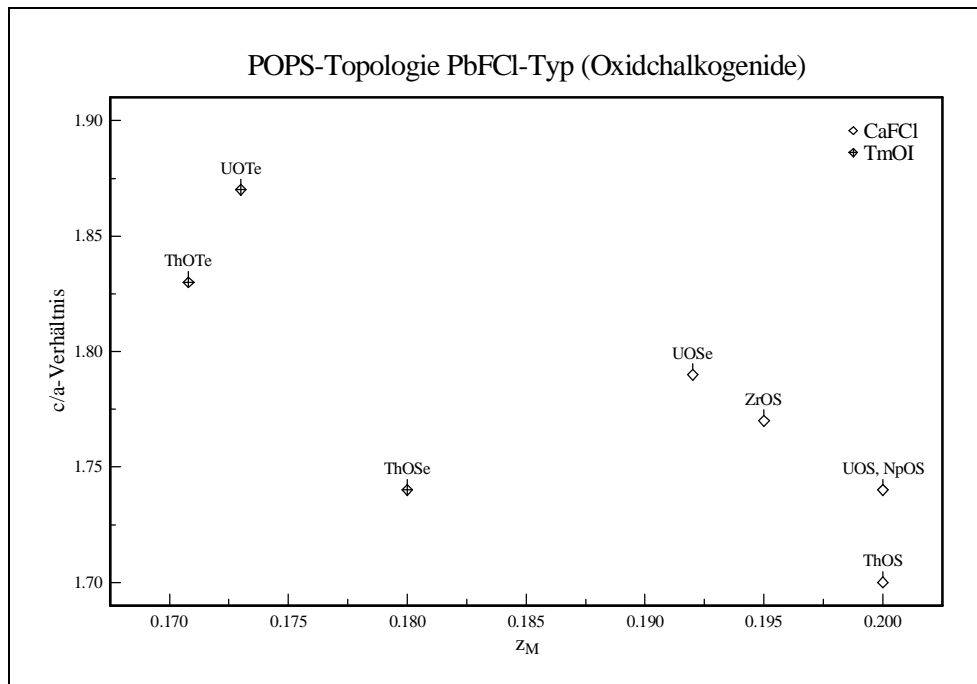


Abb. 5.6 : Oxidchalkogenide im PbFCl-Typ

Bei den Oxidchalkogeniden treten nur die Typen II und III auf. Der Typ II kommt bei großen und der Typ III bei kleineren z_M -Werten vor (Abb. 5.10).

Die Nitridhalogenide bilden ausschließlich den Typ II und liegen alle auf einer Geraden im Strukturfelddiagramm (Abb. 5.11).

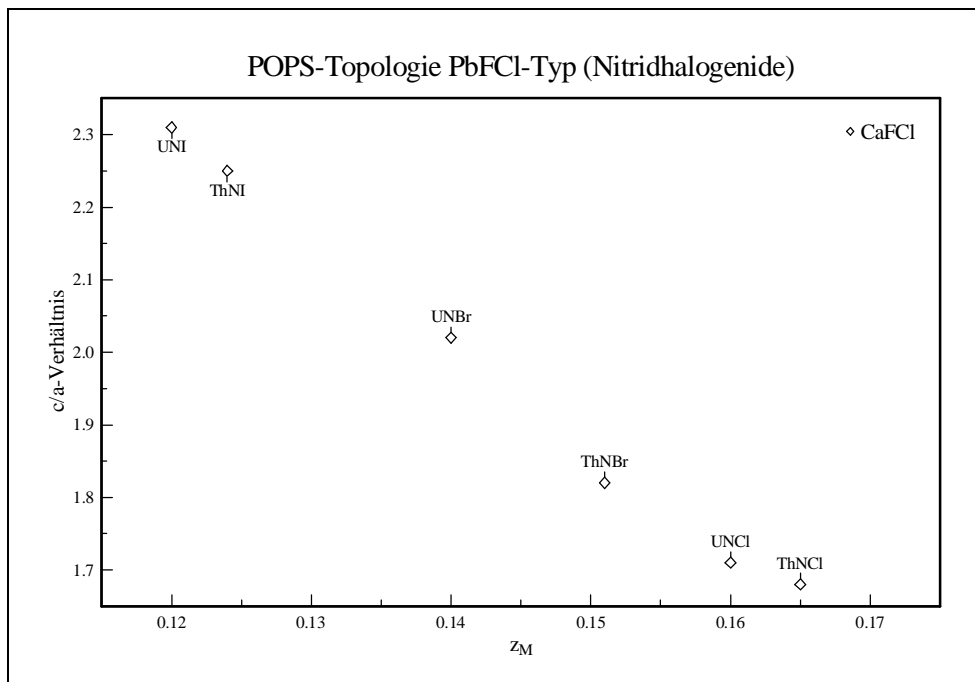


Abb. 5.7 : Nitridhalogenide im PbFCl-Typ

Bei der UPS-Familie schließlich kommt hauptsächlich der Typ V vor. Im Bereich kleiner z_M -Werte treten aber auch einige Vertreter des Typs II auf (Abb. 5.12).

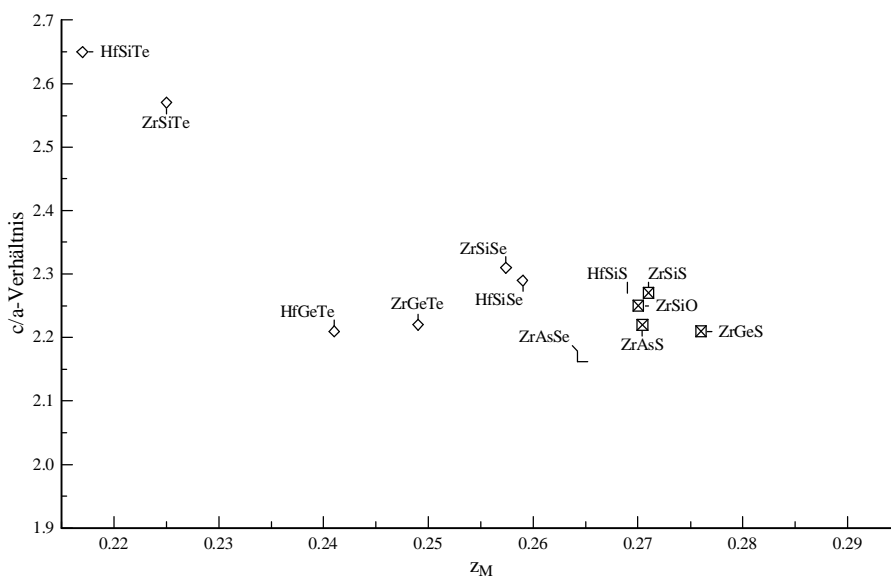


Abb. 5.8 : Die UPS-Familie des PbFCI-Typs

Durch die Untersuchung von Nullpotentialflächen kommt man also gegenüber dem rein geometrischen Modell von Flahaut (Abb. 5.6) zu einer weitergehenden Aufteilung des PbFCI-Typs in fünf verschiedene Klassen. Es kann jedoch außer im Falle der Nitridhalogenide keine vollständige Separation nach bestimmten Verbindungsklassen erreicht werden. Der PbFCI-Zweig bildet hauptsächlich den Typ II, während im UPS-Zweig der Typ V dominiert.

Diese unvollständige Separation ist wohl auf das zur Berechnung der Potentialflächen zugrunde liegende rein elektrostatische Modell zurückzuführen, in dem die elektronischen Verhältnisse der Atome nicht berücksichtigt werden. Die Größe der beiden Anionsorten kann innerhalb des Strukturtyps stark variieren, diese Verhältnisse werden aber durch die formalen Oxidationszahlen nicht erfaßt. In weiteren Berechnungen wurde daher versucht, dieses Problem durch Einbeziehung der Elektronegativitäten der Atome in die Ionenladungen zu beheben. Dazu wurde das in Kap. 2.2.4 vorgestellte Verfahren benutzt.

Die Veränderung der Ionenladungen der Anionen führt zwar zu keinem neuen

Typ, viele Verbindungen wechseln aber den POPS-Typ. Außer im Fall der Hydride und bei BiOF führt die Einbeziehung der Elektronegativitäten immer zu einer Erhöhung der Ladung des kleineren Anions und im Falle des größeren Anions zu einer Ladungserniedrigung. Dies hat zur Folge, daß alle Verbindungen außer den Hydriden den Typ II und den Typ V bilden. Die Ausnahmestellung der Hydride ergibt sich aus der Tatsache, daß der Wasserstoff eine geringere Elektronegativität als die Halogene besitzt. Dies führt dazu, daß bei diesen Verbindungen die Typen I-IV vorkommen. Die Tabelle 5.8 enthält eine Auflistung der Verteilung der Verbindungen auf die beiden Strukturzweige und die fünf POPS-Typen.

Tab. 5.8 : Anzahl der Vertreter der einzelnen POPS -Typen beim PbFCl-Typ und seinen Strukturzweigen bei Änderung der Ladungsverhältnisse

Ein Vergleich mit Tabelle 5.6 zeigt, daß sich an der Gesamtverteilung wenig ändert. Die Zahl der Vertreter der Typen III-V nimmt leicht ab, dafür steigt die

weitere Achsen in das Diagramm aufgenommen werden. Eine dreidimensionale Auftragung unter Berücksichtigung einer Ionenladung führte jedoch zu keinen befriedigenden Ergebnissen.

Durch die Variation der Ionenladungen erhöht sich in diesem Strukturtyp die Zahl der Freiheitsgrade von drei auf fünf, so daß keine sinnvolle grafische Auftragung mehr möglich ist.

5.2.3 MAPLE-Berechnungen

Neben der Untersuchung der Nullpotentialflächen wurden auch der Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE), der Madelung-Faktor (MF) und die reduzierten partiellen Madelung-Faktoren (PMF^*) für alle untersuchten Verbindungen berechnet. Dabei sollte überprüft werden, ob sich mit Hilfe dieser elektrostatischen Größen die Existenzgebiete der POPS-Typen eingrenzen lassen. Die MAPLE-Werte sind dafür am wenigsten geeignet, da hier die Gitterkonstanten in die Berechnungen mit eingehen und keine Normierung auf einen bestimmten Abstand in der Kristallstruktur erfolgt. Diese Probleme bestehen bei Madelung-Faktoren und partiellen Madelung-Faktoren nicht, da sie auf den gleichen Abstand normiert werden. Da bei den Verbindungen unterschiedliche Ladungsverhältnisse vorliegen, können nur mit Hilfe der reduzierten Madelung-Faktoren (MF^* , PMF^*) alle Verbindungen zusammen diskutiert werden (Kap. 2.3.1.3).

Die PMF^* -Werte liegen für alle drei Ionensorten zwischen 0,29 und 1,26 (vgl. Anhang 9.10). Dieser ungewöhnlich große Bereich ist ein Indiz für die Verschiedenartigkeit der Wechselwirkungen zwischen den Gitterbausteinen in diesem Strukturtyp. Für die Verbindungen der BiOCl-Familie mit Ausnahme von BiOF gilt :

$$PMF^*(Y) < PMF^*(M) < PMF^*(X)$$

Für alle anderen Verbindungen ergibt sich :

$$PMF^*(X) < PMF^*(M) < PMF^*(Y)$$

Bei den Verbindungen des BiOCl-Zweig besitzen die kleineren Kationen wegen ihres größeren PMF^* -Wertes eine höhere Ionizität als die größeren Anionen. Bei der UPS-Familie sind die Verhältnisse genau umgekehrt.

Die beiden Strukturzweige des PbFCl-Typs grenzen sich also auch durch die reduzierten partiellen Madelung-Faktoren voneinander ab. Die unterschiedlichen POPS-Topologien können allerdings mit Hilfe der PMF^* -Werte nicht erklärt werden. Insbesondere die Abgrenzung der Haupttypen II und V ist nicht möglich. Hier spielen wohl auch die Abstände der Kationen über die Doppelschicht der größeren Anionen hinweg eine Rolle, die im Falle von Typ V deutlich kürzer sind als im Typ II. Die Typen III und IV treten nur bei sehr großen PMF^* -Werten der kleineren Anionen auf. Diese großen Werte sollten insbesondere wegen der dann größeren "Härte" der Ionen die Ausbildung von Anionblasen (Typ IV) begünstigen.

Weitere Versuche, durch Auftragung verschiedener Größen des Kristallgitters wie c/a -Verhältnis, z_M oder z_Y gegen PMF^* -Werte eine Separation zu erreichen, führten zu keiner Aufspaltung in einzelne Strukturzweige. Dies liegt wohl daran, daß der Versuch der Erklärung der Topologie von Potentialflächen und den daraus resultierenden Vorzugsrichtungen durch partielle Madelung-Faktoren, die nur rein isotrope Größen sind, wohl allgemein kaum möglich ist.

5.2.4 MAPSE-Berechnungen

Für je einen Vertreter aller fünf vorkommenden Flächentopologien wurden MAPSE-Berechnungen durchgeführt. Der PbFCl-Strukturtyp gehört zu der Kristallklasse $4/mmm$, in der insgesamt sieben verschiedene Kristallformen möglich sind (vgl. Int. Tables Kap. 10 [147]). In Tabelle 5.9 und 5.10 sind Beispiele für alle Kristallformen mit den jeweiligen MAPSE-Werten enthalten. Man erkennt zunächst, daß bei diesem Strukturtyp geladene Oberflächen dominieren (II und II^{*}) und jeweils nur zwei verschiedene ungeladene Oberflächen vorkommen (010, 210). Unter den geladenen Oberflächen gibt es zumeist zwei verschiedene Möglichkeiten, die sich in ihren MAPSE-Werten in der Regel deutlich voneinander unterscheiden und auch zu verschiedenen Oberflächentypen

gehören können. Besonders kraß ist diese Differenz zum Beispiel im Falle der (001)-Oberfläche von TmOI, wo der MAPSE-Wert einmal 52 mJm^{-2} beträgt und bei anderer Wahl der terminierenden Ionenschicht auf 9761 mJm^{-2} ansteigt. Auffallend ist weiterhin, daß in diesem Strukturtyp keine polaren Oberflächen (TYP III) auftreten.

Fläche	Typ	Schichtabfolge	MAPSE (mJ/m^2)		
			BaHBr (I)	PbFCl (II)	PbFI (IV)
(001)	II	-, 2+, -, -, 2+, - /	396	457	135
(001) ²	II*	(-), 2+, -, -, 2+ / (-)	1798	2425	2152
(010)	I		1164	1533	1197
(101)	II	-, -, 2+, 2+, -, - /	848	1053	921
(101) ²	II	2+, -, -, -, 2+ /	1902	2475	1739
(110)	II*	(-), 2+2+-- / (-)	1076	1253	975
(111)	II	2+, -, -, -, 2+ /	1144	1371	952
(111) ²	II*	(-), -, 2+, 2+, - / (-)	1627	1456	992
(210)	I		1365	1676	1271
(201)	II	-, 2+, -, -, 2+, - /	2286	3051	2094
(201) ²	II*	(-), 2+, -, -, 2+ / (-)	1186	5663	813
(102)	II	-, 2+, - /	3150	1347	1111
(211)	II	2+, -, -, -, 2+ /	1720	2098	1458
(211) ²	II	-, -, 2+, 2+, -, - /	1521	1800	1371
(112)	II	-, 2+, -, -, 2+, - /	1121	1346	826
(112) ²	II*	(-), 2+, -, -, 2+ / (-)	1920	2397	2039
(221)	II	-, 2+, -, -, 2+, - /	1959	2412	1962
(221) ²	II*	(-), 2+, -, -, 2+ / (-)	1119	1330	893
(212)	II	-, 2+, - /	1442	1774	1127

Tab. 5.9 : MAPSE-Berechnungen an BaHBr, PbFCl und PbFI

Vergleicht man die Stabilitätsreihenfolge der Oberflächen bei den untersuchten Verbindungen, so ist stets die (001)-Fläche mit der Spaltebene zwischen den nur Van der Waals gebundenen Schichten der größeren Anionen die Oberfläche mit dem geringsten MAPSE-Wert. An zweiter Stelle folgt bei BaHBr, PbFCl und BiOF die (101)-Fläche, bei TmOI folgt die (102)-Fläche noch vor der (101)-Fläche und beim PbFI schließlich haben die Flächen (201)², (112) und (221)² einen etwas geringeren MAPSE-Wert als die (101)-Fläche. Diese Beobachtungen stimmen sehr gut mit experimentellen Befunden überein, in denen die (001) und die (101)-Fläche als Hauptflächen beschrieben werden [124].

Untersucht man die MAPSE-Werte anderer Verbindungen aus der gleichen Klasse, so erhält man stets die für die jeweiligen Flächentypen charakteristische Stabilitätsreihenfolge. Es besteht also offenbar ein direkter Zusammenhang

zwischen dem Flächentyp der POPS und der vorhergesagten Kristallmorphologie.

Fläche	Typ	Schichtabfolge	MAPSE (mJ/m ²)	
			TmOI	BiOF
(001)	II	-, 3+, 2-2-, 3+, - /	52	1046
(001) ²	II*	(2-), 3+, -, -, 3+ / (2-)	9761	12598
(010)	I		2846	4032
(101)	II	-, 2-, 3+, 3+, 2-, - /	2090	2432
(101) ²	II	3+, 2-, -, -, 2-, 3+ /	3244	5710
(110)	II*	(2-), 3+3+-- / (2-)	3294	4217
(111)	II	3+, -, 2-2-, -, 3+ /	3358	5308
(111) ²	II*	(2-), -, 3+, 3+, - / (2-)	3182	4518
(210)	I		3972	5741
(201)	II	-, 3+, 2-2-, 3+, - /	3801	7422
(201) ²	II*	(2-), 3+, -, -, 3+ / (2-)	17205	3515
(102)	II	2-, 3+, -, -, 3+, 2- /	1984	2437
(102) ²	II	-, 3+, 2-, 2-, 3+, - /	9605	15332
(211)	II	3+, 2-, -, -, 2-, 3+ /	4074	6536
(211) ²	II	-, 2-, 3+, 3+, 2-, - /	4118	5859
(112)	II	-, 3+, 2-2-, 3+, - /	2895	5074
(112) ²	II*	(2-), 3+, -, -, 3+ / (2-)	4227	4932
(221)	II	-, 3+, 2-2-, 3+, - /	7526	9365
(221) ²	II*	(2-), 3+, -, -, 3+ / (2-)	3301	4913
(212)	II	-, 3+, 2-, 2-, 3+, - /	4059	5801
(212) ²	II	2-, 3+, -, -, 3+, 2- /	3295	6478

Tab. 5.10 : MAPSE-Berechnungen an TmOI und BiOF

5.2.5 Die Reichweite von Oberflächenpotentialen

Die Reichweite der Oberflächenpotentiale wurde für einige der in Kap. 5.2.4 vorgestellten Oberflächen untersucht. Dabei ergab sich stets mit abnehmendem MAPSE-Wert eine geringere Reichweite der Potentiale für Oberflächen des Typs I und II. Die Oberflächen vom Typ II* zeigten wie die in Kap. 5.1.5 untersuchten rekonstruierten Oberflächen eine Oszillation der Potentiale um den Potentialgrenzwert und eine langsamere Konvergenz. In Abb. 5.13 sind die Ergebnisse der Untersuchungen für einige Oberflächen von PbFCl abgebildet. Die anderen Verbindungen zeigen im Prinzip das gleiche Bild, so daß die Ergebnisse ganz allgemein für alle Verbindungen des PbFCl-Strukturtyps gelten.

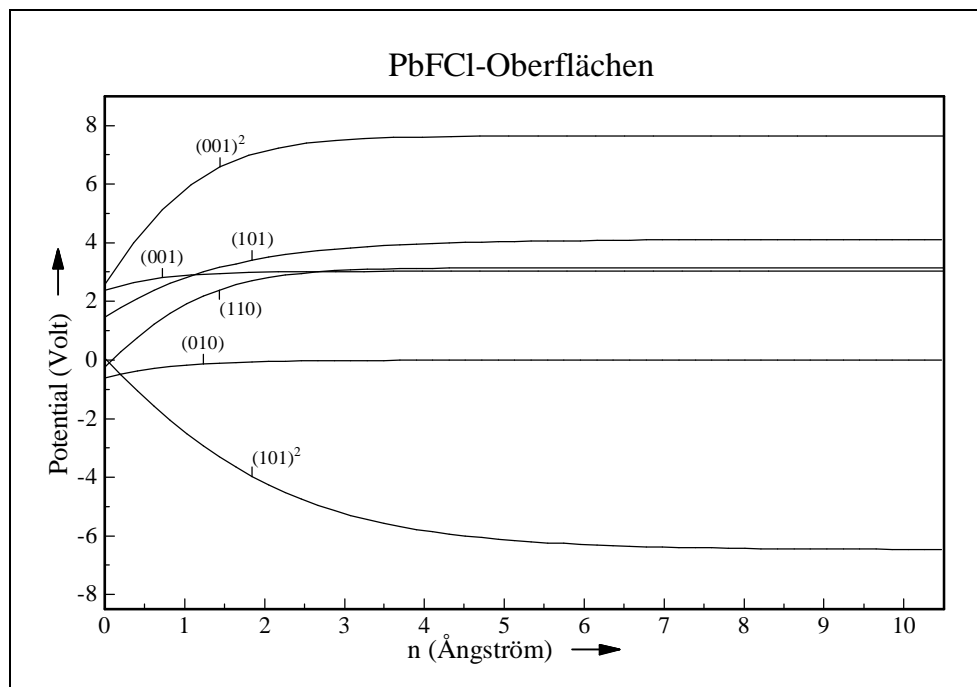


Abb. 5.9 : Reichweite von Epi-Meso-Potentialen bei PbFCl (n : Oberflächennormale)

Die Reichweite der Oberflächenpotentiale nimmt mit steigendem MAPSE-Wert zu, sie ist aber bei den untersuchten Oberflächen nie größer als 10 Ångström in Richtung der Oberflächennormale. Bei Flächen mit Anionterminierung ergibt sich eine Abnahme und bei Flächen mit Kationterminierung stets eine Zunahme der Epi-Potentialwerte in Richtung der Oberflächennormale.

5.2.6 Die POPS-Topologie in einfachen Oberflächen

Für einige der untersuchten Oberflächen im diesem Strukturtyp wurden auch die Oberflächen- und die Epi-Potentiale untersucht. Dabei ergab sich das gleiche Bild wie bei den in Kap. 5.1.5 behandelten Verbindungen. In den Epi-Potential-Grafiken treten als Extrema nur die Orte der nächsten und maximal der übernächsten fehlenden Ionenschicht auf. Andere Maxima oder Minima tauchen hier wie im Falle der in Kap. 5.1 untersuchten einfachen Strukturtypen nicht auf.