

Quantenchemische Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Ferriten

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Anna Christina Ulpe

geboren in Troisdorf

Bonn

2021

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Betreuer/Erstgutachter: Prof. Dr. Thomas Bredow

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Barbara Kirchner

Tag der Promotion: 18.05.2021

Erscheinungsjahr: 2021

Danksagung

Mein erster Dank gilt Prof. Dr. Thomas Bredow, der es mir ermöglicht hat, diese Arbeit anzufertigen. Vielen Dank für die gute Betreuung, zahlreichen Diskussionen, die Unterstützung, Erklärungen und Anregungen.

Frau Prof. Dr. Barbara Kirchner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Großmutter, die mir ermöglicht haben zu studieren und mich immer unterstützt haben.

Weiterhin bedanke ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe Bredow für die Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.

Luis Granone danke ich für die angenehme Zusammenarbeit und Bereitstellung der experimentellen Daten.

Bei meinen Kollegen von IMPRS-RECHARGE bedanke ich mich für die Kollegialität und die schönen drei Jahre, die wir zusammen verbracht haben.

Zuletzt bedanke ich mich bei all jenen, die mich während meiner Promotion begleitet und unterstützt haben und hier nicht namentlich erwähnt wurden.

*Jeder Depp meint ja, wenn er vornweg Oscar Wilde, Brecht oder Kafka zitiert,
dann wird's gleich Literatur, was der da verbricht.*

Die Känguru Chroniken - Marc Uwe Kling

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der theoretischen Untersuchung der optischen und elektronischen Eigenschaften von Spinell-Ferriten MFe_2O_4 mit $M = Mg, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ und der Bewertung hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysator für photoelektrochemische Wasserspaltung. Zusätzlich wird der Einfluss von Sauerstofffehlstellen sowie die Möglichkeit einer Dotierung und die damit verbundenen Veränderungen der elektronischen und optischen Eigenschaften betrachtet.

Da gängige *in silico*-Methoden wie die Dichtefunktionaltheorie (DFT) offenschalige Systeme nur unzureichend beschreiben ist es notwendig, dafür elaboriertere Methoden anzuwenden. *Dielectric-dependent Self Consistent Hybrid*-DFT-Rechnungen zeigen, dass eine Veränderung der Kationenverteilung sowie der magnetischen Kopplung die elektronischen Eigenschaften wie z. B. die elektronische Bandlücke der Spinell-Ferrite beeinflusst. Dabei unterscheiden sich die Konfigurationen oft nur wenig in ihrer Stabilität. Experimentelle Referenzdaten zeigen eine große Streuung für die optische Bandlücke der Spinell-Ferrite, was durch die vorliegenden Ergebnisse erklärt werden kann.

GW/BSE-Ergebnisse zeigen einen ausgeprägten Einfluss der magnetischen Kopplung auf das optische Spektrum von $ZnFe_2O_4$ und damit auf die photokatalytische Effizienz der Substanz.

Optische Spektren der anderen Spinell-Ferrite mit $M = Mg, Sc - Cu$ stellen $MnFe_2O_4$ aufgrund einer vergleichsweise hohen Intensität und $ScFe_2O_4$ aufgrund der Position der ersten Anregung als interessanten Kandidaten für photoelektrochemische Anwendungen heraus.

Eine Simulation von $ZnFe_2O_4$ mit Sauerstoffdefekten zeigt, dass diese zu energetisch niedrig gelegenen optischen Anregungen führen. Zudem werden die Grenzorbitale derart verändert, dass sie als Rekombinationszentrum wirken können. Aufgrund dieser Ergebnisse kann von einer negativen Beeinflussung der photokatalytischen Effizienz durch Sauerstoffdefekte ausgegangen werden.

Die Untersuchung von quaternären Spinell-Ferriten des Typs $M^1M^2Fe_4O_8$ zeigt keine Vorteile der Dotierung von 50 % der zweiwertigen Kationen, da sich jeweils nur eines der beiden zweiwertigen Kationen am ersten optischen Übergang beteiligt.

Publikationsliste

Publikationen im Zusammenhang mit dieser Arbeit:

A. C. Ulpe, K. C. L. Bauerfeind, L. I. Granone, A. Arimi, L. Megatif, R. Dillert, S. Warfsmann, D. H. Taffa, M. Wark, D. W. Bahnemann, und T. Bredow. Photoelectrochemistry of Ferrites: Theoretical Predictions vs. Experimental Results. *Z. Phys. Chem.*, 234:719–776, **2020**, DOI: 10.1515/zpch-2019-1449.

A. C. Ulpe und T. Bredow. GW-BSE Calculations of Electronic Band Gap and Optical Spectrum of ZnFe_2O_4 : Effect of Cation Distribution and Spin Configuration. *ChemPhysChem*, 21:546–551, **2020**, DOI: 10.1002/cphc.201901088.

A. C. Ulpe, K. C. L. Bauerfeind, und T. Bredow. Influence of Spin State and Cation Distribution on Stability and Electronic Properties of Ternary Transition Metal Oxides. *ACS Omega*, 4:4138–4146, **2019**, DOI: 10.1021/acsomega.8b03254.

L. I. Granone, A. C. Ulpe, L. Robben, S. Klimke, M. Jans, F. Renz, T. M. Gelsing, T. Bredow, R. Dillert und D. W. Bahnemann. Effect of the Degree of Inversion on Optical Properties of Spinel ZnFe_2O_4 . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20: 28267–28278, **2018**, DOI: 10.1039/C8CP05061A.

D. H. Taffa, R. Dillert, A. C. Ulpe, K. C. L. Bauerfeind, T. Bredow, D. W. Bahnemann und M. Wark. Photoelectrochemical and Theoretical Investigations of Spinel Type Ferrites ($\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) for Water Splitting: a Mini-Review. *J. Photon. Energy*, 7:12009, **2017**, DOI: 10.1117/1.JPE.7.012009.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iii
Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	vi
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	6
2.1. Hamilton-Operator und Wellenfunktion	6
2.1.1. Hamilton-Operator für Mehrteilchensysteme	6
2.1.2. N -Elektronen-Wellenfunktion	7
2.2. Quantenchemie der Festkörper	8
2.2.1. Das Bloch-Theorem	8
2.2.2. Die Born-von Kármán-Randbedingungen	9
2.2.3. Das Monkhorst-Pack-Gitter	10
2.3. Hartree-Fock	10
2.3.1. MCSCF/CASSCF	11
2.3.2. MRPT/NEVPT	12
2.4. Dichtefunktionaltheorie	14
2.4.1. LDA	15
2.4.2. GGA	16
2.4.3. DFT+U	16
2.4.4. Hybrid-DFT	18
2.5. Berechnung von Schwingungsspektren	19
2.6. Quasipartikel-Ansatz	20
2.6.1. GW -Näherung	21
2.6.2. BSE	22
3. Die Verbindungsklasse der Spinell-Ferrite	25
3.1. Räumliche Struktur	25
3.2. Magnetische Struktur	26

4. Elektronische Eigenschaften von MFe_2O_4	28
4.1. Literaturübersicht theoretischer Arbeiten	29
4.2. Literaturübersicht experimenteller Arbeiten	31
4.3. Ergebnisse für $M = Mg, Mn-Zn$	33
4.4. Ergebnisse für $M = Sc-Cr$	40
5. Raman-Spektren zur Bestimmung des Inversionsgrades	43
6. Optische Eigenschaften von MFe_2O_4	49
6.1. Konvergenz, Grundzustandswellenfunktion und <i>GW</i> -Algorithmus . .	49
6.2. Das Vermeiden von Artefakten bei der Berechnung des optischen Spektrums von $ZnFe_2O_4$	58
6.3. Ergebnisse für $M = Zn$	61
6.4. Ergebnisse für $M = Mg, Mn - Cu$	67
6.5. Ergebnisse für $M = Sc - Cr$	73
7. Fe-<i>d-d</i>-Anregungen in $ZnFe_2O_4$	77
8. Sauerstoffdefekte in $ZnFe_2O_4$	82
8.1. Einfluss von Sauerstoffdefekten auf die elektronischen Eigenschaften .	82
8.2. Einfluss von Sauerstoffdefekten auf die optischen Eigenschaften	84
9. Mischverbindungen	88
9.1. Elektronische Eigenschaften von $M^1M^2Fe_4O_8$	89
9.2. Optische Eigenschaften von $M^1M^2Fe_4O_8$	91
10. Zusammenfassung und Ausblick	96
11. Literaturverzeichnis	99
A. Abbildungen	114
B. Tabellen	123
C. ECP*-Basissätze	131

Abkürzungsverzeichnis

PEC photoelektrochemisch

DFT Dichtefunktionaltheorie

DDSCH *engl.*: Dielectric-dependent Self Consistent Hybrid

CASSCF *engl.*: Complete Active Space Self Consistent Field

PUC *engl.*: Primitive Unit Cell

CUC *engl.*: Conventional Unit Cell

LCBF *engl.*: Linear Combination of Bloch Functions

LCAO *engl.*: Linear Combination of Atomic Orbitals

PW *engl.*: Plane Waves

HF Hartree-Fock

SCF *engl.*: Self Consistent Field

MCSCF *engl.*: Multi-configurational Self Consistent Field

CSF *engl.*: Configuration State Function

MRPT *engl.*: Multireference Perturbation Theory

NEVPT *engl.*: N-Electron Valence State Perturbation Theory

KS Kohn-Sham

LDA *engl.*: Local Density Approximation

GGA *engl.*: Generalized Gradient Approximation

SIE *engl.*: Self Interaction Error

RSH *engl.*: Range Separated Hybrid

SR *engl.*: Short Range

MR *engl.*: Middle Range

LR *engl.*: Long Range

CPHF *engl.*: Coupled-perturbed Hartree Fock

CPKS *engl.*: Coupled-perturbed Kohn-Sham

QP Quasipartikel

COHSEX *engl.*: Coulomb Hole Screened Exchange

BSE *engl.*: Bethe-Salpeter Equation

TDDFT *engl.*: Time-dependent Density Functional Theory

HOCO *engl.*: Highest Occupied Crystal Orbital

LUCO *engl.*: Lowest Unoccupied Crystal Orbital

DRS *engl.*: Diffuse Reflectance Spectroscopy

ECP *engl.*: Effective Core Potential

Abbildungsverzeichnis

3.1. Kristallstruktur der Spinell-Ferrite	26
5.1. Berechnetes und experimentelles Raman-Spektrum von ZnFe_2O_4 . . .	44
5.2. Raman-Spektrum von ZnFe_2O_4 mit $x = 0,1$	45
5.3. Grafische Darstellung der Schwingung bei 192 cm^{-1}	46
5.4. Raman-Spektrum von ZnFe_2O_4 mit $x = 0,0.5,1$	47
6.1. Konvergenz der <i>evGW</i> -Rechnungen	51
6.2. Optisches Spektrum von ZnFe_2O_4 , Startwellenfunktion PBE	52
6.3. Abhängigkeit der optischen Bandlücke von U_{eff}	53
6.4. Optisches Spektrum von ZnFe_2O_4 , Startwellenfunktion PBE+U . . .	55
6.5. Exponentielle Anpassung für ZnFe_2O_4	56
6.6. Optisches Spektrum von ZnFe_2O_4 , parallelverschoben	57
6.7. Verzerrung der FeO_6 -Polyeder in ZnFe_2O_4	59
6.8. Optisches Spektrum von ZnFe_2O_4 mit symmetrischen Oktaedern . . .	60
6.9. Richtungsabhängigkeit des optischen Spektrums von ZnFe_2O_4	61
6.10. Konfigurationsabhängigkeit des optischen Spektrums von ZnFe_2O_4 . .	64
6.11. Optisches Spektrum von ZnFe_2O_4 mit $x = 0.07$	65
6.12. Optische Spektren von MFe_2O_4 mit $M = \text{Mg}, \text{Mn} - \text{Cu}$	68
6.13. Optische Spektren von MFe_2O_4 mit $M = \text{Sc} - \text{Cr}$	73
7.1. FeO_6^{9-} - und $\text{Fe}_2\text{O}_{10}^{14-}$ -Cluster	78
8.1. HOCO und LUCO von ZnFe_2O_4 mit Sauerstoffdefekten	84
8.2. Optisches Spektrum von ZnFe_2O_4 A-afm1 mit Sauerstoffdefekten . . .	85
8.3. Optisches Spektrum von ZnFe_2O_4 B-fim4 mit Sauerstoffdefekten . . .	86
9.1. Optische Spektren von $\text{MnM}^2\text{Fe}_4\text{O}_8$, $M^2 = \text{Mg}, \text{Fe} - \text{Zn}$	92
A.1. Vollständiges Raman-Spektrum von ZnFe_2O_4 mit $x = 0,0.5,1$	114
A.2. Optisches Spektrum von MnFe_2O_4 mit $U_{\text{eff}} = 1.4, 1.5 \text{ eV}$	115
A.3. Optisches Spektrum von ZnFe_2O_4 mit κ -Grid falscher Symmetrie . . .	115

A.4. Richtungsabhängigkeit des optischen Spektrums von ZnFe_2O_4 mit unterschiedlichen Kopplungen	116
A.5. Exponentielle Anpassung für MFe_2O_4 , $M = \text{Sc, Ti, Cr, Mn, Co, Cu}$	117
A.6. Iteration der Punktladungen für embedded Cluster	118
A.7. Exponentielle Anpassung für ZnFe_2O_4 mit Sauerstoffdefekten	118
A.8. Exponentielle Anpassung für $\text{M}^1\text{M}^2\text{Fe}_4\text{O}_8$, $M^1 = \text{Mg, Mn} - \text{Cu}$, $M^2 = \text{Mn} - \text{Zn}$	119
A.9. Exponentielle Anpassung für $\text{M}^1\text{M}^2\text{Fe}_4\text{O}_8$, $M^1 = \text{Mg, Mn} - \text{Cu}$, $M^2 = \text{Mn} - \text{Zn}$ (Fortsetzung)	120
A.10. Optische Spektren von $\text{M}^1\text{M}^2\text{Fe}_4\text{O}_8$, $M^1 = \text{Mg, Mn} - \text{Cu}$, $M^2 = \text{Mn} - \text{Zn}$	121
A.11. Optische Spektren von $\text{M}^1\text{M}^2\text{Fe}_4\text{O}_8$, $M^1 = \text{Mg, Mn} - \text{Cu}$, $M^2 = \text{Mn} - \text{Zn}$ (Fortsetzung)	122

Tabellenverzeichnis

3.1. Abkürzungen der Konfigurationen	27
4.1. Theoretische Literaturwerte für die Bandlücken	30
4.2. Experimentelle Literaturwerte für die Bandlücken	32
4.3. Ergebnisse der Geometrieoptimierung	35
4.4. DDSCH-Ergebnisse für MFe_2O_4 , $M = Mg, Mn - Zn$	36
4.5. DDSCH-Ergebnisse für MFe_2O_4 , $M = Sc - Cr$	41
5.1. Raman-Signale von $ZnFe_2O_4$ mit $x = 0, 1$	46
6.1. Grenzorbitalszusammensetzung von $ZnFe_2O_4$	62
6.2. Grenzorbitalszusammensetzung von MFe_2O_4 mit $M = Mg, Mn - Cu$.	71
6.3. Grenzorbitalszusammensetzung von MFe_2O_4 mit $M = Sc - Cr$	75
7.1. Finale Punktladungsgröße für embedded Cluster	79
7.2. NEVPT2-Anregungsenergien für $ZnFe_2O_4$	80
8.1. DDSCH-Ergebnisse für $ZnFe_2O_4$ mit Sauerstoffdefekten	83
9.1. Untersuchte Kationenverteilungen für $M^1M^2Fe_4O_8$	88
9.2. DDSCH-Ergebnisse für $M^1M^2Fe_4O_8$, $M^1 = Mg, Mn - Cu$ und $M^2 =$ $Mn - Zn$	89
9.3. Grenzorbitalszusammensetzung von $MnM^2Fe_4O_4$, $M^2 = Mg, Co - Zn$.	94
B.1. Untersuchte Konfigurationen von MFe_2O_4	123
B.2. DDSCH-Ergebnisse für alle Konfigurationen von MFe_2O_4 , $M = Mg,$ $Mn - Zn$	124
B.3. DDSCH-Ergebnisse für alle Konfigurationen von MFe_2O_4 , $M = Mg,$ $Mn - Zn$ (Fortsetzung)	125
B.4. DDSCH-Ergebnisse für alle Konfigurationen von MFe_2O_4 , $M = Sc - Cr$	126
B.5. Funktionalabhängigkeit der Raman-Moden von $ZnFe_2O_4$	127
B.6. DDSCH-Ergebnisse für alle Konfigurationen von $M^1M^2Fe_4O_8$, M^1 $= Mg - Cu$ und $M^2 = Mn - Zn$	128

B.7. Grenzorbtalzusammensetzung von $M^1M^2Fe_4O_8$, $M^1 = Mg, Fe - Cu$, $M^2 = Fe - Zn$	129
B.8. Grenzorbtalzusammensetzung von $M^1M^2Fe_4O_8$, $M^1 = Mg, Fe - Cu$, $M^2 = Fe - Zn$ (Fortsetzung)	130

1. Einleitung

Vieles, was über Jahrzehnte hinweg selbstverständlich war, muss heute hinterfragt werden – so auch die Energieversorgung. Schnelle und kostengünstige Energiegewinnung aus fossilen Brennstoffen wie Kohle, Erdöl, Erdgas und Torf haben den Industrienationen seit der industriellen Revolution ein kontinuierliches Wirtschaftswachstum ermöglicht.[1] Über den gewonnenen Reichtum hinweg wurden die damit einhergehenden Probleme lange ignoriert. Das offensichtliche Problem ist die Endlichkeit dieser Ressourcen. Fossile Energieträger bestehen aus kohlenstoffhaltigem Material, das als Abbauprodukt von Biomasse über Jahrmillionen hinweg entstanden ist. Der Ursprung der Braunkohlevorkommen in Deutschland z. B. liegt 6 bis 45 Millionen Jahre zurück.[2] Eine Regeneration dieser Ressource würde einen vergleichbaren Zeitraum beanspruchen.

Das weniger offensichtliche, aber viel gravierendere Problem fossiler Brennstoffe ist die Umwelttoxizität ihrer Abbauprodukte. Bei ihrer Verbrennung entstehen neben Feinstaub auch klimaaktive Treibhausgase wie Kohlenstoffdioxid (CO_2), Methan (CH_4) und Lachgas (N_2O), welche in hohem Maße die menschengemachte Klimaerwärmung vorantreiben. Im Jahr 2016 entfielen 167 Mio. t CO_2 -Äquivalente, das entspricht knapp 18% des gesamten Ausstoßes an Treibhausgasen in Deutschland, allein auf die Verbrennung von Braunkohle.[2]

Ein alternativer Weg der Energiegewinnung sind erneuerbare Energieträger. Es werden Ressourcen genutzt, die sich regenerieren oder nicht verbrauchen, und die daher zeitlich unbegrenzt zur Verfügung stehen. Zudem wird nicht in den Kohlenstoffkreislauf eingegriffen und es werden keine klimaaktiven Gase emittiert. Zu den Quellen erneuerbarer Energie zählen insbesondere Wind- und Sonnenenergie, aber auch die Energiegewinnung durch Gewässerströmungen, die Verwertung von Biomasse und die Nutzung von Erdwärme finden bereits Anwendung.

Noch vor 20 Jahren wurde in Deutschland nur gut 6% des Bruttostromverbrauchs aus erneuerbaren Energien bezogen, im Jahr 2018 war es bereits knapp 38%.[3] So konnten im Jahr 2018 in Deutschland durch den Einsatz erneuerbarer Energien Treibhausgasemissionen in Höhe von insgesamt 187 Mio. t CO_2 -Äquivalenten vermieden werden.[4]

Obwohl das ein guter Anfang ist, sind weiterhin die jährlichen Treibhausgasemissio-

nen pro Einwohner in Deutschland mit rund 9.6 t CO₂-Äquivalenten etwa doppelt so hoch wie im internationalen Durchschnitt (4.8 t CO₂-Äquivalente).[5] Dass die Energiewende nicht schneller verläuft, hat vielerlei Gründe, die finanzieller, infrastruktureller und politischer Natur sind. Die Naturwissenschaften können sich hier insbesondere des ersten Problems annehmen. Erneuerbare Energie wird dann lukrativ, wenn sie effizient ist. Ein großes Problem der Solarenergie ist z. B. der geringe Wirkungsgrad, welcher für kommerzielle Photovoltaik-Module auf Basis von Silizium im Mittel bei 17.5% liegt. Zum Vergleich: Für Kohlekraftwerke in Deutschland wird ein mittlerer Wirkungsgrad von 38% angegeben.[6]

Ein weiteres Problem der erneuerbaren Energien ist ihre diskontinuierliche Verfügbarkeit. So ist die Energieversorgung durch Wind an einem windstillen Tag oder durch Sonnenlicht in der Nacht nicht möglich. Eine Speicherung und ein effizienter Transport der Energie ist daher unabdingbar.

Eine Möglichkeit, um Energie aus Sonnenlicht zu speichern, ist die Verwendung des Energieträgers Wasserstoff als Speichermedium. Der Vorteil von Wasserstoff gegenüber fossilen Brennstoffen ist die Umweltfreundlichkeit seines Abbauprodukts. Durch eine kontrollierte Knallgasreaktion kann die Energie in einer Brennstoffzelle mit einem Wirkungsgrad von bis zu 70% wieder freigesetzt werden, wobei das Abbauprodukt ausschließlich Wasser ist.[7] Für gewöhnlich wird der als Brennstoff und Synthesegas nutzbare Wasserstoff durch Elektrolyse gewonnen. Die Energie, die dazu notwendig ist, kann aus erneuerbaren Quellen bereitgestellt werden. Dabei geht bei der Umwandlung von Strom zu Wasserstoff mit einem Wirkungsgrad von 54 – 72% allerdings wieder Energie verloren.[8]

Ein vielversprechender Weg, um Wasserstoff effizienter durch die direkte Nutzung von Solarenergie zu erzeugen, ist die solargetriebene Wasserspaltung, auch photoelektrochemische (PEC) Wasserspaltung genannt.[9] Solargetriebene Wasserspaltung nutzt den photoelektrischen Effekt: Ein Photon wird von einer Halbleiterelektrode absorbiert, wodurch ein Elektron-Loch-Paar generiert wird. Werden Elektron und Loch durch ein elektrisches Feld separiert, kann durch das Loch eine Oxidation von Hydroxid-Ionen zu Sauerstoff, und durch das Elektron eine Reduktion von Protonen zu Wasserstoff stattfinden.

Durch Ausnutzung des photoelektrischen Effekts wird die Herstellung von Wasserstoff durch Sonnenenergie von einem zweistufigen Prozess, bei dem die Sonnenenergie zunächst in elektrischen Strom umgewandelt wird, um diesen dann für die Elektrolyse zu nutzen, auf einen einstufigen Prozess verkürzt. Dadurch verringert sich der Energieverlust und somit kann die Effizienz des Gesamtvorgangs gesteigert werden. Um photoelektrochemische Wasserspaltung betreiben zu können, muss das eingesetzte Halbleitermaterial sichtbares Licht in einem Wellenlängenbereich von ca. 400

– 800 nm bzw. 1.5 – 3.0 eV absorbieren. Zudem müssen die Energieniveaus des Valenzband-Maximums und des Leitungsband-Minimums, also die Bandkanten, die Redoxpotentiale der Umsetzung von Hydroxid-Ionen zu Sauerstoff bzw. Protonen zu Wasserstoff überspannen. Dadurch wird die Abgabe eines angeregten Elektrons des Systems zur Katalyse der Reduktion der Protonen, sowie die Aufnahme eines Elektrons zur Katalyse der Oxidation der Hydroxid-Ionen energetisch vorteilhaft. Unter Sonneneinstrahlung und bei Kontakt mit Wasser muss das Material stabil sein, zudem preiswert, ungiftig und in großen Mengen verfügbar. Es wurde bereits eine Vielzahl anorganischer Verbindungsklassen auf ihre Eignung als Elektrodenmaterial für PEC-Systeme untersucht. Obwohl bisher kein kommerziell einsetzbarer Katalysator gefunden werden konnte, zeigten sich Metalloxide als vielversprechende Kandidaten.[10–12] Zu diesen gehören auch die Spinell-Ferrite (MFe_2O_4 mit $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ oder Zn). Diese sind in den letzten Jahren aufgrund ihrer kleinen Bandlücken in einem geeigneten Energiebereich von etwa 2 eV sowie ihrer passenden Bandkantenenergien für PEC-Anwendungen in den Fokus gelangt.[13, 14] Durch die Vielzahl an möglichen Substituenten unterschiedlicher Oxidationszahl eröffnet sich die Möglichkeit des gezielten Katalysator-Designs. Spinell-Ferrite sind zudem kostengünstig und ungiftig, wodurch eine Übertragung vom Labor auf die Großanlage möglich scheint. Die Quantenausbeute von $ZnFe_2O_4$, also das Verhältnis von eingestrahltten Photonen zu umgesetztem Wasserstoff, wird in der Literatur mit 8 – 23% angegeben.[15–18] Im Labor lassen sich also bereits die erfolgversprechenden photoelektrochemischen Eigenschaften von Spinell-Ferriten demonstrieren. Die photokatalytische Effizienz ist allerdings für kommerzielle Anwendungen noch zu niedrig. Die größten bisher identifizierten Probleme bei der Anwendung von Spinell-Ferriten für PEC-Systeme sind (1) ein langsamer Transport von Ladungsträgern an Grenzflächen, (2) hohe Rekombinationsraten der Ladungsträger und (3) die Verringerung der Größe der Grenzflächen durch den Einsatz hoher Synthesetemperaturen.[13] Um eine Erhöhung der Quantenausbeute von Spinell-Ferriten und damit einen Einsatz Ferrit-basierter kommerzieller PEC-Systeme zu ermöglichen, ist es notwendig, weitere Faktoren zu identifizieren, die die Effizienz des Materials hemmen und nach Lösungen für diese Probleme zu suchen.

Eine umfassende Begutachtung experimenteller Arbeiten in der Literatur zeigt, dass es, obwohl Spinell-Ferrite Gegenstand vieler Studien sind, keine eindeutigen Resultate bezüglich ihrer optischen Eigenschaften gibt. Eine weitere Untersuchung der Materialklasse und die Suche nach Erklärungen für diesen Umstand sind also notwendig. Moderne *in silico*-Methoden ermöglichen die Untersuchung von Eigenschaften, die durch Experimente nur aufwendig oder gar nicht angesteuert werden können. Dazu gehören z. B. die Charakterisierung von Verbindungen, die schwierig zu syn-

thetisieren sind, die Untersuchung der elektronischen Struktur sowie ihrer Änderung durch den Einfluss von magnetischen Kopplungen, Defekten oder Dotierung. Diese Informationen sind entscheidend, wenn eine Optimierung des Materials angestrebt wird.

Dass es sich bei Spinell-Ferriten um offenschalige Übergangsmetalloxide handelt, erschwert die Untersuchung mit quantenchemischen Methoden. Die ungepaarten d -Elektronen wechselwirken stark miteinander, befinden sich aber auf energetisch ähnlichen Niveaus. Diese Gegebenheit führt dazu, dass gängige Methoden, wie die Dichtefunktionaltheorie (DFT), kritische elektronische Eigenschaften wie die Bandlücke der Spinell-Ferrite unzureichend beschreiben.[19] Eine tiefere Einsicht in diese Problematik wird in Kapitel 2.4 dieser Arbeit gegeben.

Der oben beschriebene Umstand führt dazu, dass elaboriertere Methoden angewendet werden müssen, wie dielektrizitätsabhängige selbstkonsistente Hybrid-DFT (DDSCH, siehe Kapitel 2.4.4), Complete-Active-Space-Self-Consistent-Field-Methoden (CASSCF, siehe Kapitel 2.3.1) und Quasipartikel-Methoden (GW / BSE, siehe Kapitel 2.6). Diese sind für die praktische Anwendung an offenschaligen Systemen in Festkörpern allerdings nicht vorgesehen (CASSCF) oder noch nicht eingehend erprobt (DDSCH, GW / BSE). Daher war es für die vorliegende Arbeit notwendig, die Kombination verschiedener Methoden zu verwenden und Lösungen für aufkommende Probleme zu finden.

Das konkrete Ziel der Arbeit ist, Spinell-Ferrite MFe_2O_4 mit $M = Mg, Sc, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ und Zn auf ihre elektronischen und optischen Eigenschaften zu untersuchen und diese in Hinblick auf die Eignung des Materials als Katalysator für die photoelektrochemische Wasserspaltung zu bewerten. Dabei stehen die elektronische Bandlücke (siehe Kapitel 4) und das optische Spektrum (siehe Kapitel 6) der Verbindungen in besonderem Fokus.

Spinell-Ferrite sind aufgrund ihrer strukturellen und elektronischen Eigenschaften chemisch sehr variable Materialien (siehe Kapitel 3). Sowohl die Verteilung der Kationen im Kristallgitter als auch die Kopplung der ungepaarten Spins sind veränderbar und bieten daher eine Möglichkeit, die Eigenschaften der Verbindung zu beeinflussen.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen, inwieweit sich photokatalytisch relevante elektronische und optische Eigenschaften der Spinell-Ferrite verändern, wenn die Verteilung der Kationen oder die magnetische Kopplung variiert werden. Für die Berechnung der elektronischen Eigenschaften ist die Anwendung selbstkonsistenter Hybrid-DFT-Methoden möglich. Um die optische Antwort des Systems auf Sonneneinstrahlung zu ermitteln, ist es notwendig, Quasipartikel-Methoden anzuwenden (siehe Kapitel 2.6). Verknüpft mit experimentellen Daten wird dabei auch

die Möglichkeit diskutiert, die Verteilung der Kationen in der Spinell-Struktur anhand berechneter Raman-Spektren zu identifizieren (siehe Kapitel 5).

Zusätzlich wird die energetische Klassifizierung von intraatomaren $d-d$ -Übergängen vorgenommen, welche von keiner katalytischen Bedeutung sind, das optische Spektrum einer Verbindung aber gegebenenfalls beeinflussen und so seine Interpretation erschweren können (siehe Kapitel 7). Um $d-d$ -Übergänge zu erfassen, ist es notwendig, auf Multireferenz-Methoden wie CASSCF zurückzugreifen, da DFT-Methoden diese aufgrund der Eindeterminanten-Näherung nicht beschreiben können.

Des Weiteren wird die Qualität eines Photokatalysators durch Defekte und Dotierungen beeinflusst. Daher wird in der vorliegenden Arbeit durch Kombination von DDSCH- und Quasipartikel-Methoden zum ersten Mal der Effekt von Sauerstoffdefekten auf elektronische und optische Eigenschaften von Spinell-Ferriten theoretisch untersucht (siehe Kapitel 8). Zudem wird die Möglichkeit diskutiert, durch eine Substitution von 50% der zweiwertigen Atome die photokatalytischen Eigenschaften von Spinell-Ferriten positiv zu beeinflussen (siehe Kapitel 9).

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen erläutert, auf denen die in der Arbeit verwendeten Methoden aufbauen.

2.1. Hamilton-Operator und Wellenfunktion

Die fundamentale Gleichung in der Quantenmechanik ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung[20]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

die besagt, dass sich bei Anwendung des Hamilton-Operators \hat{H} auf die Wellenfunktion Ψ eines Systems die Gesamtenergie des Systems E als Eigenwert von Ψ ergibt.

2.1.1. Hamilton-Operator für Mehrteilchensysteme

Der Hamilton-Operator für ein System aus N Elektronen und M Kernen lautet in atomaren Einheiten[20, 21]

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_K} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{V_{eK}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{V_{KK}}. \quad (2.2)$$

Dabei beschreibt \hat{T}_e die kinetische Energie der Elektronen, \hat{T}_K die kinetische Energie der Kerne, V_{eK} die Elektron-Kern-Anziehung, V_{ee} die Elektron-Elektron-Abstoßung und V_{KK} die Kern-Kern-Abstoßung. Die Indizes i und j bezeichnen Elektronen, A und B bezeichnen Kerne. Damit ist M_A die Masse von Kern A , Z_A seine Ladung, R_{AB} der Abstand der Kerne A und B , r_{ij} der Abstand der Elektronen i und j und r_{iA} der Elektron-Kern-Abstand.

Die Born-Oppenheimer-Näherung

Die kinetische Energie der Kerne \hat{T}_K ist viel geringer als die der Elektronen. In der Born-Oppenheimer-Näherung wird daher \hat{T}_K vernachlässigt und die Elektronen be-

wegen sich in einem Feld starrer Kerne. Damit ist die Kern-Kern-Abstoßung V_{KK} konstant. Der *Born-Oppenheimer*-Hamilton-Operator kann dann geschrieben werden als[20]

$$\hat{H}_{\text{BO}} = \underbrace{\hat{T}_e + V_{eK} + V_{ee}}_{\hat{H}_{\text{elek}}} + V_{KK}, \quad (2.3)$$

wobei \hat{H}_{elek} als elektronischer Hamilton-Operator bezeichnet wird.

2.1.2. N -Elektronen-Wellenfunktion

Die Eigenfunktion des elektronischen Einteilchen-Hamilton-Operators ist die Ein-elektronen-Wellenfunktion. Sie ergibt sich als Produkt eines Raumorbitals und einer Spinfunktion und wird Spinorbital $\chi(x)$ genannt. Eine Mehrelektronen-Wellenfunktion ist daher mit $x_i = \{\mathbf{r}_i, \omega_i\}$ nicht nur von Raum-, sondern auch von Spinkoordinaten abhängig:

$$\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (2.4)$$

Das Pauli-Prinzip besagt, dass eine N -Elektronen-Wellenfunktion antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Elektronenkoordinaten x_i und x_j sein muss:

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N). \quad (2.5)$$

Dadurch ergibt sich eine Ununterscheidbarkeit der Elektronen, denn die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi|^2$ der Elektronen bleibt bei Vertauschung gleich. Zusätzlich muss gewährleistet sein, dass zwei Elektronen, die das gleiche Raumorbital besetzen, niemals den gleichen Spin haben dürfen. Diese Voraussetzungen an die Wellenfunktion können erfüllt werden, indem sie als Slater-Determinante angesetzt wird:[20, 21]

$$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Die N -Elektronen-Wellenfunktion wird durch den Faktor $1/\sqrt{N!}$ auf 1 normiert.

2.2. Quantenchemie der Festkörper

Betrachtet man Kristalle als eine unendlich ausgedehnte, periodische Anordnung einzelner Atome oder Atomgruppen, dann kann die mathematische Beschreibung über ein Kristall-Gitter erfolgen. Das Kristall-Gitter besteht aus Gitterpunkten im Raum, welchen die einzelnen Atome oder Atomgruppen zugeordnet werden können. Die Einheit, die einem Gitterpunkt zugeordnet wird, bezeichnet man als Basis des Kristalls. Die Gittervektoren können durch Ortsvektoren[21]

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad \text{mit } n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \quad (2.7)$$

beschrieben werden, wobei \mathbf{a}_i primitive Gittervektoren sind. Sie bauen die primitive Elementarzelle (*engl.*: Primitive Unit Cell, PUC) auf - die kleinste Zelle, die genau einen Gitterpunkt enthält. Die konventionellen Basisvektoren \mathbf{a}'_i können durch Transformation aus den primitiven Gittervektoren erhalten werden. Aus ihnen wird die konventionelle Elementarzelle (*engl.*: Conventional Unit Cell, CUC) aufgebaut - die kleinste Zelle, die die Kristallsymmetrie widerspiegelt.

Quantenchemische Rechnungen nehmen sich zusätzlich zum Kristall-Gitter meist das reziproke Gitter zuhilfe. Die primitiven reziproken Gittervektoren sind definiert als

$$\mathbf{b}_i = \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\Omega}, \quad (2.8)$$

wobei Ω das Zellvolumen der PUC ist. Reziproke Gittervektoren \mathbf{G} werden analog zu den Gittervektoren im direkten Raum berechnet (vgl. Gleichung 2.7):

$$\mathbf{G} = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3 \quad \text{mit } h_1, h_2, h_3 \in \mathbb{Z}. \quad (2.9)$$

2.2.1. Das Bloch-Theorem

In periodischen Kristallsystemen kann die Elektron-Kern-Wechselwirkung durch ein gitterperiodisches Potential $V(\mathbf{r})$ beschrieben werden. $V(\mathbf{r})$ ist translationsinvariant bezüglich der Gittervektoren:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (2.10)$$

Da eine Konstante die Wirkung des Differentialoperators in Gleichung 2.3 nicht verändert, ist auch der Hamilton-Operator translationsinvariant. Eigenfunktionen von \hat{H} müssen also auch nach Translation wieder Eigenfunktionen sein. Sie können sich

daher lediglich um einen Phasenfaktor voneinander unterscheiden:[21]

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

\mathbf{k} ist ein allgemeiner Vektor im reziproken Raum. Diese Bedingung wird durch Bloch-Funktionen

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

mit der gitterperiodischen Funktion

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.13)$$

erfüllt. Ein Kristallorbital $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ kann aus einer Basis von Bloch-Funktionen als Linearkombination (*engl.*: Linear Combination of Bloch Functions, LCBF) entwickelt werden. Die Bloch-Funktionen wiederum können als Linearkombination von Atomorbitalen (*engl.*: Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) oder mit ebenen Wellen (*engl.*: Plane Waves, PW) entwickelt werden.

2.2.2. Die Born-von Kármán-Randbedingungen

Um die Wellenfunktion des unendlichen Festkörpers mit einer endlichen Zahl von Bloch-Funktionen anzunähern, werden periodische Randbedingungen eingeführt:[22]

$$\Psi(\mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{R} + N_j\mathbf{a}_j) \quad \text{mit } j = 1, 2, 3. \quad (2.14)$$

Für die Gesamtzahl der Elementarzellen N , aus denen die sogenannte Hauptregion des Festkörpers gebildet wird, gilt

$$N = N_1N_2N_3 \quad \text{mit } N \in \mathbb{N}. \quad (2.15)$$

Wendet man die periodischen Randbedingungen aus Gleichung 2.14 auf das Bloch-Theorem aus Gleichung 2.11 an, erhält man

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j\mathbf{a}_j) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_jN_j}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

Dies ist nur erfüllt, wenn

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_jN_j} = e^{2\pi iN_jk_j} = 1 \quad \text{mit } \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.17)$$

wodurch sich die erlaubten Wellenvektoren $\boldsymbol{\kappa}$ ergeben als

$$\boldsymbol{\kappa}_i = \sum_{j=1}^3 \frac{m_{ij}}{N_j} \mathbf{b}_j. \quad (2.18)$$

m_{ij} kann nur ganzzahlige Werte annehmen, ist aber sonst nicht weiter beschränkt. Es gibt also zunächst weiterhin unendlich viele Bloch-Funktionen. Aufgrund der Periodizität des Phasenfaktors muss aber nur die irreduzible Brillouin-Zone (IBZ) Betrachtet werden mit

$$\frac{m_{ij}}{N_j} \in \left[-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right], \quad (2.19)$$

welche durch Ausnutzung von Symmetrie sogar noch weiter reduziert werden kann.

2.2.3. Das Monkhorst-Pack-Gitter

Die praktische Umsetzung der Born-von Kármán-Randbedingungen geschieht häufig durch das sogenannte Monkhorst-Pack-Gitter.[23] Dieses wird aus drei Vektoren

$$\frac{\mathbf{b}_1}{s_1}, \frac{\mathbf{b}_2}{s_2}, \frac{\mathbf{b}_3}{s_3} \quad (2.20)$$

aufgebaut, wobei \mathbf{b}_i die Basisvektoren des reziproken Raums und s_i die Shrinking-Faktoren sind. Durch den Einsatz der Shrinking-Faktoren wird das reziproke Gitter in $s = s_1 \cdot s_2 \cdot s_3$ gleiche Abschnitte aufgeteilt. s bestimmt nun die Anzahl der $\boldsymbol{\kappa}$ -Punkte, für die Gleichung 2.1 gelöst werden muss.

2.3. Hartree-Fock

Hartree-Fock (HF) ist eine Methode, um die zeitunabhängige Schrödingergleichung (Gl. 2.1) zu lösen. Da die Slater-Determinante Ψ_0 aus Gleichung 2.6 keine Eigenfunktion des elektronischen Born-Oppenheimer-Hamilton-Operators ist, wird die elektronische Energie als Erwartungswert[21, 24] berechnet:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{\text{elek}} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.21)$$

Das Variationsprinzip[21, 24] besagt, dass der Energieerwartungswert, der mit einer beliebigen Testwellenfunktion $\tilde{\Psi}$ bestimmt wird, immer größer oder gleich der exakten Lösung ist:

$$\tilde{E} = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H}_{\text{elek}} | \tilde{\Psi} \rangle \geq E_0. \quad (2.22)$$

In der Hartree-Fock-Methode wird die Wellenfunktion unter der Berücksichtigung der Orthogonalität der Orbitale variiert, um eine Minimierung des Erwartungswertes zu gewährleisten. Dabei wird das N -Elektronen-Problem effektiv auf das eines einzelnen Elektrons im mittleren Feld der übrigen Elektronen (*engl.*: Mean Field) reduziert.

Die resultierenden Hartree-Fock-Gleichungen sind Eigenwertgleichungen, wobei die Spinorbitale χ_i Eigenfunktionen und die Orbitalenergien ε_i die zugehörigen Eigenwerte[24] sind:

$$\hat{f}\chi_i = \varepsilon_i\chi_i \quad \text{mit } i = 1, \dots, N. \quad (2.23)$$

\hat{f} ist der Fock-Operator:[24]

$$\hat{f}(1)\chi_i(1) = \hat{h}(1) + \sum_j^N \hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \quad (2.24)$$

mit dem Eielektronen-Operator $\hat{h}(1)$, dem Coulomb-Operator \hat{J} , der ein durch ein Elektron in χ_j hervorgerufenes gemittelttes Potential bei \mathbf{r}_1 beschreibt,

$$\hat{J}_j(1)\chi_i(1) = \left[\int |\chi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right] \chi_i(1), \quad (2.25)$$

und dem Austausch-Operator \hat{K} ,[24] der aus der Antisymmetrie der Wellenfunktion folgt

$$\hat{K}_j(1)\chi_i(1) = \left[\int \chi_j^*(2)\chi_i(2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right] \chi_j(1). \quad (2.26)$$

Die Hartree-Fock-Gleichungen sind nichtlinear und müssen iterativ gelöst werden. Zunächst werden Start-Spin-Orbitale generiert, das mittlere Feld der anderen Elektronen für jedes Elektron bestimmt, und dann die Eigenwertgleichungen gelöst, um neue Spinorbitale zu erhalten. Das wird so lange wiederholt, bis sich die Spinorbitale innerhalb eines definierten Grenzwertes nicht mehr verändern. Dieses iterative Verfahren ist ein selbstkonsistentes Feld (*engl.*: Self Consistent Field, SCF).

2.3.1. MCSCF/CASSCF

Dadurch, dass die HF-Methode auf einer Eindeterminanten-Wellenfunktion basiert, ist es nicht möglich, angeregte Zustände zu beschreiben. In der vorliegenden Arbeit soll das photokatalytische Potential von Spinell-Ferriten diskutiert werden. Es muss daher die elektronische Antwort auf die Einwirkung von Sonnenlicht auf das Material untersucht werden. Diese elektronische Antwort erfolgt in Form der Anregung von Elektronen in höhergelegene Kristallorbitale. Insbesondere um intraatomare Anre-

gungen in Übergangsmetallatomen zu untersuchen, war es daher notwendig, auf eine sogenannte Multireferenz-Methode zurückzugreifen.

Die Multi-Configurational Self-Consistent Field (MCSCF) Methode stellt eine Erweiterung der HF-Methode dar. Die Wellenfunktion wird als Linearkombination von Slater-Determinanten angesetzt, deren Beitrag zur Wellenfunktion über Expansionskoeffizienten durch das Variationsprinzip optimiert wird. Zusätzlich unterliegen die Molekülorbitale, aus denen die Determinanten aufgebaut sind, dem Variationsprinzip.[21] Die hier verwendete Complete-Active-Space Self-Consistent-Field(CASSCF)-Methode ist eine Sonderform des MCSCF. Die CASSCF- N -Elektronen-Wellenfunktion für den Zustand I mit dem Gesamtspin S lautet:[25]

$$|\Psi_I^S\rangle = \sum_k C_{kI} |\Phi_k^S\rangle. \quad (2.27)$$

C_{kI} sind Expansionskoeffizienten für die Konfigurationszustandsfunktionen (*engl.*: Configuration State Function, CSF) $|\Psi_k^S\rangle$.

CASSCF-Methoden beschreiben die statische Elektronenkorrelation, die bei Entartungen oder quasi-Entartungen von Spinorbitalen z. B. bei Übergangsmetall-Verbindungen relevant ist. Diese qualitativ korrekte Wellenfunktion kann als Startpunkt für dynamische Elektronen-Korrelationsmethoden verwendet werden.

In CASSCF-Methoden wird die Gesamtheit an Molekülorbitalen in drei Gruppen aufgeteilt, die vom Nutzer selbst festgelegt werden müssen:[25, 26]

- Kernnahe Orbitale: Doppelt besetzte Orbitale in allen CSF (i, j, k, l)
- Aktive Orbitale: Orbitale mit veränderlicher Besetzungszahl in verschiedenen CSF (a, b, c, d)
- Virtuelle Orbitale: Alle unbesetzten Orbitale (r, s, t, u).

Jeder Gruppe wird eine feste Zahl an Elektronen zugeordnet. Die CSF im aktiven Raum werden durch vollständige Konfigurationswechselwirkung aus n Elektronen in m Orbitalen konstruiert. Dabei sind die CSF so aufgebaut, dass jede resultierende CASSCF(n,m)-Wellenfunktion einen wohldefinierten Spin hat.

2.3.2. MRPT/NEVPT

Durch Berücksichtigung aller Elektronenkonfigurationen im aktiven Raum erlaubt CASSCF eine Relaxation der Wellenfunktion. Dabei wird vornehmlich der statische Teil der Korrelation beschrieben. Die dynamische Korrelation wird durch

die korrelierte Bewegung der Elektronen erzeugt und kann durch Multireferenz-Störungstheorie (*engl.*: Multireference Perturbation Theory, MRPT) berücksichtigt werden.[21]

N-Elektronen-Valenzzustand-Störungstheorie (*engl.*: N-Electron Valence State Perturbation Theory, NEVPT) ist ein Ansatz, die dynamische Korrelation durch MRPT zu berücksichtigen.[26, 27] Der Ausgangspunkt ist die Wellenfunktion aus einer CASSCF-Rechnung. Übernimmt man die Unterteilung der Orbitale aus Kapitel 2.3.1, können acht verschiedene Wechselwirkungsteilräume $S_l^{(k)}$ definiert werden, deren Summe den Wechselwirkungsraum S ergibt.[26, 28] S ist der Vektorraum, der von allen Determinanten außerhalb des CAS aufgespannt wird, die direkt mit der Multireferenz-Wellenfunktion nullter Ordnung Ψ_0^S wechselwirken. Die Wechselwirkungsteilräume sind die folgenden:[26]

1. $S_{ij,rs}^{(0)}$: Zwei kernnahe Orbitale werden durch zwei virtuelle Orbitale ersetzt.
2. $S_{i,r}^{(0)}$: Ein kernnahes Orbital wird durch ein virtuelles Orbital ersetzt.
3. $S_{ij,r}^{(+1)}$: Ein kernnahes Orbital wird durch ein virtuelles Orbital ersetzt und ein kernnahes Elektron wird in den aktiven Raum angeregt.
4. $S_i^{(+1)}$: Ein kernnahes Elektron wird in den aktiven Raum angeregt.
5. $S_{i,rs}^{(-1)}$: Ein kernnahes Orbital wird durch ein virtuelles Orbital ersetzt und ein Elektron wird aus dem aktiven Raum in ein virtuelles Orbital angeregt.
6. $S_r^{(-1)}$: Ein Elektron wird aus dem aktiven Raum in ein virtuelles Orbital angeregt.
7. $S_{ij}^{(+2)}$: Zwei kernnahe Elektronen werden in den aktiven Raum angeregt.
8. $S_{rs}^{(-2)}$: Zwei Elektronen aus dem aktiven Raum werden in virtuelle Orbitale angeregt.

Die Korrekturfunktionen nullter Ordnung, die dynamische Korrelation zu Ψ_0^S hinzufügen, können durch Diagonalisierung des elektronischen Hamiltonoperators \hat{H}_{elek} in jedem Wechselwirkungsteilraum erzeugt werden, was allerdings sehr aufwendig ist. Bei unkontrahiertem NEVPT werden die Korrekturfunktionen $\Psi_{l,\mu}^{(k)}$ daher durch den Einsatz eines Modell-Hamiltonoperators erzeugt.[26] Der Modell-Hamiltonoperator ist weniger komplex als der elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_{elek} , beinhaltet aber Zweielektronen-Wechselwirkungen zwischen Elektronen im aktiven Bereich. Ein Modell-Hamiltonoperator[26, 29] kann folgendermaßen aussehen:

$$\hat{H}^D = \hat{H}_i + \hat{H}_\nu + C. \quad (2.28)$$

Dabei ist \hat{H}_i der Eielektronen-Operator, der durch Orbitalenergien $(\varepsilon_i, \varepsilon_r)$ und Erzeugungs- bzw. Vernichtungspaare (E_{ii}, E_{rr}) definiert ist,

$$\hat{H}_i = \sum_i^{\text{core}} \varepsilon_i E_{ii} + \sum_r^{\text{virt}} \varepsilon_r E_{rr}. \quad (2.29)$$

\hat{H}_ν ist der auf die aktiven Orbitale beschränkten Zweielektronen-Operator mit auf den aktiven Raum beschränkten Erzeugungs- bzw. Vernichtungspaaren $(E_{ab}, E_{ac}, E_{bd}, E_{ad})$,

$$\hat{H}_\nu = \sum_{ab}^{\text{act}} h_{ab}^{\text{eff}} E_{ab} + \frac{1}{2} \sum_{abcd}^{\text{act}} \langle ab|cd \rangle (E_{ac} E_{bd} - \delta_{bc} E_{ad}). \quad (2.30)$$

Die Konstante C aus Gleichung 2.28 sorgt dafür, dass \hat{H}^D innerhalb des aktiven Raums äquivalent zu \hat{H} ist:

$$C = 2 \sum_i^{\text{core}} h_{ii} + \sum_{ij}^{\text{core}} (2\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle) - 2 \sum_i^{\text{core}} \varepsilon_i. \quad (2.31)$$

h_{ab} sind die Eielektronen-Matrixelemente, wobei bei h_{ab}^{eff} das effektive Feld der Kernelektronen berücksichtigt wird:

$$h_{ab}^{\text{eff}} = h_{ab} + \sum_j^{\text{core}} (2\langle aj|bj \rangle - \langle aj|jb \rangle). \quad (2.32)$$

Bisher existiert keine effektive Implementierung von NEVPT in periodischen Festkörpermethode. Daher ist es bei der Anwendung der Methode auf Festkörper notwendig, einen Cluster aus dem Festkörper auszuschneiden, der ohne periodische Randbedingungen behandelt werden kann. Um die elektronische Umgebung des Festkörpers zu approximieren wird der Cluster in Punktladungen eingebettet (siehe Kapitel 7).

2.4. Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) stellt eine Alternative zu HF dar, bei der die Grundzustandsenergie eines N -Elektronen-Systems nicht von den Elektronenpositionen, sondern von seiner Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ abhängig gemacht wird.[30] Das DFT-Energie-Funktional $E^{\text{KS-DFT}}$ wird also über die Elektronendichte definiert:

$$E^{\text{KS-DFT}}[n(\mathbf{r})] = E_{en}[n(\mathbf{r})] + T[n(\mathbf{r})] + E_{ee}[n(\mathbf{r})] \quad (2.33)$$

mit

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N. \quad (2.34)$$

Dabei ist E_{en} die Elektron-Kern-Wechselwirkung, T die kinetische Energie der Elektronen und E_{ee} die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Das exakte Energie-Funktional ist unbekannt, daher müssen Näherungen gemacht werden, um Gleichung 2.33 zu lösen. Besonders problematisch ist dabei der Term für die kinetische Energie der Elektronen T .

Die gängigste Näherung ist die Kohn-Sham(KS)-DFT,[31] bei der die exakte kinetische Energie der Elektronen T durch die Energie nicht-wechselwirkender Elektronen ersetzt wird. Dadurch entsteht ein Fehler, der über die sogenannte Austausch-Korrelations-Energie E_{xc} korrigiert wird. Dazu wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung in zwei Terme unterteilt:

$$E_{ee}[n(\mathbf{r})] = J[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.35)$$

J ist die Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander und E_{xc} die Austausch-Korrelations-Energie. E_{xc} kann durch verschiedene Näherungen ausgedrückt werden, die in den folgenden Kapiteln besprochen werden.

2.4.1. LDA

Bei der lokalen Dichte-Näherung (*engl.*: Local Density Approximation, LDA) wird die Austausch-Korrelations-Energie E_{xc} über die lokale Elektronendichte genähert. Besonders verbreitet ist dabei die Ableitung über das Modell des homogenen Elektronengases. Allgemein wird die lokale Dichte-Näherung für die Austausch-Korrelations-Energie[32] geschrieben als

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.36)$$

wobei ε_{xc} die Austausch-Korrelations-Energie pro Partikel eines homogenen Elektronengases der Dichte $n(\mathbf{r})$ ist. Der Austausch kann analytisch berechnet werden, die Korrelations-Energie wird an Quanten-Monte-Carlo-Resultate[33] angepasst. Die bekanntesten LDA-Funktionale sind das Vosko-Wilk-Nusair(VWN)-,[32] Perdew-Zunger(PZ81)-,[34] Cole-Perdew(CP)-,[35] und das Perdew-Wang(PW92)-Funktional.[36]

2.4.2. GGA

Bei der generalisierten Gradienten-Näherung (*engl.*: Generalized Gradient Approximation, GGA) wird die Austausch-Korrelations-Energie nicht nur mit der lokalen Dichte, sondern auch durch den Dichte-Gradienten ausgedrückt:[37]

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}(n, \nabla n)n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.37)$$

E_{xc} wird in der GG-Approximation also als ein inhomogenes Elektronengas genähert. Gängige GGA-Funktionale sind das Becke-1988(Becke88)- ,[38] Perdew-Becke-Ernzerhof(PBE)- [37] und das Perdew-Wang-1991(PW91)-Funktional.[39] Die beiden letzteren werden in der vorliegenden Arbeit Anwendung finden.

In der KS-DFT ist die Gesamtenergie ein Funktional der Elektronendichte, die durch alle Elektronen des Systems erzeugt wird, wodurch jedes Elektron auch mit sich selbst wechselwirkt. Dies wird als Selbstwechselwirkungsfehler (*engl.*: Self Interaction Error, SIE) bezeichnet. Dadurch, dass E_{xc} nicht bekannt ist und genähert werden muss, kann der SIE nicht vollständig korrigiert werden. Der SIE führt dazu, dass die besetzten Orbitale energetisch zu hoch liegen, um das Ionisierungspotential zu repräsentieren.

Eine weitere viel diskutierte Schwäche der KS-DFT ist das Delokalisierungs-Problem. Dieses ist besonders groß, wenn ein System schwach wechselwirkende entartete oder quasi-entartete Zustände besitzt. Wird ein Elektron entfernt, neigt KS-DFT dazu, das entstandene Loch über viele dieser Zustände zu delokalisieren, wodurch die Energie, die nötig ist, um das Elektron zu entfernen, unterschätzt wird. Ob das Delokalisierungs-Problem aus dem SIE folgt, ist noch nicht abschließend geklärt.[40] Des Weiteren stoßen sich Elektronen gegenseitig durch Coulomb-Wechselwirkungen und falls sie denselben Spin haben auch durch Austausch-Wechselwirkungen ab. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit verringert, ein Elektron in der Nähe eines anderen Elektrons zu finden. Diese verringerte Wahrscheinlichkeit nennt sich Austausch-Korrelations-Loch.[21] Dieses Austausch-Korrelations-Loch führt zu einer Stabilisierung des tiefsten unbesetzten Orbitals.

Die aufgezeigten Effekte führen dazu, dass die elektronische Bandlücke durch KS-DFT unterschätzt wird. Für kompakte Moleküle ist sie allerdings eine gute Approximation für den ersten optischen Übergang.[41]

2.4.3. DFT+U

DFT+U ist eine Methode, die häufig für die Berechnung der elektronischen Struktur verwendet wird, um den SIE zu korrigieren. Das ist gewöhnlich notwendig, wenn

stark korrelierte Elektronen involviert sind, wie z. B. bei Übergangsmetalloxiden mit partiell gefüllten d - oder f -Schalen. Bei der DFT+U-Methode werden Elektronen in delokalisierte s - und p -Elektronen, die durch Standard-DFT hinreichend genau beschrieben werden können, und lokalisierte d - und f -Elektronen unterteilt, für welche intra-atomare zwei-Elektronen-Wechselwirkungsintegrale berücksichtigt werden müssen.

Die Hubbard-Korrektur E_{Hub} von Anisimov et al.[42] für die LD-Approximation kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$E^{\text{LDA+U}}[n(\mathbf{r})] = E^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{Hub}}[\{n_m^\sigma\}] - E_{\text{DC}}[\{n^\sigma\}]. \quad (2.38)$$

Dabei sind $\{n_m^\sigma\}$ Einzentren-Elemente der Dichtematrix $n(\mathbf{r})$ mit der Magnetquantenzahl m und dem Spinindex σ . Wechselwirkungen, die sowohl durch E_{LDA} , als auch durch E_{Hub} berücksichtigt werden, werden durch E_{DC} korrigiert.

1995 wurde eine rotationsinvariante Methode[43, 44] vorgestellt, um E_{Hub} vereinfacht zu berechnen:

$$\begin{aligned} E_{\text{Hub}}[\{n\}] = & \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^{-\sigma} \\ & + \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle \\ & - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^\sigma \}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Dabei werden die abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkungen V_{ee} zwischen d - oder f -Elektronen berechnet als

$$\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle = \sum_{k=0}^l a_k(m, m', m'', m''') F^k, \quad (2.40)$$

wobei l hier für die Nebenquantenzahl steht. Der Term a_k wird über Kugelflächenfunktionen ausgedrückt:

$$a_k(m, m', m'', m''') = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle \times \langle lm'' | Y_{kq}^* | lm''' \rangle. \quad (2.41)$$

F^k sind Slater-Integrale, also der Radialanteil der Coulomb- und Austauschintegrale. Mit ihrer Hilfe können die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung U und die abgeschirmte Austausch-Wechselwirkung J parametrisch als $U = F^0$ und $J = (F^2 + F^4)/14$ ausgedrückt werden. In der Praxis werden die Terme U und J häufig zum 'effektiven' Hubbard-Potential $U_{\text{eff}} = U - J$ zusammengefasst.

Ein optimales U_{eff} kann prinzipiell selbstkonsistent für jedes System berechnet

werden,[45] gängig ist aber eine Vorgehensweise, bei der das Potential semiempirisch an eine bestimmte Observable, häufig die elektronische Bandlücke, angepasst wird.

2.4.4. Hybrid-DFT

Ein anderer Weg, den Selbstwechselwirkungsfehler zu reduzieren, ist Hybrid-DFT, indem DFT-Austausch mit exaktem Fock-Austausch gemischt wird. Die Austausch-Korrelations-Energie in Hybrid-Funktionalen, eingeführt durch Axel Becke,[46, 47] kann ausgedrückt werden als

$$E_{xc}^{\text{Hybrid}} = E_{xc}^{\text{DFT}} + a_0 \cdot (E_x^{\text{Fock}} - E_x^{\text{DFT}}). \quad (2.42)$$

a_0 ist eine Konstante, die den Anteil an exaktem Austausch bestimmt. Der optimale Anteil ist abhängig von der Verbindung und dem zugrundeliegenden DFT-Funktional.

Um Abschirmungseffekte zu berücksichtigen, kann a_0 abstandsabhängig behandelt werden. Abstandsabhängige Hybrid-Funktionalen (*engl.*: Range Separated Hybrid, RSH) teilen den Coulomb-Operator in kurz- (*engl.*: Short-Range, SR), mittel- (*engl.*: Middle-Range, MR) und langreichweitige *engl.*: Long-Range, LR) Wechselwirkungsbereiche ein.[48, 49] Die mathematische Umsetzung erfolgt durch die Verwendung der Fehler-Funktion,

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{\text{erfc}(\omega_{\text{SR}}r)}{r}}_{\text{SR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega_{\text{SR}}r) - \text{erf}(\omega_{\text{LR}}r)}{r}}_{\text{MR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega_{\text{LR}}r)}{r}}_{\text{LR}}, \quad (2.43)$$

wobei die Parameter ω_{SR} und ω_{LR} die Größe der verschiedenen Bereiche festlegen. Generell kann die Austausch-Korrelations-Energie von RSH-Funktionalen wie folgt geschrieben werden:

$$E_{xc}^{\text{RSH}} = E_{xc}^{\text{DFT}} + c_{\text{SR}}(E_{x,\text{SR}}^{\text{Fock}} - E_{x,\text{SR}}^{\text{DFT}}) + c_{\text{MR}}(E_{x,\text{MR}}^{\text{Fock}} - E_{x,\text{MR}}^{\text{DFT}}) + c_{\text{LR}}(E_{x,\text{LR}}^{\text{Fock}} - E_{x,\text{LR}}^{\text{DFT}}). \quad (2.44)$$

Die Koeffizienten c_{SR} , c_{MR} und c_{LR} legen die Wichtung der unterschiedlichen Wechselwirkungsbereiche fest.

Hybrid-Funktionalen verbessern die Genauigkeit von DFT enorm, sind durch die Materialabhängigkeit von a_0 allerdings nicht parameterfrei. 2011 wurde diese Materialabhängigkeit mit der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ in Zusammenhang

gebracht[50] als

$$a_0 = \frac{1}{\varepsilon}. \quad (2.45)$$

Dabei kann die experimentelle Dielektrizitätskonstante verwendet werden, oder sie wird mit Hilfe der linearen Antworttheorie (*engl.*: Linear Response Theory) berechnet. 2017 haben Erba et al. eine effiziente Methode vorgestellt, wie a_0 selbstkonsistent aus der Dielektrizitätskonstante berechnet werden kann.[51] Diese Methode wird auch in der vorliegenden Arbeit für die Berechnung von elektronischen Bandlücken der Spinell-Ferrite Anwendung finden.

2.5. Berechnung von Schwingungsspektren

Für die abschließende Analytik bei der Synthese von Ferriten reicht ein Röntgenbeugungsspektrum nicht aus, um das Vorhandensein von Edukten oder Nebenprodukten nachzuweisen, da die Signale sich mit denen der Spinell-Ferrite überlagern. Daher wird zusätzlich zumeist ein Raman-Spektrum aufgenommen, welches für jedes Spinell-Ferrit spezifisch ist.[52] In den späteren Kapiteln wird untersucht, ob ein Raman-Spektrum auch Auskunft über die Kationenverteilung in Spinellen gibt.

Bei der quantenchemischen Berechnung von Normalmoden[53] wird für gewöhnlich die harmonische Näherung der Born-Oppenheimer-Potentialhyperfläche $V(0)$ genutzt:

$$V(0) = \frac{1}{2} \sum_{ij} u_i \mathcal{H}_{ij} u_j. \quad (2.46)$$

u_i und u_j sind die Auslenkungs koordinaten und \mathcal{H} die Hesse-Matrix in der Minimumstruktur,

$$\mathcal{H}_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial u_i \partial u_j} \right]_0, \quad (2.47)$$

mit ihrem massegewichteten Äquivalent

$$W_{ij} = \frac{\mathcal{H}_{ij}}{\sqrt{M_i M_j}}. \quad (2.48)$$

Um Schwingungsspektren zu berechnen, muss \mathbf{W} diagonalisiert und ein Satz von Eigenwerten κ_j erhalten werden. In periodischen Berechnungen werden die reziproken Koordinaten q_i durch Einführen von periodischen Randbedingungen \mathbf{k} -Punkt-abhängig,

$$q_i(\mathbf{k}) = N \sum_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}} q_i^{\mathbf{G}}, \quad (2.49)$$

wodurch \mathbf{W} eine Block-Form annimmt. Der \mathbf{k} -te Block der faktorisierten \mathbf{W} -Matrix

hat dann die Form

$$W_{ij}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{G}} \frac{\mathcal{H}_{ij}^{0\mathbf{G}}}{\sqrt{M_i M_j}}. \quad (2.50)$$

$\mathcal{H}_{ij}^{0\mathbf{G}}$ ist die zweite Ableitung von $V(\mathbf{r})$ im Minimum. \mathbf{G} ist ein reziproker Gittervektor: das Atom i liegt in der Ursprungszelle $\mathbf{0}$ und das Atom j in der translationsäquivalenten Zelle \mathbf{G} . In der Praxis wird lediglich der Γ -Punkt berücksichtigt, wodurch sich Gleichung 2.50 vereinfacht zu

$$W_{ij}(\mathbf{0}) = \sum_{\mathbf{G}} \frac{\mathcal{H}_{ij}^{0\mathbf{G}}}{\sqrt{M_i M_j}}. \quad (2.51)$$

Die Berechnung von IR-Intensitäten[54] erfolgt durch die Ableitung des Dipolmoments $\boldsymbol{\mu}$ nach der Atomkoordinate $\mathbf{r} = (r_a, r_b, r_c)$:

$$\frac{\partial \mu_b}{\partial r_a^A} = \left. \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial r_a^A \partial \epsilon_b} \right|_{\epsilon=0, r_0}. \quad (2.52)$$

r_a^A ist hier die kartesische Koordinate von Atom A entlang der Raumrichtung a und $\boldsymbol{\epsilon} = (\epsilon_a, \epsilon_b, \epsilon_c)$ ist das elektrische Feld. Raman-Intensitäten[55] werden analog als die Ableitung des Polarisierbarkeitstensors $\boldsymbol{\alpha}$ nach den Atomkoordinaten berechnet:

$$\frac{\partial \alpha_{b,c}}{\partial r_a^A} \Big|_{r=0} = \left. \frac{\partial^3 E_{tot}}{\partial r_a^A \partial \epsilon_b \partial \epsilon_c} \right|_{\epsilon=0, r_0}. \quad (2.53)$$

Um die Gleichungen 2.52 und 2.53 für periodische Systeme zu lösen, wird die elektronische Wechselwirkung störungstheoretisch durch das Coupled-perturbed Hartree-Fock- (CPHF) oder Kohn-Sham(CPKS)-Verfahren behandelt. Dadurch wird die Berechnung von Gradienten der Wellenfunktion vermieden und stattdessen die zweiten Ableitungen der Energie bezüglich eines externen elektrischen Feldes genutzt, welche analytisch bestimmt werden können.

2.6. Quasipartikel-Ansatz

Die in Kapitel 2.4 beschriebene Problematik führt dazu, dass KS-Einteilchen-Energien nicht als Ionisierungsenergien bzw. Elektronenaffinitäten interpretiert werden können.[41] Eine Korrektur der Orbitalenergien kann über einen Quasipartikel-Ansatz erfolgen. In dieser Arbeit werden Quasipartikel-Energien mit Hilfe der *GW*-Näherung berechnet.

2.6.1. GW-Näherung

Bei der GW-Methode werden Quasipartikel(QP)-Zustände über die fouriertransformierte Selbstenergie Σ [56] definiert:

$$\hat{H}_{\text{elek}}(\mathbf{r})\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \omega) + \int d^3r \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}', \omega) = E_{n,\mathbf{k}}(\omega)\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \omega). \quad (2.54)$$

Dabei ist der Selbstenergie-Operator[57] approximiert als

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{i}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega'\delta} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega + \omega') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega') d\omega'. \quad (2.55)$$

G ist die fouriertransformierte Green-Funktion[56]

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{n,\mathbf{k}} \frac{\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \omega)\psi_{n,\mathbf{k}}^\dagger(\mathbf{r}', \omega)}{\omega - E_{n,\mathbf{k}}(\omega)}, \quad (2.56)$$

wobei n der Band- und \mathbf{k} der \mathbf{k} -Punkt-Index ist. $\psi_{n,\mathbf{k}}$ ist die Lösungen der QP-Gleichung 2.54 in Form einer Bloch-Funktion.

W ist die dynamisch abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung.[57] Abhängig von den Bloch-Wellenvektoren \mathbf{q} kann sie ausgedrückt werden als

$$W_{\mathbf{q}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}', \omega) = 4\pi e^2 \frac{1}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|} \varepsilon_{\mathbf{q}}^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}', \omega) \frac{1}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}'|}. \quad (2.57)$$

$W_{\mathbf{q}}$ ist ein Produkt aus dem Coulomb-Kernel $\nu = 4\pi e^2/q^2$ und dem inversen Dielektrizitätstensor ε . Dieser wird über die Random-Phase-Approximation (RPA) erhalten als

$$\varepsilon_{\mathbf{q}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}', \omega) = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} - \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}||\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \chi_{\mathbf{q}}^0(\mathbf{G}, \mathbf{G}', \omega) \quad (2.58)$$

und hängt mit der zeitabhängigen Einteilchen-Polarisierbarkeit $\chi_{\mathbf{q}}^0$ zusammen:

$$\begin{aligned} \chi_{\mathbf{q}}^0 &= \frac{1}{\Omega} \sum_{nn'\mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}}(f_{n'\mathbf{k}-\mathbf{q}} - f_{n\mathbf{k}}) \\ &\times \frac{\langle \psi_{n'\mathbf{k}-\mathbf{q}} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{n\mathbf{k}} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} | \psi_{n'\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rangle}{\omega + \varepsilon_{n'\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}} + i\eta \operatorname{sgn}[\varepsilon_{n'\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}}]}. \end{aligned} \quad (2.59)$$

$w_{\mathbf{k}}$ ist dabei die \mathbf{k} -Punkt-Wichtung, $f_{n'\mathbf{k}-\mathbf{q}}$ und $f_{n\mathbf{k}}$ sind die Eielektronen-Besetzungszahlen der entsprechenden Zustände und η ein komplexer Shift, durch welchen vermieden wird, dass der Nenner Null wird.

Die Startpunkte für G und W in Gleichung 2.54 werden aus DFT-Wellenfunktionen generiert. Ohne Iteration in G und W erhält man das G_0W_0 -Ergebnis, das entsprechend stark von der Startwellenfunktion abhängig ist. Um die Genauigkeit zu erhöhen, können partiell oder vollständig selbstkonsistente Verfahren genutzt werden. Bei partiell selbstkonsistentem GW wird die Green-Funktion G iteriert, während die dynamisch abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung W auf G_0W_0 -Niveau verbleibt. Dieses Verfahren wird mit GW_0 abgekürzt. Dabei wird weiterhin unterschieden, ob in G lediglich die QP-Energien ($evGW_0$) oder sowohl QP-Energien als auch die Wellenfunktion iterativ verbessert werden ($scGW_0$). Beim vollständig selbstkonsistenten Verfahren wird auch die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung iteriert. Unter Einbeziehen der oben genannten unterschiedlichen Möglichkeiten der Iteration von G ergeben sich dann die beiden Verfahren mit den Abkürzungen $evGW$ und $scGW$.

Aufgrund des immens hohen Rechenaufwands wurden verschiedene Vereinfachungen der GW -Methode eingeführt. Eine der am häufigsten verwendeten Vereinfachungen ist die sogenannte Coulomb-Hole-Screened-Exchange(COHSEX)-Approximation.[58] Durch Integration des Ausdrucks für die Selbstenergie (vgl. Gleichung 2.55) erhält man zwei Beiträge. Der Erste hat seinen Ursprung in den Polen von G , der dynamisch abgeschirmte Austausch; der Zweite hat seinen Ursprung in den Polen von W , und wird mit einem Coulomb-Loch assoziiert.[59] In der COHSEX-Approximation wird die Energieabhängigkeit der Coulomb-Wechselwirkung vernachlässigt, wodurch W nicht mehr dynamisch, sondern statisch abgeschirmt wird. Der dadurch nicht berücksichtigte Coulomb-Loch-Term wird durch eine Näherung beschrieben.[58, 59] Die COHSEX-Approximation neigt dazu, die Selbstenergie-Korrektur der DFT-Eigenwerte in Halbleitern zu überschätzen.[59, 60]

2.6.2. BSE

Für die Beschreibung von optischen Anregungsspektren ist die Bewegungsgleichung der Einteilchen-Green-Funktion (Gleichung 2.54) nicht ausreichend. Elektron-Loch-Wechselwirkung kann nur durch die Verwendung der Bewegungsgleichung der Zweiteilchen-Green-Funktion[61] abgebildet werden:

$$L(1, 2; 1', 2') = L_0(1, 2; 1', 2') + \int d(3456) L_0(1, 4; 1'2) \times K(3, 5; 4, 6) L(6, 2; 5, 2'). \quad (2.60)$$

Gleichung 2.60 wird auch als Bethe-Salpeter-Gleichung (*engl.*: Bethe Salpeter Equation, BSE) bezeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hier Raum-, Spin- und Zeitkoordinate von einem Elektron oder Loch zu den Variablen $(1) = (\mathbf{x}_1, t_1) =$

$(\mathbf{r}_1, \sigma_1, t_1)$ etc. zusammengefasst. $L_0(1, 2; 1', 2') = G_1(1, 2')G_1(2, 1')$ beschreibt die wechselwirkungsfreie Propagation eines Elektron-Loch-Paars und setzt sich aus zwei Einteilchen-Green-Funktionen zusammen. Unter der Annahme, dass die Einteilchen-Green-Funktion vollständig durch die Elektron- und Loch-Quasipartikel des Systems beschrieben werden, kann L_0 [61] ausgedrückt werden als

$$L_0(1, 2; 1', 2'; \omega) = i \sum_{\nu, c} \left[\frac{\psi_c(\mathbf{x}_1)\psi_\nu^*(\mathbf{x}'_1)\psi_\nu(\mathbf{x}_2)\psi_c^*(\mathbf{x}'_2)}{\omega - (E_c - E_\nu)} - \frac{\psi_\nu(\mathbf{x}_1)\psi_c^*(\mathbf{x}'_1)\psi_c(\mathbf{x}_2)\psi_\nu^*(\mathbf{x}'_2)}{\omega + (E_c - E_\nu)} \right], \quad (2.61)$$

wobei die Indizes ν und c die besetzten bzw. unbesetzten Elektronenzustände beschreiben. $L(1, 2; 1'2')$ ist die Elektron-Loch-Korrelations-Funktion und abhängig von vier Zeitvariablen, die zwei Erzeugungs- und zwei Vernichtungsprozessen zugeordnet werden. Im Kontext von optischen Anregungen müssen aber nur simultane Erzeugung und Vernichtung betrachtet werden, wodurch nur zwei dieser vier Zeitvariablen voneinander unabhängig sind. Durch die Verwendung des Zeitunterschiedes dieser beiden unabhängigen Zeitvariablen und unter der Annahme, dass die Elektron-Loch-Anregungen langlebig sind, kann die fouriertransformierte Korrelations-Funktion $L(1, 2; 1', 2'; \omega)$ [61] ausgedrückt werden als

$$L(1, 2; 1', 2'; \omega) = i \sum_S \left[\frac{\chi_S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)\chi_S^*(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_2)}{\omega - \Omega_S} - \frac{\chi_S(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_2)\chi_S^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1)}{\omega + \Omega_S} \right]. \quad (2.62)$$

S bezeichnet hier die korrelierten Elektron-Loch-Anregungen des Systems mit den zugehörigen Anregungsenergien Ω_S . χ_S sind die Elektron-Loch-Amplituden,[61] die durch Verwenden von Basisfunktionen mit den Entwicklungskoeffizienten $A_{\nu c}^S$ und $B_{\nu c}^S$ ausgedrückt werden als

$$\chi_S(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_{\nu} \sum_c A_{\nu c}^S \psi_c(\mathbf{x})\psi_\nu^*(\mathbf{x}') + B_{\nu c}^S \psi_\nu(\mathbf{x})\psi_c^*(\mathbf{x}'). \quad (2.63)$$

Durch die Gleichungen 2.61, 2.62 und 2.63 wird die BSE (Gleichung 2.60) zu einem Eigenwertproblem:[61]

$$\begin{aligned}
 (E_c - E_\nu)A_{\nu c}^S + \sum_{\nu'c'} K_{\nu c, \nu'c'}^{AA}(\Omega_S)A_{\nu'c'}^S + \sum_{\nu'c'} K_{\nu c, \nu'c'}^{AB}(\Omega_S)B_{\nu'c'}^S &= \Omega_S A_{\nu c}^S \\
 \sum_{\nu'c'} K_{\nu c, \nu'c'}^{BA}(\Omega_S)A_{\nu'c'}^S + (E_c - E_\nu)B_{\nu c}^S + \sum_{\nu'c'} K_{\nu c, \nu'c'}^{BB}(\Omega_S)B_{\nu'c'}^S &= -\Omega_S B_{\nu c}^S
 \end{aligned} \quad (2.64)$$

Die Korrelation des Elektron-Loch-Paars wird durch den Elektron-Loch-Wechselwirkungs-Kernel $K(3, 5; 4, 6)$ erzeugt, welcher zum einen von Elektron-Loch-Austausch

und zum anderen durch Elektron-Loch-Anziehung in Form von abgeschirmter Coulomb-Wechselwirkung bestimmt wird.[61] Die Matrixelemente von K werden bestimmt als

$$\begin{aligned} K_{\nu c, \nu' c'}^{AA}(\Omega_S) &= i \int d(3456) \psi_\nu(\mathbf{x}_4) \psi_c^*(\mathbf{x}_3) K(35, 46; \Omega_S) \psi_{\nu'}^*(\mathbf{x}_5) \psi_{c'}(\mathbf{x}_6), \\ K_{\nu c, \nu' c'}^{AB}(\Omega_S) &= i \int d(3456) \psi_\nu(\mathbf{x}_4) \psi_c^*(\mathbf{x}_3) K(35, 46; \Omega_S) \psi_{\nu'}^*(\mathbf{x}_6) \psi_{c'}(\mathbf{x}_5), \end{aligned} \quad (2.65)$$

mit analogen Ausdrücken für K^{BA} und K^{BB} .

Gleichung 2.64 hat eine Blockmatrix-Struktur. Die Diagonal-Elemente werden durch $(E_c - E_\nu)$ und die Wechselwirkungsmatrix-Elemente K^{AA} und K^{BB} erzeugt. Die Außerdiagonalelemente entstehen durch K^{AB} und K^{BA} . Ihr Betrag ist verglichen mit den Diagonal-Elementen für gewöhnlich gering und sie haben nur wenig Effekt auf die Anregungsenergien.[61] Daher werden sie im Rahmen der Tamm-Dancoff-Näherung[62] üblicherweise vernachlässigt.

In dieser Arbeit findet die BSE Anwendung bei der Berechnung von optischen Spektren. Ein optisches Spektrum bildet die Wechselwirkung eines externen Lichtfelds mit Anregungen des Systems ab. Dies kann durch den Imaginärteil $\varepsilon_2(\omega)$ der makroskopischen Dielektrizitätsfunktion $\varepsilon(\omega)$ des Systems beschrieben werden:[61]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{16\pi e^2}{\omega^2} \sum_S |\boldsymbol{\lambda} \cdot \langle 0 | \boldsymbol{\nu} | S \rangle|^2 \delta(\omega - \Omega_S). \quad (2.66)$$

$\boldsymbol{\lambda}$ ist hier der Polarisationsvektor des Lichts und $\boldsymbol{\nu}$ ist der Einteilchen-Geschwindigkeitsoperator (auch als Stromoperator bezeichnet). 0 bezeichnet den Grundzustand und S wieder die korrelierten Elektron-Loch-Anregungen des Systems mit den zugehörigen Anregungsenergien Ω_S .

Formal besteht bei der Vorgehensweise zur Lösung der BSE eine Ähnlichkeit zur zeitabhängigen DFT (*engl.*: Time Dependent DFT, TD-DFT)[63]. Der BSE-Formalismus stützt sich allerdings auf andere Ausdrücke für die wesentlichen Matrixelemente, wobei die Energien für die Erzeugung und Vernichtung eines Elektrons sowie nicht-lokale abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Löchern korrekt berücksichtigt werden. Dadurch werden einige gut bekannte Probleme von TD-DFT bewältigt, insbesondere gelingt dem BSE-Formalismus eine akkuratere Beschreibung von Charge-Transfer-Übergängen.[64] Zusätzlich ist die BSE-Approximation deutlich weniger funktionalabhängig als TD-DFT, wodurch eine Anwendung für unbekannte Systeme zuverlässiger wird.

3. Die Verbindungsklasse der Spinell-Ferrite

Spinell-Ferrite sind ternäre Übergangsmetalloxide mit der allgemeinen Summenformel MFe_2O_4 , wobei in dieser Arbeit $M = Mg, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ und Zn betrachtet werden. Dabei ist M in der Regel zweiwertig, Ausnahmen gelten für $M = Sc, Ti, V, Cr$.

3.1. Räumliche Struktur

Spinell-Ferrite adaptieren, wie schon im Namen verankert, die kubische Spinell-Struktur der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 227). Der Namensgeber dieser Verbindungsklasse ist der Magnesium-Aluminium-Spinell $MgAl_2O_4$.

Beim Namensgeber, wie auch bei den in dieser Arbeit behandelten Spinell-Ferriten, formen die Sauerstoff-Atome eine kubisch dichteste Kugelpackung. M und Fe besetzen die Hälfte der Oktaeder- und ein Achtel der Tetraederlücken.

Schreibt man die Summenformel als $[M_{1-x}Fe_x]^T[M_xFe_{2-x}]^O O_4$, wobei T und O Tetraeder- bzw. Oktaederlücken kennzeichnen, dann kann über die Variable x der Inversionsgrad angegeben werden. Werden die Tetraederlücken von M und die Oktaederlücken ausschließlich von Fe besetzt, spricht man von einem normalen Spinell mit dem Inversionsgrad $x = 0$. Besetzt hingegen Fe die Tetraederlücken vollständig, und die Oktaederlücken werden zur Hälfte durch M und zur anderen Hälfte durch Fe besetzt, dann spricht man von einem inversen Spinell mit Inversionsgrad $x = 1$. x kann alle Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Abbildung 3.1 zeigt in (a) einen normalen und in (b) einen inversen Spinell inklusive der entsprechenden Koordinationspolyeder. O ist in rot, Fe in grau und M in blau dargestellt. In Abbildung 3.1 (a) ist zu sehen, dass die Oktaederlücken ausschließlich durch Fe und die Tetraederlücken ausschließlich durch M besetzt sind. In Abbildung 3.1 (b) hingegen kann man die gemischte Besetzung der Oktaederlücken durch M und Fe erkennen. Die Besetzung der symmetrieäquivalenten Oktaederlücken durch unterschiedliche Elemente sorgt für eine Symmetrierniedrigung. Eine makroskopische Verzerrung der Struktur wird aber nur dann stattfinden, wenn alle Einheitszellen die gleiche Ver-

teilung der Elemente in den Oktaederpositionen aufweisen. In realen Spinellen ist diese Verteilung in der Regel statistisch und wird daher im Mittel keinen Einfluss auf die Kristallstruktur haben.

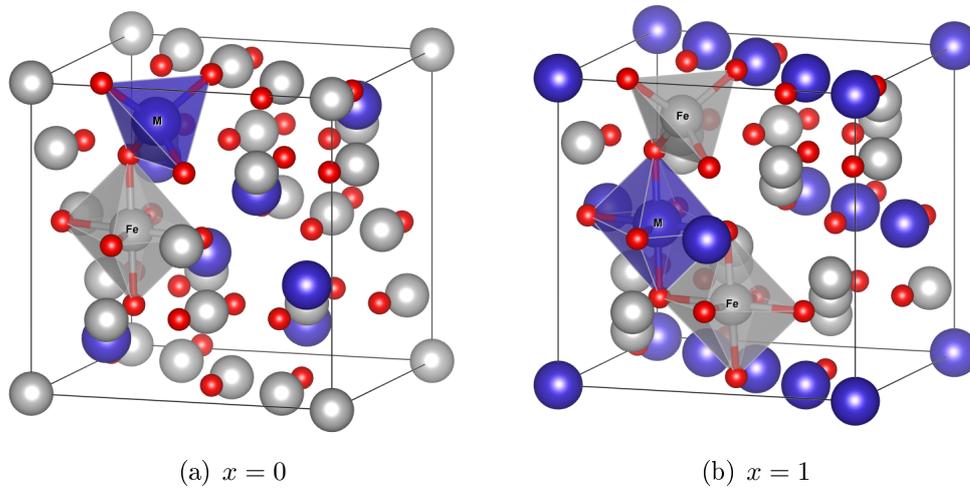


Abbildung 3.1.: Kristallstruktur der Spinell-Ferrite, (a) normaler Spinell mit $x = 0$, (b) inverser Spinell mit $x = 1$. Darstellung von O in rot, Fe in grau und dem zweiwertigen Kation M in blau.

3.2. Magnetische Struktur

Jede räumliche Anordnung der Kationen kann theoretisch mit verschiedenen magnetischen Strukturen kombiniert werden. In der Regel wird angenommen, dass Atome in den Tetraederlücken ferrimagnetisch mit den Atomen in Oktaederlücken koppeln.[65] Dies ist natürlich nicht möglich, wenn die Tetraederlücken von einem nicht-magnetischen Element besetzt werden, wie im Fall von ZnFe_2O_4 in normaler Spinell-Struktur. Um zu ergründen, inwieweit die magnetische Struktur die Stabilität sowie elektronische und optische Eigenschaften der Ferrite beeinflusst, wurden in dieser Arbeit alle sinnvollen Kombinationen von Kationenkonfiguration und magnetischer Struktur erzeugt. Tabelle 3.1 zeigt die fraktionellen Koordinaten der zwei Tetraeder- und vier Oktaederpositionen in der PUC, die möglichen Kationenverteilungen mit den Abkürzungen A – H und die magnetischen Strukturen, die mit ihnen kombiniert werden können. Die Abkürzungen für die magnetischen Strukturen geben bereits einen Hinweis auf die betrachtete Kopplung. Dabei steht 'fm' für ferromagnetisch, 'afm' für antiferromagnetisch und 'fim' für ferrimagnetisch. Die aufgelisteten magnetischen Strukturen wurden durch eine paarweise Betrachtung der Elektronen erzeugt. Die Elektronenpaare wurden dann entweder parallel oder antiparallel zueinander ausgerichtet. Ausnahmen bilden die Konfigurationen afm1, afm2 und

fm4. Hier wurde die paarweise Betrachtung der Elektronen teilweise aufgehoben, um einen Gesamtspin von Null zu erzeugen. Nicht jede der Kationenverteilungen A – H kann sinnvoll mit jeder magnetischen Struktur kombiniert werden. Eine vollständige Tabelle aller erzeugten Kombinationen für jede Verbindung kann Anhang B entnommen werden (Tabelle B.1). Eine gängige Approximation, die, mit Ausnahme

Tabelle 3.1.: Fraktionelle Koordinaten von Tetraeder- und Oktaederpositionen in der primitiven Einheitszelle, ihre mögliche Kationenkonfiguration und magnetische Struktur sowie die zugehörigen Abkürzungen.

Position	Tet (8a)		Okt (16d)			
	1	2	3	4	5	6
x	0.125	-0.125	-0.5	-0.5	0.0	-0.5
y	0.125	-0.125	-0.5	-0.5	-0.5	0.0
z	0.125	-0.125	-0.5	0.0	-0.5	-0.5
Variante	Konfiguration					
A	M ^{II}	M ^{II}	Fe ^{III}	Fe ^{III}	Fe ^{III}	Fe ^{III}
B	Fe ^{III}	Fe ^{III}	M ^{II}	M ^{II}	Fe ^{III}	Fe ^{III}
C	M ^{III}	M ^{III}	Fe ^{II}	Fe ^{II}	Fe ^{III}	Fe ^{III}
D	Fe ^{II}	Fe ^{II}	Fe ^{III}	Fe ^{III}	M ^{III}	M ^{III}
E	Fe ^{III}	Fe ^{III}	Fe ^{II}	Fe ^{II}	M ^{III}	M ^{III}
F	M ^{IV}	M ^{IV}	Fe ^{II}	Fe ^{II}	Fe ^{II}	Fe ^{II}
G	Fe ^{II}	Fe ^{II}	Fe ^{II}	Fe ^{II}	M ^{IV}	M ^{IV}
H	M ^{II}	Fe ^{III}	M ^{II}	Fe ^{III}	Fe ^{III}	Fe ^{III}
fm	↑	↑	↑	↑	↑	↑
afm1	↑	↓	↑	↑	↓	↓
afm2	↑	↓	↑	↓	↑	↓
fm1	↓	↓	↑	↑	↑	↑
fm2	↑	↑	↓	↓	↑	↑
fm3	↑	↑	↑	↑	↓	↓
fm4	↑	↑	↑	↓	↓	↓
fm5	↑	↑	↓	↓	↑	↓

von Kapitel 7, auch in der vorliegenden Arbeit Anwendung gefunden hat, ist der Broken-Symmetry-Ansatz. Die KS-DFT-Startwellenfunktion wird aus Atomwellenfunktionen mit bestimmten Orbital-Besetzungszahlen und magnetischen Zuständen aufgebaut. Durch dieses Vorgehen können ferro-, ferri-, und antiferromagnetische Zustände durch eine einzelne Referenzwellenfunktion approximiert werden.

4. Elektronische Eigenschaften von MFe_2O_4

Für den Einsatz als Katalysator für die photoelektrochemische Wasserspaltung muss eine Verbindung bestimmte Eigenschaften haben. Solargetriebene Wasserspaltung nutzt den photoelektrischen Effekt:[9] Ein Photon wird von einer Halbleiterelektrode absorbiert, wodurch ein Elektron-Loch-Paar generiert wird. Werden Elektron und Loch durch ein elektrisches Feld separiert, kann durch das Loch eine Oxidation von Hydroxid-Ionen zu Sauerstoff, und durch das Elektron eine Reduktion von Protonen zu Wasserstoff stattfinden. Die Redoxreaktion von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff bei Standardbedingungen benötigt ein Potential von 1.23 eV. Daher ist 1.23 eV auch die kleinste optische Bandlücke E_g^{opt} , die ein Halbleiter besitzen darf, damit er als Photokatalysator zur Wasserspaltung eingesetzt werden kann. Aufgrund kinetischer Limitierung ist es nötig, eine Überspannung an den Elektroden anzulegen. Daher ist ein realistischer Wert für die Bandlücke eines guten Photokatalysators für solargetriebene Wasserspaltung etwa 2 eV. Die Spinell-Ferrite weisen Bandlücken im Bereich von 1–3 eV auf,[13, 14] weshalb sie das Potential haben, als Katalysator in der solargetriebenen Wasserspaltung eingesetzt werden zu können.

Es muss zwischen der elektronischen (auch: fundamentalen) und der optischen Bandlücke unterschieden werden. Die elektronische Bandlücke, welche z. B. durch die *GW*-Methode beschrieben wird, ist der Energieunterschied zwischen Ionisierungspotential und Elektronenaffinität. Das Ionisierungspotential beschreibt innerhalb des vereinfachten Koopmansbildes die Energie, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem höchsten besetzten Kristallorbital (*engl.*: Highest Occupied Crystal Orbital, HOCO) zu entfernen und die Elektronenaffinität jene Energie, die frei wird, wenn das tiefste unbesetzte Kristallorbital (*engl.*: Lowest Unoccupied Crystal Orbital, LUCO) einfach besetzt wird. Die optische Bandlücke hingegen beschreibt vereinfacht die Energie, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem HOCO ins LUCO anzuheben. Es handelt sich hierbei um einen angeregten Zustand, bei dem das Elektron im LUCO und das Elektronenloch im HOCO gleichzeitig vorliegen und der durch Elektron-Loch-Wechselwirkungen stabilisiert wird (exzitonischer Effekt, vgl. Kapitel 2.6.2). Die optische Bandlücke ist daher in der Regel kleiner als die elektronische

Bandlücke. Des Weiteren kann ein Übergang direkt oder indirekt sein. Bei einem direkten Übergang gehören HOCO und LUCO zum Selben, beim indirekten Übergang zu verschiedenen κ -Punkten. Indirekte Übergänge sind symmetrieverboten und nur durch Kopplung mit Gitterschwingungen im Festkörper möglich. Daher ist die Intensität von indirekten Übergängen meist geringer als die von direkten Übergängen. Eine verlässliche Bestimmung der Bandlücke der Spinell-Ferrite geht mit einigen Problemen einher, was in den nächsten Kapiteln diskutiert werden soll.

4.1. Literaturübersicht theoretischer Arbeiten

Die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften, insbesondere der elektronischen Bandlücke von Spinell-Ferriten, ist nicht trivial. Das gilt sowohl für experimentelle als auch für theoretische Arbeiten.

Bei theoretischen Arbeiten ist das vorherrschende Problem, dass es bis zu der effizienten Implementierung von Dielektrizitäts-abhängigen selbstkonsistenten Hybrid-Funktionalen (*engl.*: Dielectric-dependent Self Consistent Hybrid Functionals, DDSCH),[51] keine quantenchemische Methode gab, um die elektronische Bandlücke von Festkörpern mit offenen d -Schalen parameterfrei, mit akzeptabler Genauigkeit und in angemessener Rechenzeit zu bestimmen. Tabelle 4.1 zeigt Literaturwerte für die berechneten elektronischen Bandlücken von MFe_2O_4 mit $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$. Die bei Weitem am häufigsten eingesetzte Methode ist GGA+U. Wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben, muss das Hubbard-Potential für jedes d -Element spezifisch angepasst werden. Dies geschieht meist empirisch, über die Reproduktion eines experimentellen Referenzwerts, wie z. B. der Bandlücke selbst, wodurch die Aussagekraft dieser Berechnungen begrenzt ist.

Wie aus Tabelle 4.1 ersichtlich, kann mit GGA+U kein eindeutiges Ergebnis für die Bandlücke bestimmt werden. Vielmehr kann für jede Verbindung beinahe jede beliebige Bandlücke berechnet werden, wenn das Hubbard-Potential dementsprechend eingestellt wird. So wird mit GGA+U für $MnFe_2O_4$ eine Bandlücke von 0.4 eV und 0.9 eV vorhergesagt, für Fe_3O_4 ein Bereich von 0.0 – 2.1 eV, für $CoFe_2O_4$ sind es 0.1 – 1.2 eV, für $NiFe_2O_4$ 1.0 – 1.7 eV, und für $ZnFe_2O_4$ 1.7 – 1.8 eV.

Auch die Verwendung von Standard-Hybrid-Funktionalen ist problematisch. Wie in Kapitel 2.4.4 beschrieben, ist der Anteil an Fock-Austausch a_0 ein empirischer Faktor, der sich in besonderem Maß auf die Berechnung von Bandlücken auswirkt. Der Standardwert von a_0 ist für die Spinell-Ferrite im allgemeinen zu groß, wodurch die Standard-Hybrid-Funktionale die elektronische Bandlücken von Spinell-Ferriten überschätzen.[81] Dies passt auch zu den in Tabelle 4.1 aufgeführten Literaturwerten. Würde man den Anteil an Fock-Austausch in den Standard-Hybridfunktionalen

Tabelle 4.1.: Literaturwerte für berechnete elektronische Bandlücken von MFe_2O_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).

M	$E_g^{\text{elek,theo}}$ [eV]	Methode	Quelle
Mn	0.4	GGA+U	[66]
	0.87	GGA+U	[67]
Fe	0.0	GGA+U	[68]
	0.00 – 0.28	GGA+U	[69]
	0.00 – 0.53	GGA+U	[70]
	0.19	LSDA+U	[71]
	0.500	GGA+U	[72]
	0.72	GGA+U	[73]
	0.75	GGA+U	[74]
	2.1	GGA+U	[75]
	2.2	Hybrid DFT	[75]
Co	0.09	GGA+U	[73]
	0.63	LSDA+U	[71]
	0.75 – 1.41	GGA+U	[70]
	0.9	GGA+U	[76]
	1.171	GGA+U	[77]
Ni	0.97	GGA+U	[76]
	0.99	LSDA+U	[71]
	1.6	LSDA+U	[78]
	1.63	GGA+U	[74]
	1.675	GGA+U	[77]
	2.7	Hybrid DFT	[78]
Cu	0.23	GGA+U	[79]
Zn	1.68	GGA+U	[74]
	1.821	GGA+U	[77]
	2.02	G_0W_0	[80]

verändern und über einen empirischen Referenzwert für jede Verbindung anpassen, so ergäbe sich die gleiche Problematik wie für die GGA+U-Ergebnisse.

Die einzige publizierte Rechnung, die mit der GW -Approximation durchgeführt wurde, ergibt eine Bandlücke von 2.02 eV für $ZnFe_2O_4$. [80] Das Ergebnis ist sicher physikalisch das aussagekräftigste, wenngleich die G_0W_0 -Methode verwendet wurde, welche die am wenigsten aufwendige, aber auch am wenigsten exakte Umsetzung der GW -Approximation ist.

4.2. Literaturübersicht experimenteller Arbeiten

Auch experimentell lässt sich die Frage nach der Bandlücke von Spinell-Ferriten nicht befriedigend beantworten. Zunächst muss erwähnt werden, dass experimentell vornehmlich die optische Bandlücke bestimmt wird, z. B. über UV-Vis-Reflexion oder -Absorption. Durch den exzitonischen Effekt, d. h. die Elektron-Loch-Wechselwirkung (siehe Kapitel 2.6.2), ist die optische Lücke in der Regel kleiner als die elektronische Lücke. Die exzitonische Bindungsenergie von Übergangsmetalloxiden liegt im Bereich von 0.3 – 0.6 eV.[82] Dies muss bei einem Vergleich der hier vorgestellten experimentellen und theoretischen Werte berücksichtigt werden.

Tabelle 4.2 zeigt experimentelle Literaturwerte für die optischen Bandlücken von MFe_2O_4 mit $M = Mg, Mn-Zn$. Der jeweilige Literaturwert wird mit der entsprechenden Messmethode, der Morphologie der Probe, sowie, falls dokumentiert, der Messtemperatur gelistet. Die vielen Literaturdaten unterliegen einer großen Streuung. So führt das Zusammentragen der experimentellen Literatur zu Angaben über eine Bandlücke von 1.9–2.4 eV für $MgFe_2O_4$, 1.0–2.4 eV für $MnFe_2O_4$, 0.1–1.9 eV für Fe_2O_4 , 1.2–2.6 eV für $CoFe_2O_4$, 1.5–3.5 eV für $NiFe_2O_4$, 1.4–2.0 eV für $CuFe_2O_4$ und 1.8–3.3 eV für $ZnFe_2O_4$. Die Messtemperatur kann nicht für die Erklärung dieser Diskrepanzen herangezogen werden. In den in Tabelle 4.2 aufgeführten Publikationen wird die Messtemperatur selten gelistet. Da die Experimente in der Regel bei Raumtemperatur durchgeführt werden, ist davon auszugehen, dass die Abwesenheit einer Temperaturangabe auf ein Experiment bei Raumtemperatur schließen lässt. Damit hätten alle Experimente bei etwa der gleichen Temperatur stattgefunden. Die Messmethode liefert ebenso keine Erklärung für die unterschiedlichen Messergebnisse. Das Gros der aufgeführten Ergebnisse wurde mittels UV-Vis-Absorption oder -Reflexion (*engl.*: Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS) erzeugt. Dabei ist kein systematischer Unterschied zwischen den Ergebnissen aus Absorption und Reflexion zu erkennen. Die wenigen Ausnahmen, bei denen auf Ellipsometrie zurückgegriffen wurde, liefern keine auffällig abweichenden Ergebnisse.

Ein weiterer Erklärungsansatz für die große Unsicherheit der experimentellen Ergebnisse liegt in der Morphologie der Probe. Bei besonders kleinen Probengrößen kann es zum Quantum-Size-Effekt[83] kommen. Der Quantum-Size-Effekt beschreibt das Phänomen, dass Absorptionsspektren zu höheren Energien verschoben werden, wenn die Partikelgröße abnimmt.[84] Dies würde auch eine Vergrößerung der optischen Bandlücke zur Folge haben. Der Quantum-Size-Effekt wird aber nur signifikant, wenn die Ausdehnung des Partikels kleiner oder gleich der Wellenlänge des Elektrons ist. Dies ist der Fall für Partikelgrößen unterhalb von 10 nm. Von den in

Tabelle 4.2.: Experimentelle optische Bandlücken von MFe_2O_4 ($M = Mg, Mn - Zn$), Messtemperatur, Messmethode und Morphologie der Probe. T = * zeigt an, dass die Messtemperatur nicht spezifiziert wurde, daher wahrscheinlich Raumtemperatur (RT) entspricht.

M	$E_g^{opt,exp}$ [eV]	T	Methode	Material	Quelle
Mg	1.85	*	UV-Vis DRS	Nanopartikel (~ 56.9 nm)	[85]
	1.94	*	UV-Vis DRS	Nanopartikel (~ 41 nm)	[86]
	2.00	*	UV-Vis DRS	Nanopartikel (~ 25 nm)	[87]
	2.14	*	UV-Vis DRS	Nanopartikel ($\sim 17-22$ nm)	[88]
	2.175	*	UV-Vis Absorption	Nanopartikel ($\sim 200\pm 50$ nm)	[89]
	2.43	*	UV-Vis Absorption	Nanopartikel ($\sim 4.9-9.3$ nm)	[52]
Mn	0.98	*	UV-Vis Absorption	Nanopartikel (~ 47.3 nm)	[90]
	1.68	*	UV-Vis DRS	Hohle Nanosphären (170–220 nm)	[91]
	1.74	*	UV-Vis DRS	Kolloidale nanokristalline Cluster	[91]
	2.1	RT	UV-Vis Absorption	Dünnschicht (~ 150 nm)	[92]
	2.15	*	UV-Vis DRS	Nanopartikel (~ 43.56 nm)	[93]
	2.37	*	UV-Vis DRS	Nanopartikel (~ 15.42 nm)	[93]
Fe	0.12	*	UV-Vis Absorption	Nanopartikel	[94]
	1.92	*	UV-Vis Absorption	Nanopartikel (< 20 nm)	[95]
Co	1.17±0.08	*	UV-Vis DRS	Dünnschicht	[96]
	1.3	*	DRS: HREELS	Dünnschicht	[97]
	1.36	*	UV-Vis DRS	Mesoporöses Pulver	[98]
	1.37	*	UV-Vis Absorption	Nanopartikel (~ 29 nm)	[99]
	1.41	*	UV-Vis Absorption	Dünnschicht (~ 23 nm)	[100]
	1.42	RT	Ellipsometrie	Dünnschicht (~ 80.4 nm)	[101]
	1.58	*	UV-Vis Absorption	Dünnschicht (~ 16 nm)	[100]
	2.2	RT	UV-Vis Absorption	Dünnschicht (~ 150 nm)	[92]
	2.44	*	UV-Vis Absorption	Nanopartikel (~ 14 nm)	[102]
	2.505	RT	UV-Vis Absorption	Dünnschicht (~ 58.1 nm)	[103]
	2.556	RT	UV-Vis Absorption	Dünnschicht (~ 36.3 nm)	[103]
	2.59	*	UV-Vis DRS	Nanopartikel (~ 18 nm)	[88]
	2.615	RT	UV-Vis Absorption	Dünnschicht (~ 5.8 nm)	[103]
Ni	1.52±0.08	*	DRS: HREELS	Dünnschicht	[97]
	1.56	RT	UV-Vis DRS	Nanopartikel (~ 38 nm)	[104]
	1.57	*	UV-VIS DRS	Nanopartikel (~ 20 nm)	[105]
	1.64±0.08	300 K	UV-Vis DRS	Dünnschicht (150–270 nm)	[78]
	1.65	RT	Ellipsometrie	Dünnschicht (~ 69.3 nm)	[101]
	1.77	*	UV-Vis Absorption	Nanopartikel (~ 43.72 nm)	[106]
	1.77	*	UV-Vis Absorption	Nanopartikel (~ 35 nm)	[99]
	2.0	RT	UV-VIS Absorption	Dünnschicht (~ 150 nm)	[92]
	2.02	*	UV-Vis DRS	Nanopartikel (~ 19 nm)	[107]
	2.19	*	UV-Vis DRS	Nanopartikel (~ 25.7 nm)	[108]
	2.5	RT	UV-Vis DRS	Nanopartikel (~ 25 nm)	[109]
	2.7	*	UV-Vis Absorption	Mesoporöse Dünnschicht (~ 16 nm)	[110]
	3.54	*	UV-Vis Absorption	Nanopartikel (~ 9 nm)	[102]
Cu	1.37	*	UV-Vis DRS	Mesoporöses Pulver	[98]
	1.42	*	UV-Vis DRS	Nanopartikel (~ 43 nm)	[111]
	1.54	*	UV-Vis DRS	Nanopartikel (~ 74 nm)	[112]
	1.59	*	UV-Vis Absorption	Nanopartikel (~ 13.85 nm)	[106]
	1.61	*	UV-Vis Absorption	Nanopartikel (~ 41 nm)	[99]
	2.0	RT	UV-Vis Absorption	Dünnschicht (~ 150 nm)	[92]
Zn	1.78	*	UV-Vis DRS	Mesoporöses Pulver	[98]
	1.83	RT	UV-Vis DRS	Nanopartikel (29–47 nm)	[113]
	1.923	*	UV-Vis DRS	Nanopartikel	[114]
	2.01	*	UV-Vis Absorption	Nanopartikel (~ 26 nm)	[99]
	2.61	*	UV-Vis Absorption	Dünnschicht (~ 200 nm)	[115]
	2.88	296 K	Ellipsometrie	Dünnschicht (90–150 nm)	[116]
3.25	*	UV-Vis Absorption	Nanopartikel (~ 12 nm)	[102]	

Tabelle 4.2 gelisteten Experimenten trifft diese Bedingung nur auf drei Proben zu. Durch den Quantum-Size-Effekt lässt sich die große Bandbreite an experimentellen Ergebnissen also auch nicht erklären.

Dennoch lässt sich in Tabelle 4.2 der Trend beobachten, dass kleinere Partikelgrößen oft zu größeren optischen Bandlücken führen. Dieser Trend zeigt allerdings viele Ausnahmen, und insbesondere bei der Auftragung der Probe als Dünnschicht scheint diese Regelmäßigkeit nicht zu greifen. Die Dünnschichten werden auf ein Trägermaterial aufgetragen, wodurch eine zusätzliche Ungewissheit entsteht: Die Messung der Absorption birgt die Gefahr, dass, insbesondere bei sehr kleinen Schichtdicken, Absorptionsbanden des Trägermaterials mitgemessen werden.

Insgesamt lässt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Morphologie der Probe und gemessener Bandlücke erkennen, eine Abhängigkeit ist aber plausibel.

Während die Literaturwerte für die Bandlücken von den meisten in Tabelle 4.2 aufgeführten Verbindungen kontinuierliche Bereiche einschließen, so kann man sie für CoFe_2O_4 und ZnFe_2O_4 in zwei Bereiche unterteilen. Für CoFe_2O_4 ergeben sich Unterbereiche von 1.17–1.58 eV und 2.44–2.62 eV. Diese beiden Bereiche repräsentieren vermutlich die indirekte und direkte Bandlücke von CoFe_2O_4 , die von Holinsworth *et al.* zu 1.2 eV bzw. 2.7 eV bestimmt wurden.[96] In den nachfolgenden Tabellen wird daher ausschließlich der erste Bereich als Vergleich herangezogen. Im Fall von ZnFe_2O_4 können die experimentellen Literaturwerte in die Bereiche 1.78–2.01 eV und 2.61–3.25 eV unterteilt werden. Anders als bei CoFe_2O_4 kann hier allerdings nicht der Energieunterschied zwischen indirekter und direkter Bandlücke als Erklärung dienen, da er nur etwa 0.1 eV beträgt.[113]

Weitere Möglichkeiten zur Erklärung der großen Streuung der experimentellen Daten sind das Auftreten von Verunreinigungen und Defekten, oder ein Einfluss des Inversionsgrades oder Spinzustandes der Probe. Der Einfluss von Inversion und Spin-konfiguration auf die elektronische Bandlücke von Spinell-Ferriten soll im nächsten Kapitel diskutiert werden. Eine Untersuchung der Auswirkungen von Sauerstoffdefekten ist in Kapitel 8 beschrieben.

4.3. Ergebnisse für $M = \text{Mg}, \text{Mn-Zn}$

In der vorliegenden Arbeit wird eine systematische quantenchemische Analyse für eine Erklärung der Vielfalt an widersprüchlichen experimentellen Befunden durchgeführt. Kapitel 3 zeigt, dass bei der Verbindungsklasse der Spinell-Ferrite sowohl in der räumlichen als auch in der magnetischen Struktur eine gewisse Flexibilität vorherrscht. Es ist davon auszugehen, dass unterschiedliche Strukturen auch zu unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften führen können. Um dies systematisch

zu untersuchen, wurden zunächst für $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit $M = \text{Mg}, \text{Mn} - \text{Zn}$ für jede Verbindung die in Tabelle 3.1 aufgeführten Kationenkonfigurationen A und B erstellt. Für diese räumlichen Strukturen wurden dann entsprechend sinnvolle magnetische Strukturen angesetzt. Dabei wurden, um die Anzahl der entstehenden Kombinationen möglichst gering zu halten, die Elektronen paarweise betrachtet und einige Kombinationen durch Symmetriebetrachtungen vernachlässigt. Folgende Kombinationen wurden untersucht: A-fm, A-afm1, A-fim1, A-fim, B-fm, B-afm2, B-fim1, B-fim2, B-fim3, B-fim4. Die magnetische Struktur fim4 bildet eine Ausnahme von der paarweisen Betrachtung der Elektronen. Sie wurde für die Kationenkonfiguration B zusätzlich angesetzt, um eine Struktur zu erhalten, deren gesamtmagnetisches Moment Null ist, die aber trotzdem ferrimagnetisch ist. Dies ist der Fall, da die α -Spins aus Elektronen von Atomen in Tetraederpositionen hier von β -Spins aus Elektronen von Atomen in Oktaederposition ausgeglichen werden. Für ZnFe_2O_4 wurde zusätzlich die Konfiguration H-fim1 angesetzt, um die Inversionsreihe $x = 0.0, 0.5, 1.0$ zu vervollständigen. Dabei entspricht, wie in Kapitel 3 beschrieben, die Kationenkonfiguration A einem Inversionsgrad von $x = 0.0$, B entspricht $x = 1.0$ und H entspricht $x = 0.5$.

Für die verschiedenen Konfigurationen wurden mit dem CRYSTAL17-Programmpaket[117] Struktur, Stabilität und elektronische Eigenschaften berechnet. Dabei wurden die unterschiedlichen Spinzustände durch das Festlegen von Startwerten (+ oder -) für die atomaren magnetischen Momente (ATOMSPIN), sowie das Festhalten des gesamtmagnetischen Moments (BETALOCK) erzeugt. Die Strukturen der so entstandenen Konfigurationen wurden zunächst auf PW1PW[118]/ECP*-Niveau vollständig optimiert. Bei den als ECP* bezeichneten Basissätzen handelt es sich um Basissätze mit einem effektiven Rumpfpotential (*engl.*: Effective Core Potential, ECP). Sie wurden auf Grundlage der Basissätze von Heifets *et al.*[119] für O, Heyd *et al.*[120] für Mg und Dolg *et al.*[121] für Mn-Zn entwickelt und sind im Anhang C aufgeführt. Die optimierten Geometrien wurden für DDSCH-Rechnungen auf PW1PW/rev2-pob-TZVP[122]-Niveau herangezogen. Der Anteil an Fock-Austausch, welcher durch die DDSCH-Rechnung für die verschiedenen Konfigurationen ermittelt wurde, ist in Tabelle 4.4 in diesem Kapitel sowie in den Tabellen B.2 und B.3 in Anhang B aufgeführt.

Für die meisten Rechnungen war ein Monkhorst-Pack-Gitter von $8 \times 8 \times 8$ ausreichend, wobei für leitende Zustände das Gilat-Gitter gegebenenfalls auf $16 \times 16 \times 16$ erhöht wurde, um SCF-Konvergenz zu erreichen. Die SCF-Genauigkeit wurde auf 10^{-7} a.u. für DDSCH- und Einzelpunktrechnungen und auf 10^{-6} a.u. für Geometrieoptimierungen festgelegt.

Die Ergebnisse für den Gitterparameter a und die Atomposition u des Sauer-

stoffatoms nach Geometrieoptimierung für die verschiedenen Konfigurationen von ZnFe_2O_4 sind in Tabelle 4.3 gelistet. Die optimierten Werte für a und u sind mit

Tabelle 4.3.: Ergebnisse für den Gitterparameter a , seine Abweichung vom experimentellen Wert und die Atomposition u des Sauerstoffatoms nach der Geometrieoptimierung verschiedener Konfigurationen von ZnFe_2O_4 , berechnet mit PW1PW/ECP*.

Konfiguration	a [Å]	Δa [%]	u	Δu [%]
A-afm1	8.418	-0.3	0.2655	+1.5
A-fm	8.425	-0.2	0.2602	-0.5
B-fim4	8.380	-0.7	0.2573	-1.6
H-fim1	8.401	-0.5	0.2655	+1.5
Exp ^a	8.443		0.2615	

^aRef. [65]

Abweichungen von $-0.2 - -0.7\%$ für a und $-1.6 - +1.5\%$ für u für alle Konfigurationen sehr nahe am Experiment. Da die experimentelle Messung bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, den Rechnungen aber eine Temperatur von 0 K zugrunde liegt, kann eine Unterschätzung des experimentellen Gitterparameters erwartet werden. Die Konfiguration, für die der experimentelle Gitterparameter am stärksten unterschätzt wird, ist B-fim4, mit -0.7% . Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment für u wird mit der Konfiguration A-fm erreicht. Bei dieser Konfiguration tragen alle Atome ausschließlich ungepaarte Elektronen mit α -Spin, woraus keine Symmetrierniedrigung folgt. Dies ist nicht mehr der Fall, sobald ehemals symmetrieäquivalente Atome unterschiedlichen Spin tragen. Aus Tabelle 4.3 wird also deutlich, dass die unterschiedlichen Spinzustände und Kationenkonfigurationen zu Veränderungen der Strukturparameter führen. Diese sind aber relativ gering.

Das qualitative Ergebnis ist, dass die verwendete Methode hinreichend genaue Strukturparameter liefert, welche für Folgerechnungen bedenkenlos weiterverwendet werden können.

Tabelle 4.4 zeigt den durch die DDSCH-Rechnung bestimmten Anteil an Fock-Austausch, die Dielektrizitätskonstante und die elektronische Bandlücke der wichtigsten Konfigurationen von MFe_2O_4 mit $M = \text{Mg}, \text{Mn} - \text{Zn}$. Dabei ist die Stabilität der jeweiligen Verbindung als relative Energie pro Formeleinheit ΔE zur stabilsten Konfiguration angegeben. Für die in Tabelle 4.4 dargestellten Konfigurationen wurde bereits eine Vorauswahl in der Art getroffen, dass nur die Konfigurationen gelistet sind, deren Stabilität sich um weniger als 20 kJ/mol pro Formeleinheit von der energetisch günstigsten Konfiguration unterscheidet. Die vollständigen Ergebnis-

se für alle berechneten Konfigurationen können den Tabellen B.2 und B.3 in Anhang B entnommen werden.

Tabelle 4.4.: Relative Stabilität ΔE [kJ/mol], Anteil Fock-Austausch a_0 [%], Dielektrizitätskonstante ε_∞ und elektronische Bandlücke E_g^{elek} [eV] der stabilsten Konfigurationen für $M = \text{Mg}, \text{Mn} - \text{Zn}$, berechnet auf DDSCH/TZVP-Level[81] sowie experimentelle Literaturwerte für die optische Bandlücke [eV].

M	Konfig.	ΔE	a_0	ε_∞	$\varepsilon_{\text{opt}}^{\text{exp}}$	E_g^{elek}	$E_g^{\text{opt,exp}}$
Mg	B-fim4	0.0	20.1	4.96		3.57	
	A-fm	18.5	23.7	4.22		3.56	1.85–2.43 ^a
	B-afm2	19.7	21.0	4.76		3.45	
Mn	A-fim1	0.0	15.4	6.48	(4.24 ^b , 4.84 ^b)	1.07	0.98–2.37 ^c
Fe	B-fim4	0.0	9.1	10.94		0.91	
	A-fim2	2.8	0.0	—		0.00	0.12–1.92 ^d
	B-fim1	5.0	0.0	—		0.00	
	B-fim2	15.3	12.7	7.88		0.00	
Co	B-fim1	0.0	14.8	6.76		1.28	
	A-fim1	4.1	17.5	5.71	6.66 ^e	2.06	1.17–1.58 ^f
	B-fim4	13.4	14.9	6.71		1.54	
	A-afm1	19.8	17.1	5.85		2.02	
Ni	B-fim1	0.0	15.6	6.42	5.52 ^e	2.27	
	B-fim4	12.2		6.34		1.82	
Cu	B-fim1	0.0	13.6	7.37	(4.37 ^b , 5.15 ^b)	0.95	1.37–2.0 ^h
	B-fim3	18.9	14.9	6.72		1.06	
Zn	A-fm	0.0	21.1	4.74		3.00	
	A-afm1	2.2	20.4	4.89	5.76 ^e	2.89	1.78–3.25 ⁱ
	H-fim1	11.5	19.3	5.19		2.91	
	B-fim4	14.0	18.0	5.57		2.71	

^aRef. [52, 85–89]; ^bRef. [123]; ^cRef. [90–93]; ^dRef. [94, 95]; ^eRef. [102]; ^fRef. [92, 96–101]; ^gRef. [78, 92, 97, 99, 101, 102, 104–110]; ^hRef. [92, 98, 99, 106, 111, 112]; ⁱRef. [98, 99, 102, 113–116]

Bei den Verbindungen MgFe_2O_4 und ZnFe_2O_4 wird die magnetische Struktur ausschließlich von den Fe-Atomen bestimmt, da Mg^{II} grundsätzlich und Zn^{II} mit einer Elektronenkonfiguration von d^{10} keine ungepaarten d -Elektronen besitzt. Für MgFe_2O_4 ist die stabilste Konfiguration (B-fim4) eine inverse Kationenkonfiguration mit ferrimagnetischer Kopplung und einem gesamt magnetischen Moment von Null. Weitere stabile Konfigurationen sind eine normale Kationenkonfiguration mit ferromagnetischer Kopplung, sowie eine inverse Kationenkonfiguration mit antiferro-

magnetischer Kopplung. Beide Konfigurationen sind allerdings mit $\Delta E = 19 \text{ kJ/mol}$ bzw. $\Delta E = 20 \text{ kJ/mol}$ energetisch noch ungünstiger im Vergleich zur stabilsten Konfiguration. Die experimentellen Ergebnisse für die optische Bandlücke von MgFe_2O_4 liegen mehr als 1 eV tiefer als die DDSCH-Ergebnisse für alle drei Konfigurationen. Diese große Diskrepanz ist nicht mit dem exzitonischen Effekt erklärbar. Mößbauer-Spektren von MgFe_2O_4 aus der Literatur zeigen eine gemischte Kationenverteilung mit einer Präferenz zur inversen Konfiguration.[124] Das magnetische Moment wurde zu $\mu \neq 0$ bestimmt,[124] was auf die nicht vollständige Inversion zurückgeführt werden kann.

Für ZnFe_2O_4 ist die stabilste Konfiguration eine normale Kationenkonfiguration mit ferromagnetischer Kopplung. Dieses Ergebnis widerspricht auf den ersten Blick dem allgemeinen Konsens, dass ZnFe_2O_4 in einer antiferromagnetischen Struktur vorliegt.[65] Ebendiese Konfiguration A-afm1 ist nur 2 kJ/mol pro Formeleinheit weniger stabil als A-fm. Diese Energiedifferenz liegt innerhalb der erwartbaren Genauigkeit von DFT-Methoden. Insbesondere da hier nur Energien und keine Enthalpien verglichen werden, Temperatureffekte also vollständig vernachlässigt werden, sind die beiden Zustände nicht zu unterscheiden.

Die entsprechende inverse Konfiguration B-fim4 ist um 14 kJ/mol pro Formeleinheit weniger stabil. Experimentell gilt ZnFe_2O_4 als normaler Spinell mit einem Inversionsgrad unter 1%.[125] Der Inversionsgrad zeigt allerdings eine ausgeprägte Abhängigkeit von den Synthesebedingungen.[126, 127] Daher wurde für ZnFe_2O_4 zusätzlich eine halb-inverse Kationenverteilung H-fim1 untersucht, aus der ein relativer Stabilitätsunterschied von 12 kJ/mol pro Formeleinheit zur stabilsten Konfiguration resultiert.

Sowohl bei MgFe_2O_4 als auch bei ZnFe_2O_4 hat die betrachtete Konfiguration nur eine untergeordnete Bedeutung für die berechnete Bandlücke. Lediglich die inverse Konfiguration B-fim4 bei ZnFe_2O_4 zeigt eine leicht verkleinerte Bandlücke im Vergleich zu normaler (A) oder halb-inverser (H) Kationenkonfiguration.

Der geringe Einfluss der magnetischen Struktur auf die Bandlücke von MgFe_2O_4 und ZnFe_2O_4 lässt sich durch eine niedrige Kopplungsenergie zwischen Atomen des gleichen Elements mit gleicher Oxidationszahl erklären. Da Mg^{II} bzw. Zn^{II} sich nicht an den magnetischen Kopplungen beteiligen, liegen ausschließlich $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ -Kopplungen vor.

Für MnFe_2O_4 wurde im betrachteten Energiebereich nur eine stabile Konfiguration gefunden. Mn besetzt hier Tetraederpositionen und koppelt ferrimagnetisch mit den Fe-Atomen in Oktaederpositionen. Eine bevorzugt normale Kationenverteilung mit $x \approx 0.2$ und ferrimagnetischem Grundzustand konnten auch experimentell gefunden werden.[124] Die berechnete Bandlücke von 1.07 eV befindet sich am unteren Ende

des experimentellen Wertebereichs.

Mit Ausnahme eines ferrimagnetischen Zustands, bei dem die Fe^{II} -Atome Oktaederlücken besetzen, wird für Magnetit (Fe_3O_4) für jede Konfiguration im betrachteten Energiebereich ein leitender Grundzustand vorhergesagt. Auch im Experiment werden Bandlücken in einem Bereich von 0.12 eV, was im Rahmen der Genauigkeit als leitender Zustand interpretiert werden kann, bis 1.92 eV angegeben, was einem Halbleiter entspricht. Energetisch sind sich die stabilsten drei Konfigurationen von Fe_3O_4 so ähnlich, dass es unmöglich ist vorherzusagen, ob ein leitender Grundzustand vorliegt oder nicht.

Es ist allgemein davon auszugehen, dass Fe_3O_4 ein inverser Spinell ist.[128, 129] Eine Inversion führt in Fe_3O_4 dazu, dass Fe^{II} und Fe^{III} symmetrieäquivalente Positionen im Kristallgitter besetzen. Dabei zeigen experimentelle Ergebnisse eine mittlere Ladung von +2.5 auf den Fe-Atomen in Oktaederposition,[128] sowie eine klare Ladungsseparation zu +2 und +3,[129] abhängig von der Umgebungstemperatur.

Die vorliegenden Rechnungen setzen eine Temperatur von 0 K voraus, daher wurde eine Ladungsseparation erwartet, diese konnte aber nur für die Konfiguration B-fim2 beobachtet werden. Die Ladungsseparation konnte in diesem Fall erzeugt werden, da die Symmetrieäquivalenz der Atome in Oktaederpositionen durch Ansetzen unterschiedlicher Spins gebrochen wurde.

Für CoFe_2O_4 wurden vier Konfigurationen im betrachteten Energiebereich gefunden. In der stabilsten Konfiguration besetzt Co Oktaederlücken und koppelt gemeinsam mit Fe in Oktaederpositionen ferrimagnetisch mit Fe in Tetraederpositionen. Weitere stabile Konfigurationen sind eine normale Kationenverteilung mit gleicher magnetischer Struktur sowie zwei Konfigurationen mit einem gesamt magnetischen Moment von Null, wobei Co entweder Oktaeder- (B-fim4) oder Tetraederpositionen (A-afm1) besetzt.

Experimentelle Befunde zeigen, dass CoFe_2O_4 größtenteils invers vorliegt, mit $x = 0.76 - 0.93$, und ferrimagnetisch koppelt.[124] Die berechneten Stabilitäten stimmen damit also überein.

Um ein Co^{II} -Atom aus einer Oktaeder- in eine Tetraederposition zu verschieben, wurde ein Energieaufwand von $0.19 \text{ eV} = 18 \text{ kJ/mol}$ gemessen.[124] Dieses Ergebnis unterscheidet sich von der berechneten Energiedifferenz zwischen den Konfigurationen B-fim1 und A-fim1, welche mit 4 kJ/mol deutlich niedriger liegt. Dieser Vergleich setzt allerdings voraus, dass im Experiment die gleichen magnetischen Strukturen vorliegen, wie für die Berechnungen angesetzt wurden. Die Bevorzugung für eine inverse Kationenverteilung wird aber korrekt wiedergegeben.

Unter der Annahme, dass die excitonischen Effekte klein sind, liegen nur die berechneten Bandlücken für die Konfigurationen B-fim1 und B-fim4, also die beiden

energetisch günstigsten Konfigurationen mit inverser Kationenverteilung, im Bereich der experimentellen Literaturwerte.

Für NiFe_2O_4 wurden zwei stabile Konfigurationen gefunden. In beiden Konfigurationen besetzt Ni Oktaederpositionen und es liegt ein ferrimagnetischer Grundzustand vor. In Mößbauer-Spektren wurde der Inversionsgrad von NiFe_2O_4 zu $x = 1$ bestimmt und eine ferrimagnetische Kopplung zwischen Atomen in Tetraeder- und Oktaederpositionen vorhergesagt.[124] Dieser Befund bestätigt die Konfiguration B-fim1 als energetisch günstigste. Die berechneten Bandlücken für beide Konfigurationen von NiFe_2O_4 liegen innerhalb des sehr breiten Bereichs an experimentellen Literaturwerten.

Laut den in Tabelle 4.4 aufgeführten Ergebnissen gibt es zwei stabile Konfigurationen für CuFe_2O_4 . Bei beiden befindet sich Cu in Oktaederpositionen und es liegt ein ferrimagnetischer Zustand vor. Die Bandlücken der beiden Konfigurationen sind sich mit 0.95 eV und 1.06 eV sehr ähnlich und auch die experimentellen Ergebnisse variieren nur schwach mit 1.37–1.61 eV. Die Bandlücke von CuFe_2O_4 wird hier durch die DDSCH-Rechnung allerdings unterschätzt, insbesondere unter Berücksichtigung der Tatsache, dass optische experimentelle Bandlücken mit elektronischen berechneten Bandlücken verglichen werden. Da die SCF-Konvergenz für CuFe_2O_4 im Allgemeinen nicht befriedigend war, müssen die gezeigten Ergebnisse mit Vorsicht betrachtet werden.

Zusätzlich zu der Bandlücke liefern die DDSCH-Rechnungen noch eine weitere physikalische Größe: die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_∞ . Die experimentellen Dielektrizitätskonstanten von MnFe_2O_4 (4.24 und 4.84) sowie CuFe_2O_4 (4.37 und 5.15) aus einer Studie von Vasuki und Balu[123] unterscheiden sich von den berechneten Dielektrizitätskonstanten von MnFe_2O_4 A-fim1 mit 6.48 und CuFe_2O_4 B-fim1 (B-fim3) mit 7.37 (6.72). Allerdings unterscheiden sich auch die in derselben Studie publizierten Bandlücken für MnFe_2O_4 und CuFe_2O_4 mit 5.98 eV bzw. 5.63 eV deutlich von anderen Literaturwerten (vgl. Tabelle 4.2). Die Abweichungen der Dielektrizitätskonstanten müssen also mit Vorsicht interpretiert werden und liefern zunächst keinen Hinweis auf ein fehlerhaftes Ergebnis der DDSCH-Rechnungen.

Ein qualitatives Ergebnis aus Ref. [52] ist, dass die Messung der Dielektrizitätskonstante sehr stark mit der Präzision der Messung des Brechungsindex zusammenhängt.

Die gemessenen Werte von Chand *et al.*[102] für die Dielektrizitätskonstanten von CoFe_2O_4 (6.66), NiFe_2O_4 (5.52) und ZnFe_2O_4 (5.76) stimmen deutlich besser mit den DDSCH-Ergebnissen von 6.67, 6.32, bzw. 4.47 überein. Allerdings soll darauf hingewiesen sein, dass auch die in dieser Studie bestimmten Bandlücken für NiFe_2O_4 (3.54 eV) und ZnFe_2O_4 (3.25 eV) im Vergleich zu den anderen Literaturwerten sehr

hoch sind.

Betrachtet man die Ergebnisse aus Tabelle 4.4 für die verschiedenen Verbindungen als Ganzes, dann erkennt man, dass sich für beinahe alle Verbindungen mehrere Konfigurationen energetisch ähnlich sind. Insbesondere eine Änderung der magnetischen Kopplung, die dann besonders ausgeprägt ist, wenn sich alle d -Elemente an dieser Kopplung beteiligen, hat einen Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante und damit auch auf die Bandlücke.

Diese Beobachtung liefert eine Erklärung für die große Varianz in den experimentellen Literaturwerten. Sie eröffnet aber auch die Möglichkeit, die Eigenschaften der Verbindung durch Einstellen der magnetischen Kopplung zu verändern. Im konkreten Beispiel der potentiellen Anwendung von Spinell-Ferriten für photoelektrochemische Wasserspaltung würde das bedeuten, man könnte durch Einstellen einer bestimmten Kationenkonfiguration bei der Synthese die Bandlücke auf den gewünschten Wert von etwa 2 eV bringen.

Eine solche Flexibilität des Materials ist allerdings immer ein zweischneidiges Schwert. Oftmals ist es in der Festkörper-Synthese nicht möglich, bestimmte Ionenkonfigurationen einzustellen. Da alle Konfigurationen dieselbe Kristallstruktur annehmen, ist auch eine Mischung vieler verschiedener Konfigurationen als Produkt denkbar. Insbesondere, da einige Konfigurationen sich energetisch sehr ähnlich sind, wird es sehr wahrscheinlich unmöglich sein, die Synthesebedingungen derart anzupassen, dass nur die gewünschte Konfiguration erhalten wird.

Darüber hinaus ist eine Bandlücke im optimalen Bereich nicht hinreichend für gute photokatalytische Aktivität. Denn die Bandlücke ist nur eine von vielen physikalischen Eigenschaften, die über die Güte eines Photokatalysators entscheiden. So ist es zum Beispiel möglich, dass unterschiedliche Konfigurationen zu unterschiedlichen Stabilitätsreihenfolgen der Oberflächenfacetten führen. Dadurch können katalytisch aktive Oberflächen weniger oder mehr exponiert sein, was sich direkt auf die photokatalytische Performanz auswirken wird.

4.4. Ergebnisse für $M = \text{Sc-Cr}$

Neben dem expliziten Einstellen verschiedener Kationenverteilungen und Spinkonfigurationen bietet die *in silico*-Beschreibung den weiteren Vorteil, dass Verbindungen untersucht werden können, die bisher nicht synthetisiert worden sind. Um die systematische Reihe an Verbindungen der Spinell-Ferrite fortzuführen, wurden daher weitere $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ -Verbindungen mit $M = \text{Sc} - \text{Cr}$ untersucht. Die stabilsten Konfigurationen, der verwendete Anteil an Fock-Austausch, ihre Dielektrizitätskonstanten sowie Bandlücken können Tabelle 4.5 entnommen werden. Für alle Verbindungen

wurden verschiedene Oxidationszahlen der Kationen diskutiert (vgl. Tabelle B.4 im Anhang B) mit dem Ergebnis, dass Sc, V und Cr in ScFe_2O_4 , VFe_2O_4 und CrFe_2O_4 mit der Oxidationszahl III vorliegen und Ti in TiFe_2O_4 als Ti^{IV} .

Tabelle 4.5.: Relative Stabilität ΔE [kJ/mol], Anteil Fock-Austausch a_0 [%], Dielektrizitätskonstante ε_∞ und elektronische Bandlücke E_g^{elek} [eV] der stabilsten Konfigurationen für $M = \text{Mg, Mn - Zn}$, berechnet auf DDSCH/TZVP-Level[81].

M	Konfiguration	ΔE	a_0	ε_∞	E_g^{elek}
Sc	E-fim2	0.0	19.8	5.06	2.77
	D-fim1	7.6	20.7	4.83	2.81
	D-afm2	15.4	19.8	5.07	1.85
Ti	F-afm1	0.0	22.5	4.44	3.18
	G-fm	16.2	18.3	5.48	0.00
V	D-fim2	0.0	0.0	—	0.00
Cr	D-fim1	0.0	18.1	5.52	2.25
	D-fim2	0.7	18.0	5.57	2.34
	D-fim3	10.5	0.0	—	0.00

Die Dielektrizitätskonstante von ScFe_2O_4 ist mit 4.83 – 5.07 recht unempfindlich auf die Kationen- und Spinkonfigurationen, deren Einfluss auf die berechnete Bandlücke jedoch erheblich ist. Während die beiden ferrimagnetischen Konfigurationen E-fim2 und D-fim1 eine Bandlücke von 2.77 bzw. 2.81 eV aufweisen, hat die antiferromagnetische Konfiguration D-afm2 eine Bandlücke von nur 1.85 eV.

Die Einzige der gezeigten Verbindungen, die in der Literatur diskutiert wird, ist TiFe_2O_4 . In Übereinstimmung mit den gezeigten Ergebnissen wird im Experiment Ti mit der Oxidationszahl IV gefunden.[130] Laut den in Tabelle 4.5 aufgeführten Ergebnissen ist TiFe_2O_4 abhängig von der Kationen- und Spinkonfiguration entweder ein Halbleiter mit einer ausgeprägten Bandlücke von 3.18 eV, oder ein Leiter. Vergleichbare Ergebnisse finden sich in der Literatur. Hier wird für TiFe_2O_4 eine experimentelle Bandlücke von 2.0 eV angegeben,[131] während eine theoretische Studie von Liu *et al.* auf GGA-Level TiFe_2O_4 als ferromagnetisches Halbmetall klassifiziert.[132] Hierbei muss allerdings die systematische Unterschätzung der elektronischen Bandlücke von Halbleitern durch GGA-Funktionale berücksichtigt werden (vgl. Kapitel 2.4).

Wie Tabelle B.4 im Anhang B entnommen werden kann, zeigen beinahe alle Konfigurationen von VFe_2O_4 einen leitenden Grundzustand. Dies ist auch für die stabilste Konfiguration D-fim2 in Tabelle 4.5 der Fall, hier wurde keine weitere Konfiguration

im Energieintervall von 20 kJ/mol gefunden.

CrFe_2O_4 ist laut der durchgeführten Berechnungen am stabilsten, wenn Fe^{II} Tetraederpositionen und Cr^{III} Oktaederpositionen besetzt. Es wurden drei verschiedene stabile ferrimagnetische Konfigurationen gefunden. Für die energetisch äquivalenten Konfigurationen D-fim1 und D-fim2 wurden Bandlücken von 2.25 bzw. 2.34 eV bestimmt. Die dritte Konfiguration D-fim3 hat einen leitenden Grundzustand.

Unter der Prämisse, dass ein effektiver Katalysator für die photoelektrochemische Wasserspaltung eine Bandlücke von etwa 2 eV besitzen sollte, bleiben lediglich ScFe_2O_4 und CrFe_2O_4 als mögliche Kandidaten übrig. Wie erwähnt, ist die alleinige Betrachtung der Bandlücke als Kriterium allerdings unzureichend. Auch die Leitfähigkeit spielt eine entscheidende Rolle bei der Aktivität eines Katalysators. Denn je leitfähiger eine Verbindung ist, desto schneller kann ein Transport von Ladungsträgern, also von Elektronen und Löchern, erfolgen. Je kleiner die Bandlücke, desto größer ist in der Regel die Leitfähigkeit einer Verbindung. VFe_2O_4 , welches einen leitenden Grundzustand besitzt, ist daher weiterhin ein interessanter Kandidat, falls eine intensive Absorptionsbande im Bereich von 2 eV beobachtet werden kann und es keine optischen Anregungen im Energiebereich unter 2 eV mit endlicher Oszillatorenstärke geben sollte. Die optischen Eigenschaften von VFe_2O_4 und der anderen Spinell-Ferrite werden in Kapitel 6 diskutiert.

5. Raman-Spektren zur Bestimmung des Inversionsgrades

Die Ergebnisse aus Kapitel 4 zeigen deutlich, dass die Verteilung der Kationen in Spinell-Ferriten Einfluss auf ihre elektronischen und magnetischen Eigenschaften hat. Die große Streuung der experimentellen Ergebnisse, sowie die Tatsache, dass in der Literatur nur äußerst selten der tatsächliche Inversionsgrad der untersuchten Verbindung diskutiert wird, legt nahe, dass es an einfachen Methoden der Bestimmung von x mangelt. Eine Bestimmung des Inversionsgrades über Mößbauer-Spektroskopie ist möglich, allerdings sind die entsprechenden Geräte in den wenigsten Laboren vorhanden. Eine Standard-Untersuchung, die unter anderem zur Identifizierung von Nebenprodukten bei der Spinell-Synthese verwendet wird,[133] ist die Raman-Spektroskopie. Da bei der Raman-Spektroskopie die Änderung der Polarisierbarkeit des Systems untersucht wird, ist sie sensitiv auf eine Änderung des Zentralelements in einer bestimmten Umgebung. Im Fall der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sollte sich also ein Unterschied im Spektrum zeigen, je nachdem ob die Tetraederposition bzw. Oktaederposition von M oder Fe besetzt wird.

Um den Einfluss des Inversionsgrades auf das Raman-Spektrum von ZnFe_2O_4 sichtbar zu machen, wurden Raman-Spektren für die Inversionsgrade $x = 0, 1$ mit dem `CRYSTAL14` Programmpaket[134] berechnet. Für die Berechnung der Frequenzen wurde das RSH-Funktional HSE06[135] verwendet, und für die Berechnung der Intensitäten B3LYP.[136, 137] In der Vergangenheit hat sich gezeigt, dass abstandsabhängige Hybrid-Funktionale wie HSE06 gute Schwingungsfrequenzen liefern,[138] eine Berechnung der Intensitäten war in `CRYSTAL14` durch solche Funktionale allerdings nicht möglich. Mit der verwendeten Funktional-Kombination konnte eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden.[127] Alle Rechnungen wurden mit den rev2-POB-TZVP-Basissätzen[122] durchgeführt. Das Monkhorst-Pack-Gitter wurde zu $8 \times 8 \times 8$ konvergiert.

Abbildung 5.1 zeigt das berechnete Raman-Spektrum für ZnFe_2O_4 mit $x = 0$ im

Vergleich zu einem experimentellen Spektrum mit $x = 0.07$. [127] Generell ist eine gute Übereinstimmung der Form des Spektrums, der relativen Intensitäten der Signale, sowie der Signalpositionen zu verzeichnen. Kleinere Abweichungen sind zu erwarten, da der Inversionsgrad im Experiment nicht exakt Null war. Die Signalpositionen sind recht unabhängig vom verwendeten DFT-Funktional (siehe Anhang B, Tabelle B.5).

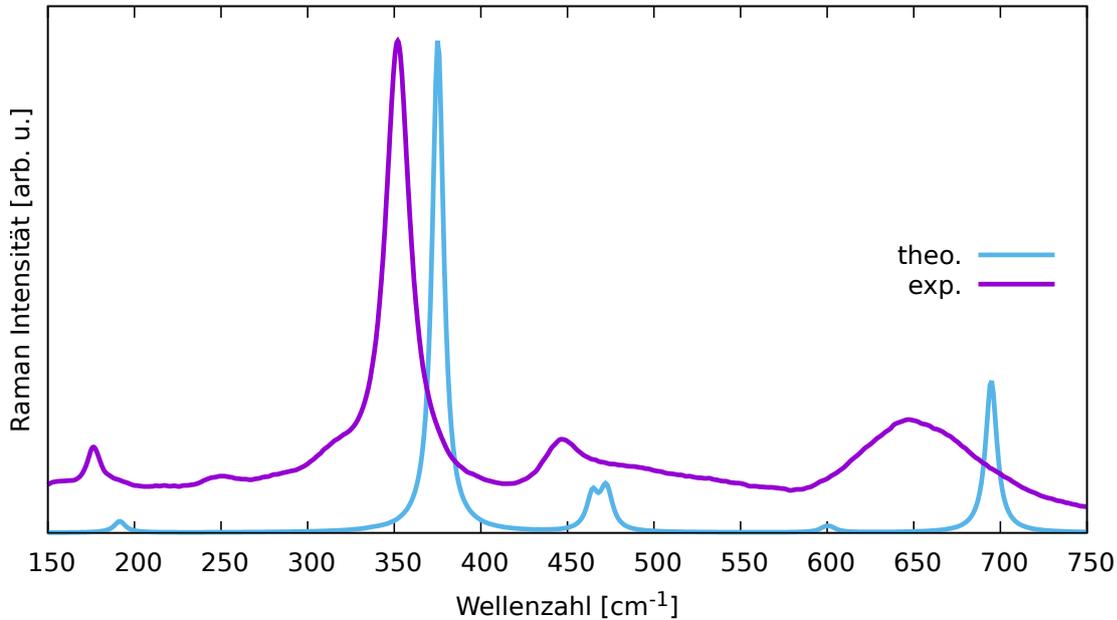


Abbildung 5.1.: Berechnetes und experimentelles Raman-Spektrum von ZnFe_2O_4 . Berechnetes Spektrum mit $x = 0$, experimentelles Spektrum mit $x = 0.074 \pm 0.011$. Experimentelle Daten aus Zusammenarbeit mit Luis Granone. [127]

Das Signal bei 191 cm^{-1} kann einer Wippbewegung des Zn-Atoms zugeordnet werden. Das Signal bei 375 cm^{-1} entstammt einer Scher- und Drehbewegung von sowohl den Tetraedern als auch den Oktaedern. Die Zentralatome bleiben hierbei weitestgehend unbewegt. Das Doppelsignal bei 464 bzw. 473 cm^{-1} wird durch die Kopplung einer Scher- und Wippbewegung der Tetraeder, wobei sich die Zn-Atome deutlich beteiligen, mit einer Dreh- und Schaukelbewegung der Oktaeder ausgelöst. Eine Scherbewegung der Tetraeder und Oktaeder ohne deutliche Bewegung des Zentralatoms ist verantwortlich für das Signal bei 600 cm^{-1} . Das Signal bei 195 cm^{-1} wird schließlich durch eine symmetrische Streckschwingung von Tetraedern und Oktaedern ausgelöst.

Abbildung 5.2 zeigt das berechnete Raman-Spektrum von normalem ($x = 0$, A-afm1) und inversem ($x = 1$, B-fim4) ZnFe_2O_4 . Das Raman-Signal bei 192 cm^{-1} für $x = 0$ ist bei $x = 1$ zu höheren Wellenzahlen verschoben (213 cm^{-1}) und seine In-

tensität ist deutlich erhöht. Für $x = 0$ zeigt sich bei 376 cm^{-1} ein einzelnes Signal, welches durch Inversion in der Intensität verringert, zu 325 cm^{-1} verschoben wird, und zusätzlich eine Schulter bei 307 cm^{-1} aufweist. Das Doppelsignal bei 464 bzw. 472 cm^{-1} für $x = 0$ wird durch Inversion leicht zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (459 und 462 cm^{-1}) und seine Intensität wird erhöht, sodass es für $x = 1$ das prominente Signal ist. Das wenig intensive Signal bei 600 cm^{-1} für $x = 0$ teilt sich für $x = 1$ in drei Signale bei 541 , 563 und 586 cm^{-1} und die Intensität wird vergrößert. Das Signal bei 695 cm^{-1} für $x = 0$ erfährt bei Inversion eine leichte Verschiebung zu höheren Wellenzahlen (699 cm^{-1}) und einen starken Intensitätsabfall. Alle prominenten Signale und die Zuordnung zu den an der Schwingung beteiligten Polyedern sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

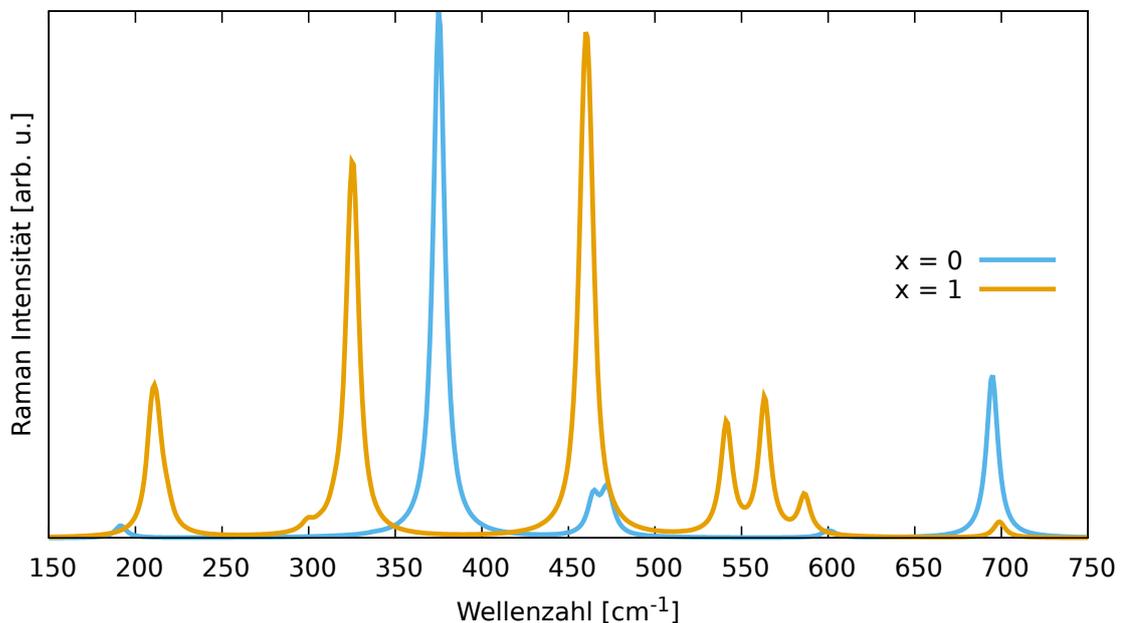


Abbildung 5.2.: Berechnetes Raman-Spektrum von ZnFe_2O_4 für $x = 0, 1$.

Ein Vergleich des berechneten Spektrums für $x = 1$ mit dem Experiment ist schwierig, da sich der höchste experimentell beobachtete und dokumentierte Inversionsgrad auf $x = 0.203 \pm 0.017$ beläuft.[127] Im Experiment liegt also eine unvollständige Inversion vor, bei der die Kationen statistisch verteilt sind, was zu einer Verbreiterung der Signale führt (vgl. Abb. 5.1 und Referenz [127]). Vergleicht man die Trends aus Experiment und berechneten Spektren, sind insbesondere die Signalpositionen und weniger die Intensitäten aussagekräftig, da Letztere u. A. von der Frequenz des eingestrahnten Lasers abhängig sind.

Der Vergleich der Raman-Spektren aus Abbildung 5.2 mit experimentellen Spektren verschiedener Inversionsgrade aus Referenz [127] lässt die Interpretation von zwei

aussagekräftigen Signalen zu. Die Tendenz des Signals bei 376 cm^{-1} , unter Inversion eine Schulter zu entwickeln, kann im Experiment bestätigt werden. Die Schulter ist also ein Hinweis darauf, dass Inversion vorliegt.

Das zweite wichtige Signal ist jenes bei 192 cm^{-1} für $x = 0$. Aus Tabelle 5.1 kann man entnehmen, dass dieses Signal das einzige ist, an dem nur eine Art von Polyedern, nämlich die Tetraeder, beteiligt sind. Eine grafische Darstellung des Signals bei 192 cm^{-1} ist in Abbildung 5.3 zu finden. Es ist das einzige Signal, bei dem keine gekoppelte Schwingung aus Tetraeder- und Oktaeder-Atomen involviert ist, und das daher durch Veränderung der Besetzung linear beeinflusst werden kann.

Eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen unter Inversion kann auch hier im Experiment beobachtet werden. Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass Zn durch die leichteren Fe-Atome ausgetauscht wird.

Tabelle 5.1.: Wellenzahlen der Raman-Signale aus Abbildung 5.2 und Schwingungsbeteiligung des Zentralatoms der Polyeder.

Signal [cm^{-1}]		Beteiligung	
$x = 0$	$x = 1$	Tetraeder	Oktaeder
192	213	✓	✗
376	307	✓	✓
	325		
464	459	✓	✓
473	462	✓	✓
	541		
600	563	✓	✓
	586		
695	699	✓	✓

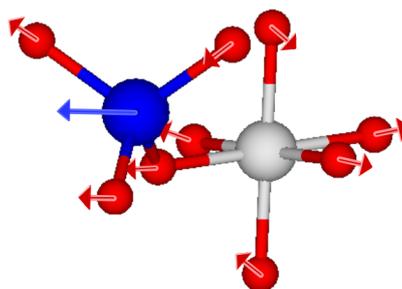


Abbildung 5.3.: Grafische Darstellung der Schwingung bei 192 cm^{-1} .

Das Experiment zeigt jedoch auch bei diesem Signal das Auftreten einer Schulter mit steigendem Inversionsgrad. Diese Schulter wiederum kann durch eine gekoppelte Schwingung der ungleichen ZnO_4 -Tetraeder und FeO_4 -Tetraeder bei gemischten Inversionsgraden erklärt werden.

Da bei den Inversionsgraden $x = 0$ und $x = 1$ die Tetraeder ausschließlich durch Zn- bzw. Fe-Atome besetzt sind, kann die Schulter also durch die in Abbildung 5.2 gezeigten Rechnungen nicht reproduziert werden. Daher wurde zusätzlich ein Raman-

Spektrum für ZnFe_2O_4 mit dem Inversionsgrad $x = 0.5$ berechnet. Für diesen Inversionsgrad ist die statistische Verteilung der Kationen im realen Kristall besonders ausgeprägt. In der durchgeführten Rechnung wurde die primitive Einheitszelle mit 14 Atomen betrachtet und repliziert. Die hier angenommene Verteilung der Kationen (siehe Tabelle 3.1 Konfiguration H) ist also in allen Zellen einheitlich. Dies führt zu einer Symmetrierniedrigung des Kristalls, die sich nicht, wie im Experiment, statistisch herausmittelt. Durch diese Symmetrierniedrigung entstehen einzelne scharfe Signale, die im experimentellen Spektrum unter den breiten Peaks verschwinden. Eine Betrachtung des gesamten Spektrums ist daher nicht sinnvoll.

Es ist auch keine lineare Verschiebung jener Signale zu sehen, die sowohl durch Schwingung der Tetraeder, als auch der Oktaeder entstehen. Daher ist es sinnvoll, nur das erste Signal zu betrachten, welches ausschließlich durch das Schwingen der Tetraeder verursacht wird.

In Abbildung 5.4 ist das Raman-Spektrum für ZnFe_2O_4 mit dem Inversionsgrad $x = 0, 0.5, 1$ für ein Intervall von $150\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Der Vollständigkeit halber ist das Spektrum für den gesamten Wellenzahlbereich im Anhang A zu finden (Abb. A.1). Es ist zu erkennen, dass eine gemischte Besetzung der Tetraeder durch Zn-

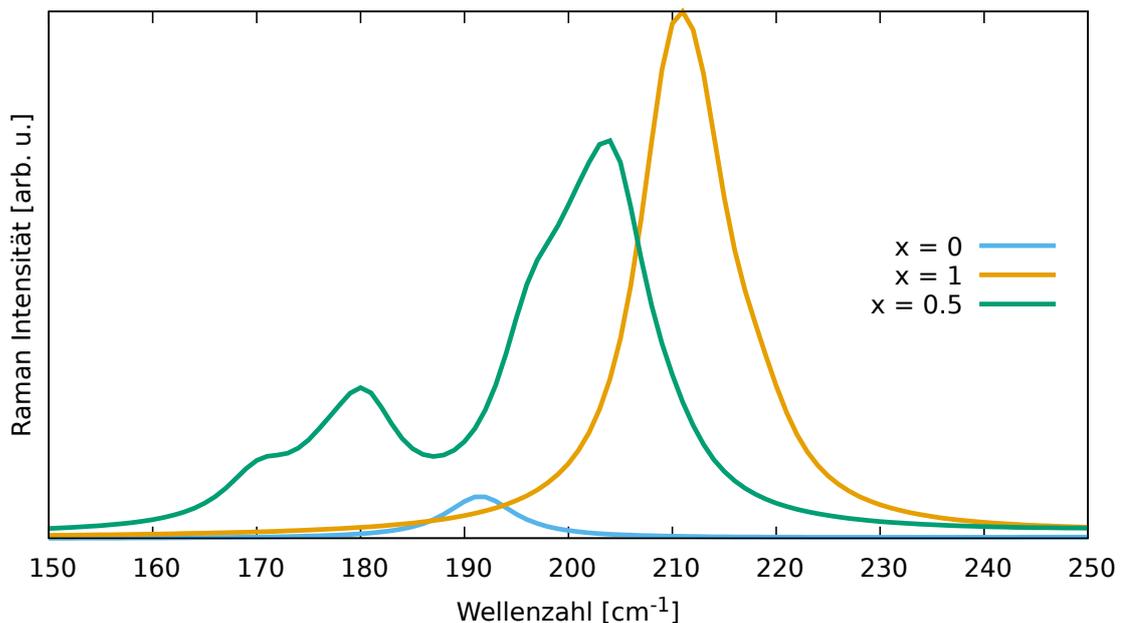


Abbildung 5.4.: Berechnetes Raman-Spektrum von ZnFe_2O_4 für $x = 0, 0.5, 1$ im Intervall von $150\text{--}250\text{ cm}^{-1}$.

und Fe-Atome neben dem Hauptsignal bei 202 cm^{-1} zu Signalen im Bereich von 170 und 180 cm^{-1} führt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.[127] Bei $x = 0$ und $x = 1$, wo die Tetraeder jeweils nur durch eine Atomsorte besetzt

sind, wurde lediglich ein Signal erzeugt. Dieses verschiebt sich linear von 192 cm^{-1} für $x = 0$ über 202 cm^{-1} für $x = 0.5$ zu 213 cm^{-1} für $x = 1$.

Um festzustellen, ob eine ZnFe_2O_4 -Probe Inversionsanteile hat, kann ein Raman-Spektrum also sehr hilfreich sein. Zeigt das Signal bei 376 cm^{-1} eine Schulter, ist der Inversionsgrad $x \neq 0$. Zeigt zusätzlich das Signal bei 191 cm^{-1} eine Schulter, so gilt, dass $x \neq 0$ und $x \neq 1$. Über die Verschiebung des Signals bei 192 cm^{-1} kann schließlich der tatsächliche Inversionsgrad der Probe bestimmt werden.

6. Optische Eigenschaften von MFe_2O_4

Wie bereits in Kapitel 4 erwähnt, ist die elektronische Bandlücke nicht das einzige Kriterium, nach dem ein vielversprechender Katalysator für photoelektrochemische Wasserspaltung ausgesucht werden muss. Einen weiteren wichtigen Hinweis auf photokatalytische Aktivität liefert das optische Spektrum. Ein guter Photokatalysator für Wasserspaltung zeigt eine starke, steil ansteigende Absorptionsbande im Bereich von etwa 2 eV und keine optischen Anregungen von geringerer Energie. Das begründet sich darin, dass der erste optische Übergang derjenige ist, welcher für die Katalyse genutzt werden soll, da so eine stufenweise Abregung des Elektrons zu einem energetisch niedrigeren und katalytisch unbedeutendem Zustand ausgeschlossen werden kann.

Die Anregung von Elektronen ist ein dynamischer Prozess eines Mehrteilchensystems in der Anwesenheit eines zeitabhängigen, externen Potentials. Da die Wellenfunktion sich also zeitabhängig verändert, wird das Lösen der zeitabhängigen Schrödingergleichung erforderlich. Dies kann durch einen Quasipartikel-Ansatz über die Anwendung der *GW*-Approximation mit anschließender Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichungen erfolgen.[61]

Wie in Kapitel 2.6 beschrieben, muss zunächst eine geeignete *GW*-Approximation ausgewählt werden. Zudem muss eine DFT-Wellenfunktion als Startpunkt gewählt werden, dessen Einfluss auf das Endergebnis überprüft werden muss. In den folgenden Kapiteln wird die Entwicklung einer für Spinell-Ferrite geeigneten Methodensequenz am Beispiel von $ZnFe_2O_4$ diskutiert und auf verschiedene Konfigurationen von $ZnFe_2O_4$ sowie auf andere Spinell-Ferrite angewendet.

6.1. Konvergenz, Grundzustandswellenfunktion und *GW*-Algorithmus

Um für Spinell-Ferrite möglichst zuverlässige optische Spektren zu berechnen, wurden verschiedene *GW*-Varianten getestet und die resultierenden Spektren mit ei-

nem experimentellen UV-Vis-Spektrum abgeglichen. Für diese Tests wurde $ZnFe_2O_4$ verwendet, da für diese Verbindung ein optisches Spektrum mit bekanntem Inversionsgrad vorlag.[127] Die Rechnungen wurden mit dem *Vienna Ab-Initio Simulation Package* (VASP)[139] Version 5.4.4 durchgeführt. Um die Kernelektronen zu beschreiben wurden PAW-Pseudopotentiale verwendet, die für *GW*-Rechnungen optimiert sind (Zn_sv_GW, Fe_sv_GW, O_GW_new).[140] Der Cutoff der ebenen Wellen (ENCUT), die Anzahl der Bänder (NBANDS), das Monkhorst-Pack-Gitter, der *GW*-Cutoff (ENCUTGW) und die Anzahl der Frequenzpunkte für die numerische Intergration (NOMEGA) wurden sorgfältig auf 600 eV, 960, $4 \times 4 \times 4$, 200 eV bzw. 128 konvergiert. Höhere Werte für die Parameter führten zu einer Vergrößerung des Rechenaufwands, der mit den zur Verfügung stehenden Rechnerressourcen nicht zu bewältigen war. Aus diesem Grund musste für die Rechnungen, bei denen die selbstkonsistente *GW*-Approximation (scGW₀ und scGW) verwendet wurde, der Cutoff der ebenen Wellen auf 450 eV reduziert werden.

Der Cutoff der ebenen Wellen hat nur einen geringen Effekt auf die optische Bandlücke, während die Größe des Monkhorst-Pack-Gitters, der *GW*-Cutoff in Kombination mit der Anzahl der Bänder und die Anzahl der Frequenzpunkte kritische Konvergenzparameter sind. Das Konvergenzverhalten der verschiedenen Parameter kann Abbildung 6.1 entnommen werden. Hier ist der Unterschied der berechneten optischen Bandlücke zwischen den letzten und vorletzten Einstellung kleiner oder gleich 0.1 eV, sodass Fehler dieser Größenordnung zu erwarten sind.

Das Vorgehen bei *GW*/BSE-Rechnungen beginnt mit der Erzeugung einer Grundzustandswellenfunktion als Grundlage des *GW*-Verfahrens. Um ein optisches Spektrum zu erhalten, werden im Anschluss an die *GW*-Rechnungen die Bethe-Salpeter-Gleichungen für die 16 höchsten besetzten und 16 niedrigsten unbesetzten Bänder gelöst. Auch diese Anzahl beeinflusst das berechnete Spektrum und wurde daher groß genug gewählt, um die ersten Anregungen gut beschreiben zu können.

Die Wahl der Methode für die Grundzustandswellenfunktion hat sich als kritisch herausgestellt und soll in den nächsten Paragraphen diskutiert werden.

Es müssen mehrere Faktoren berücksichtigt werden. Zunächst muss die Grundzustandswellenfunktion einen korrekten Grundzustand für die *GW*-Rechnung liefern. Dabei ist das Resultat mit steigendem Grad an Selbstkonsistenz unabhängiger von der Grundzustandswellenfunktion. Insbesondere die Iteration der Wellenfunktion innerhalb der *GW*-Approximation führt zu einer deutlichen Verbesserung der *GW*-Wellenfunktion gegenüber der Startwellenfunktion. Das scGW-Verfahren, das eine maximale Selbstkonsistenz des *GW*-Algorithmus beinhaltet, liefert von der gewählten Methode zur Erzeugung der Startwellenfunktion weitestgehend unabhängige Ergebnisse.

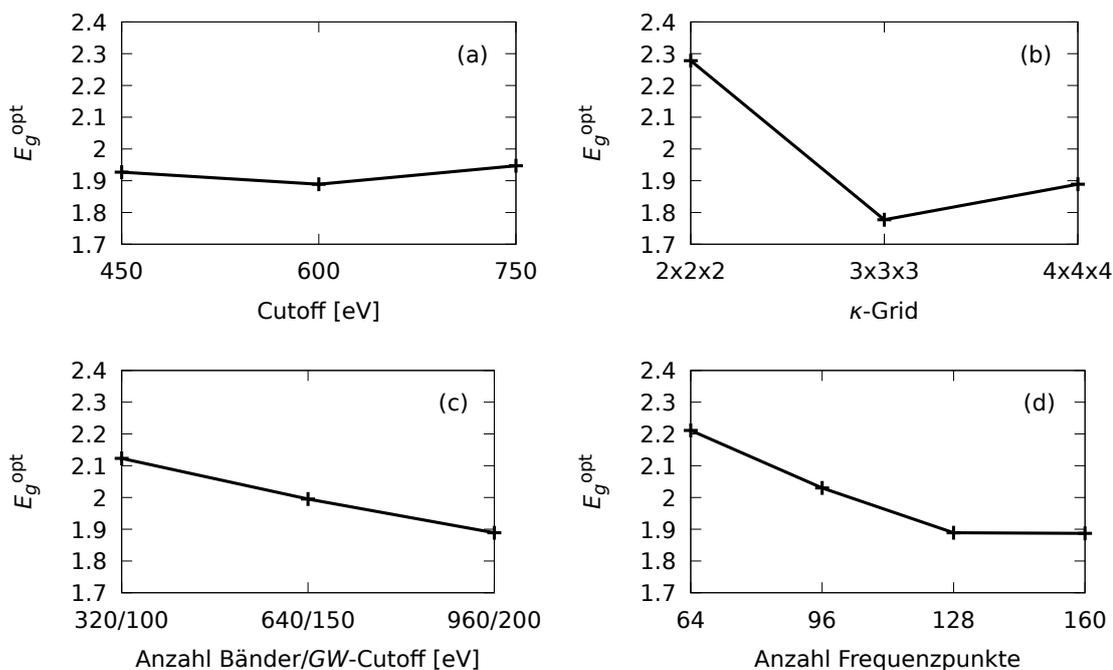


Abbildung 6.1.: Konvergenzverhalten der optischen Bandlücke von ZnFe_2O_4 berechnet mit $\text{PBE}+\text{U}(\text{U}_{\text{eff}} = 0.1)/\text{evGW}/\text{BSE}$, abhängig von (a) dem Cutoff der ebenen Wellen, (b) dem κ -Grid, (c) der Anzahl der eingesetzten Bänder in Kombination mit dem GW -Cutoff sowie (d) der Anzahl der Frequenzpunkte.

Ein großes Problem mit selbstkonsistentem GW ist allerdings, dass die Vernachlässigung von Vertex-Termen zu einer artifiziellen Verschiebung des GW -BSE-Spektrums zu höheren Energien führt. Eine Vertex-Korrektur kann die Ergebnisse deutlich verbessern,[141] allerdings ist in der für die nachfolgenden Rechnungen verwendeten Programmversion von VASP (5.4.4) noch keine technisch ausgereifte Vertex-Korrektur implementiert.

Kann durch die Wahl des GW -Algorithmus keine Unabhängigkeit von der gewählten Methode zur Generierung der Startwellenfunktion garantiert werden, ist es einerseits relevant, dass das System durch die Grundzustandswellenfunktion bereits qualitativ korrekt beschrieben wird, andererseits muss berücksichtigt werden, dass empirische Verbesserungen der Startwellenfunktion ($\text{GGA}+\text{U}$, Scissor-Operator) zu einer Verschlechterung der GW -Wellenfunktion führen können.

Wählt man für ZnFe_2O_4 einen Startpunkt mit möglichst wenigen empirischen Parametern, zum Beispiel eine PBE -Wellenfunktion, dann wird der elektronische Grundzustand nicht korrekt beschrieben. Aufgrund der in Kapitel 2.4 angesprochenen Schwächen von DFT wird ZnFe_2O_4 durch PBE als Leiter und nicht, wie es experimentell beobachtet wird, als Halbleiter beschrieben. Nur durch die GW -Versionen, in denen die Wellenfunktion iteriert wird, also scGW_0 und scGW , kann dieser leiten-

de Zustand zuverlässig verlassen werden und die GW -Rechnung gibt korrekt einen halbleitenden Grundzustand wieder.

Abbildung 6.2 zeigt das PBE/ $scGW_0(scGW)$ / BSE-optische Spektrum von ZnFe_2O_4 im Vergleich zu einem aktuellen experimentellen UV-Vis-Spektrum mit einem Inversionsgrad von $x = 0.074 \pm 0.015$. [127] Während im experimentellen Spektrum die gemessene UV-Vis Absorption dargestellt ist, wird bei den berechneten Spektren der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante ϵ_2 (siehe Kapitel 2.6.2, Gleichung 2.66) gegen die Energie der eingestrahlten Photonen aufgetragen. Die Intensitäten von der berechneten und experimentellen Spektren sind miteinander nicht direkt vergleichbar.

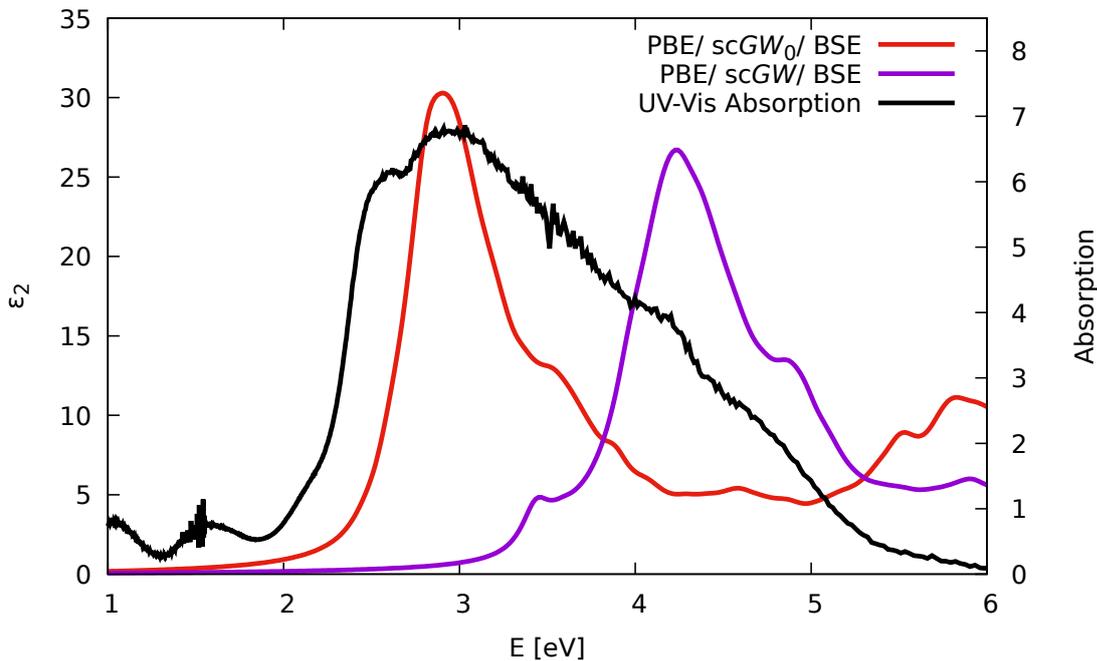


Abbildung 6.2.: Optisches Spektrum von ZnFe_2O_4 A-afm1. BSE-Ergebnisse für $scGW_0/scGW$, basierend auf einer PBE-Grundzustandswellenfunktion im Vergleich mit einem experimentellen Spektrum, vgl. Referenz [127].

Das erste Maximum des experimentellen Spektrums wird durch das PBE/ $scGW_0$ / BSE-Spektrum gut reproduziert. Die Position des ersten Anstiegs hingegen, welche für die Interpretation hinsichtlich der Eignung als Photokatalysator relevant ist, wird nicht gut abgebildet. Das PBE/ $scGW$ / BSE-Spektrum weicht signifikant vom Experiment ab.

Um auch auf die GW -Methoden zurückgreifen zu können, bei denen gar nicht (G_0W_0) oder nur die Eigenwerte iteriert werden ($evGW_0$, $evGW$), muss die Wellenfunktion, die in den GW -Algorithmus eingespeist wird, bereits den korrekten elektronischen Zustand beschreiben.

In einem ersten Ansatz wurde eine COHSEX-Approximation zwischen PBE und GW-Approximation eingeführt (vgl. Referenz 142). Wie in Kapitel 2.6 beschrieben, neigt die COHSEX-Approximation zu einer Überschätzung des QP-Korrekturterms. Dies führt dazu, dass sich eine kleine Bandlücke öffnet. Der nun nicht mehr metallische Grundzustand kann dann durch Iteration der Eigenwerte in GW ein vernünftiges Spektrum liefern. Da diese Methodensequenz einen unbekanntes Fehler durch das Anwenden der COHSEX-Approximation einführt, der sich im GW-Verfahren fortpflanzt, wurde sie aber langfristig verworfen.

Analog kann der Start von einer PBE+U-Wellenfunktion dafür sorgen, dass die Grundzustandswellenfunktion keinen metallischen Charakter hat, was sich in dem nun vorgestellten Ansatz zunutze gemacht wird. Für die Hubbard-Korrektur wurde der vereinfachte rotationsinvariante Ansatz von Dudarev *et al.*[143] verwendet.

Zunächst wurde der Einfluss der Größe des Hubbard-Parameters auf die optische Bandlücke und die Form des optischen Spektrums von ZnFe_2O_4 untersucht. Dafür wurden PBE+U/evGW/BSE-Rechnungen mit $U_{\text{eff}} = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 1.0, 3.0$ und 5.0 eV durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass sich für $U_{\text{eff}} = 0.3$ eV eine Bandlücke in der Grundzustandswellenfunktion öffnet und bereits bei der Verwendung von $U \geq 0.1$ eV eine Bandlücke in der evGW-Rechnung erzeugt werden kann.

Abbildung 6.3 zeigt das optische Spektrum von ZnFe_2O_4 A-afm1, berechnet mit PBE+U/evGW/BSE in Abhängigkeit des verwendeten U_{eff} . Es zeigt sich, dass der

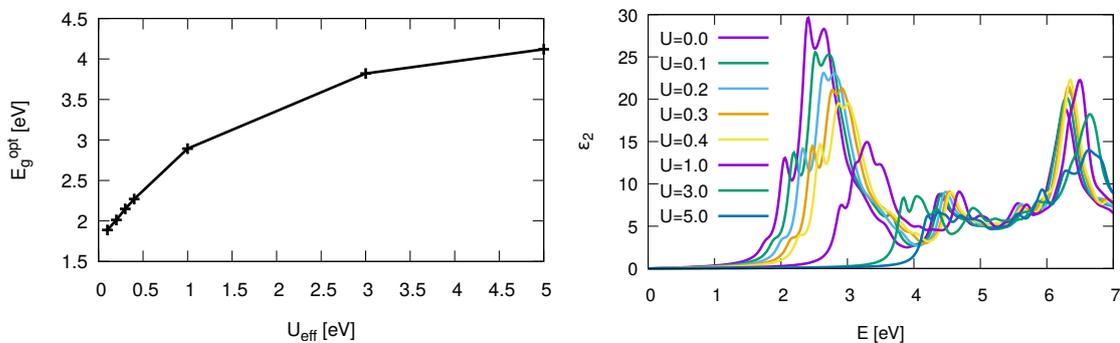


Abbildung 6.3.: Abhängigkeit der optischen Bandlücke (links) und des optischen Spektrums (rechts) von ZnFe_2O_4 vom Hubbard-Parameter U_{eff} . Die Rechnungen wurden mit PBE+U ($U_{\text{eff}} = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 1.0, 3.0, 5.0$ eV)/evGW/BSE durchgeführt.

Einfluss von U_{eff} auf die optische Bandlücke zunächst linear ist (1.77 eV für $U_{\text{eff}} = 0.0$ eV, 1.89 eV für $U_{\text{eff}} = 0.1$ eV, 2.01 eV für $U_{\text{eff}} = 0.2$ eV, 2.15 eV für $U_{\text{eff}} = 0.3$ eV). Für größere Werte von U_{eff} flacht die Kurve ab (2.89 eV für $U_{\text{eff}} = 1.0$ eV, 2.82 eV für $U_{\text{eff}} = 3.0$ eV und 4.12 eV für $U_{\text{eff}} = 5.0$ eV).

In der Literatur wird für ZnFe_2O_4 oft ein Wert von $U_{\text{eff}} = 4\text{--}5$ eV verwendet.[74,

77, 144, 145] Für diesen Wertebereich wird die Bandlücke von ZnFe_2O_4 durch den verwendeten Ansatz signifikant überschätzt.

Das optische Spektrum von ZnFe_2O_4 wird durch die Erhöhung von U_{eff} nicht nur entlang der Energieachse verschoben, sondern auch in der Form signifikant verändert. Dabei ist zu erkennen, dass sich bei besonders großen U_{eff} von 4-5 eV die Form des Spektrums deutlich von der des experimentellen Spektrums unterscheidet (vgl. Abbildung 6.2).

Diese Beobachtungen führen zu der Schlussfolgerung, dass das Verwenden von Standardwerten für den Hubbard-Parameter zu einem systematischen Fehler in den GW /BSE-Rechnungen führt. Um diesen systematischen Fehler zu minimieren, muss der Wert von U_{eff} also so klein wie möglich gehalten werden.

Wie in Abbildung 6.3 zu sehen ist, führt im speziellen Fall von ZnFe_2O_4 auch das Weglassen der Hubbard-Korrektur zu einem qualitativ und quantitativ korrekten optischen Spektrum. Das liegt daran, dass ohnehin nur eine kleine Korrektur von $U_{\text{eff}} = 0.1$ eV benötigt wird, um eine Bandlücke in der $evGW$ -Rechnung zu öffnen, und die Valenz- und Leitungsbänder bei $U_{\text{eff}} = 0.0$ eV nicht kreuzen, sondern sich nur berühren. Dass ZnFe_2O_4 hier allerdings eine Ausnahme bildet, zeigt Abbildung A.2 in Anhang A. Hier ist das optische Spektrum von MnFe_2O_4 aufgetragen. Für die Berechnung wurden zwei verschiedene große Hubbard-Korrekturen verwendet, wobei nur die größere Korrektur eine Bandlücke in der $evGW$ -Rechnung erzeugt. Die beiden Spektren unterscheiden sich signifikant voneinander.

Die Ergebnisse zeigen, dass numerisch stabile GW -BSE-Rechnungen mit U_{eff} -Werten erhalten werden, die eine Bandlücke in der GW -Wellenfunktion erzeugen. Für ZnFe_2O_4 A-afm1 ist das, wie oben beschrieben, der Fall für $U_{\text{eff}} = 0.1$ eV. Mit diesem Startpunkt können jetzt die verschiedenen nicht-selbstkonsistenten GW -Methoden miteinander verglichen werden.

Abbildung 6.4 zeigt das optische Spektrum von ZnFe_2O_4 A-afm1, berechnet durch G_0W_0 /BSE, $evGW_0$ /BSE und $evGW$ /BSE, basierend auf einer $\text{PBE}+U(U_{\text{eff}} = 0.1 \text{ eV})$ -Grundzustandswellenfunktion. Die optischen Spektren aus $evGW_0$ /BSE und $evGW$ /BSE sehen sich sehr ähnlich. Im Vergleich dazu ist das G_0W_0 /BSE-Spektrum um etwa 0.5 eV zu niedrigeren Anregungsenergien verschoben. Die Iteration der Eigenwerte in $evGW_0$ und $evGW$ verändert die Form des Spektrums im Vergleich zu G_0W_0 , sodass die Doppelpeak-Struktur des experimentellen Spektrums korrekt abgebildet wird. Die erste große Schulter, die in allen drei berechneten Spektren zu sehen ist, verschwindet womöglich unter dem breiten Signal des experimentellen Spektrums.

Die optischen Spektren aus $evGW_0$ /BSE und $evGW$ /BSE treffen beide den ersten großen Intensitätsanstieg des experimentellen Spektrums gut, wobei die Position

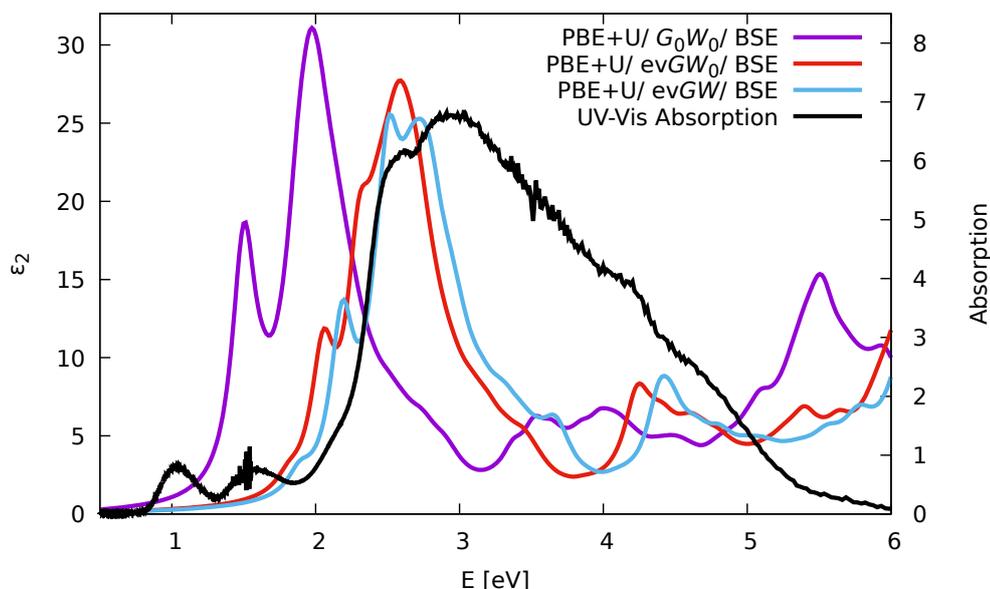


Abbildung 6.4.: Optisches Spektrum von ZnFe_2O_4 A-afm1. BSE-Ergebnisse für verschiedene zugrundeliegende GW -Ansätze, basierend auf einer $\text{PBE}+U$ -Grundzustandswellenfunktion ($U_{\text{eff}} = 0.1$ eV) im Vergleich mit einem experimentellen Spektrum, vgl. Referenz [127].

des evGW/BSE -Spektrums noch näher am Experiment liegt als das evGW_0/BSE -Spektrum. Dies ist besonders interessant für die Interpretation, da die Position des ersten Anstiegs Rückschlüsse auf die Aktivität eines Photokatalysators zulässt. Daher ist $\text{PBE}+U/\text{evGW}/\text{BSE}$ die Methode, die aus allen getesteten GW -Varianten das optische Spektrum für die Zwecke dieser Arbeit am besten beschreibt.

Die Methode hat zudem den Vorteil, dass sich die Grundzustandswellenfunktion nicht aus Gründen der Fehlerkompensation, wie im Fall von COHSEX, sondern aus physikalisch richtigen Gründen verbessert.

Gleichwohl wird aber in Kauf genommen, dass sich die Positionen der Anregungen abhängig von der eingestellten Hubbard-Korrektur verschieben. Dies ist in dem vorliegenden Fall von ZnFe_2O_4 nicht kritisch, da nur eine sehr kleine Korrektur von $U_{\text{eff}} = 0.1$ eV verwendet wurde. Für andere Spinelle in der untersuchten Reihe von MFe_2O_4 mit $M = \text{Mg}, \text{Sc-Zn}$ können aber deutlich größere Korrekturen notwendig sein, um eine nichtleitende GW -Wellenfunktion zu erhalten. Durch die unterschiedlich großen Korrekturen sind die Spektren untereinander nicht mehr vergleichbar, wodurch sie nicht mehr zur Beurteilung der photokatalytischen Aktivität herhalten können.

Um dieses Problem zu umgehen, und um die Aussagekraft der berechneten Spektren auch mit größeren Korrekturen wiederherzustellen, wurden $\text{PBE}+U/\text{evGW}/\text{BSE}$ -Rechnungen für verschieden große Hubbard-Korrekturen durchgeführt. Durch

eine exponentielle Anpassung und eine Extrapolation auf $U_{\text{eff}} = 0.0$ eV wurde ein Spektrum erzeugt, das den Einfluss der Hubbard-Korrektur minimiert.

Abbildung 6.5 zeigt die mit PBE+U/ evGW/ BSE berechnete optische Bandlücke von ZnFe_2O_4 in Abhängigkeit von U_{eff} und eine exponentielle Regression der Daten. Dabei wurden nur Werte berücksichtigt, bei denen kein leitender Zustand nach der evGW-Rechnung resultierte. Für ZnFe_2O_4 ist das der Fall ab $U_{\text{eff}} = 0.1$ eV. Die aus

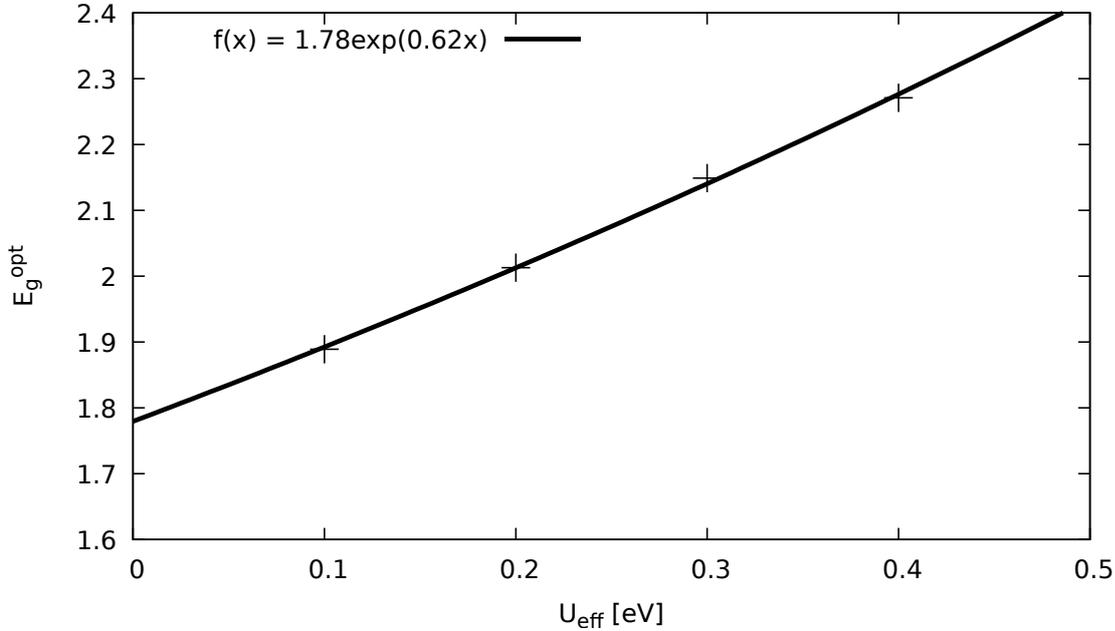


Abbildung 6.5.: Optische Bandlücke E_g^{opt} von ZnFe_2O_4 berechnet mit PBE+U/ evGW/ BSE, abhängig von U_{eff} und exponentielle Anpassung.

den Daten in Abbildung 6.5 abgeleitete Regressionsgleichung für ZnFe_2O_4 lautet

$$f(x) = 1.78e^{0.62x}. \quad (6.1)$$

Die erste Anregungsenergie des PBE+U($U_{\text{eff}} = 0.1$)/ evGW/ BSE-Spektrums muss also auf $f(0) = 1.78$ eV verschoben werden.

Bei der Validierung dieser Methode ist es nützlich, dass für ZnFe_2O_4 auch ohne Hubbard-Korrektur eine stabile evGW/ BSE-Rechnung möglich ist. Der erste Anstieg aus der Extrapolation in Gleichung 6.1 ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus PBE/ evGW/ BSE. Hier wird der erste Anstieg bei 1.77 eV vorhergesagt (vgl. Abbildung 6.3). Dieser Umstand bestätigt, dass die Regression für ZnFe_2O_4 gut funktioniert.

Abbildung 6.6 zeigt das optische Spektrum von ZnFe_2O_4 A-afm1, berechnet mit PBE+U ($U_{\text{eff}} = 0.1$ eV)/ evGW/ BSE, parallelverschoben auf $U_{\text{eff}} = 0.0$ eV durch die Regressionsgleichung 6.1. Der Anstieg der Hauptabsorptionsbande des berech-

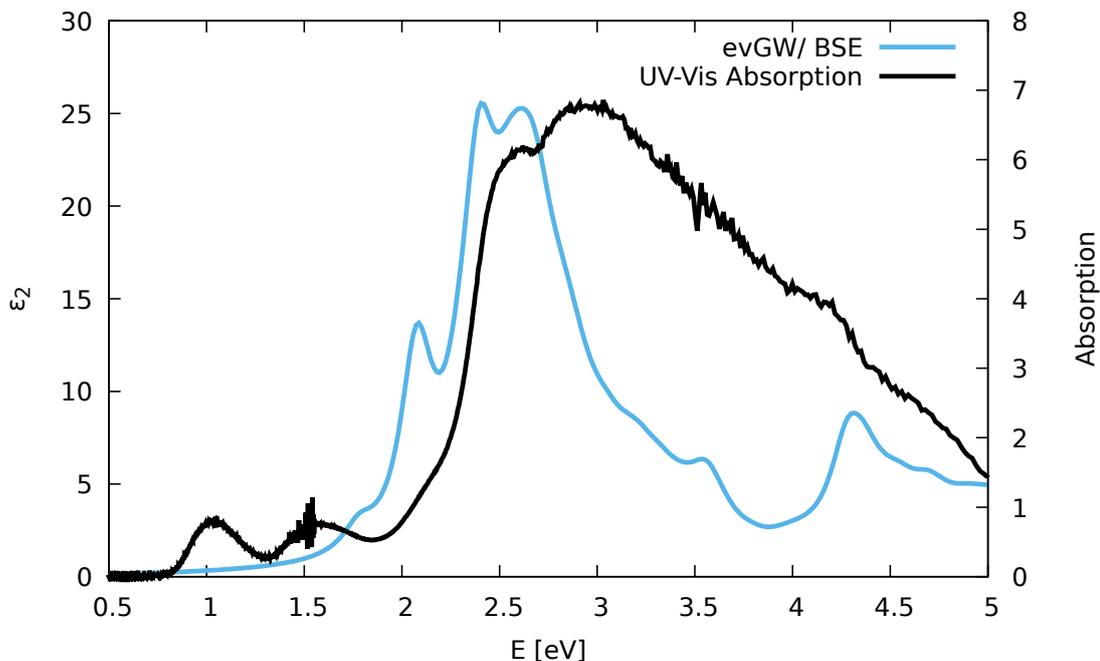


Abbildung 6.6.: Optisches Spektrum von ZnFe_2O_4 berechnet mit PBE+U ($U_{\text{eff}} = 0.1$ eV)/ evGW/ BSE, parallelverschoben zu $U_{\text{eff}} = 0.0$ eV.

neten Spektrums liegt bei etwas niedrigeren Energien (~ 0.1 eV), als im experimentellen Spektrum. Die weniger gute Übereinstimmung der beiden Spektren kann auf den Inversionsanteil von $x = 0.074 \pm 0.015$ im Experiment zurückzuführen sein. Dennoch ist durch die diskutierte Methode eine ausreichend gute Reproduktion des experimentellen Spektrums gelungen.

Die beiden Signale im experimentellen Spektrum bei 1.0 und 1.5 eV werden allerdings bisher von keiner getesteten Methode beschrieben und lassen daher weitere Fragen offen. Die Absorptionsbanden könnten, wie ursprünglich vermutet,[92, 127] durch $d-d$ -Anregungen hervorgerufen werden, welche durch die verwendeten Eindeterminanten-Ansätze nicht abgebildet werden können. Diese Möglichkeit wird in Kapitel 7 untersucht.

Eine andere mögliche Erklärung ist das Vorhandensein von Sauerstoffdefekten, da experimentell gezeigt werden konnte, dass diese die optische Bandlücke beeinflussen.[115] Der Einfluss von Sauerstoffdefekten auf elektronische und optische Eigenschaften von ZnFe_2O_4 wird in Kapitel 8 diskutiert.

6.2. Das Vermeiden von Artefakten bei der Berechnung des optischen Spektrums von ZnFe_2O_4

Eine besondere Schwierigkeit bei der Berechnung optischer Spektren offenschaliger Systeme in VASP soll nicht unerwähnt bleiben: das Problem der Symmetrie.

Die für den Methodentest in Kapitel 6.1 eingesetzten Strukturen wurden wie in Kapitel 4 optimiert. Dabei wurde der antiferromagnetische Spinzustand von ZnFe_2O_4 A-afm1 bereits während der Geometrieoptimierung angesetzt. Dieser Symmetriebruch in Konfiguration A-afm1 führt durch Verwenden des Broken-Symmetry-Ansatzes artifiziell zu einer Änderung der Struktur während der Optimierung.

Im Broken-Symmetry-Ansatz werden die spin-up und spin-down Elektronen festen Atompositionen zugeordnet. Es wird somit ein einziger möglicher Zustand beschrieben und die Symmetrie des Festkörpers wird reduziert. Geht man von einer stabilen d^5 -high-spin-Konfiguration der vier Fe^{III} -Atome in der primitiven Zelle aus, gibt es aber tatsächlich sechs verschiedene Möglichkeiten, den antiferromagnetischen Zustand zu beschreiben. Realistischer ist eine Linearkombination dieser Konfigurationen, die zu keiner Symmetrierniedrigung des Gesamtsystems führt.

Daher ist es aus Symmetriegründen besser, die optimierte Struktur für den ferromagnetischen Zustand A-fm von ZnFe_2O_4 zu verwenden, und die antiferromagnetische Spinkopplung erst in der Berechnung der elektronischen oder optischen Eigenschaften anzusetzen. Die beiden Konfigurationen haben dieselbe Kationenverteilung und unterscheiden sich nur dadurch, dass in Konfiguration A-fm alle Spins der Fe-Atome in Oktaederpositionen parallel ausgerichtet sind, wohingegen sie in Konfiguration A-afm1 paarweise antiparallel ausgerichtet sind. Da bei Konfiguration A-fm also alle symmetrieäquivalenten Fe-Atome denselben Spin tragen, kann es auch zu keinem artifiziellen Symmetriebruch kommen.

Die durch den Broken-Symmetry-Ansatz erzeugte Strukturänderung ist sehr klein (vgl. Kapitel 4 Tabelle 4.3) und hat keine signifikante Auswirkung auf die mit DDSCH berechnete elektronische Bandlücke.

Abbildung 6.7 zeigt die FeO_6 -Oktaeder in der ZnFe_2O_4 -Struktur aus den Optimierungen in Konfiguration A-afm1 (links) und A-fm (rechts). Beide Oktaeder sind nicht perfekt - die Winkel weichen um etwa 5° von 90° ab. Die Oktaeder spannen keine Quadrate, sondern Rechtecke auf, welche nicht senkrecht zur Hauptachse, sondern leicht gekippt sind.

Die Bindungslängen und -winkel der Strukturen aus Konfiguration A-afm1 und A-fm sind geringfügig unterschiedlich. Während in Konfiguration A-fm alle Fe-O-

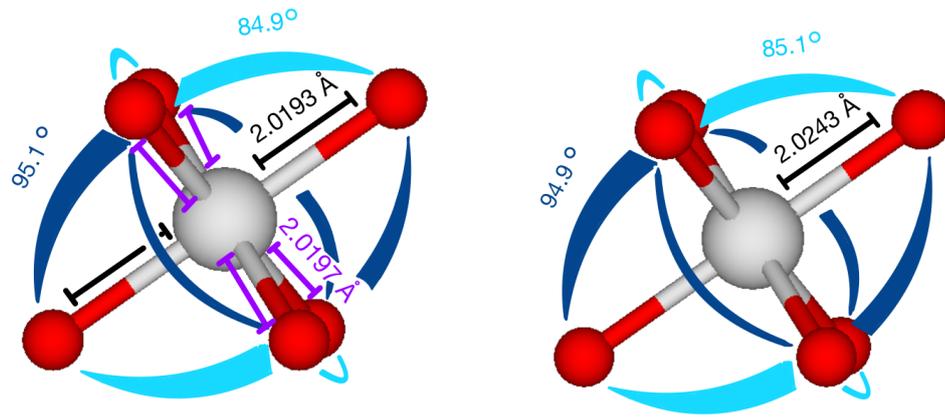


Abbildung 6.7.: FeO_6 -Polyeder aus ZnFe_2O_4 , aus Optimierung mit antiferromagnetischem (links) und ferromagnetischem (rechts) Spinzustand. Fe ist in grau und O in rot dargestellt. Die verschiedenen Fe-O-Bindungslängen sind in schwarz und violett, die O-Fe-O-Bindungswinkel in hell- und dunkelblau eingezeichnet.

Bindungen dieselbe Länge haben, weichen zwei gegenüberliegende Fe-O-Bindungen in A-afm1 um 0.0004 \AA von den Längen der anderen vier Fe-O-Bindungen ab. Die Oktaeder in A-afm1 sind daher leicht gestaucht.

Erwartungsgemäß hat diese geringe Strukturänderung nur einen sehr kleinen Effekt auf das optische Spektrum von ZnFe_2O_4 . Abbildung 6.8 zeigt das optische Spektrum von ZnFe_2O_4 A-afm1, basierend auf einer Struktur mit leicht gestauchten Oktaedern aus der Optimierung in Konfiguration A-afm1 (hellblau) sowie basierend auf einer Struktur mit Oktaedern mit äquidistanten Fe-O-Bindungen aus der Optimierung in Konfiguration A-fm (orange).

Bei der Berechnung dieses Spektrums muss beachtet werden, dass sich bei der Wahl einer antiferromagnetischen Wellenfunktion für eine symmetrische Struktur Spinsymmetrie und räumliche Symmetrie unterscheiden. Anders als im **CRYSTAL**-Programmpaket wurde in **VASP** keine Funktion implementiert, die es einfach ermöglicht, die Anzahl der vom Programm erkannten Symmetrieelemente zu beeinflussen. Um die räumliche Symmetrie des Systems also in der Art zu brechen, dass sie mit der elektronischen Struktur kompatibel ist, müssen in der Eingabe formal zwei Arten Fe-Atome unterschieden werden.

Bei der Eingabe der räumlichen Struktur des Systems (**POSCAR** File) werden die spin-up Fe-Atome als Fe1 und die spin-down Fe-Atome als Fe2 bezeichnet und daher vom Programm als unterschiedliche Atomsorten registriert. Zudem müssen die PAW-Pseudopotentiale für Fe im **POTCAR**-File entsprechend doppelt vorhanden und mit den jeweiligen Atomnamen gekennzeichnet sein.

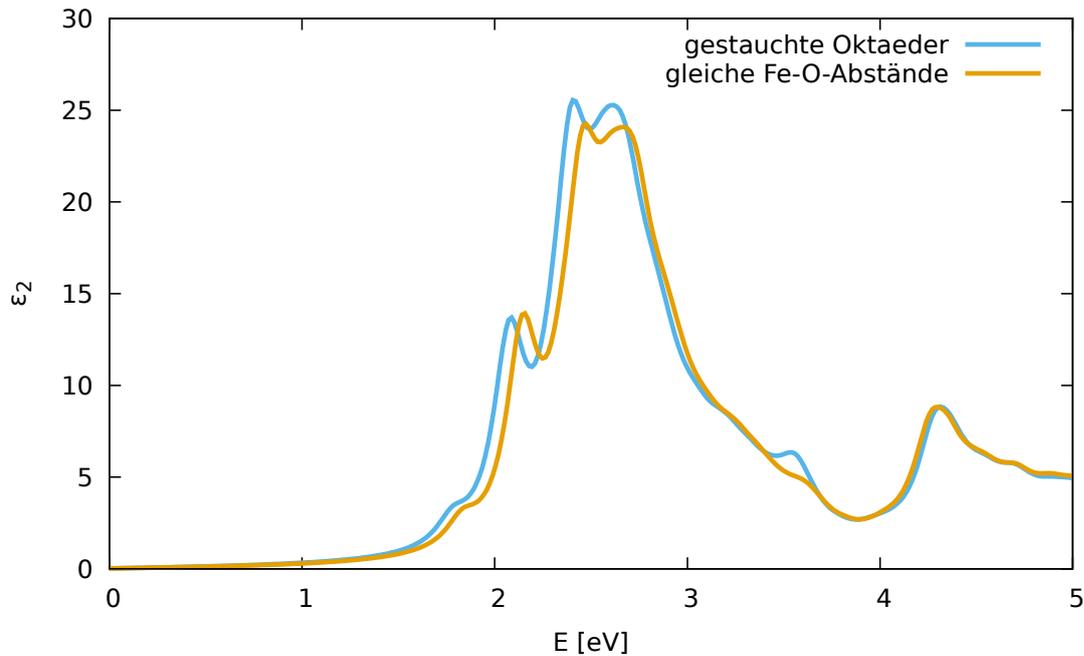


Abbildung 6.8.: Optisches Spektrum von ZnFe_2O_4 basierend auf einer Struktur mit leicht gestauchten Oktaedern und einer Struktur mit äquidistanten Fe-O-Abständen in den Oktaedern.

Beachtet man dies nicht, entstehen Artefakte im optischen Spektrum (siehe Anhang A, Abbildung A.3).

Da das Spektrum, welches auf der Struktur mit gleichen Fe-O-Abständen basiert, die Symmetrie des Systems besser repräsentiert, wird es in allen entsprechenden Auftragsungen der folgenden Kapiteln verwendet.

Ein weiteres Artefakt, welches durch die Broken-Symmetry-Approximation entsteht, ist eine Asymmetrie in den drei Raumrichtungen im optischen Spektrum.

Da ZnFe_2O_4 eine kubische Struktur besitzt, trifft eingestrahktes Licht in alle drei Raumrichtungen auf symmetrieäquivalente Atome. Bricht man diese Symmetrie jedoch durch das Festlegen bestimmter Spins an bestimmten Atomen einer Elementarzelle, können richtungsabhängige Spektren entstehen.

Abbildung 6.9 zeigt das optische Spektrum von ZnFe_2O_4 für die drei Raumkomponenten. Nummeriert man die vier Fe-Atome der primitiven Einheitszelle, so wurde hier die folgende Spinverteilung angesetzt: $\text{Fe1}(\uparrow)$, $\text{Fe2}(\uparrow)$, $\text{Fe3}(\downarrow)$, $\text{Fe4}(\downarrow)$, oder vereinfacht: $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ (vgl. Konfiguration A-afm1).

In Abbildung 6.9 ist zu erkennen, dass die gewählte Spinverteilung dazu führt, dass die z-Komponente des optischen Spektrums sich von den x- und y-Komponenten unterscheidet. Dieser Symmetriebruch ist ein Artefakt. Tatsächlich besteht der angestrebte antiferromagnetische Zustand aus sechs verschiedenen Kopplungen innerhalb der Elementarzelle, nämlich $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$, $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$, $\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$, $\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$ und $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$.

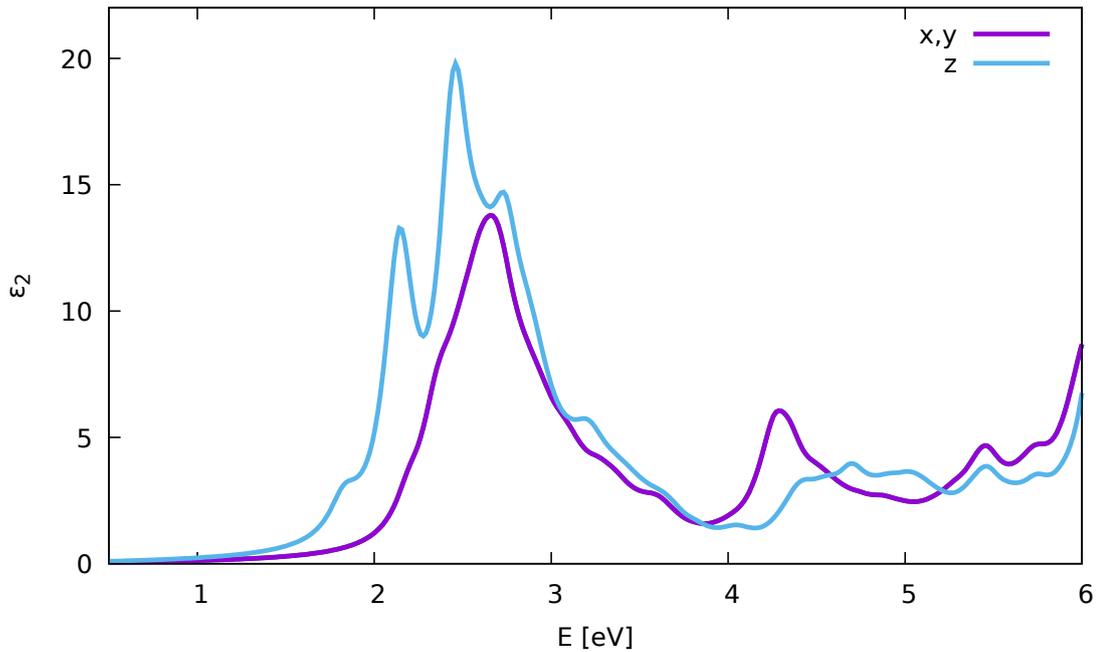


Abbildung 6.9.: x-, y- und z-Komponenten des optischen Spektrums von ZnFe_2O_4 A-afm1.

Berechnet man die optischen Spektren in allen sechs Spinverteilungen, erhält man deckungsgleiche Abbildungen. Stellt man x-, y- und z-Komponente getrennt dar, dann ist eine der drei Komponenten stets verschieden zu den anderen beiden. Bei $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ und $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ ist es die x-Komponente, bei $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$ und $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ die y-Komponente und bei $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ und $\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$ die z-Komponente. Die entsprechenden Abbildungen können in Anhang A (Abbildung A.4) eingesehen werden.

Bei einer Mittelung der sechs Spektren würden sich die Unterschiede in den drei Raumrichtungen ausgleichen. Solange man den Vektorbetrag aller drei Raumkomponenten darstellt, erhält man aber auch über einen Broken-Symmetry-Ansatz ein korrektes optisches Spektrum.

Die in diesem Kapitel aufgezeigte Problematik muss in jedem Fall beachtet werden, wenn ein System untersucht wird, bei dem Spinsymmetrie und räumliche Symmetrie nicht übereinstimmen.

6.3. Ergebnisse für $M = \text{Zn}$

In diesem Kapitel sollen mit der in Abschnitt 6.1 entwickelten Methode die optischen Eigenschaften von ZnFe_2O_4 eingehend untersucht werden. Die Orbitalbeiträge der ersten Anregung aus dem optischen Spektrum geben Hinweise auf die Art des Übergangs. Dazu werden Populationsanalysen der Wellenfunktion aus der PBE+U/

evGW-Rechnung ausgewertet. Da die Wellenfunktion in evGW keinen Updates unterzogen wird, handelt es sich also um eine PBE+U-Wellenfunktion.

Die Zusammensetzung des höchsten besetzten Kristallorbitals (*engl.*: Highest Occupied Crystal Orbital, HOCO) und des tiefsten unbesetzten Kristallorbitals (*engl.*: Lowest Unoccupied Crystal Orbital, LUCO) von ZnFe_2O_4 A-afm1, berechnet mit PBE+U($U_{\text{eff}} = 0.1$ eV)/ evGW sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Die atomaren Be-

Tabelle 6.1.: Zusammensetzung der am ersten Maximum im optischen Spektrum von ZnFe_2O_4 A-afm1 beteiligten Kristallorbitale.

Zusammensetzung HOCO	Zusammensetzung LUCO
69% Fe-<i>d</i>	72% Fe-<i>d</i>
(30% $d_{x^2-y^2}$, 19% d_{xz} , d_{yz})	(28% d_{xz} , d_{yz} , 15% $d_{x^2-y^2}$)
31% O-<i>p</i>	28% O-<i>p</i>
(15% p_x , p_y)	(14% p_x , p_y)

setzungszahlen von HOCO und LUCO sind fast identisch. Fe-*d*- und O-*p*-Orbitale sind beteiligt, die Fe-*d*-Orbitale dabei ausgeprägter. Beim HOCO ist eine stärkere Beteiligung des Fe- $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals im Vergleich zu den d_{xz} und d_{yz} Orbitalen zu beobachten, beim LUCO ist es umgekehrt. O- p_x - und O- p_y -Orbitale tragen in ähnlichen Anteilen sowohl zum HOCO als auch zum LUCO der Anregung bei, während das O- p_z -Orbital nicht beteiligt ist.

Zur Analyse der Orbitalzusammensetzung wurde hier lediglich der spin-up-Kanal betrachtet, daher findet der Übergang aus Fe-Atomen mit den Atomnummern 3 und 4 in Fe-Atome mit den Atomnummern 5 und 6 statt. Da der spin-up- und spin-down-Kanal zueinander symmetrisch sind, findet derselbe Übergang im spin-down-Kanal entsprechend aus den Fe-Atomen mit den Atomnummern 5 und 6 in die Fe-Atome Nummer 3 und 4 statt.

An dieser Stelle muss allerdings auf die Abhängigkeit dieser Ergebnisse von der Hubbard-Korrektur hingewiesen werden. Je größer der verwendete U-Parameter für die Grundzustandswellenfunktion ist, desto stärker findet eine Hybridisierung der Orbitale statt, welche bis zu einem bestimmten Grad physikalisch korrekt ist. Mit größeren Korrekturtermen wird daher auch eine stärkere Beteiligung von Sauerstoff-Orbitalen am HOCO erhalten. Aus in Kapitel 6.1 beschriebenen Gründen ist eine Vergrößerung der Hubbard-Korrektur allerdings keine Option. Daher sind die in Tabelle 6.1 aufgeführten Ergebnisse mehr als Orientierung zu verstehen, welche Elemente sich an dem Übergang beteiligen.

Zudem sind alle gezeigten Übergänge interatomarer Natur, da intraatomare Über-

gänge durch die Verwendung von nur einer Determinante für die Wellenfunktion nicht abgebildet werden können. Eine Diskussion intraatomarer d - d -Übergänge findet sich in Kapitel 7.

Schon in Kapitel 4 konnte gezeigt werden, dass sowohl die Anordnung der Kationen, als auch die Spinkonfiguration der Spinell-Ferrite einen Einfluss auf die elektronische Bandlücke hat. Daher liegt die Vermutung nahe, dass auch das optische Spektrum von diesen Parametern beeinflusst wird.

Um dies zu überprüfen wurde das optische Spektrum von ZnFe_2O_4 in verschiedenen Konfigurationen, bereits aufgeführt in Tabelle 4.4, berechnet und in Abbildung 6.10 dargestellt. Es handelt sich dabei um (1) die anerkannte Standard-Konfiguration von ZnFe_2O_4 , eine normale Kationenverteilung mit antiferromagnetischer Kopplung (A-afm1), (2) eine normale Kationenverteilung mit ferromagnetischer Kopplung (A-fm), (3) eine inverse Kationenverteilung mit antiferromagnetischer Kopplung zwischen Fe-Atomen in Tetraeder- und in Oktaederposition (B-fim4) und (4) eine Kationenverteilung mit 50% Inversion und ferrimagnetischer Kopplung zwischen Fe-Atomen Tetraeder- und Oktaederposition (H-fim1).

Dabei wurde das Spektrum für die Konfiguration A-afm1, wie in Kapitel 6.1 beschrieben, mit einem Hubbard-Potential von $U_{\text{eff}} = 0.1$ eV in der Grundzustandswellenfunktion berechnet und durch lineare Regression auf $U_{\text{eff}} = 0.0$ eV verschoben. Für die Konfigurationen A-fm, B-fim4 und H-fim1 war die Verwendung einer Hubbard-Korrektur in der Grundzustandswellenfunktion nicht notwendig.

Die Ergebnisse aus Abbildung 6.10 zeigen, dass eine Änderung der Kationenverteilung oder des Spinzustands mit erheblichen Veränderungen des optischen Spektrums einhergehen.

Ändert man, ausgehend von der Konfiguration A-afm1, die Kationenverteilung von normal zu invers (B-fim4), so verschiebt sich das Spektrum um etwa 0.7 eV zu höheren Energien, die optische Bandlücke liegt nun bei 2.5 eV. Es sind in beiden Konfigurationen drei Anregungen auszumachen, welche den Bereich des Spektrums zwischen 2.0 und 4.0 eV dominieren. Von diesen Maxima ist das letzte für Konfiguration B-fim4 in seiner relativen Intensität deutlich stärker ausgeprägt im Vergleich zu Konfiguration A-afm1.

Eine teilweise Inversion und ein damit einhergehender ferrimagnetischer Spinzustand (Konfiguration H-fim1) führt zu einer deutlichen Verschiebung des optischen Spektrums zu höheren Energien, die optische Bandlücke liegt nun bei 2.7 eV. Die Gesamtintensität des Spektrums verringert sich im Vergleich zu Konfiguration A-afm1 und die relativen Intensitäten der Maxima ändern sich.

Ändert man, ausgehend von der Konfiguration A-afm1, den Spinzustand auf ferromagnetisch (A-fm), so ist der Effekt am ausgeprägtesten. Das optische Spektrum

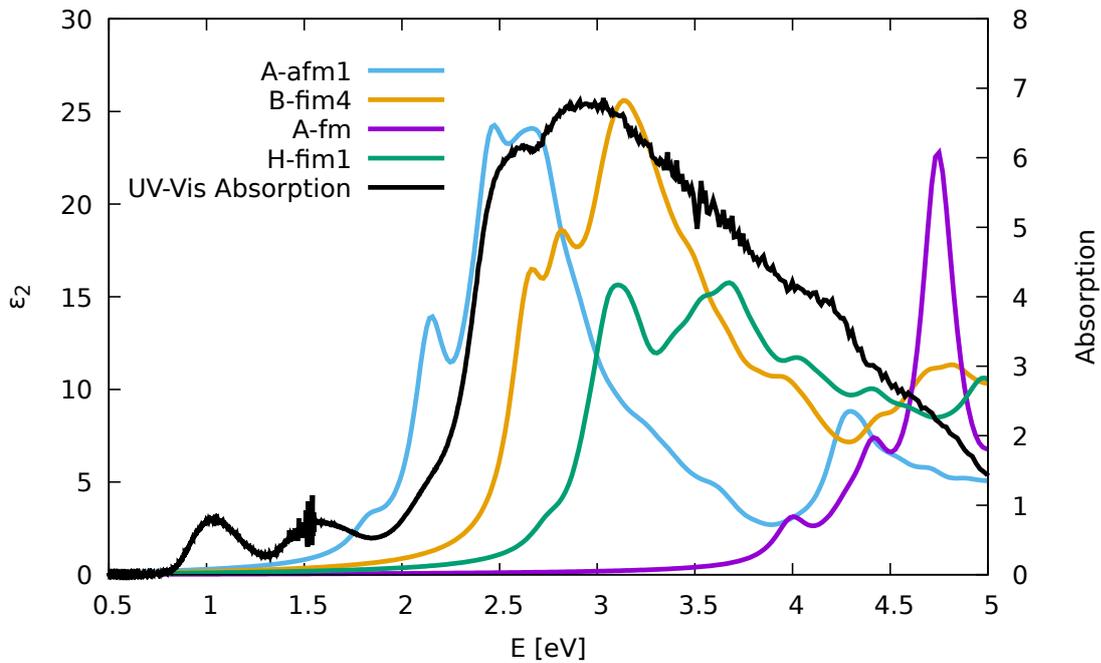


Abbildung 6.10.: Optisches Spektrum von ZnFe_2O_4 in den Konfigurationen A-afm1, B-fim4, H-fim1 und A-fm, berechnet mit PBE+U/evGW/BSE. A-afm1 parallelverschoben zu $U_{\text{eff}} = 0.0$, die anderen Konfigurationen mit $U_{\text{eff}} = 0.0$ gestartet.

verschiebt sich stark zu höheren Energien. Die optische Bandlücke der Konfiguration A-fm liegt bei 4.0 eV und der Anstieg des Spektrums erfolgt deutlich langsamer, als in der Konfiguration A-afm1. Da den optischen Spektren für die Konfigurationen A-afm1 und A-fm exakt dieselbe Struktur zugrundeliegt, wird der Effekt ausschließlich durch den Spinzustand hervorgerufen.

Das experimentell aufgenommene Absorptionsspektrum beruht auf einer Probe mit einem Inversionsgrad von etwa 7%. [127] Dabei gibt es mehrere Möglichkeiten, wie eine solche gemischte Inversion zustande kommen kann.

- 1) 7% der Probe, bestehend aus einzelnen Partikeln des Pulvers oder Kompartimente in einigen einzelnen Partikeln, sind vollständig invers ($x = 1$), während im Rest der Probe eine normale Kationenverteilung vorliegt ($x = 0$).
- 2) Es liegt eine anteilige Inversion vor, bei der innerhalb des Festkörpers statistisch verteilt 7% der Fe- und Zn-Atome die Positionen getauscht haben.
- 3) Es liegt eine Mischform aus 1) und 2) vor.

Die Möglichkeiten 1) und 2) würden auch zu unterschiedlichen magnetischen Strukturen führen. Während bei 1) ein gesamt magnetisches Moment von Null erreicht

würde, entstünde bei 2) durch die magnetische Kopplung von Atomen in Tetraederposition und Atomen in Oktaederposition ein magnetisches Moment. Dieses kann bei einer Mischform aus 1) und 2) oder einem niedrigen Inversionsgrad allerdings sehr klein sein.

Bei Betrachtung der Form des experimentellen Spektrums aus Abbildung 6.10 und der Berücksichtigung seiner Position scheint es möglich, dass der Inversionsgrad von $\sim 7\%$ der Probe bereits sichtbaren Einfluss auf das optische Spektrum genommen hat.

Um diese Hypothese zu testen, wurden in Abbildung 6.11 zwei Kombinationsspektren erzeugt und mit dem optischen Spektrum von ZnFe_2O_4 A-afm1 verglichen. Das erste Kombinationsspektrum, dargestellt in violett, simuliert 7% Inversion durch Variante 1), indem sich die Intensitäten zu 93% aus Konfiguration A-afm1 und zu 7% aus Konfiguration B-fim4 zusammensetzen. Das zweite Kombinationsspektrum, abgebildet in gelb, simuliert 7% Inversion durch Variante 2), hier setzen sich die Intensitäten zu 86% aus Konfiguration A-afm1 und zu 14% aus Konfiguration H-fim1 zusammen.

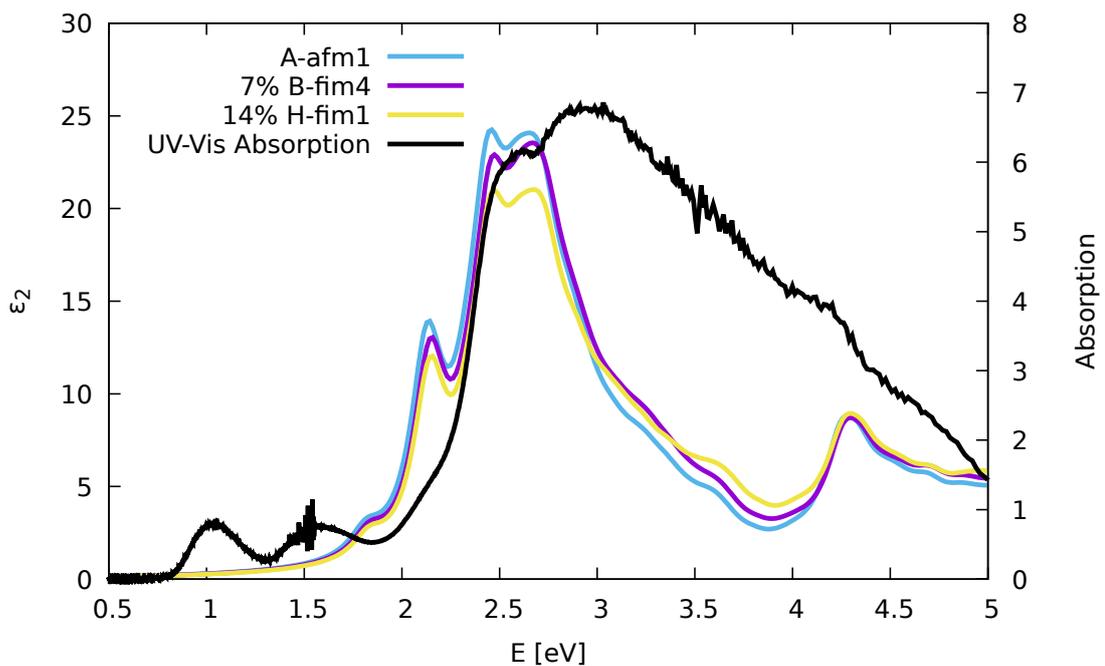


Abbildung 6.11.: Kombination der optischen Spektren von ZnFe_2O_4 in den Konfigurationen A-afm1/B-fim4 und A-afm1/H-fim1, um eine Gesamtinversion von 7% zu simulieren im Vergleich zum optischen Spektrum von normalem ZnFe_2O_4 (Konfiguration A-afm1).

Beide Varianten haben bei einer geringen Inversion von 7% nur wenig Einfluss auf das optische Spektrum von ZnFe_2O_4 . Lediglich bei Variante 2), also jener mit veränderter magnetischer Kopplung, wird die Intensität des Hauptpeaks leicht verringert. Ob

nun im Experiment die Inversion der Form 1) oder 2), oder eine Mischform vorliegt, lässt sich anhand der Spektren daher nicht entscheiden. Abbildung 6.11 zeigt aber, dass die geringe Inversion von 7% in der experimentellen Probe keinen maßgeblichen Einfluss auf die Form und Position des optischen Spektrums von ZnFe_2O_4 hat und dass die Methodvalidierung in Kapitel 6.1 anhand dieses Spektrums sinnvoll ist. Berücksichtigt man die in Kapitel 4 aufgezeigten Diskrepanzen der experimentellen Ergebnisse für die optische Bandlücke von ZnFe_2O_4 , so findet man hier einen weiteren Erklärungsansatz. Während die elektronischen Eigenschaften von ZnFe_2O_4 , insbesondere die elektronische Bandlücke, auf Veränderung der Konfiguration nicht sonderlich sensibel ist (vgl. Kapitel 4 Tabelle 4.4), so sind es die optischen Eigenschaften in hohem Maße.

Dies zeigt sich auch in einer durch Zviagin *et al.* in 2016 publizierten Arbeit.[146] Das dort gezeigte experimentelle optische Spektrum von ZnFe_2O_4 zeigt wenig Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit gezeigten experimentellen optischen Spektrum[127] sowie mit dem berechneten optischen Spektrum für die Konfiguration A-afm1. Die Autoren räumen ein, dass das für die Untersuchung herangezogene ZnFe_2O_4 Inversionsanteile und ferrimagnetische Kopplung aufweist.

In der Tat hat das gezeigte Spektrum einige Ähnlichkeit mit dem in Abbildung 6.10 dargestellten optischen Spektrum für Konfiguration H-fim1. Beide Spektren zeigen eine Schulter knapp unter 3 eV. Das erste Maximum des berechneten Spektrums liegt bei etwa 3 eV, während es in Referenz 146 bei etwa 3.5 eV liegt. Die Form des berechneten Spektrums für Konfiguration H-fim1 ähnelt dabei sehr dem experimentellen Ergebnis aus Referenz 146, da keine ausgeprägten Minima zwischen den Maxima bei 3.5 eV und 5 eV ausgemacht werden können.

Allerdings ist der tatsächliche Inversionsgrad der für das Spektrum der in Referenz 146 herangezogenen Probe nicht angegeben und aller Wahrscheinlichkeit nach verschieden von $x = 0.5$, welcher für das Vergleichsspektrum H-fim1 in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde.

Eines zeigt der Vergleich aber ganz deutlich: Der Inversionsgrad hat einen signifikanten Einfluss auf die optischen Eigenschaften. Insbesondere, wenn mit der Veränderung der Besetzung von Kationenpositionen auch eine Änderung der magnetischen Struktur einhergeht, sind die Einflüsse auf das optische Spektrum gravierend.

Durch eine Bestimmung des mittleren Inversionsgrades der Probe lässt sich die tatsächliche komplexe Struktur nicht erfassen. Es können ganz unterschiedliche Inversionsgrade mit unterschiedlichen magnetischen Strukturen in einer Probe nebeneinander vorliegen, wodurch der Einfluss auf das optische Spektrum unvorhersehbar wird. Die einzige Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, ist den Inversionsgrad der Probe möglichst nah an $x = 0$ oder $x = 1$ zu halten.

Betrachtet man diese Problematik im Gesamtzusammenhang, so wird schnell klar, dass die Sensitivität der optischen Eigenschaften von ZnFe_2O_4 auf die Kationenverteilung und die magnetische Struktur bei einem Einsatz als Photokatalysator berücksichtigt werden muss. Eine Teilinversion und insbesondere eine Änderung des magnetischen Zustandes kann die Effizienz des Materials rapide verschlechtern. Ein Rückblick auf Tabelle 4.4 in Kapitel 4 zeigt, dass alle in Abbildung 6.10 gezeigten Konfigurationen energetisch ähnlich sind. Da die Synthese von ZnFe_2O_4 mitunter hohe Temperaturen erfordert, ist ein Produkt, welches nicht nur einen, sondern mehrere dieser Zustände enthält, nicht nur denkbar, sondern sogar wahrscheinlich. Ein solches ZnFe_2O_4 , welches aus verschiedenen Kompartimenten mit unterschiedlichen Inversionsgraden und Spinzuständen besteht, ist, nach den vorliegenden Ergebnissen zu urteilen, kein guter Photokatalysator.

6.4. Ergebnisse für $M = \text{Mg}, \text{Mn} - \text{Cu}$

Um weitere mögliche Photokatalysatoren zu identifizieren, wurde die in Kapitel 6.1 erarbeitete Methode auf Spinell-Ferrite MFe_2O_4 mit $M = \text{Mg}, \text{Mn} - \text{Cu}$ angewendet. Um den Rechenaufwand zu reduzieren, wurden lediglich die stabilsten Konfigurationen aus Kapitel 4, Tabelle 4.4 betrachtet.

Erneut wurden hier die wie in Kapitel 4 beschriebenen optimierten Strukturen verwendet und *evGW*/BSE-Rechnungen durchgeführt. Falls für die Grundzustandswellenfunktion eine Hubbard-Korrektur benötigt wurde, so wurde analog zu Kapitel 6.1 ein exponentieller Fit genutzt, um das optische Spektrum auf $U = 0.0$ eV zu verschieben. Alle Extrapolationen können im Anhang A, Abbildungen A.5 (a) – (c) nachgeschlagen werden.

Die resultierenden optischen Spektren für MFe_2O_4 mit $M = \text{Mg}, \text{Mn} - \text{Cu}$ sind jeweils einzeln (Abbildung 6.12 (a) – (f)) sowie gemeinsam (Abbildung 6.12 (g)) dargestellt. Dabei sind in den Detailabbildungen die Intensitätsskalen verschieden, sodass für einen Vergleich der Intensitäten nur Abbildung 6.12 (g) herangezogen werden kann. Hier wurde zum Vergleich zusätzlich erneut das berechnete optische Spektrum von ZnFe_2O_4 eingetragen.

Das optische Spektrum von MgFe_2O_4 zeigt einen steilen Anstieg knapp über 2 eV und ein breites Maximum im Bereich von 2.5 – 4.5 eV. Die elektronische Bandlücke wurde durch DDSCH-Rechnungen zu 3.57 eV bestimmt (siehe Kapitel 4, Tabelle 4.4), genau wie bei ZnFe_2O_4 ist der excitonische Effekt bei MgFe_2O_4 sehr groß. Position und Form des Spektrums sind grundsätzlich vielversprechend für die mögliche Anwendung als Photokatalysator, die Intensität der Anregungen ist aber

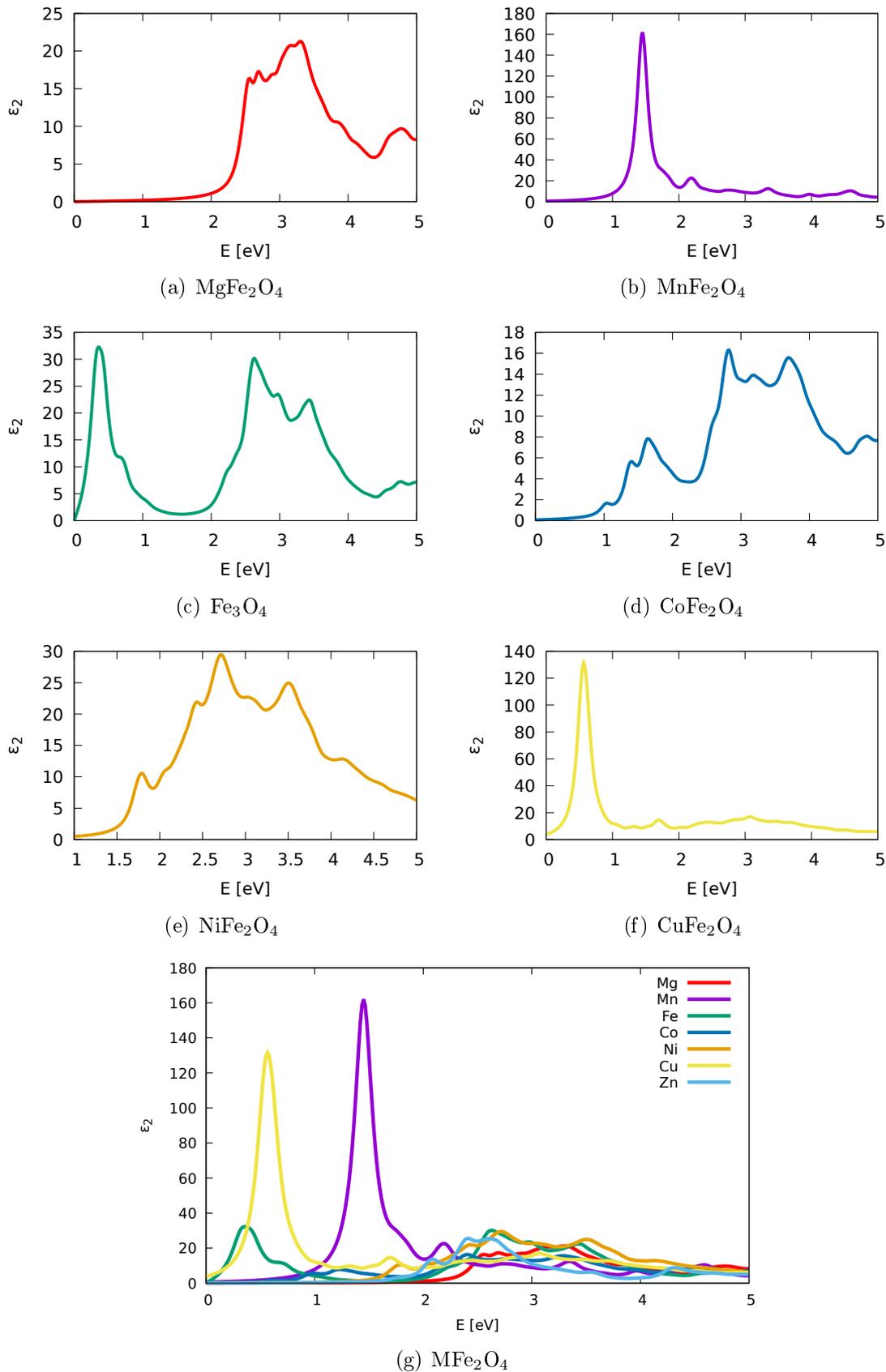


Abbildung 6.12.: PBE+U/ evGW/ BSE-optisches Spektrum von $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit $M = \text{Mg}, \text{Mn}-\text{Cu}$ in einzelnen Abbildungen sowie mit $M = \text{Mg}, \text{Mn}-\text{Zn}$ in einer gemeinsamen Abbildung. Wenn notwendig wurde das Spektrum durch exponentielle Regression auf $U_{\text{eff}} = 0$ eV verschoben.

vergleichsweise gering.

Das optische Spektrum von $MnFe_2O_4$ zeigt ein einzelnes sehr intensives Signal bei 1.5 eV mit steilem Anstieg. Die elektronische Bandlücke wurde in Kapitel 4 zu 1.07 eV bestimmt. Erwartungsgemäß müsste aufgrund des exzitonischen Effekts die optische Bandlücke aus einer *evGW*/BSE-Rechnung kleiner sein als die elektronische Bandlücke aus einer DDSCH-Rechnung. Eine mögliche Erklärung für ein umgekehrtes Verhalten wäre das Auftreten von energetisch niedrigeren optischen Anregungen mit einer Oszillatorenstärke von Null. Dies ist bei $MnFe_2O_4$ allerdings nicht der Fall.

Eine weitere mögliche Erklärung ist der exponentielle Fit, der notwendig war, um die Position der ersten Anregung auf der Energieskala des optischen Spektrums zu finden. Dieser Fit wird ungenauer, je größer die Hubbard-Korrektur ist, die verwendet werden muss. Um für $MnFe_2O_4$ einen nichtleitenden Zustand in der *evGW*-Rechnung zu generieren betrug die kleinstmögliche Hubbard-Korrektur 1.5 eV. Aufgrund der Größe dieses Korrekturterms kann angenommen werden, dass die tatsächliche optische Bandlücke näher an dem DDSCH-Ergebnis liegt.

$MnFe_2O_4$ ist daher aufgrund der Position des optischen Spektrums für eine Anwendung als Photokatalysator ungeeignet, die optische Bandlücke ist zu klein. Das Material bleibt aufgrund des steilen Anstiegs und der sehr hohen absoluten Intensität der ersten Anregung dennoch interessant für eine mögliche Dotierung.

Fe_3O_4 wurde durch die DDSCH-Rechnungen als leitende Verbindung klassifiziert, daher wurde zur Generierung der Grundzustandswellenfunktion für die *evGW*/BSE-Rechnung keine Hubbard-Korrektur verwendet. Auch das optische Spektrum von Fe_3O_4 zeigt eine steile Absorptionsbande bei knapp über 0 eV.

Interessant ist, dass die Absorption nach der ersten Anregung zunächst beinahe verschwindet und es dann eine weitere breite Bande mit einem Anstieg bei 2 eV gibt. Experimentell wurde Fe_3O_4 sowohl als Leiter,[94] als auch als Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.92 eV[95] klassifiziert. Dieser Widerspruch könnte also durch unterschiedlich angelegte Messbereiche oder verschiedene Interpretation der Spektren entstanden sein.

Als Photokatalysator für photoelektrochemische Wasserspaltung ist Fe_3O_4 laut des Spektrums in Abbildung 6.12 (c) durch die Abwesenheit einer Bandlücke unbrauchbar. Wegen des steilen Anstiegs und der vergleichsweise hohen Intensität der ersten Anregung wäre aber auch hier ein positiver Nutzen einer Fe-Dotierung möglich.

Das optische Spektrum von $CoFe_2O_4$ zeigt eine erste breite Bande im Bereich von 1.0 – 2.5 eV. In Übereinstimmung dazu wurde die elektronische Bandlücke mit DDSCH zu 1.28 eV berechnet (siehe Kapitel 4, Tabelle 4.4). $CoFe_2O_4$ sollte sich daher aufgrund seiner kleinen optischen Bandlücke und der geringen Absorption im

angestrebten Energiefenster nicht als Photokatalysator für photoelektrochemische Wasserspaltung eignen.

Die DDSCH-Rechnungen für NiFe_2O_4 haben eine elektronische Bandlücke von 2.27 eV ergeben (siehe Kapitel 4, Tabelle 4.4). Das optische Spektrum in Abbildung 6.12 (e) zeigt ein wenig intensives Maximum bei 1.7 eV. Dieser Unterschied ist durch exzitonische Effekte erklärbar. Insgesamt zeigt NiFe_2O_4 eine breite Absorptionsbande mit vielen kleinen Maxima im Bereich von 1.6 – 5 eV. Dabei ist der Anstieg zur maximalen Intensität bei 2.7 eV recht langsam. Aufgrund der energetischen Lage der Absorptionskante ist NiFe_2O_4 prinzipiell als Photokatalysator geeignet, die geringe Intensität der ersten Anregung und der insgesamt flache Anstieg sprechen jedoch gegen eine hohe Effizienz.

Die elektronische Bandlücke von CuFe_2O_4 wurde durch die DDSCH-Rechnungen mit 0.95 eV bereits als zu klein für photoelektrochemische Wasserspaltung vorhergesagt (siehe Kapitel 4, Tabelle 4.4). Dieser Eindruck bestätigt sich durch das optische Spektrum in Abbildung 6.12 (f). Es zeigt sich eine einzelne, sehr intensive Anregung bei 0.6 eV. Die Form des Spektrums erinnert stark an das optische Spektrum von MnFe_2O_4 , allerdings ist die Position zu deutlich kleineren Energien verschoben. Eine Eignung von CuFe_2O_4 als Photokatalysator ist dadurch ausgeschlossen, ein positiver Effekt auf die Intensität der Absorption durch Dotierung aber möglich.

Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Unsicherheit durch eine Hubbard-Korrektur von 1.6 eV recht hoch ist. Zudem wurde in der *evGW*-Rechnung kein Halbleiter-Zustand erreicht, denn in allen konvergierten Rechnungen besetzte pro Elementarzelle ein einzelnes Elektron aus einem Band unter dem HOCO ein Band, das über dem LUCO gelegen ist. Bereits bei den DDSCH-Rechnungen mit dem *CRYSTAL*-Programmpaket in Kapitel 4 war das unstete Konvergenzverhalten von CuFe_2O_4 negativ aufgefallen. Dass nun mit einer anderen Methode und einem anderen Programm bei der gleichen Verbindung erneut Schwierigkeiten entstehen, unterstreicht die Komplexität der elektronischen Struktur von CuFe_2O_4 . Die Ergebnisse für diese Verbindung müssen also immer mit Vorsicht interpretiert werden.

Tabelle 6.2 zeigt die Zusammensetzung der an der ersten Anregung von $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ beteiligten Kristallorbitale aus der *evGW*-Rechnung. Wie schon bei Tabelle 6.1 gilt auch hier, dass die Ergebnisse in hohem Maß von der Größe der Hubbard-Korrektur abhängig sind und daher nur als Orientierung dienen sollen.

Das HOCO von MgFe_2O_4 besteht zu ähnlichen Anteilen aus O-2*p*- und Fe-3*d*-Orbitalen, wobei ein Schwerpunkt auf p_x und p_y bzw. d_{xz} und d_{yz} liegt. Es sind ausschließlich Fe-Atome aus Tetraederpositionen beteiligt. Das LUCO hingegen wird von 3*d*-Orbitalen von Fe aus Oktaederpositionen dominiert, wobei insbesondere das

Tabelle 6.2.: Zusammensetzung des HOCO und LUCO von MFe_2O_4 mit $M = \text{Mg}, \text{Mn} - \text{Cu}$.

M	Zusammensetzung HOCO	Zusammensetzung LUCO
Mg	51% O-p (22% p_x, p_y , 7% p_z) 42% Fe^{tet}-d (18% d_{xz}, d_{yz} , 5% d_{xy})	87% Fe^{okt}-d (79% d_{xy} , 6% d_{z^2} , 1% d_{xz}, d_{yz}) 8% O-p (3% p_x, p_y , 1% p_z)
Mn	59% Mn-d (22% d_{xz}, d_{yz} , 15% d_{xy}) 40% O-p (15% p_x, p_y , 11% p_z)	94% Fe-d (30% d_{xz}, d_{yz} , 17% d_{xy} , 12% $d_{x^2-y^2}$, 6% d_{z^2})
Fe	93% Fe^{okt}-d (45% d_{xz}, d_{yz}) 7% O-p (3% p_x, p_y , 1% p_z)	90% Fe^{okt}-d (78% d_{xy} , 5% d_{xz}, d_{yz}) 7% O-p (3% p_x, p_y , 1% p_z)
Co	77% Co-d (39% d_{xz} , 35% d_{yz} , 3% $d_{x^2-y^2}$) 18% O-p (10% p_z , 4% p_x, p_y)	86% Fe^{okt}-d (82% d_{xy} , 3% d_{z^2} , 1% d_{yz}) 8% O-p (4% p_x , 3% p_y , 1% p_z)
Ni	66% Ni-d (32% d_{xz}, d_{yz}) 20% O-p (9% p_z , 6% p_x, p_y) 10% Fe^{tet}-d (5% d_{xz}, d_{yz})	82% Fe^{okt}-d (79% d_{xy} , 2% d_{z^2}) 9% O-p (4% p_x, p_y , 1% p_z)
Cu	43% Cu-d (43% $d_{x^2-y^2}$) 39% O-p (20% p_x, p_y) 8% Fe^{tet}-d (4% d_{xz}, d_{yz}) 7% Fe^{okt}-d (3% d_{xz}, d_{yz})	64% Cu-d (63% d_{z^2}) 19% O-p (10% p_z , 4% p_x, p_y) 10% Fe^{okt}-d (4% d_{xz}, d_{yz} , 1% d_{xy}, d_{z^2})

d_{xy} -Orbital eine Rolle spielt. Die Mg-Atome beteiligen sich aufgrund ihrer geschlossenen Schale erwartungsgemäß nicht an dem Übergang.

Das HOCO von MnFe_2O_4 ist ähnlich zusammengesetzt, wie das HOCO von MgFe_2O_4 . Auch hier beteiligen sich zu ähnlichen Anteilen O-2p-Orbitale sowie 3d-Orbitale der Atome in Tetraederposition, in diesem Fall Mn. Auch hier sind die p_x - und p_y - bzw. d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale am prominentesten vertreten. Das LUCO von MnFe_2O_4 wird stark von Fe-3d-Orbitalen dominiert. Am stärksten sind die d_{xz} - und

d_{yz} -Orbitale mit je 30% vertreten, aber auch die anderen d -Orbitale beteiligen sich zu nennenswerten Anteilen.

Fe_3O_4 wurde sowohl durch die DDSCH-Rechnungen in Kapitel 4, als auch durch die *evGW*/BSE-Ergebnisse aus diesem Kapitel als Leiter klassifiziert. Man kann also genau genommen nicht vom höchsten besetzten oder tiefsten unbesetzten Kristallorbital sprechen, da der Übergang fließend ist. Tatsächlich betrachtet man Kristallorbitale, welche sich in der Nähe des Fermi-Niveaus befinden.

Dies spiegelt sich auch in der Orbitalzusammensetzung wieder. Sowohl das Kristallorbital, aus dem ein Elektron angeregt wird, also das Äquivalent zum HOCO, als auch das Kristallorbital, das jenes Elektron empfängt, also das Äquivalent zum LUCO, sind bei Fe_3O_4 vorwiegend durch $3d$ -Orbitale von Fe-Atomen aus Oktaederpositionen konstruiert. Dabei erfolgt die Anregung aus den d_{xz} - bzw. d_{yz} -Orbitalen in das d_{xy} -Orbital. Wie in Abschnitt 6.3 bereits erwähnt, handelt es sich hier ausschließlich um interatomare Übergänge, da intraatomare Übergänge durch Eindeterminanten-Methoden nicht erfasst werden.

Bei $CoFe_2O_4$ erfolgt die Anregung vornehmlich aus Co- $3d$ -Orbitalen. Genau wie bei $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ und Fe_3O_4 sind das d_{xz} - und das d_{yz} -Orbital in besonderem Maße beteiligt. O- $2p$ -Orbitale spielen bei der Zusammensetzung des LUCO von $CoFe_2O_4$ eine untergeordnete Rolle. Genau wie bei den bereits diskutierten Verbindungen wird auch das LUCO von $CoFe_2O_4$ vornehmlich durch d_{xy} -Orbitale von Fe in Oktaederpositionen bestimmt.

Das HOCO von $NiFe_2O_4$ wird zu einem großen Teil durch Ni- $3d$ -Orbitale bestimmt. Wie auch bei anderen bisher genannten Verbindungen sind insbesondere das d_{xz} - und das d_{yz} -Orbital beteiligt. Weiterhin tragen alle drei O- $2p$ -Orbitale sowie in geringem Maß $3d$ -Orbitale von Fe in Tetraederpositionen zum HOCO der ersten Anregung bei. Das LUCO ist wieder stark von $3d$ -Orbitalen der Fe-Atome in Oktaederpositionen dominiert, wobei, wie auch zuvor, insbesondere das d_{xy} -Orbital eine Rolle spielt.

Die größten Anteile des $CuFe_2O_4$ -HOCO bilden das Cu- $d_{x^2-y^2}$ -Orbital sowie O- p_x - und $-p_y$ -Orbital, aber auch das d_{xz} - und d_{yz} -Orbital von Fe, sowohl in Tetraeder-, als auch in Oktaederposition, spielt eine Rolle. Die Anregung erfolgt zu großen Teilen in das Cu- d_{z^2} -Orbital, aber auch O und Fe in Oktaederposition sind am LUCO beteiligt.

Es zeigt sich, dass die erste Anregung bei Spinell-Verbindungen des Typs MFe_2O_4 in der Regel aus dem d_{xz} - und d_{yz} -Orbital von M sowie den O- $2p$ -Orbitalen erfolgt. $CuFe_2O_4$ bildet dabei eine Ausnahme, da hier vornehmlich aus dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital angeregt wird.

Das Elektron wird in der Regel zu großen Anteilen durch das d_{xy} -Orbital von Fe in Oktaederpositionen aufgenommen. Ausnahmen bilden hier $MnFe_2O_4$, wo das d_{xz} -

und d_{yz} -Orbital prominenter vertreten ist sowie CuFe_2O_4 , wo die Anregung vornehmlich in das $\text{Cu-}d_{z^2}$ -Orbital erfolgt.

Die Analyse der Orbitalzusammensetzung des ersten Übergangs zeigt zum einen erneut, dass CuFe_2O_4 einen Sonderfall der Spinell-Ferrite darstellt und eine besonders komplizierte elektronische Struktur aufweist. Zum anderen ist die erste Anregung nicht, wie z.B. in Titandioxid,[147] durch $\text{O-}2p$ -Orbitale dominiert, auch die $3d$ -Orbitale von M und Fe spielen hier eine bedeutende Rolle. Die gezeigten interatomaren Anregungen führen dennoch zu einer Bildung von Elektron-Loch-Paaren, welche zur Ladungsseparation genutzt werden können.

6.5. Ergebnisse für $M = \text{Sc} - \text{Cr}$

Auch für die noch wenig untersuchten Spinelle ScFe_2O_4 , TiFe_2O_4 , VFe_2O_4 und CrFe_2O_4 wurden nach dem oben beschriebenen Schema optische Spektren berechnet und in Abbildung 6.13 dargestellt. Die zugehörigen Regressionen können in Anhang A, Abbildungen A.5 (d) – (f) eingesehen werden.

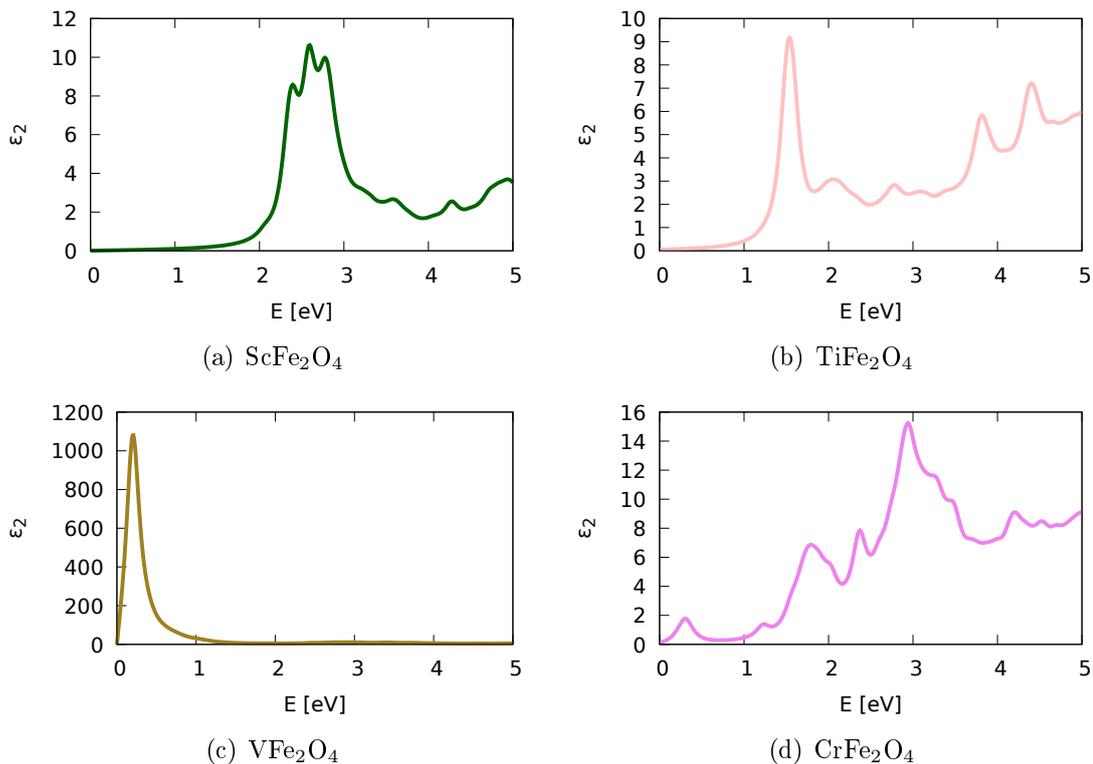


Abbildung 6.13.: PBE+U/evGW/BSE-optisches Spektrum von $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit $M = \text{Sc} - \text{Cr}$ in einzelnen Abbildungen. Wenn notwendig wurde das Spektrum durch exponentielle Regression auf $U_{\text{eff}} = 0$ eV parallelverschoben.

ScFe_2O_4 zeigt eine steile Absorptionsbande mit mehreren Maxima bei 2.1 eV. Die elektronische Bandlücke wurde zu 2.8 eV bestimmt (siehe Kapitel 4, Tabelle 4.5). Die Differenz von 0.7 eV kann durch starke exzitonische Effekte erklärt werden.

In Hinblick auf die Eignung als Photokatalysator für photoelektrochemische Wasserspaltung ist die Position der ersten Absorptionsbande von ScFe_2O_4 hervorragend gelegen. Allerdings ist die Gesamtintensität der Anregung vergleichsweise niedrig, was den Wirkungsgrad des potentiellen Katalysators beeinträchtigen würde.

Zudem war eine recht große Hubbard-Korrektur von 1.0 eV notwendig, um das optische Spektrum von ScFe_2O_4 zu erzeugen. Dies bringt eine zusätzliche Unsicherheit für die Interpretation des Spektrums. Dennoch zeigt sich ScFe_2O_4 als vielversprechender Kandidat und sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Das optische Spektrum von TiFe_2O_4 zeigt eine steile Absorptionsbande bei 1.22 eV. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit der elektronischen Bandlücke aus Kapitel 4, Tabelle 4.5 überein, welche durch DDSCH zu 3.18 eV bestimmt wurde. Exzitonische Effekte in der Größenordnung von 2 eV sind unwahrscheinlich, können aber einen Teil der Diskrepanz erklären.

Laut des optischen Spektrums in Abbildung 6.13 (b) ist die optische Bandlücke von TiFe_2O_4 zu klein, damit das Material für die photokatalytische Wasserspaltung geeignet sein könnte. Auch die Intensität der Absorption ist vergleichsweise gering. VFe_2O_4 wurde durch die DDSCH-Rechnungen in Kapitel 4 als Leiter klassifiziert. Dies kann mit einer steilen und sehr intensiven Absorptionsbande auch durch das optische Spektrum in Abbildung 6.13 (c) bestätigt werden. Dabei ist die Intensität außergewöhnlich hoch. Dies ist für einen leitenden Zustand allerdings auch nicht verwunderlich, da die Elektronen sich zwischen Valenz- und Leitungsband frei bewegen können. Als Elektrodenmaterial für photoelektrochemische Wasserspaltung ist VFe_2O_4 laut der vorliegenden Ergebnisse allerdings ungeeignet.

Zudem ist bereits bekannt, dass der GGA+U-Ansatz für Vanadium-Oxid (VO_2) einen falschen elektronischen Grundzustand vorhersagt.[148] Die Verwendung des in Kapitel 6.1 erarbeiteten Ansatzes ist also hier besonders kritisch.

Die elektronische Bandlücke von CrFe_2O_4 wurde in Kapitel 4 zu 2.25 eV bestimmt. Das optische Spektrum allerdings zeigt schon bei 0.24 eV eine wenig intensive Absorptionsbande. Erneut stimmen also DDSCH- und *evGW*/BSE-Ergebnisse nicht überein. Folgt man dem *evGW*/BSE-Ergebnis, so ist CrFe_2O_4 wegen der kleinen optischen Bandlücke und der geringen Intensität der Absorption kein geeigneter Photokatalysator für Photoelektrochemische Wasserspaltung.

Es ist auffällig, dass die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen für die elektronischen Bandlücken aus Kapitel 4 und den optischen Spektren für TiFe_2O_4 und CrFe_2O_4 schlecht ist. Dies ist ein Hinweis auf das Zugrundeliegen einer komplexen

elektronischen Struktur, die mit Eindeterminantenansätzen unzureichend beschrieben wird. Der Umstand, dass diese noch nicht vollständig verstanden ist, ist für den praktischen Einsatz als Photokatalysator hinderlich und würde zunächst weitere Untersuchungen voraussetzen.

Tabelle 6.3 zeigt, welche Kristallorbitale sich an den ersten optischen Übergängen von MFe_2O_4 mit $M = \text{Sc} - \text{Cr}$ beteiligen.

Tabelle 6.3.: Zusammensetzung des HOCO und LUCO von MFe_2O_4 mit $M = \text{Sc} - \text{Cr}$.

M	Zusammensetzung HOCO	Zusammensetzung LUCO
Sc	52% Fe^{II}-d (51% d_{z^2}) 31% O-p (16% p_z , 8% p_x, p_y) 14% Fe^{III}-d (4% d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} , 1% $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$)	83% Fe^{III}-d (78% d_{xy} , 4% d_{z^2}) 8% O-p (3% p_x, p_y , 2% p_z) 6% Fe^{II}-d (3% d_{z^2} , 1% d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})
Ti	96% Fe-d (40% d_{xz}, d_{yz} , 17% d_{xy})	88% Fe-d (30% d_{xy} , 27% d_{xz}, d_{yz}) 7% Ti-d (6% d_{z^2} , 1% d_{xy})
V	84% Fe^{II,tet}-d (81% d_{z^2} , 1% d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}) 10% V-d (6% d_{xy} , 2% d_{z^2} , 1% d_{xz}, d_{yz}) 4% O-p (3% p_z , 1% p_x, p_y)	64% Fe^{II,tet}-d (61% $d_{x^2-y^2}$, 2% d_{xz}, d_{yz}) 17% V-d (8% d_{xz}, d_{yz} , 2% $d_{x^2-y^2}$) 13% O-p (6% p_x, p_y , 1% p_z) 6% Fe^{III,okt}-d (6% $d_{x^2-y^2}$)
Cr	82% Fe^{II,tet}-d (69% d_{z^2} , 13% d_{xy}) 11% Cr-d (5% d_{xy}, d_{z^2}) 5% O-p (2% p_z , 1% p_x, p_y)	45% Fe^{II,tet}-d (25% d_{xy} , 21% d_{z^2}) 39% Cr-d (32% d_{z^2} , 3% d_{xz}, d_{yz} , 1% d_{xy}) 8% O-p (6% p_z , 1% p_x, p_y)

Das HOCO von ScFe_2O_4 wird zu großen Anteilen durch die d_{z^2} -Orbitale der Fe^{II} -Atome gebildet. Zudem spielen die O-2p-Orbitale sowie alle 3d-Orbitale der Fe^{III} -Atome eine Rolle. Das LUCO wird vornehmlich aus $\text{Fe}^{\text{III}}-d_{xy}$ -Orbitalen aufgebaut. Bei TiFe_2O_4 sind sowohl das HOCO als auch das LUCO vornehmlich durch die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale von Fe aufgebaut. Da es sich, wie bei ZnFe_2O_4 , um einen antiferromagnetischen Grundzustand handelt, erfolgt die Anregung im spin-up-Kanal aus anderen Atomen als im spin-down-Kanal. Im Unterschied zu ZnFe_2O_4

sind allerdings bei TiFe_2O_4 die Kristallorbitale von HOCO und LUCO jeweils auf denselben zwei Fe-Atomen lokalisiert. Trotz der großen elektronischen Bandlücke von 1.9 eV erinnern die Kristallorbitale der ersten Anregung von TiFe_2O_4 daher eher an einen Leiter.

Da VFe_2O_4 als Leiter klassifiziert wurde, ist die Bezeichnung des höchsten besetzten und tiefsten unbesetzten Kristallorbitals strenggenommen nicht korrekt. Gemeint sind, wie bei Fe_3O_4 , jenes Kristallorbital, aus dem, bzw. in welches angeregt wird. Ersteres ist vorwiegend durch d_{z^2} -Orbitale der Fe^{II} -Atome bestimmt. Die Anregung erfolgt zu einem großen Teil in $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale der Fe^{II} -Atome. Eine ähnliche Zusammensetzung der Orbitale in Valenz- und Leitungsband, so wie hier zu sehen, ist für leitende Verbindungen zu erwarten.

Auch das HOCO von CrFe_2O_4 wird vornehmlich durch die d_{z^2} -Orbitale der Fe^{II} -Atome bestimmt. Das LUCO hingegen ist zu etwa gleichen Teilen aus d_{xy} - und d_{z^2} -Orbitalen von Fe^{II} sowie dem d_{z^2} -Orbital von Cr aufgebaut.

Bei ScFe_2O_4 , VFe_2O_4 und CrFe_2O_4 liegen Fe^{II} und Fe^{III} nebeneinander vor. Auffällig ist, dass sich bei VFe_2O_4 und CrFe_2O_4 an den Übergängen nur die Fe^{II} -Atome maßgeblich beteiligen. Bei ScFe_2O_4 hingegen wird das LUCO überwiegend Orbitalen aus Fe^{III} -Atomen zugeschrieben. Es zeigt sich, dass die erste Anregung dieser drei Verbindungen vornehmlich aus dem d_{z^2} -Orbital von Fe^{II} erfolgt.

Im Vergleich zu den Spinell-Ferriten mit $M = \text{Mn} - \text{Zn}$ (siehe Tabelle 6.2) ist die Orbitalzusammensetzung der in Tabelle 6.3 aufgeführten Verbindungen mit $M = \text{Sc} - \text{Cr}$ deutlich inhomogener. Außer, dass die Fe- d -Orbitale eine übergeordnete Rolle spielen, können für die LUCOs keine allgemeinen Trends abgelesen werden. Die Zusammensetzung der Kristallorbitale, welche sich an der ersten Anregung beteiligen, zeigt erneut eine komplexe elektronische Struktur der Spinell-Ferrite mit $M = \text{Sc} - \text{Cr}$ an. Ohne weitere Untersuchungen und mit den verwendeten Methoden kann keine weitere Aussage über einen möglichen Einsatz dieser Verbindungen als Photokatalysator getroffen werden.

7. Fe-*d-d*-Anregungen in ZnFe₂O₄

Dass die ersten Anregungen des experimentellen Spektrums in den Abbildungen 6.2, 6.4, 6.6 und 6.10 von den *GW*/BSE-Rechnungen nicht abgebildet werden, kann mehrere Gründe haben. Eine mögliche Erklärung ist, dass es sich um Fe-*d-d*-Anregungen handelt. Den Wellenfunktionen aus DFT und *GW*-Ansatz liegt immer eine einzige Determinante zugrunde (vgl. Gleichung 2.6). Mit dieser Determinante geht auch eine bestimmte Besetzung der Spinorbitale einher. Diese Besetzung repräsentiert allerdings nur eine von vielen gleichwertigen Konfigurationen. Eine korrekte Darstellung des Systems kann nur über einen Multireferenz-Ansatz erfolgen (vgl. Kapitel 2.3.1). Das Multireferenz-Problem in ZnFe₂O₄ ist zwar begrenzt, da Zn^{II} eine volle *d*-Schale hat und Fe^{III} sich in einem stabilen *d*⁵-high-spin-Zustand befindet, *d-d*-Anregungen können aber mit einer einzigen Determinante nicht abgebildet werden.

Um zu untersuchen, ob die wenig intensiven Anregungen bei 1.0 und 1.5 eV im experimentellen UV-Vis-Spektrum von ZnFe₂O₄ aus Fe-*d-d*-Anregungen entstehen, wurden CASSCF/NEVPT2-Rechnungen für zwei verschieden große Eisen-Sauerstoff-Cluster mit dem ORCA-Programmpaket Version 4.0.0[149, 150] durchgeführt.

Zur Generierung der Cluster wurde die Struktur von ZnFe₂O₄ wie in Kapitel 4 relaxiert. Dabei wurde ein ferromagnetischer Spinzustand angesetzt, da dieser hochsymmetrisch ist, und die Struktur so nicht durch den Broken-Symmetry-Ansatz in DFT verzerrt wird. Die aus den optimierten Strukturen erhaltenen Atompositionen wurden dann zur Generierung der Cluster verwendet, die in Abbildung 7.1 dargestellt sind.

Der FeO₆⁹⁻-Cluster enthält die erste Koordinationssphäre des Eisens. Die Gesamtladung -9 resultiert durch Annahme der formalen Ladungen Fe³⁺ und O²⁻. Die geringe Größe des Clusters bietet sowohl Vor- als auch Nachteile. An den Fe-*d-d*-Anregungen sind nur fünf Elektronen beteiligt, daher bleibt die Zahl der möglichen Übergänge gering, und es können alle Anregungen berücksichtigt werden. Zudem können keine interatomaren charge-transfer-Übergänge stattfinden, die von einer CAS-Wellenfunktion unzureichend beschrieben werden können.

Nachteilig ist dabei, dass die antiferromagnetische Struktur des Festkörpers nicht abgebildet werden kann. Dies ist mit dem Fe₂O₁₀¹⁴⁻-Cluster möglich. Durch die Beteiligung von zehn Elektronen in zehn Orbitalen ist die Anzahl der Übergänge hier

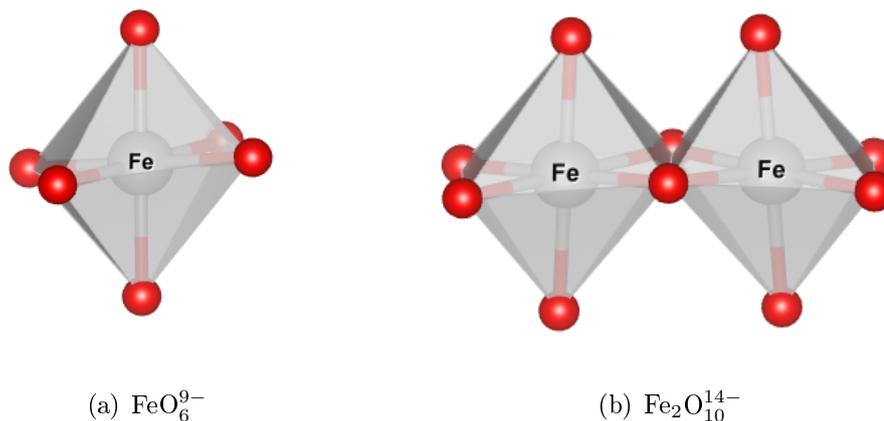


Abbildung 7.1.: Strukturen der untersuchten Cluster.

allerdings nicht mehr zu bewältigen, sodass eine Auswahl getroffen werden muss. Dies kann das Endergebnis beeinflussen. Zudem sind interatomare charge-transfer-Übergänge möglich. Der $\text{Fe}_2\text{O}_{10}^{14-}$ -Cluster hat die Form zweier kantenverknüpfter Oktaeder.

Um das Madelungpotential des Festkörpers abzubilden, kann die sog. embedded Cluster-Methode genutzt werden.[151] Dazu wird der Cluster in effektive Kernpotentiale (ECPs) und ein Punktladungsfeld eingebettet. Dafür wurden in der vorliegenden Arbeit zwölf ECPs und 7296 Punktladungen für FeO_6^{9-} und 17 ECPs und 7176 Punktladungen für FeO_{10}^{14-} verwendet. Die Positionen der ECPs und Punktladungen wurden aus der relaxierten Struktur von ZnFe_2O_4 generiert. Punktladungen, die auf einer äußeren Fläche, Kante oder Ecke des Punktladungsfeldes lagen wurden dabei entsprechend mit $1/2$, $1/4$, bzw. $1/8$ gewichtet.

Der Wert der Punktladungen muss auskonvergiert werden. Dies wurde realisiert, indem die Eingangs- und Ausgangsladung für Fe iterativ gemäß der Mulliken-Populationsanalyse verglichen wurde. Bei einem Unterschied von $\geq (0.0001 \text{ e})$ wurde die Eingangsladung angepasst. Die Ladungen für Zn und O wurden dann auf $q(\text{Zn}) = 2/3 \cdot q(\text{Fe})$ bzw. $q(\text{O}) = -q(\text{Zn}) = -2/3 \cdot q(\text{Fe})$ festgelegt. Abbildung A.6 im Anhang A zeigt den Regressionsverlauf für die Punktladung von Fe für beide Clustergrößen. Die höhere Gesamtladung des Clusters und das veränderte Verhältnis von Eisen zu Sauerstoff führt bei dem größeren $\text{Fe}_2\text{O}_{10}^{14-}$ -Cluster zu betragsmäßig kleineren Punktladungen als bei dem kleineren FeO_6^{9-} -Cluster.

Durch ihre Abweichung zu den formalen Ladungen von $+3$, $+2$ und -2 für Fe, Zn, bzw. O spiegeln die verwendeten Ladungen richtig wider, dass der Bindungszustand zwischen den Atomen des Festkörpers nicht vollständig ionisch ist, sondern kovalente Anteile hat. Allerdings kann dadurch die formale Ladung der Cluster von -9 bzw. -14 durch die umgebenden Punktladungen nicht vollständig ausgeglichen werden.

Um die elektronische Neutralität des Gesamtsystems wiederherzustellen, wurde die Punktladung für O leicht angepasst, sodass im Punktladungsfeld $q(\text{O}) \neq -q(\text{Zn})$ gilt. Die final verwendeten Punktladungen können Tabelle 7.1 entnommen werden.

Tabelle 7.1.: Finale Größe der Punktladungen für beide Cluster.

Cluster	Element	Punktladung [e]
FeO_6^{9-}	Fe	+2.4004
	Zn	+1.6003
	O	-1.5998
$\text{Fe}_2\text{O}_{10}^{14-}$	Fe	+2.1491
	Zn	+1.4327
	O	-1.4325

Für beide Cluster inklusive Punktladungseinbettung wurde zunächst eine B3LYP/TZVP-Wellenfunktion für den ferromagnetischen Grundzustand (Multiplizität 6 für FeO_6^{9-} und 11 für $\text{Fe}_2\text{O}_{10}^{14-}$) konvergiert. Anschließend wurden die Molekülorbitale eingelesen und ein CAS konvergiert, wobei die Fe-*d*-Orbitale in den aktiven Raum verschoben wurden. Für den FeO_6^{9-} -Cluster konnten hier direkt alle möglichen Multiplizitäten (6, 4, 2) und die Gesamtheit aller möglichen nichtäquivalenten Zustände (1, 24, 75), auch roots genannt, berücksichtigt werden.

Das Einstellen der antiferromagnetischen Kopplung für den $\text{Fe}_2\text{O}_{10}^{14-}$ -Cluster erfolgte in mehreren Schritten. Zunächst wurde der CAS für den ferromagnetischen Grundzustand (Multiplizität 11, root 1) konvergiert. Die aktiven Orbitale wurden anschließend mithilfe des Keywords `actorbs locorbs` lokalisiert.

Die lokalisierten Orbitale aus dem ferromagnetischen Grundzustand konnten nun verwendet werden, um den CAS in den antiferromagnetischen Grundzustand (Multiplizität 1, root 1) zu konvergieren. Dabei kann mithilfe des Keywords `actconstraints 1` sichergestellt werden, dass die Überlappung der aktiven Orbitale aus dem aktuellen Schritt mit den aktiven Orbitalen aus dem vorherigen Schritt maximal ist und dass der aktive Raum nicht verändert wird.

Die Wellenfunktion für den antiferromagnetischen Grundzustand konnte dann zur Generierung von CAS-Wellenfunktionen genutzt werden, bei denen verschiedene Multiplizitäten und mehrere roots involviert sind.

Die Berechnung aller möglichen Multiplizitäten (11, 9, 7, 5, 3, 1) und zugehöriger roots (1, 99, 1925, 12375, 29700, 19401) ist ein zu komplexes Problem, weshalb eine Auswahl getroffen werden musste. Dabei muss ausgetestet werden, ob die Beteiligung von Zuständen mit verschiedenen Multiplizitäten, oder die Anzahl der Zustände (roots) einen entscheidenden Einfluss auf die Anregungsenergien hat. Aus diesem Grund wurden folgende Kombinationen gewählt:

- Multiplizität 1; roots 10
- Multiplizitäten 1, 3; roots 10, 10
- Multiplizitäten 1, 3; roots 20, 20
- Multiplizitäten 1, 3, 5, 7, 9; roots 10, 10, 10, 10, 10

Für die Generierung der entsprechenden CAS-Wellenfunktion wurden die Molekülorbitale aus dem antiferromagnetischen Grundzustand eingelesen und keine weiteren Iterationen durchgeführt. Dieses Vorgehen begründet sich darin, dass bei der Einbeziehung verschiedener Zustände auch charge-transfer-Übergänge in die CAS-Wellenfunktion einfließen können. Da die Methode nicht geeignet ist, um charge-transfer zu beschreiben, würde eine Iteration der Wellenfunktion das Ergebnis verschlechtern.

Die entstandenen Wellenfunktionen für beide Cluster wurden im Anschluss für NEVPT2-Rechnungen herangezogen, um Anregungsenergien zu erhalten. Die Ergebnisse können Tabelle 7.2 entnommen werden.

Tabelle 7.2.: Mit CASSCF/NEVPT2 berechnete Anregungsenergien E_{trans}^{d-d} in Abhängigkeit der berücksichtigten Multiplizitäten und roots für beide Cluster.

Cluster	Multiplizitäten	roots	E_{trans}^{d-d} [eV]	Übergang
FeO ₆ ⁹⁻	6, 4, 2	1, 24, 75	2.48	6 → 4
Fe ₂ O ₁₀ ¹⁴⁻	1	10	4.98	1 → 1
	1, 3	10, 10	2.47	1 → 3
		20, 20	2.47	1 → 3
	1, 3, 5, 7, 9	10, 10, 10, 10, 10	2.48	1 → 3, 5, 7, 9

Der erste Fe-*d-d*-Übergang für den FeO₆⁹⁻-Cluster liegt bei 2.5 eV. Es handelt sich um einen Übergang aus dem ferromagnetischen Grundzustand in einen Zustand mit der Multiplizität 4, also ein Übergang mit einem einzelnen Spin-Flip.

Betrachtet man für den Fe₂O₁₀¹⁴⁻-Cluster nur Übergänge, bei denen die Multiplizität nicht verändert wird, liegt die erste Fe-*d-d*-Anregung bei 5.0 eV. Unter Einbeziehung der Multiplizität 3 wird ein Übergang bei 2.5 eV berechnet. Wie beim FeO₆⁹⁻-Cluster handelt es sich bei diesem Übergang um einen einzelnen Spin-Flip. Das Einbeziehen von mehr roots oder mehr Multiplizitäten verändert das Ergebnis nicht weiter.

Der energetisch niedrigste Fe-*d-d*-Übergang ist also bei beiden Clustern identisch, die Umkehr eines Spins, eventuell verknüpft mit einer Spin-Paarung in einem Raum-

orbital. Dass die Anregungsenergie unabhängig von der Clustergröße ist, zeigt, dass die magnetische Kopplung in ZnFe_2O_4 die Fe-*d-d*-Anregungen nicht beeinflusst. Durch die in Tabelle 7.2 gelisteten Ergebnisse lassen sich die Anregungen bei 1.0 und 1.5 eV im experimentellen UV-Vis-Spektrum nicht erklären. Das Ausschließen von Fe-*d-d*-Anregungen verstärkt so den Verdacht, dass die Signale durch Sauerstofffehlstellen erzeugt werden. Der Einfluss von Sauerstofffehlstellen auf ZnFe_2O_4 wird im nachfolgenden Kapitel 8 untersucht.

8. Sauerstoffdefekte in ZnFe_2O_4

Experimente von Sultan *et al.*[115] zeigen eine starke Abhängigkeit der Bandlücke von ZnFe_2O_4 vom Sauerstoffpartialdruck. Diese Beobachtung legt nahe, dass die Anregungen bei 1.0 und 1.5 eV im experimentellen UV-Vis-Spektrum in Abbildung 6.6 durch Sauerstofffehlstellen hervorgerufen werden können.

Um den Einfluss von Sauerstoffdefekten auf die Bandlücke von ZnFe_2O_4 zu untersuchen und obenstehende Hypothese zu testen, wurden Modelle für Sauerstoffdefektives ZnFe_2O_4 erstellt. Dabei wurde Konfiguration A-afm1 als Startpunkt gewählt, obwohl laut den Ergebnissen in Kapitel 4 die Konfiguration A-fm1 am stabilsten ist, da ZnFe_2O_4 in der Literatur als Antiferromagnet beschrieben wird.[14, 97] Die so entstandenen Modelle wurden auf ihre elektronischen und optischen Eigenschaften untersucht.

8.1. Einfluss von Sauerstoffdefekten auf die elektronischen Eigenschaften

Für die Generierung eines Sauerstoff-defektiven Modells wurde ein O-Atom aus der konventionellen Einheitszelle entfernt, was zu einer Defektkonzentration von 3.125 % führt. Im Folgenden wird dieser Wert auf 3 % gerundet. Um die variationelle Freiheit der Wellenfunktion in der Defektregion zu erhöhen wurden lediglich Kernladung und Elektronenladungen entfernt, die Basisfunktionen wurden an der Atomposition belassen.

Die konventionelle Zelle von ZnFe_2O_4 Konfiguration A-afm1 hat durch die antiferromagnetische Elektronenkonfiguration 12 nicht-symmetrieäquivalente O-Atome. Auf die oben beschriebene Weise wurden daher 12 verschiedene Defektmodelle erstellt, bei denen jeweils eines dieser O-Atome entfernt wurde.

Die Atompositionen der Defektmodelle wurde analog zu den Strukturen in Kapitel 4 relaxiert. Nach der Relaxation wurden Einzelpunktrechnungen mit dem optimalen Fock-Austausch, der für stöchiometrisches ZnFe_2O_4 Konfiguration A-afm1 erhalten wurde, durchgeführt. Dafür wurden rev2-pob-TZVP Basissätze[122] verwendet.

Der Bereich der erhaltenen Bandlücken im Vergleich zu der Bandlücke von reinem

ZnFe₂O₄ kann Tabelle 8.1 entnommen werden. Bei den meisten Modellen sind die spin-up und spin-down Bandlücke nicht mehr gleich, da das Einbringen des Defekts die Symmetrie des Systems zerstört. Die Daten aus Tabelle 8.1 zeigen eine deutli-

Tabelle 8.1.: Elektronische Bandlücke von antiferromagnetischem ZnFe₂O₄ mit einer Sauerstofffehlstellenkonzentration von 3 % im Vergleich zu reinem ZnFe₂O₄ Konfiguration A-afm1, berechnet mit einem DDSCH-Ansatz.

Modell	$E_g^{\text{spin-up}}$ [eV]	$E_g^{\text{spin-down}}$ [eV]
stöchiometrisch	2.89	2.89
defektiv	1.53–1.79	1.53 – 1.80

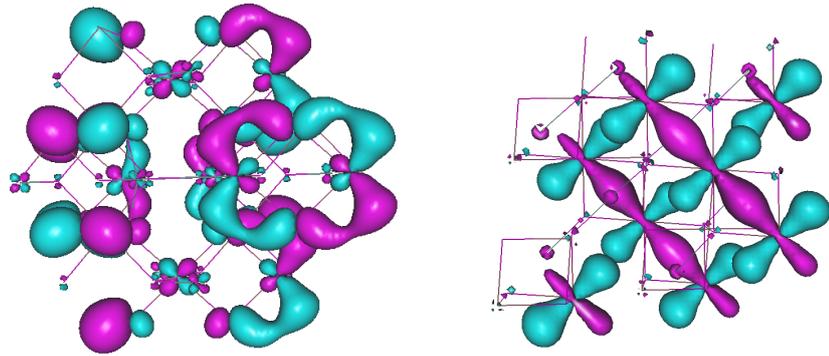
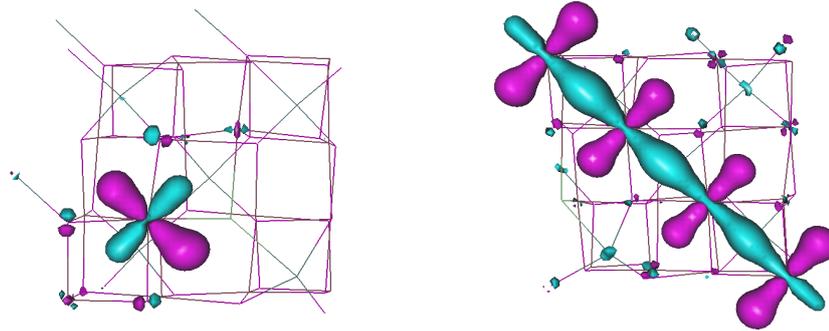
che Verkleinerung der Bandlücke durch das Auftreten von Sauerstofffehlstellen. Dies bestätigt zum einen die Beobachtungen von Sultan *et al.* aus Referenz 115, zum anderen ist es eine weitere mögliche Erklärung für die breit gefächerten experimentellen Ergebnisse für die optische Bandlücke von ZnFe₂O₄ (vgl. Tabelle 4.2).

Um zusätzlich die Beschaffenheit des elektronischen Übergangs von ZnFe₂O₄ mit und ohne Sauerstoffdefekt zu vergleichen, wurden jeweils das HOCO und das LUCO untersucht. Abbildung 8.1 zeigt das spin-up HOCO und LUCO von stöchiometrischem sowie defektivem ZnFe₂O₄.

Das HOCO von defektfreiem ZnFe₂O₄ setzt sich hauptsächlich aus O-2*p*-Orbitalen des zusammen. Die unregelmäßige Form der Orbitale zeigt, dass eine Hybridisierung mit Fe-3*d*-Orbitalen stattfindet. Die Stärke der vorhergesagten Hybridisierung ist maßgeblich von der gewählten Methode abhängig. In Kapitel 6 wurde durch die Auswertung einer PBE+U($U_{\text{eff}} = 0.1$ eV) Wellenfunktion noch eine deutlich größere Beteiligung von Fe-3*d*-Orbitalen am HOCO von ZnFe₂O₄ vorhergesagt. Das LUCO von perfektem ZnFe₂O₄ in Abbildung 8.1 (b) zeigt Fe-3*d*-Orbitale, was in Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus Kapitel 6 ist.

Die Abbildungen 8.1 (c) und (d) zeigen, welchen Effekt eine Sauerstoffdefektkonzentration von 3 % auf HOCO und LUCO von ZnFe₂O₄ haben. Das HOCO von defektivem ZnFe₂O₄ besteht aus nur einem Fe-3*d*-Orbital in der Nähe der Fehlstelle. Das gezeigte Fe-Atom wurde also von Fe^{III} zu Fe^{II} reduziert und das HOCO kann als Rekombinationszentrum wirken. Ein ähnlicher Effekt konnte bereits für TiO₂ mit Sauerstoffdefekten beobachtet werden.[152]

Das LUCO von defektivem ZnFe₂O₄ besteht aus Strängen von *d*-Orbitalen der Fe-Atome, wodurch die Leitfähigkeit in diese Richtung erhöht werden könnte.

(a) HOCO stöchiometrisches ZnFe_2O_4 (b) LUCO stöchiometrisches ZnFe_2O_4 (c) HOCO defektives ZnFe_2O_4 (d) LUCO defektives ZnFe_2O_4 Abbildung 8.1.: HOCO und LUCO von ZnFe_2O_4 , mit und ohne Sauerstoffdefekte. Berechnet auf DDSCH/TZVP-Level.

8.2. Einfluss von Sauerstoffdefekten auf die optischen Eigenschaften

Um den Einfluss von Sauerstoffdefekten auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen und zu klären, ob die wenig intensiven Signale bei 1.0 und 1.5 eV im experimentellen UV-Vis-Spektrum von ZnFe_2O_4 durch Sauerstoffdefekte hervorgerufen werden, wurde mit der stabilsten Defektstruktur aus Kapitel 8.1 analog zu Kapitel 6 ein optisches Spektrum berechnet.

Das Erzeugen einer Bandlücke in der *evGW*-Rechnung erforderte die Verwendung eines recht großen Hubbard-Parameters von 1.6 eV. Die entsprechende Regression kann Abbildung A.7 in Anhang A entnommen werden. Insgesamt war die SCF-Konvergenz der durchgeführten Rechnungen mäßig und das Konvergenzkriterium musste auf $10^{-4} E_h$ herabgesetzt werden.

Abbildung 8.2 zeigt das optische Spektrum von ZnFe_2O_4 A-afm1 mit 3 % Sauerstoffdefekten und das experimentelle Vergleichsspektrum. Dabei sind die Intensitäten des stärksten Signals aus dem experimentellen und theoretischen Spektrum nicht ver-

gleichbar und daher aufeinander angepasst.

Das berechnete Spektrum mit Sauerstoffdefekt ist deutlich weniger intensiv als ohne Sauerstoffdefekt (vgl. Kapitel 6, Abbildung 6.6). Dabei muss berücksichtigt werden, dass für die Berechnung des optischen Spektrums mit Sauerstoffdefekt ein deutlich größerer Hubbard-Parameter notwendig war, was sich auf die Intensität des Spektrums auswirken kann.

Das optische Spektrum von ZnFe_2O_4 mit 3 % Sauerstoffdefekten zeigt deutliche Signale im Bereich von 1.2 – 1.7 eV. Dabei stimmt die relative Intensität dieser Signale im Vergleich zu dem intensivsten Signal bei 2 eV mit der relativen Intensität der Signale bei 1.0 und 1.5 eV zu dem Hauptsignal im experimentellen Spektrum überein.

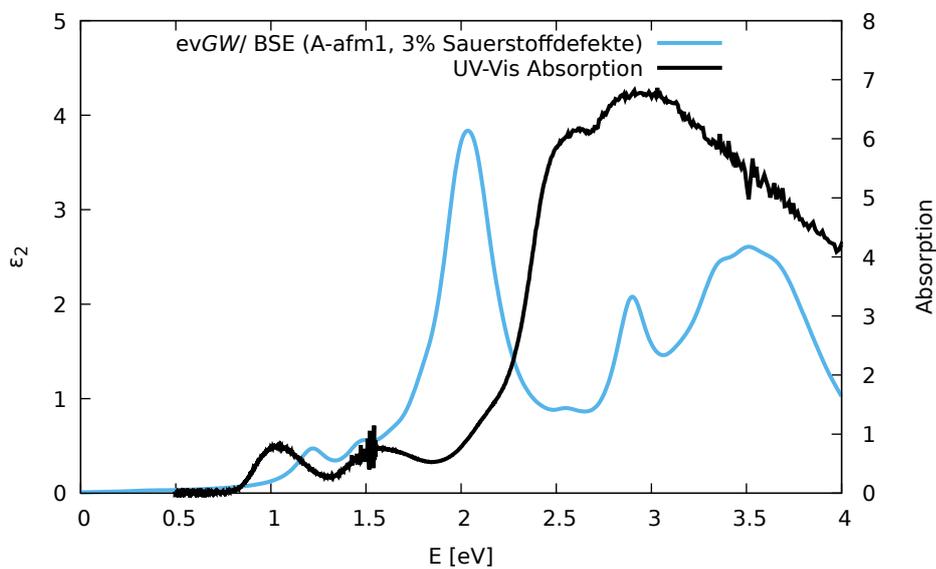


Abbildung 8.2.: evGW/ BSE-optisches Spektrum von ZnFe_2O_4 Konfiguration A-afm1 mit 3% Sauerstoffdefekten im Vergleich zu einem experimentellen UV-Vis-Spektrum.

Um auszuschließen, dass die Ergebnisse aus Abbildung 8.2 durch die Instabilität des SCF-Verfahrens und das Verwenden eines großen Hubbard-Parameters von 1.6 eV verfälscht werden, wurde zusätzlich ein optisches Spektrum für ZnFe_2O_4 B-fim4 berechnet.

Dazu wurde zunächst eine Geometrieoptimierung gemäß Kapitel 8.1 durchgeführt. Die Untersuchung von ZnFe_2O_4 A-afm1 mit Sauerstoffdefekten hat gezeigt, dass es auf die Stabilität nur einen unerheblichen Einfluss hat, welches O-Atom aus der CUC entfernt wird. Für die Generierung der defektiven Zelle von ZnFe_2O_4 B-fim4 wurde daher auf eine zeitaufwendige Geometrieoptimierung jeder möglichen Defektstruktur verzichtet und jenes O-Atom entfernt, welches bei Konfiguration A-afm1 zu der stabilsten Struktur geführt hat (Nummer 25).

Wie auch bereits für defektfreies ZnFe_2O_4 B-fm4 wurde bei der Berechnung des optischen Spektrums derselben Konfiguration mit 3 % Sauerstoffdefekten kein Hubbard-Potential für die Grundzustandswellenfunktion benötigt. Dadurch wird eine Abhängigkeit der Form des Spektrums vom Hubbard-Parameter ausgeschlossen. Auch konnte für Konfiguration B-fm4 mit 3 % Sauerstoffdefekten eine deutlich stabilere SCF-Konvergenz erzielt werden als für die entsprechende Defektstruktur aus Konfiguration A-afm1.

Abbildung 8.3 zeigt das evGW/ BSE-optische Spektrum von ZnFe_2O_4 B-fm4 mit 3% Sauerstoffdefekten. Die Abbildung zeigt erneut zum Vergleich das experimentelle UV-Vis-Spektrum. Der Vergleich der beiden Spektren zielt hier nur qualitativ auf die relativen Intensitäten der Signale ab. Ein direkter Vergleich ist aufgrund der unterschiedlichen Inversionsgrade von etwa 7% im Experiment und 100% in der Theorie nicht möglich.

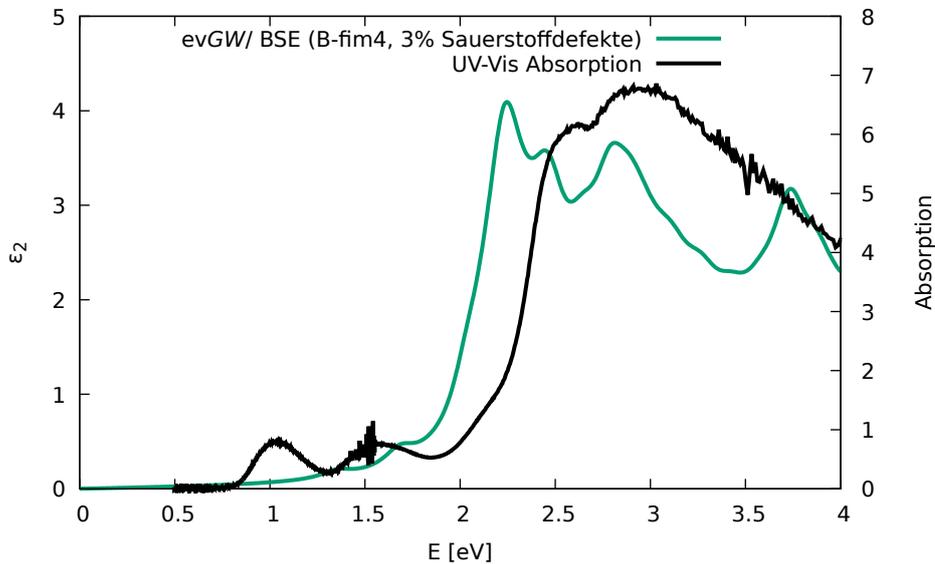


Abbildung 8.3.: evGW/ BSE-optisches Spektrum von ZnFe_2O_4 Konfiguration B-fm4 mit 3 % Sauerstoffdefekten im Vergleich zu einem experimentellen UV-Vis-Spektrum.

Das berechnete Spektrum aus Abbildung 8.3 zeigt ebenfalls wenig intensive Signale im Bereich von 1.2 – 1.7 eV. Wie schon in dem optischen Spektrum für Konfiguration A-afm1 mit Sauerstoffdefekten stimmen auch hier die relativen Intensitäten dieser Signale im Vergleich zum Hauptsignal mit dem Experiment überein.

Auch aktuelle experimentelle Ergebnisse von von Zviagin *et al.*[153] zeigen, dass Signale im niedrigen Energiebereich im optischen Spektrum von ZnFe_2O_4 auftauchen, wenn bei der Synthese ein niedriger Sauerstoffpartialdruck herrscht, wodurch vermehrt Sauerstofffehlstellen ausgebildet werden.

Laut der vorliegenden Ergebnisse ist es also wahrscheinlich, dass die bisher un-

erklärten Signale bei 1.0 und 1.5 eV im experimentellen UV-Vis-Spektrum durch Sauerstoffdefekte hervorgerufen werden.

Eine Kontamination des Katalysators ZnFe_2O_4 mit Sauerstoffdefekten verändert nicht nur die Natur des Übergangs, wie in Kapitel 8.1 demonstriert, sondern beeinflusst auch das optische Absorptionsspektrum und wird sich daher negativ auf die photokatalytische Effizienz auswirken.

9. Mischverbindungen

In den vorigen Kapiteln wurden die elektronischen und optischen Eigenschaften ternärer Spinell-Ferrite MFe_2O_4 untersucht. Abhängig vom zweiwertigen (Übergangs-)Metall M wurden beachtliche Unterschiede in den elektronischen und optischen Bandlücken sowie den optischen Anregungsspektren beobachtet.

Im Folgenden soll die chemische Variabilität der Ferrite ausgenutzt werden, um quaternäre Verbindungen $M^1M^2Fe_4O_8$ auf ihre Eignung als Photokatalysator zu testen. Wie zuvor erörtert, zeigen die Ausgangsverbindungen $M^1Fe_2O_4$ und $M^2Fe_2O_4$ unterschiedliche Präferenzen für eine normale oder inverse Kationenverteilung. Welche Kationenverteilung für eine quaternäre Verbindung am günstigsten ist, gilt es zunächst herauszufinden.

Tabelle 9.1 zeigt die Konfigurationen, die für die Misch-Spinelle $M^1M^2Fe_4O_8$ angesetzt wurden. Sie sind mit den Buchstaben a – c bezeichnet. Dabei entspricht Konfiguration a einer normalen Kationenverteilung, b und c entsprechen 50 % Inversion und Konfiguration d entspricht einer inversen Kationenverteilung.

Tabelle 9.1.: Untersuchte Kationenverteilungen für die Misch-Spinelle $M^1M^2Fe_4O_8$.

Konfiguration	tet		okt			
	a	M^1	M^2	Fe	Fe	Fe
b	Fe	M^2	M^1	Fe	Fe	Fe
c	M^1	Fe	M^2	Fe	Fe	Fe
d	Fe	Fe	M^1	M^2	Fe	Fe

Aus den Ergebnissen in Kapitel 4 geht hervor, dass in der Regel eine magnetische Kopplung der ungepaarten Elektronen von Atomen in Tetraederposition mit jenen von Atomen in Oktaederposition vorliegt (Konfiguration A-fim1, B-fim1 und H-fim1). Daher wurde diese magnetische Kopplung für alle Konfigurationen a – d vorausgesetzt. Die einzige Ausnahme bildet $MgZnFe_4O_8$, da sich hier weder Mg^{II} noch Zn^{II} aufgrund ihrer geschlossenenschaligen Natur an der Kopplung beteiligten. In diesem Fall wurde, entsprechend der Ergebnisse aus Kapitel 4, für Konfiguration a eine antiferromagnetische Kopplung angenommen.

In den folgenden Kapiteln werden die erzeugten Mischverbindungen auf ihre Stabilität sowie ihre elektronischen und optischen Eigenschaften untersucht.

9.1. Elektronische Eigenschaften von $M^1M^2Fe_4O_8$

Die Berechnung der elektronischen Eigenschaften von $M^1M^2Fe_4O_8$ erfolgt analog zu Kapitel 4. Mithilfe des **CRYSTAL17**-Programmpakets wurden zunächst die Kristallstrukturen in den verschiedenen Konfigurationen a – d optimiert. Dazu wurden ECP*-Basissätze und das PW1PW-Funktional verwendet.

Für die stabilsten Konfigurationen wurden anschließend DDSCH-Rechnungen auf Basis des PWGGA-Funktionals und unter Verwendung der rev2-pob-TZVP-Basissätze durchgeführt. Die elektronische Bandlücke für die stabilsten Konfigurationen können Tabelle 9.2 entnommen werden. Die energetische Reihenfolge aller betrachteten Verbindungen findet sich in Tabelle B.6 im Anhang B.

Tabelle 9.2.: Stabilste Konfiguration und elektronische Bandlücke von $M^1M^2Fe_4O_8$ mit $M^1 = \text{Mg, Mn} - \text{Cu}$ und $M^2 = \text{Mn} - \text{Zn}$.

M^1	M^2	Konfig.	E_g^{elek} [eV]
Mg	Mn	b	2.17
Mg	Fe	d	0.00
Mg	Co	d	1.94
Mg	Ni	d	2.83
Mg	Cu	d	1.65
Mg	Zn	b	3.22
Mn	Fe	d	0.00
Mn	Co	a	1.76
Mn	Ni	c	1.96
Mn	Cu	d	1.44
Mn	Zn	a	2.01
Fe	Co	b	0.00
Fe	Ni	d	0.00
Fe	Zn	d	0.00
Co	Ni	d	1.58
Co	Cu	d	1.24
Co	Zn	a	2.57
Ni	Cu	d	1.31
Ni	Zn	b	2.92
Cu	Zn	d	1.81

Für die meisten Mischverbindungen gilt, dass die Kationenverteilung den Präferen-

zen der zugrundeliegenden ternären Spinell-Ferrite entspricht. Liegt $M^1Fe_2O_4$ bevorzugt als normaler Spinell und $M^2Fe_2O_4$ als inverser Spinell vor, so besetzt in $M^1M^2Fe_4O_8$ oft M^1 eine Tetraederposition und M^2 eine Oktaederposition. Dies trifft auf 13 der 20 getesteten Mischverbindungen zu. Ausnahmen von dieser Regel bilden insbesondere Verbindungen mit der Beteiligung von Mn^{II} , Fe^{II} und Zn^{II} : $MnFeFe_4O_8$, $MnCoFe_4O_8$, $MnCuFe_4O_8$, $FeCoFe_4O_8$, $FeZnFe_4O_8$, $CoZnFe_4O_8$ und $CuZnFe_4O_8$.

Bei einem Blick auf die elektronischen Bandlücken in Tabelle 9.2 fällt zunächst auf, dass ausnahmslos alle Verbindungen mit Beteiligung von Fe^{II} als Leiter klassifiziert werden. Da diese Beobachtung unabhängig von M^2 ist, scheint ein Vorliegen von Fe^{II} neben Fe^{III} für die leitenden Eigenschaften verantwortlich zu sein. Die Kombination von Fe^{II} und Cu^{II} hat zu keiner stabilen Verbindung geführt und ist daher in Tabelle 9.2 nicht aufgeführt.

Abgesehen von dem Leiter $MgFeFe_4O_8$ liegen die elektronischen Bandlücken von Misch-Spinellen, die Mg^{II} beinhalten, zwischen 1.65 und 3.22 eV. Hier haben wir also sowohl Verbindungen, deren Eignung als Photokatalysator bereits durch ihre große elektronische Bandlücke unwahrscheinlich ist, als auch Verbindungen, deren elektronische Bandlücke einen passenden Wert für PEC-Anwendungen hat. Zu Letzteren zählen $MgMnFe_4O_8$ und $MgCoFe_4O_8$. Die elektronische Bandlücke von $MgCuFe_4O_8$ ist mit 1.65 eV hingegen für die angestrebte Anwendung zu klein.

Eine Beteiligung von Mn^{II} in Misch-Spinellen der Form $M^1M^2Fe_4O_8$ führt, wieder abgesehen von $MnFeFe_4O_8$, zu Verbindungen mit Bandlücken im Bereich von 1.44 bis 2.17 eV. Während die Kombination mit Co^{II} und Cu^{II} zu kleine elektronische Bandlücken hervorbringt, ist eine Kombination mit den anderen zweiwertigen Übergangsmetallen Mg^{II} , Ni^{II} und Zn^{II} vielversprechend. Insbesondere aufgrund der hohen Intensität der ersten Anregung von $MnFe_2O_4$, die möglicherweise die Intensität der ersten Anregung der Mischverbindung positiv beeinflussen kann, ist ein erfolgreiches Katalysatordesign hier denkbar.

Die Verwendung von Co^{II} und Cu^{II} führt laut den Ergebnissen in Tabelle 9.2 häufig zu Mischverbindungen mit zu kleinen elektronischen Bandlücken für eine Anwendung in PEC-Systemen. Die einzige Ausnahme davon ist $MgCoFe_4O_8$ mit einer elektronischen Bandlücke von 1.94 eV.

Bei einer Beteiligung von Ni^{II} lässt sich kein eindeutiger Trend für die elektronische Bandlücke ableiten. Vielmehr sind die Eigenschaften der Mischverbindungen von dem zweiten zweiwertigen Übergangsmetall bestimmt. So ist die elektronische Bandlücke von $MgNiFe_4O_8$ mit 2.83 eV recht groß, die Kombination mit Mn^{II} führt zu einer für die geplante Anwendung passenden elektronischen Bandlücke von 1.96 eV, die elektronischen Bandlücken von $CoNiFe_4O_8$ und $CuFe_4O_8$ sind mit 1.58 bzw. 1.31 eV sehr klein. Die Kombination mit Zn^{II} wiederum führt zu einer großen elek-

tronischen Bandlücke von 2.92 eV.

Große elektronische Bandlücken sind für Mischverbindungen mit Zn^{II} oft zu beobachten. Sie bewegen sich, wieder mit Ausnahme von $FeZnFe_4O_8$, im Bereich von 2.01 bis 3.22 eV und sind damit meist zu groß, um eine erfolgreiche Anwendung für PEC-Systeme zu ermöglichen.

Die Analyse der Ergebnisse für die elektronische Bandlücke von Mischverbindungen der Art $M^1M^2Fe_4O_8$ in Kombination mit den optischen Spektren für die reinen Spinell-Ferrite in Kapitel 6 ergibt, dass insbesondere eine Kombination mit Mn^{II} vielversprechend ist. Aus diesem Grund wird im nächsten Kapitel ein besonderer Fokus auf die optischen Spektren dieser Mischverbindungen gelegt.

9.2. Optische Eigenschaften von $M^1M^2Fe_4O_8$

Wie vielversprechend eine Mischung von unterschiedlichen zweiwertigen Übergangsmetallen in Spinell-Ferriten für die Anwendung in PEC-Systemen ist, soll weitergehend anhand der Analyse optischer Spektren beurteilt werden.

Erneut wurden hier die wie in Kapitel 4 beschriebenen optimierten Strukturen verwendet und *evGW*/BSE-Rechnungen durchgeführt. Falls für die Grundzustandswellenfunktion eine Hubbard-Korrektur benötigt wurde, so wurde analog zu Kapitel 6.1 ein exponentieller Fit genutzt, um das optische Spektrum auf $U_{\text{eff}} = 0.0$ eV zu verschieben. Alle Extrapolationen können im Anhang A, Abbildung A.9 nachgeschlagen werden.

Die Ergebnisse aus Kapitel 9.1 haben gezeigt, dass insbesondere Verbindungen mit der Beteiligung von Mn^{II} aussichtsreich sind. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit ein besonderer Fokus auf diese Mischverbindungen gelegt werden.

Die optischen Spektren der Verbindungen des Typs $MnM^2Fe_4O_8$ mit $M^2 = Mg, Fe - Zn$ sind, gemeinsam mit den optischen Spektren für $MnFe_2O_4$ und $M^2Fe_2O_4$, in Abbildung 9.1 dargestellt. Entsprechende Abbildungen für alle anderen Mischverbindungen aus Tabelle 9.2 können in Anhang A, Abbildungen A.10 und A.11 nachgeschlagen werden.

Die optische Bandlücke von $MgMnFe_4O_8$ ist mit 2.0 eV hervorragend für PEC-Anwendungen geeignet. Die Mischung von Mn^{II} und $MgFe_2O_4$ führt zu einem optischen Spektrum, das sehr dem Spektrum von $MgFe_2O_4$ ähnelt. Die hohe Intensität der ersten Anregung von $MnFe_2O_4$ hat keinen positiven Einfluss auf die Intensität der ersten Anregung des Spektrums der Mischverbindung.

Wie in Kapitel 9.1 bereits angesprochen wurde, kann das Vorliegen von Fe^{II} und Fe^{III} nebeneinander zu leitenden Verbindungen führen, was auch für $MnFeFe_4O_8$ zutrifft. Abbildung 9.1 (b) zeigt, dass die Intensität der ersten Anregung der Mischverbin-

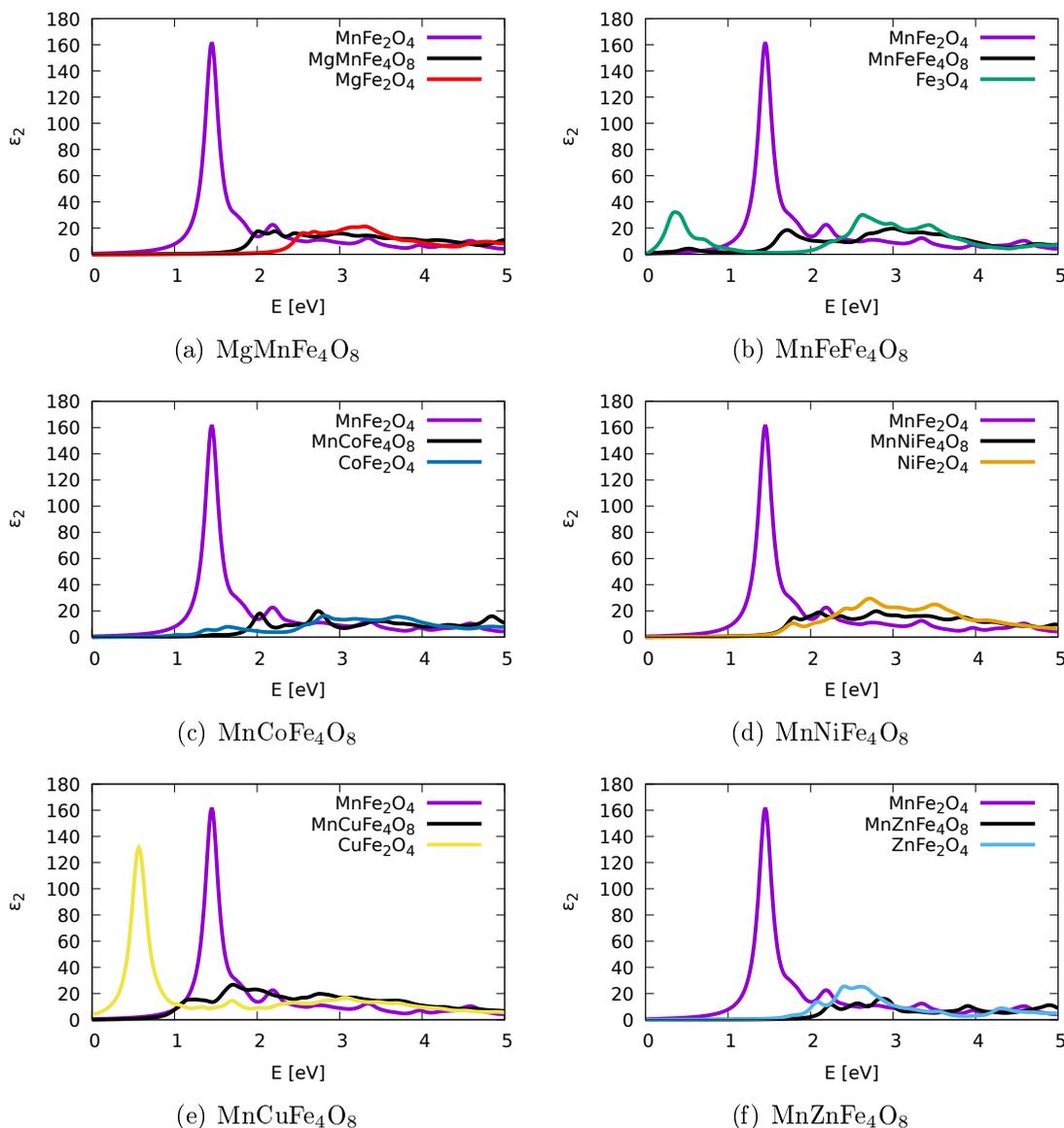


Abbildung 9.1.: Optische Spektren der Mischverbindungen des Typs $\text{MnM}^2\text{Fe}_4\text{O}_8$ mit $\text{M}^2 = \text{Mg}, \text{Fe} - \text{Zn}$ gemeinsam mit den optischen Spektren für MnFe_2O_4 und $\text{M}^2\text{Fe}_2\text{O}_4$. Alle Rechnungen mit PBE+U/ evGW/ BSE, wenn nötig wurde eine exponentielle Anpassung vorgenommen, um die Spektren auf $U_{\text{eff}} = 0.0 \text{ eV}$ zu verschieben.

dung im Vergleich zu Fe_3O_4 sogar noch reduziert wird. Auch hier lässt sich also kein positiver Effekt einer Beteiligung von Mn^{II} auf die Intensität feststellen.

Die erste Anregung von $\text{MnCoFe}_4\text{O}_8$ erscheint bei 1.5 eV. Wie bereits aus den Ergebnissen in Kapitel 9.1 abzuleiten war, wird sich die Mischung von Mn^{II} und Co^{II} nicht für eine Anwendung in PEC-Systemen eignen. Die Intensität der ersten Anregung von $\text{MnCoFe}_4\text{O}_8$ ist sogar so gering, dass sie in dem Vergleichsspektrum kaum noch zu erkennen ist.

Das optische Spektrum von $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ ist sehr ähnlich zu dem optischen Spektrum

von $NiFe_2O_4$. Die erste Anregung der Mischverbindung erscheint bei 1.8 eV und ist damit im Vergleich zu $NiFe_2O_4$ nur um 0.1 eV zu höheren Energien verschoben. Auch die Form des optischen Spektrums von $NiFe_2O_4$ verändert sich durch Substitution mit Mn^{II} kaum. Ein positiver Einfluss auf die Intensität der ersten Anregung lässt sich also auch hier nicht beobachten.

Die optischen Spektren von $MnFe_2O_4$ und $CuFe_2O_4$ zeigen beide eine sehr intensive erste Anregung (vgl. Kapitel 6, Abbildung 6.12). Die Kombination der beiden zweiwertigen Atome in einem Spinell führt allerdings zu einer erheblich verringerten Intensität. Die Position der ersten Anregung im optischen Spektrum der Mischverbindung liegt mit 0.7 eV genau zwischen der ersten Anregung von $CuFe_2O_4$ und $MnFe_2O_4$.

Die erste Anregung von $MnZnFe_4O_8$ liegt mit 2.3 eV noch höher als die für $ZnFe_2O_4$ mit 1.9 eV. Dass eine Substitution von Zn^{II} durch Mn^{II} nicht zu einer Verkleinerung der optischen Bandlücke führt, ist durch die veränderte magnetische Kopplung von $MnZnFe_4O_8$ gegenüber $ZnFe_2O_4$ zu erklären. Während die Letztere antiferromagnetisch ist, ist Erstere ferrimagnetisch.

Eine Analyse der optischen Spektren von $M^1M^2Fe_4O_8$ zeigt, dass sich die Position der ersten Anregung nicht unbedingt aus den optischen Spektren von $M^1Fe_2O_4$ und $M^2Fe_2O_4$ ableiten lässt. Für die Kombination $MnM^2Fe_4O_8$ liegt nur für drei von sechs Varianten die Position der ersten Anregung zentral zwischen der ersten Anregung von $MnFe_2O_4$ und $M^2Fe_2O_4$. Für die anderen Kombinationen aus $M^1 = Mg, Mn - Cu$ und $M^2 = Mn - Zn$ ist dies sogar nur für drei von 15 Varianten der Fall (vgl. Anhang A, Abbildung A.10 und A.11).

Die Ergebnisse aus Abbildung 9.1 zeigen auch ganz deutlich, dass die Intensität der Mischverbindung nicht zwangsläufig durch die Intensitäten der Ausgangsverbindungen festgelegt wird. Eine positive Beeinflussung durch Dotierung ist hier also schwer vorherzusagen.

Um die Art der ersten Anregung der Mischverbindungen in Abbildung 9.1 genauer zu ergründen, ist es hilfreich, die Zusammensetzung der Kristallorbitale zu untersuchen, welche an dem Übergang beteiligt sind. Sie sind in Tabelle 9.3 aufgeführt und wie schon in Kapitel 6 nur als Orientierung und nicht quantitativ zu verstehen. Eine entsprechende Analyse der Orbitalzusammensetzung aller anderen Verbindungen des Typs $M^1M^2Fe_4O_8$ ist in Anhang B in den Tabellen B.7 und B.8 zu finden.

Bei den Mischverbindungen der Form $MnM^2Fe_4O_8$ unterscheiden sich laut der gezeigten Ergebnisse zwei Arten von Übergängen. Bei $M^2 = Mg, Ni$ und Zn wird das HOCO vorwiegend durch $Mn-3d_{xy}/d_{xz}/d_{yz}$ - und $O-2p$ -Orbitale bestimmt. Dass sich Mn so prominent am Übergang beteiligt ist verwunderlich, da für diese drei

Tabelle 9.3.: Zusammensetzung des HOCO und LUCO von $\text{MnM}^2\text{Fe}_4\text{O}_4$ mit $\text{M}^2 = \text{Mg, Co - Zn}$.

M^2	Zusammensetzung HOCO	Zusammensetzung LUCO
Mg	48% Mn-d (19% d_{xz} , 16% d_{xy} , 12% d_{yz}) 29% O-p (11% p_y , 10% p_z , 9% p_x) 15% Fe^{okt}-d (6% d_{xz} , 4% d_{xy} , 3% d_{yz} , 1% d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) 7% Fe^{tet}-d (3% d_{xz} , 2% d_{xy} , d_{yz})	88% Fe^{okt}-d (31% d_{xy} , 24% d_{yz} , 21% d_{xz} , 6% d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) 7% O-p (2% p_x, p_y, p_z)
Fe	89% Fe^{okt}-d (63% d_{yz} , 12% d_{xy} , 6% d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, 3% d_{z^2}) 6% O-p (3% p_y , 2% p_z , 1% p_x)	87% Fe^{okt}-d (41% d_{xz} , 38% d_{xy} , 4% d_{yz} , 3% d_{z^2} , 1% $d_{x^2-y^2}$) 10% O-p (4% p_z , 3% p_y, p_x)
Co	74% Co-d (60% d_{z^2} , 14% $d_{x^2-y^2}$) 16% O-p (8% p_z , 5% p_y , 3% p_x) 8% Fe-d (5% d_{z^2} , 2% $d_{x^2-y^2}$)	84% Co-d (53% d_{xy} , 27% d_{xz} , 4% d_{yz}) 10% O-p (5% p_z , 4% p_y , 1% p_x)
Ni	43% Mn-d (14% d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) 33% O-p (11% p_x, p_y, p_z) 11% Fe^{tet}-d (4% d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) 9% Fe^{okt}-d (3% d_{xy} , d_{xz} , d_{yz})	77% Fe^{okt}-d (23% d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) 14% Ni-d (4% d_{xy} , d_{xz} , d_{yz})
Cu	46% Cu-d (27% d_{z^2} , 18% $d_{x^2-y^2}$) 21% Fe^{okt}-d (16% d_{xz} , 3% d_{yz} , 1% d_{z^2}) 20% O-p (11% p_z , 9% p_y , 1% p_x) 9% Fe^{tet}-d (5% d_{xy} , 3% d_{xz} , 1% d_{yz})	41% Fe^{okt}-d (33% d_{yz} , 6% d_{xz} , 1% d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}) 32% Cu-d (15% d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, 1% d_{yz}) 21% O-p (12% p_z , 8% p_x , 1% p_y)
Zn	56% Mn-d (23% d_{xy} , 22% d_{xz} , 12% d_{yz}) 30% O-p (11% p_y, p_z , 8% p_x) 11% Fe-d (3% d_{xy} , d_{xz} , 2% d_{z^2} , 1% d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$)	92% Fe-d (30% d_{xy} , d_{xz} , 18% d_{yz} , 8% d_{z^2} , 6% $d_{x^2-y^2}$)

Verbindungen das optische Spektrum jenem des entsprechenden $M^2Fe_2O_4$ besonders ähnlich sieht.

Das LUCO wird in allen drei Verbindungen stark durch Fe-3d-Orbitale bestimmt. Auch hier sind es in besonderem Maße das d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbital. Allgemein ähneln die Zusammensetzungen von HOCO und LUCO der Verbindungen mit $M^2 = Mg, Ni$ und Zn stark jener von $MnFe_2O_4$ (vgl. Kapitel 6, Tabelle 6.2).

Bei $M^2 = Fe, Co$ und Cu sind abweichende Zusammensetzungen der am Übergang beteiligten Kristallorbitale zu beobachten. Nun sind es insbesondere die 3d-Orbitale von M^2 , die das HOCO formen. Bei $M^2 = Co$ und Cu sind es ausschließlich die d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale, bei $M^2 = Fe$ sind alle d-Orbitale beteiligt, wobei das d_{yz} -Orbital dominant ist. Die Zusammensetzung der HOCOs aller drei Mischverbindungen ähnelt der Zusammensetzung der zugehörigen Ausgangsverbindung $M^2Fe_2O_4$ (vgl. Kapitel 6, Tabelle 6.2).

Auch die LUCOs der Mischverbindungen mit $M^2 = Fe$ und Co sind ähnlich zusammengesetzt. Der Übergang findet vornehmlich in das $3d_{xz}$ - und $3d_{xy}$ -Orbital von M^2 statt. Bei $MnCuFe_4O_8$ hingegen spielen sowohl das d_{yz} -Orbital von Eisen in Oktaederposition, die d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale von Kupfer, als auch das p_z -Orbital von Sauerstoff eine entscheidende Rolle. Die Zusammensetzung der LUCOs der gezeigten Verbindungen, insbesondere von $MnCoFe_4O_8$, unterscheiden sich von jenen von $Fe_3O_4, CoFe_2O_4$ bzw. $CuFe_2O_4$ (vgl. Kapitel 6, Tabelle 6.2).

Bei keiner der gezeigten Verbindungen sind beide zweiwertigen Übergangsmetalle an dem Übergang beteiligt. Es ist also sehr fraglich, inwieweit eine Dotierung mit 50 % eines zweiten Übergangsmetalls die optischen Eigenschaften von MFe_2O_4 positiv beeinflussen soll. Da durch eine solche Dotierung nur halb so viel des ersten zweiwertigen Übergangsmetalls vorhanden ist, welches möglicherweise maßgeblich am Übergang beteiligt ist, wird auch die Intensität der Anregung abgeschwächt.

Die vorliegenden Daten lassen keine Regelmäßigkeit in der Position, Intensität oder Orbitalzusammensetzung der ersten Anregung von $M^1M^2Fe_4O_8$ erkennen. Daher ist es nicht möglich, allgemeine Vorhersagen abzuleiten und Dotierempfehlungen auszusprechen.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit untersucht ternäre (MFe_2O_4 mit $M = Mg, Sc - Zn$) und quaternäre Spinell-Ferrite ($M^1M^2Fe_4O_8$ mit $M^1 = Mg, Mn - Cu$ und $M^2 = Mn - Zn$) auf ihre photokatalytischen Eigenschaften.

Die Berechnung der elektronischen Bandlücken mittels des Dielectric-dependent Self Consistent Hybrid-Verfahrens hat ergeben, dass eine starke Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften von der Kationenverteilung sowie der magnetischen Kopplung gegeben ist. Die Stabilitäten der unterschiedlichen Konfigurationen eines Spinell-Ferrits können sich dabei um nur wenige kJ/mol unterscheiden. Diese Tatsache ist ein Erklärungsansatz für die große Streuung der experimentellen Ergebnisse für die optischen Bandlücken von MFe_2O_4 .

Um die photokatalytische Aktivität der Spinell-Ferrite bewerten zu können, wurden optische Anregungsspektren berechnet. Dazu wurde zunächst eine Methodensequenz entwickelt, sodass durch die Kombination von GGA+U, der GW-Approximation und der Bethe-Salpeter-Gleichung belastbare Ergebnisse erhalten werden konnten. Für $ZnFe_2O_4$ wurden, abhängig von Inversionsgrad und magnetischer Kopplung, deutlich unterschiedliche Anregungsspektren erhalten. Dieses Ergebnis zeigt, dass die katalytische Wirkung von $ZnFe_2O_4$ in hohem Maße von diesen Parametern abhängt.

Eine Analyse der optischen Spektren von MFe_2O_4 mit $M = Mg, Sc - Cu$ zeigt, dass entweder die Position oder die Intensität der ersten optischen Anregung dieser Verbindungen die photokatalytische Aktivität negativ beeinflussen.

Bei der Suche nach neuen Photokatalysatoren werden insbesondere Verbindungen in Betracht gezogen, die viele Möglichkeiten bieten, um ihre Eigenschaften zu verändern. Bei den Spinell-Ferriten ist das zunächst die Natur der Verbindungsklasse, verschiedene Inversionsgrade zuzulassen. Bei offenschaligen Systemen wird durch eine Veränderung der Verteilung der Kationen auch die magnetische Kopplung der ungepaarten Elektronen beeinflusst. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass ebendiese einen entscheidenden Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften einer Substanz haben kann. Die magnetischen Eigenschaften lassen sich grundsätzlich

synthetisch nicht direkt steuern und auch der Inversionsgrad lässt sich nicht exakt auf einen bestimmten Wert einstellen. Bei gemischten Inversionsgraden kommt die Unsicherheit hinzu, ob es sich um eine echte Teilinversion oder eine anteilige Vollinversion handelt, was wiederum zu unterschiedlichen magnetischen Kopplungen und in letzter Konsequenz zu einem unterschiedlichen photokatalytischen Wirkungsgrad führt.

Die Simulation von ZnFe_2O_4 mit 3 % Sauerstofffehlstellen zeigt, dass diese einen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften haben können. Sie verkleinern die elektronische Bandlücke und auch im optischen Spektrum entstehen Anregungen im Bereich von 1.2 – 1.7 eV, die einen stufenweisen Energieverlust eines angeregten Elektrons zur Folge haben können. Darüber hinaus zeigt sich, dass sich die Grenzorbitale von ZnFe_2O_4 durch Sauerstofffehlstellen derart verändern, dass sie als Rekombinationszentrum wirken können. Dadurch kann die Separation von Elektron und Loch, welche ein kritischer Schritt in der photoelektrochemischen Katalyse ist, entscheidend gestört werden. Selbst wenn es möglich sein sollte, einen defektfreien Katalysator herzustellen, so wird er möglicherweise durch die Entstehung von Defekten im Reaktionszyklus vergiftet.

Ein weiterer vermeintlicher Vorteil von Spinell-Ferriten zur Nutzung und Optimierung als Photokatalysator ist das Vorhandensein von Übergangsmetallen unterschiedlicher Oxidationszahl in einer Verbindung. Dadurch kommen viele Elemente für die Substitution infrage. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen allerdings, dass die Eigenschaften der substituierten Verbindung nicht aus einfachen Überlegungen vorhersagbar sind. Sie hängen durch den Zusammenhang der katalytischen Performanz mit der magnetischen Kopplung direkt von der Substitutionsposition ab. Dass aber eine bestimmte Position in der Synthese exakt angesteuert werden kann, ist unwahrscheinlich vor dem Hintergrund, dass bereits der Inversionsgrad der unsubstituierten Verbindung eine Unsicherheit darstellt. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass bei quaternären Verbindungen der Form $\text{M}^1\text{M}^2\text{Fe}_4\text{O}_8$ immer nur eines der beiden zweiwertigen Übergangsmetalle M^1 und M^2 an dem Übergang beteiligt ist. Inwieweit eine solche Substitution die katalytischen Eigenschaften von Spinell-Ferriten positiv beeinflussen kann ist daher fraglich.

Alle Faktoren zusammengenommen gelangt man zu dem Schluss, dass eine Nutzung und Optimierung von Spinell-Ferriten für den Einsatz in PEC-Systemen derzeit nicht möglich ist. Um einen Einsatz ähnlich komplexer Systeme in Zukunft möglich zu machen, muss (1) der Inversionsgrad bei der Synthese exakt eingestellt werden können, (2) eine eindeutige magnetische Kopplung an diesen Inversionsgrad geknüpft sein und (3) ein defektfreies Material erzeugt werden können, welches auch durch den späteren Einsatz als Elektrode keine Defekte ausbildet. Auch wenn diese Punkte in

Zukunft kontrolliert werden können, bleibt bei komplexen Systemen die Schwierigkeit bestehen, ein Produkt mit gleichbleibender Qualität zu synthetisieren.

Über die in dieser Arbeit besprochenen Faktoren hinaus kann auch die Beschaffenheit der Oberfläche des Katalysators seine Aktivität entscheidend beeinflussen. In nachfolgenden Untersuchungen sollte dies berücksichtigt werden.

Eines zeigen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit deutlich: Je komplexer das Material, desto komplexer sind auch die Zusammenhänge verschiedener Eigenschaften. Wir haben bisher noch zu wenig davon verstanden, um zuverlässige und allumfassende Schlüsse zu ziehen, diese anzuwenden und schließlich ein Material nach unseren Wünschen zu kreieren.

Umso wichtiger ist es, auch in Zukunft Bestrebungen anzustellen, die einzelnen Puzzleteile zu verstehen, aus denen sich schließlich das Gesamtbild eines effizienten Katalysators zusammensetzt. *In silico*-Methoden können dabei einen großen Beitrag leisten, um Schwachstellen oder Möglichkeiten aufzuzeigen, die die Eigenschaften eines Materials negativ bzw. positiv beeinflussen können.

11. Literaturverzeichnis

- [1] E. A. Wrigley. Energy and the English Industrial Revolution. *Philos. Trans. R. Soc. A*, 371:1–10, 2013.
- [2] Öko-Institut. Die deutsche Braunkohlenwirtschaft. Historische Entwicklungen, Ressourcen, Technik, wirtschaftliche Strukturen und Umweltauswirkungen., 2017. Studie im Auftrag von Agora Energiewende und der European Climate Foundation.
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi). Erneuerbare Energien in Zahlen - Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2018, 2019.
- [4] T. Lauf, M. Memmler, and S. Schneider. Emissionsbilanz erneuerbarer Energieträger - Bestimmung der vermiedenen Emissionen im Jahr 2018. *Climate Change*, 37:1–152, 2019.
- [5] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU). Klimaschutz in Zahlen - Fakten, Trends und Impulse deutscher Klimapolitik, 2018.
- [6] H. Wirth, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE). Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland. Download von www.pv-fakten.de, Fassung vom 22.09.2020.
- [7] M. Ohl, E. D. Özdemir, N. Hartmann, M. Henßler, and B. Fleischer. Hauptfach- und APMB-Versuch: Elektrolyse und Brennstoffzelle, 2015. Universität Stuttgart, Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung (IER).
- [8] M. Sterner, M. Jentsch and U. Holzhammer, Fraunhofer-Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik (IWES). Energiewirtschaftliche und ökologische Bewertung eines Windgas-Angebotes, 2011. Gutachten im Auftrag von Greenpeace Energy e. G.
- [9] H. Kisch. *Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 1st edition, 2015.

- [10] A. Kudo and Y. Miseki. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 38:253–278, 2009.
- [11] R. Marschall. Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity. *Adv. Funct. Mater.*, 24:2421–2440, 2014.
- [12] S. J. A. Moniz, S. A. Schevlin, D. J. Martin, Z.-X. Guo, and J. Tang. Visible-light Driven Heterojunction Photocatalysts for Water Splitting - a Critical Review. *Energy Environ. Sci.*, 8:731–759, 2015.
- [13] R. Dillert, D. H. Taffa, M. Wark, and T. Bredow. Research Update: Photoelectrochemical Water Splitting and Photocatalytic Hydrogen Production Using Ferrites (MFe_2O_4) Under Visible Light Irradiation. *APL Mater.*, 3:104001, 2015.
- [14] D. H. Taffa, R. Dillert, A. C. Ulpe, K. C. L. Bauerfeind, T. Bredow, D. W. Bahnemann, and M. Wark. Photoelectrochemical and Theoretical Investigations of Spinel Type Ferrites ($M_xFe_{3-x}O_4$) for Water Splitting: a Mini-Review. *J. Photon. Energy*, 7:12009, 2017.
- [15] Y.-F. Xu, H.-S. Rao, X.-D. Wang, H.-Y. Chen, D.-B. Kuang, and C.-Y. Su. *In Situ* Formation of Zinc Ferrite Modified Al-doped ZnO Nanowire Arrays for Solar Water Splitting. *J. Mater. Chem. A*, 4:5124–5129, 2016.
- [16] A. A. Tahir and K. G. U. Wijayantha. Photoelectrochemical Water Splitting at Nanostructured $ZnFe_2O_4$ Electrodes. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2016:119–125, 2010.
- [17] J. H. Kim, Y. J. Jang, J. H. Kim, J.-W. Jang, S. H. Choi, and J. S. Lee. Defective $ZnFe_2O_4$ Nanorods with Oxygen Vacancy for Photoelectrochemical Water Splitting. *Nanoscale*, 7:19144–19151, 2015.
- [18] A. G. Hufnagel, K. Peters, A. Müller, C. Scheu, D. Fattakhova-Rohlfing, and T. Bein. Zinc Ferrite Photoanode Nanomorphologies with Favorable Kinetics for Water-Splitting. 26:4435–4443, 2016.
- [19] S. Lany. Semiconducting Transition Metal Oxides. *J. Phys. Condens. Matter*, 27:283203, 2015.
- [20] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Structure Theory*. Dover Publications Inc., Mineola, New York, 1996.

-
- [21] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex PO19 8SQ, England, 2nd edition, 2007.
- [22] N. W. Ashcroft. *Solid State Physics*. Hilt, Rinehart and Winston, New York, USA, 1976.
- [23] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special Points for Brillouin-zone Integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, 1976.
- [24] T. Bredow. Vorlesungsskript, Theoretische Chemie I: Konzepte der Quantenchemie, SoSe 2013.
- [25] F. Neese and F. Wennmohs. *ORCA - An Ab Initio, DFT and Semiempirical SCF-MO Package*. Max-Planck-Institute for Chemical Energy Conversion, Stiftstr. 34–36, 45470 Mülheim a. d. Ruhr, Germany, 2017.
- [26] C. Angeli, M. Pastore, and R. Cimiraglia. New Perspectives in Multireference Perturbation Theory: the n -Electron Valence State Approach. *Theor. Chem. Acc*, 117:743–754, 2007.
- [27] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, and J. P. Malrieu. Introduction of n -Electron Valence States for Multireference Perturbation Theory. *J. Chem. Phys.*, 114:10252, 2001.
- [28] A. D. McLean and B. Liu. Classification of Configurations and the Determination of Interacting and Noninteracting Spaces in Configuration Interaction. *J. Chem. Phys.*, 58:1066, 1973.
- [29] K. G. Dyall. The Choice of a Zeroth-order Hamiltonian for Second-order Perturbation Theory with a Complete Active Space Self-consistent-field Reference Function. *J. Chem. Phys.*, 102:4909, 1995.
- [30] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136:B864 – B871, 1964.
- [31] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133 – A1138, 1965.
- [32] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: a Critical Analysis. *Can. J. Phys.*, 58:1200–1211, 1980.
- [33] D. Ceperley and B. Alder. Quantum Monte Carlo. *Science*, 231:555–560, 1986.

- [34] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction Correction to Density-functional Approximations for Many-electron Systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048–5079, 1981.
- [35] L. A. Cole and J. P. Perdew. Calculated Electron Affinities of the Elements. *Phys. Rev. A*, 25:1265–1271, 1982.
- [36] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, 1992.
- [37] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.
- [38] A. D. Becke. Density-functional Exchange-energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098–3100, 1988.
- [39] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation. *Phys. Rev. B*, 46:6671–6687, 1992.
- [40] J. L. Bao, L. Gagliardi, and D. G. Truhlar. Self-Interaction Error in Density Functional Theory: An Appraisal. *J. Phys. Chem. Lett.*, 9:2353–2348, 2018.
- [41] E. J. Baerends, O. V. Gritsenko, and R. van Meer. The Kohn-Sham Gap, the Fundamental Gap and the Optical Gap: the Physical Meaning of Occupied and Virtual Kohn-Sham Orbital Energies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:16408 – 16425, 2013.
- [42] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen. Band Theory and Mott Insulators: Hubbard U Instead of Stoner I . *Phys. Rev. B*, 44:943–954, 1991.
- [43] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen. Density-Functional Theory and Strong Interactions: Orbital Ordering in Mott Hubbard Insulators. *Phys. Rev. B*, 52:R5467–R5671, 1995.
- [44] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein. First-Principles Calculations of the Electronic Structure and Spectra of Strongly Correlated Systems: the LDA + U Method. *J. Phys. Condens. Matter*, 9:767–808, 1997.
- [45] M. Cococcioni and S. Gironcoli. Linear Response Approach to the Calculation of the Effective Interaction Parameters in the LDA+ U Method. *Phys. Rev. B*, 71:035105, 2005.

-
- [46] A. D. Becke. A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories. *J. Chem. Phys.*, 98:1372–1377, 1993.
- [47] A. D. Becke. Density-Functional Thermochemistry. IV. A New Dynamical Correlation Functional and Implications for Exact-Exchange Mixing. *J. Chem. Phys.*, 104:1040–1046, 1996.
- [48] J. Heyd and G. E. Scuseria. Efficient Hybrid Density Functional Calculations in Solids: Assessment of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof Screened Coulomb Hybrid Functional. *J. Chem. Phys.*, 121:1187–1192, 2004.
- [49] T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, and A. Savin. Assessment of a Middle-Range Hybrid Functional. *J. Chem. Theory Comput.*, 4:1254–1262, 2008.
- [50] M. A. L. Marques, J. Vidal, M. J. T. Oliveira, L. Reining, and S. Botti. Density-Based Mixing Parameter for Hybrid Functionals. *Phys. Rev. B*, 83:035119, 2011.
- [51] A. Erba. Self-Consistent Hybrid Functionals for Solids: A Fully-Automated Implementation. *J. Phys.: Condens. Matter*, 29:314001, 2017.
- [52] K. Kirchberg, A. Becker, A. Bloesser, T. Weller, J. Timm, C. Suchomski, and R. Marschall. Stabilization of Monodisperse, Phase-Pure MgFe_2O_4 Nanoparticles in Aqueous and Nonaqueous Media and Their Photocatalytic Behavior. *J. Phys. Chem. C*, 121:27126–27138, 2017.
- [53] F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, and R. Dovesi. The Calculation of the Vibrational Frequencies of Crystalline Compounds and Its Implementation in the CRYSTAL Code. *J. Comput. Chem.*, 25:888–897, 2004.
- [54] L. Maschio, B. Kirtman, R. Orlando, and M. Rérat. Ab Initio Analytical Infrared Intensities for Periodic Systems Through a Coupled Perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham Method. *J. Chem. Phys.*, 137:204113, 2012.
- [55] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, and R. Dovesi. Ab Initio Analytical Raman Intensities for Periodic Systems Through Coupled Perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham Method in an Atomic Orbital Basis. I. Theory. *J. Chem. Phys.*, 139:164101, 2013.
- [56] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson. The *GW* Method. *Rep. Prog. Phys.*, 61:237–312, 1998.

- [57] M. Shishkin and G. Kresse. Implementation and Performance of the Frequency-Dependent *GW* Method Within the PAW Framework. *Phys. Rev. B*, 74:035101, 2006.
- [58] L. Hedin. New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. *Phys. Rev.*, 139:A796–A823, 1965.
- [59] *Computational Material Science - From Ab Initio to Monte Carlo Methods*. Springer-Verlag GmbH, 2nd edition, 2018.
- [60] M. S. Hybertsen and S. G. Louie. First-Principles Theory of Quasiparticles: Calculation of Band Gaps in Semiconductors and Insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 55:1418–1421, 1985.
- [61] M. Rohlfing and S. G. Louie. Electron-Hole Excitations and Optical Spectra from First Principles. *Phys. Rev. B*, 62:4927–4944, 2000.
- [62] S. Hirata and M. Head-Gordon. Time-dependent Density Functional Theory Within the Tamm-Dancoff Approximation. *Chem. Phys. Lett.*, 314:291–299, 1999.
- [63] E. Runge and E. K. U. Gross. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997–1000, 1984.
- [64] X. Blase, I. Duchemin, and D. Jacquemin. The Bethe-Salpeter Equation in Chemistry: Relations with TD-DFT, Applications and Challenges. *Chem. Soc. Rev.*, 47:1022–1043, 2018.
- [65] R. J. Hill, J. R. Craig, and G. V. Gibbs. Systematics of the Spinel Structure. *Phys. Chem. Minerals*, 4:317–339, 1979.
- [66] A. Elfalaky and S. Soliman. Theoretical Investigation of MnFe_2O_4 . *J. Alloys Compd.*, 580:401–406, 2013.
- [67] M. Feng, X. Zuo, C. Vittoria, V. G. Harris, and J. Wu. *Ab Initio* Study on Manganese Doped Cadmium Ferrite ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$). *IEEE Trans. Magn.*, 47:324–332, 2011.
- [68] P. Piekarczyk, K. Parlinski, and A. M. Oleś. Origin of the Verwey Transition in Magnetite: Group Theory, Electronic Structure and Lattice Dynamics Study. *Phys. Rev. B*, 76:165124, 2007.

- [69] H.-T. Jeng, G. Y. Guo, and D. J. Huang. Charge-Orbital Ordering in Low-Temperature Structures of Magnetite: GGA+U Investigations. *Phys. Rev. B*, 74:195115, 2006.
- [70] D. Odkhuu, P. Taivansaikhan, W. S. Yun, and S. C. Hong. A First-Principles Study of Magnetostrictions of Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 . *J. Appl. Phys.*, 115:17A916, 2014.
- [71] V. N. Antonov and B. N. Harmon. Electronic Structure and X-Ray Magnetic Circular Dichroism in Fe_3O_4 and Mn-, Co-, or Ni-Substituted Fe_3O_4 . *Phys. Rev. B*, 67:024417, 2003.
- [72] M. S. Senn, I. Loa, J. P. Wright, and J. P. Attfield. Electronic Orders in the Verwey Structure of Magnetite. *Phys. Rev. B*, 85:125119, 2012.
- [73] Y. H. Hou, Y. J. Zhao, Z. W. Liu, H. Y. Yu, X. C. Zhong, W. Q. Qiu, D. C. Zeng, and L. S. Wen. Structural, Electronic and Magnetic Properties of Partially Inverse Spinel CoFe_2O_4 : a First-Principles Study. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43:445003, 2010.
- [74] D. A. Andersson and C. R. Stanek. Mixing and Non-Stoichiometry in Fe-Ni-Cr-Zn-O Spinel Compounds: Density Functional Theory Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:15550–15564, 2013.
- [75] J. Noh, O. I. Osman, S. G. Aziz, P. Winget, and J.-L. Brédas. A Density Functional Theory Investigation of the Electronic Structure and Spin Moments of Magnetite. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 15:044202, 2014.
- [76] D. Fritsch and C. Ederer. Epitaxial Strain Effects in the Spinel Ferrites CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 From First Principles. *Phys. Rev. B*, 82:104117, 2010.
- [77] C. J. O’Brien, Z. Rák, and D. W. Brenner. Free Energies of (Co, Fe, Ni, Zn) Fe_2O_4 Spinel and Oxides in Water at High Temperatures and Pressure From Density Functional Theory: Results for Stoichiometric NiO and NiFe_2O_4 Surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter*, 25:445008, 2013.
- [78] Q-C Sun, H Sims, D Mazumdar, JX Ma, BS Holinsworth, KR O’Neal, G Kim, WH Butler, A Gupta, and JL Musfeldt. Optical band gap hierarchy in a magnetic oxide: Electronic structure of NiFe_2O_4 . *Phys. Rev. B*, 86(20):205106, 2012.
- [79] M. Feng, A. Yang, X. Zuo, C. Vittoria, and V. G. Harris. *Ab Initio* Study on Copper Ferrite. *J. Appl. Phys.*, 107:09A521, 2010.

- [80] V. Ziaei and T. Bredow. Ab-Initio Optical Properties and Dielectric Response of Open-Shell Spinel Zinc Ferrite. *Eur. Phys. J. B*, 90:29, 2017.
- [81] A. C. Ulpe, K. C. L. Bauerfeind, and T. Bredow. Influence of Spin State and Cation Distribution on Stability and Electronic Properties of Ternary Transition Metal Oxides. *ACS Omega*, 4:4138–4146, 2019.
- [82] L. Chiodo, J. M. Carcía-Lastra, A. Iacomino, S. Ossicini, J. Zhao, H. Petek, and A. Rubio. Self-Energy and Excitonic Effects in the Electronic and Optical Properties of TiO₂ Crystalline Phases. *Phys. Rev. B*, 82:045207, 2010.
- [83] L. Brus. Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory. *J. Phys. Chem.*, 90:2555–2560, 1986.
- [84] S. Monticone, R. Tufeu, A. V. Kanaev, E. Scolan, and C. Sanchez. Quantum Size Effect in TiO₂ Nanoparticles: Does it Exist? *Appl. Surf. Sci.*, 162–163:565–570, 2000.
- [85] R. Tholkappiyan and K. Vishista. Combustion Synthesis of Mg-Er Ferrite Nanoparticles: Cation Distribution and Structural, Optical and Magnetic Properties. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 40:631–642, 2015.
- [86] V. K. Tripathi and R. Nagarajan. Magnetically Separable, Bifunctional Catalyst MgFe₂O₄ Obtained by Epoxide Mediated Synthesis. *Adv. Powder Technol.*, 27:1251–1256, 2016.
- [87] H. G. Kim, P. H. Borse, J. S. Jang, E. D Jeong, O.-S. Jung, Y. J. Suh, and J. S. Lee. Frabrication of CaFe₂O₄/MgFe₂O₄ Bulk Heterojunction for Enhanced Visible Light Photocatalysis. *Chem. Commun.*, 0:5889–5891, 2009.
- [88] A. G. Abraham, A. Manikandan, E. Manikandan, S. Vadivel, S. K. Jagannathan, A. Baykal, and P. S. Renganathan. Enhanced Magneto-Optical and Photo-Catalytic Properties of Transition Metal Cobalt (Co²⁺ Ions) Doped Spinel MgFe₂O₄ Ferrite Nanocomposites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 452:380–388, 2018.
- [89] S. K. Durrani, S. Naz, M Mehmood, M. Nadeem, and M. Siddique. Structural, Impedance and Mössbauer Studies of Magnesium Ferrite Synthesized via Sol-Gel Auto-Combustion Process. *J. Saudi Chem. Soc.*, 21:899–910, 2017.
- [90] M. Y. Rafique, P. Li-Qing, Q. Javed, M. Z. Iqbal, Q. Hong-Mei, M. H. Farooq, G. Zhen-Gang, and M. Tanveer. Growth of Monodisperse Nanospheres of

- MnFe₂O₄ with Enhanced Magnetic and Optical Properties. *Chin. Phys. B*, 22:107101, 2013.
- [91] P. Guo, G. Zhang, J. Yu, H. Li, and X. S. Zhao. Controlled Synthesis, Magnetic and Photocatalytic Properties of Hollow Spheres and Colloidal Nanocrystal Clusters of Manganese Ferrite. *Colloids and Surf. A*, 395:168–174, 2012.
- [92] A. C. Ulpe, K. C. L. Bauerfeind, L. I. Granone, A. Arimi, L. Megatif, R. Dillert, S. Warfsmann, D. H. Taffa, M. Wark, D. W. Bahnemann, and T. Bredow. Photoelectrochemistry of Ferrites: Theoretical Predictions vs. Experimental Results. *Z. Phys. Chem.*, 234:719–776, 2020.
- [93] A. Silambarasu, A. Manikandan, K. Balakrishnan, S. K. Jaganathan, E. Manikandan, and J. S. Aanand. Comparative Study of Structural, Morphological, Magneto-Optical and Photo-Catalytic Properties of Magnetically Reusable Spinel MnFe₂O₄ Nano-Catalysts. *J. Nanosci. Nanotech.*, 17:1–9, 2017.
- [94] M. Aghazadeh, I. Karimzadeh, M. R. Ganjali, and A. Behzad. Mn²⁺-Doped Fe₃O₄ Nanoparticles: a Novel Preparation Method, Structural, Magnetic and Electrochemical Characterizations. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 28:18121–18129, 2017.
- [95] H. El Ghandour, H. M. Zidan, M. M. H. Khalil, and M. I. M. Ismail. Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe₃O₄ Nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7:5734–5745, 2012.
- [96] B. S. Holinsworth, D. Mazumdar, Q.-C. Sun H. Sims, M. K. Yurtisigi, S. K. Sarker, A. Gupta, W. H. Butler, and J.L. Musfeldt. Chemical tuning of the optical band gap in spinel ferrites: CoFe₂O₄ vs NiFe₂O₄. *Appl. Phys. Lett.*, 103:082406, 2013.
- [97] K Dileep, B Loukya, N Pachauri, A Gupta, and Ranjan Datta. Probing optical band gaps at the nanoscale in NiFe₂O₄ and CoFe₂O₄ epitaxial films by high resolution electron energy loss spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 116(10):103505, 2014.
- [98] N. Helaili, G. Mitran, I Popescu, K. Bachari, I.-C. Marcu, and A. Boudjemaa. Photoelectrochemical Properties of AFe₂O₄ (A = Co,Cu,Zn) Ferrosinels for Water Photo-Reduction. *J. Electroanal. Chem.*, 742:47–53, 2015.
- [99] A. Lassoued, M. Ben Hassine, F. Karolak, B. Dkhil, S. Ammar, and A. Gadri. Synthesis and Magnetic Characterization of Spinel Ferrites MFe₂O₄ (M = Ni,

- Co, Zn and Cu) via Chemical Co-Precipitation Method. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 28:18857–18864, 2017.
- [100] D. Sharma and N. Khare. Tuning of optical bandgap and magnetization of CoFe_2O_4 thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 105(3):032404, 2014.
- [101] C. Himcinschi, I. Vrejoiu, G. Salvan, M. Fronk, A. Talkenberger, D. Zahn, D. Rafaja, and J. Kortus. Optical and Magneto-optical Study of Nickel and Cobalt Ferrite Epitaxial Thin Films and Submicron Structures. *J. Appl. Phys.*, 113:084101, 2013.
- [102] P. Chand, S. Vaish, and P. Kumar. Structural, Optical and Dielectric Properties of Transition Metal (MFe_2O_4 ; $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ and Zn) Nanoferrites. *Physica B*, 524:53–63, 2017.
- [103] A. V. Ravindra, P. Padhan, and W. Prellier. Electronic Structure and Optical Band Gap of CoFe_2O_4 Thin Films. *Appl. Phys. Lett.*, 101(16):161902, 2012.
- [104] G. Rekhila, Y. Bessekhoud, and M. Trari. Visible Light Hydrogen Production on the Novel Ferrite NiFe_2O_4 . *Int. J. Hydrog. Energy*, 38:6335–6343, 2013.
- [105] K. C. B. Naidu and W. Madhuri. Hydrothermal Synthesis of NiFe_2O_4 Nanoparticles: Structural, Morphological, Optical, Electrical and Magnetic Properties. *Bull. Mater. Sci.*, 40:417–425, 2017.
- [106] A. Lassoued, M. S. Lassoued, F. Karolak, S. García-Granda, B Dkhil, S. Ammar, and A. Gadri. Synthesis, Structural, Optical, Morphological and Magnetic Characterization of Copper Substituted Nickel Ferrite ($\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) Through Co-Precipitation Method. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 28:18480–18488, 2017.
- [107] C. Barathiraja, A. Manikandan, A. M. Uduman Mohideen, S. Jayasree, and S. Arul Antony. Magnetically Recyclable Spinel $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.0-0.5$) Nano-photocatalysts: Structural, Morphological and Opto-magnetic Properties. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 29:477–486, 2016.
- [108] S Balaji, R Kalai Selvan, L John Berchmans, S Angappan, K Subramanian, and CO Augustin. Combustion synthesis and characterization of Sn^{4+} substituted nanocrystalline NiFe_2O_4 . *Mater. Sci. Engin.: B*, 119(2):119–124, 2005.
- [109] S. N. Dolia, R. Sharma, M. P. Sharma, and N. S. Saxena. Synthesis, X-ray diffraction and optical band gap study of nanoparticles of NiFe_2O_4 . *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 44:774–776, 2006.

- [110] J. Haetge, C. Suchomski, and T. Brezesinski. Ordered mesoporous MFe₂O₄ (M= Co, Cu, Mg, Ni, Zn) thin films with nanocrystalline walls, uniform 16 nm diameter pores and high thermal stability: template-directed synthesis and characterization of redox active trevorite. *Inorg. Chem.*, 49(24):11619–11626, 2010.
- [111] A. Kezzim, N. Nasrallah, A. Abdi, and M. Trari. Visible Light Induced Hydrogen on the Novel Hetero-System CuFe₂O₄/TiO₂. *Energy Convers. Manage.*, 52(8-9):2800–2806, 2011.
- [112] N. Helaili, Y. Bessekhoud, K. Bachari, and M. Trari. Synthesis and Physical Properties of the CuFe_{2-x}Mn_xO₄ (0 ≤ x ≤ 2) Solid Solution. *Mater. Chem. Phys.*, 148:734–743, 2014.
- [113] R. Dom, R. Subasri, N. Y. Hebalkar, A. S. Chary, and P. H. Borse. Synthesis of a Hydrogen Producing Nanocrystalline ZnFe₂O₄ Visible Light Photocatalyst Using a Rapid Microwave Irradiation Method. *RSC Adv.*, 2:12782–12791, 2012.
- [114] M. A. Valenzuela, P. Bosch, J. Jiménez-Becerrill, O. Quiroz, and A. I. Páez. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148:177–182, 2002.
- [115] M. Sultan and R. Singh. Structural and Optical Properties of RF-sputtered ZnFe₂O₄ Thin Films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42:115306, 2009.
- [116] T. Böntgen, K. Brachwitz, R. Schmidt-Grund, M. Lorenz, and M. Grundmann. Vacuum Ultraviolet Dielectric Function of ZnFe₂O₄ Thin Films. *J. Appl. Phys.*, 113:073503, 2013.
- [117] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, and B. Kirtman. Quantum-Mechanical Condensed Matter Simulations with CRYSTAL. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, page e1360, 2018.
- [118] T. Bredow and A. Gerson. Effect of Exchange and Correlation on Bulk Properties of MgO, NiO, and CoO. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 61:5194–5201, 2000.
- [119] E. Heifets, E. A. Kotomin, and A. A. Bagaturyants. Ab Initio Study of BiFeO₃: Thermodynamic Stability Conditions. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6:2847–2851, 2015.

- [120] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin. Energy Band Gaps and Lattice Parameters Evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof Screened Hybrid Functional. *J. Chem. Phys.*, 123:174101, 2005.
- [121] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, and H. Preuss. Energy-Adjusted *Ab Initio* Pseudopotentials for the First Row Transition Elements. *J. Chem. Phys.*, 86:866–872, 1987.
- [122] D. V. Oliveira, M. F. Peintinger, J. Laun, and T. Bredow. BSSE-correction Scheme for Consistent Gaussian Basis Sets of Double- and Triple-zeta Valence with Polarization Quality for Solid-state Calculations. *J. Comput. Chem.*, 40:2364–2376, 2019.
- [123] G. Vasuki and T. Balu. Effect of Cu^{2+} Substitution on the Structural, Optical and Magnetic Behaviour of Chemically Derived Manganese Ferrite Nanoparticles. *Mater. Res. Expr.*, 5:065001, 2018.
- [124] G. A. Sawatzky, F. van der Woude, and A. H. Morrish. Mössbauer Study of Several Ferrimagnetic Spinel. *Phys. Rev.*, 187:747–757, 1969.
- [125] W. Schiessl, W. Potzel, H. Karzel, M. Steiner, G. M. Kalvius, A. Martin, M. K. Krause, I. Halevy, J. Gal, W. Schäfer, G. Will, M. Hillberg, and R. Wäppling. Magnetic Properties of the ZnFe_2O_4 Spinel. *Phys. Rev. B*, 53:9143–9152, 1996.
- [126] M. Hofmann, S. J. Campbell, H. Erhardt, and R. Feyerherm. The Magnetic Behaviour of Nanostructured Zinc Ferrite. *J. Mater. Sci.*, 39:5057–5065, 2004.
- [127] L. I. Granone, A. C. Ulpe, L. Robben, S. Klimke, M. Jans, F. Renz, T. M. Gesing, T. Bredow, R. Dillert, and D. W. Bahnemann. Effect of the Degree of Inversion on Optical Properties of Spinel ZnFe_2O_4 . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20:28267–28278, 2018.
- [128] S. Nakamura, L. Li, M. Tanaka, S. Todo, and K. Siratori. Precise Mössbauer Parameters of the High Temperature Phase of Fe_3O_4 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 66:472–477, 1997.
- [129] F. J. Berry, S. Skinner, and M. F. Thomas. ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopic Examination of a Single Crystal of Fe_3O_4 . *J. Phys.: Condens. Matter*, 10:215–220, 1999.
- [130] S. Nakamura and A. Fuwa. Local and Dynamic Jahn-Teller Distortion in Ulvöspinel Fe_2TiO_4 . *Hyperfine Interact.*, 226:267–274, 2013.

-
- [131] B. T. Chang, M. Jakani, G. Campet, and J. Claverie. Photoelectrochemical Study of a Spinel-Type Titanomagnetite. *J. Solid State Chem.*, 72:201–208, 1988.
- [132] J. Liu, X.-M. Chen, Y. Liu, and H.-N. Dong. First Principle Calculation on Electronic and Magnetic Properties of New Half-Metal TiFe_2O_4 . *Phys. Scr.*, T129:144–148, 2007.
- [133] K. Kirchberg, S. Wang, L. Wang, and R. Marschall. Mesoporous ZnFe_2O_4 Photoanodes with Template-Tailored Mesopores and Temperature-Dependent Photocurrents. *ChemPhysChem*, 19:2313–2320, 2018.
- [134] R. Dovesi, R. Orlando, R. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, Ph. D’Arco, Y. Noël, M. Causá, M. Rérat, and B. Kirtman. CRYSTAL14: A Program for the Ab Initio Investigation of Crystalline Solids. *Int. J. Quantum Chem.*, 114:1287–1317, 2014.
- [135] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria. Influence of the Exchange Screening Parameter on the Performance of Screened Hybrid Functionals. *J. Chem. Phys.*, 125:224106, 2006.
- [136] A. D. Becke. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1993.
- [137] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.*, 98:11623–11627, 1994.
- [138] C. A. Jiménez-Hoyos, B. G. Janesko, and G. E. Scuseria. Evaluation of Range-separated Hybrid Density Functionals for the Prediction of Vibrational Frequencies, Infrared Intensities, and Raman Activities. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:6621–6629, 2008.
- [139] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient Iterative Schemes for *Ab Initio* Total-energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B*, 54:11169, 1996.
- [140] G. Kresse and D. Joubert. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-wave Method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775, 1999.
- [141] M. Shishkin and G. Kresse. Accurate Quasiparticle Spectra from Self-Consistent *GW* Calculations with Vertex Corrections. *Phys. Rev. Lett.*, 99:246403, 2007.

- [142] A. Ulpe and T. Bredow. GW-BSE Calculations of Electronic Band Gap and Optical Spectrum of ZnFe_2O_4 : Effect of Cation Distribution and Spin Configuration. *ChemPhysChem*, 21:546–551, 2020.
- [143] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savarasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton. Electron-energy-loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study. *Phys. Rev. B*, 57:1505, 1998.
- [144] D. Fritsch. Electronic and Optical Properties of Spinel Zinc Ferrite: *Ab Initio* Hybrid Functional Calculations. *J. Phys.: Condens. Matter*, 30:095502, 2018.
- [145] J. J. Melo Quintero, C. E. Rodríguez Torres, and L. A. Errico. *Ab Initio* Calculation of Structural, Electronic and Magnetic Properties and Hyperfine Parameters at the Fe Sites of Pristine ZnFe_2O_4 . *J. Alloy. Compd.*, 741:746–755, 2018.
- [146] V. Zviagin, Y. Kumar, I. Lorite, P. Esquinazi, M. Grundmann, and R. Schmidt-Grund. Ellipsometric Investigation of ZnFe_2O_4 Thin Films in Relation to Magnetic Properties. *Appl. Phys. Lett.*, 108:131901, 2016.
- [147] T. Bredow, L. Giordano, F. Cinquini, and G. Pacchioni. Electronic Properties of Rutile TiO_2 Ultrathin Films: Odd-even Oscillations with the Number of Layers. *Phys. Rev. B*, 70:035419, 2004.
- [148] B. Stahl and T. Bredow. Critical Assessment of the DFT+U Approach for Prediction of Vanadium Dioxide Properties. *J. Comput. Chem.*, 41:258–265, 2020.
- [149] F. Neese. The ORCA Program System. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2:73–78, 2012.
- [150] F. Neese. Software Update: The ORCA Program System, Version 4.0. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 8:e1327, 2018.
- [151] A. Dittmer, R. Izsák, F. Neese, and D. Maganas. Accurate Band Gap Predictions of Semiconductors in the Framework of the Similarity Transformed Equation of Motion Coupled Cluster Theory. *Inorg. Chem.*, 58:9303–9315, 2019.
- [152] B. Choudhury and A. Choudhury. Oxygen Defect Dependent Variation of Band Gap, Urbach Energy and Luminescence Property of Anatase, Anatase-Rutile Mixed Phase and aof Rutile Phases of TiO_2 Nanoparticles. *Physica E*, 56:364–371, 2014.

- [153] V. Zviagin, M. Grundmann, and R. Schmidt-Grund. Impact of Defects on Magnetic Properties of Spinel Zinc Ferrite Thin Films. *Phys. Status Solidi B*, 257:1900630, 2020.

A. Abbildungen

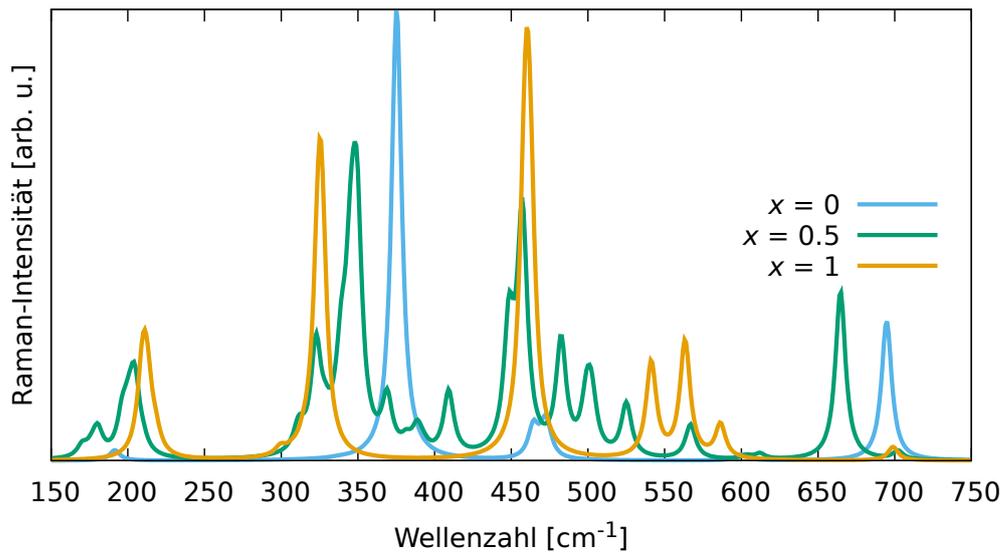


Abbildung A.1.: Berechnetes Raman-Spektrum von ZnFe_2O_4 für $x = 0, 0.5, 1$, Schwingungsmoden wurden mit HSE06/rev2-POB-TZVP und Intensitäten mit B3LYP/rev2-POB-TZVP berechnet.

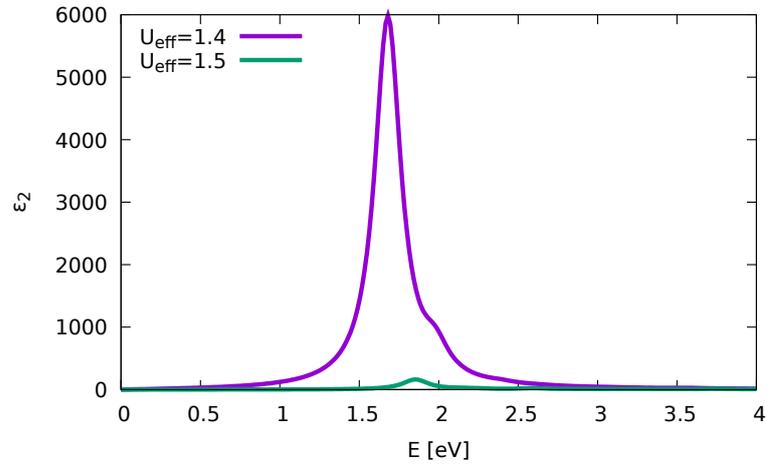


Abbildung A.2.: Optisches Spektrum von MnFe₂O₄, berechnet mit PBE+U(U_{eff} = 1.4 bzw. 1.5 eV)/ evGW/ BSE. Bei U_{eff} = 1.4 eV verlässt die evGW-Rechnung den leitenden Zustand nicht, bei U_{eff} = 1.5 eV öffnet sich eine Bandlücke.

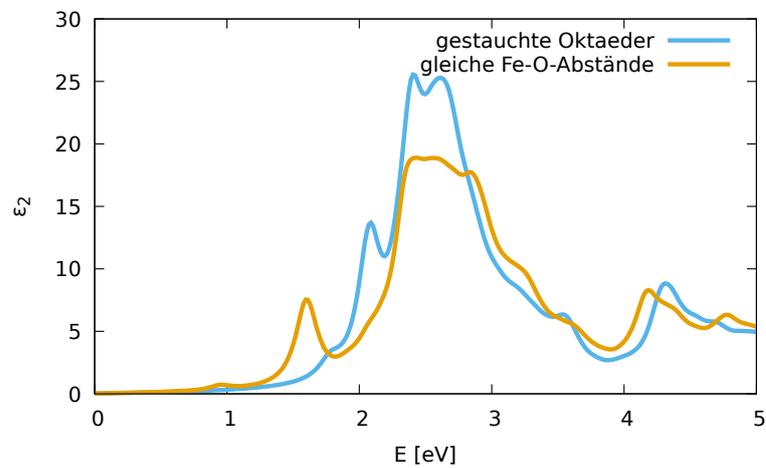


Abbildung A.3.: Optisches Spektrum von ZnFe₂O₄ berechnet mit PBE+U(U_{eff} = 0.1 eV)/ evGW/ BSE, basierend auf einer Struktur mit leicht gestauchten Oktaedern und einer Struktur mit äquidistanten Fe-O-Abständen in den Oktaedern, κ -Grid im letzten Fall nicht kompatibel mit Spinsymmetrie.

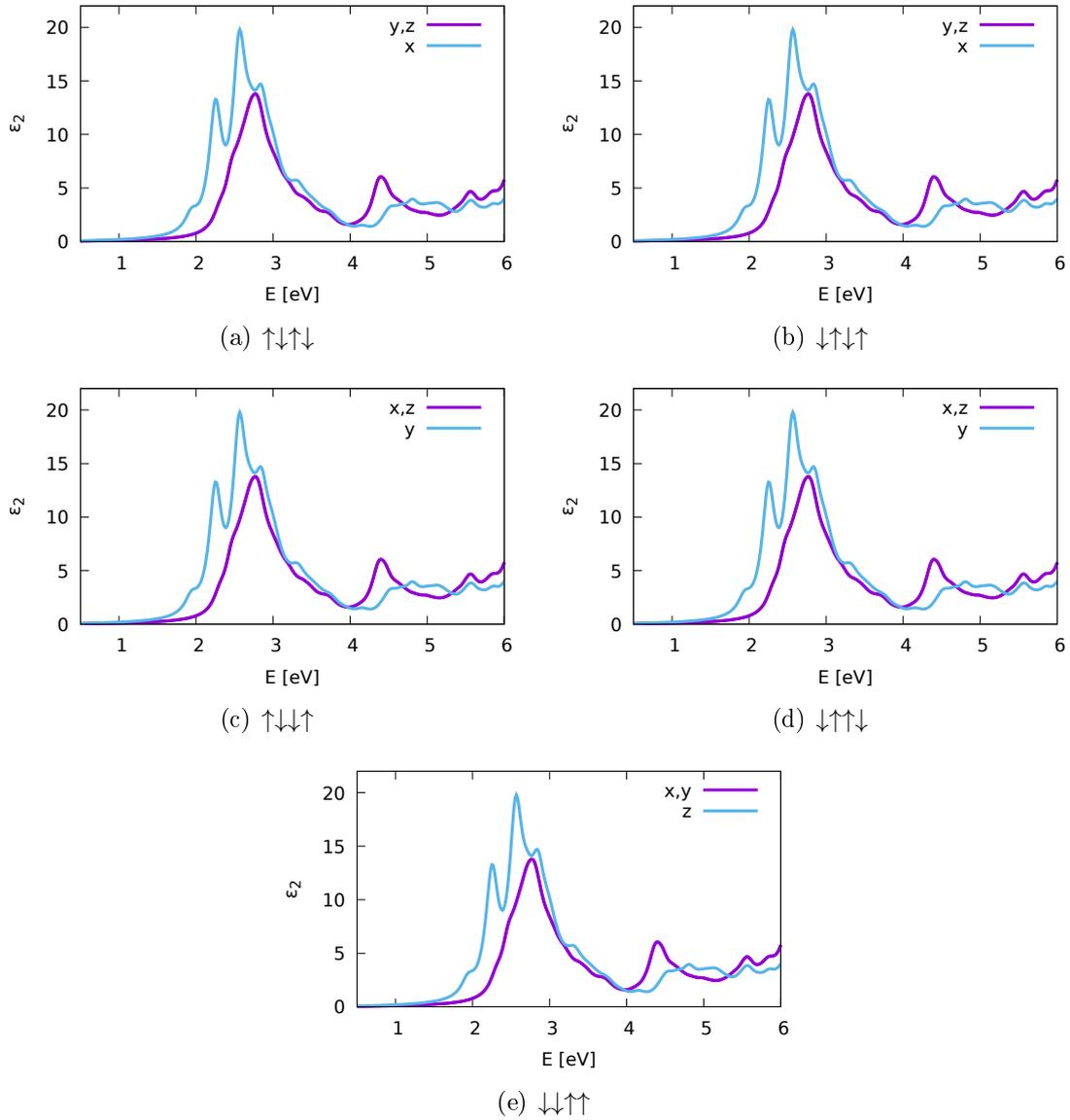
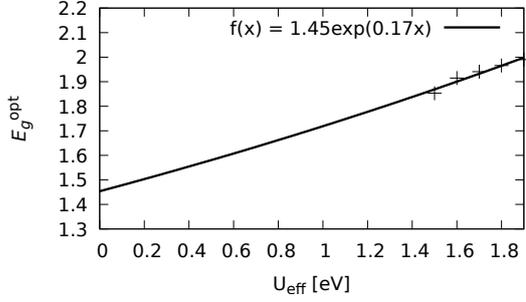
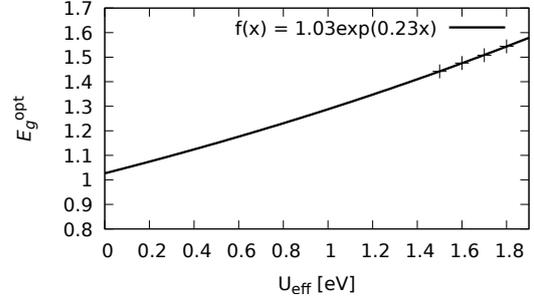


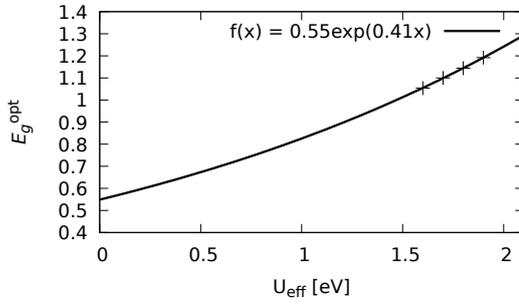
Abbildung A.4.: Optisches Spektrum von ZnFe_2O_4 mit unterschiedlichen antiferromagnetischen Kopplungen, aufgeteilt in x-, y- und z-Komponente, berechnet mit $\text{PBE}+\text{U}(\text{U}_{\text{eff}} = 0.1)/\text{evGW}/\text{BSE}$.



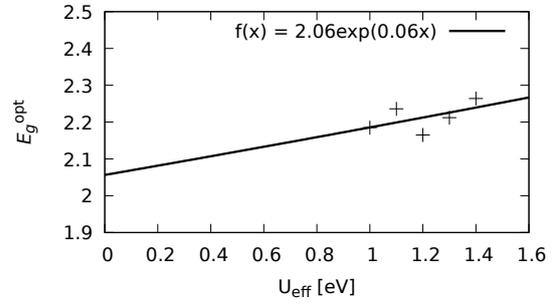
(a) MnFe_2O_4



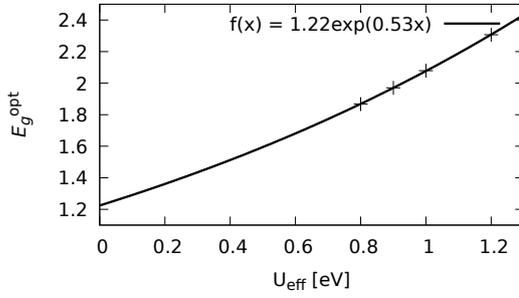
(b) CoFe_2O_4



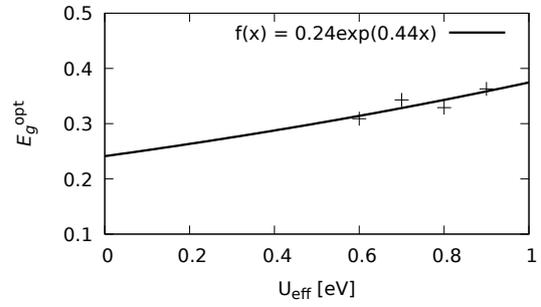
(c) CuFe_2O_4



(d) ScFe_2O_4



(e) TiFe_2O_4



(f) CrFe_2O_4

Abbildung A.5.: Optische Bandlücke von MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$) berechnet mit PBE+U/evGW/BSE in Abhängigkeit von U_{eff} und exponentieller Fit.

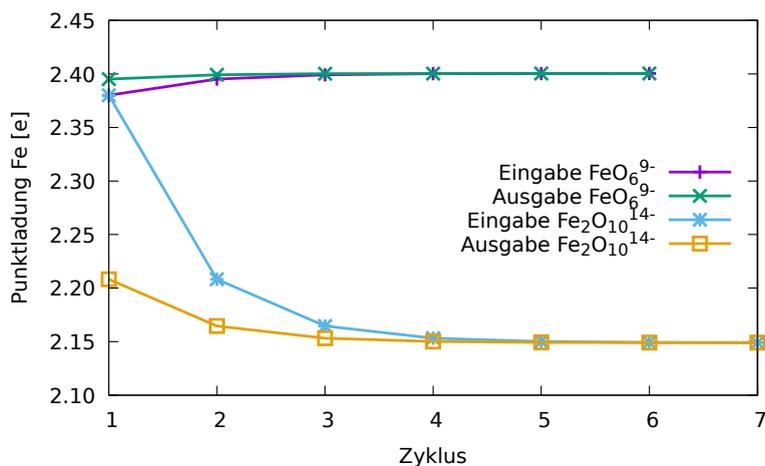


Abbildung A.6.: Selbstkonsistente Berechnung der Größe der Fe-Punktladung für beide Eisen-Sauerstoff-Cluster. Für den FeO_6^{9-} -Cluster war der geratene Startwert deutlich näher am Enderwert, als für den $\text{Fe}_2\text{O}_{10}^{14-}$ -Cluster, wodurch weniger Zyklen bis zur Konvergenz benötigt wurden.

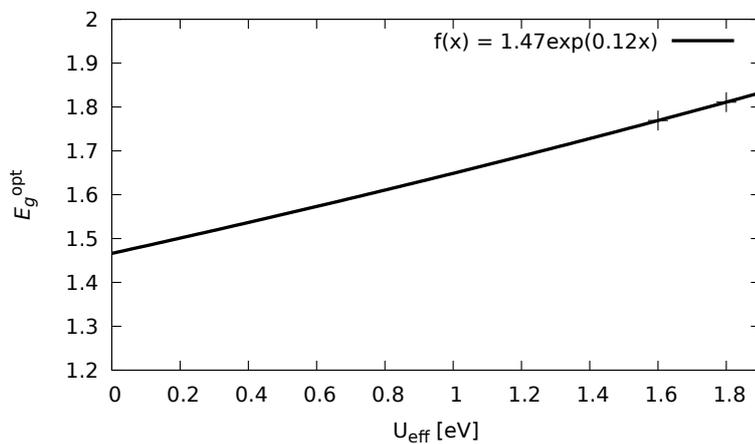
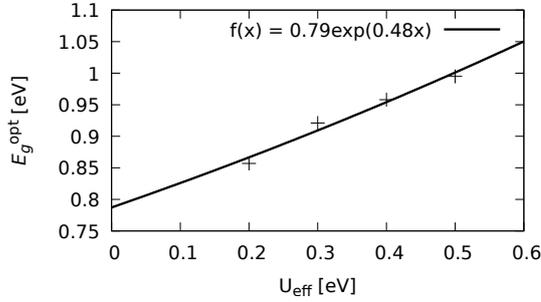
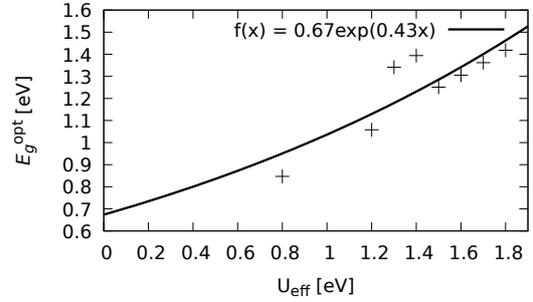


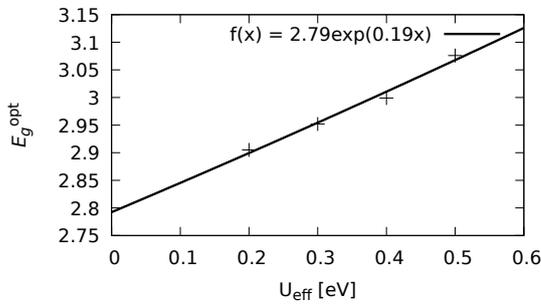
Abbildung A.7.: Optische Bandlücke von ZnFe_2O_4 A-afm1 mit 3% Sauerstofffehlstellen, berechnet mit PBE+U/evGW/BSE in Abhängigkeit von U_{eff} und exponentieller Fit.



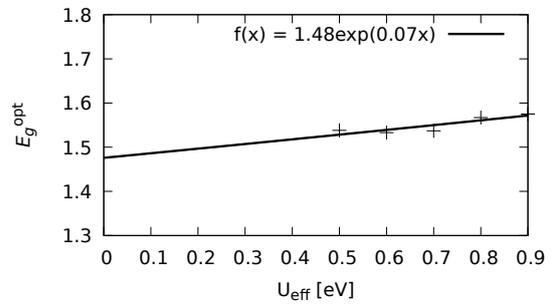
(a) $\text{MgCoFe}_4\text{O}_8$



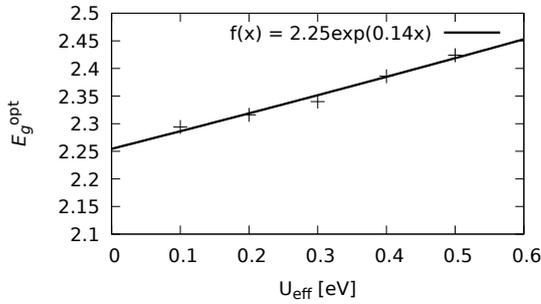
(b) $\text{MgCuFe}_4\text{O}_8$



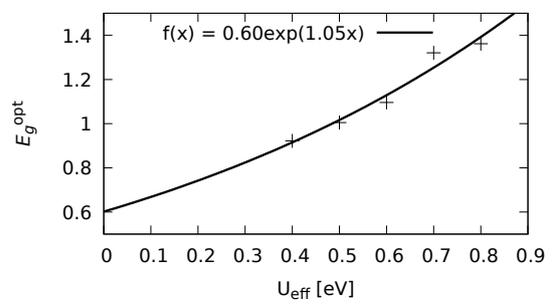
(c) $\text{MgZnFe}_4\text{O}_8$



(d) $\text{MnCoFe}_4\text{O}_8$

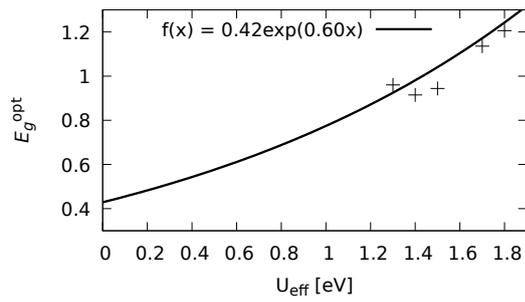


(e) $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$

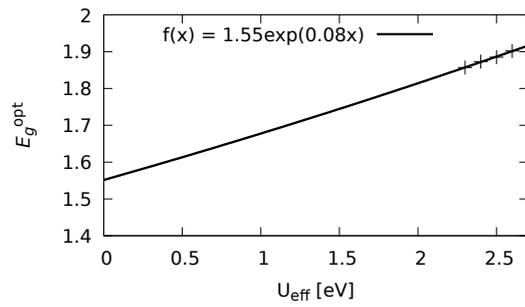


(f) $\text{CoNiFe}_4\text{O}_8$

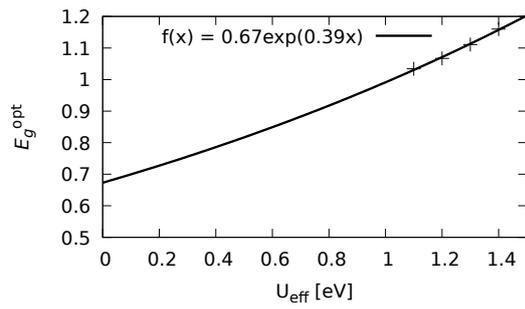
Abbildung A.8.: Optische Bandlücke von $\text{M}^1\text{M}^2\text{Fe}_4\text{O}_8$ ($\text{M}^1 = \text{Mg, Mn} - \text{Cu}$, $\text{M}^2 = \text{Mn} - \text{Zn}$) berechnet mit PBE+U/evGW/BSE in Abhängigkeit von U_{eff} und exponentieller Fit.



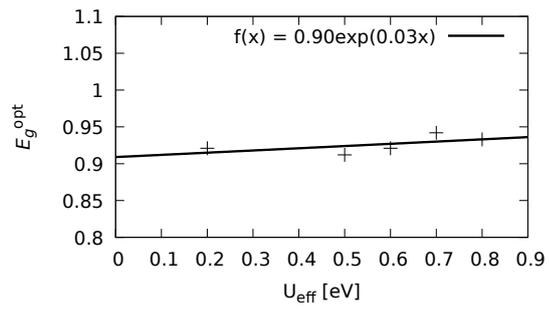
(a) $\text{CoCuFe}_4\text{O}_8$



(b) $\text{CoZnFe}_4\text{O}_8$



(c) $\text{NiCuFe}_4\text{O}_8$



(d) $\text{CuZnFe}_4\text{O}_8$

Abbildung A.9.: Optische Bandlücke von $\text{M}^1\text{M}^2\text{Fe}_4\text{O}_8$ ($\text{M}^1 = \text{Mg}, \text{Mn} - \text{Cu}$, $\text{M}^2 = \text{Mn} - \text{Zn}$) berechnet mit PBE+U/evGW/BSE in Abhängigkeit von U_{eff} und exponentieller Fit. (Fortsetzung)

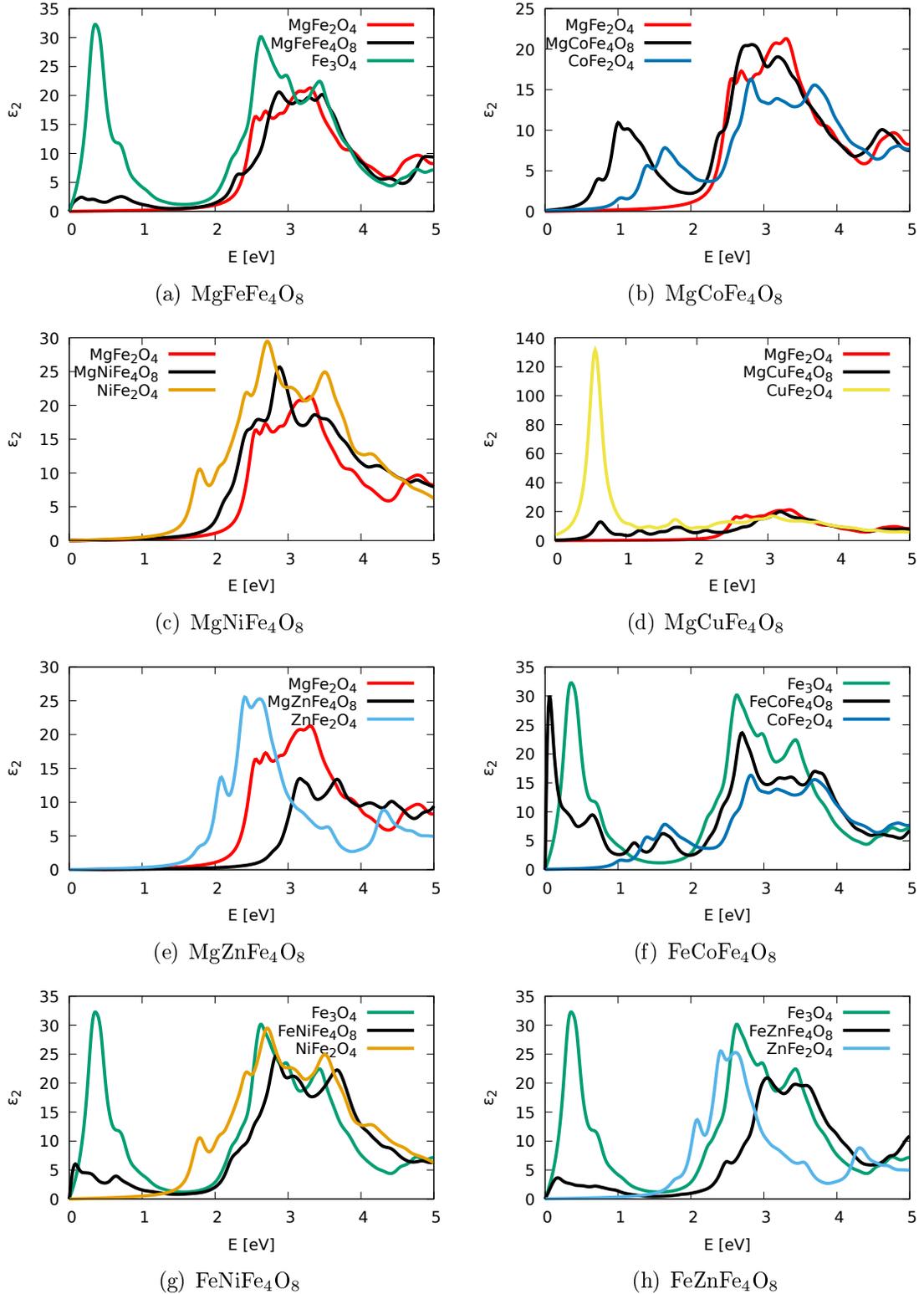


Abbildung A.10.: Optisches Spektrum von $\text{M}^1\text{M}^2\text{Fe}_4\text{O}_8$ ($\text{M}^1 = \text{Mg}, \text{Mn} - \text{Cu}$, $\text{M}^2 = \text{Mn} - \text{Zn}$) berechnet mit PBE+U/evGW/BSE, wenn notwendig durch Regression in Abbildung A.9 auf $U_{\text{eff}} = 0$ eV verschoben.

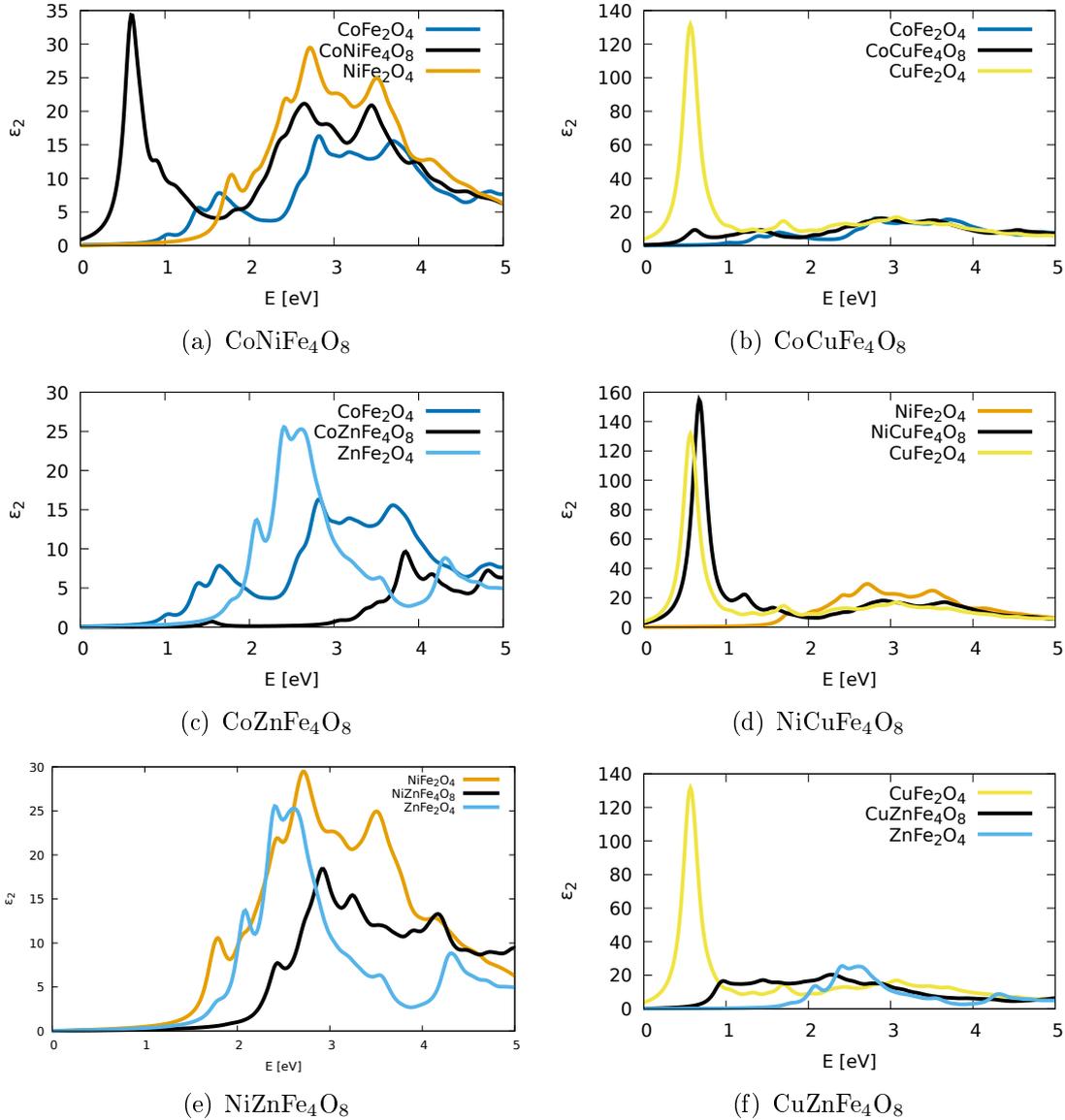


Abbildung A.11.: Optisches Spektrum von $\text{M}^1\text{M}^2\text{Fe}_4\text{O}_8$ ($\text{M}^1 = \text{Mg}, \text{Mn} - \text{Cu}$, $\text{M}^2 = \text{Mn} - \text{Zn}$) berechnet mit PBE+U/ evGW/ BSE, wenn notwendig durch Regression in Abbildung A.9 auf $U_{\text{eff}} = 0$ eV verschoben. (Fortsetzung)

B. Tabellen

Tabelle B.1.: Untersuchte Konfigurationen von MFe_2O_4 .

Akürzung	Zugehörige Konfiguration					
A-fm	M_{\uparrow}^{II}	M_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}
A-afm1	M_{\uparrow}^{II}	M_{\downarrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}
A-afm2	M_{\uparrow}^{II}	M_{\downarrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}
A-fim1	M_{\downarrow}^{II}	M_{\downarrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}
A-fim2	M_{\uparrow}^{II}	M_{\uparrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}
B-fm	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	M_{\uparrow}^{II}	M_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}
B-afm2	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}	M_{\uparrow}^{II}	M_{\downarrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}
B-fim1	Fe_{\downarrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}	M_{\uparrow}^{II}	M_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}
B-fim2	Fe_{\downarrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	M_{\uparrow}^{II}	M_{\downarrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}
B-fim3	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	M_{\uparrow}^{II}	M_{\uparrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}
B-fim4	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}	M_{\uparrow}^{II}	M_{\downarrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}
C-fm	M_{\uparrow}^{III}	M_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}
C-afm2	M_{\uparrow}^{III}	M_{\downarrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}
C-fim1	M_{\downarrow}^{III}	M_{\downarrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}
C-fim2	M_{\downarrow}^{III}	M_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}
C-fim3	M_{\uparrow}^{III}	M_{\uparrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}
D-fm	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	M_{\uparrow}^{III}	M_{\uparrow}^{III}
D-afm2	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}	M_{\uparrow}^{III}	M_{\downarrow}^{III}
D-fim1	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	M_{\uparrow}^{III}	M_{\uparrow}^{III}
D-fim2	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}	M_{\uparrow}^{III}	M_{\downarrow}^{III}
D-fim3	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}	M_{\uparrow}^{III}	M_{\downarrow}^{III}
E-fm	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	M_{\uparrow}^{III}	M_{\uparrow}^{III}
E-afm2	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	M_{\uparrow}^{III}	M_{\downarrow}^{III}
E-fim1	Fe_{\downarrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	M_{\uparrow}^{III}	M_{\uparrow}^{III}
E-fim2	Fe_{\downarrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	M_{\uparrow}^{III}	M_{\downarrow}^{III}
E-fim3	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	M_{\uparrow}^{III}	M_{\downarrow}^{III}
F-fm	M_{\uparrow}^{IV}	M_{\uparrow}^{IV}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}
F-afm1	M_{\uparrow}^{IV}	M_{\downarrow}^{IV}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}
F-afm2	M_{\downarrow}^{IV}	M_{\downarrow}^{IV}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}
F-fim1	M_{\downarrow}^{IV}	M_{\downarrow}^{IV}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}
F-fim2	M_{\uparrow}^{IV}	M_{\uparrow}^{IV}	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}
G-fm	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	M_{\uparrow}^{IV}	M_{\uparrow}^{IV}
G-afm2	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	M_{\uparrow}^{IV}	M_{\downarrow}^{IV}
G-fim1	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	M_{\uparrow}^{IV}	M_{\uparrow}^{IV}
G-fim2	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	M_{\uparrow}^{IV}	M_{\downarrow}^{IV}
G-fim3	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	M_{\downarrow}^{IV}	M_{\downarrow}^{IV}
G-fim5	Fe_{\uparrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{II}	M_{\uparrow}^{IV}	M_{\downarrow}^{IV}
H-fim1	M_{\downarrow}^{II}	Fe_{\downarrow}^{III}	M_{\uparrow}^{II}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}	Fe_{\uparrow}^{III}

Tabelle B.2.: Relative Stabilität ΔE , Anteil Fock-Austausch a_0 , Dielektrizitätskonstante ε_∞ und elektronische Bandlücke $E_g^{\text{elek},\alpha/\beta}$ aller konvergierten Konfigurationen von MFe_2O_4 mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn-Zn}$.

M	Konfiguration	ΔE [kJ/mol]	a_0 [%]	ε	$E_g^{\text{elek},\alpha}$ [eV]	$E_g^{\text{elek},\beta}$ [eV]
Mg	A-fm	18.5	23.7	4.22	6.33	3.57
	A-afm1	21.2	23.3	4.28	3.45	3.45
	B-fm	42.9	22.6	4.42	2.92	3.93
	B-afm1	0.0	20.1	4.96	3.07	3.51
	B-afm2	19.7	21.0	4.76	3.45	3.45
Mn	A-fm	50.4	22.1	4.52	4.63	3.59
	A-afm2	23.7	17.8	5.61	2.27	2.27
	A-fi1	0.0	15.4	6.48	5.28	1.07
	A-fi2	26.7	18.4	5.43	2.26	2.70
	B-fm	112.2	21.0	4.76	3.64	3.42
	B-afm1	40.3	0.0	—	0.00	0.00
	B-fi1	25.8	11.6	8.65	1.30	1.74
	B-fi2	56.5	0.0	—	1.01	0.00
	B-fi3	62.4	0.0	—	0.00	0.00
Fe	A-fi1	62.4	0.0	—	0.00	0.00
	A-fi2	2.8	0.0	—	0.00	0.00
	B-afm1	0.0	9.1	10.94	0.91	0.91
	B-fi1	5.0	0.0	—	0.59	0.00
	B-fi2	15.3	12.7	7.88	0.00	0.00
Co	A-fm	34.2	19.2	5.22	5.09	2.23
	A-afm1	19.8	17.1	5.85	2.02	2.02
	A-fi1	4.1	17.5	5.71	3.82	2.06
	A-fi2	21.0	17.1	5.86	2.33	1.72
	B-fm	64.0	17.1	5.85	4.70	1.02
	B-afm1	13.4	14.9	6.71	1.54	2.29
	B-fi1	0.0	14.8	6.76	2.57	1.28
	B-fi2	59.2	15.5	6.47	3.06	1.44
	B-fi3	27.8	15.0	6.67	1.45	1.91
Ni	A-fm	315.4	0.0	—	2.90	0.00
	A-fi2	90.9	16.6	6.03	2.19	2.06
	B-fm	64.4	19.3	5.19	5.18	2.57
	B-afm1	12.2	15.8	6.34	1.82	2.58
	B-afm2	31.7	16.3	6.13	2.46	2.44
	B-fi1	0.0	15.6	6.42	2.72	2.27
	B-fi2	44.2	16.7	5.99	4.03	1.79
	B-fi3	23.6	16.1	6.24	1.86	2.79

Tabelle B.3.: Relative Stabilität ΔE , Anteil Fock-Austausch a_0 , Dielektrizitätskonstante ε_∞ und elektronische Bandlücke $E_g^{\text{elek},\alpha/\beta}$ aller konvergierten Konfigurationen von MFe_2O_4 mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn-Zn}$. (Fortsetzung)

M	Konfiguration	ΔE [kJ/mol]	a_0 [%]	ε	$E_g^{\text{elek},\alpha}$ [eV]	$E_g^{\text{elek},\beta}$ [eV]
Cu	A-fm	244.8	0.3	—	2.74	0.00
	A-fi1	228.2	0.0	—	0.00	0.00
	B-fm	52.3	0.0	5.86	4.72	1.51
	B-fi1	0.0	13.6	7.37	2.26	0.95
	B-fi2	47.1	16.4	6.12	1.54	1.83
	B-fi3	18.9	14.9	6.72	1.66	1.06
Zn	A-fm	0.0	21.1	4.74	5.11	3.00
	A-afm1	2.2	20.4	4.89	2.89	2.89
	A-afm2	2.1	20.4	4.89	2.89	2.89
	B-fm	55.6	20.1	4.98	5.01	2.83
	B-afm1	14.0	18.0	5.57	2.71	3.06
	B-afm2	33.3	19.3	5.36	3.11	3.11
	H-fim1	14.0	18.0	5.57	3.08	2.91

Tabelle B.4.: Relative Stabilität ΔE , Anteil Fock-Austausch a_0 , Dielektrizitätskonstante ε_∞ und elektronische Bandlücke $E_g^{\text{elek},\alpha/\beta}$ aller konvergierten Konfigurationen von MFe_2O_4 mit $\text{M} = \text{Sc} - \text{Cr}$.

M	Konfiguration	ΔE [kJ/mol]	a_0 [%]	ε	$E_g^{\text{elek},\alpha}$ [eV]	$E_g^{\text{elek},\beta}$ [eV]
Sc	D-fm	22.6	16.7	5.98	4.79	0.81
	D-afm2	15.4	19.8	5.07	1.85	1.85
	D-fim1	7.6	20.7	4.83	3.37	2.81
	C-fm	72.0	0.0	—	3.16	0.00
	C-afm2	878.0	0.0	—	0.00	0.00
	C-fim2	101.2	22.1	4.53	3.20	2.28
	E-fim2	0.0	19.8	5.06	2.90	2.77
Ti ^{III}	D-fm	141.8	0.0	—	0.00	0.00
	D-fim2	59.0	0.0	—	0.00	0.00
	C-fm	240.3	0.0	—	0.02	0.00
	C-fim2	161.8	17.7	5.65	1.48	1.55
	E-fim2	109.8	0.0	—	0.00	0.00
Ti ^{IV}	F-fm	57.8	0.2	—	2.56	0.00
	F-afm1	0.0	22.5	4.44	3.18	3.26
	G-fm	16.2	18.3	5.48	2.77	0.00
	G-afm2	114.7	0.0	—	0.00	0.00
	G-afm3	62.1	0.0	—	0.00	0.00
V ^{II}	B-fm	166.4	20.6	4.84	1.93	3.45
	B-fim1	66.0	0.3	—	0.00	0.00
	B-fim3	62.7	0.0	—	0.00	0.00
V ^{III}	D-fm	69.8	0.0	—	0.00	0.00
	D-fi1	117.1	0.0	—	0.00	0.00
	D-fi2	0.0	0.0	—	0.00	0.00
	D-fi3	48.7	0.1	—	0.00	0.00
	C-fm	201.2	0.0	—	0.52	0.00
	C-fi1	164.7	0.0	—	1.90	0.00
	C-fi2	76.3	17.1	5.85	2.50	1.50
	C-fi3	119.4	0.0	—	0.00	0.00
	E-fi1	39.3	10.6	9.45	0.26	0.00
V ^{IV}	G-fm	28.0	0.0	—	0.04	0.00
Cr	D-fm	35.2	0.0	—	1.23	0.00
	D-fi1	0.0	18.2	5.52	2.49	2.25
	D-fi2	0.7	18.0	5.57	2.34	2.75
	D-fi3	10.5	0.1	—	1.30	0.00
	C-afm2	198.3	0.0	—	0.00	0.00
	C-fi2	229.2	0.0	—	0.00	0.00
	C-fi3	177.3	0.0	—	0.00	0.00
	E-fi1	53.6	15.3	6.55	2.14	0.00

Tabelle B.5.: Raman-aktive Moden [cm^{-1}] von ZnFe_2O_4 , berechnet mit verschiedenen DFT-Funktionalen.

HSE06	PBE0	PBESOL0	PW1PW
191	191	190	190
192	192	190	191
192	192	190	191
337	334	334	331
338	338	335	332
341	339	337	334
375	373	372	369
375	374	373	370
464	465	456	460
472	471	464	470
473	472	464	470
599	599	593	592
599	599	593	592
602	602	597	596
695	695	686	689

Tabelle B.6.: Relative Stabilität ΔE der untersuchten Konfigurationen der Misch-Spinelle $M^1M^2Fe_4O_8$ mit $M^1 = Mg - Cu$ und $M^2 = Mn - Zn$.

M^1	M^2	Konfig.	ΔE [kJ/mol]	M^1	M^2	Konfig.	ΔE [kJ/mol]
Mg	Mn	a	0.9	Mg	Fe	a	—
		b	0.0			b	72.1
		c	48.3			c	48.8
		d	10.3			d	0.0
Mg	Co	a	19.2	Mg	Ni	a	465.3
		b	14.2			b	86.0
		c	43.4			c	29.5
		d	0.0			d	0.0
Mg	Cu	a	152.1	Mg	Zn	a	9.5
		b	111.4			b	0.0
		c	93.7			c	40.5
		d	0.0			d	14.9
Mn	Fe	a	—	Mn	Co	a	0.0
		b	82.4			b	42.9
		c	2.3			c	24.6
		d	0.0			d	17.0
Mn	Ni	a	256.0	Mn	Cu	a	120.0
		b	98.7			b	115.3
		c	0.0			c	65.5
		d	7.0			d	0.0
Mn	Zn	a	0.0	Fe	Co	a	—
		b	47.3			b	0.0
		c	38.0			c	—
		d	108.8			d	41.2
Fe	Ni	a	—	Fe	Zn	a	—
		b	324.8			b	1.7
		c	76.4			c	76.0
		d	0.0			d	0.0
Co	Ni	a	325.8	Co	Cu	a	125.5
		b	95.4			b	108.8
		c	8.4			c	67.2
		d	0.0			d	0.0
Co	Zn	a	0.0	Ni	Cu	a	—
		b	25.4			b	108.6
		c	32.3			c	153.5
		d	17.5			d	0.0
Ni	Zn	a	446.3	Cu	Zn	a	127.7
		b	0.0			b	65.2
		c	96.2			c	118.7
		d	11.4			d	0.0

Tabelle B.7.: Zusammensetzung des HOCO und LUCO von $M^1M^2Fe_4O_8$ mit $M^1 = Mg, Fe - Cu$ und $M^2 = Fe - Zn$.

M^1	M^2	Zusammensetzung HOCO	Zusammensetzung LUCO
Mg	Fe	88% Fe^{okt}-d (43% d_{xy} , 40% d_{yz} , 3% d_{z^2} , 1% $d_{x^2-y^2}$, d_{xz}) 10% O-p (5% p_x , 4% p_z , 1% p_y)	82% Fe^{okt}-d (38% d_{yz} , 35% d_{xy} , 4% d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, 2% d_{z^2}) 12% O-p (4% p_x, p_y, p_z)
Mg	Co	51% Co-d (25% d_{xz} , d_{yz} , 1% $d_{x^2-y^2}$) 18% O-p (6% p_x, p_y, p_z) 12% Fe^{okt}-d (6% d_{xy} , 3% d_{xz} , d_{yz} , 1% $d_{x^2-y^2}$)	85% Fe^{okt}-d (80% d_{xy} , 4% d_{z^2}) 7% O-p (3% p_x, p_y)
Mg	Ni	62% Ni-d (30% d_{xz} , 25% d_{yz} , 7% d_{xy}) 20% O-p (9% p_z , 6% p_x , 5% p_y) 12% Fe^{tet}-d (5% d_{xy} , 3% d_{xz} , d_{yz} , 2% d_{z^2})	83% Fe^{okt}-d (80% d_{xy} , 3% d_{z^2}) 9% O-p (4% p_x, p_y , 1% p_z)
Mg	Cu	46% Cu-d (44% $d_{x^2-y^2}$, 1% d_{z^2}) 34% O-p (20% p_x , 14% p_y) 14% Fe^{okt}-d (13% d_{yz} , 1% d_{xz}) 5% Fe^{tet}-d (2% d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, 1% d_{xz})	61% Cu-d (60% d_{z^2} , 1% $d_{x^2-y^2}$) 23% O-p (13% p_z , 9% p_y , 2% $p - x$) 7% Fe^{okt}-d (5% d_{xz} , 1% d_{yz} , d_{z^2}) 5% Fe^{tet}-d (2% d_{xy} , 1% d_{xz} , d_{yz})
Mg	Zn	56% O-p (21% p_y , 19% p_x , 16% p_z) 43% Fe^{okt}-d (24% $d_{x^2-y^2}$, 17% d_z^2 , 1% d_{xy} , d_{xz} , d_{yz})	74% Fe^{tet}-d (41% d_{z^2} , 31% $d_{x^2-y^2}$, 1% d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) 18% O-p (6% p_x, p_y, p_z) 7% Fe^{okt}-d (3% $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , 1% d_{xy} , d_{xz} , d_{yz})
Fe	Co	89% Fe^{okt}-d (88% d_{xy} , 1% d_z^2) 7% O-p (3% p_x, p_y , 1% p_z)	86% Fe^{okt}-d (85% d_{xy} , 1% d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2}) 6% O-p (3% p_x, p_y , 1% p_z)
Fe	Ni	87% Fe^{okt}-d (42% d_{xy} , d_{xz} , 3% d_{z^2}) 9% O-p (3% p_y, p_z , 2% p_x)	76% Fe^{okt}-d (35% d_{xy} , d_{xz} , 6% d_{yz}) 14% O-p (10% p_x , 2% p_y, p_z) 5% Fe^{tet}-d (3% d_{yz} , 1% d_{xy} , d_{xz})

Tabelle B.8.: Zusammensetzung des HOCO und LUCO von $M^1M^2Fe_4O_8$ mit $M^1 = Mg, Fe - Cu$ und $M^2 = Fe - Zn$. (Fortsetzung)

M^1	M^2	Zusammensetzung HOCO	Zusammensetzung LUCO
Fe	Zn	88% Fe^{okt}-d (70% d_{xy} , 8% d_{z^2} , 5% d_{xz}, d_{yz} , 1% $d_{x^2-y^2}$) 8% O-p (3% p_x, p_y , 2% p_z)	78% Fe^{okt}-d (35% d_{xz}, d_{yz} , 8% d_{xy} , 1% $d_{x^2-y^2}$) 14% O-p (10% p_z , 2% p_x, p_y) 5% Fe^{tet}-d (3% d_{xy} , 1% d_{yz})
Co	Ni	71% Co-d (35% d_{yz} , 33% d_{xz} , 3% $d_{x^2-y^2}$) 16% O-p (7% p_z , 5% p_y , 4% p_x) 7% Ni-d (3% d_{xz}, d_{yz})	79% Fe^{okt}-d (75% d_{xy} , 2% d_{z^2} , 1% d_{xz}, d_{yz}) 9% O-p (4% p_x, p_y , 1% p_z) 6% Co-d (3% d_{xz} , 2% d_{yz})
Co	Cu	71% Co-d (38% d_{yz} , 29% d_{xz} , 2% $d_{x^2-y^2}$) 17% O-p (8% p_z , 5% p_y , 4% p_x)	59% Cu-d (58% d_{z^2} , 1% $d_{x^2-y^2}$) 21% O-p (11% p_z , 7% p_y , 2% p_x) 9% Co-d (4% d_{xz}, d_{yz}) 6% Fe^{okt}-d (4% d_{xz} , 2% d_{yz})
Co	Zn	87% Co-d (87% d_{z^2}) 10% O-p (8% p_z , 1% p_x, p_y)	90% Co-d (90% d_{xy}) 6% O-p (5% p_z)
Ni	Cu	47% Cu-d (47% $d_{x^2-y^2}$) 37% O-p (19% p_x , 18% p_y) 9% Fe^{okt}-d (5% d_{yz} , 3% d_{xz}) 6% Fe^{tet}-d (2% $d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$)	57% Cu-d (57% d_{z^2}) 20% O-p (10% p_z , 5% p_y , 4% p_x) 14% Fe^{okt}-d (5% d_{xy} , 4% d_{xz} , 3% d_{yz} , 1% d_{z^2})
Ni	Zn	74% Ni-d (72% d_{xz} , 1% d_{xy}, d_{yz}) 13% O-p (6% p_x, p_z , 1% p_y) 7% Fe^{okt}-d (3% d_{xy}, d_{yz} , 1% d_{xz})	68% Ni-d (51% d_{z^2} , 17% $d_{x^2-y^2}$) 16% O-p (7% p_x, p_z , 2% p_y) 10% Fe^{okt}-d (3% d_{xz}, d_{xy}, d_{yz} , 1% $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$)
Cu	Zn	72% Fe^{okt}-d (47% d_{yz} , 21% d_{xy} , 2% $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$, 1% d_{xz}) 13% Fe^{tet}-d (6% d_{z^2} , 5% $d_{x^2-y^2}$, 1% d_{xz}, d_{yz}) 12% O-p (5% p_z , 4% p_x , 3% p_y)	64% Fe^{okt}-d (28% d_{xz} , 20% d_{xy} , 15% d_{yz} , 1% $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) 32% Fe^{tet}-d (13% $d_{x^2-y^2}$, 9% d_{z^2} , 3% d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})

C. ECP*-Basissätze

O				Mg		
8 6				12 11		
0 0 8 2.0 1.0				0 0 6 2. 1.		
26591.015149286	0.000338543			43866.5000		0.918000000E-03
4069.713048219	0.002548773			6605.37000		0.704700000E-02
943.177385588	0.012944513			1513.26000		0.359410000E-01
270.377217602	0.051837807			432.317000		0.141461000
88.721659363	0.164372032			142.149000		0.426764000
32.042734201	0.3855			51.3983000		0.497975000
12.430169888	0.562307539			0 0 3 2. 1.		
4.976247393	0.350155411			51.3983000		0.251355000
0 1 4 6.0 1.0				19.9196000		0.618671000
62.977656261	-0.006945266	0.006338931	8.02474000	0 0 1 2. 1.		0.188417000
14.905934605	-0.076543237	0.043166905	0 1 2. 1.			
4.611711867	-0.132826481	0.157278934	2.50817000			1.00000000
1.603131709	0.379	0.347	0 0 1 0. 1.			
0 1 1 0.0 1.0				0.871531000		1.00000000
0.568730447	1.0	1.0	0 0 1 0. 1.			
0 1 1 0.0 1.0				0.250000000		1.00000000
0.184511607	1.0	1.0	0 0 1 0. 1.			
0 3 1 0.0 1.0				0.140000000		1.00000000
1.387304921	1.0		0 2 4 6. 1.			
0 3 1 0.0 1.0				193.854000		0.101880000E-01
0.450916551	1.0			45.4420000		0.753600000E-01
				14.1864000		0.307419000
				5.05751000		0.717575000
				0 2 2 0. 1.		
				1.88861000		0.667339000
				0.722652000		0.394649000
				0 2 1 0. 1.		
				0.236417000		1.00000000
				0 2 1 0. 1.		
				0.140000000		1.00000000
				0 3 1 0. 1.		
				0.57500000		1.00000000

Sc

```

221 12
INPUT
11.0 0 2 2 2 0 0
  11.500000 138.538152 0
   5.184000  14.834042 0
  10.930000  82.458614 0
   4.581000   8.565206 0
  13.470000 -16.129862 0
   4.375000 -0.534690 0
0 0 3 2.0 1
  10.0092600  1.0078960
   8.4707620 -1.1766550
   4.1791160 -0.8026470
0 0 1 2.0 1
   1.0692080  1.0
0 0 1 0.0 1
   0.4412480  1.0
0 0 1 0.0 1
   0.1470826  1.0
0 2 2 6.0 1
  41.7118460  0.0209120
   6.0260150 -1.0073290
0 2 2 0.0 1
   2.7159950  0.2536440
   1.0569140  0.7926430
0 2 1 0.0 1
   0.3769410  1.0
0 2 1 0.0 1
   0.1256470  1.0
0 3 4 1.0 1
  16.2735480  0.0355590
   4.8000490  0.1693560
   1.5412930  0.4204460
   0.4681800  0.6173140
0 3 1 0.0 1
   0.2340900  1.0
0 3 1 0.0 1
   0.1170000  1.0
0 4 1 0.0 1
   0.7500000  1.0

```

Ti

```

222 12
INPUT
12.0 0 2 2 2 0 0
  13.010000 158.241593 0
   5.862000  17.511824 0
  12.460000  95.235127 0
   5.217000  10.047856 0
  15.350000 -17.568861 0
   4.980000 -0.587256 0
0 0 3 2.0 1
  10.7803650  1.7838920
   9.7170130 -2.0006890
   4.5077550 -0.7563330
0 0 1 2.0 1
   1.2467080  1.0
0 0 1 0.0 1
   0.5087070  1.0
0 0 1 0.0 1
   0.1695690  1.0
0 2 2 6.0 1
  17.5663810  0.0886010
   7.7058440 -1.0707460
0 2 2 0.0 1
   3.3291380  0.2001090
   1.3081040  0.8379860
0 2 1 0.0 1
   0.4544820  1.0
0 2 1 0.0 1
   0.1514940  1.0
0 3 4 2.0 1
  19.5191940  0.0358140
   5.8646130  0.1723730
   1.9280380  0.4251360
   0.6065630  0.6025950
0 3 1 0.0 1
   0.3032815  1.0
0 3 1 0.0 1
   0.15164075  1.0
0 4 1 0.0 1
   0.7500000  1.0

```

V

```
223 12
INPUT
13.0 0 2 2 2 0 0
 14.490000 178.447971 0
  6.524000 19.831375 0
 14.300000 109.529763 0
  6.021000 12.570310 0
 17.480000 -19.219657 0
  5.709000 -0.642775 0
0 0 3 2.0 1
12.8432080 1.1406430
11.3757530 -1.2188030
 5.4069740 -0.8929030
0 0 1 2.0 1
 1.4659270 1.0
0 0 1 0.0 1
 0.5980800 1.0
0 0 1 0.0 1
 0.1993599 1.0
0 2 2 6.0 1
31.8898680 0.0394070
 8.2371780 -1.0226030
0 2 2 0.0 1
 4.3283730 0.1927560
 1.5405260 0.8511680
0 2 1 0.0 1
 0.5280810 1.0
0 2 1 0.0 1
 0.1760270 1.0
0 3 4 3.0 1
22.6804330 0.0362930
 6.8613120 0.1773010
 2.2754450 0.4304290
 0.7319220 0.5893030
0 3 1 0.0 1
 0.365961 1.0
0 3 1 0.0 1
 0.1829805 1.0
0 4 1 0.0 1
 0.7500000 1.0
```

Cr

```
224 12
INPUT
14.0 0 2 2 2 0 0
16.390000 201.578887 0
 7.402000 24.205741 0
16.450000 125.022774 0
 6.962000 16.479066 0
19.930000 -20.827421 0
 6.598000 -0.834368 0
0 0 3 2.0 1
14.0534500 0.8856240
11.7352180 -1.0301320
 5.9049150 -0.8267290
0 0 1 2.0 1
 1.6346650 1.0
0 0 1 0.0 1
 0.6629310 1.0
0 0 1 0.0 1
 0.220977 1.0
0 2 2 6.0 1
51.3176640 0.0296720
 9.3214980 -1.0127600
0 2 2 0.0 1
 3.7411210 0.2577460
 1.5102140 0.7859170
0 2 1 0.0 1
 0.5379560 1.0
0 2 1 0.0 1
 0.1793186 1.0
0 3 4 4.0 1
26.7814390 0.0349700
 8.2316400 0.1721950
 2.7816450 0.4270320
 0.9036780 0.5929390
0 3 1 0.0 1
 0.451839 1.0
0 3 1 0.0 1
 0.2259195 1.0
0 4 1 0.0 1
 0.75 1.0
```

Mn

```

225 12
INPUT
15.0 0 2 2 2 0 0
18.520000 226.430902 0
8.373000 30.359072 0
18.920000 142.154705 0
8.017000 21.536509 0
22.720000 -22.568119 0
7.640000 -1.205810 0
0 0 3 2.0 1
15.5640010 1.0997890
13.2869280 -1.3058510
6.1372810 -0.7680240
0 0 1 2.0 1
1.7659830 1.0
0 0 1 0.0 1
0.7137740 1.0
0 0 1 0.0 1
0.2379246 1.0
0 2 2 6.0 1
27.4320610 0.0838510
11.3668730 -1.0649650
0 2 2 0.0 1
4.4525400 0.2026520
1.8534590 0.8317540
0 2 1 0.0 1
0.6451800 1.0
0 2 1 0.0 1
0.21506 1.0
0 3 4 5.0 1
29.5142230 0.0371620
8.9628240 0.1827450
3.0279670 0.4356070
0.9832920 0.5770530
0 3 1 0.0 1
0.491646 1.0
0 3 1 0.0 1
0.245823 1.0
0 4 1 0.0 1
0.7500000 1.0

```

Fe

```

226 12
INPUT
16.0 0 2 2 2 0 0
20.930000 253.749588 0
9.445000 37.922845 0
21.760000 161.036812 0
9.178000 27.651298 0
25.900000 -24.431276 0
8.835000 -1.434251 0
0 0 3 2.0 1
20.5130280 0.2347140
9.7767920 -0.8775270
4.5735990 -0.3416360
0 0 1 2.0 1
1.9499100 1.0
0 0 1 0.0 1
0.7664880 1.0
0 0 1 0.0 1
0.255496 1.0
0 2 2 6.0 1
63.1253260 0.0271470
11.6568550 -1.0118750
0 2 2 0.0 1
5.1786610 0.2151680
2.0355320 0.8250950
0 2 1 0.0 1
0.7088180 1.0
0 2 1 0.0 1
0.2362726 1.0
0 3 4 6.0 1
33.6667900 0.0365290
10.2356950 0.1828250
3.4664880 0.4370690
1.1272960 0.5751780
0 3 1 0.0 1
0.563648 1.0
0 3 1 0.0 1
0.281824 1.0
0 4 1 0.0 1
0.7500000 1.0

```

Co

```
227 12
INPUT
17.0 0 2 2 2 0 0
23.660000 283.960566 0
10.610000 47.156846 0
25.040000 182.212236 0
10.440000 35.233352 0
29.540000 -26.475333 0
10.180000 -1.825787 0
0 0 3 2.0 1
20.9080010 0.3980530
13.9062340 -0.6490520
7.3285430 -0.7234530
0 0 1 2.0 1
2.1363240 1.0
0 0 1 0.0 1
0.8528220 1.0
0 0 1 0.0 1
0.2842739 1.0
0 2 2 6.0 1
67.0344430 0.0293700
13.2623340 -1.0136260
0 2 2 0.0 1
5.6906500 0.2038650
2.2719400 0.8336450
0 2 1 0.0 1
0.7889110 1.0
0 2 1 0.0 1
0.2629703 1.0
0 3 4 7.0 1
36.8405200 0.0380560
11.1736750 0.1889250
3.7975640 0.4410510
1.2392620 0.5656970
0 3 1 0.0 1
0.6196310 1.0
0 3 1 0.0 1
0.3098155 1.0
0 4 1 0.0 1
0.7500000 1.0
```

Ni

```
228 12
INPUT
18.0 0 2 2 2 0 0
26.740000 317.682272 0
11.860000 58.255391 0
28.800000 252.474366 0
11.790000 36.081503 0
33.700000 -18.522955 0
11.660000 -4.557668 0
0 0 3 2.0 1
23.4579910 0.3454240
14.8693920 -0.5950120
8.0541540 -0.7248490
0 0 1 2.0 1
2.3198240 1.0
0 0 1 0.0 1
0.9234620 1.0
0 0 1 0.0 1
0.3078206 1.0
0 2 2 6.0 1
78.0387800 0.0270080
14.7744400 -1.0120810
0 2 2 0.0 1
6.1513520 0.2021950
2.4964210 0.8339200
0 2 1 0.0 1
0.8667020 1.0
0 2 1 0.0 1
0.2889006 1.0
0 3 4 8.0 1
40.7890480 0.0384250
12.3476010 0.1914980
4.2070490 0.4430750
1.3754130 0.5612160
0 3 1 0.0 1
0.6877065 1.0
0 3 1 0.0 1
0.3438532 1.0
0 4 1 0.0 1
0.7500000 1.0
```

Cu

```

229 12
INPUT
19.0 0 2 2 2 0 0
30.2200 355.770158 0
13.1900 70.865357 0
33.1300 233.891976 0
13.2200 53.947299 0
38.4200 -31.272165 0
13.2600 -2.741104 0
0 0 3 2.0 1.00
27.6963200 0.2311320
13.5053500 -0.6568110
8.8153550 -0.5458750
0 0 1 1.0 1.00
2.3808050 1.0000000
0 0 1 0.0 1.00
0.9526160 1.0000000
0 0 1 0.0 1.00
0.3175386 1.0
0 2 2 6.0 1.00
93.5043270 0.0228290
16.2854640 -1.0095130
0 2 2 0.0 1.00
5.9942360 0.2464500
2.5368750 0.7920240
0 2 1 0.0 1.00
0.8979340 1.0000000
0 2 1 0.0 1.00
0.2993113 1.0
0 3 4 10.0 1.00
41.2250060 0.0446940
12.3432500 0.2121060
4.2019200 0.4534230
1.3798250 0.5334650
0 3 1 0.0 1.00
0.6899125 1.0
0 3 1 0.0 1.00
0.3449562 1.0
0 4 1 0.0 1
0.7500000 1.0

```

Zn

```

230 12
INPUT
20.0 0 2 2 2 0 0
34.150000 399.987282 0
14.590000 85.485655 0
39.780000 277.148960 0
14.950000 69.052205 0
43.800000 -34.149349 0
14.980000 -3.291831 0
0 0 3 2. 1.0
30.3241270 0.21914300
16.3166820 -0.23255600
11.4081480 -0.95468500
0 0 1 2. 1.0
2.56949200 1.00000000
0 0 1 0. 1.0
1.06259500 1.00000000
0 0 1 0. 1.0
0.35419833 1.0
0 2 2 6. 1.0
111.824980 0.2327700E-01
19.1319100 -1.00953900
0 2 2 0. 1.0
5.46883800 0.32015100
2.50567500 0.71808500
0 2 1 0. 1.0
0.941868000 1.00000000
0 2 1 0. 1.0
0.313956 1.0
0 3 4 10. 1.0
44.6456290 0.47249000E-01
13.4383770 0.21892600
4.68200000 0.45251200
1.60321100 0.51857600
0 3 1 0. 1.0
0.8016055 1.0
0 3 1 0. 1.0
0.40080275 1.0
0 4 1 0.0 1
0.7500000 1.0

```