

JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT
MAINZ

Synthese und Untersuchung der
physikalischen Eigenschaften von
Verbindungen des
 $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Typs

Promotionsschrift

FELIX L. OSTEN

geboren am 26. Oktober 1992 in Giessen zur Erlangung des Doktorgrades

im Studienfach Chemie,

vorgelegt im Fachbereich Chemie, Pharmazie, Geographie und

Geowissenschaften der

Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Arbeitsgruppe Prof. Dr. Angela Möller

Mainz, 15. Januar 2025

1. Prüferin: Frau Prof. Dr. [REDACTED]

2. Prüfer: Herr Prof. Dr. [REDACTED]

Eigenständigkeitserklärung Diese Promotionsarbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2020 bis Dezember 2023 im Department Chemie im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. [REDACTED] der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Hiermit erkläre ich, Felix Lukas Osten, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel:

Synthese und Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Verbindungen des $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Typs

selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Ich erkläre ferner, dass ich keine KI-basierten Anwendungen oder Werkzeuge genutzt habe. Sämtliche wörtlichen oder sinngemäßen Übernahmen und Zitate sind kenntlich gemacht und nachgewiesen. Ich versichere, dass ich keine Hilfsmittel verwendet habe, deren Nutzung die Prüferin oder der Prüfer explizit ausgeschlossen hat. Mit Abgabe der vorliegenden Leistung übernehme ich die Verantwortung für das eingereichte Gesamtprodukt. Die Richtigkeit übernommener Aussagen und Inhalte habe ich nach bestem Wissen und Gewissen geprüft. Mir ist bekannt, dass ein Verstoß gegen die genannten Punkte prüfungsrechtliche Konsequenzen hat und insbesondere dazu führen kann, dass die Promotionsleistung als mit „nicht bestanden“ bewertet wird. Die Einschreibung kann für bis zu zwei Jahre widerrufen werden, wenn Studierende zweimal oder häufiger bei Prüfungsleistungen täuschen (§ 69 Abs. 4 und 5 HochSchG).

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden in folgender Veröffentlichung gezeigt:

Osten F. L. [REDACTED] Site-Preferences in the Mixed-Valent Series $\text{FeMo}_{1-n}\text{V}_n\text{O}_4$: Controlling the Formation of the α -Polymorph and the Charge Localization *Z. anorg. allg. Chem.*, **648**, e202200281 (2022). [98]

Felix L. Osten

Danksagung

Ich möchte mich bei den Menschen bedanken, die maßgeblich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Abkürzungsverzeichnis

N	Newton
bzw.	beziehungsweise
Gew%	Gewichtsprozent
mol%	Molprozent
ρ	Dichte
<i>m.p.</i>	Schmelzpunkt
(solv)	solvasiert
<i>I</i>	Intensität
E _{CoN}	effektive Koordinationszahl
MAPLE	Madelunganteil der Gitterenergie
MEFIR	mittlerer effektiver Ionenradius
<i>z</i>	Ionenladung
<i>e</i>	Elementarladung
ΔH	Enthalpie
(k)J	(kilo-)Joule
mW	Milliwatt
Hz	Hertz
C	Coulomb
Ω	Ohm
ρ	Widerstand (im Kapitel: Untersuchungen zur Leitfähigkeit)
σ	Leitfähigkeit
ν_e	elektronische Eigenschwingungsfrequenz
E_a	Aktivierungsenergie
α	Elektron-Phonon-Kopplungskonstante
DOS	Zustandsdichte
E_F	Fermi-Energie
ES	Efros-Shklovskii-Modell
<i>T</i>	Temperatur
(P)XRD	(Powder-) x-ray diffraction
V_m	molares Volumen
<i>r</i>	Radius
<i>d</i>	Abstand
<i>Z</i>	Formeleinheiten pro Zelle
B _{iso}	isotroper Verschiebungsparameter
<i>gof</i>	Güte des Fits
R _{wp}	gewichteter Profil-Faktor
R _{Bragg}	<i>hkl</i> -abhängiger Faktor für <i>gof</i>
<i>I</i>	Intensität

Θ_Q	Beugungsvektor
MB	Mössbauer-Spektroskopie
CS	chemische Verschiebung
QS	Quadrupolaufspaltung
w	Linienbreite
A	Fläche
EFG	elektrische Feldgradient
η	Asymmetriefaktor des QS
H_{hf}	hyperfine Magnetfeld
Φ_{Hq}	Azimuthal-Winkel
Θ_{Hq}	Polar-Winkel
PPMS	Physical property measurement system
$\chi^{(m)}$	magnetische Suszeptibilität (molar)
M	Magnetisierung
H	angelegtes Feld
emu	elektro magnetic unit
fc	field cooled
zfc	zero field cooled
Θ	Weiss'sches Theta
Θ_D	Debye-Temperatur
Θ_E	Einstein-Temperatur
$n_{D,E}$	Anzahl Debye-, Einstein-Moden
C	Curietemperatur
μ_B	Bohr'sches Magneton
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment
S	Spin
g	Landé-Faktor
C_p	spezifischen Wärme
C_m	magnetischer Anteil der spezifischen Wärme
S_m	magnetische Entropie
C_{Ph}	phononischer Anteil der spezifischen Wärme

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Einleitung	3
2.1	FeMoO ₄	3
2.2	FeVO ₄	8
2.3	Fe ₂ Mo ₃ O ₈	10
3	Allgemeiner Teil	12
3.1	Festkörpersynthesen	12
3.2	Thermoanalytische Methoden	12
3.3	Röntgenographische Charakterisierungsmethoden	13
3.4	Elektronenmikroskopie	16
3.5	⁵⁷ Fe Mössbauerspektroskopie	17
3.6	Magnetische Untersuchungsmethoden	19
3.7	Widerstandsmessung	21
3.8	Verwendete Chemikalien und Programme	23
3.8.1	Verwendete Chemikalien	23
3.8.2	Verwendete Programme	23
4	Spezieller Teil	24
4.1	Synthesen der Substitutionsreihe FeMo _{1-x} V _x O ₄	24
4.1.1	FeMoO ₄ -Synthese	24
4.1.2	FeVO ₄ -Synthese	25
4.1.3	MgMoO ₄ -Synthese	26
4.1.4	Synthese der FeMoO ₄ -FeVO ₄ -Mischungsreihen	28
4.1.5	Synthese der Fe _{1-y} Co _y MoO ₄ -FeVO ₄ -Mischungsreihen	30
4.1.6	Temperaturreihe FeMoO ₄	31
4.2	Strukturelle Untersuchungen zur Substitutionsreihe FeMo _{1-x} V _x O ₄	34
4.3	Thermoanalyse der Substitutionsreihe FeMo _{1-x} V _x O ₄	40
4.3.1	HT-XRD-Untersuchungen von FeMo _{1-x} V _x O ₄	40
4.3.2	TT-XRD-Untersuchungen von FeMo _{1-x} V _x O ₄	44

4.3.3	DSC-Untersuchungen an $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$	46
4.4	Untersuchungen zur Gemischtvalenz mittels ^{57}Fe Mössbauer Spektroskopie	50
4.5	Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$	65
4.5.1	Magnetisierung	65
4.5.2	Suszeptibilität - DC	70
4.5.3	Suszeptibilität - AC	77
4.6	Untersuchungen der spezifischen Wärme	83
4.6.1	Magnetische Ordnung	89
4.7	Untersuchungen zur Leitfähigkeit von $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$	95
5	Zusammenfassung	101
6	Appendix	103
6.1	Weitere Untersuchungen	103
6.1.1	Dotierungsreihe $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$	103
6.1.2	Ausnutzung des Ag-Standardpotenzials	109
6.1.3	Dotierungsreihe $\text{Fe}_2\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_8$	113
6.2	Daten der DSC-Messungen	118
6.3	Daten der Mössbauerspektroskopischen Untersuchungen	120
6.4	Verwendete Fitparameter und Modelle der Leitfähigkeit	124
6.5	Daten der Rietveldverfeinerungen	125

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die über Festkörperreaktionen zugänglichen Verbindungen des $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Typs in Hinsicht auf ihre strukturellen und physikalischen Eigenschaften untersucht und beschrieben. Mittels in-situ und ex-situ Röntgendiffraktion an Pulvern, sowie kalorimetrischen Untersuchungen (DSC) konnte das Phasenverhältnis der (α -/ β)- FeMoO_4 Polymorphe der $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Substitutionsreihen und dessen Beeinflussung durch Temperatur und chemischen Druck mittels Substitution mit FeVO_4 beschrieben werden. Das Phasenverhältnis von Tieftemperatur- (α -Phase) zu Hochtemperaturphase (β -Phase) ist mit diesen Parametern vollständig einstellbar. Anhand der röntgenographischen Charakterisierung ergab sich eine Zuordnung zur bevorzugten Substitution der Mo-Lagen durch Vanadium. Der Frage nach der aus Ladungsgründen (MoO_4^{2-} / VO_4^{3-}) folgenden Gemischtvalenz $\text{Fe}^{II,III}$ wurde mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie nachgegangen werden. Hieraus ließ sich eine Zuordnung zu $\text{Fe}^{II,III}$ -Lagen bestimmen. Aufgrund der Beobachtung einer Ladungsordnung unterhalb von 200 K wurde ein Polaronenmechanismus angenommen, der an Hand magnetischer Untersuchungen näher analysiert wurde. Ausgehend von Suszeptibilitätsdaten konnten Größe und Moment der Polaronen bestimmt und diese der zweidimensionalen Holstein-Klasse eingeordnet werden. Die Leitfähigkeit der Verbindungen $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.11, 0.20$) wurde mit Hilfe von Widerstandsmessungen untersucht.

Abstract

In the present work, the compounds of the $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ type accessible via solid-state reactions were investigated and described with regard to their structural and physical properties. By using in-situ and ex-situ x-ray diffraction on powders, as well as calorimetric investigations (DSC), the phase ratio of (α/β) FeMoO_4 polymorphs of the substitution series and how it is influenced by temperature, chemical pressure and the amount of substitution with FeVO_4 was investigated. The phase ratio of low-temperature (α) to high-temperature phase (β) is adjustable with these parameters. The x-ray characterization revealed an assignment to the preferred substitution of the Mo sites by vanadium. The question of the mixed valence $\text{Fe}^{II,III}$ resulting from charge differences ($\text{MoO}_4^{2-} / \text{VO}_4^{3-}$) was investigated by using Mössbauer spectroscopy. From this, an assignment to $\text{Fe}^{II,III}$ sites could be determined. Based on the observation of a charge order below 200 K, a polaron mechanism was assumed, which was analyzed in more detail using magnetic investigations. Based on susceptibility data, the size and moment of the polarons were determined and these were assigned to a two dimensional Holstein class. The conductivities of the compounds $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.11, 0.20$) were evaluated with the aid of resistance measurements.

Kapitel 1

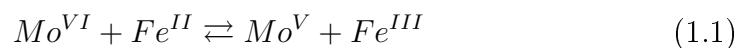
Motivation

In den letzten Jahren wurde intensiv an FeMoO_4 geforscht. FeMoO_4 gilt als ressourcenschonende Verbindung, die neben Anwendungen in der Katalyse, auch als Material für Superkondensatoren mit hoher Kapazität[1][2], für Drucksensoren[3] und elektrochemische Prozesse in Batterien[4] genutzt werden kann.

Chemisch liegt neben zweiwertigem Eisen Mo^{VI} vor, obwohl deren binären Oxide nach Peer-Schmidt bei gegebenem Sauerstoff-Partialdruck und 1000K keinen gemeinsamen Koexistenzbereich haben.[5]

Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften reichen von milder Oxidation von Alkoholen[6], die auch $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ zeigt[7] bis zu Reduktionen von Stickstoffverbindungen [8][9][10]. Letztere sind durch die scheinbar hohe Fixierungseigenschaften von N_2 von Bedeutung.[11][12] In neueren Ansätzen wird FeMoO_4 als Elektrodenmaterial für die Wasserstoff-Entwicklungsreaktion (HER) untersucht. [13][14][15][16]

Dabei sind die niedrigen Energieunterschiede der Valenzzustände von in Mischoxiden gebundenen Fe-Mo-Verbindungen entscheidend, die einen Ladungstransfer ermöglichen. In der Literatur wird ein Ladungstransfer nach Gleichung 1.1 beschrieben.[17]



Das Verständnis von Art und Mobilität der Leitungsträger ist entscheidend für die Beschreibung und Verbesserung elektrochemischer bzw. katalytischer Prozesse. Neuere Untersuchungen weisen zudem einen bemerkenswerten Magnetismus auf, der mit zwei orthogonalen antiferromagnetischen Teilgittern beschrieben wird. Dieser Umstand macht das Material zudem äußerst interessant für eine Anwendung als magnetischer Schalter.[18]

Ziel dieser Arbeit ist es den Einfluss von Dotierungen in Eisenmolybdaten auf die physikalischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Ausgehend von FeMoO_4

wurden dafür verschiedene Anionen-/Kationen-Dotierungsreihen hergestellt und die Eigenschaften der entstandenen gemischtvalenten Verbindungen analysiert.

Kapitel 2

Einleitung

2.1 FeMoO_4

Untersuchungen des ternären Fe-Mo-O-Phasendiagramms belegen die Existenz verschiedener Fe-Mo-Verbindungen. Neben den Verbindungen Fe_2MoO_4 , Fe_3MoO_4 [19] und $\text{Fe}_4\text{Mo}_6\text{O}_{16}$ [19] konnte in Röntgenbeugungsversuchen auch eine Verbindung nachgewiesen werden, die bei 1340K kongruent schmilzt und der Zusammensetzung FeMoO_4 entsprach.[19] Die Strukturen der drei FeMoO_4 -Phasen konnten 1968 von Sleight und Chamberland aufgeklärt werden, womit sie die Tieftemperatur- (α), die Hochtemperatur- (β) und die Hochdruck-Hochtemperatur- FeMoO_4 -II-Phasen erstmals beschrieben.[20][21][22] Die α -Phase, die isotyp zu CoMoO_4 , in der NiMoO_4 -Struktur kristallisiert, beinhaltet von Sauerstoff verzerrt oktaedrisch koordinierte Molybdänatome (siehe Abbildung 2.1). Auch die Koordination der Eisenatome entspricht einem verzerrt, oktaedrischen Koordinationspolyeder. In Abbildung 2.1 sind das zentrale Schmetterlings-Motiv (links) und die Einheitszelle von α - FeMoO_4 (Raumgruppe $C2/m$) dargestellt (rechts).

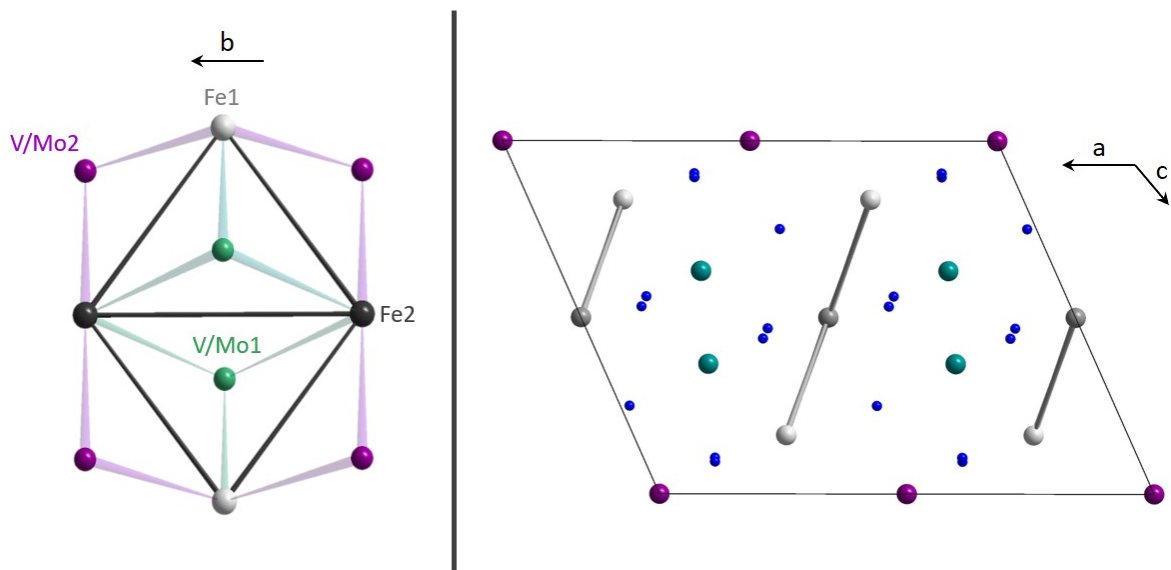


Abbildung 2.1: Es ist das strukturell zentrale Schmetterlings-Motiv gezeigt (links). Dieses liegt zentral in der Einheitszelle (rechts).

Die Mo1-Lage (grün) sitzt dabei zentral über einer Dreiecksfläche die von zwei Fe2- und einem Fe1-Atom aufgespannt wird. Die Mo2-Lagen (violett) liegen über einer Fe1-Fe2-Verbindungsachse deren Koordinationspolyeder aus Sauerstoffen (blau) einem verzerrten Oktaeder entsprechen. Die Verknüpfung der beiden Fe-Atomlagen ist in α - und β -Polymorph ähnlich, wobei die Fe1-Koordinationspolyeder über Kanten mit den beiden benachbarten Fe2-Polyedern verknüpft sind. Dabei sind Fe2-Polyeder zusätzlich miteinander über eine gemeinsame Kante verknüpft. Das strukturbestimmende Schmetterlings-Motiv ist in beiden Phasen ein Tetramer, das sich aus zwei Fe1- (Wyckoff: $4i$) und zwei Fe2-Lagen (Wyckoff: $4h$) zusammensetzt.[18] Die Verknüpfung innerhalb des Tetramers erfolgt über die Dreiecksfläche (überspannt von Mo1O_4) und die Kanten (überdeckt von Mo2O_4). Die Fe-Polyeder sind innerhalb des Tetramers so angeordnet, dass sich die Fe2-zentrierten Polyeder eine gemeinsame Kante teilen, während die Fe1-Lagen die endständigen Spitzen des Schmetterlings-Motivs bilden.

Bei FeMoO_4 -Synthesen, die oberhalb von 925K stattfinden, lässt sich mit zunehmender Synthesetemperatur ein erhöhter Anteil an Tieftemperaturphase im Produkt detektieren.[24] Die HT-Phase (β) kristallisiert dagegen isotyp zu MgMoO_4 , in der MnMoO_4 -Struktur.[25] In dieser wird Molybdän annähernd tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert. Während des α - zu β -Phasenübergangs verschieben sich die Kationenlagen, im Gegensatz zu den Sauerstofflagen nicht, wobei die Koordinationspolyeder der Fe-Lagen weiter

verzerrt wird.

Die in einer verzerrten NiMoO_4 -Struktur kristallisierende FeMoO_4 -II-Phase wandelt sich bei weiterem Erhitzen in die α -Phase um. Die FeMoO_4 -II-Phase unterscheidet sich dabei erheblich von den beiden bei Normaldruck vorliegenden Phasen.[25]

Die Normaldruck-Polymorphe können mössbauerspektroskopisch deutlich voneinander unterschieden werden, da sich das Spektrum der α -Phase mit einem texturbedingt leicht asymmetrischen Dublett erklären lässt.[18] Untersuchungen an nicht-texturierten Proben haben gezeigt, dass die beiden kristallographisch unterscheidbaren Fe-Lagen gleiche Hyperfine-Parameter aufweisen.[18] Die Hyperfine-Parameter in der β -Phase unterscheiden sich dagegen für die beiden Fe-Lagen, sodass diese Spektren mit zwei Dubletts beschrieben werden, die durch die lokale, relative Auslenkung der Fe1-Lagen mössbauerspektroskopisch unterscheidbar werden. Die zur Anpassung benötigten QS -Werte sind negativ (nonaxiale Verteilung)[18]. Das Mössbauer-spektrum des reinen FeMoO_4 setzt sich bei einer Temperatur von 3.5K aus den beiden Subspektren der Fe1- und Fe2-Lagen der α -Phase von -1 bis +4 mm/s zusammen.

Nach Peer Schmidt besitzen die binären Oxide, "FeO" und MoO_3 bei Temperaturen oberhalb von 1000K keinen gemeinsamen, thermodynamischen Koexistenzbereich.[5] Das ermöglicht es ein Charge-Transfer-System (CT) auszubilden, wobei der Ladungsaustausch zwischen $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ und $\text{Mo}^{\text{V/VI}}$ stattfindet. Diese Ladungsdelokalisation bildet die Grundlage der Leitfähigkeit von β - FeMoO_4 . [17] Dafür wurde eine Beschreibung von J. B. Goodenough, als p-Typ-Halbleiter mit einer Bandlücke von $\sim 0.3\text{eV}$, im Jahr 1987 entworfen. Für die Leitfähigkeit sind vermutlich kleine Polaronen verantwortlich, die aus dem $\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{-Mo}^{\text{V/VI}}$ -Chargetransfersystem resultieren, wobei der Charge-Transfer (CT) vom Fe^{II} auf das Mo^{VI} erfolgt und die lokale Verzerrung zu einem Polaron führt.[17]

Für α - FeMoO_4 wurde eine Aktivierungsenergie des Prozesses von $E_a \sim 0.15\text{-}0.23\text{eV}$ gefunden.[17] Sleight hatte dagegen 1968 einen Widerstand von $0.76\Omega\text{m}^{-1}$ abgeschätzt, was einem typischen Halbleiter mit einer Bandlücke von 0.15eV entspräche.[25] Die optischen Bandlücken ($E_{g,\alpha} \sim 1.1\text{ eV}$ und $E_{g,\beta} \sim 1.7\text{eV}$), die einen MMCT (Metal-Metal-Charge-Transfer, $\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Mo}^{\text{VI}} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \text{Mo}^{\text{V}}$) beschreiben, können dabei vernachlässigt werden.[3]

Durch Dotierungen mit V^{V} und Fe^{III} kann die Anzahl der Ladungsträger potentiell erhöht und ein Ladungsausgleich geschaffen werden. Mit anderen 3d-Kationen-Dotierungsreihen, wie zum Beispiel die 1990 von Benaichouba durchgeführte $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{MoO}_4$ -Synthese, sollte ein Katalysator für die milde Propenoxidation gefunden werden.[26] Dabei wurden bisher nie Hin-

weise auf das Vorliegen eines solchen Mechanismus entdeckt bzw. beschrieben. Bis heute steht FeMoO_4 im Fokus vieler Untersuchungen um Materialien für z.B. neuartige Batterien[27][28] mit Lithiumionen-Interkalationen, Ferroelektrika[29] oder Katalysatoren für Schwefelspezies und andere Oxidationen zu finden[30]. Die prinzipielle Anwendbarkeit als sensorisches Material wurde von Blanco-Gutierrez gezeigt.[3] Hier wurde ein Piezo-Effekt entdeckt, der über die unter Druck stattfindende α - β -Phasenumwandlung erzeugt wird. Diese Umwandlung konnte eingehender untersucht und die Druckempfindlichkeit mit steigendem Mg^{II} -Gehalt erhöht werden. Der bereits durch geringen Druck induzierbare Phasenübergang erster Ordnung aus der β - in die α -Phase kann abgeschwächt für vergleichbare 3d-Molybdate (z.B. Co, Mn) beobachtet werden.[3] Die Phasenübergänge anderer MMoO_4 -Verbindungen ($M = \text{Mg, Fe, Co, Ni, Mn}$) und Kationendotierungsreihen wurden eingehend untersucht, wobei neben einem piezochromen Effekt auch eine vom Substitutionsgrad abhängige Verschiebung der Enthalpien beschrieben wurde.[3][31] ΔH und das Einsetzen des Phasenübergangs (T_{onset}) lässt sich durch die Dotierung kleinerer Kationen deutlich verschieben ($\Delta T \simeq 120\text{K}$; $\Delta H = 3.6\text{--}2.5\text{kJmol}^{-1}$).[32][33]

Nach der Entdeckung des FeMoO_4 durch Jäger 1959[19] wurde die Untersuchung des Magnetismus erst 1968 forciert.[25] Dabei wurde zum einen ein CW-Verhalten bei hohen Temperaturen beschrieben, wobei die Messungen der Suszeptibilität von 4.2K bis 78K keine Unterschiede im Messbereich (0.1-0.8T) aufwiesen.[25] Des Weiteren wurde in diesem Zusammenhang ein Weiss'sches Theta von $\Theta = 40 \pm 5\text{K}$ bestimmt. Die Messungen wurden allerdings an Proben gemacht, die in ihren Mössbauerspektren bei Raumtemperatur Anteile von β -Phase und Fe_2O_3 zeigen. Die ab 50K zunehmende Verbreiterung des α -Polymorph-Dubletts und die entstehende Asymmetrie werden als Hinweis auf magnetische Fluktuationen gewertet, die durch die geometrische Frustration im Schmetterlings-Motiv entstehen.[18] Ab $T < 30\text{K}$ spaltet das Spektrum in zwei Subspektren auf, die ähnliche QS -Splittings, aber verschiedene η -Werte haben. Die Lagen Fe1 und Fe2 lassen sich dann an Hand der verschiedenen H_{hf} -Werte unterscheiden (Fe1 $\sim 59\text{kOe}$; Fe2 $\sim 28\text{kOe}$)[18], weichen aber deutlich von den erwarteten Werten für Fe^{II} -Oxid-Spezies in voller magnetischer Ordnung ($H_{hf} \sim 385\text{kOe}$) ab.[34] Bemerkenswert ist auch, dass in der Literatur für α - FeMoO_4 ein magnetisches Ordnungsfeld von 3.5T oder 21.7T vermutet wird.[25] Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass eine starke ferromagnetische Wechselwirkung und eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Teilgittern als möglich erachtet wird.[25] Diese ferromagnetische Wechselwirkung wurde schließlich von Ksenofontov

et. al. tatsächlich beschrieben[18] und durch die Orthogonalität der beiden antiferromagnetischen Teilgitter mit der Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung erklärt[35][36], die sich als Kreuzprodukt der resultierenden Momente ($\hat{H}_{DMI} = \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$) ausdrückt.[37] Der Einfluss, des sich aus Kopplungskonstanten J_{ij} und dem Produkt der einzelnen Spins (\vec{S}_i, \vec{S}_j) zusammensetzende Heisenbergaustauschs, geht dabei gegen Null. ($\hat{H}_H = -\vec{J}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \simeq 0$).[38] Zu der Thematik des gegen Null gehenden Heisenbergaustauschs gibt es momentan viele Untersuchungen, da sie als Ursache topologisch chiralen Magnetismus diskutiert wird, der sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die Anwendung äußerst interessant ist.[38][39]

2.2 FeVO₄

Das in einer Festkörperreaktion aus den Oxiden herstellbare FeVO₄ kann auf Grund der jeweils höchsten Oxidationszahl direkt an Luft synthetisiert werden. Nach Aufklärung der triklinen Raumgruppe von FeVO₄ (P $\bar{1}$) mit sechs Fe-Atomen pro Einheitszelle, wurden seit Anfang der 1970er Jahre verstärkt Mössbauerexperimente durchgeführt.[40][41] Im Jahr 2016 konnten Sobolev *et al.* mössbauerspektroskopisch zeigen, wie sich die drei Fe-Lagen energetisch unterscheiden[42]. In Abbildng 2.2 ist ein Mössbauerspektrum des im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und verwendeten FeVO₄ gezeigt.

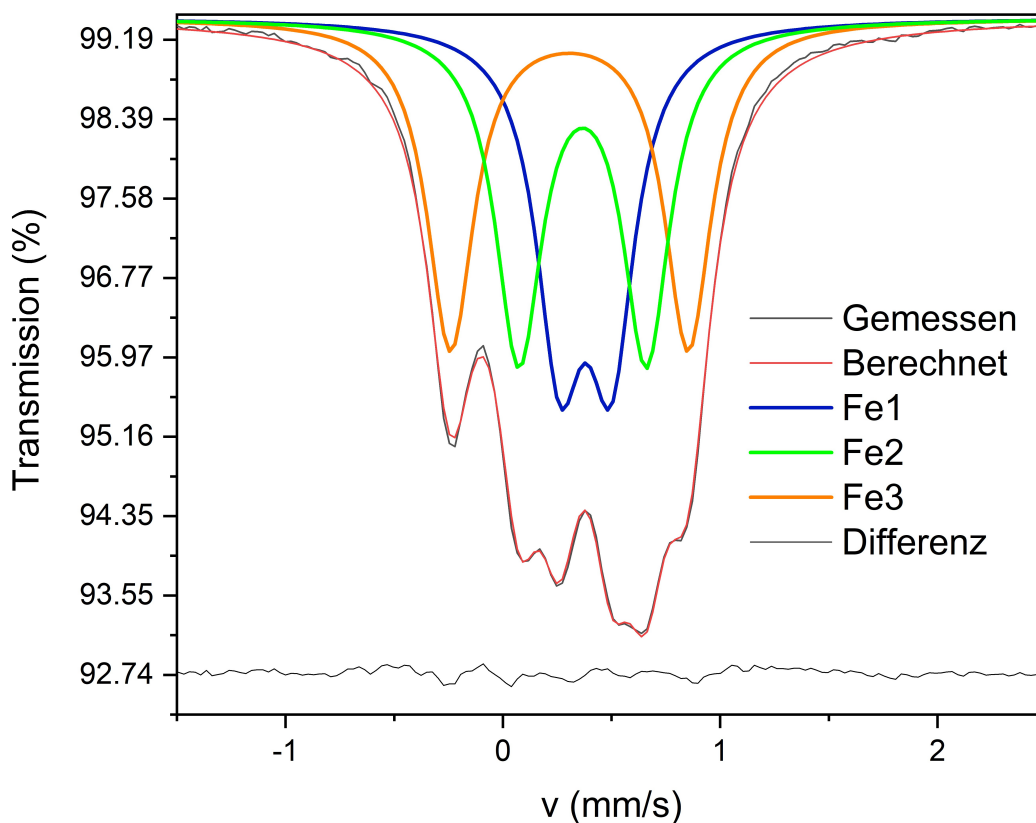


Abbildung 2.2: Gezeigt ist das bei 300K gemessene Mössbauerspektrum einer FeVO₄-Probe, wobei die symmetrischen Dublett-Fits der Eisenlagen Fe1 (blau), Fe2 (grün) und Fe3 (orange) farblich hervorgehoben worden sind.

Die in der Struktur vorliegenden Fe-Trimere sind über Sauerstoffatome verknüpft (siehe Abbildung 2.3). Die strukturell außen liegenden Fe-Atome (Fe1, grün; Fe2, gelb) des Trimers weisen eine verzerrt oktaedrische Koordination auf, wohingegen das mittlere der Fe-Atome (Fe3, blau) verzerrt trigonal bipy-

ramidal durch Sauerstoff koordiniert ist. Die Verknüpfung der Koordinationspolyeder erfolgt dabei über Kanten.[43] Die sich daraus ergebende niedrige Symmetrie entspricht der Raumgruppe $P\bar{1}$ beschreiben.

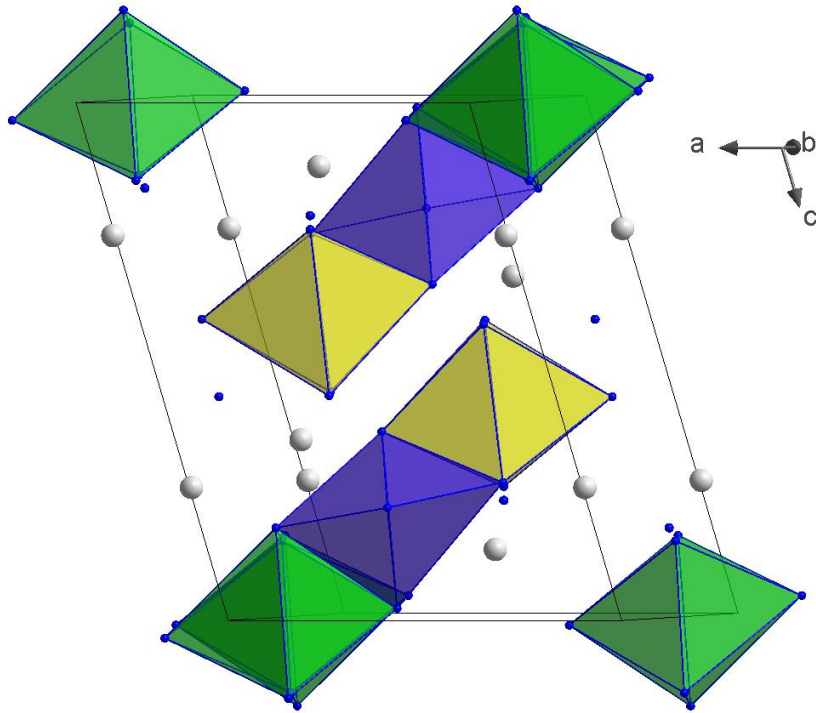


Abbildung 2.3: In der Kristallstruktur von FeVO_4 , hier entlang der b -Achse gezeigt, sind die oktaedrischen Koordinationspolyeder der Fe-Atome Fe1 (grün) und Fe2 (gelb) mit der zentralen trigonalen Bipyramide des Fe3 (blau) kantenverknüpft, woraus sich die vorliegenden Fe-Trimere zusammensetzen.

FeVO_4 besitzt neben der Phase bei Normaldruck auch noch weitere Phasen, die unter großen Drücken entstehen ($p(\text{FeVO}_4\text{-II}) \simeq 3\text{GPa}$, $p(\text{FeVO}_4\text{-IV}) \simeq 5\text{GPa}$; $p(\text{FeVO}_4\text{-V}) \simeq 36\text{GPa}$; $p(\text{FeVO}_4\text{-VI}) \simeq 67\text{GPa}$), dabei mit entsprechenden Volumenkontraktionen einhergehen und alle in verschiedenen monoklinen Raumgruppen kristallisieren.[44] Die $\text{FeVO}_4\text{-I}$ -Phase ist ein n-Halbleiter und weist antiferromagnetisches Verhalten auf.[45] Unterhalb der Néel-Temperatur ($T_N=22\text{K}$) konnten im Jahr 2008 zwei magnetische Phasenübergänge ($\sim 13\text{K}$ und $\sim 20\text{K}$) beobachtet werden.[43] Aus Untersuchungen der Wärmekapazität und der elektrischen Polarisierbarkeit geht hervor, dass FeVO_4 unterhalb des zweiten magnetischen Phasenübergangs eine Ferroelektrizität aufweist und magnetoelektrische Eigenschaften zeigt.[46] Diese Gruppe an Stoffen ist interessant, weil diese als multiferroische Materialien

Anwendung finden könnten.[47]

2.3 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$

$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ kristallisiert wie die homologen Co- und Mn-Verbindungen in der polaren Raumgruppe $P6_3mc$, deren resultierende Polarisation entlang der c -Achse stattfindet.[48] Die Struktur lässt sich mit zwei Eisenlagen beschreiben, wobei Fe1 tetraedrisch und Fe2 oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert werden. Diese liegen zwischen den Schichten die von oktaedrisch koordinierten Mo-Ionen aufgespannt werden.[49][50][51][52]

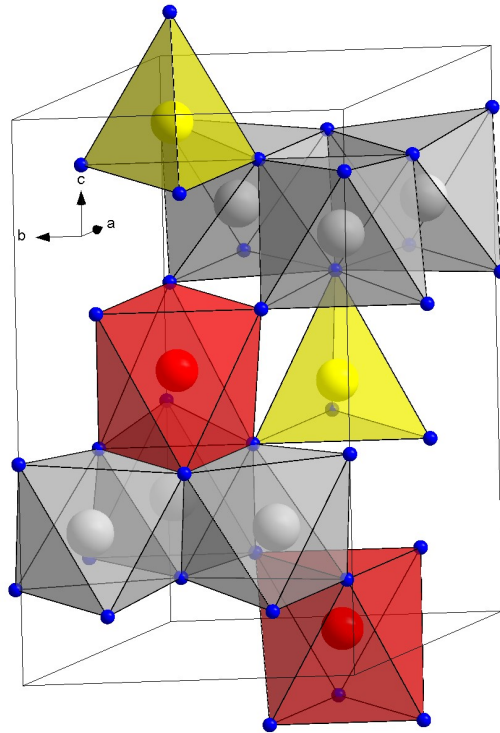


Abbildung 2.4: In der Kristallstruktur von $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (RG= $P6_3mc$), wird Fe1 (gelb) tetraedrisch koordiniert, während Fe2 (rot) oktaedrisch koordiniert wird.[49] Molybdän (grau) wird verzerrt oktaedrisch koordiniert und bildet Schichten zwischen den antiferromagnetisch gekoppelten Fe-Schichten aus.[54][48]

Die Symmetrie bleibt beim Abkühlen von Raumtemperatur bis zu 1.7K erhalten. Mit dem Einsetzen der magnetischen Ordnung ($T_N \simeq 60\text{K}$) bildet sich eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Fe-Schichten aus, die sich aus tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Fe^{II} -Ionen zusammensetzen (siehe Abbildung 2.4). Die Molybdänatome, welche die Schichten zwi-

schen den Fe-Schichten aufspannen sind verzerrt oktaedrisch koordiniert.[54].
Die Verbindung wird von Strobel *et. al.* als metastabil beschrieben.[52]

Kapitel 3

Allgemeiner Teil

3.1 Festkörpersynthesen

3.2 Thermoanalytische Methoden

Mit Hilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) können thermische Prozesse, wie zum Beispiel Phasenumwandlungen und Schmelzpunkte untersucht werden. Dabei wird die benötigte oder freiwerdende Energie in Form eines Wärmestroms bestimmt, die für das Erreichen einer festgelegten Temperatur notwendig ist. Die Differenz der benötigten Wärmemengen zum Erwärmen des Referenztiegels entspricht der Enthalpie, die während des jeweiligen Prozesses benötigt wird. Ist der benötigte Wärmestrom positiv, ist der beschriebene Effekt endotherm, bei negativem Vorzeichen entsprechend exotherm. Dabei ist zu betonen, dass die Methode geeignet ist um die Effekte in Größenordnungen von wenigen mJ verlässlich festzustellen.[53] Zur Probenpräparation wurden wenige Milligramm der jeweiligen Probe ($m=6.0-12.5\text{mg}$) in einen Aluminiumtiegel abgewogen und dieser mit einem durchstochenen Deckel verschlossen. Der Tiegel wurde mit Hilfe einer Presse verschlossene und, wie auch der leere Referenztiegel, in einen Probenhalter des *DSC 3+*, von Mettler Toledo, eingesetzt. Anschließend wurde die mit einem getrockneten Ar-Strom gespülte Probenkammer verschlossen und die jeweilige Messung gestartet. Dabei wurde das Temperaturprogramm so gewählt, dass zu Beginn ein zehn minütiges Plateau auf 298K gehalten wurde, was eine homogene Temperaturverteilung ermöglichte. Daran anschließend wurde die Temperatur von 825K mit einer Heizrate von 10K bzw. 20Kmin⁻¹ angefahren und dort für zehn Minuten gehalten, bevor wieder auf 325K abgekühlt wurde. Dieser Zyklus wurde jeweils drei mal gefahren um die Effekte auf Reversibilität zu überprüfen. Dabei wurde ein Intergas-Strom (Ar) von

20mLmin⁻¹ durch die Probenkammer geleitet. Die so erhaltenen Daten wurden mit der Software *Mettler Toledo STARe DB V16.00* ausgewertet.

3.3 Röntgenographische Charakterisierungsmethoden

Um Kristallstrukturen aufzuklären und Phasenanteile zu bestimmen kann die Röntgendiffraktion, insbesondere die Röntgenpulverdiffraktion (PXRD), genutzt werden. Die Röntgenstrahlung wird erzeugt, indem ein energiereiches Elektron aus der K-Schale des verwendeten Anodenmaterials herausgeschlagen wird. Durch den resultierenden Relaxationsprozess eines zweiten Elektrons wird Strahlung frei, aus der ein monochromatischer Primärstrahl herausgefiltert wird.[55] Nach dem Bragg'schen Gesetz (Gleichung 3.1, [121]) kann diese Röntgenstrahlung an Netzebenen eines kristallinen Festkörpers gebeugt werden. Die konstruktive Interferenz tritt bei ganzzahliger Beugungsordnung (n) auf. Für Pulver wird, wie auch in dieser Arbeit, in der Regel das Debye-Scherrer-Verfahren durchgeführt, wobei die einzelnen Kristalle des Pulvers unterschiedliche Orientierungen aufweisen und somit alle Netzebenenscharen zur Beugung beitragen.

$$n\lambda = 2d\sin(\Theta_Q) \quad (3.1)$$

Mit der Bragg'schen Gleichung lassen sich die Bedingungen für konstruktive Interferenzen definieren. Dabei ist λ die Wellenlänge der Strahlung und Θ_Q deren Einfalls- bzw. Streuwinkel relativ zur Oberfläche des Kristalls; d entspricht dem Netzebenenabstand und n der Beugungsordnung. Da Θ_Q von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung (λ) abhängt, werden die Intensitäten der Diffraktogramme in dieser Arbeit gegen den Beugungsvektor Q in reziproken Angström (\AA^{-1}) aufgetragen. Dieser ist auf λ normiert und kann mit Gleichung 3.2 berechnet werden.[55] Der Streuvektors Q kann durch den doppelten Streuwinkel $2\Theta_Q$ und die reziproken Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung λ^{-1} beschrieben werden (siehe Gleichung 3.2 [55]).

$$Q = 4\pi\lambda^{-1}\sin(\Theta_Q) \quad (3.2)$$

Das Streubild hängt insgesamt von Gitter- und Strukturparametern ab. Der Beugungsvektor beschreibt dabei unter welchen Bedingungen konstruktive

Interferenzen zu erwarten sind, während der Strukturfaktor deren Intensität bestimmt. Der Beugungsvektor wird im wesentlichen durch die Gitterparameter und die Raumgruppensymmetrie bestimmt, der Strukturfaktor hängt dagegen vom Motiv, d.h. der Anordnung und Element der Atome innerhalb der Elementarzelle ab. Damit können durch die Bestimmung der Gitter- und (atomaren) Lageparameter, an Hand der Röntgenbeugungsdaten, Strukturmodelle bestimmt werden.[55] Die erforderlichen Anpassungen der Parameter wurden in dieser Arbeit mit einem *least-squares*-Fit nach Rietveld[57] durchgeführt, sodass das berechnete Streubild eine möglichst geringe Abweichung von der gemessenen Intensität aufweist. Die Auswertung von PXR-Daten nach Rietveld ist ein etabliertes Verfahren zur Vollprofilanpassung und erfordert hohe Proben- und Datenqualitäten.[58] Für die Röntgenanalysen bei Raumtemperatur wurde eine Spatelspitze der homogenisierten Proben mittig auf einer mit Paraffinöl bestrichenen Acetatfolie platziert und mit einer zweiten deckungsgleich geschlossen. Die Proben der FeMoO₄-Dotierungsreihen wurden vor der Messung nicht homogenisiert. Anschließend wurden diese mit einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer der Firma *STOE & Cie GmbH Darmstadt* in Transmission bei Raumtemperatur gemessen. Dabei wurden eine Molybdänröhre, ein Germanium(111)-Monochromator und ein Dectris MYTHEN 1K Detektor verwendet. Die erhaltenen Daten wurden mit WINX^{POW}[59] verarbeitet und mit der Software *TOPAS Academic V7*[60] ausgewertet. Für die Nullpunktsbestimmung, und damit als interne Referenz der hergestellten Proben, wurde Pulver in eine Glaskapillare gefüllt (Innendurchmesser $d_{\text{innen}}=0.3\text{mm}$) und auf einem Goniometer, waagrecht zum Boden befestigt, bevor die Messung mit rotierendem Goniometerkopf gestartet wurde. Für die Messungen im Tieftemperaturbereich wurden die FeMo_{1-x}V_xO₄-Proben mit einem Kühlsystem der Firma *Oxford Cryosystems* und flüssigem Stickstoff auf bis zu 100K abgekühlt. Dabei wurden die Pulverproben in eine Glaskapillare ($d_{\text{innen}}=0.3\text{mm}$) gefüllt und dann so auf einem Goniometer befestigt, dass diese senkrecht zum Kühlstrom stand.

Die *in-situ*-Röntgenpulverdiffraktion wurde mit einem STOE Stadi P Diffraktometer (*STOE&Cie GmbH Darmstadt*) und MoK α_1 Strahlung durchgeführt. Dabei wurden ein Ge-(111)-Monochromator, zwei MYTHEN 1 K Detektoren im Offset-Modus und ein HT2-Ofen (*STOE&Cie GmbH Darmstadt*) verwendet. Die FeMo_{1-x}V_xO₄-Pulverproben wurden dafür in Kieselglaskapillaren ($d_{\text{außen}}=2\text{ mm}$, $d_{\text{innen}}=1\text{ mm}$, *Hilgenberg*) gefüllt, auf beiden Seiten mit Glaswolle fixiert und verschlossen. Die Daten wurden in einem Temperaturbereich von 300K bis 800K ($R_{\text{heiz}}=R_{\text{kuehl}}=5\text{K/min}$) aufgenommen, während die Probe mit einem getrockneten Stickstoffstrom (10mL/min) umspült wurde. Auch die Auswertung dieser Daten wurde mittels WinXPow und Topas *Academic V7* durchgeführt. Die bei Raumtemperatur gemessenen Diffrakto-

gramme wurden in einem Bereich von 1.5-61.5° gemessen. Die bei Hoch- bzw. Tiefterperatur gemessenen Diffraktogramme wurden bei Winkeln von 1.0-74.5° aufgenommen. Dabei wurde eine Auflösung von 0.015° pro Messschritt verwendet. Es wurde anschließend mittels PXRD auf folgende Verunreinigungen hin überprüft: Hämatit[61], Magnetit[62], Fe, Molybdit[63] und andere gemischte Molybdate.[64][65] bzw. Vanadate.[66][67]

3.4 Elektronenmikroskopie

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *Scannende Elektronenmikroskop* (SEM) werden die beschleunigten Elektronen im Gegensatz zur Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (HR-/TEM) am zu untersuchenden Material zurückgestreut, statt zu transmittieren. Der zuvor gebündelte Primärelektronenstrahl kann dabei auf verschiedene Weisen mit der Probe interagieren. [68] Im einfachsten Fall werden Elektronen elastisch zurückgestreut (BSE), wobei jedoch nur wenig verwertbare Informationen erhalten werden. Die inelastisch zurückgestreuten Elektronen regen an der Oberfläche beispielsweise Plasmonen an, wodurch sie einen Teil ihrer Energie verlieren, der registriert werden kann. Die Oberflächenstruktur/-morphologie lässt sich durch die Analyse der relativ energiearmen Sekundärelektronen untersuchen. Diese werden durch eine elastische Streuung der Primärelektronen aus der Probenoberfläche herausgeschlagen.[68]

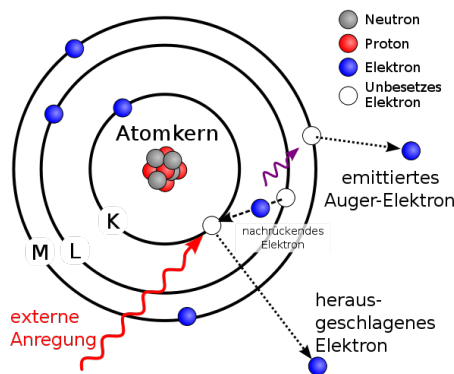


Abbildung 3.1: Prozess der Entstehung von Augerelektronen.[69]

Von besonderem analytischen Wert sind die Auger-Elektronen, die entstehen wenn ein kernnahes Elektron (zB. auf der K-Schale) mit ionisierender Strahlung herausgeschlagen wird und ein Elektron einer höheren Schale das entstandene Elektronenloch füllt. Die durch das Nachrücken freiwerdende Energie kann von einem Elektron auf einer weiter außen liegenden Schale strahlungsfrei absorbiert werden, sodass dieses Augerelektron das Atom verlassen und anschließend detektiert werden kann.[68] Die während des Prozesses freiwerdende Röntgenstrahlung wird ebenfalls analytisch genutzt. Die Energieniveaus der Elektronen sind elementspezifisch, sodass mit dieser Methode die oberflächliche chemische Zusammensetzung der Probe festgestellt werden kann. Beim Mapping-Verfahren kann hierdurch eine zweidimensionale Abbildung der Elementverteilung erzeugt werden. Je nach angelegter Spannung

lassen sich verschiedene Effekte die in unterschiedlichen Zonen der *Streubirne* stattfinden hervorheben.[68]

Für die Präparation der Proben für elektromikroskopische Untersuchungen wurden $\sim 0.5\text{mg}$ auf einem Probenhalter platziert, dieses einige Male abgeklopft und in den Probenhalter des FEI Phenom Pro Desktop SEM (*Thermo Fisher Scientific*) eingesetzt, mit dem alle Messungen ($E_{\text{Mess}}=5\text{-}15\text{keV}$) stattfanden. Die EDX-Analysen wurden ausschließlich bei einer Spannung von 15keV durchgeführt, wobei zur Auswertung das von Phenom World vorgegebene Programm *ElementIDentification(EID)* genutzt wurde.[70]

3.5 ^{57}Fe Mössbauerspektroskopie

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Mössbauerspektroskopie wird die Transmission von γ -Quanten durch eine zu untersuchende Probe gemessen, um die energetischen Zustände einzelner Kerne innerhalb dieser zu bestimmen. Die Strahlungsquelle emittiert γ -Quanten die von Kernen resonant absorbiert werden können, wenn sich die Emissions- und die Absorptionslinien überlappen. Da die γ -Quanten eine sehr schmale Energieverteilung aufweisen, wird der Dopplereffekt genutzt, womit die Energie der Strahlung moduliert werden kann. Die gemessene transmittierte Strahlung lässt Rückschlüsse zu, bei welcher Quellengeschwindigkeit die Resonanzenergie eines Kernniveaus getroffen wird, sodass dieser γ -Quanten absorbiert.[71][72]

Bei Transmissionsmessungen wird die Probenoberfläche orthogonal zur Strahlungsquelle ausgerichtet. Der Einfluss der Textur einer Probe[74], kann minimiert werden, indem die Proben unter *Magic-Angle* gemessen werden.[75] Dafür wird die Probennormale relativ zur Strahlungsrichtung um 54.7° verkippt.[75] Um das erhaltene Spektrum auszuwerten, müssen die einzelnen Signale isoliert betrachtet und angefittet werden, wobei jede kristallographisch spezielle, detektierbare Lage über eigene Parameter verfügt.

Die chemische Verschiebung (*CS*) beschreibt direkt die s-Elektronendichte am Kern. Kerne mit geringerer Elektronendichte benötigen höhere Quellengeschwindigkeiten als Proben mit hoher s-Elektronendichte. Die Quadrupolaufspaltung (*QS*) beschreibt die Ladungsverteilung eines Kerns, der von einem Kristallfeld umgeben wird. Je stärker die elektrostatische Wechselwirkung einer asymmetrischen Umgebung ist, desto stärker ist der Feldgradient am Kern, der zur Aufspaltung der einzelnen Energieniveaus führt.[71][72]

Eine Auswertung mittels VBF[73] wurde zum Vergleich durchgeführt. Die daraus erhaltenen Daten sind im Anhang zu finden. Die Mössbauerspektren wurden alle an dem Mössbauer-Spektrometer, closed cycle cryostat C2 (Montana Instruments) aufgenommen. Während der Messungen zwischen 3K und

300K diente eine ^{57}Co -Quelle als Quelle der γ -Strahlung. Zur Präparation der eisenhaltigen Proben wurden $\sim 25\text{mg}$ des Pulvers mit $\sim 100\text{mg}$ Paraffin ($T_m \sim 310\text{K}$) vermischt und auf einer Polyethylen-Schale platziert. Alle Proben wurden, zur Vermeidung von Textureffekten, unter dem magischen Winkel ($\phi \sim 54.7^\circ$) gemessen. Zur Auswertung der Mössbauerspektren wurde die Software *Recoil* (Version 1.0) benutzt.[76]

3.6 Magnetische Untersuchungsmethoden

Die Magnetisierung einer Verbindung kann untersucht werden, indem die Probe bei einer definierten Temperatur in ein Magnetfeld eingebracht wird, dessen Stärke einem zuvor festgelegten Verlauf entspricht. Während dem Abfahren dieses Magnetfelds wird dann die Antwort der Probe gemessen. Die DC-Suszeptibilität, also die magnetische Polarisation, einer Probe kann bestimmt werden, indem diese einem festen Magnetfeld ausgesetzt und die Magnetisierung entlang eines Temperaturverlaufs gemessen wird. Aus dieser Magnetisierung (M) eines Materials bei angelegtem Magnetfeld (H_0) kann nach Gleichung 3.3 die Suszeptibilität (χ) berechnet werden.[77]

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H_0} \quad (3.3)$$

Mit Hilfe von χ kann bestimmt werden, ob das untersuchte Material paramagnetisch ($\chi > 0$) oder diamagnetisch ($\chi < 0$) ist. Dabei entspricht $\chi = -1$ einem Supraleiter, da dort die Permeabilität $\mu = 0$ gilt. Weiter kann in einem Bereich in dem die Ableitung von χ konstant ist (typischer Weise bei hohen Temperaturen und niedrigen angelegten magnetischen Feldern) das Curie-Weiss-Gesetz (siehe Gleichung 3.4) angewandt werden, mit dem sich eine Vorhersage über antiferromagnetische und ferromagnetische Anteile am gesamten Magnetismus treffen lässt.[77] Dafür werden mit Hilfe linearer Anpassungen von $\chi^{-1}(T)$ -Kurven die entsprechenden Curie-Konstanten (C) und die Weiß-Konstanten (Θ) bestimmt.

$$\chi_m = \frac{C}{T - C} = \frac{C}{T + \Theta} \quad (3.4)$$

Mit Hilfe der spezifischen Wärme (C_p) einer Probe lassen sich magnetische Phasenumwandlungen beobachten. Die dabei freiwerdende Entropie ΔS lässt sich, nach Gleichung 3.5, aus dem Integral der gemessenen spezifischen Wärme berechnen, von der zuvor der quantisierte Beitrag der Gitterschwingungen (=Phononen) abgezogen wurde.

$$\Delta S = \int \frac{\Delta H - C_p}{T} dT = \int \frac{C_m}{T} dT \quad (3.5)$$

Mit Hilfe von ΔS lassen sich dann Aussagen über den vorliegenden Magnetismus vor und nach der Phasenumwandlung treffen, da sie dem Anteil entspricht, der während der magnetischen Phasenumwandlung frei wird. Die Magnetisierung einer Verbindung konnte untersucht werden, indem ein Physical Property Measurement System (PPMS) verwendet wurde. Dabei

wurde die Probe bei einer definierten Temperatur in ein Magnetfeld eingebracht, deren Stärke einem zuvor festgelegten Verlauf (in dieser Arbeit von -8 bis $+8$ T) entsprach. Dazu wurde diese in einem Vibrating-Sample-Magnetometer-Kopf (VSM) installiert. Mit dieser Vorrichtung ließ sich im wesentlichen die Gleichstrom (DC) -Suszeptibilität untersuchen, weshalb eine Probe immer mit einer kompletten Sequenz vermessen werden konnte. Für die Messungen der Magnetisierung und der DC-Suszeptibilität wurde ein Pressling der jeweiligen Probe hergestellt (Stahl-Presswerkzeug, $5t$, $30min$) von dem eine abgebrochene Ecke, in Polyethylenfolie (PE) verpackt und in einer Plastikkapsel fixiert wurde. Diese wurde anschließend in die Probenkammer geschleust und bei Temperaturen zwischen $2K$ und $300K$ mit Feldern von $\pm 8T$ gemessen. Die Felder wurden dabei immer mit einem Zehntel des Ziel-felds pro Sekunde angefahren. Die Entmagnetisierungen (oszillierendes auf Null fahren des Feldes) vor den Messungen fanden jeweils mit einer Einstellung von $0.05Ts^{-1}$ statt. Die Temperaturen wurden mit einer Geschwindigkeit von $50Kmin^{-1}$ eingestellt.

Um Proben auf eine eventuelle Frequenzabhängigkeit zu überprüfen wird ein magnetisches Feld angelegt und dann um dieses eine Feldschwankung moduliert, sodass eine schwache Oszillation des Magnetfelds um das anfangs angelegte Feld stattfindet. Eine Frequenzabhängigkeit lässt sich dann an einem Imaginärteil (χ'') von $\chi' \neq 0$ erkennen.[78][79][80]

Dafür wurde ein VSM-Modul im Wechselspannungs-Modus (AC) betrieben. Die frequenzabhängigen Messungen der Suszeptibilität (ACMS) wurden durchgeführt, indem ein Teil des Presslings ($m \simeq 12.5-20.5mg$) auf einen Probenhalter (Quarzglasstäbchen) geklebt und dieses anschließend in die Probenkammer eingeschleust wurde. Nach erfolgter Evakuierung der Kammer wurden Felder von 0 bis $+7T$ angelegt und oszillierende Feldmodulationen von $0.2-1mT$ mit Frequenzen von $10-8000Hz$ genutzt, um die Resonanz der jeweiligen Probe abzufragen. Die Auswertung erfolgte mit der Software *Origin 2019 Pro*. [81]

Die Messungen der spezifischen Wärme (C_p) wurden an einem möglichst rechteckigen Bruchstück eines Probenpresslings durchgeführt. Dieses wurde mit *Apiezon(N)* zentral auf eine über Drähte kontaktierten Probenhalter geklebt der in einen Messingzylinder verbaut war. Als Referenz (nur Probenhalter mit *Apiezon(N)*) wurde zunächst die zuvor gemessene Addenda verwendet. Diese wurde beim selben Temperaturprogramm, aber ohne angelegtes Feld gemessen. Während der tatsächlichen Messungen wurden Felder von $0-7T$ über einen Temperaturbereich von $2-300K$ angelegt und die Punktdichte variiert. Dabei wurde jeder der 300 Messpunkt, deren Dichte mit sinkender Temperatur exponentiell zunahm, dreimal aufgenommen und

im Laufe der Auswertung gemittelt. Die Auswertung erfolgte zum einen über eine geschriebene Routine (Python, JupyterLab [82]) mit der sowohl die Modenzahl als auch deren Temperaturen nach einem Debye-Einstein-Modell[83] angefitet werden konnten. Die Ergebnisse wurden dann anschließend mit einem Fit durch die Software *Origin 2019 Pro* überprüft und verfeinert.[81]

3.7 Widerstandsmessung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Leitfähigkeit (σ) aus Widerstandsmessungen berechnet. Die Messungen für drei stellvertretende Dotierungen von $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.2$) wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Lemmens (TU-Braunschweig) erhoben. Die Leitfähigkeit in 3D-Halbleitern unterhalb einer spezifischen Temperatur, wurde erstmals von N. F. Mott mit einem *Variable Range Hopping*-Modell (VRH) beschrieben.[84][85] Dieses dominiert, wenn die Konzentration an Ladungsträgern innerhalb der Bänder mit sinkender Temperatur exponentiell abnimmt. Ab einer kritischen Temperatur dürfte damit keine Leitfähigkeit mehr stattfinden sofern die Ladungsträger vollständig lokalisiert sind. Ist die Temperatur tief genug, sollte zudem ein Leitungsprozess via *Nearest Neighbour Hopping* (NNH) verboten sein.[84] Das VRH-Modell beschreibt eine Leitfähigkeit bzw. den Widerstand (ρ) nach Gleichung 3.6.

$$\rho(T) = \rho_M \exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.6)$$

Dabei wird der Widerstand temperaturabhängig mit einem Widerstandskoeffizienten (ρ_M) und einer charakteristischen Temperatur (T_M) beschrieben. Diese Temperatur hängt von der Dichte der Elektronen am Fermi-niveau (E_F) in der *Density Of States* (DOS), und der Lokalisationslänge (ζ) ab. Elektron-Elektron-Wechselwirkungen werden in diesem Modell vernachlässigt. [84] In dem Efros-Shklovskii-Modell (ES) werden zusätzlich die Coulomb- Wechselwirkungen berücksichtigt[86], woraus sich die Beschreibung zu Gleichung 3.7 ändert:

$$\rho(T) = \rho_{ES} \exp\left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

Hier wird neben ζ auch die dielektrische Konstante des Materials berücksichtigt. Durch beide Modelle lassen sich unterschiedliche Temperatur-

bereiche in Widerstandsmessungen beschreiben. Der durch den Mott-Ansatz beschriebene Bereich liegt dabei immer oberhalb des durch das ES-Modell beschriebenen.[86] Zwischen den beiden Gültigkeitsbereichen ist ein durch beide Modelle nur unvollständig zu beschreibender Bereich, der *crossover*-Bereich genannt wird. Dieser ist abhängig von dem zu untersuchenden Material und noch nicht allgemeingültig beschrieben.[87] [86]

3.8 Verwendete Chemikalien und Programme

3.8.1 Verwendete Chemikalien

Die während der Experimente verwendeten Chemikalien waren: Eisen (CAS: 7439-89-6, Pulver ($d=200\text{nm}$), ChemPur, 99.9%), Eisen(III)oxid (CAS: 1309-37-1, Brocken, ChemPur, 99.9%), Vanadium(V)oxid (CAS: 1314-62-1, Pulver, AlfaAesar, 99.2%), Molybdän(VI)oxid (CAS: 1313-27-5, Pulver, ChemPur, 99.9+%), Cobalt (CAS: 7440-48-4, Pulver, ChemPur, 99+%), Silber (CAS: 20667-12-3, Pulver, AlfaAesar, 99.9%), Silber(I)oxid (CAS: 20667-12-3, Pulver, AlfaAesar, 99+%), Vanadium (CAS: 7440-62-2, Pulver, ChemPur, 99.9+%), Molybdän (CAS: 7439-98-7, Pulver, ChemPur, 99.9+%)

3.8.2 Verwendete Programme

Zum Schreiben dieser Arbeit wurde das Programm TeXstudio (Version 4.7.2) genutzt, das mit MiKTeX Console (Version: 4.12) implementiert wurde[88]. Die Daten der PXRD wurden mit WinXPow Version (3.6.0.1, [59]) und Topas (*Academic* Version 7, [60]) ausgewertet. Die Analysen der Daten, sowie deren Abbildungen wurden mit Hilfe von Origin (Version 2019 *Pro*, [81]) erstellt. Daten der Mössbauerspektren wurden mit der Software Recoil (Version 1.0, [76]) ausgewertet. Bilder und Elementaranalysen im SEM wurden mit der mitgelieferten *ElementIDentification(EID)*-Software ausgewertet.[70] Die Messdaten der kalorimetrischen Untersuchungen wurden mit der Software *Mettler Toledo STARe DB* (Version 16.00) ausgewertet. Für die Berechnung von Ladungsverteilungen, MEFIR und ECoN-Werten wurde das Programm MAPLE verwendet.[89] Kristallografische Abbildungen wurden mit dem Programm Diamond V4.6.3 generiert.[90]

Kapitel 4

Spezieller Teil

4.1 Synthesen der Substitutionsreihe $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$

4.1.1 FeMoO_4 -Synthese

Die undotierten FeMoO_4 -Proben wurden aus den Oxiden Fe_2O_3 und MoO_3 sowie Fe (Pulver) im Stoffmengenverhältnis 1:3:1 hergestellt. Dafür wurden die Pulver in einem Achatmörser homogenisiert und in einer evakuierten Kieselglasampulle bei den entsprechenden Temperaturen im Muffelofen erhitzt. Die Heizrate ($R_{\text{heiz}}=50\text{K h}^{-1}$) entsprach der Kühlrate und wurde für alle Proben gleich angesetzt. FeMoO_4 wurde als schwarzes Pulver erhalten.



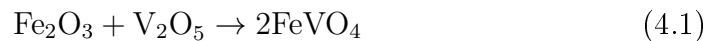
Abbildung 4.1: Undotiertes FeMoO_4 wurde nach der Synthese im Muffelofen bei 1075K zu Presslingen verarbeitet um weitere Untersuchungen damit durchzuführen.

Die so hergestellten Proben wurden nicht homogenisiert, da eine Druck-Einwirkung zu einer Phasenumwandlung von der β - zur α -Phase führt. Des-

wegen wurden die fertigen Proben vorsichtig mit Argon überschichtet gelagert, bevor sie auf ihre Reinheit überprüft wurden.

4.1.2 FeVO₄-Synthese

FeVO₄ wurde aus den Oxiden Fe₂O₃ und V₂O₅ im Stoffmengenverhältnis 1:1 nach Reaktionsgleichung 4.1 hergestellt.



Das im Achatmörser homogenisierte Gemenge wurde in einem ausgeheizten Porzellantiegel für eine Stunde bei 975K im Muffelofen gesintert ($R_{\text{heiz}}=50\text{K h}^{-1}$, siehe Abbildung 4.2) und anschließend auf Raumtemperatur (T_R) abgekühlt.



Abbildung 4.2: Das gesinterte FeVO₄ im Tiegel besteht zu diesem Schritt schon zu mehr als 94% aus FeVO₄ und muss mit einem Überschuss an V₂O₅ im Argonstrom aufgereinigt werden.

Das entstandene Produkt enthielt noch zu unterschiedlichen Anteilen (<10%) Hämatit, das mit der doppelten, berechneten Masse V₂O₅ verrieben und bei 870K für 48h im Argon-Strom umgesetzt wurde. Überschüssiges V₂O₅ wurde dann im letzten Schritt durch Erhitzen auf 1075K (für 48h) im Argon-Strom entfernt. Die so erhaltenen Pellets (siehe Abbildung 4.3) enthielten röntgenographisch phasenreines FeVO₄ (siehe Diffraktogramm in Abbildung 4.5) und konnten als Edukte eingesetzt werden.

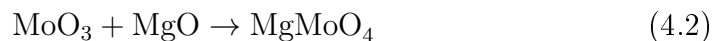


Abbildung 4.3: Bild des phasenreinen, tiefvioletten FeVO_4 -Pellets das nach der Aufarbeitung im Argonstrom im Schiffchen zurückgeblieben war.

In späteren Versuchen wurde ein Verhältnis von $1 \text{ Fe}_2\text{O}_3 : 1.05 \text{ V}_2\text{O}_5$ gewählt, was die darauffolgenden Reinigungsschritte obsolet werden ließ. Alle Proben wurden mittels PXRD auf deren Reinheit untersucht und konnten phasenrein synthetisiert werden (siehe Abbildung 4.5 und Anhang). Die so hergestellten Vanadate wurden auf die einzelnen Edukte und deren mögliche Oxide hin untersucht.[62][61][63][64][65][66][67] Alle Reflexe der Diffraktogramme konnten mit FeVO_4 ($P\bar{1}$) ($C2/m$) erklärt werden (siehe PXRD-Tabellen im Anhang). Zudem wurden die FeVO_4 -Proben im Elektronenmikroskop (SEM) untersucht (siehe Abbildung 4.4) und ein Mössbauerspektrum aufgenommen (siehe Tabelle 6.5), das mit dem aus der Literatur[42] übereinstimmt. Das synthetisierte Vanadat wies unter dem SEM eine homogene Kristallit-Größenverteilung auf (siehe Abbildung 4.4, links). Es wurde mittels EDX eine regelmäßige Elementverteilung gefunden ($\text{Fe}:\text{V}:\text{O}=1.0(1):1.0(1):4.0(5)$), die der angenommenen Zusammensetzung entspricht.

4.1.3 MgMoO_4 -Synthese

Das als diamagnetische Referenz benötigte MgMoO_4 wurde ausgehend von den Oxiden (MgO und MoO_3) hergestellt, die im Verhältnis 1:1 eingewogen, homogenisiert und in einem verschlossenen Korundtiegel für 48h auf 775K erhitzt wurden.



Nach dem Abkühlen wurde erneut homogenisiert und die daraus gefertigten Presslinge bei 1375K für 48h erhitzt. Die Synthesen benötigten weitere 48h, da kürzere Heizzeiten zur unvollständigen Umsetzung führten.

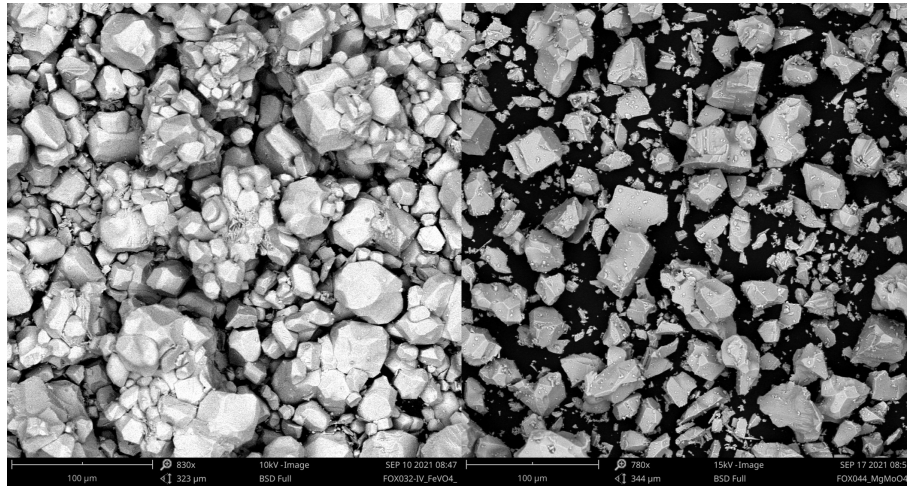


Abbildung 4.4: Die SEM-Bilder der untersuchten FeVO_4 -Probe (links) wurden mit einer Spannung von 10kV aufgenommen und zeigen eine homogene Verteilung der Kristallitgröße. Die während der Synthese gebildeten Kristalle sind zusammengewachsen und zeigen wenig Bruchkanten. Die Größenverteilung der MgMoO_4 -Probe (rechts, $U=15\text{kV}$) ist deutlich inhomogener und zeigt mehr Abbruchkanten.

Mittels PXRD-Untersuchung konnten alle Reflexe ohne Nebenphase erklärt werden (siehe Abbildung 4.5). Die Untersuchungen mittels SEM zeigen eine relativ inhomogene Kristallitgrößenverteilung. Diese könnte zum einen in den verschiedenen lokalen Konzentrationen während der Synthese begründet sein, da die Mischung bei einem Verhältnis von $\text{MgO}:\text{MoO}_3 \simeq 1.5$ ein Eutektikum aufweist.[91] Eine in der Literatur[92] beschriebene γ - β -Phasenumwandlung konnte nicht beobachtet werden.

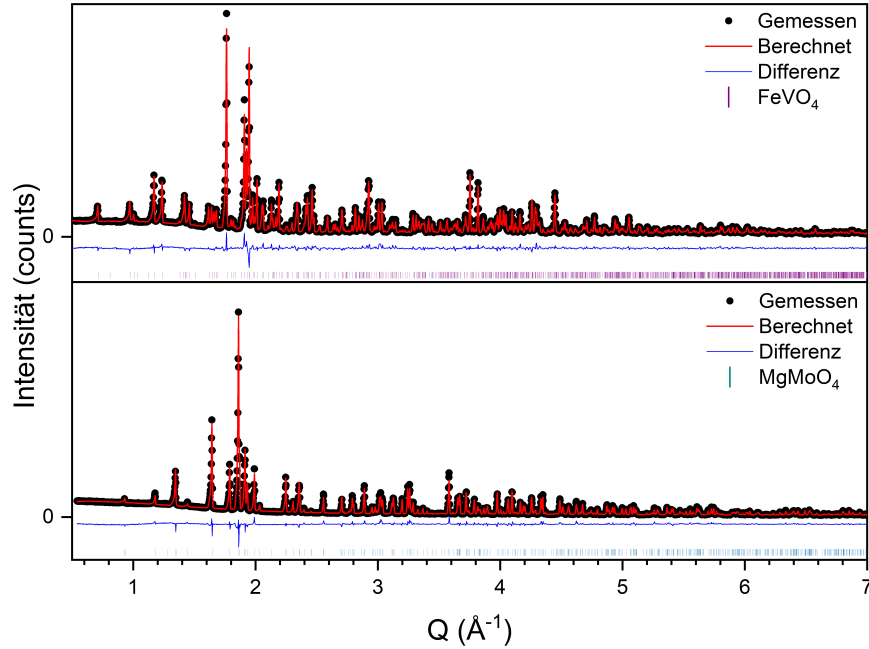
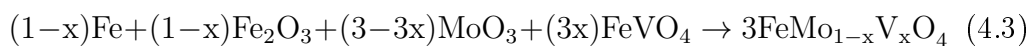


Abbildung 4.5: Die PXRD-Plots der Rietveld-Auswertungen einer FeVO_4 - (oben, violett) und einer MgMoO_4 -Probe (unten, grün). Die Reflexpositionen sind als senkrechte Striche unterhalb der jeweiligen Differenzlinie (blau) in der entsprechenden Farbe angegeben.

Die gemessenen Reflexe im Diffraktogramm der MgMoO_4 -Probe (siehe Abbildung 4.5, unten) konnten alle mit MgMoO_4 beschrieben werden, sodass die Probe röntgenografisch sauber ist.

4.1.4 Synthese der FeMoO_4 - FeVO_4 -Mischungsreihen

Die Proben der $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Dotierungsreihen wurden äquivalent zu den FeMoO_4 -Proben hergestellt, aber zusätzlich mit definierten Mengen FeVO_4 versetzt, wobei die Menge des damit zugegebenen Fe^{III} ($=x=0; 0.025; 0.05; 0.0625; 0.075; 0.10; 0.11; 0.125; 0.15; 0.175; 0.225; 0.25; 0.275; 0.30$) von der Stoffmenge des Fe_2O_3 und des elementaren Eisens subtrahiert wurde.



Entsprechend wurde auch die Menge des Molybdäns an die des eingebrachten Vanadiums angepasst (siehe Reaktionsgleichung 4.3). Es wurden dabei Substitutionen mit unterschiedlichen Fe^{III} -Anteilen durchgeführt ($0.0 \leq x \leq 0.30$).

Die homogenisierten Pulver wurden in einer sekurierten Kieselglasampulle erhitzt. Dabei wurde für 24h bei 1075K im Muffelofen gearbeitet ($R_{\text{heiz}}=50\text{K h}^{-1}$) und abschließend auf T_R abgekühlt. Eine Vergleichsreihe bei 975K wurde für 48h erhitzt. Wie auch bei den undotierten Proben wurden diese möglichst ohne mechanische Belastung und mit Argon überschichtet gelagert, bevor sie auf ihre Reinheit überprüft wurden. Für die Umsetzungen wurden Reaktionstemperaturen von 975K bzw. 1075K gewählt, da die Synthesen der undotierten Proben unterhalb von 975K und oberhalb von 1175K nicht FeMoO_4 -phasenrein waren.[24] Außerdem zersetzt sich das in der Reaktion benötigte FeVO_4 ab 1220K [93], was eine saubere Reaktionsführung bei höheren Temperaturen unmöglich macht. Wie schon die reinen FeMoO_4 -Proben, wurden auch die dotierten $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben mit Hilfe von PXRD untersucht. Die mittels Rietveldverfeinerung ausgewerteten Diffraktogramme von zwei Proben ($x=0.11$, oben und $x=0.20$, unten), die bei 1075K synthetisiert wurden, sind in Abbildung 4.6 gezeigt.

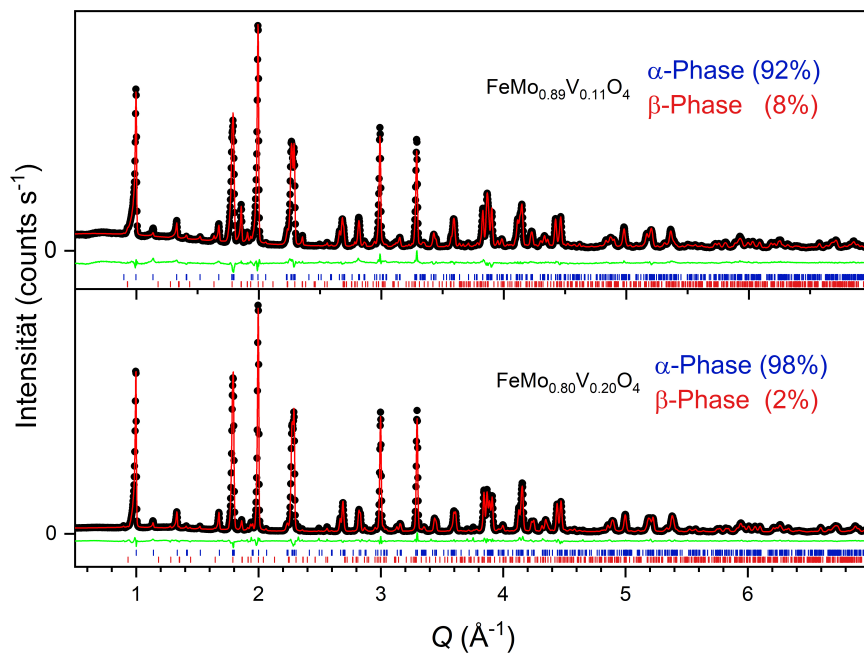


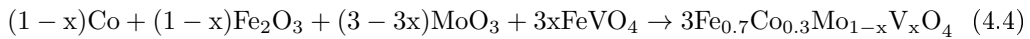
Abbildung 4.6: Gezeigt sind die Rietveldverfeinerungen zweier bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben mit $x=0.11$ (oben) und $x=0.20$ (unten). Die Differenz (grün) von Anpassung (rot) und Messpunkten (schwarz) ist unter den Diffraktogrammen dargestellt. Die Proben bestehen, im Rahmen der Methode, ausschließlich aus α - und β -Polymorph.

Die erhaltenen Produkte setzen sich ausschließlich aus den beiden Poly-

morphen des FeMoO_4 zusammen. Vergleicht man die Diffraktogramme mit denen der undotierten Proben fällt auf, dass das mit Vanadium dotierte FeMoO_4 zu größeren Anteilen (bei den gezeigten Proben bis $>90\%$) das Tieftemperatur- α -Polymorph ausbildet. Das ist sowohl für die hier gezeigten, bei 1075K synthetisierten, als auch für die bei 975K hergestellten Proben der Fall (siehe Tabellen im Anhang). Damit lässt sich vermuten, dass das Vanadium einen Einfluss auf die Struktur und deshalb auch auf das Phasenverhältnis hat. Dieser Einfluss wird in Kapitel 4.2 intensiv untersucht.

4.1.5 Synthese der $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{MoO}_4\text{-FeVO}_4$ -Mischungsreihen

Die Proben der Dotierungsreihen wurden vergleichbar zu den $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben hergestellt. Additiv wurde Kobalt in die Verbindung eingebracht, indem es als Reduktionsmittel verwendet wurde. Die Menge an verwendetem Kobalt wurde an die Menge von Fe_2O_3 und FeVO_4 angepasst (siehe Reaktionsgleichung 4.4).



Entsprechend wurde auch die Menge des Molybdats an die des eingebrachten Vanadiums angepasst. Es wurden dabei Substitutionen mit einem unterschiedlichen Fe^{III} -Mengen durchgeführt ($0.0 \leq x \leq 0.25$; s.o.). Die homogenisierten Pulver wurden in einer sekurierten Kieselglasampulle erhitzt. Dabei wurde für 24h bei 1075K im Muffelofen gearbeitet ($R_{\text{heiz}}=50\text{K h}^{-1}$) und abschließend auf T_R abgekühlt. Eine Vergleichsreihe bei 975K wurde für 48h erhitzt. Wie auch bei den undotierten Proben wurden diese möglichst ohne mechanische Belastung und mit Argon überschichtet gelagert, bevor sie auf ihre Reinheit überprüft wurden.

4.1.6 Temperaturreihe FeMoO₄

Das über eine metallocthermische Komproportionierungsreaktion hergestellte FeMoO₄ weist nach erfolgter Synthese zwei Phasen auf.



Das Verhältnis von α - zu β -Phase ist temperaturabhängig, wobei die Synthese bei Temperaturen oberhalb der α - zu β -Phasenumwandlungstemperatur ($T_{PT,\alpha\rightarrow\beta} \sim 670\text{K}$ [20]) erstaunlicher Weise hohe α -Phasenanteile aufweist.[24] Die Phasenumwandlung der β - zur α -Phase findet eigentlich erst bei $\sim 220\text{K}$ statt [18], kann aber auch durch Druck induziert werden was die β -Phase als Hoch-Temperatur-Niedrigdruck-Phase identifiziert.[3] Um das initiale Phasenverhältnis nicht zu beeinflussen wurde deshalb bei der Handhabung mechanische Belastung soweit wie möglich vermieden. Auf ein Zusammenspiel von Druck und Temperatur weist das in der Literatur[20] als *explodierende Kristalle* beschriebenes Phänomen hin, bei dem nach erfolgter Synthese die hergestellte β -Phase teilweise in die α -Phase umgewandelt wird. Die Stärke des Effekts korreliert dabei mit der verwendeten absoluten Synthesetemperatur und ist makroskopisch zu beobachten.

In Abbildung 4.7 sind die während der Festkörpersynthesen erhaltenen $\alpha\beta$ -FeMoO₄-Phasenverhältnisse aufgetragen. Es ist zu beobachten, dass ausschließlich FeMoO₄ als Produkt erhalten wird. Zudem steigt der α -Phasenanteil (blau) mit zunehmender Synthesetemperatur (T_{syn}) von anfänglich $< 20\%$ bei 975K auf bis zu 40% ($T_{\text{syn}}=1175\text{K}$) an. Dabei sinkt der β -Anteil im Produktgemisch um den gleichen Faktor.

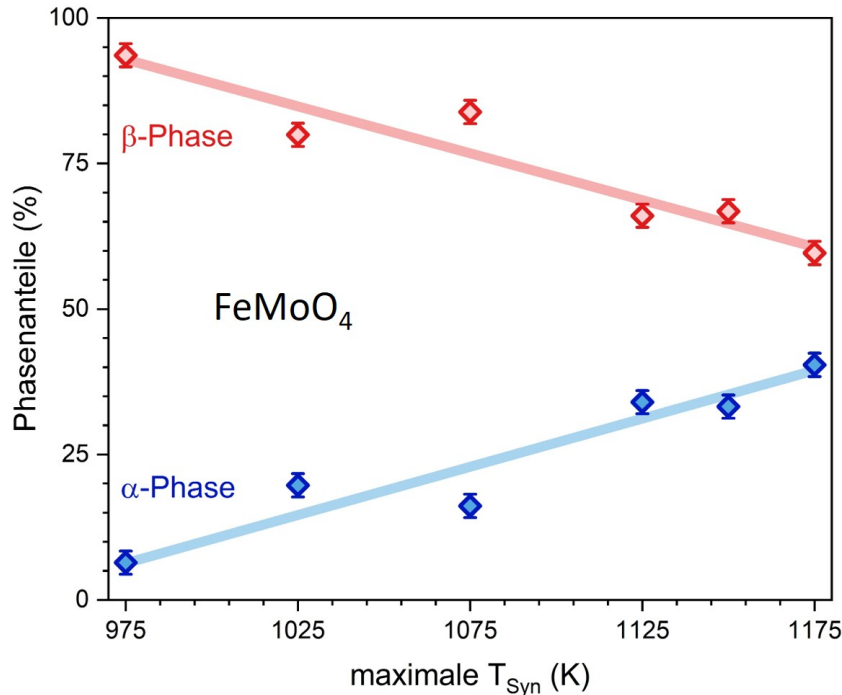


Abbildung 4.7: Es ist ein Zusammenhang von steigendem α -Phasenanteil (blau) mit zunehmender Synthesetemperatur zu beobachten, wobei neben dem β -Polymorph (rot) keine Nebenphasen vorliegen.

Die Zunahme des α -Phasenanteils kann als interner Druckeffekt beschrieben werden, da die Elementarzelle der α -Phase $\sim 42\text{\AA}^3$ kleiner ist als die der β -Phase.[25] Die β -Phase lässt sich bereits mit geringem Druck, wie zum Beispiel durch Homogenisieren in einer Achat-Reibschale, in die kompaktere α -Phase umwandeln. So wurde auch festgestellt, dass Synthesen mit Presslingen geringfügig ($<10\%$) mehr α -Phase im Produktgemisch enthalten als die aus Pulvern hergestellten Proben (siehe PXRD-Tabellen, Anhang). Dass die Synthesen ausschließlich α - und β -Polymorph von FeMoO_4 und keine Nebenphasen lieferten, konnte auch mittels Rietveld-Auswertung der PXRD-Daten bestätigt werden. Beispielhaft sind in Abbildung 4.8 die ausgewerteten Diffraktogramme von zwei Proben gezeigt, die bei 975K (oben) und 1175K (unten) synthetisiert wurden.

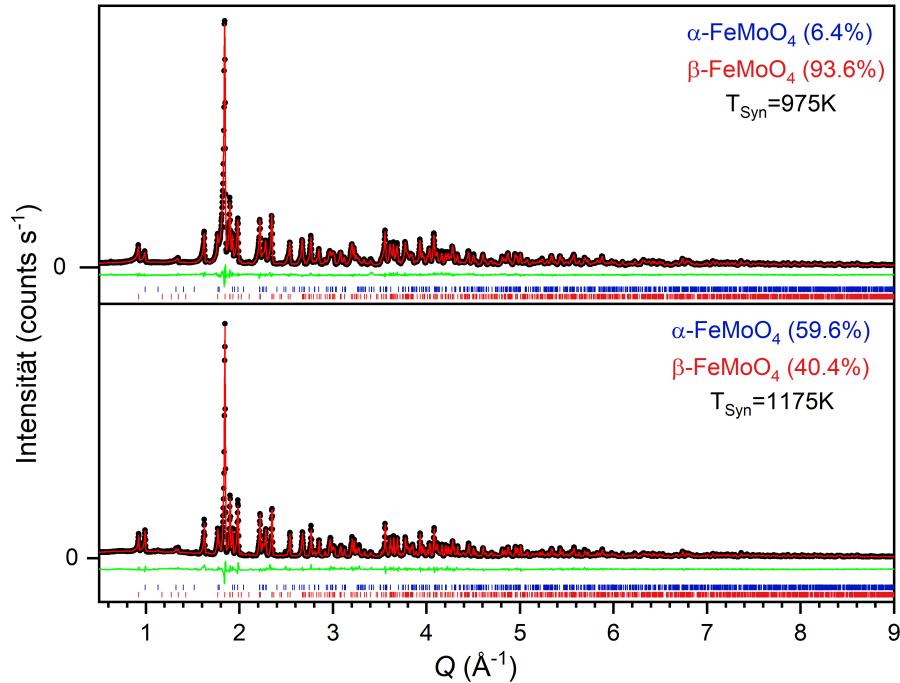


Abbildung 4.8: Gezeigt sind die mittels Rietveldverfeinerung ausgewerteten Diffraktogramme einer bei 975K (oben) und einer bei 1175K (unten) synthetisierten Probe. Sie lassen sich vollständig mit α - (blau) und β -FeMoO₄ (rot) beschreiben, was an Hand der Reflexlagen (senkrechte Striche) erkennbar ist. Die Differenzen zwischen Messdaten (schwarze Punkte) und Berechnung (rote Linie) sind in grün dargestellt.

Unterhalb von 975K war es nicht möglich Produkte zu erhalten die nur aus FeMoO₄-Phasen bestehen, da die Umsetzungen, auch bei drastischer Erhöhung der Reaktionszeiten ($t > 96\text{h}$) nicht vollständig abliefen. Ebenso wurde ab Temperaturen $\geq 1220\text{K}$ eine zusätzliche Phase gefunden, die aber auf Grund ihres geringen Anteils nicht mit Sicherheit zugeordnet werden konnte.[20] Da die Phasenanteile der vermuteten Hochtemperatur-Hochdruck-Phase in den Experimenten sehr klein waren konnte nicht mit letzter Sicherheit bestätigt werden, dass dieser Phasenumwandlung so stattfindet. Ein späteres Erhitzen über die α - β -Phasenumwandlung ($T_{\text{max}} \simeq 875\text{K}$) hinaus zeigte keinen solchen Effekt und lieferte fast ausschließlich β -Polymorph (siehe HT-XRD Experimente). Es muss daher weiter Parameter geben, die Einfluss auf das Phasenverhältnis nehmen. Diese können beispielsweise mit Hilfe von Dotierungen aufgeschlüsselt werden.

4.2 Strukturelle Untersuchungen zur Substitutionsreihe $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$

Als Dotierung wurde Vanadat auf Molybdatlagen gewählt. Der strukturelle Einfluss des Vanadiums kann am α - β -Phasenverhältnis entlang der $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Dotierungsreihen beobachtet werden. Dafür wurden die Röntgendiffraktogramme der einzelnen Pulverproben mittels Rietveld-Verfeinerung ausgewertet und miteinander verglichen.

In Abbildung 4.9 sind die Phasenanteile der Produkte aufgetragen, die bei den entsprechenden Temperaturen und Substitutionsgraden ermittelt wurden. Bereits eine geringe Dotierung ($\sim 5\%$ nomineller FeVO_4 -Anteil) führt zu einer deutlichen Erhöhung des α -Phasenanteils (bei $T_{\text{syn}}=1075\text{K}$ (mitte) auf $>50\%$). Ab einem nominellen Dotierungsgrad von $\sim 10\%$ liegen nach der Synthese bei 1075K mehr als 90% des dotierten Eisenmolybdates in der Tieftemperaturphase (α) vor. Auch hier lässt sich der Einfluss der Synthesetemperatur feststellen, deren Erhöhung die Bildung des α -Polymorphs fördert. Während der α -Phasenanteil bei $T_{\text{syn}}=1075\text{K}$ bereits bei geringen Dotierungsgraden sehr prominent ist, steigt dieser entlang der 975K -Reihe (oben) nur langsam an. Der Kurvenverlauf ist jedoch prinzipiell vergleichbar, was auf einen Effekt ähnlicher Größenordnung deutet. Die Substitution mit Vanadium unterdrückt demnach die Bildung der HT- β -Phase, indem die kompaktere TT- α -Phase stabilisiert wird.

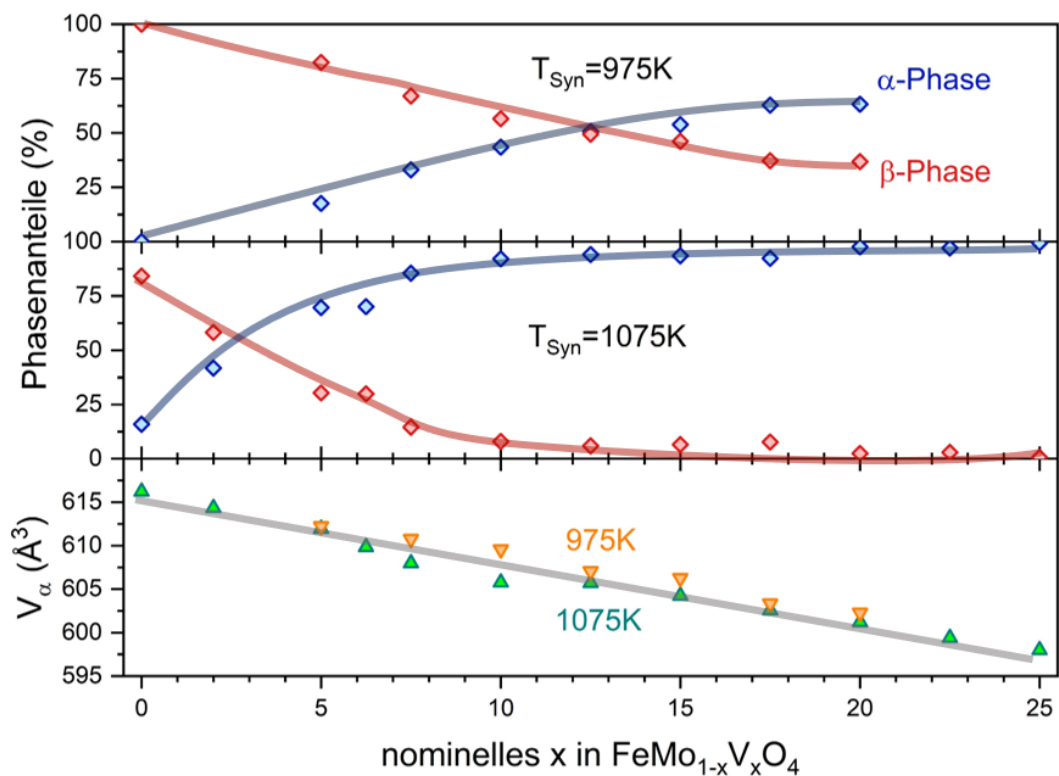


Abbildung 4.9: Gezeigt sind die Phasenverhältnisse von α -(blau) zu β -Phase (rot) für zwei $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Dotierungsreihen bei 975K (oben) und 1075K (mitte). In beiden Fällen (975K, orange; 1075K, grün) reduziert sich das Volumen der α -Phase in etwa gleich und linear (unten).

Die Stabilisation der α -Phase durch die Substitution eines kleineren Ions kann an Hand der Gitterparameter präziser untersucht werden. Dafür wurden die Volumina der jeweiligen α -Polymorphe ausgewertet und im Verlauf dargestellt (4.9, unten).

Die Volumina der α -Phasen sinken monoton. Der Verlauf lässt sich dabei annähernd als linear beschreiben, womit ein Verhalten nach Vegard'schem Gesetz bestätigt wird (siehe Abbildung 4.9, unten). Nach diesem hängt das Volumen einer Dotierungsreihe linear von den Anteilen der vorliegenden Ionenradien ab[94], was im folgenden als negativer chemischer Druck bezeichnet wird, den das kleinere Vanadation auf der großen Molybdatposition auf die umliegenden Fe-Ionen ausübt.

Die Produkte beider Substitutionsreihen (975K und 1075K) werden grundlegend ähnlich stark durch die Substitution des Vanadiums kontrahiert (siehe Abbildung 4.9 unten und XRD-Tabellen im Anhang). Von diesem Verhalten weicht bei einer Synthesetemperatur von 1075K eine kleine Stufe bei $x \simeq \frac{1}{8}$

ab, die sich in der bei 975K synthetisierten Reihe nicht wiederfindet. Über die α -Phase lässt sich bei niedrigen Dotierungen ($<5\%$) und einer Synthesetemperatur von 975K kaum eine Aussage treffen, weil der entsprechende Phasenanteil nur sehr klein und der Fehler dementsprechend hoch ist. Auf Grund der Präferenz von Vanadium tetraedrisch koordiniert zu werden und der Stufe im Verlauf der Volumina stellt sich die Frage, auf welcher der Mo-Lagen die Substitution stattfindet, und ob es dabei eine Präferenz gibt, oder eine statistische Verteilung erfolgt. Dafür wurde die Besetzung der Mo-Lagen durch Vanadium mit Hilfe des Programms Topas-V7, im Rahmen der Rietveld-Anpassungen berechnet (siehe Tabellen im Anhang). Die so berechneten Besetzungsfaktoren der Mo1- und Mo2-Lagen wurden in Abbildung 4.10 gegen den nominellen Anteil an Vanadium aufgetragen.

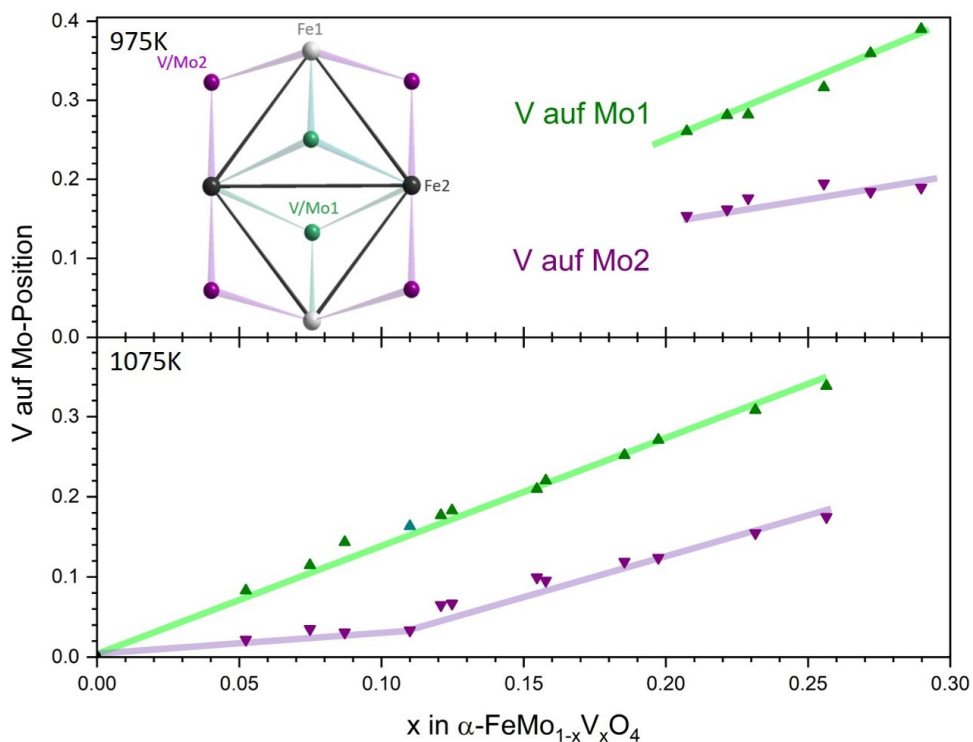


Abbildung 4.10: Die Verteilung des Vanadiums auf den Molybdänlagen, Mo1-Lage (grün) und Mo2-Lage (violett) der α -Phase, gezeigt am Schmetterlings-Motiv (siehe Abbildung 2.1). Dabei werden die Ergebnisse von zwei Dotierungsreihen bei $T_{\text{syn}}=975\text{K}$ (oben) und $T_{\text{syn}}=1075\text{K}$ (unten) gezeigt

In dieser Auftragung wird ersichtlich, dass eine klare Präferenz für die

Mo1-Lagen (grün) besteht. Diese liegt, wie auch die Mo2-Lagen (violett) in einer verzerrt oktaedrischen Lücke, welche zentral über einer Dreiecksfläche des Schmetterlingsmotivs zu finden ist (siehe Abbildung 4.10, oben links). Während die Mo1-Lage bereits bei kleinen Mengen an eingebrachtem Vanadium substituiert wird, ist eine Substitution auf der Mo2-Lage erst signifikant zu beobachten, wenn der Anteil an nominell eingebrachtem FeVO_4 den Wert von $x=\frac{1}{8}$ erreicht. Dies ist der Wert an dem im Volumenverlauf (siehe Abbildung 4.9) eine Abweichung vom linearen Verhalten beobachtet werden kann. Die Substitution der Mo2-Lage scheint sich also strukturell nicht unerheblich auszuwirken. Auffällig ist auch, dass sich die Präferenz der Mo-Lage nicht nur abhängig vom Dotierungsgrad, sondern auch abhängig vom Polymorph verändert. Während in der α -Phase ab einem Wert von $x \simeq 0.125$ auch die Mo2-Lagen maßgeblich besetzt werden, wird in der Hochtemperaturphase (β) ausschließlich die Mo1-Lage besetzt (siehe XRD-Tabellen im Anhang). Die Dotierungen der bei 975K synthetisierten Proben weisen ebenso eine Präferenz für die Mo1-Lagen auf (siehe Abbildung 4.10, oben), sind aber bei gleichem nominellen FeVO_4 -Anteil wesentlich höher dotiert (größeres x), da der α -Phasenanteil geringer ist (Vgl. Abbildung 4.9). Deswegen wird im Folgenden mit x nicht der nominelle Anteil, sondern der im angepassten Diffraktogramm tatsächlich wiedergefundene Anteil beschrieben. Die berechneten Werte sind im Anhang in Tabellen 6.49 und 6.50 zu finden. Die Substitution der zentral über dem Schmetterlings-Motiv gelegenen Mo1-Lagen führt zu einer Asymmetrie innerhalb der Einheitszelle. Die Besetzung der Mo2-Lagen führt dann zusätzlich zu einer Symmetriereduktion, wobei die Spiegelebene m wegfällt. Die kompaktere α -Phase scheint diese Reduktionen eher anzunehmen als die voluminösere β -Phase, weshalb der Großteil des Vanadiums in α wiederzufinden ist. Das legt die Vermutung nahe, dass bereits bei unsubstituiertem FeMoO_4 ein negativer chemischer Druckkoeffizient vorliegt, der durch die Substitution verstärkt wird.

In Abbildung 4.11 sind Bilder von zwei Proben im SEM gezeigt die zu mehr als 99% aus einem der beiden Polymorphe bestehen. Interessanterweise bilden sich im Fall der reinen β -Phase ($\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$, $T_{\text{syn}}=975\text{K}$, $x=0$) große Strukturen aus (Abbildung 4.11, links).

Liegen nur wenige Prozente des FeMoO_4 in der α -Phase vor, sind diese nicht zu finden. Das Innere der großen β -Phasen-Strukturen weist dabei offenbar eine immens hohe Oberfläche auf (siehe Risse). Das lässt zum einen darauf schließen, dass die Phasenumwandlung quantitativ abläuft. Zum anderen ist daraus folgend davon auszugehen, dass die Oberfläche der entstehenden α -Phase um ein Vielfaches größer sein muss. Es scheint zwar eine große innere Oberfläche innerhalb der großen Strukturen zu geben (siehe Abbildung 4.11,

links in der Mitte des Bilds), die aber gering sein muss im Vergleich der Abbruchkanten bedingten Oberfläche der Kristallite die im α -Polymorph vorliegen. Die Probe, die zu mehr als 99% in der α -Phase vorliegt ($\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$, $T_{\text{syn}}=1075\text{K}$, $x=0.20$), weist viel kleinere Kristalle auf und zeigt die typischen Abbruchkanten der α -Phase an fast jeder Oberfläche. Es ist davon auszugehen, dass eine Phasenumwandlung beim Abkühlen der Probe zu einer starken Kontraktion der Einheitszelle führt, welche die Kristalle sprengt. Damit kann das Phänomen der makroskopischen Auswirkung des negativen chemischen Drucks zugeordnet werden.

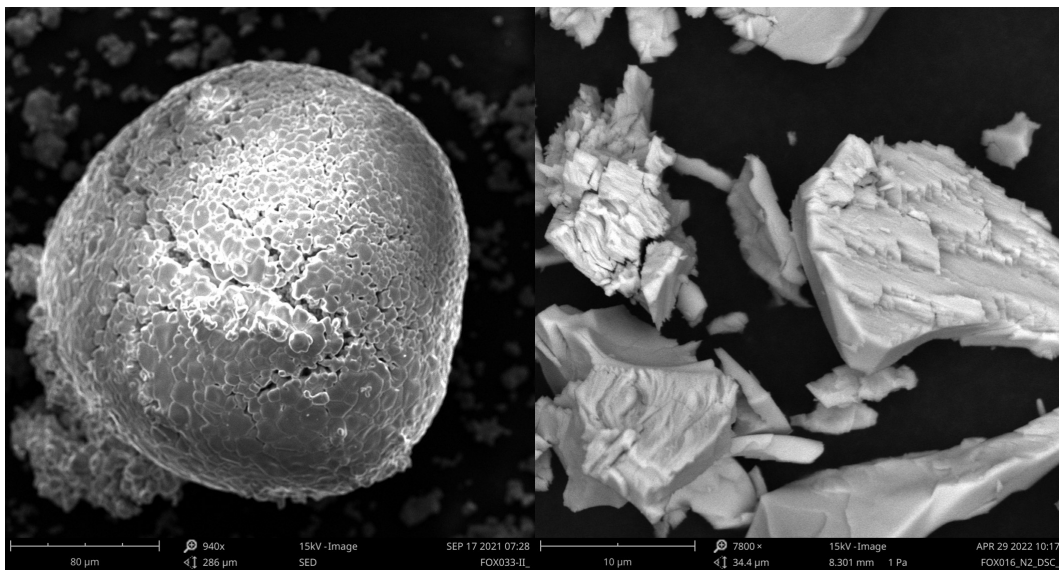


Abbildung 4.11: Die SEM-Aufnahme ($U=15\text{kV}$, 940fache Vergrößerung) einer FeMoO_4 -Probe die bei 975K synthetisiert wurde (links) und ausschließlich aus β -Polymorph besteht. Rechts ist ein Bild einer bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Probe gezeigt ($x=0.20$, $U=15\text{kV}$, 7800fache Vergrößerung ($\text{PA}_\alpha \geq 99.5\%$))

Das Phasenverhältnis von α -zu β -Phase kann demnach beliebig zwischen 100% β - und 100% α -Phase eingestellt werden. Besonders interessant ist das, da diese Varianz bereits in einem Bereich der Synthesetemperatur von $\pm 100\text{K}$ möglich ist. Hinzu kommt, dass sich das Phasenverhältnis auch nach mehreren Jahren (>3 Jahre) Lagerungszeit unter Luft oder Argon nicht nachweisbar verändert (siehe XRD-Tabellen im Anhang).

Abschließend konnte in diesem Kapitel festgestellt werden, dass die Substitution von Vanadium auf unterscheidbare Mo-Lagen einen negativen chemischen Druckeffekt verstärken kann. Dabei kommt es zu einer Präferenz der zentral über dem Schmetterlingsmotiv liegenden Mo1-Lage, womit sich ein Vegard'sches Gesetz beschreiben lässt. Bei einer Substitution von $x \geq 0.125$

wird auch die Mo2-Lage substituiert, was zu einer weniger starken Kontraktion führt, wobei der verstärkte negative chemische Druck weniger gut kompensiert werden kann. Dieser Einfluss führt im Fall des $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ dazu, dass das Polymorph mit der kleineren Elementarzelle (α) bevorzugt gebildet wird. ($V_\alpha=616.06\text{\AA}^3$; $V_\beta=658.85\text{\AA}^3$)

Abgesehen vom strukturellen Einfluss des Molybdäns/Vanadiums muss geklärt werden, wie sich die Diskrepanz der Radien von Fe^{II} und Fe^{III} auswirkt ($\Delta r_{\text{Fe}^{II}-\text{Fe}^{III}} \simeq 0.14\text{\AA}$), da diese größer ist, als die von Molybdat und Vanadat ($\Delta r_{\text{V}^V-\text{Mo}^{VI}} \simeq 0.01\text{\AA}$)[95]. Außerdem ist es wichtig aufzuklären, ob und an welcher Lage der durch die Ladungen von Mo^{VI} und V^V entstehende Ladungsunterschied ausgeglichen wird bzw. ob ein Ladungsausgleich stattfindet, und wie die Kristallstruktur und die damit verbundenen Eigenschaften dadurch beeinflusst werden.

Dafür können die Potentiale der einzelnen Besetzungsszenarios berechnet werden. Die Verteilung mit der geringsten Potentialdifferenz sollte somit den tatsächlich vorliegenden Zustand ausreichend gut beschreiben. (siehe Kapitel 4.4)

4.3 Thermoanalyse der Substitutionsreihe $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$

4.3.1 HT-XRD-Untersuchungen von $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$

Die Untersuchungen der Displazivität wurde mit *in-situ*-Diffraktionen der $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben unter inerten Bedingungen (N_2 , getrocknet, 10mL/min) durchgeführt, sodass oxidative Prozesse vermieden werden konnten. Die erhaltenen Datensätze wurden einzeln ausgewertet und als Konturplots gegen Q aufgetragen (siehe Abbildung 4.12), um die α - β -Phasenumwandlungen und Reflexverschiebungen beobachten zu können. Es wurde dafür von Raumtemperatur bis auf 800K geheizt ($R_{\text{heiz}}=R_{\text{kuehl}}=5\text{K}/\text{min}$) und anschließend wieder abgekühlt (siehe roter Pfeil). Stellvertretend für alle gemessenen Proben wurde die Auswertung einer Probe mit $x=0.11$ untenstehend beschrieben.

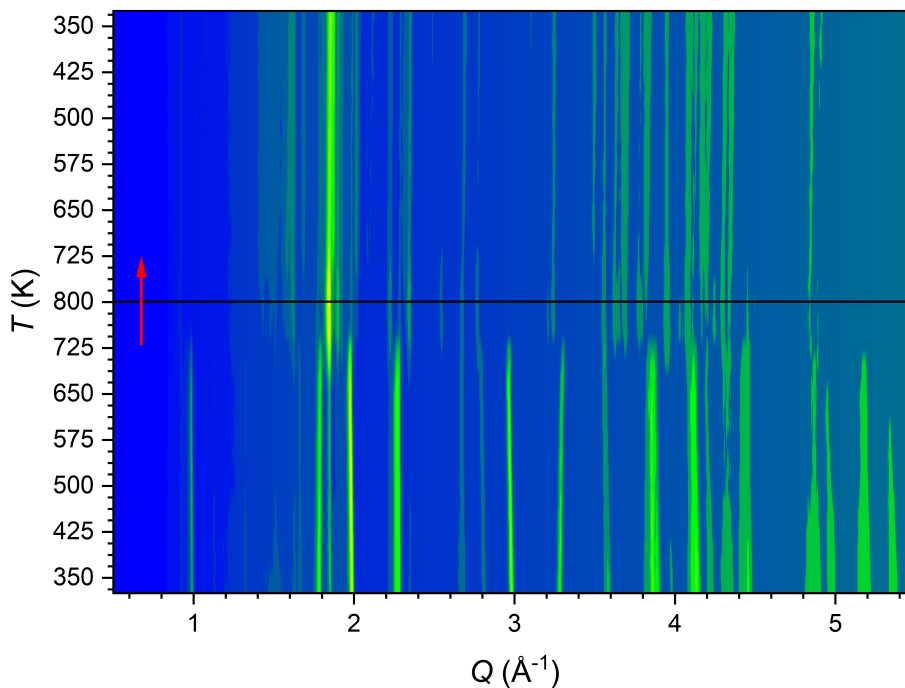


Abbildung 4.12: In-situ PXRD-Plot einer $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Probe ($x=0.11$), wobei die Intensität zur besseren Darstellung mit Q multipliziert wurde. Die α - β -Phasenumwandlung beginnt bei 640(5)K und ist irreversibel. Dabei erstreckt sich der Verlauf der Phasenumwandlung über $\sim 50\text{K}$, wobei zwischen 725(\uparrow)K und 725(\downarrow)K zusätzliche Reflexe zu beobachten sind, die keiner der beiden Phasen direkt zugeordnet werden können.

Die α - β -Phasenumwandlung setzt bei $\sim 640\text{K}$ ein und verläuft im Rahmen des Fehlers quantitativ ab. Bereits bei niedrigen Temperaturen ist eine starke relative Verschiebung der Reflexe bei 2.0\AA^{-1} , 2.8\AA^{-1} , 3.0\AA^{-1} und 3.3\AA^{-1} zu beobachten. Diese fällt mit einer Verschiebung der Sauerstofflagen zusammen (siehe Tabellen HT-XRD im Anhang). Diese Verschiebung ist bis zur Phasenumwandlung kontinuierlich und gleichmäßig.

Die durch das Vanadat bedingte Kontraktion geht dabei mit einer Verzerrung der Koordinationspolyeder einher, wobei die O-Lagen stärker verschoben werden, als es bei den undotierten Phasen der Fall ist (siehe Tabellen im Anhang). Diese Verzerrung kann die Struktur demnach vermutlich dahingehend beeinflussen, dass die Phasenumwandlung eine höhere Aktivierungsenergie benötigt. Die β -Phase zeigt dagegen in den *in-situ*-XRD-Plots nur sehr geringe thermische Veränderungen, was an der weniger verzerrten Koordination liegt. Das bedeutet, dass mit zunehmender Dotierung eine stärkere Verschiebung der O-Lagen für die Phasenumwandlung erforderlich ist.

Zwischen $725(\uparrow)\text{K}$ und $725(\downarrow)\text{K}$ sind neue, schwache Reflexe zu beobachten (besonders gut zu sehen bei $Q=2.2$, 2.6 und 2.8\AA^{-1}). Diese konnten auf Grund ihres geringen Anteils während der Phasenumwandlung aber keiner Phase klar zugeordnet werden. Zusätzliche Reflexe lassen jedoch auch den Schluss zu, dass die Symmetrie während des Übergangs durch die Verzerrung stark verringert wird und eine kleine Übergangsphase mit niedrigerer Symmetrie, wie zum Beispiel die HT-HP-Phase, vorliegt.

Die mit Hilfe von Topas[60] durchgeführten Auswertungen der einzelnen Diffraktogramme ermöglichen es, die Phasenanteile und die jeweiligen Volumina zu bestimmen. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 4.13 gezeigt.

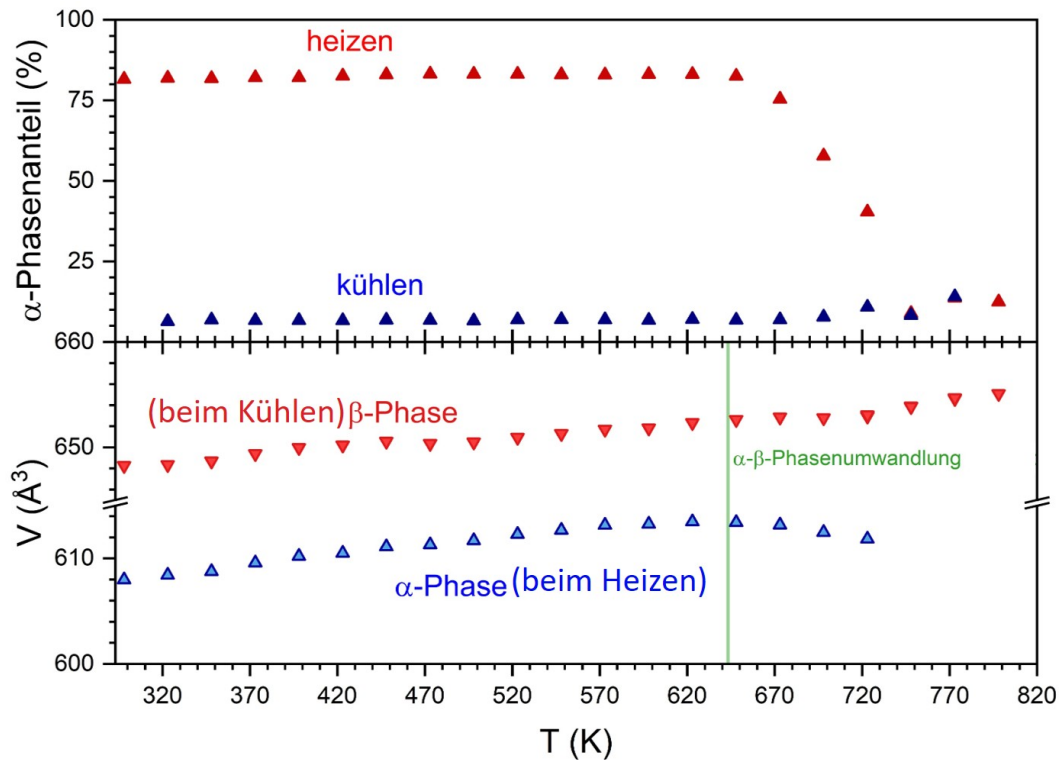


Abbildung 4.13: Oben ist der α -Phasenanteil einer bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Probe ($x=0.11$) während des Aufheizens (rot) und des Abkühlens (blau) im XRD-Experiment gezeigt. Unten sind die Volumina der α - (beim Aufheizen, blau) bzw. β -Phase (beim Abkühlen, rot) während des Experiments gezeigt.

Der α -Phasenanteil der bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Probe ($x=0.11$) (siehe Abbildung 4.13, oben) liegt zu Beginn bei $\sim 85\%$ und nimmt ab $\sim 650\text{K}$ bis zu $\sim 750\text{K}$ auf unter 10% ab (rote Symbole). Beim Abkühlen der Probe verringert sich der Anteil an α -Polymorph weiter bis etwa 5% Phasenanteil. In den abgekühlten Proben können keine weitere Phase beobachtet werden, sodass diese sich vollständig aus α - und β -Phase zusammensetzen. Während der Abkühlprozesse ließen sich keine β - α -Umwandlungen beobachten, was zeigt, dass der Prozess nur im Rahmen der Hysterese ($T_{\beta\alpha} \simeq 200\text{K}$) reversibel ist. Eine Entnahme und weitere röntgenografische Untersuchung war nur mit mechanischem Einwirken möglich, woraus vermutlich die etwa 10% α -Phase in der Einzelmessung resultierten (siehe Tabellen im Anhang). Erneute Abkühl- (N_2) und Aufheizprozesse konnten die gemessenen Daten reproduzieren und lieferten keinen Hinweis auf weitere (Fremd-)Effekte. Während des Heizens nehmen die Volumina der beiden Phasen im Rahmen der thermischen Ausdehnung zu (siehe Abbildung 4.13, unten), wobei dieser Effekt im Fall der α -Phase unterbrochen wird, sobald die Phasenumwandlung

beginnt und sich der displazive Effekt der Sauerstoffatome stärker bemerkbar macht. Bemerkenswert ist, dass die thermisch bedingte Ausdehnung anisotrop verläuft. Im HT-Konturplot lässt sich erkennen, dass die anisotrope Displazivität den Sauerstofflagen zuzuordnen ist, die die zweite Koordinationssphäre der Molybdänlagen stark verzerrt. Es ist strukturell zu diskutieren, ob der mit der Menge an dotiertem Vanadium ansteigende α -Phasenanteil die zunehmende Verzerrung weiter stabilisiert.

4.3.2 TT-XRD-Untersuchungen von $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$

In-situ-Experimente zwischen 340K und 160K wurden vergleichbar zu den Hochtemperaturrexperimenten durchgeführt, wobei diese im kalten, getrockneten N_2 -Luft-Strom abgekühlt wurden und die jeweilige Probe in einer abgeschmolzenen Glaskapillare auf einem Goniometer befestigt war. Stellvertretend für alle gemessenen Proben wurde auch hier die Auswertung einer Probe mit $x=0.11$ untenstehend beschrieben. Die als Konturplot gemeinsam aufgetragenen Diffraktogramme bestehen bis zu einer Temperatur von 180K vollständig aus einer α - FeMoO_4 -Phase.

Die zusätzlichen Reflexe unterhalb von 180K konnten dem sich aus der Luftfeuchtigkeit bildenden Eis zugeordnet werden. Dieses bildet sich während der Messungen zwischen 180K und 160K. Die Eisbildung setzte nur in geringen Maßen ($<2\%$) durch Raumluftfeuchtigkeit ein, was an den zusätzlich anwachsenden Reflexen ($2\Theta=11-12.4^\circ$ und $>15^\circ$) zu beobachten ist. Am Tiefpunkt ($T=160\text{K}$) wurde das Eis entfernt, was sich daraufhin in geringerem Maß neu bildete. Eine Phasenumwandlung konnte nicht beobachtet werden, da der größte Teil der Probe bereits in der Tieftemperaturphase (α) vorlag.

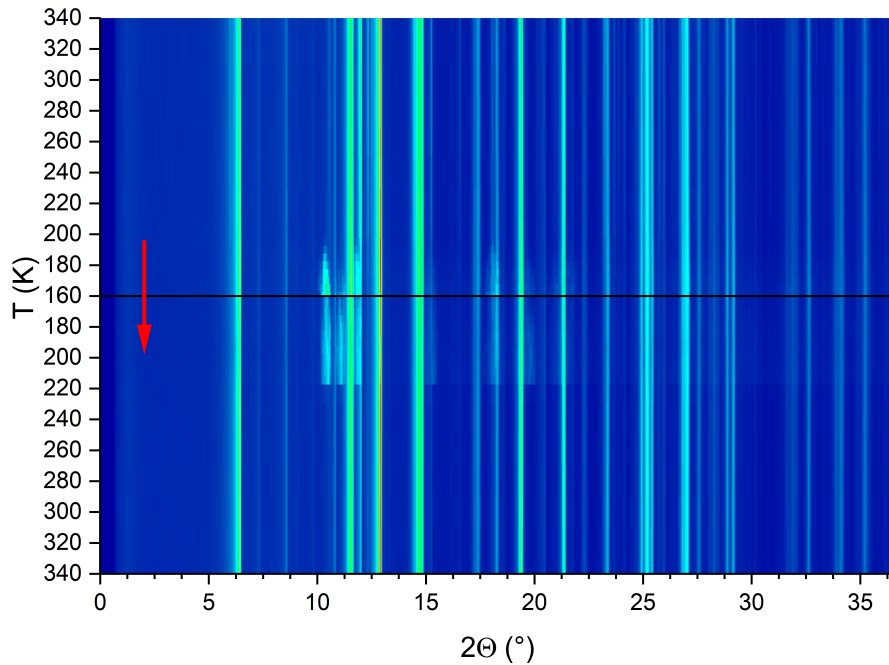


Abbildung 4.14: PXRD-Plot einer von 340K bis 160K vermessenen $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Probe ($x=0.11$) während des Abkühlens (oberer Teil) und des anschließenden Aufheizens (unterer Teil) wobei die Intensität, zur besseren Darstellung der Reflexe bei hohen Θ -Winkeln, mit dem Streuvektor Q multipliziert wurde.

Die schwache Kontraktion der Gitterparameter, die der Umkehrung der im Hochtemperaturexperiment gefundenen Aufweitung entspricht, wurde dem Effekt der thermischen Expansion zugewiesen. Demnach wird die Verschiebung scheinbar durch die Wärmezufuhr oberhalb von Raumtemperatur ermöglicht, was sich daran zeigt, dass die Phasenumwandlung makroskopisch nach dem Abkühlen des Reaktionsgefäßes (Ampulle), zu beobachten ist.

4.3.3 DSC-Untersuchungen an $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$

Da die Substitution von FeMoO_4 mit Vanadium bzw. Fe^{III} einen Einfluss auf das Verhältnis der in der Synthese erhaltenen Polymorphe hat, kann mit kalorimetrischen Methoden der Phasenübergang genauer untersucht werden. Dafür wurde die für den α - β -Phasenübergang benötigte Enthalpie (ΔH) als Integral des mit DSC gemessenen Wärmestroms gebildet und innerhalb der Reihe verglichen. Auch wurde die Temperatur an dem die Phasenumwandlung einsetzt (T_{onset}) bestimmt, der dem Schnittpunkt zweier Geraden, die als Tangenten der Basiskurve und der ansteigenden Kurve des Effektsignals angelegt wurden, entspricht. Die Proben wurden dafür in mehreren Zyklen hintereinander im Inertgasstrom (Ar) auf 825K erhitzt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei wurden sowohl die Enthalpie ($\Delta H_{\alpha\beta}$) des Übergangs als auch dessen Einsetztemperatur (T_{onset}) genauer bestimmt und innerhalb der Reihe mit einander verglichen. Die Auswertung einer $x=0.125$ -Probe ist in Abbildung 4.15 gezeigt. Es wurden jeweils drei Zyklen verwendet um eine Reversibilität und Fremdeffekte auszuschließen. Dabei liegen die dritten Messzyklen deckungsgleich auf den jeweils zweiten Zyklen.

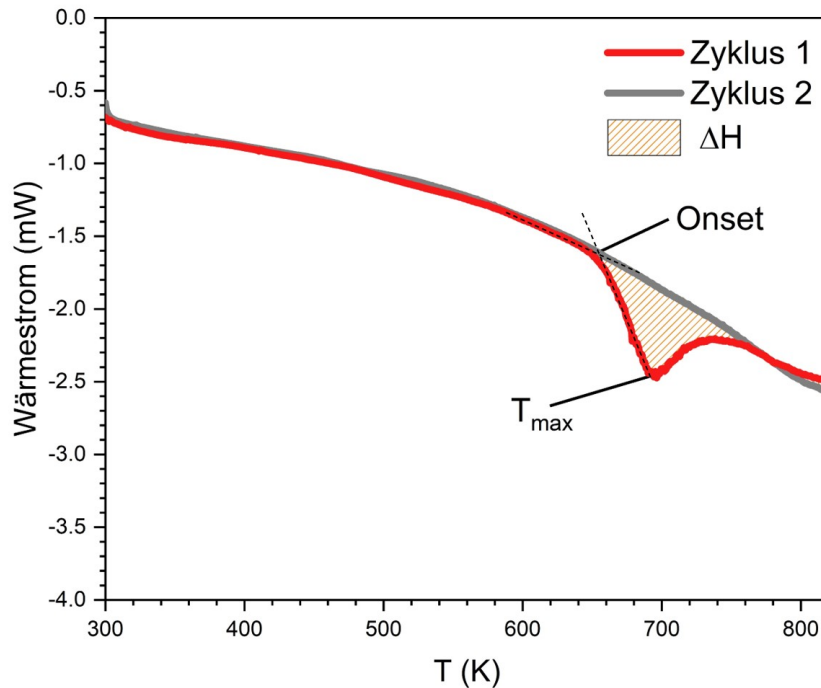


Abbildung 4.15: Die Auswertung der DSC-Messungen einer $x=0.125$ -Probe erfolgte, indem die Phasenübergangsenthalpie ΔH als Integral gebildet und die Onset-Temperatur (T_{onset}) graphisch bestimmt wurde. Dafür wurden jeweils drei Messzyklen gefahren um eine Reversibilität zu überprüfen. Hier sind der erste Messzyklus mit Phasenumwandlung (rot) und die beiden weiteren Messzyklen ohne Effekt (grau) gezeigt.

Da in den zweiten und dritten Messzyklen keine weiteren Effekte mehr zu beobachten waren, lässt sich die α - β -Phasenumwandlung als vollständig und, im Rahmen des Experiments, als irreversibel beschreiben. Die Ergebnisse der so ausgewerteten Messungen (erste Messzyklen) sind in Abbildung 4.16 aufgetragen und miteinander verglichen worden. Dabei sind die Daten der ungekühlten Proben in rot bzw. orange dargestellt, während die vor der Messung in flüssigem Stickstoff gekühlten Proben in blau dargestellt wurden.

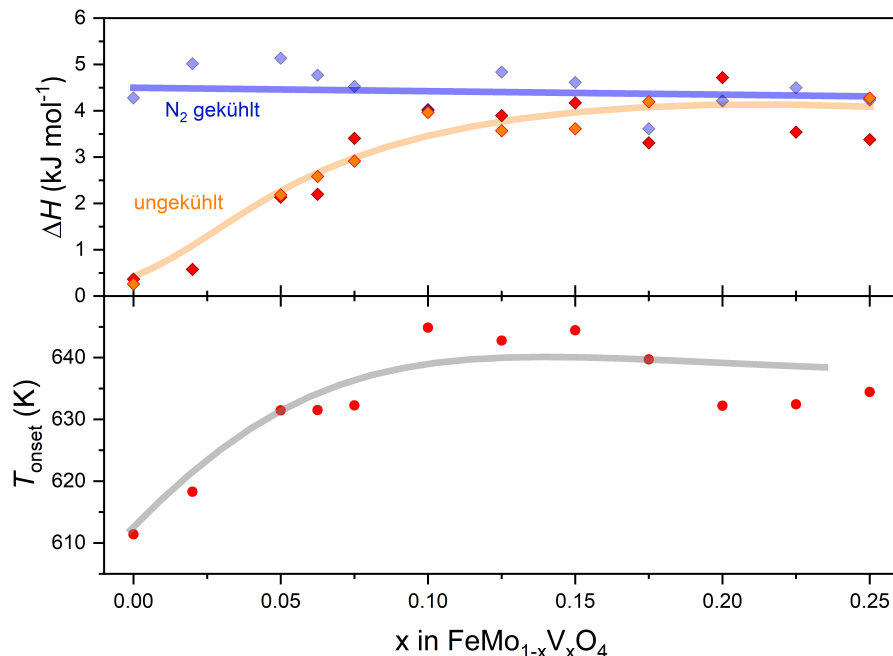


Abbildung 4.16: Gezeigt sind die DSC-Ergebnisse, die zur α - β -Phasenumwandlung von 1075K- $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Synthesereihen gehören. Die benötigte Enthalpie (ΔH) der mit $\text{N}_2(1)$ vorgekühlten Proben (1075K-I, blau) und der nicht behandelten Reihen (1075K-I, rot; 1075K-II, orange) ist gegen den Dotierungsgrad aufgetragen (oben). Die Temperatur, an der die Phasenumwandlung einsetzt (T_{onset}), erhöht sich mit zunehmendem Substitutionsgrad bis zu einem Wert von $x=0.1$ (unten).

Die Daten der Enthalpie zeigen, dass die zuvor in flüssig-Stickstoff gekühlten Proben eine Energiemenge von $\sim 4.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ benötigen um von der α - in die β -Phase umgewandelt zu werden. Das mehrfache Kühlen in evakuierten Quarzglasampullen ($2 \times 15 \text{ min}$) sorgte dafür, dass die gesamte vorhandene β -Phase in die Tieftemperatur- α -Phase umgewandelt wurde. Für die ungekühlten Proben steigt die benötigte Enthalpie monoton an, bis sie ein Plateau für eine Substitution von $x \simeq 0.1$ erreicht. Bei dieser Synthese setzt sich das Produkt zu 92% aus α - und 8% aus β -Polymorph zusammensetzt (Vgl. Abbildung 4.6). Der maximale ΔH -Wert entspricht ungefähr dem, der für die Phasenumwandlung der gekühlten Proben benötigt wird. Daraus lässt sich ableiten, dass die für die Phasenumwandlung benötigte Enthalpie konstant bei $\Delta H \simeq 4.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ bleibt. Demnach kann für die ungekühlten Proben aus dem Verlauf der Enthalpie gegen den nominellen Anteil an substituiertem Vanadium (x) das vorliegende Phasenverhältnis abgeschätzt werden. Hiermit lässt sich bestätigen, dass sich zunehmendem VO_4^{3-} -Substitutionsgrad

vermehrt die α -Phase bildet.

Es konnte auch die Temperatur bestimmt werden, an welcher der Phasenübergang einsetzt. Dabei wurden Werte zwischen 610K und 650K für T_{onset} gefunden. Die maximale Temperatur des Übergangs (T_{max}) lag jeweils $\sim 30\text{K}$ höher (vergleiche Abbildung 4.15), was mit den Literaturwerten für undotiertes FeMoO_4 ($T_{\text{max}}=670\text{K}$ [20] und 650K [33]) übereinstimmt.

T_{onset} erhöht sich mit steigendem V-Gehalt um bis zu 30K und erreicht einen Maximalwert bei einem Substitutionsgrad von $x \simeq 0.1$.

Die Ergebnisse der Experimente konnten bestätigt werden indem zwei weitere Substitutionsreihen synthetisiert und gemessen wurden (siehe Tabellen 6.2 und 6.3 im Anhang). Zum einen wurde eine weitere Reihe bei 1075K hergestellt, deren Werte die der ersten bestätigten. Zum anderen wurde eine Reihe bei 975K hergestellt. Deren Ergebnisse lieferten die gleichen Effekte, wobei der α -Phasenanteil der nicht vorgekühlten Proben deutlich geringer (für $x=0$ sogar 100% β -Phase) war, was sich auch auf die Enthalpie auswirkte. Dabei konnte die $x=0$ -Probe, die ausschließlich aus β -Phase bestand, als zusätzliche Referenz zur Basislinie verstanden werden, da sie keine weiteren Effekte aufwies (siehe Abbildung 4.15).

Das Ansteigen von T_{onset} wird der Volumenkontraktion und der Koordinationsumgebung des Vanadiums (V^V) und des, im Vergleich zu Fe^{II} , kleineren Fe^{III} zugeschrieben (siehe Kapitel 4.2). Der Effekt solcher Volumenunterschiede wurde in der Literatur bereits für Kationenreihen (AMoO_4) [3] gezeigt. Der Einfluss der losgelösten Volumenkontraktion ist in diesem Fall geringer als der Austausch eines Kations, der den Übergang um bis zu 200K verschiebt (T_{max} : A=Co, $T_{\text{max}}=770\text{K}$; A=Ni, $T_{\text{max}}=970\text{K}$; $\Delta H \simeq 3.6\text{-}2.5\text{kJmol}^{-1}$). [3][20][33]

4.4 Untersuchungen zur Gemischtvalenz mittels ^{57}Fe Mössbauer Spektroskopie

Mössbauerspektroskopische Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die Zustände der in $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ vorliegenden Fe-Atome näher beschrieben. Es soll untersucht werden, wie sich der bestehende Gradient auf die Besetzungen der einzelnen Lagen auswirkt und ob eine mögliche Dynamik der Ladungsträger zu beobachten ist.

Um die Zustände der Fe-Ionen zu untersuchen und einen möglichen Ladungsausgleich / -Austausch zu untersuchen kann die Mössbauerspektroskopie angewandt werden. Mit dieser lassen sich, im Sinne einer lokalen Sonde, einzelne Energieniveaus präzise abfragen und damit Rückschlüsse auf die Ladungsverteilung ziehen. Zudem lassen sich so Anteile der vorliegenden Spezies bestimmen, die möglicherweise die Frage beantworten, ob es der Ladungsausgleich wirklich nur auf einer Fe-Lage stattfindet. Über diese Anteile lässt sich auch bestimmen, ob alle Ladungsträger tatsächlich lokalisiert vorliegen, oder es einen dynamischen Austausch zwischen diesen gibt.

Es wurden ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren von unterschiedlichen Zusammensetzungen der $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Dotierungsreihe, die bei 1075K synthetisiert wurden, unter magischem Winkel bei Raumtemperatur aufgenommen (siehe Tabellen im Anhang). Dabei wurde in einem Fenster von $\pm 10\text{mms}^{-1}$ gemessen, wobei sich erkennen lies, dass die Proben nicht mit Hämatit oder Magnetit verunreinigt sind. Es konnten im Rahmen der Messgenauigkeit ($\simeq 10^{-8}\text{s}$) keine andere von $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ abweichenden Eisenspezies gefunden werden (siehe Abbildung 4.18). In den hier gezeigten Spektren wird zur Diskussion nur der relevante Teil (-2 bis $+4\text{ mms}^{-1}$) gezeigt. Für die Auswertung der Spektren wurden die erhaltenen Daten, die mit 512 Kanälen gemessen wurden, gefaltet und mit Lorentzprofilen angepasst. Die dafür jeweils verwendeten Fitparameter sind im Anhang zu finden.

Mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie konnte bestätigt werden, dass sich die FeMoO_4 -Proben ausschließlich aus α - und β -Polymorph zusammensetzen (siehe Abbildung 4.17 und MB-Tabellen im Anhang).

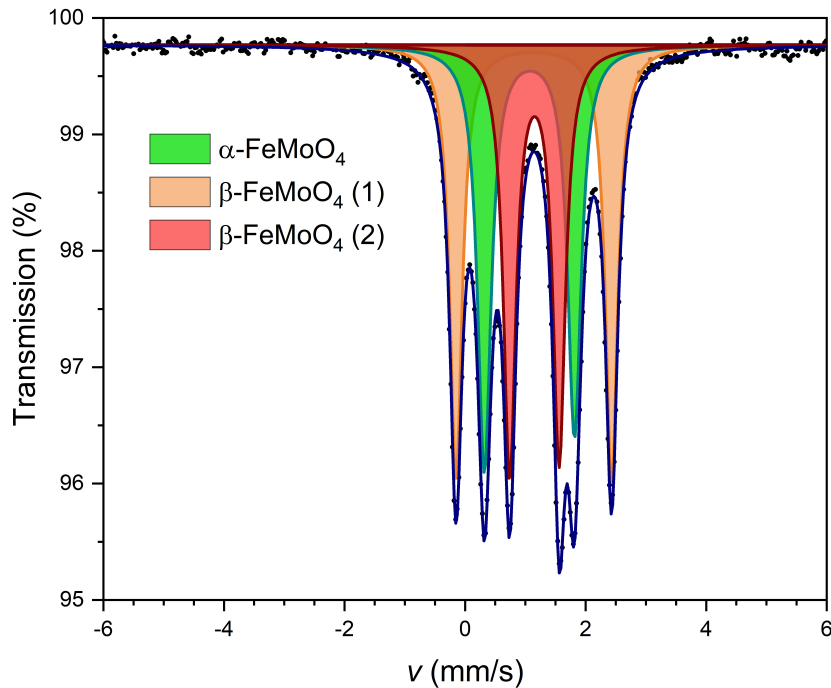


Abbildung 4.17: Ein mit Lorentzfits angepasstes Mössbauerspektrum einer bei 1075K synthetisierten FeMoO_4 -Probe mit α - (grün) und β - FeMoO_4 (rot, orange), aufgenommen bei 300K. Im Fall der β -Phase unterscheiden sich die beiden Fe-Lagen (Fe1, rot und Fe2, orange) deutlich voneinander.

Das Spektrum setzt sich aus zwei Teilspektren zusammen, in denen die α -Phase mit einem und die β -Phase mit zwei Dubletts beschrieben werden kann. Die α -Phase benötigt zur Anpassung nur ein Dublett ($CS=1.048\text{mms}^{-1}$, $|QS|=1.48\text{mms}^{-1}$), da die Hyperfine-Parameter (hf) der beiden Fe-Lagen (Fe1, Fe2) sehr ähnlich sind (siehe Tabelle im Anhang).

Die Fe^{II} -Ionen auf der Fe1-Lage und auf der Fe2-Lage weisen in der α -Phase die selben Hyperfine-Parameter auf, wodurch das Spektrum des reinen α - FeMoO_4 mit nur einem einzigen Dublett erklärt werden kann (siehe Abbildung 4.17, mitte). Die Fitparameter von α - FeMoO_4 sind in Tabelle 4.1 angegeben. Im Vergleich dazu weisen die Spektren mit Vanadium mehrere Abweichungen auf.

Die Spektren der vorgekühlten $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben ($x=0.11$) setzen sich bei Raumtemperatur grundlegend aus einem Dublett von Fe^{II} ($CS=1.06\text{mms}^{-1}$, blau) und dem Singulett von Fe^{III} ($CS=0.37\text{mms}^{-1}$, rot) zusammen. Die zu-

gehörigen Fit-Parameter der beschriebenen $x=0.11$ -Probe sind in Tabelle 4.1 gezeigt.

Das Gesamtspektrum weist eine Asymmetrie auf. Ein Beitrag durch Textur-effekte kann ausgeschlossen werden, da die Messungen unter magischem Winkel erfolgten. Bei der Betrachtung des Singulettts (S_a , rot) lässt sich erkennen, dass flächenmäßig erheblich weniger Fe^{III} detektiert wird, als auf Grund der eingesetzten Menge zu erwarten gewesen wäre (nur $\sim 6\%$ statt 11%). Auch besitzt Fe^{III} eine Linienbreite die unnatürlich gering ist ($T_{\frac{1}{2}} \simeq 0.1\text{mms}^{-1}$), wenn man bedenkt, dass die natürliche Linienbreite $T_{\frac{1}{2},n}=0.1\text{mms}^{-1}$ beträgt.[71] Zudem ist das gesamte Spektrum bei $\simeq 1\text{mms}^{-1}$ stark verbreitert, was sich mit einem zusätzlichen Dublett ($CS=0.76\text{mms}^{-1}$, gelb) beschreiben lässt. Dessen Fläche erhöht sich, wie auch die des Singulettts mit der Menge an enthaltenem Vanadium bzw. Fe^{III} (siehe Tabellen im Anhang). Die Anteile der Eisenspezies weichen also von den nominellen Fe^{III} -Anteilen ab (siehe Tabelle 4.1). Das wirft die Frage auf, auf welchen Lagen sich Fe^{III} befindet. In welchem Zustand sich die Fe^{III} -Ionen befinden lässt sich mit temperatur-abhängigen Untersuchungen herausfinden. Dafür wurden Messungen zwischen 300K und 3K durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden diskutiert werden.

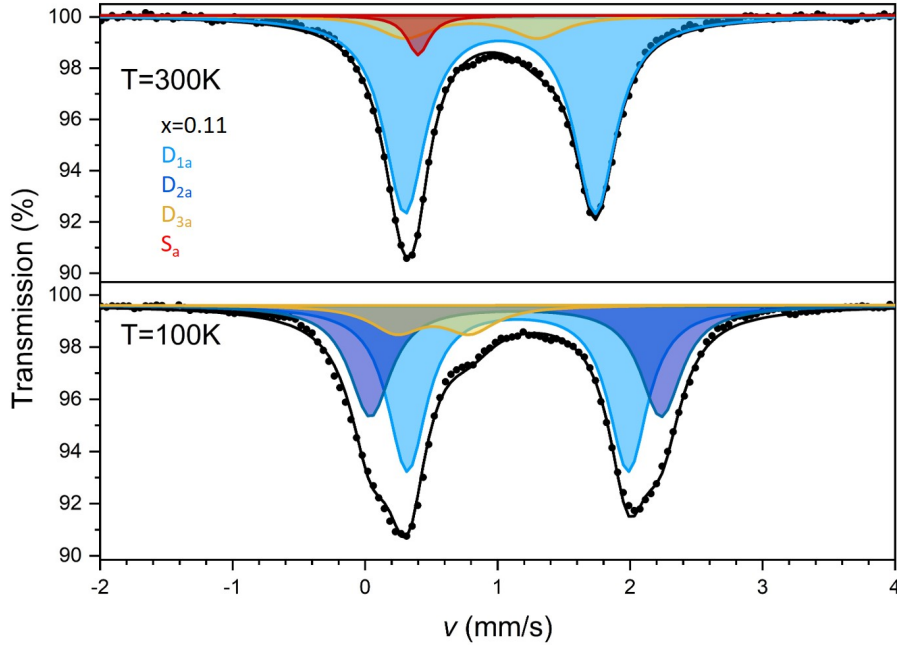


Abbildung 4.18: Oben: Ein Mössbauerspektrum einer $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Probe mit $x=0.11$, gemessen bei $T=300\text{K}$. Mit dem Lorentz-Fit (schwarze Linie, $\chi^2 \sim 1.03$) lässt sich das gesamte gemessene Spektrum (schwarze Punkte) erklären. Das Gesamtspektrum, das neben dem Singulett des Fe^{III} (rot) und des Dubletts mit einer $CS=0.8\text{mms}^{-1}$ (gelb) die symmetrischen Dubletts der Fe1- und Fe2-Lagen (hellblau) beinhaltet, wurde unter magischem Winkel aufgenommen. Unten: Ein Spektrum der selben Probe, aufgenommen bei $T=100\text{K}$, wobei der Anteil an Fe^{III} (S_a) verschwunden ist.

Das bei $T=100\text{K}$ aufgenommene Spektrum unterscheidet sich von dem bei $T=300\text{K}$ aufgenommenen erheblich. Die chemische Verschiebung des breiten Dubletts (gelb) hat sich zu geringeren CS -Werten verschoben ($CS \approx 0.5\text{mms}^{-1}$) und das Singulett (rot) fehlt vollständig. Während des Abkühlens ist außerdem die Aufhebung der Entartung der beiden Fe^{II} -Dubletts (hell-, dunkelblau) zu beobachten, sodass sich die Lagen nun auf Grund ihrer Hyperfine-Parameter unterscheiden lassen. Die chemische Verschiebung des D_{3a} -Dubletts ($CS \approx 0.8\text{mms}^{-1}$) ist schon bei $T=300\text{K}$ untypisch für Fe^{II} , was den Schluss nahelegt, dass die Oxidationszahl eher als $\text{II}+\delta$ beschrieben werden sollte. Dazu kommt, dass die Linienbreite relativ hoch ist ($T_{\frac{1}{2}}=0.24\text{mms}^{-1}$). Mit abnehmender Temperatur wird eine geringere chemische Verschiebung gemessen ($CS(\text{Fe}^{II}) \approx 1.1\text{mms}^{-1}$). Sie nähert sich damit zunehmend dem Literaturwert von dreiwertigem Eisen an ($CS(\text{Fe}^{III}) \approx 0.36\text{mms}^{-1}$ [71]). Die geringe Linienbreite von Fe^{III} und die Abwesenheit unterhalb von $T=225\text{K}$ (siehe Ta-

belle 6.8), lässt ein *exchange-narrowing*-Phänomen vermuten.[56] Bei diesem wird eine Ladungsdynamik beschrieben, die schneller als das Beobachtungsfenster der Mössbauerspektroskopie ($\sim 10^{-8}$ s) ist.[56][71] So können Kerne, deren Zustand sich entsprechend schnell verändert, in mehreren Zuständen mehrfach detektiert werden. In diesem Fall würde das bedeuten, dass sich, in einem polaronischen Bild, ein Loch (h^+) von einer zur nächsten Fe-Lage bewegt, aber die betreffenden Kerne theoretisch in beiden Zuständen detektiert werden können.[96] Somit ist eine Aussage der gemessenen Anteile, schwierig auf die tatsächlich Vorliegenden zu übertragen. Es muss bei einer solchen Berechnung ein höherer prozentualer Fehler ($\simeq \pm 5\%$) berücksichtigt werden. Das scheinbare Verhältnis von Fe^{II} zu Fe^{III} wird demnach durch die Dynamik beeinflusst und bildet gerade bei höheren Temperaturen nicht das tatsächlich vorliegende Verhältnis ab.

Als weiteres Indiz, das für einen solchen Mechanismus spricht ist die Abwesenheit des Singulettts bei sinkender Temperatur. In dem eben entworfenen Bild würde das einer Verlangsamung der Dynamik entsprechen. Der $\text{II}+\delta$ -Zustand sinkt anteilmäßig relativ zu den anderen Anteilen, da weniger Hüpfprozesse insgesamt durchgeführt werden, weshalb umgekehrt die von Fe^{II} antiproportional ansteigen. Die zunehmende Lokalisierung der Löcher führt zu einer stärkeren Verzerrung, weshalb auch die Hyperfine-Parameter sich ändern und zwei unterschiedliche Dubletts zum Anpassen benötigt werden (siehe 100K-Spektrum, hell- und dunkelblau).

Fe-Lage	CS (mms^{-1})	$ QS $ (mms^{-1})	Anteil (%)	T (K)
D_{1a} (hellblau)	1.06(1)	1.49(1)	80.8(2)	300
D_{2a} (dunkelblau)	-	-	-	
D_{3a} (gelb)	0.76(2)	1.10(1)	13.3(2)	
S_a (rot)	0.37(1)	0	5.9(2)	
D_{1a} (<i>hellblau</i>)	<i>1.17(2)</i>	<i>1.59(1)</i>	<i>57.7(3)</i>	100
D_{2a} (<i>dunkelblau</i>)	<i>1.15(3)</i>	<i>2.24(1)</i>	<i>30.1(3)</i>	
D_{3a} (<i>gelb</i>)	<i>0.52(3)</i>	<i>0.57(2)</i>	<i>12.2(3)</i>	
S_a (<i>rot</i>)	-	-	-	
Fe_α (FeMoO_4)	1.05(1)	1.48(1)	100(1)	300

Tabelle 4.1: Die Parameter der Lorentz-Fits einer $\alpha\text{-FeMo}_{0.89}\text{V}_{0.11}\text{O}_4$ -Probe (Spektren mit farblicher Zuordnung in Abbildung 4.18) bei $T=300\text{K}$ und bei $T=100\text{K}$ (kursiv, unterer Teil) stimmen mit den literaturbekannten Fe^{II} -Werten für FeMoO_4 überein (hellblau, dunkelblau). Diese werden um ein zusätzliches Fe^{III} -Dublett (gelb) und ein Fe^{III} -Singulett (rot) ergänzt. Die Parameter einer reinen, in flüssigem N_2 gekühlten, $\alpha\text{-FeMoO}_4$ -Probe (gemessen bei $T=298\text{K}$) sind zum Vergleich darunter dargestellt.

Der Anteil des D_{3a} -Dubletts (12%, Fe^{III}) entspricht hierbei die Menge an

nominell zugegebenem Vanadium auf der Mo1-Lage, die in direkter Nachbarschaft der, von der Ladungsdelokalisation betroffenen, Fe1-Lage liegt. Die nicht direkt von dieser Ladungssituation beeinflussten Dubletts (D_{1a} und D_{2a}) unterscheiden sich dennoch in ihrem QS . Diese weist dabei indirekt auf einen Unterschied in den elektrischen Feldgradienten (EFG) hin, was als direkte Folge der ladungsordnungsbedingten Anisotropie zu verstehen ist. Das Verschwinden dieser Unterschiede mit höherer Temperatur weist darauf hin, dass die EFG grundlegend für alle Fe^{II} -Lagen gleich orientiert und ähnlich zu undotiertem α - $FeMoO_4$ (siehe [18]) sind. Da das Vorzeichen von QS nicht mit Hilfe paramagnetischer Spektren bestimmt werden kann, wird im Folgenden mit den entsprechenden Betragswerten argumentiert.

Es soll im Folgenden untersucht werden, wie sich die Fe-Spezies mit einem Verlauf der Temperatur verändern. Dabei steht der Hüpfprozess von Polaronen im Fokus, der auch im Hinblick auf das Beobachtungsfenster der Mössbauerspektroskopie untersucht werden soll. Die natürlichen Zerfallsprozesse (10^{-7} bis 10^{-8} s^{-1} [71]) sind dabei der limitierende Faktor. Dieses Zeitfenster kann demnach als obere Grenze des Beobachtungsfensters angesehen werden, innerhalb dessen der Hüpfprozess eines Polarons zu beschreiben ist.

Ein Polaron wird dabei als lokale Verzerrung auf Grund eines Ladungsunterschiedes beschrieben, wobei in diesem Fall ein Fe^{III} auf einer Fe^{II} -Lage (=Loch, h^+) vermutet wird. Die detaillierte Diskussion der Polaronen (Energie, Ausdehnung, Orientierung etc.) findet sich in Kapitel 4.5 und 4.6. Das Verhalten des Singulettts kann besser mit temperaturabhängigen MB-Messungen untersucht werden, wofür die Proben zwischen 50K und 300K gemessen wurden. Dabei wurde die, mit Hilfe von Recoil[76] ausgewertete Messung der Probe (Dotierung $x=0.11$), als höchstdotierte Probe der Dotierungsreihe behandelt, bei der maßgeblich nur die Mo1-Lagen mit Vanadium substituiert worden ist. Die Spektren der $FeMo_{1-x}V_xO_4$ -Reihe sind, oberhalb der später beschriebenen magnetischen Phasenumwandlung ($T_{PT,mag} \sim 30K$), vollständig mit Lorentzfits angepasst worden. Die Auswertung erfolgte für diese Spektren analog zu denen die in Abbildung 4.18 gezeigt wurden. In Abbildung 4.19 sind Spektren einer $x=0.11$ -Probe, die entlang eines Temperaturgradienten gemessen wurden, gezeigt. Die mit aufsteigender Temperatur von 50-300K gemessenen Spektren zeigen dabei eine zunehmende Asymmetrie des Gesamtspektrums, was zum einen für den vermeintlich zunehmenden Anteil an Fe^{III} spricht, der sich als Singulett bei einer CS von $\simeq 0.35 \text{ mms}^{-1}$ zeigt. Außerdem kann damit direkt die mit der Temperatur zunehmende Entartung der Hyperfine-Parameter der Fe^{II} -Lagen beobachtet werden.

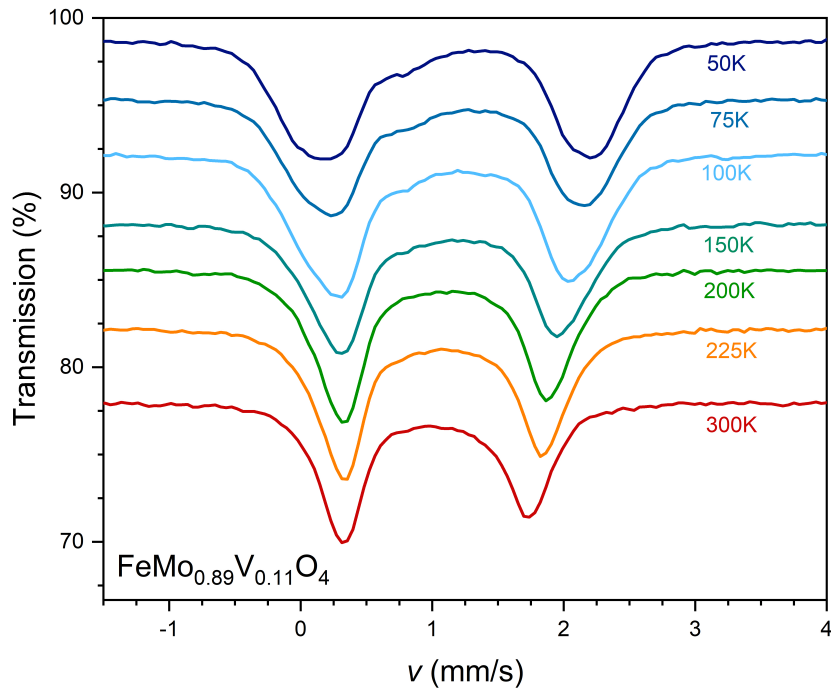


Abbildung 4.19: Der Verlauf der Spektren einer $\alpha\text{-FeMo}_{0.89}\text{V}_{0.11}\text{O}_4$ -Probe mit aufsteigender Temperatur von 50K (dunkelblau) bis 300K (rot) gemessen.

Die mit steigender Temperatur abnehmende Verbreiterung des Gesamtspektrums beschreibt damit eine Verringerung der Quadrupolaufspaltung. Demnach wird diese symmetrischer, je höher die Temperatur ist. Das heißt, dass die Dynamik zunimmt, die Umgebung des Kristallfelds relativ immer schlechter folgen kann und, bei einer sehr hohen Dynamik, nur noch wenig durch temporär lokalisierte Löcher verzerrt wird.

Gleichzeitig ist die Transmission bei $v \simeq 1\text{mms}^{-1}$ verringert, was bedeutet, dass der D_{3a} -Anteil erhöht wird.

Das ist mit den sich bei tiefen Temperaturen langsamer bewegenden Löchern zu beschreiben, die nicht mehr als hüpfende Löcher detektierbar sind, sondern sich in einer Art Ladungsordnung anordnen. Werden die gefitteten Parameter der Messung entlang der Temperatur aufgetragen, lassen sich die oben beschriebenen Effekte präzise untersuchen (siehe Abbildung 4.20).

Die CS -Parameter der zwei Subspektren (D_{1a} , hellblau und D_{2a} , dun-

kelblau) sind bis zu $T=225\text{K}$ identisch und können Fe^{II} -Lagen zugeordnet werden ($CS(\text{Fe}^{\text{II}}) \simeq 1.1 \text{ mms}^{-1}$), während das Singulett (S_a , rot) mit einer $CS \sim 0.38 \text{ mms}^{-1}$ dreiwertigem Eisen ($CS(\text{Fe}^{\text{III}}) \sim 0.36 \text{ mms}^{-1}$ [18][97]) zugeordnet wird. Unterhalb von 225K ist die Aufspaltung von D_{1a} und D_{2a} an CS und QS direkt beobachtbar (siehe Abbildung 4.20), wobei auch S_a nicht mehr als Singulett beschrieben werden kann, sondern eine geringe QS erhält.

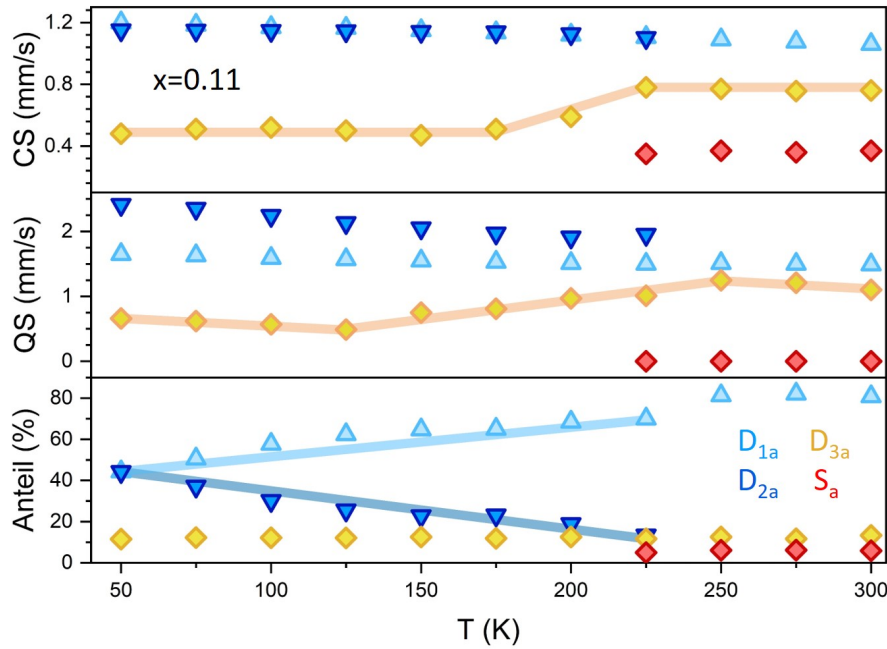


Abbildung 4.20: Es sind die Anteile, die CS - und QS -Werte der entlang einer Temperaturreihe gemessenen Mössbauerspektren von $\text{FeMo}_{0.89}\text{V}_{0.11}\text{O}_4$ aufgetragen. Die Gesamtspektren setzen sich dabei aus zwei Fe^{II} -Lagen (hell-, D_{1a} ; dunkelblau, D_{2a}), einer $\text{Fe}^{\text{II}+\delta}$ -Lage (gelb, D_{3a}) und einem Fe^{III} -Singulett (rot, S_a) zusammen.

Während des Abkühlens wächst der D_{2a} -Anteil kontinuierlich an, bis er bei $T=50\text{K}$ dem Anteil des D_{1a} entspricht. Das bedeutet, dass bei dieser Temperatur $\sim 90\%$ des Spektrums mit Fe^{II} -Lagen beschrieben werden können und etwas mehr als 10% in einem $\text{Fe}^{\text{II}+\delta}$ -Zustand vorliegen. Das spiegelt die Einwaage $\left(x = \frac{n(\text{Fe}^{\text{III}})}{n(\text{Fe}^{\text{III}})+n(\text{Fe}^{\text{II}})} = 0.11\right)$ wider. Der Anteil der $\text{Fe}^{\text{II}+\delta}$ -Lagen ist über den gesamten Temperaturbereich konstant, CS und QS verringern sich sukzessiv, sobald das Fe^{III} -Singulett verschwindet. Demnach wird die Dynamik verlangsamt, der Anteil an Polaronen aber nicht verringert. An Hand des Verlaufs lässt sich unterhalb von 225K eine Ladungsordnung vermuten, die

oberhalb dann in einer zunehmend delokalisierten Situation resultiert. Dabei ist diese Temperatur auffällig, da an dieser nicht nur die Phasenumwandlung (β - α) stattfindet, sondern auch in Ramanexperimenten ein Weichwerden von Moden in der strukturell ähnlichen β -Phase beschrieben wurde.[18] Das lässt die Frage aufkommen, wie groß der Einfluss der Phononen auf den Prozess ist, der als polaronisches Szenario zu verstehen ist. Das Zusammenfallen der beiden Beobachtungen lässt darauf schließen, dass der Einfluss der Phononen auf den Ladungsdelokalisations-Prozess prinzipiell vorhanden ist. Die tatsächliche Phasenumwandlung kann, auf Grund der vorhergehenden Kühlung, in keiner Messrichtung beobachtet werden (vgl. TT-PXRD-Experimente) und ist demnach nicht für den Effekt verantwortlich. Jedoch weist auch die beobachtete Verschiebung der Sauerstofflagen bei hohen Temperaturen auf einen Beitrag durch Phononen hin. Insgesamt lässt sich damit das Phänomen einer Ladungsdichte-Welle (CDW) beschreiben.

Abweichend von den geringer dotierten Proben, weisen die mit einer Dotierung von $x > \frac{1}{8}$ neben der V-Substitution der Mo1-Lagen auch eine Substitution auf den Mo2-Lagen (über den Kanten des Fe4-Tetramers) auf, was zu einer zusätzlichen Verzerrung und damit einhergehenden lokalen Symmetriereduktion führt. Die mössbauerspektroskopischen Untersuchungen einer Probe mit nominell erhöhtem Fe^{III}-Gehalt ($x=0.2$) zeigen, dass sich das Gesamtspektrum bei Raumtemperatur bereits von der geringer dotierten unterscheidet. Die Hyperfine-Parameter der beiden Fe^{II}-Lagen (D_{1b}, hellblau; D_{2b}, dunkelblau) unterscheiden sich geringfügig in QS , was für verschieden starke, lokale Verzerrungen spricht. Diese kommt auf Grund der Substitution zustande, bei der ab $x \simeq \frac{1}{8}$ auch die Mo2-Lage teilweise mit Vanadium besetzt wird was die Symmetrie verringert.

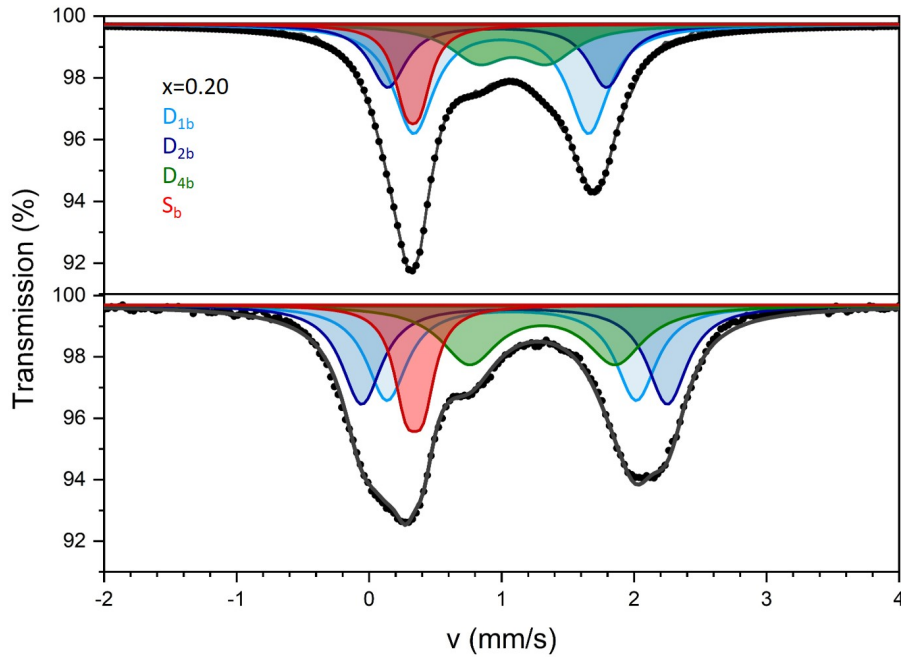


Abbildung 4.21: Oben: Ein Mössbauerspektrum einer $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Probe mit $x=0.20$, gemessen bei $T=300\text{K}$. Mit dem Lorentz-Fit (schwarze Linie, $\chi^2 \sim 1.21$) lässt sich das gesamte Spektrum (schwarze Punkte) erklären. Das Spektrum mit den beiden Dubletts der Fe^{I} - und Fe^{II} -Lagen ($\text{D}_{1\text{b}}$, hellblau; $\text{D}_{2\text{b}}$ dunkelblau) erfährt über den nominell zu kleinen Anteil des Fe^{III} (rot) eine Asymmetrie. Im Vergleich zu reinem $\alpha\text{-FeMoO}_4$ ist der Scheitelpunkt des Spektrums stark verbreitert, was ebenfalls Hinweise auf die Ladungsdynamik des Systems gibt und mit einem zusätzlichen sehr breiten Dublett erklärt werden kann (grün). Unten: Ein Spektrum der selben Probe, aufgenommen bei $T=100\text{K}$.

Auch diese Spektren setzen sich aus zwei Fe^{II} - ($\text{D}_{1\text{b}}$, hellblau; $\text{D}_{2\text{b}}$, dunkelblau), einer $\text{Fe}^{\text{II}+\delta}$ -Lagen ($\text{D}_{4\text{b}}$, grün) und einem Fe^{III} -Dublett dessen QS sehr klein ist, (S_b , rot) zusammen. Der Anteil des Singulettts ist größer als bei der $x=0.11$ -Probe, was durch die Menge an nominell enthaltenem Fe^{III} bedingt ist. Auch hier ist es so, dass diese nicht der im Spektrum wiedergefundenen entspricht, sondern ein Teil zu fehlen scheint. Der gemeinsame Anteil an Fe^{III} und $\text{Fe}^{\text{II}+\delta}$ ist in diesem Fall allerdings so viel höher (siehe Tabelle 4.2), dass davon ausgegangen wird, dass die Loch-Hüpfprozesse schneller ablaufen, als es für geringer dotierte Proben der Fall ist.

Fe-Lage	CS (mms ⁻¹)	$ QS $ (mms ⁻¹)	Anteil (%)	T (K)
D_{1b} (hellblau)	1.01(1)	1.43(1)	49.1(2)	300
D_{2b} (dunkelblau)	1.01(1)	1.72(2)	18.5(1)	
D_{4b} (grün)	1.11(2)	0.51(2)	16.5(2)	
S_b (rot)	0.39(1)	0	15.9(2)	
D_{1b} (<i>hellblau</i>)	<i>1.09(2)</i>	<i>1.92(1)</i>	<i>39.1(3)</i>	100
D_{2b} (<i>dunkelblau</i>)	<i>1.09(1)</i>	<i>2.48(1)</i>	<i>22.5(1)</i>	
D_{4b} (<i>grün</i>)	<i>1.38(1)</i>	<i>1.10(1)</i>	<i>20.9(3)</i>	
S_b (<i>rot</i>)	<i>0.33(2)</i>	<i>0.09(3)</i>	<i>17.5(1)</i>	

Tabelle 4.2: Die Fit-Parameter einer $x=0.20$ -Probe (Spektren in Abbildung 4.21) bei $T=300K$ und bei $T=100K$ (kursiv, unterer Teil) weisen darauf hin, dass es sich um Fe^{II} handelt (hell-, dunkelblau) das um ein zusätzliches $Fe^{II+\delta}$ -Dublett (grün) und ein Fe^{III} -Singulett (rot) ergänzt wurde. Anders als im $x=0.11$ -Fall verschwindet Fe^{III} nicht mit abnehmender Temperatur.

Die hyperfine-Parameter lassen sich so interpretieren, dass sich die bereits zu Beginn vorhandene Asymmetrie mit abnehmender Temperatur verstärkt, was der Argumentation von oben folgend für eine Verlangsamung der Dynamik spricht. Außerdem betrifft die zunehmende Asymmetrie in diesem Fall auch die delokalisierte $Fe^{II+\delta}$ -Spezies, deren QS von 300K auf 100K um $\sim 0.3\text{mms}^{-1}$ zunimmt.

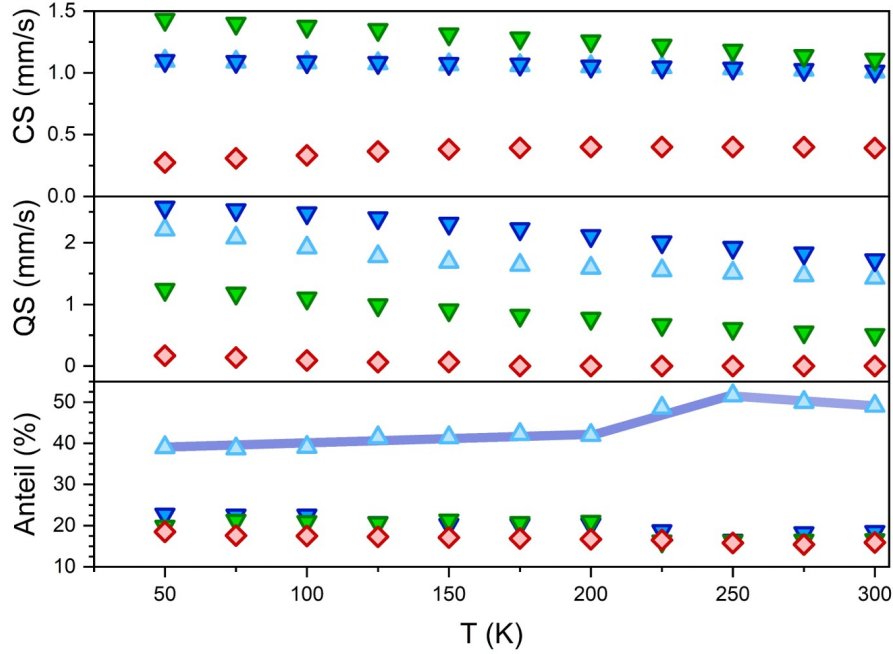


Abbildung 4.22: Es sind die Anteile, CS - und QS -Werte der entlang einer Temperatureihe gemessenen Mössbauerspektren von $\text{FeMo}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_4$ aufgetragen. Die Gesamtspektren setzen sich dabei aus zwei Fe^{II+} -Lagen (D_{1b} , hellblau ; D_{2b} , dunkelblau), einer $\text{Fe}^{II+\delta}$ -Lage (D_{4b} , grün) und einem Fe^{III} -Singulett (S_b , rot) zusammen.

Es ist zu beobachten, dass die Hyperfine-Parameter der beiden Fe^{II} -Lagen (D_{1b} , hellblau; D_{2b} , dunkelblau) einen ähnlichen Trend beschreiben wie im Fall, wenn ausschließlich die Mo1-Lagen mit Vanadium substituiert wurde (Vgl. 4.18, D_{1a} und D_{2a}). Abweichend davon nehmen die beiden, für die $\text{FeMo}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_4$ -Probe, über das gesamte Temperaturspektrum einen Flächenanteil von $\sim 60\%$ ein (siehe Abbildung 4.21). $\text{Fe}^{II+\delta}$ (D_{4b} , grün) nimmt $\sim 16\%$ der Fläche ein und weist dabei eine leicht höhere CS auf. Dagegen ist das QS im Vergleich mit den anderen Fe^{II} -Lagen zu geringeren Werten verschoben, was einem Wert der Fe1-Lagen in der β - FeMoO_4 -Phase ähnelt [18]. Der restliche Flächenanteil wird von Fe^{III} (S_b , rot) eingenommen, was gut zu der nominellen Menge von 20% passt. Auch im Fall der $\text{FeMo}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_4$ -Probe wird ein solcher Übergangsbereich festgestellt.

Diese Veränderung in der Ladungssituation geht mit einer zusätzlichen Anisotropie einher, was sich im abweichenden EFG und als Veränderung der Flächenanteile erkennen lässt.[98] Die Asymmetrie, welche direkt durch die V-Substitution der Mo2-Lagen hervorgerufen wird, reduziert den Anteil von D_{1b}

unterhalb von 225K, wohingegen der Anteil von D_{2b} - und D_{4b} ansteigt. Dies deutet darauf hin, dass die beiden letzteren zusätzliche Informationen über die lokale strukturelle Verzerrung der Fe2-Lagen beim Ladungseinfang beinhalten und damit Rückschlüsse auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen liefern. Das spiegelt sich besonders in dem Unterschied der delokalisierten Spezies (D_{3a} und D_{4b}) bei tiefen Temperaturen wider.

Im Spektrum bei $T=100\text{K}$ sind die Hüpfprozesse immer noch zu beobachten, sodass S_b neben D_{4b} vorhanden ist. Dabei verändert sich die springende Spezies von einer bei tiefen Temperaturen teilweise lokalisierten (siehe $QS \neq 0$ bei $T=100\text{K}$) zu einer bei hohen Temperaturen schnell fluktuierenden Spezies (S_b).

Das Verhalten unterhalb von $T=225\text{K}$ muss sich demnach für die beiden Fälle unterscheiden. Im Fall der geringeren Dotierung kommt es zu einer reduzierten Geschwindigkeit der Hüpfprozesse, die aber weitgehend vorhanden bleiben und nur geringfügig in eine Ladungsordnung übergehen. Die zusätzliche Dotierung der Mo2-Position und die damit einhergehende Verzerrung scheint dazu zu führen, dass dieser Prozess generell verlangsamt ist und ein Teil der Polaronen sogar lokalisiert vorliegt.

Die Veränderungen der Kernzustände auf Grund der variierenden Ladungsdynamiken sollte auch zu anderen Eigenschaftsveränderungen führen. Insbesondere im Bezug auf das Polaronenszenario ist es interessant deren Beweglichkeit und Größe näher zu untersuchen, die zu einer Verhaltensänderung bei Eigenschaften wie z.B. der Leitfähigkeit führen müssten (siehe Kapitel 4.7).

MAPLE-Rechnungen zur Errechnung der Ladungsverteilung

In diesem Kapitel wird untersucht, wie sich der Ladungsausgleich auswirkt, der durch die Substitution von sechswertigem Molybdän durch fünfwertiges Vanadium stattfinden muss.

Der Ladungsausgleich findet auf Grunde der geringen Standardpotentialdifferenz von Fe^{II} zu Fe^{III} ($\simeq 0.77\text{V}$ [99]) auf den Spitzen (Fe1-Lage) oder den Seite des Schmetterling-Motivs gelegenen Fe2-Lagen statt. Dabei wird direkt die mittlere Oxidationszahl (Q) beeinflusst, die berechnet werden kann. Da Vanadium in $\text{FeMo}1 - x\text{V}_x\text{O}_4$ vornehmlich auf der Mo1-Lagen zu finden ist, stellt sich die Frage, auf welcher der benachbarten Lagen die Ladungskompensation in Form von Fe^{III} stattfindet.

Die Bestimmung auf welchen Fe-Lagen sich das dreiwertige Eisen befindet, wurde mit Hilfe von MAPLE-Rechnungen [89] gestützt, deren Ergebnisse für effektive Ladung (Q) und Madelunganteil (Φ) in Tabelle 4.3 gezeigt sind. Da bei den Synthesen vor allem die α -Phase gebildet wurde, werden die struk-

turellen Daten dieser von zwei beispielhaften Dotierungen ($x=0.11$, $x=0.20$) verwendet.

Lage	Q_{Fe1}	Φ_{Fe1}	Q_{Fe2}	Φ_{Fe2}
Fe1($n=0.11$)	2.22	-1.92	2.00	-1.83
Fe2($n=0.11$)	2.00	-1.98	2.22	-2.06
Mo1($n=0.11$)	5.78	-4.09	5.78	-4.08
Mo2($n=0.11$)	6.00	-3.95	6.00	-3.98
Fe1($n=0.20$)	2.39	-2.02	2.00	-1.85
Fe2($n=0.20$)	2.00	-2.02	2.39	-2.18
Mo1($n=0.20$)	5.69	-4.04	5.69	-4.01
Mo2($n=0.20$)	5.92	-3.93	5.92	-4.00

Tabelle 4.3: Es sind die berechneten Werte der mittleren Oxidationszahl (Q) und Madelunganteile der Kationen (Φ) in $\alpha\text{-FeMo}_{0.89}\text{V}_{0.11}\text{O}_4$ (oben) und $\alpha\text{-FeMo}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_4$ (unten) für die entsprechende Lokalisierung der Ladung auf Fe1-Lagen (Q_{Fe1}) und auf Fe2-Lagen (Q_{Fe2}) aufgelistet.

Mit diesen Werten, und unter Verwendung der Ladungen für die V-substituierten Mo-Lagen und der ausgeglichenen Ladungswerte für die Fe-Lagen, haben sich die Madelunganteile der Gitterenergie (MAPLE [89]) für die Substitutionen $\alpha\text{-FeMo}_{0.89}\text{V}_{0.11}\text{O}_4$ und $\alpha\text{-FeMo}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_4$ als Coulomb-Anteil der Gitterenergie berechnen lassen. Die Gitterenergie (U_0) wird dabei angelehnt an die Born-Landé-Gleichung (Gleichung 4.6) bestimmt.[100] Diese setzt sich aus einem vom Gittertyp abhängigen Madelungfaktor (A), der Avogadrokonstante (N_A), den Ladungen der Kationen bzw. Anionen (z^\pm) und dem Gleichgewichtsabstand der Ionen (d_0) zusammen. Der Coulombfaktor ($-\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$) bezieht sich auf die Ladungsabstoßung, der Born-Exponent (n) ist abhängig von der Hauptquantenzahl der vorliegenden Elemente und entspricht dem Mittelwert der einzelnen Beiträge.

$$U_0 = -\frac{N_A \cdot A \cdot z^+ \cdot z^- \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot d_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (4.6)$$

Dafür wurde die Ladung auf den Fe-Lagen dem theoretischen Anteil an Fe^{III} angepasst und in beiden Szenarien der Madelunganteil berechnet. Während die Ladungslokalisierung für die Mo/V-Stellen fast die gleichen Potenziale ergeben, werden für Fe1 und Fe2 erhebliche Unterschiede beobachtet.

Der Unterschied in den Madelunganteilen ist für eine Ladungslokalisierung an Fe2-Lagen größer ($\Delta\Phi \simeq 0.23$) als für die Lokalisierung auf den Fe1-Lagen ($\Delta\Phi \simeq 0.06$). Das bestätigt die mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie erhaltenen Ergebnisse, dass der Ladungsausgleich (Fe^{III}) auf der Fe1-Lage stattfindet.

Da allerdings weiterhin ein Potenzialgradient besteht, wird auch die Möglichkeiten einer nicht einseitigen Verteilung oder einer unvollständigen Lokalisierung der Ladungsträger berücksichtigt werden.

Die durchschnittlichen Fe-O-Abstände für α -FeMo_{0.89}V_{0.11}O₄ ($d_{\text{Fe-O}}=2.11\text{\AA}$, MEFIR=0.718 \AA) sind fast gleich. Der im Fall von α -FeMo_{0.80}V_{0.20}O₄ etwas kleinere mittlere Fe-O-Abstand von 2.09 \AA , mit einem Unterschied von $\sim 1\%$ in den MEFIR-Werten für Fe1 und Fe2, weist auf eine Verzerrung hin, die durch die zusätzliche Vanadium-Substitution auf den Mo2-Lagen stattfindet. Zusammen mit dem erhöhten Madelunganteil spiegelt das die verstärkte Verzerrung der Struktur wider, die bei einem Dotierungsgrad $x > \frac{1}{8}$ stattfindet.

4.5 Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$

4.5.1 Magnetisierung

Durch die, in den Proben der Dotierungsreihen gegebene Anwesenheit von Polaronen und der daraus folgenden Leitfähigkeit bzw. Bandstruktur, ist insbesondere der Magnetismus interessant, und auf Grund seiner Empfindlichkeit sehr informativ bezüglich des von FeMoO_4 abweichenden Verhaltens. Mit Magnetisierungsmessungen lässt sich das Verhalten der $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben auf ein angelegtes äußeres Feld beschreiben, woraus sich Rückschlüsse über die magnetischen Zustände und Ordnungen ziehen lassen. Die von 2-300K gemessenen Proben wurden dafür einem Feld von -8T bis +8T ausgesetzt und dabei der Einfluss der Dotierung untersucht. In Abbildung 4.23 (oben) sind die 50K-Messdaten unterschiedlicher Proben aufgetragen. Während der Verlauf der undotierten Probe fast einer Geraden durch den Ursprung entspricht erfahren die Kurven mit zunehmender Dotierung eine stärkere Magnetisierbarkeit (in μ_B/Fe) und eine damit einhergehende Krümmung.

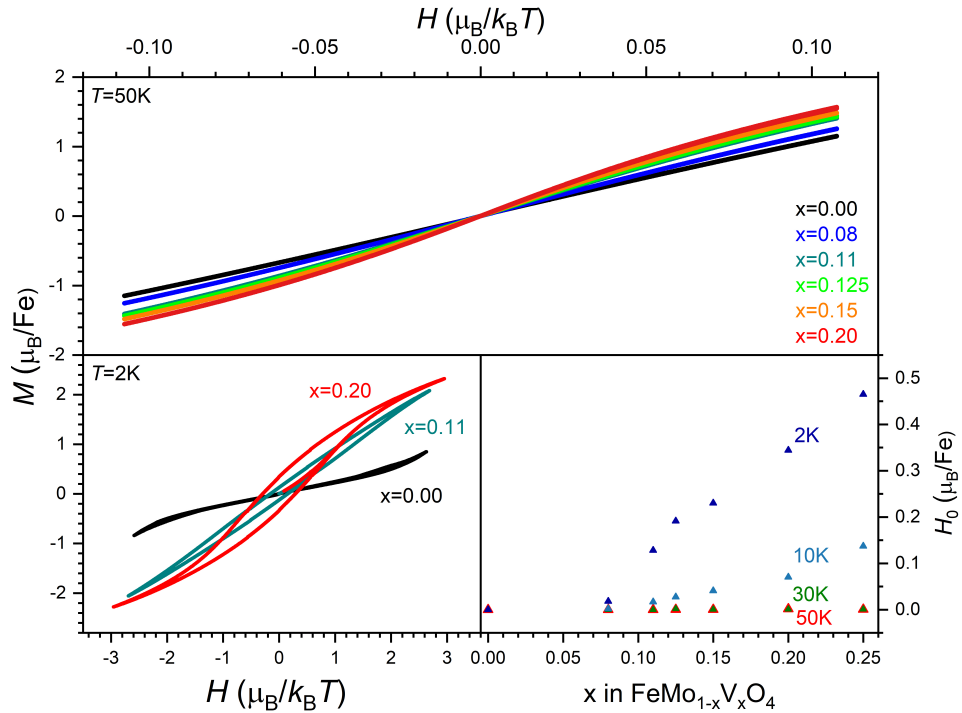


Abbildung 4.23: Oben: Die Magnetisierungen verschiedener $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben. Unten, links: Messung der Magnetisierung bei $T=2\text{K}$. Unten, rechts: Abgebildet ist die Remanenz ($M_{H=0}$) im zweiten (bzw. dritten) Quadranten der Magnetisierung, die bei Messungen unterhalb von 30K auftritt.

Diese erhöhte Magnetisierbarkeit steht nicht in einem direkten Verhältnis zu der Menge an eingebrachtem Fe^{III} , was auf zwei sich ergänzenden Wegen verstanden werden kann. Zum einen erhöht sich zwar der Anteil an Fe^{III} mit in der Synthese eingesetztem FeVO_4 linear, gleichzeitig nimmt mit der V-Besetzung auch die Verzerrung zu. Demnach darf davon ausgegangen werden, dass sich durch diese auch die magnetischen Eigenschaften verändern. Zum anderen muss berücksichtigt werden, dass das theoretische (spin-only) Moment der Ionen nur um $1\mu_B$ voneinander abweicht ($\mu(\text{Fe}^{III})\sim 5.9\mu_B$, $\mu(\text{Fe}^{II})\sim 4.9\mu_B$), aber die Momente von Fe^{II} -Ionen anisotrop sind und auf Grund des daraus erhöhten Bahnbeitrags in der Literatur[25] höhere Werte ($\sim 5.3\mu_B$) gefunden wurden.

Um die maximal mögliche Magnetisierung messen zu können bedarf es erheblich höherer Felder als der hier verwendeten 8T , was an den erreichten Maximalwerten von $\sim 2.4\mu_B/\text{Fe}$ zu beobachten ist. Es scheint ein Polarisations-effekt vorzuliegen, der graduell verläuft und dessen Einfluss von der Menge an vorhandenem dreiwertigen Eisen abhängt. Auf Grunde dessen lässt sich

vermuten, dass sich Domänen statistischer Größe und Stabilität ausbilden deren Ausrichtung bzw. Polarisierung dann ebenfalls statistisch erfolgt.

In der bei 2K gemessenen Magnetisierung (siehe Abbildung 4.23, unten links) tritt eine Hysterese auf. Während sie bei der undotierten Probe ($x=0$, schwarz) nicht vorhanden ist, nimmt sie mit steigendem x erheblich zu. Außerdem kann beobachtet werden, dass die Kurve sich einem Grenzwert anzunähern scheint. Da es nicht möglich war bei höheren Feldern zu messen, konnte dies nicht abschließend geklärt werden. Die Dämpfung spricht für eine zunehmende Polarisierbarkeit, wie es auch die Breite der Hysterese andeutet.

Dass die Hysterese mit zunehmendem Fe^{III} -Gehalt breiter wird (siehe Abbildung 4.23, unten rechts) lässt sich als Polarisierungseffekt beschreiben. Das heißt, dass mit zunehmender Dotierung entweder mehr Polaronen vorliegen, oder diese einen größeren Radius einnehmen. Wahrscheinlicher ist es, dass zunehmend mehr Polaronen vorliegen, da sich der Anteil an lokalisiertem Fe^{III} mit sinkender Temperatur erhöht (siehe Kapitel 4.4) Die Hysterese tritt nur unterhalb der 30K Messungen auf. Es muss demnach ein magnetisch abweichendes Verhalten unterhalb von 30K geben, das vom Gehalt an Fe^{III} abhängt.

Generell ist interessant, dass die Magnetisierungskurven bei kleinen Feldern (bis $H \sim 5\text{T}$) eine Krümmung erfahren, die aber bei hohen Feldern wieder in einem linearen Plot endet. Demnach scheint die Polarisierung der Polaronen bereits bei niedrigen Feldern stattzufinden. Oberhalb einer magnetischen Phasenumwandlung, die bei Temperaturen zwischen 10K und 30K stattfindet, flacht die Magnetisierung mit zunehmender Temperatur ab.

Wird der Kurvenverlauf auf die Temperatur normiert (Abbildung 4.24, oben) ist zu sehen, dass die Kurven oberhalb der magnetischen Phasenumwandlung fast aufeinander liegen (gelb, grün), wobei sie linksseitig einer theoretischen Brillouin-Funktion liegen. Die Magnetisierung oberhalb der magnetischen Phasenumwandlung (grün, gelb) ist damit geringer als die der Brillouinfunktion.

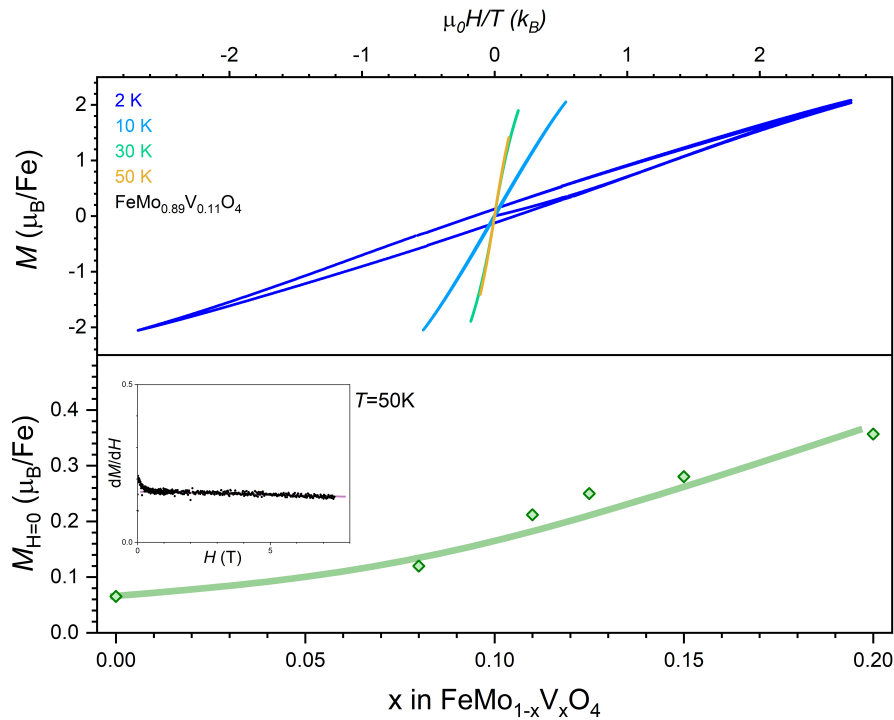


Abbildung 4.24: Oben: Magnetisierungsmessungen einer $\text{FeMo}_{0.89}\text{V}_{0.11}\text{O}_4$ -Probe bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich Unten: Aufgetragen ist der Ordinatenabschnitt einer linearen Regression der Magnetisierungskurven. Diese stellen das Erreichen der lokal maximalen Magnetisierung dar. Als kleines Bild ist beispielhaft eine lineare Regression der Messung ($T=50\text{K}$) einer $\text{FeMo}_{0.89}\text{V}_{0.11}\text{O}_4$ -Probe gezeigt.

Die Messungen unterhalb der Ordnungstemperatur ($T=30\text{K}$) (hellblau, dunkelblau) zeigen eine stärker ausgeprägte Magnetisierbarkeit. Die magnetische Phase bei tieferen Temperaturen scheint relativ leicht polarisierbar zu sein.

Das kann zum einen an deren zunehmender Größe und zum anderen auch an der, mit der magnetischen Phasenumwandlung verbundenen, strukturellen Veränderung liegen. Durch einen Vergleich der Magnetisierungen oberhalb der Phasenumwandlung ist es möglich, erste Eckpunkte des Polaronenmechanismus und der magnetischen Eigenschaften zu beschreiben. Im Vergleich der Ableitungen (dM/dH) der Magnetisierungskurven wird offensichtlich, dass sich die Steigung für höhere Felder ($H=1-8\text{T}$) nur wenig ändert und für die dotierten Proben ähnlich ist (siehe Abbildung 4.24, kleines Bild, schwarz). Demnach scheint der Mechanismus für die Proben grundlegend der selbe zu sein. Der, aus linearen Anpassungen der Daten mit $H>5\text{T}$, bestimmte Ordinatenabschnitt (siehe Abbildung 4.24, unten), nimmt mit steigendem x zu,

was diese These untermauert, das ein einheitlicher Mechanismus zu Grunde liegt, dessen Intensität aber von der Dotierung abhängig ist.

4.5.2 Suszeptibilität - DC

Die magnetischen Suszeptibilität (χ) wird bei verschiedenen Feldern entlang eines Temperaturgradienten gemessen. Dabei werden in der Regel zwei Messmodi genutzt, die sich in der Probenhistorie und dem Temperaturprogramm unterscheiden. Nachdem eine Probe im Nullfeld abgekühlt wurde, wird diese anschließend in eingeschaltetem Feld erwärmt (zero-field cooled, *zfc*, siehe Abbildung 4.25, rot) und dann wieder mit eingeschaltetem Feld abgekühlt (field cooling, *fc*, blau). Nach der jeweiligen Messung wurde von den erhaltenen Daten die diamagnetische Korrektur abgezogen, die sich additiv aus den einzelnen Beiträgen der Atome zusammensetzt (Größenordnung: $6.5 \cdot 10^{-5}$ emu/mol).

Alle gemessenen Proben zeigen bei hohen Temperaturen ein Verhalten, das dem Curie-Weiss-Gesetz (CW) ähnelt, wobei die Suszeptibilität mit sinkender Temperatur exponentiell zunimmt. Die $\chi(T)$ -Kurven erreichen beim Abkühlen (*fc*) zwischen 30-25K ein Maximum mit einem nachgelagerten Plateau, woran die magnetische Phasenumwandlung zu erkennen ist (siehe Abbildung 4.25, oben). Diese wurde bereits für das undotierte FeMoO_4 vermutet und der Grundzustand als ferromagnetischer Austausch zweier antiferromagnetisch geordneter Teilgitter (Fe1, Fe2) beschrieben.[18]

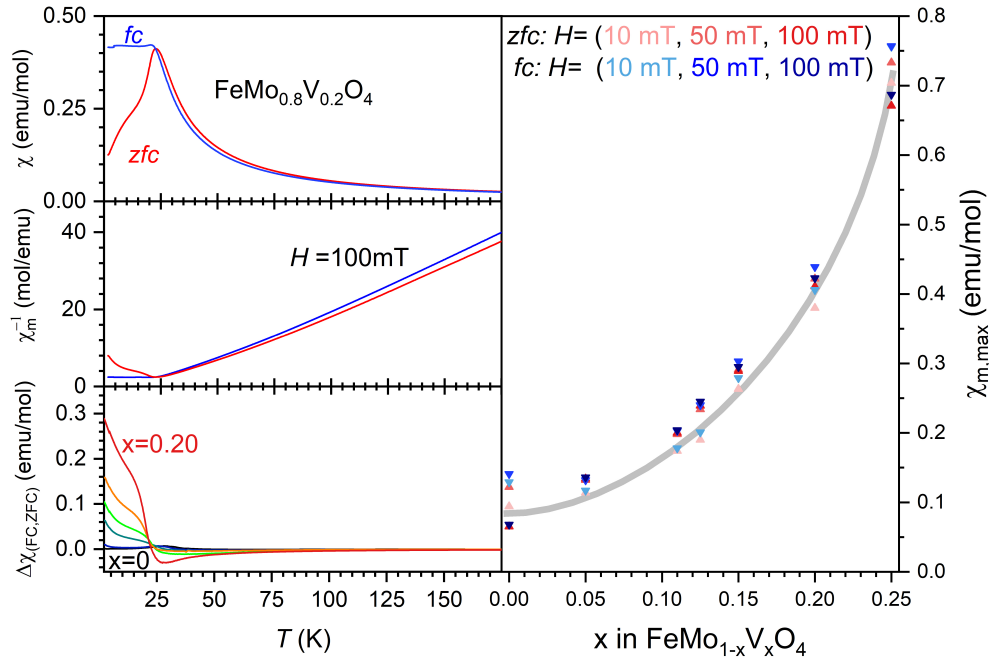


Abbildung 4.25: Die Kurven der mit einem Feld von $H=0.1\text{T}$ gemessenen Suszeptibilität (χ) einer $x=0.2$ -Probe im zfc- (rot) und fc-Modus (blau) zeigen ein Maximum bei $\sim 25\text{K}$ (oben). In der reziproken Auftragung ist eine Abweichung von fc- zu zfc-Messungen für $T > 30\text{K}$ zu erkennen (mitte). Die Differenz von fc- und zfc-Messungen nimmt für $T < 30\text{K}$ mit dem Dotierungsgrad zu (unten). Die maximale erreichte Suszeptibilität χ_{max} ist für die jeweiligen Messungen (fc, zfc) bei kleinen Feldern dargestellt (rechts).

Die Temperatur der Phasenumwandlung bei $T \simeq 30\text{K}$ wurde bereits von Sleight für FeMoO_4 gefunden, der eine Feldunabhängigkeit bei 4.2K und 78K , im Bereich von $1\text{-}8\text{kOe}$ beobachtete.[25] Die im fc-Modus gemessenen χ -Werte unterscheiden sich deutlich von denen die im zfc-Modus gemessen wurden. Die Differenz der entsprechenden Werte ist um den Phasenübergang herum am größten. Die Messung der zuvor im Nullfeld abgekühlten Probe (zfc) steigt zuerst steil in zwei Bereichen ($2\text{-}12\text{K}$, $12\text{-}25\text{K}$) an, wobei sich das Verhalten bei ungefähr $T=12\text{K}$ ändert. Dann fällt diese zunehmend auf die Kurve der fc-Messung zurück mit der sie bis zu hohen Temperaturen fast identisch ist. Dieses Verhalten entspricht dem eines Ferrimagneten.

In der reziproken magnetischen Suszeptibilität χ_{m}^{-1} (siehe Abbildung 4.25, mitte) fällt auf, dass beide Kurven deutlich von einem linearen Verhalten abweichen, wie es einem CW-Gesetz nach zu erwarten wäre. Mit Hilfe dieses Gesetzes lassen sich die Curiekonstante (C) und das Weiß'sche Theta (Θ) bestimmen (siehe Abbildung 4.26) Diese mit sinkender Temperatur steigende

Abweichung beschreibt die zunehmende Lokalisierung der Polaronen. Dass dabei die zfc- χ -Daten oberhalb der fc-Daten liegen, spricht dafür, dass die Lokalisierung ein Maß an Hysterese aufweist, sodass die Polaronen bei gleicher Temperatur im fc-Modus beweglicher sind.

Die Differenz der Messkurven ist besonders gut bei $T \simeq 30\text{K}$ vergleichbar. Interessanterweise nimmt der Unterschied zwischen fc- und zfc-Messung mit dem nominellen Fe^{III} -Gehalt zu (siehe Abbildung 4.25, unten). Die Auftragung der Suszeptibilitäten bei $T \simeq 30\text{K}$ χ_{max} (rechts) zeigt deutlich, dass es sich um einen Effekt handelt, der mit x ansteigt und für kleine Felder (10, 50, 100 mT) von angelegtem Feld und der Messmethode (fc, zfc) unabhängig ist.

Während sich die gemessenen Werte einer FeMoO_4 -Probe (schwarze Linie) nicht unterscheiden, lässt sich bei höheren Dotierungen eine Verschiebung zu tieferen Temperaturen feststellen. Die $x=0$ -Kurve kann dafür als Referenz genutzt werden.

Obwohl die Suszeptibilitäten nicht vollständig mit dem CW-Gesetz beschrieben werden können, lässt es sich jedoch auf den Bereich von 300K-150K näherungsweise anwenden (siehe Abbildung 4.26).

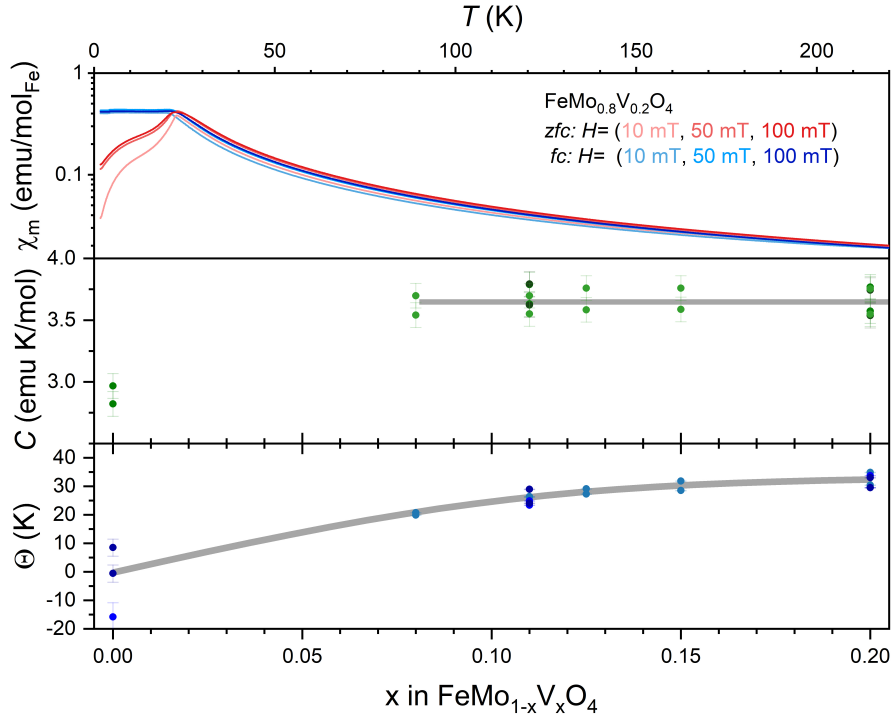


Abbildung 4.26: Oben: Die gemessene Suszeptibilität einer $\text{FeMo}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_4$ -Probe bei kleinen Feldern und das CW-Gesetz (grau) für den nominellen Fe^{III} -Gehalt. Mitte: Die sich aus dem näherungsweise angewandten CW-Gesetz ergebenden Curie-Konstanten für kleine Felder. Unten: Das berechnete weiß'sche Theta für verschiedene Dotierungen bei kleinen Feldern.

Die Messungen im DC-Modus bei verschiedenen Feldern weisen in den fc-Messungen unterhalb der magnetischen Phasenumwandlung ($T \approx 30\text{K}$) kaum eine Veränderung auf, während die zfc-Messungen feldabhängig sind. Unterhalb von 150K lassen sich die Messpunkte nicht mit einem Curie-Weiß-Gesetz anpassen. Die aus linearen Anpassungen ($225\text{K}-150\text{K}$, $\chi_m^{-1}(T)$, siehe Anhang) gewonnenen Curiekonstanten (C) liegen alle im Bereich von $3.5-3.8 \text{ emuKmol}^{-1}$ (siehe Abbildung 4.26, mitte) und sind feldunabhängig.

Zum einen kann damit der paramagnetisch ähnliche Bereich für die Proben definiert werden, zum andern wird die Steigung der $\chi^{-1}(T)$ -Kurven nur geringfügig beeinflusst.

Das gilt auch für die Weiss-Konstanten (Θ), die sich aus der Summe der einzelnen magnetischen Austauschwechselwirkungen J_{ij} nach Gleichung 4.7 zusammensetzt [77].

$$\Theta\alpha \sum_{i,j}^{\infty} J_{ij} \quad (4.7)$$

Die Werte für Θ steigen mit dem Dotierungsgrad von $\sim 20\text{K}$ auf über 35K an und sind ebenfalls nicht feldabhängig (siehe Abbildung 4.26). Das gilt nicht für die Daten der undotierten Probe, was daran liegt, dass der oben beschriebene Effekt eine Feldabhängigkeit aufweist und mit starken Feldern unterdrückt werden kann, was sich hier in positiveren Θ äußert. In der Literatur finden sich verschiedene, abgeschätzte Θ -Werte für FeMoO_4 . Sleight *et. al.* für die α -Phase einen Wert von $\Theta = +40 \pm 5\text{K}$ [25] an, treffen aber keine genaue Aussage über die während der Messung verwendeten Felder, sondern geben einen Bereich von $1000\text{-}8000\text{ Oe}$ an. Diese relativ hohen Felder passen zu den unterschiedlichen Werten, die Θ bei verschiedenen Feldern annimmt. Für ein Feld von 10mT ergibt sich ein Wert von $\Theta \simeq -15\text{K}$, für ein angelegtes Feld von $H=100\text{mT}$ ein Wert von $\Theta \simeq 10\text{K}$. Ein Werte von $\Theta = +40 \pm 5\text{K}$ scheint demnach bei höheren Feldern als realistisch, sodass der hier gezeigte Verlauf, in Relation zur Literatur, als plausibel angesehen werden kann.

Aus den Daten ergeben sich folgende Schlussfolgerungen: Erstens kann erneut die Reinheit der $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben bestätigt werden. Zweitens lässt sich an dem Verlauf der zunehmend positiven Θ -Werte zeigen, dass die Proben, deren Teilgitter prinzipiell antiferromagnetisch geordnet sind, zunehmend konkurrierende Wechselwirkungen erfahren. Diese Wechselwirkungen sind sowohl auf die Anzahl der Polaronen, als vermutlich auch auf deren Lokalisation bei tiefen Temperaturen zurückzuführen.

Unterhalb von 150K weichen die gemessenen Suszeptibilitäten zunehmend deutlich vom CW-Gesetz ab (siehe Abbildung 4.26, oben, graue Linie). Je stärker das angelegte Feld ist, desto größer wird die tatsächliche Abweichung vom CW-Gesetz und damit vom paramagnetischen Verhalten, was die Vermutung erhärtet, dass es sich um einen Ferrimagneten handelt. Der Verlauf der $\chi(T)$ -Kurve (Abbildung 4.27) ähnelt dem eines Paramagneten, besitzt aber mit abnehmender Temperatur zunehmend ferromagnetische Anteile, die die Werte zu positiveren Suszeptibilitäten verschieben (siehe Abbildung 4.26, oben). Die mit der Temperatur vermehrt auftretende Lokalisierung der Polaronen führt dazu, dass diese stärker vom angelegten, statischen Feld orientiert werden können. Bei $T \simeq 30\text{K}$ findet eine Phasenumwandlung statt. Da es sich vermutlich um einen Ferrimagneten handelt, wird diese Temperatur im folgenden als Néel-Temperatur (T_N) bezeichnet. Dass T_N mit zunehmendem Dotierungsgrad im fc-Modus bei tieferen Temperaturen zu beobachten ist spricht dafür, dass die Polaronen erst verlangsamt und dann Teil der Domäne werden. Es stellt sich die Frage, ob sich die Polaronen gegenseitig beeinflussen

und diese vermehrt miteinander interagieren je höher der Dotierungsgrad ist.

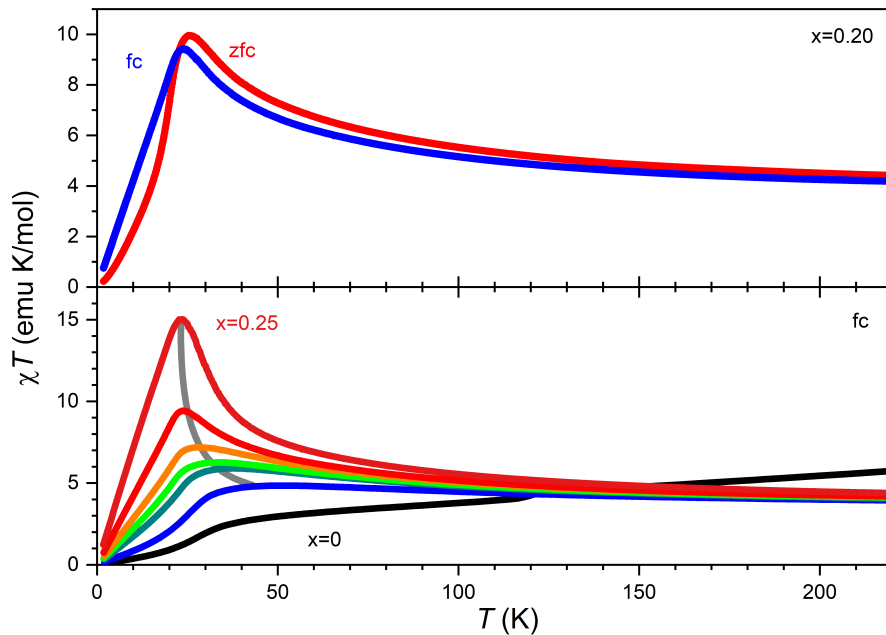


Abbildung 4.27: Oben: Gezeigt ist der $\chi(T)$ - T -Plot einer $\text{FeMo}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_4$ -Probe die bei einem angelegten Feld von $H=0.1\text{ T}$ im fc- und zfc-Modus gemessen wurde. Unten: Der Vergleich mehrerer im fc-Modus gemessener $\chi(T)$ - T -Kurven unterschiedlicher Dotierungen ($x=0$, schwarz; $x=0.25$, dunkelrot) bei einem angelegten Feld von $H=0.1\text{ T}$.

Es kann sich dabei nicht um ein reines Polaronenphänomen handeln, da es, wenn auch abgeschwächt, ebenfalls in der undotierten FeMoO_4 -Probe auftritt. Diese FeMoO_4 -Probe zeigt über den gesamten Temperaturbereich ein von allen Dotierungen stark abweichende Verhalten. Abbildung 4.27 zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Verschiebung und Zunahme der erreichten Suszeptibilität (siehe graue Linie) vom nominellen Fe^{III} -Gehalt.

Die ursprünglich orthogonal zueinander orientierten magnetischen Teilgitter der Fe1- und Fe2-Lagen werden bereits durch eine geringe Menge Vanadium verzerrt. Durch diese Verzerrung scheinen entweder andere magnetische Austauschpfade möglich oder die bereits bestehenden werden intensiviert. Möglicherweise spielt dann der antiferromagnetische Heisenberg-Austausch wieder eine Rolle, der jedoch im Hinblick auf Lokalisierung und Delokalisation hin diskutiert werden muss. Für eine Untersuchung der richtungsabhängigen Eigenschaften sind Einkristalle erforderlich. Diese Untersuchungen gestalten

sich schwierig, da es auf Grund der Kontraktion während des Phasenübergangs, keine Einkristalle in ausreichender Größe gibt, um diese Messungen vorzunehmen. Der Magnetismus muss demnach mit anderen Mitteln eingehender untersucht werden.

Eine Möglichkeit besteht darin, die Dynamik und deren Einfluss auf die Magnetisierung zu untersuchen. Dazu lässt sich die im AC-Betrieb gemessene Suszeptibilität nutzen.

4.5.3 Suszeptibilität - AC

Mit Hilfe der AC-Suszeptibilitätsmessung (χ_{ac}) lassen sich dynamische, magnetische Prozesse untersuchen. Dabei kann die zu untersuchende Probe an Hand des Realteils χ' auf die Sensitivität hin untersucht werden, während der Imaginärteil χ'' Schlüsse auf die Spinorientierung zulässt.[78] Der Zusammenhang der beiden Größen, sowie deren Definition sind in Gleichungen 4.8-4.10[79][80] gegeben.

$$\chi' = \frac{M_{ac}}{H_{ac}} \cdot \cos(\phi) \quad (4.8)$$

$$\chi'' = \frac{M_{ac}}{H_{ac}} \cdot \sin(\phi) \quad (4.9)$$

$$\chi_{ac} = \chi' - i\chi'' \quad (4.10)$$

Effekte die bei sehr kleinen Feldern ($H=10\text{mT}$) und Temperaturen auftauchen (siehe DC-Messungen), weisen auf eine Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität hin. Diese ließ sich jedoch bei hohen Temperaturen nicht mit Feldfrequenzen bis zu 7kHz nachweisen, woraus sich schließen lässt, dass entweder die Frequenz des Hüpfprozesses zu hoch, oder das oszillierend angelegte Magnetfeld zu schwach ist. Eine Vorzugsorientierung der Spins lässt sich damit nicht beobachten. Bei Temperaturen unterhalb von 50K lässt sich in der AC-Suszeptibilität (χ_{ac}) ein davon abweichendes Verhalten beobachten (siehe Abbildung 4.28). Dabei beginnt der Imaginärteil χ'' (grün) Werte von $\neq 0$ anzunehmen und übersteigt ab $T \sim 15\text{K}$ sogar den Realteil χ' (rot) in absoluten Werten.

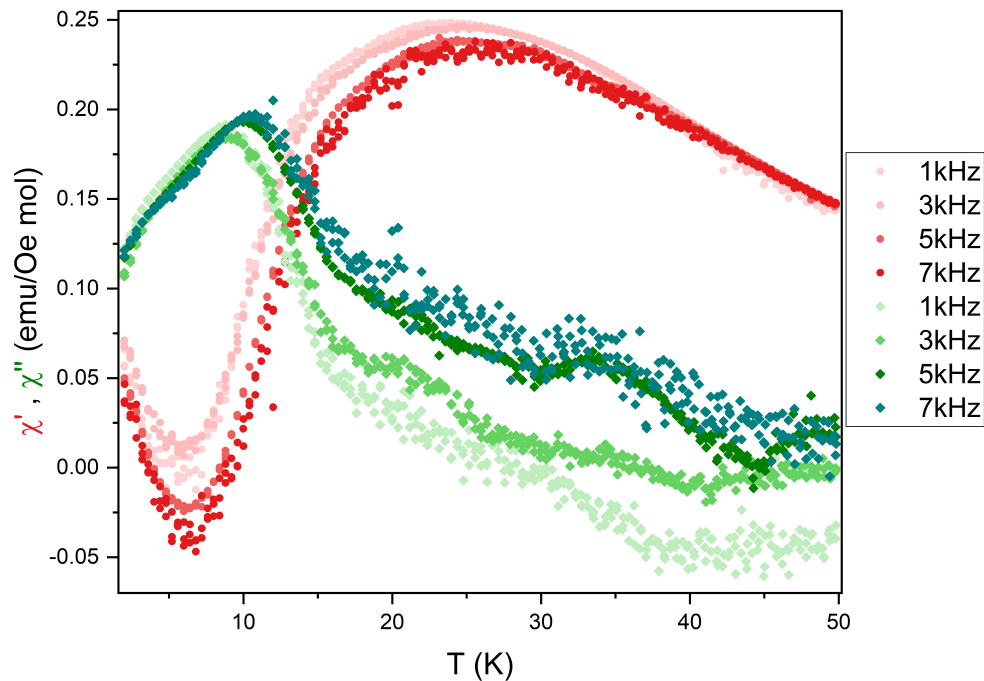


Abbildung 4.28: Die Suszeptibilitätsmessungen einer $x=0.11$ -Probe, gemessen im AC-Modus, zeigt dass sich die aus Realteil (χ' , rot) und Imaginärteil (χ'' , grün) zusammensetzende Suszeptibilität kaum verändert, wenn sich die angelegte Frequenz verändert.

Der von Null verschiedene Imaginärteil weist, im Gegensatz zum Realteil, nicht auf die Sensitivität des Materials hin, sondern auf eine Variation der Spinorientierung die sich zum Beispiel in der Verschiebung von Domainwänden, oder auch als irreversible Relaxation äußern kann.[80] Das mit sinkender Temperatur sukzessive Ansteigen des Realteils steht damit im Zusammenhang, dass die Polaronen sich weniger bewegen und damit empfindlicher gegenüber dem angelegten Feld reagieren können (siehe χ' , rot). Gleichzeitig steigt auch der Imaginärteil an, was der Orientierung der Polaronen als Spinverbund bzw. Vergrößerung der Domänen entspricht. Dass der Imaginärteil oberhalb von $\sim 35\text{K}$ um null schwankt spricht dafür, dass sich auf Grund der Polaronendynamik keine festen Domänen ausbilden, solange nicht wenigstens ein entsprechend starkes äußeres Magnetfeld angelegt ist (vgl. Kapitel 4.5). Erst ab dem Erreichen der Néel-Temperatur und dem damit verbundenen Einsetzen einer magnetischen Ordnung scheinen sich die teilweise orientieren zu lassen. Das Einsetzen dieser Vorzugsorientierung lässt sich im Rahmen

der magnetischen Phasenumwandlung bei $T \simeq 35\text{K}$ im Imaginärteil beobachten. Dass der Imaginärteil den sinkenden Realteil übersteigt (ab $\sim 15\text{K}$) zeigt, dass die Anzahl der ordnenden Polaronen zunimmt, aber eine vollständige Ordnung unterdrückt wird. Dieser Effekt wird in der Theorie als *star-ring crowd*-Effekt[101] beschrieben und findet seinen Höhepunkt bei ungefähr 10K , woraufhin der Imaginärteil wieder beginnt zu sinken. Das Absinken des Imaginärteils ist dann auf die zunehmende Ausbildung von Domänen zurückzuführen. Diese sind nicht alle entlang der Vorzugsorientierung ausgerichtet und lassen sich auch nicht mehr so einfach durch die geringe Feldmodulation aus ihrer eingenommenen Ausrichtung auslenken. Der Punkt an dem dieser den Realteil übersteigt, scheint zudem Frequenzabhängig zu sein, sodass er zu höheren Temperaturen verschoben wird (vgl. 1kHz mit 7kHz). Dabei fällt die Temperatur der Beobachtung mit der entstehenden Hysterese in den Magnetisierungskurven zusammen (siehe Abbildung 4.23, unten) die einen zunehmenden ferromagnetischen Anteil beschreiben. Die Verschiebung des Effekts, mit höheren Frequenzen zu höheren Temperaturen zeigt, dass selbst bei diesen Temperaturen noch eine Verteilung an Spinorientierung vorliegen muss. Eine solche Form der Orientierung deutet darauf hin, dass ein glasartiger Zustand an Spinorientierung vorliegt. Mit der höheren Frequenz können so Zustände umorientiert werden, die im richtigen Energiebereich liegen. Der Einfluss der Polaronen hängt ganz erheblich von deren Größe ab, wobei grundlegend in zwei Arten unterschieden wird[102]. Die Ausdehnung der Polarisationsphäre wird dabei als maßgeblicher Unterschied herangezogen, sodass *große Polaronen*, auch Fröhlich-Polaronen[103] genannt, viele Elementarzellen überspannen können, während sich die Ausdehnung *kleiner Polaronen*, auch Holstein-Polaronen[104][105] genannt, ungefähr auf die Größe einer Einheitszelle beschränkt. Ein kleines Polaron unterscheidet sich vor allem in der Wechselwirkung mit den Phononen von einem großen Polaron. Während beim kleinen Polaron nur eine kurzreichweitige Wechselwirkung zum Tragen kommt, gilt für große Polaronen eine sehr weitreichende Abhängigkeit, was sich in unterschiedlichen Beweglichkeiten äußert. Zum einen ist die Geschwindigkeit der großen Polaronen um Größenordnungen kleiner, zum anderen ist sie kohärent und nimmt mit steigender Temperatur ab[102]. Die an die Phononen gekoppelte Bewegung der kleinen Polaronen ist inkohärent und steigt dagegen mit der Temperatur an[102]. Klassischerweise sind auch die Energiebereiche aus denen die Ladungsträger stammen verschieden. Die für kleine Polaronen relevanten Energien liegen nahe der Bandlücke (bis zu $\sim 1\text{eV}$ unterhalb von E_{F}), während sich die Energien der großen Polaronen etwa 10eV unterhalb des Fermineiveaus befinden.[102] Sowohl das mit der Temperatur ansteigende Leitungsverhalten (siehe Kapitel 4.7), als auch die energetische Lage im Band nahe der Fermienergie sprechen für ein klei-

nes Polaron. Dies bedeutet, dass das mit einem Loch besetzte Fe^I-Zentrum mindestens zwei weitere Fe^I-Zentren innerhalb der Elementarzelle als direkte Nachbarn hat auf denen sich die positive Ladung verteilen kann (siehe Abbildungen 2.1 und 4.32). Demnach besitzt das Polaron eine Größe von mindestens $r \sim 7.65\text{\AA}$.

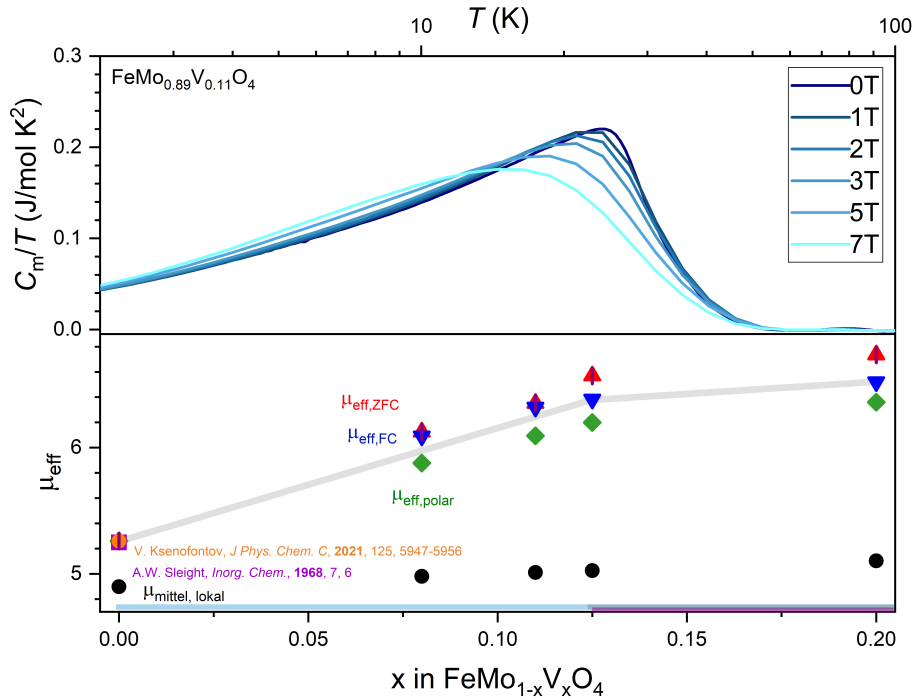


Abbildung 4.29: Oben: Der magnetische Anteil der spezifischen Wärme C_m/T , der nach Abzug der Gitteranteile übrigbleibt ist deutlich feldabhängig. Unten: Die aus experimentellen Daten (rot, blau) und theoretisch, nach dem angepassten Modell von Zaghbi und Goodenough[106] (grün), bestimmten effektiven magnetischen Momente (μ_{eff}) von ausgewählten Dotierungen. Als Referenz wurden die von V. Ksenofontov (orange)[18] und A.W.Sleight, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 6 (violett)[25] gezeigt. Zum Vergleich sind die theoretischen, gemittelten spin-only-Momente angegeben (schwarz), die sich aus den Anteilen von Fe^{II} und Fe^{III} ergeben würden.

Die aus experimentellen Daten (rot, blau) und theoretisch, nach dem angepassten Modell von Zaghbi und Goodenough[106] (grün), bestimmten effektiven magnetischen Momente (μ_{eff}) von ausgewählten Dotierungen nehmen mit steigendem nominellen Fe^{III}-Anteil zu. Dabei ist bemerkenswert, dass die Steigung oberhalb von $x=\frac{1}{8}$ eine Dämpfung erfährt. Durch die ungefähr abgeschätzte Größe und die Anzahl der Nachbarn kann ein effektives magnetisches Moment eines einzelnen Polarons (μ_{eff}) abgeschätzt und mit ei-

nem theoretisch berechneten Wert verglichen werden. Berechnet werden kann dieses Moment mit Gleichung 4.11[107], wobei C der Curiekonstante (also der Steigung der reziproken Suszeptibilität, siehe Abbildung 4.26) entspricht.

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{C \cdot 3k_{\text{B}}N_{\text{A}}^{-1}} = 2.84\sqrt{C} \quad (4.11)$$

Die so für fc- und zfc-Daten erhaltenen Werte eines Polaronmoments (Abbildung 4.29 unten, rot bzw. blau) können mit einem theoretischen Ansatz von Zaghbi und Goodenough verglichen werden, den sie für LiFePO_4 entwickelt haben.[106] Dabei werden die einzelnen Momente der Ionen mit dem abgeschätzten Moment eines Polarons anteilmäßig verrechnet. In der originalen Formel wurde eine natürliche Polaronenkonzentration von $c=3 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{n(\text{Fe}^{\text{III}})}{n(\text{Fe})}$ angenommen und das Moment des Polarons aus der Summe der einzelnen Spins mit dem Landé-Faktor g multipliziert.[106] Die Zahl der nächsten Nachbarn (nn) wurde aus strukturellen Gründen (siehe Abbildung 4.32) auf $nn=2$ gesetzt, während die Konzentration an Polaronen mit der jeweiligen nominellen Menge an FeVO_4 bzw. Fe^{III} gleichgesetzt wurde ($c = x$ in $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$).

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{(1-c)[\mu(\text{Fe}^{\text{II}})]^2 + c[\mu_{\text{pol}}]^2 - nn \cdot c[\mu(\text{Fe}^{\text{II}})]^2} \quad (4.12)$$

Das Moment des Polarons wurde aus der Summe der Spins eines Fe^{III} - und zwei Fe^{II} -Ionen ($\mu_{\text{eff}}(\text{Fe}^{\text{II}}) \sim 5.26\mu_{\text{B}}$ [25][18]) gebildet, die mit dem Landé-Faktor ($g \simeq 2$) multipliziert wurden. Daraus ergibt sich ein Moment von:

$$\mu_{\text{pol}} = (g(\frac{5}{2} + 2\frac{4}{2})) = 13\mu_{\text{B}} \quad (4.13)$$

Die mit Hilfe der beiden Formeln berechneten Werte, sind in Abbildung 4.29 (unten) aufgetragen. Zum Vergleich wurden die Werte der nach Formel 4.14 gemittelten, theoretischen Momente in schwarzen Punkten angegeben.

$$\mu_{\text{mittel,lokal}} = \frac{(1-x)\mu_{\text{Fe}^{\text{II}}} + x\mu_{\text{Fe}^{\text{III}}}}{n_{\text{Fe}}} = \frac{(1-x)\frac{4}{2} + x\frac{5}{2}}{2} \quad (4.14)$$

Die aus den Messdaten erhaltenen Daten liegen dicht an den Daten die mit dem theoretischen Modell[17] bestimmt wurden. Demnach ist der Ansatz der zwei nächsten Nachbarn und das damit einhergehende Moment geeignet.

Bemerkenswert ist, dass die theoretischen Werte alle unterhalb der aus den Messwerten stammenden Werte liegen, was dafür spricht, dass die Zahl an nächsten Nachbarn geringfügig größer sein könnte.

Hier wird der Unterschied zwischen fc- und zfc-Modus sichtbar, wobei auffällig ist, dass die Werte erst deutlich voneinander abweichen, sobald nicht mehr exklusiv die Mo1-Lagen mit Vanadium dotiert werden (siehe Abbildung 4.10). Demnach scheint die Dotierung der Mo2-Lage, die die Struktur stark verzerrt, ein weiteres Symmetrieelement zu brechen. Da die drei Fe1-Lagen (eine mit Loch (Fe^{III} , h^+) und die beiden Nachbarn (Fe^{II})) ferromagnetisch polarisiert sind, kommen hierfür zwei mögliche Szenarien in Betracht.

Zum einen kann die Ausdehnung des Polarons weiter als bis $nn=2$ reichen, was das Moment vergrößert. Dagegen spricht die Lokalisierung der Löcher auf den Fe1-Lagen, da sich die Polaronenausdehnungen sonst erheblich überlagern, und damit auch abstoßen müssten.

Zum anderen könnte die leichte Verzerrung der Fe2-Lagen die ferromagnetische Polarisation lokal begünstigen, die in Form einer schwachen ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Teilgittern bei einer Orientierung von $\sim 90^\circ$ stattfindet.

Da die Momente der naheliegenden Fe2-Lagen im reinen FeMoO_4 orthogonal zu den Momenten der Fe1-Lagen stehen, hat der Heisenbergaustausch allerdings keinen Einfluss.

Murawski und Taragin beschreiben eine Veränderung von Θ für Fe^{II} - und Fe^{III} -Ionen und beziehen diesen Unterschied auf die verschiedenen Koordinationen der Ionen die zu unterschiedlichen Wechselwirkungen in glasartigen oder zumindest glasähnlichen Zuständen führt.[108]

Aus den bestimmten magnetischen Anteilen der spezifischen Wärme (siehe Abbildung 4.31, oben) kann die, während der Phasenumwandlung freiwerdende, magnetische Entropie S_m als Integral der C_m/T -Werte bestimmt werden.

4.6 Untersuchungen der spezifischen Wärme

Der stattfindende magnetische Phasenübergang wurde durch Messungen der spezifischen Wärme näher untersucht. Unterhalb von 35K findet sich eine λ -Anomalie (siehe Abbildung 4.30, oben, schwarz), die mit der einsetzenden antiferromagnetischen Ordnung einhergeht. Als Referenzsystem für die Phononen wurde eine Probe MgMoO_4 hergestellt (siehe Herstellung der Vanadate und MgMoO_4) und vermessen (siehe Abbildung 4.30, oben, hellgrün), da diese in der selben Raumgruppe ($C2/m$) kristallisiert. Damit weist die Verbindung ähnliche Gitterschwingungen auf, zeigt aber keinen Magnetismus der über den Diamagnetismus hinausgeht. Mit der Einordnung der Gitterschwingungen konnten die Messdaten der Proben angefüttet werden, indem ein Debye-Einstein-Ansatz[83] gewählt wurde.

Die diamagnetischen Referenzprobe (MgMoO_4) wurde mit drei Moden angepasst. Dafür wurden eine Debye- ($n_D=1.5$; $T_D=207\text{K}$) und zwei Einsteinmoden ($n_{E2}=2.9$; $T_{E2}=425\text{K}$; $n_{E3}=1.5$; $T_{E3}=944\text{K}$) genutzt.

Ausgehend von diesem Modell wurden die undotierten FeMoO_4 -Proben mit einer Debye-Mode ($n_D=1.3$; $T_D=200\text{K}$) und drei Einsteinmoden ($n_{E1}=1$; $T_{E1}=290\text{-}300\text{K}$; $n_{E2}=2$; $T_{E2}=420\text{-}440\text{K}$; $n_{E3}=2$; $T_{E3}=940\text{-}980\text{K}$) angepasst, die sich mit dem nominellen Anteil an Fe^{III} zu höheren Temperaturen verschieben (siehe Tabelle 4.4). Dabei bleibt die Debye-Mode konstant, während sich die Einstein-Moden um bis zu 10K, 20K und 40K erhöhen.

Der sich auf den Magnetismus beziehende Anteil der spezifischen Wärme (C_m) wird aus der Differenz der gesamten spezifischen Wärme (C_p) und den Phononenbeiträgen berechnet, die jeweils über einen Fit nach Formel 4.15 bestimmt wurden.[83]

$$C_{Phonon} = 3n_D R \Theta_D + \sum_{k=1}^m R \left(n_{Em} \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \cdot \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 1\right)^2} \right) \quad (4.15)$$

Die mit den Fits bestimmten Parameter finden sich in Tabelle 4.4, wobei sich in Summe jeweils ungefähr eine Besetzung von $n=6$ ergibt.

x	Θ_D (K)	n_D	Θ_{E1} (K)	n_{E1}	Θ_{E2} (K)	n_{E2}	Θ_{E3} (K)	n_{E3}
0	200(5)	1.3(1)	290(5)	1.0(1)	420(5)	2.0(1)	940(5)	2.0(2)
0.11	200(5)	1.3(1)	290(5)	1.0(2)	430(5)	2.0(2)	940(5)	2.0(1)
0.20	200(5)	1.3(1)	300(5)	1.0(2)	440(5)	2.0(1)	980(5)	2.1(3)
Mg	207(7)	1.5(1)	-	-	425(9)	2.9(1)	944(2)	1.5(1)

Tabelle 4.4: Fit-Parameter der Debye-Einstein-Fits für drei Proben mit unterschiedlichen Dotierungen (x in $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$) bei einem angelegten Feld von $H=0\text{T}$.

Während die Debye-Temperatur für die Fe-Proben unverändert bleibt, steigen die Einstein-Temperaturen mit zunehmendem Fe^{III} -Gehalt an. Diese Beobachtung erklärt das relativ zu MgMoO_4 härter werdende Gitter, da durch die erhöhte Menge an Ladungen eine stärkere Kontraktion und elektrostatische Wechselwirkung stattfindet. Dabei ändert sich die Besetzung der einzelnen Moden nur im Rahmen des Fehlers. Nicht zu vernachlässigen ist der Beitrag, der durch den zunehmenden Vanadat-Anteil hinzukommt. Die kleineren Ionen könnten entscheidend zu den beschriebenen Veränderungen beitragen.

Mit der Debye-Temperatur (Θ_D), den Einsteintemperaturen der jeweiligen Mode m (Θ_E) und deren Besetzungsfaktoren n_D bzw. n_{Em} gilt dann: $C_m = C_p - C_{\text{Phonon}}$.

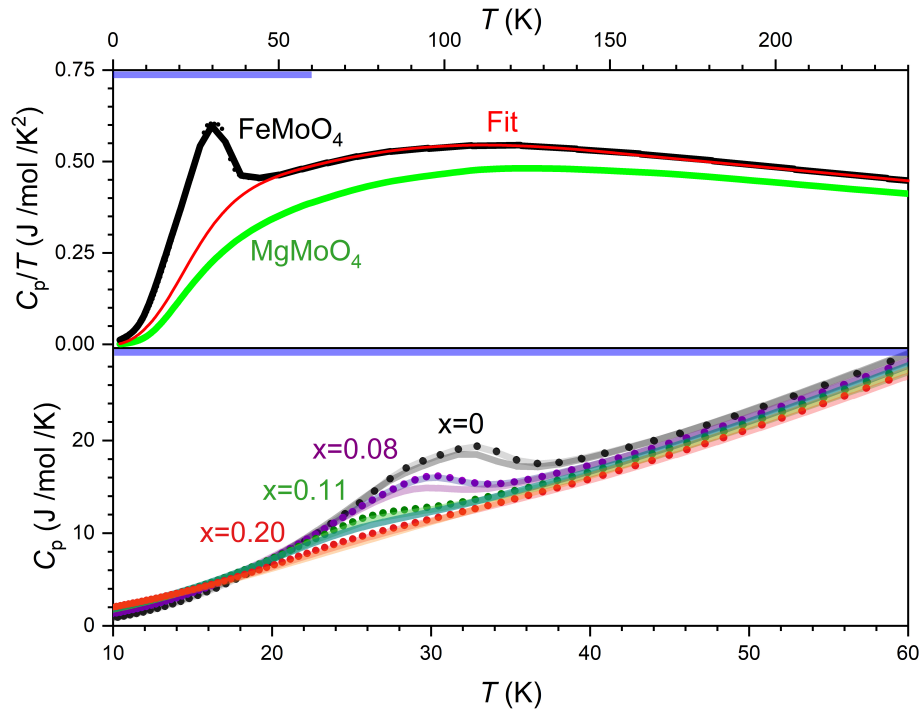


Abbildung 4.30: Oben: Gemessene Daten der spezifischen Wärme (C_p) von zwei $x=0$ -Proben, die übereinander liegen (schwarze Punkte und Linie). Das Referenzsystem ist das ebenfalls in $C2/m$ kristallisierende $MgMoO_4$ (hellgrün). Unten: Der vergrößerte Bereich (10-60K) der λ -Anomalie für verschiedene Dotierungen und angelegte Felder (Punkte: $H=0T$; helle Linie: $H=1T$; dunkle Linie: $H=3T$).

Die im Fall der $FeMoO_4$ -Probe knapp oberhalb von $T=35K$ beginnende λ -Anomalie wird, mit zunehmendem nominellen Fe^{III} -Anteil, zu tieferen Temperaturen verschoben. Bemerkenswert ist auch, dass bei $T \sim 20K$ ein Durchgangspunkt liegt bei dem sich alle Kurven kreuzen. Demnach scheint die λ -Anomalie nicht kleiner zu werden, sondern in seiner Gesamtheit zu tieferen Temperaturen verschoben zu werden und einer deutlichen Verbreiterung zu unterliegen was für eine statistische (energetische) Verteilung der beteiligten Zentren spricht, die bereits durch die Ergebnisse der AC-Suszeptibilitäts-Messungen vermutet wurde. Die Verschiebung mit dem Feld ($H=0T$ (Punkte) bis $H=3T$ (dunkle Linien)) legt den Schluss nahe, dass sich ein internes Feld aufbauen, was vergleichbar zu einem angelegten, äußeren Feld wirkt, aber seinen Ursprung zumindest teilweise in der Ausbildung der Domänen hat. Diese Verschiebung wird besonders gut erkennbar wenn die Phononenbeiträge abgezogen wurden (siehe C_m , Abbildung 4.29, oben). Die aus der Differenz von spezifischer Wärme und den beteiligten Phononenbeiträgen be-

stimmten C_m -Werte wurden in $C_m \cdot T$ vs T aufgetragen und von 2-300K über T integriert. Bereits an der Auftragung der Werte lässt sich die Verschiebung mit dem nominellen Anteil an Fe^{III} und dem Feld erkennen (siehe Abbildung 4.31, oben). Außerdem lässt sich beobachten, dass oberhalb von 50K keine nennenswerten magnetischen Beiträge zur spezifischen Wärme existieren. Die Entropie in der Probe sinkt mit der Temperatur, wobei bei $T=2\text{K}$ noch eine Restentropie in der Probe verbleibt. Während die reine FeMoO_4 -Verbindung (schwarz) bei $T=2\text{K}$ nur einen geringen Betrag an Restentropie aufweist, ist S_m für dotierte Proben ($x=0.11$, grün und $x=0.20$, rot) deutlich höher.

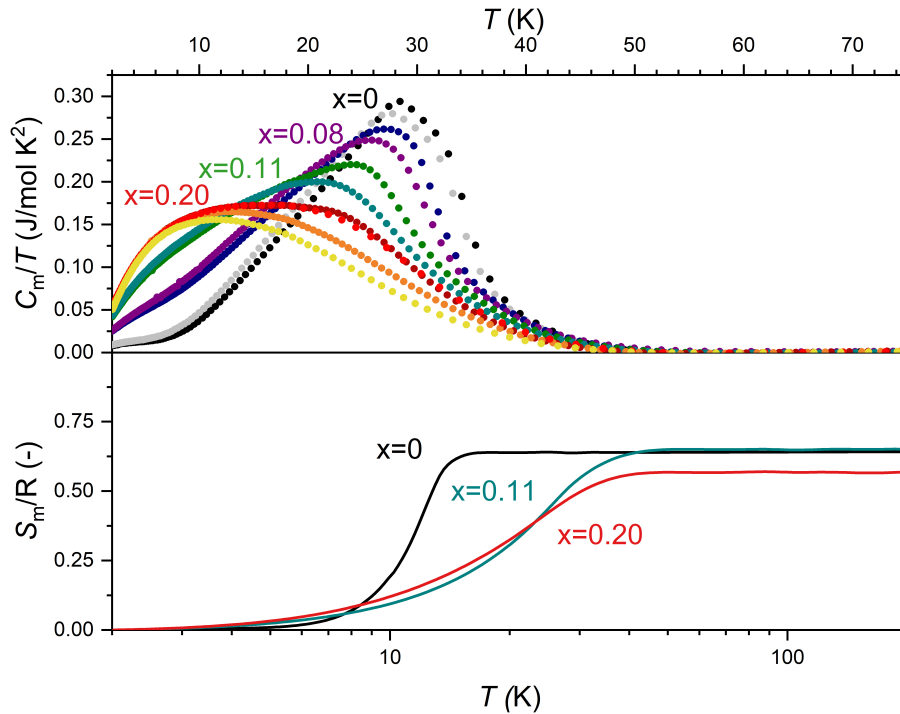


Abbildung 4.31: Oben: Die aus den C_p -Daten berechneten C_m -Werte der Messungen mit $H=0\text{T}$, $H=3\text{T}$; bzw. bei $H=0, 1, 3, 5\text{T}$ (von dunkel nach hell) im Fall von $\alpha\text{-FeMo}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_4$, verschieben sich mit zunehmendem angelegtem Feld und x in $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ zu tieferen Temperaturen und flachen dabei ab. Unten: Die aus den C_m -Werten berechneten magnetischen Entropien. Die undotierte Probe ($x=0$, schwarz) weist bei $T=2\text{K}$ kaum eine Restentropie auf, während die dotierten Proben ($x=0.11$, grün und $x=0.20$, rot) bei 2K einen höheren Anteil an Restentropie aufweisen.

Die in der Literatur[109] beobachtete und hier bestätigte Freisetzung an magnetischer Entropie beträgt $S_m \simeq \frac{4}{2}\ln(5)$. Dieser ist aber verschwindend gering im Vergleich zu denen der dotierten Proben. Die Abnahme der Entro-

pie (Abbildung 4.31, unten) ab $T < 100\text{K}$ weist darauf hin, dass die Freisetzung der magnetischen Enthalpie bei beiden untersuchten Dotierungen zum ungefähr gleichen Zeitpunkt einsetzt.

Die Freisetzung nimmt mit dem Fe^{III} -Gehalt ab.

Das Verbreitern von magnetischen Phasenübergängen durch Defekte im realen Festkörper ist ein gut beschriebenes Phänomen, wobei eine langreichweitige Ordnung unterdrückt wird.[110] Das Unterdrücken der Ordnung kann als Vorliegen eines glasartigen Zustands verstanden werden, der aus konkurrierenden Wechselwirkungen heraus entsteht.

In der Literatur wird für viele monokline Mn-, Co-, Cu- oder Fe-Verbindungen das Auftreten einer Ladungsdichtewelle beschrieben, die eine Suszeptibilität unterdrückt und im Fall der spezifischen Wärme ein $C_m \sim T^2$ -Verhalten zeigt.[111][112][113][114]

Das Vorliegen von Ladungsdichtewellen würde einen mit der Anzahl an Polaronen zunehmende Teil an Restentropie erklären, der aus einer ausgedehnten Unterdrückung langreichweitiger Ordnungen resultiert.

Die wahrscheinlichste Ausbreitungsrichtung einer Spinwelle wäre entlang der c -Achse, die parallel zum Super-Super-Austausch (SSE) der magnetischen Fe1-Kette im undotierten FeMoO_4 verläuft (siehe Abbildung 4.32). Entlang dieser Richtung lässt sich in den dotierten Proben auch das Hüpfen der Löcher(=Polaronen) beschreiben, die von einer Fe1-Lage (hellgrau) zu einer der beiden jeweils nächsten ($r_{\text{Fe1-Fe1}} \sim 7.65\text{\AA}$) propagieren. Dabei befindet sich ein wanderndes Loch (h^+) immer möglichst in der Nähe eines Vanadiums (V^{+V}), da dort die Ladungsabstoßung geringer ist als in der Nähe eines Molybdäns (Mo^{+VI}). Dadurch, dass die Hüpfrequenz viel schneller sein muss als die Verzerrung des Gitters ihr folgen kann, bleiben im Mittel nur die Verzerrungen übrig, die durch das eindotierte Vanadium erfolgen. Da dieses statistisch und vorwiegend auf den Mo1-Lagen sitzt, ist davon auszugehen, dass sich die Spinwellen über diese, entlang der c -Achse, ausbreiten.

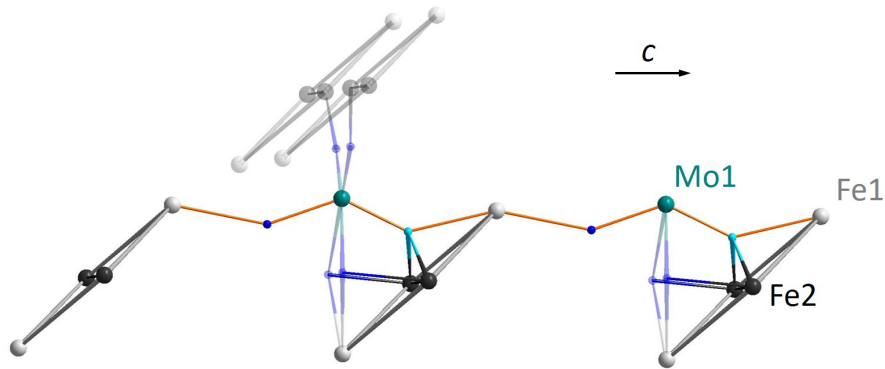


Abbildung 4.32: Der Abstand von zwei über eine Mo1-Lage (grün) verknüpfte Fe1-Lagen (hellgrau) beträgt entlang der c -Achse $r_{\text{Fe1-Fe1}} \sim 7.65\text{\AA}$. In der Aufsicht entlang der b -Achse (in Blickrichtung) sind nur die Fe2-Lagen (dunkelgrau) über die O1-Lagen (hellblau) mit einem Winkel von $\sim 91.5^\circ$ verknüpft, was beiden Teilgittern ein anisotropes Verhalten ermöglicht.

Die Ausdehnung eines einzelnen kleinen, auf der Fe1-Lage zentrierten, Polarons kann als Abstand der zum Loch benachbarten Fe1-Lagen betrachtet werden. Die durch die mit zunehmendem Dotierungsgrad (ab $x \sim \frac{1}{8}$) reduzierte Symmetrie und die dem Vegard'schen Gesetz entsprechende Verkleinerung der Elementarzelle (siehe Abbildung 4.9, unten), können zu einer Reduktion der Polaronenradii führen. Durch die hohe Dichte an Polaronen und deren gegenseitige Beeinflussung kann davon ausgegangen werden, dass sich auch die jeweilige Auslenkung verkleinert, sodass nur der einfache Fe1-Fe1-Abstand als gemittelter Radius der Polaronen betrachtet wird (siehe Modell von Goodenough[17]). Die damit einhergehende zunehmende Fixierung eines Lochs um zwei Fe1-Zentren steht der zunehmenden Verzerrung gegenüber, wegen der die Löcher auch energetisch ungünstigere Zustände annehmen. Durch die Erhöhung der Polaronendichte wird dabei zusätzlich die Übergangswahrscheinlichkeit erhöht. Das steigert dann in Folge dessen möglicherweise auch die Leitfähigkeit (vgl. Abbildung 4.34). Die mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie beobachteten Daten der höher dotierten Proben zeigen in diesem Bereich eine stärkere und breitere Verteilung, als die geringer dotierten Proben.

Durch die verschiedenen Untersuchungsmethoden lässt sich der Magnetismus der $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Dotierungsreihen beschreiben.

4.6.1 Magnetische Ordnung

Der Magnetismus von $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben lässt sich in verschiedenen Temperaturbereiche unterteilen. Der Magnetismus oberhalb der magnetischen Ordnung ($T > 30\text{K}$) lässt sich wie folgt beschreiben:

Bei hohen Temperaturen dominieren paramagnetisch-ähnliche Zustände, deren polaronen-bedingte Abweichung vom CW-Verhalten in Intensität der $\chi_m(T)$ -Kurven zu beobachten ist und deren Krümmungen von der Anzahl der Polaronen abhängt. Insgesamt wird das FeMoO_4 -System mit zwei antiferromagnetisch geordneten Teilgittern beschrieben, in dem ferromagnetische Anteile über den DMI vorliegen.[18] Diese in der Literatur getroffenen Aussagen können bestätigt werden (vgl. Mössbauer- und Magnetisierungs-Diskussionen). Diese Grundordnung wird durch die mit der Dotierung zunehmende Asymmetrie tangiert. Der Anteil der ferromagnetischen Beiträge nimmt aber mit steigender Dotierung und sinkender Temperatur ($T > 30\text{K}$) zu. Das lässt sich mit der Verlangsamung des Hüpfprozesses erklären, der zu einer zunehmenden Lokalisation der Polaronen führt. Diese können dadurch besser polarisiert und orientiert werden. Das kann zum einen durch ein äußeres, angelegtes Feld, zum anderen durch ein internes Feld der beiden Teilgitter geschehen.

Das Einsetzen der Ordnung findet, wie in der Literatur[109] bereits gefunden, bei $T \sim 30\text{K}$ statt. Allerdings verschiebt sich auch diese Ordnungstemperatur mit zunehmendem Fe^{III} -Gehalt zu tieferen Temperaturen (siehe Abbildungen 4.29 und 4.31). Ein ähnlicher Effekt lässt sich, wenn auch deutlich abgeschwächt, mit dem Anlegen eines äußeren Magnetfelds an die jeweiligen Proben erzielen.

Unterhalb von $T \simeq 30\text{K}$ setzt dann eine magnetische Phasenumwandlung von der überwiegend paramagnetischen Phase in eine andere ein. Die bereits von Sleight geäußerte Vermutung[25], dass FeMoO_4 bei sehr tiefen Temperaturen antiferromagnetisch ordnet, konnte durch Ksenofontov et. al.[18] bestätigt und genauer untersucht werden. Es wurde die Behauptung aufgestellt, dass Θ positiv sein kann, obwohl die dominierenden magnetischen Beiträge antiferromagnetisch sind, wenn die Wechselwirkungen zwischen z.B. Teilgittern groß genug und ferromagnetisch sind.[25] Im Falle des undotierten FeMoO_4 wird die an der λ -Anomalie erkennbare, beginnende magnetische Ordnung als größtenteils antiferromagnetisch beschrieben.[18]

Die Momente der beiden Teilgitter aus Fe1- und Fe2-Lagen stehen fast orthogonal zueinander, sodass der antiferromagnetische Heisenbergbeitrag äußerst gering ist und der schwache. Das Fe2-Teilgitter besteht aus Dimeren die über einen Sauerstoff mit einem Winkel von 102° verknüpft sind. Der SSE entlang der Mo1-Ketten, die Fe1-Lagen beinhaltet, ist ebenfalls antiferromagnetisch

aber schwach.[18]

Dabei wird, basierend auf Daten aus Raman-Experimenten[18] angenommen, dass dieser sich ohne eine Vervielfachung der Einheitszelle abspielt, da in beiden Phasen die selbe Anzahl an Moden beobachtet werden konnte. Das spricht dafür, dass die Einheitszelle der geordneten und der paramagnetischen Phase die selbe Translationssymmetrie ($C2/m$) aufweisen.

Dass die Translationssymmetrie im Fall der dotierten Proben erhalten bleibt, ist nicht anzunehmen, da sowohl aus der Dotierung, als auch aus der Lokalisierung der Polaronen eine zusätzlichen Verzerrung folgt. Die bei $\sim 3\text{K}$ aufgenommenen Mössbauerspektren der dotierten Proben (Abbildung 4.33 unterscheiden sich erheblich von denen der undotierten. Während das Spektrum der FeMoO_4 -Probe aus den zwei Subspektren der beiden Fe-Lagen besteht (siehe [18]), spalten im Fall der dotierten Proben ($x=0.1$, $x=0.2$) beide Subspektren erneut in zwei Teilspektren auf (siehe Abbildung 4.33). Zudem lässt sich das geordnete Fe^{III} als Sextett erkennen, das vorher nur in delokalisierte Form vorlag. Eine statistische Orientierung wie in einem Spinglas wird so für die Fe^{III} -Anteile ausgeschlossen und lässt sich auf Grund der sich verschiebenden Néel-Temperatur auch insgesamt ausschließen. Wäre die vorliegende Phase ein echtes Spinglas dürfte sich T_N mit dem variierenden Fe^{III} -Gehalt nicht verschieben.[115] Interessanterweise findet diese Verschiebung aber nur statt, wenn die Probe im fc-Modus, also während des Kühlens gemessen wird. Demnach wäre es durchaus möglich, dass es noch einen weiteren Phasenübergang bei tieferen Temperaturen gibt, der zu einem glasähnlichen Ordnungszustand führt. Dieser Zustand würde dann auch die Aufspaltung der T_N von fc- zu zfc-Modus erklären, die mit zunehmender Dotierung deutlicher hervortritt.

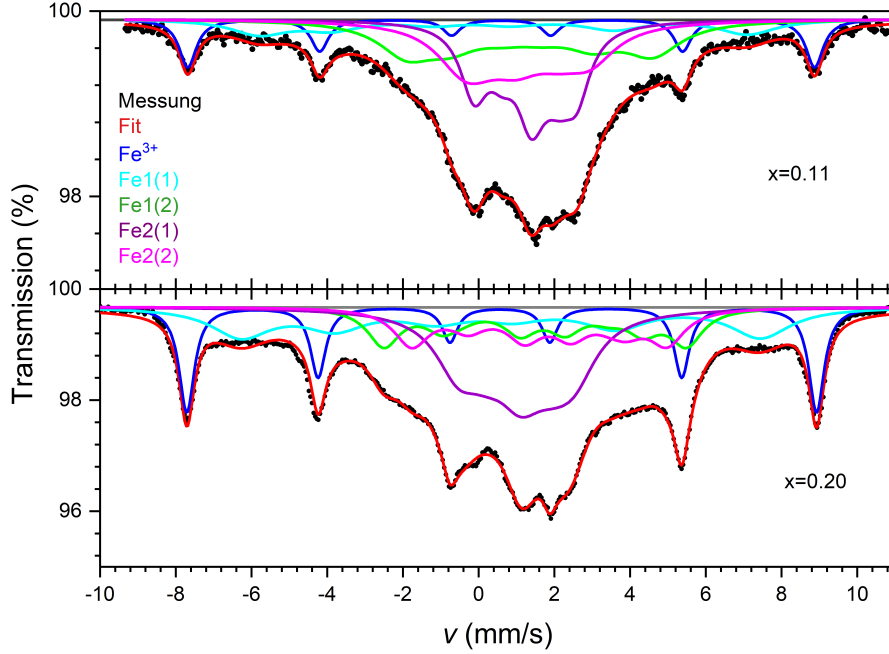


Abbildung 4.33: Die Mössbauerspektren der $x=0.11$ (oben, $\chi^2=0.85$) und $x=0.20$ -Proben (unten, $\chi^2=1.41$), die bei 3K aufgenommen wurden, lassen sich mit vier Dubletts und einem Sextett vollständig beschreiben. Dabei ist das Sextett (dunkelblau) dem geordneten Fe^{III} zuzuordnen, während die Dubletts die verschiedenen $\text{Fe}^{II+(\delta)}$ -Lagen in der magnetischen Ordnung beschreiben.

Die Mössbauerspektren bei 4.2K und 2.5K wurden von Sleight als *im Wesentlichen ähnlich* beschrieben[25]. Die β -Phase tritt in den Dotierungsproben nicht auf, da diese erstens direkt nach der Synthese nur einen geringen Anteil des HT-Polymorphs aufwiesen (siehe Abbildung 4.9) und da sie zweitens mehrfach für 15min in flüssigen Stickstoff getaucht wurden, was für eine $\beta - \alpha$ -Phasenumwandlung ausreicht (s.o.). Der zugrundeliegende magnetische Grundzustand der α -Phase mit einer gekreuzten, nicht kollinearen antiferromagnetischen Spin-Ausrichtung wird durch die Polaronen gestört. Da das gesamte Fe^{III} geordnet vorliegt (siehe Tabellen 6.20 und 6.21), bestehen die restlichen Lagen ausschließlich aus zweiwertigem Eisen. An Hand der Stärke der Fe2-O-Fe2-Kopplungen, die in der β -Phase stärker als in der α -Phase sind, wurde die Abhängigkeit des antiferromagnetischen Heisenbergaustauschs innerhalb der Teilgitter vom Verbrückungswinkel[18] ($\phi_{\text{Fe2-O4-Fe2}} \simeq 105.0^\circ$) gezeigt. Während Proben mit niedrigeren Dotierungsgraden keine Veränderung die-

ses Winkels zeigen, findet eine Verkleinerung auf $\phi_{\text{Fe2-O4-Fe2}} \simeq 102.1^\circ$ statt sobald die Mo2-Lagen ebenfalls mit Vanadium besetzt werden (siehe Tabellen im Anhang). Das beschreibt eine Streckung (gespiegelt zur c -Achse) und gleichzeitige Schrumpfung (entlang der b -Achse) des gesamten Schmetterlings-Motivs. Da der Winkel aber trotzdem noch erheblich von 90° abweicht, scheint die Wechselwirkung weiterhin antiferromagnetisch zu sein. Der entscheidende Winkel zwischen den beiden Teilgittern reduziert sich im Lauf der Dotierungsreihe um fast vier Grad, und führt so zu einer weiteren Orthogonalisierung der Teilgitter. Da die Orthogonalität nicht aufgehoben wurde ist der einzige verbleibende Austauschpfad weiterhin der DMI, der über das Kreuzprodukt der beteiligten Teilgitter, bzw. deren Momente, beschrieben wird ($\vec{H}_{DMI} = \vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$). Der Anteil an ferromagnetischen Beiträgen erhöht sich allerdings mit der Menge an Polaronen, die ausschließlich auf den Fe1-Lagen sitzen. Bei einem Dotierungsgrad von $x \simeq 0.11$ ist statistisch jede vierte Fe1-Lage mit einem Fe^{III} besetzt ($A_{\text{Fe1}(1)} \sim 11.4\%$, $A_{\text{Fe1}(2)} \sim 24.3\%$, $A_{\text{FeIII}} \sim 11.4\%$), was heißt, dass jedes zweite Schmetterlings-Motiv eine Polaronenspitze besitzt (siehe Abbildung 4.32). Die beiden Fe2-Lagen werden weiterhin von jeweils $\sim 25\%$ der Fläche beschrieben. Bei einer Dotierung von $x \simeq 0.2$ sitzt statistisch auf fast jeder zweiten Fe1-Lage ein Fe^{III} -Ion, was bedeutet, dass jedes Schmetterlings-Motiv über ein Loch verfügt, das sein Umfeld polarisiert.

Aufspaltung der beiden Fe^{II} -Dubletts reicht dabei von -8 bis $+9$ mm/s, wo auch die äußeren Signale des Fe^{III} -Sextetts detektiert werden. Zum Vergleich: Selbst die Signale der beiden Fe^{II} -Lagen der β -Phase sind bei Raumtemperatur nur von -3 bis $+6$ mm/s ausgedehnt. Demnach sind die Zustände der Eisenkerne über ein deutlich größeres Energiespektrum verteilt und die Ladungsverteilung an den Kernen stark asymmetrisch, was auch an den beiden Spektren der dotierten Proben zu sehen ist (siehe Abbildung 4.33). Das Spektrum der $x=0.11$ -Probe (oben) ähnelt dem der $x=0.20$ -Probe (unten) in weiten Teilen, ist aber schmaler als das mit dem höheren Polaronengehalt. Interessanterweise betrifft die Verbreiterung ausschließlich die Fe1-Lagen und weder die Fe^{III} -, noch die Fe2-Lagen. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Löcher der Polaronen bei der $x=0.11$ -Probe sowohl während des Verlangsamungsprozesses, als auch nach der Phasenumwandlung weiterhin nur auf den Fe1-Lagen sitzen. Das ist auch an den Flächenanteilen zu sehen, wobei drei Fe-Lagen jeweils $\sim 25\%$ einnehmen, eine vierte Fe-Lage mit $\sim 11.5\%$ allerdings eine genauso große Fläche wie die Signale des geordneten, dreiwertigen Eisens einnehmen (siehe Tabelle 6.20 im Anhang).

Die Felder der Fe1-Lage entspricht dem H_{hf} -Wert, der für geordnetes Fe^{II} erwartet wird ($H_{\text{hf}}(x=0.11) \simeq 400$ kOe; $H_{\text{hf}}(x=0.20) \simeq 390$ kOe). Das Sextett des geordneten Fe^{III} hat mit $H_{\text{hf}}(x=0.11) \simeq 514$ kOe einen typischen Wert der

auch in anderen festen Lösungen, wie zum Beispiel in $0.9\text{FeTiO}_3\text{-}0.1\text{Fe}_2\text{O}_3$, gefunden wurde[116].

Die bei $x=0.11$ vorliegende Ordnung wird durch die Symmetriereduktion bei $x \geq 0.125$ verändert, sodass die Löcher auf einer Fe1 und einer Fe2-Lage zu finden sind. Das erklärt auch die vorliegende Verbreiterung der Fe2-Subspektren. Ein auf einer Fe2-Lage sitzende Loch ist direkt mit den beiden Fe1-Lagen, aber auch mit der anderen Fe2-Lage verknüpft. Dass nur eine Fe2-Lage betroffen ist lässt darauf schließen, dass eine Ordnung zwischen den Fe2-Lagen stattfindet, die mit der Ordnung der Fe1-Lagen interagiert. Es ist denkbar, dass die im Fall der $x=0.11$ -Probe orthogonal stehenden magnetischen Momente im Fall der $x=0.20$ -Probe nicht mehr orthogonal stehen, was neben dem DMI einen zusätzlichen Austauschpfad zwischen den beiden Teilgittern ermöglicht.

Die Streckung der Schmetterlings-Motive führt zu einer größeren Entfernung der beiden Fe-Lagen Fe1 und Fe2. Das ermöglicht einem Loch bei tiefen Temperaturen auf einer Fe2-Lage zu lokalisieren, da die elektrostatische Abstoßung auf der zweiten Fe1-Lage in der Nähe zu einem zweiten Loch auf der nächstmöglichen Fe1-Lage zu groß wäre. Damit erhöht sich in der Theorie die Anisotropie, was die asymmetrischere Ladungsverteilung am Kern bestätigt (siehe Tabelle 6.21). Die Lokalisierung findet in direkter Nähe zu einem Vanadium statt, was mit der elektrostatische Abstoßung begründet wird, die geringer als die eines Mo^{VI} -Ions ist. Entsprechend findet die Lochlokalisierung auf den Fe2-Lagen erst statt, wenn auch die Mo2-Lagen teilweise mit Vanadium dotiert wurden.

Daraus folgt für die Überlegungen zur magnetischen Ordnung, dass diese im Fall der $x=0.11$ grundlegend aus der Ordnung des reinen $\alpha\text{-FeMoO}_4$ ausgeht (siehe Beschreibung oben, [18]), sich aber mehr ferromagnetische Anteile aus den Momenten der Polaronen ergeben. Diese scheinen teilweise gleichgerichtet und teilweise in einem glasartigen Zustand vorzuliegen, was das magnetisierbare Moment bereits bei kleineren Feldern ($H=0\text{-}8\text{T}$) deutlich erhöht. Ob die Spitzen der Schmetterlings-Motive (Fe1-Lagen) alle auf einer Seite besetzt sind, oder statistisch auf beide verteilt sind ließe sich mit einer Symmetriestimmung der magnetischen Einheitszelle durch Raman- oder Neutronenbeugungs-Experimenten untersuchen.

Für die Proben mit einem höheren Polaronengehalt lässt sich die Abweichung, wie oben beschrieben, über die zusätzliche Asymmetrie erklären. Die bei $x=0.11$ vorliegende magnetische Ordnung wird dabei grundlegend erhalten, aber erweitert. Neben den zusätzlich möglichen Austauschpfaden zwischen den Teilgittern nehmen auch die Fe^{III} -Ionen auf den Fe2-Lagen an der Ordnung teil. Dabei wird die antiferromagnetische Ordnung der Fe2-

Dimere beeinträchtigt und es resultiert auch hier wieder ein überbleibendes Moment, da, bezogen auf zwei Schmetterlingseinheiten, das Moment von zwei Fe^{II} -Ionen ($\mu_{2\cdot\text{Fe}^{II}} \simeq 10.5\mu_{\text{B}}$), dem kombinierten Moment eines Fe^{III} - und eines Fe^{II} -Ions ($\mu_{\text{Fe}^{II}+\text{Fe}^{III}} \simeq 11.2\mu_{\text{B}}$) entgegensteht. Die daraus resultierende Differenz erklärt, warum die maximale Magnetisierung bei Proben $x \geq 0.125$ zwar eine Zunahme erfährt, diese aber nicht im Verhältnis des eingesetzten Fe^{III} steht (vgl. Magnetisierung). Es ist denkbar, dass die Spinwellen der Ausgangspunkt für den glasartigen Zustand sind. Das wird durch die hohe Magnetisierung gestützt, die bei $T=2\text{K}$ erreicht wird (vgl. Abbildung 4.24). Das Vorliegen eines solchen Phänomens und der beschriebene Polaronenmechanismus erhöhen sowohl die Dynamik, als auch die Defektdichte der Verbindungen. In Abhängigkeit des Dotierungsgrads mit dem deren Größenordnungen korrelieren, müssen auch weitere physikalische Eigenschaften beeinflusst werden. Insbesondere die hohe Dynamik der Polaronen macht Untersuchungen zur Leitfähigkeit der Verbindungen interessant.

4.7 Untersuchungen zur Leitfähigkeit von $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Leitfähigkeit (σ) aus Widerstandsmessungen berechnet. Die Messungen für drei stellvertretende Dotierungen ($x=0, 0.1, 0.2$) wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. [REDACTED] durch [REDACTED] (TU-Braunschweig) erhoben. Die Widerstände der Proben wurden dafür jeweils beim Abkühlen von Raumtemperatur auf 8K und während des anschließenden Aufheizens gemessen.

Die beobachtete Leitfähigkeit lässt sich grob in drei Abschnitte unterteilen (siehe Abbildung 4.34). Unterhalb von 100K zeigen alle Proben nur geringe Leitfähigkeiten. Ab 100K kommt es zu unterschiedlichen Verhalten in der Leitfähigkeit, wobei ein größeres σ mit höherem Polaronen- / Defekt-Anteil erreicht wird. Zwischen 100K und 225K ändert sich Verhalten der Leitfähigkeit nicht signifikant. Die MB-Untersuchungen zeigen jedoch, dass sich die Dynamik unterhalb von 225K verlangsamt. Das führt zur Annahme, dass sich die Dynamik oberhalb der Raumtemperatur weiter beschleunigt, was aber in der Mössbauerspektroskopie, auf Grund der natürlichen Zerfallsprozesse, nicht präziser auflösbar war. Oberhalb von 200K nimmt die Leitfähigkeit weiter zu, was diese Vermutung erhärtet. σ des reinen FeMoO_4 wird dabei von der $x=0.1$ -Probe bereits bei 290K um das 25-fache übertroffen (siehe Abbildung 4.34, oben).

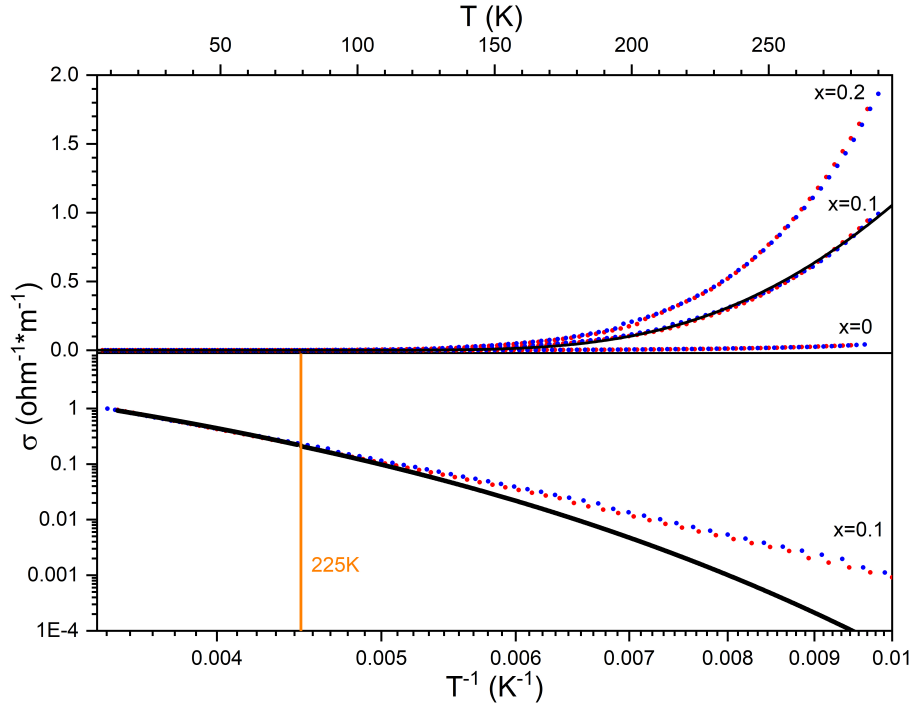


Abbildung 4.34: Die Leitfähigkeiten der $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben mit $x=0$, $x=0.1$ und $x=0.2$, wurden in einem Temperaturbereich von 8K-290K gemessen. Die Messpunkte die während des Abkühlens gemessen wurden (blau) stimmen mit denen die im Aufheizen gemessen wurden (rot) überein. Oberhalb von 200K beschreibt der Fit nach angepasstem Mott-Ansatz (schwarz) die Leitfähigkeit sehr gut, unterhalb weicht er von den gemessenen Daten ab.

Die Leitfähigkeit verdoppelt sich erneut mit einer Verdopplung der V-Substitution, was dafür spricht, dass sich auch die Ladungsträgeranzahl ungefähr verdoppelt.

Die Anregungsenergie ändert sich mit der Dotierungsreihe anscheinend nicht maßgeblich, womit eine gemeinsame E_a für alle Proben bestimmt werden kann. Das war mit Hilfe von Arrheniusfits (siehe Formel und Fitparameter im Anhang) im Hochtemperaturbereich ($T > 225\text{K}$) möglich, aus denen eine Aktivierungsenergie von $E_a \simeq 0.15\text{eV}$ bestimmt wurde, was in guter Übereinstimmung mit dem abgeschätzten Wert Sleights von $\rho \simeq 0.76\Omega\text{m}^{-1}$ [25] ist. Der so bestimmte Wert der Aktivierungsenergie lässt sich mit dem von Goode-nough für die Bandlücke abgeschätzten ($E_g \sim 0.3\text{eV}$ [17]) Wert vereinbaren. Mit dieser Aktivierungsenergie konnte die Leitfähigkeit oberhalb von 200K durch ein angepasstes Mott-Modell [84][85] beschrieben werden (Abbildung 4.34, schwarze Linie). Der konkrete Einfluss der Polaronen wurde dafür zusätzlich berücksichtigt, indem die Konzentration der Ladungsträger (c) ein-

geführt wurde, mit dem die Leitfähigkeit skaliert (siehe Gleichung 4.16).

$$\sigma_{T>100K} = \frac{c(1-c)(e^2\nu_e)}{Rk_B T} \exp(-2\alpha R) \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (4.16)$$

Die Leitfähigkeit wird in diesem Modell durch das Hüpfen von Polaronen auf den Fe1-Lagen beschrieben, weshalb die Konzentration von Polaronen im Zähler steht und mit dem Quadrat deren Elementarladung (e für e^- oder h^+) multipliziert wird. Die Frequenz des Hüpfprozesses (ν_e) wurde angepasst, wobei als Startwert die natürliche Schwingungsfrequenz der Elektronen ($\nu_e \simeq 1 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1}$ [17]) angenommen wurde. Der Abstand der beteiligten Fe1-Zentren (R), sowie die zuvor bestimmte Aktivierungsenergie (E_a) standen im Nenner, da sie den Prozess des Hüpfens nach einem *Nearest Neighbor Hopping*-Ansatz verlangsamen. Die Temperaturabhängigkeit wird linear und exponentiell über $k_B T$ berücksichtigt, wobei der Einfluss intrinsischer Exzitonen vernachlässigt wird. Der Parameter α entspricht der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante eines lokalisierten Zentrums und beträgt $\sim 0.25 \text{\AA}^{-1}$. [87] Die Fits nach angepasstem Mott-Modell (Fitparameter im Anhang) beschreiben die Leitfähigkeiten oberhalb von 200K sehr gut (siehe Abbildung 4.34, schwarze Linie) und weichen unterhalb nur auf Grund der logarithmischen Skala signifikant ab, was zu einem höheren relativen, aber geringen absoluten Fehler führt. Damit lässt sich die Leitfähigkeit der α -Phase in diesem Temperaturbereich nicht nur beschreiben, sondern auch der dafür verantwortliche Mechanismus aufklären.

Bei Betrachtung der Bänder (schematisch in Abbildung 4.35 gezeigt) liegen die Anionenbänder (Sauerstoff, gelb) unterhalb der Kationenbänder und sind vollständig besetzt. Die Mo- und V-Zustände (violett) sind dagegen Valenzbänder und somit nicht gefüllt. Anders verhält es sich mit den Fe-Zuständen (rot). In der vorliegenden näherungsweise oktaedrischen Koordination lassen sich diese in Teilbänder aufspalten. Die t_{2g} und e_g -Bänder sind alle halb mit Elektronen besetzt, die so einen Spin von $+\frac{1}{2}$ aufweisen. Jedes Fe^{II} -Ion trägt dazu ein Elektron mit einem Spin von $-\frac{1}{2}$ im t_{2g} -Teilband bei. Dieses ist im vereinfachten Bild damit nur teilweise besetzt. Es wird in der Grafik zur Vereinfachung auf die jeweilige Aufspaltung in $t_{2g\downarrow}$, $t_{2g\uparrow}$, $e_{g\downarrow}$, und $e_{g\uparrow}$ -Teilbänder verzichtet.

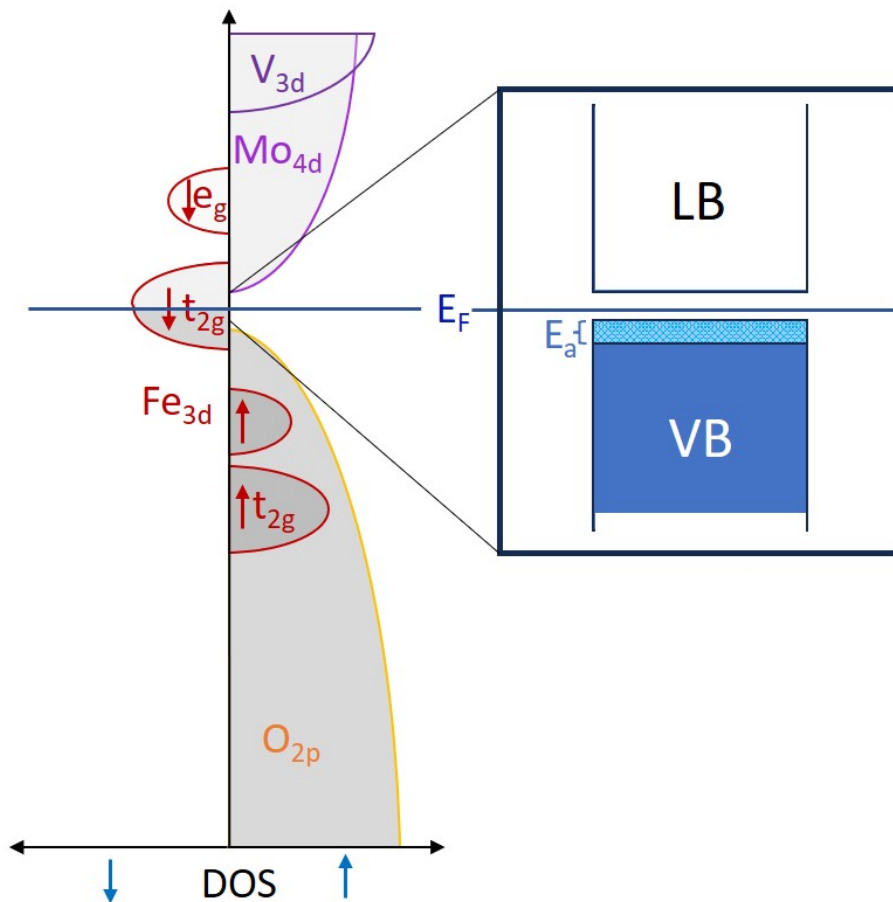


Abbildung 4.35: Qualitative DOS-Abbildung der wichtigsten Bänder einer $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Probe. Die 3d-Fe-Bänder (rot) liegen oberhalb der 2p-O-Bänder (gelb), aber deutlich unterhalb der V- und Mo-Bänder (violett). Die am Leitungsmechanismus beteiligten Elektronen stammen aus einem 3d-Teilband des Eisens (dunkelgrau). Die eingebrachten Löcher (p-Typ) stehen innerhalb dieses Bandes für einen polaronischen Leitungsmechanismus zur Verfügung.

Dem Leitungsmechanismus liegt also zugrunde, dass die am Leitungsprozess beteiligten Elektronen aus einem *down-Spin-Teilband* stammen (siehe Abbildung 4.35) und dabei ohne Spinumkehr von Loch (h^+) zu Loch hüpfen ($\text{Fe}_i^{\text{II}} + \text{Fe}_j^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Fe}_i^{\text{III}} + \text{Fe}_j^{\text{II}}$), was einem polaronischen, p-Typ entspricht. Die optischen Bandlücken ($E_{g,\alpha} \sim 1.1 \text{ eV}$ und $E_{g,\beta} \sim 1.7 \text{ eV}$) die einen MMCT (Metal-Metal-Charge-Transfer, $\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Mo}^{\text{VI}} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \text{Mo}^{\text{V}}$), beschreiben wurden auf Grund der hohen Energien vernachlässigt.[3] Somit liegt, durch jedes Fe^{III} -Ion, ein Loch vor, das sich in dem ursprünglich zu $\frac{1}{3}$ gefüllten $t_{2g\downarrow}$ -Teilband befindet. Durch die vorliegende p-Dotierung

bleiben oberhalb der ursprünglich besetzten Zustände Akzeptorzustände frei, was die vorliegende Bandlücke verkleinert.

Aus der Kombination von strukturellen und kalorimetrischen Untersuchungen, den Ergebnissen der Mössbauerspektroskopie und der Leitfähigkeit lässt sich schlussfolgern, dass der Leitungsprozess phononengestützt abläuft. Das erklärt die Temperaturabhängigkeit zu einem großen Teil. Dies zeigt sich auch in der Anharmonizität der Phasen.

Es scheint eine untere Grenze der Menge an Leitungsträgern zu geben, ab dem eine Leitfähigkeit überhaupt über eine Dynamik nach Mott beschrieben werden kann. Unterhalb dieser Grenze (in diesem Fall erreicht ab $\sim 100\text{K}$) muss ein anderes Modell zur Beschreibung genutzt werden. Es bietet sich hierfür das Efros-Shklovskii-Modell (ES) an. In diesem Modell wird angenommen, dass sich die Dichte an Zuständen (DOS) mit sinkender Temperatur im Bereich der Fermikante (E_F), auf Grund der excitonischen Energiedifferenz zwischen e^- und h^+ verringert. Diese Verringerung führt zu stark isolierten Einzelzuständen und einer damit einhergehenden Polarisierung sofern die Bandbreite nahe $E_F \neq 0$ ist. Daraus resultiert eine erhebliche Verringerung der Leitfähigkeit.[117]

Das Einsetzen des ES-Regimes unterhalb von $\sim 100\text{K}$ kann als mehrheitliches Einrasten der Polaronen/Löcher betrachtet werden, das bei allen Dotierungen gleichermaßen stattfindet. Im Falle der vanadiumdotierten Proben, müssen die Löcher jedoch selbst bei starkem Abkühlen weiterhin vorhanden sein, um den Ladungsausgleich zu garantieren. Demnach ist anzunehmen, dass sich die Löcher in direkter Umgebung des Vanadiums befinden und deren Verteilung auf den Fe1-Lagen statistisch ist. Damit wird die Quasientartung der Löcher im $t_{2g} \downarrow$ -Teilband, durch die Lagen des Vanadiums, aufgehoben bevor es sich bei weiterem Abkühlen weiter in einzelne lokalisierte Zustände aufspaltet.

Zwischen diesen Bereichen liegt ein stoffspezifischer, sogenannter *Crossover-Bereich*, der in der Literatur viel diskutiert wird und dessen physikalische Beschreibung noch nicht abgeschlossen ist.[86][87]

Dieser Bereich ist, je nach Verbindung unterschiedlich groß. Aus dem Umstand der graduellen Abnahme der Leitfähigkeit erschließt sich die Möglichkeit die beiden Modelle anteilmäßig zu nutzen um ein langsames Einfrieren der Leitungsträger zu beschreiben. Ein solcher Ansatz wurde nach bisherigem Kenntnisstand noch nicht versucht, wobei die Exponentialfaktoren verschiedene Größenordnungen aufweisen sollten.[86][87] Damit korreliert auch der beobachtete Effekt des Einfrierens in den Hyperfine-Parametern der Mössbauerspektroskopie. Trotzdem verändern sich die Spektren mit weiter sinkender Temperatur geringfügig, was sich nun als Fortbestehen der Dynamik bis hin zu sehr tiefen Temperaturen erklären lässt.

Da sich die Leitfähigkeit der dotierten Verbindungen von der des undotierten FeMoO_4 abhebt, stellt sich die Frage, ob die strukturellen Verzerrungen und Verschiebungen von Teilbändern auch Einflüsse auf andere Eigenschaften hat. Insbesondere das Verhalten mit chemisch edleren Stoffen ist dabei interessant, da diese als stoffinterne Elektronenspeicher genutzt werden könnten. Diesem Gedanken wird in Kapitel 5 nachgegangen.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte das Phasenverhältnis und die Eigenschaften von FeMoO_4 und $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ genauer untersucht werden. Dabei wurde festgestellt, dass bei höheren Temperaturen vermehrt die Tieftemperaturphase (α -Phase) im Produkt gefunden wird. Bei erhöhten Temperaturen entsteht zunächst die Hochtemperaturphase (β - FeMoO_4).

Wird diese weiter erhitzt wandelt diese sich in die metastabile FeMoO_4 -II-Phase um, welche dann beim Abkühlen direkt in die α - FeMoO_4 -Phase übergeht. Die Bildung der HT-HP-Phase (FeMoO_4 -II-Phase) wird durch eine Substitution von kleineren Ionen (wie zB. Vanadat) begünstigt, was im Endeffekt zur höheren Konzentration der TT-Phase im Produkt führt.

Auf Grund der erheblichen Volumendifferenz von α - und β - FeMoO_4 lässt sich die voluminösere β -Phase mit Druck in die kleinere α -Phase umwandeln. Die Dotierung mit Vanadium und Fe^{III} führte zu einer deutlichen Kontraktion des Volumens und in Folge dessen zu einer Verschiebung der Phasenverhältnisse zu Gunsten der α -Phase.

Durch die Dotierung von FeMoO_4 mit Vanadat verschiebt sich zudem die Phasenumwandlungstemperatur (α - β) zu höheren Temperaturen.

Zudem weicht der elektronische Grundzustand der dotierten Proben erheblich von dem der undotierten ab. Bei den dotierten Proben handelt es sich um p-dotierte Halbleiter.

Mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie und magnetischer Untersuchungen konnten Hinweise auf Polaronen gefunden und deren Verhalten beschrieben werden.

Mit steigender Temperatur beschleunigt sich die Hüpf-Frequenzen, welche bei Raumtemperatur oberhalb des Beobachtungsfensters der Mössbauerspektroskopie liegt. Die dabei beteiligten Löcher entstehen durch den Ladungsausgleich, der durch die Vanadiumsubstitution verursacht wird. Dieser findet vornehmlich auf den Fe1-Lagen statt. Die dabei beteiligten Polaronen ließen

sich als *kleine Polaronen* beschreiben. Die aus dem down-Spin-Teilband der Fe1 stammenden Löcher führen durch den Prozess der Ladungsdynamik zu einer erheblich erhöhten Leitfähigkeit die sich mit zwei Modellen erklären lässt. Zum einen kann oberhalb von 200K das bereits bekannte Mott-Modell angewandt werden, zum anderen kann unterhalb von 100K das Efros-Shklovski-Modell genutzt werden, um die Leitfähigkeiten anzufitten. Außerdem wurde ein Vorschlag gemacht, wie der in der Literatur beschriebene *crossover* Bereich zwischen den beiden Teilen der Leitfähigkeit beschrieben werden könnte.

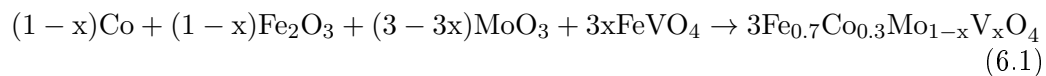
Kapitel 6

Appendix

6.1 Weitere Untersuchungen

6.1.1 Dotierungsreihe $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$

Ob das polaronenbedingte Hüpfen von Ladungsträgern wirklich über die Fe1-Lagen stattfindet lässt sich auch mit Hilfe von weiteren Dotierungsreihen überprüfen. Theoretischen Überlegungen nach sollte in einer Mischreihe von AMoO_4 ($\text{A}=\text{Fe},\text{Co}$) das kleinere Co^{II} ausschließlich auf der Fe1-Lage zu finden sein.[118] Demnach sollte ein über diese Lage stattfindender Leitungsmechanismus durch die höheren Potenziale ($E_{\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III}}^0=0.77\text{V}$, $E_{\text{Co}^{II}/\text{Co}^{III}}^0=1.81\text{V}$ [121]) unterdrückt werden. Erste Untersuchungen zu dem binären System ($\text{CoMoO}_4\text{-FeMoO}_4$) wurden bezüglich ihrer Mischbarkeit bereits 1992 von Ponceblanc durchgeführt. [119] Die Synthesen erfolgten vergleichbar zu den Fe-Proben, wobei Kobalt elementar als Reduktionsmittel genutzt wurde (im Folgenden als Kobalt-Proben bezeichnet).



So konnten auch mit Vanadium und Kobalt dotierte Proben hergestellt werden. Sie wurden, wie auch die reinen Fe-V-Substitutionsreihen, bei 1075K und 975K zum Vergleich in Quarzglasampullen hergestellt (siehe Gleichung 6.1). In Abbildung 6.1 ist ein Diffraktogramm einer $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$ -Probe gezeigt die bei 1075K hergestellt wurde und zu $\sim 70\%$ aus α -Phase besteht. Der α -Phasenanteil, des aus α - und β -Phase bestehenden Gemischs wurde ebenfalls dort aufgetragen.

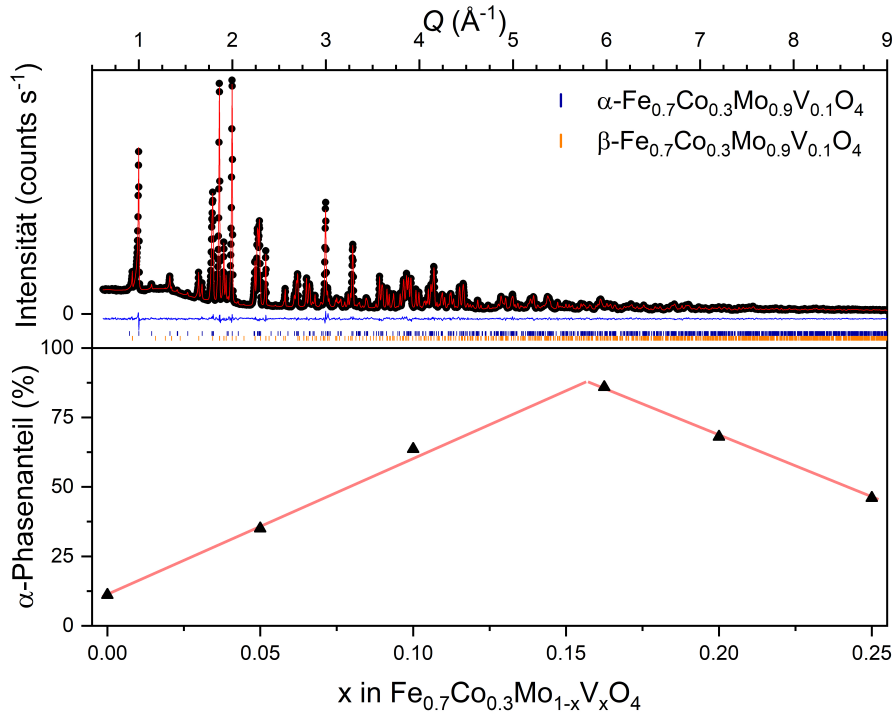


Abbildung 6.1: Oben: Diffraktogramm einer Fe_{0.7}Co_{0.3}Mo_{0.9}V_{0.1}O₄-Probe die bei 1075K synthetisiert wurde und aus α- und β-Polymorph besteht ($R_{wp}=3.3$). Unten: Der α-Phasenanteil der bei 1075K hergestellten Proben steigt mit zunehmendem Vanadiumgehalt an, erreicht ein Maximum bei $x \approx 0.165$ und sinkt anschließend wieder bis zu einem Anteil von 40% bei einem $x=0.25$.

Das aufgenommene Diffraktogramm ist mit dem aus der Literatur vergleichbar. [120] Die mit Kobalt dotierten Proben zeigten generell einen signifikant geringeren Anteil des Tieftemperaturpolymorphs ($>10\%$), wobei ein Maximum bei $x \approx 0.165$ erreicht wurde, ab dem der Anteil des α-Polymorphs wieder deutlich zurückging (siehe 6.1, unten). Es ließ sich, auf Grund der Atomformfaktoren, nicht mittels PXRD zeigen, dass Kobalt auf der Fe1-Lage zu finden ist. Es ließ sich jedoch feststellen auf welcher der Mo-Lagen sich das Vanadium befindet. Interessanter Weise ist es im Gegensatz zu den Eisenproben ungefähr gleich auf beiden Molybdänlagen verteilt (siehe Anhang), was dafür spricht, dass es eine lokale Verzerrung gibt, die beide Fe-Lagen ähnlicher werden lässt. Außerdem findet sich auch bei diesen Proben Vanadium sowohl in der α- als auch in der β-Phase wieder. Die Proben, welche bei 975K hergestellt wurden, weisen einen signifikant höheren β-Phasenanteil auf. Zum Beispiel liegt die Fe_{0.7}Co_{0.3}Mo_{0.65}V_{0.35}O₄-Probe zu $\sim 80\%$ in der β-Phase vor. Im Hinblick auf die unterschiedliche Substitutionsposition und das veränderte Phasenverhältnis (siehe Abbildung 6.1) stellt sich zunächst die Frage, ob

und falls ja, wie der α - β -Phasenübergang energetisch beeinflusst wird.

Diese Frage konnte erneut mit Hilfe der DSC beantwortet werden. Es stellte sich heraus, dass die für die Phasenumwandlung benötigte Enthalpie (siehe Tabelle 6.4, Abbildung 6.2) den Anteil der α -Phase abbildet und sich im Rahmen der in der Literatur für undotierte CoMoO_4 -Proben gefundenen Werte ($2.5\text{-}3.6\text{kJ mol}^{-1}$) befindet.[33][20][3]

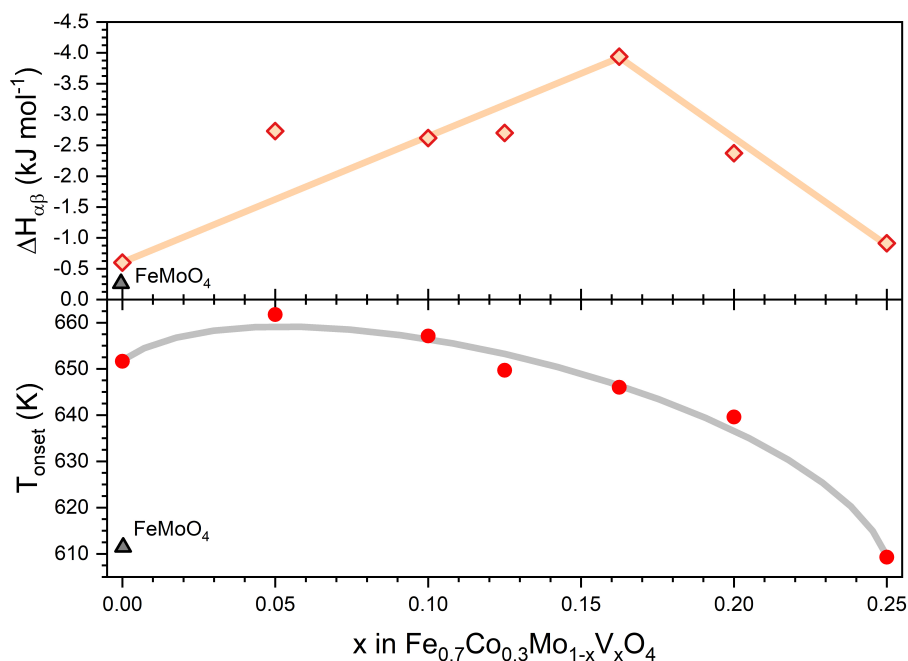


Abbildung 6.2: Oben: ΔH des $\alpha\beta$ -Phasenübergangs verschiedener $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ bilden den Verlauf des Phasenanteils aus Abbildung 6.1 ab. Unten: Das Einsetzen der Phasenumwandlung (T_{onset}) ist im Vergleich zu einer reinen FeMoO_4 -Probe um $\sim 40\text{K}$ zu höheren Temperaturen verschoben. Mit zunehmender Dotierung durch Vanadium sinke dieser Wert auf unter 610K . Die Daten der zuvor gezeigten ungekühlten FeMoO_4 -Proben sind zum Vergleich eingefügt (graue Dreiecke)

Das Einsetzen der Phasenumwandlung (T_{onset}) ist im Vergleich zu einer reinen FeMoO_4 -Probe um $\sim 40\text{K}$ zu höheren Temperaturen verschoben. Mit zunehmender Dotierung durch Vanadium sinkt dieser Wert kontinuierlich auf unter 610K . Demnach sinkt auch die Aktivierungsenergie, die benötigt wird um die Phasenumwandlung einzuleiten. Als Referenz wurde zudem eine bei 975K hergestellte, nicht mit Vanadium dotierte Probe verwendet. Da diese Probe ausschließlich aus β - CoMoO_4 besteht zeigte diese, weder beim ersten

und zweiten Aufheizen noch beim jeweiligen Abkühlen, einen Phasenübergang. Zudem lässt sich bei den Messungen der $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben kein thermischer Effekt bei 610-640K feststellen, was bestätigt, dass es sich tatsächlich um eine Mischverbindung von Fe und Co handelt.

Die Kobalt-Proben ließen sich, wie auch die Eisen-Proben durch Kühlung mit $\text{N}_{2,\text{fl}}$ quantitativ in die α -Phase umwandeln. Dass im Fall der gekühlten $x_{\text{Co}}=0.11$ -Probe noch in geringen Anteilen β -Phase vorliegt ($<5\%$) legt den Umstand nahe, dass die Kobalt-Proben weniger druckempfindlich auf eine Phasenumwandlung reagieren als die Eisen-Proben, die mit einfachem Drücken fast quantitativ in die α -Phase umgewandelt werden können.

Der Einfluss auf die Delokalisierung des Polarons wurde mössbauerspektroskopisch untersucht. Die Parameter der Spektren (6.3) sind in den Tabellen 6.6 und 6.7 im Anhang gezeigt. Es ist zu berücksichtigen, dass ein Drittel der Fe-Lagen mit Kobalt besetzt ist, dass in den Mössbauerexperimenten nicht beobachtet werden kann.

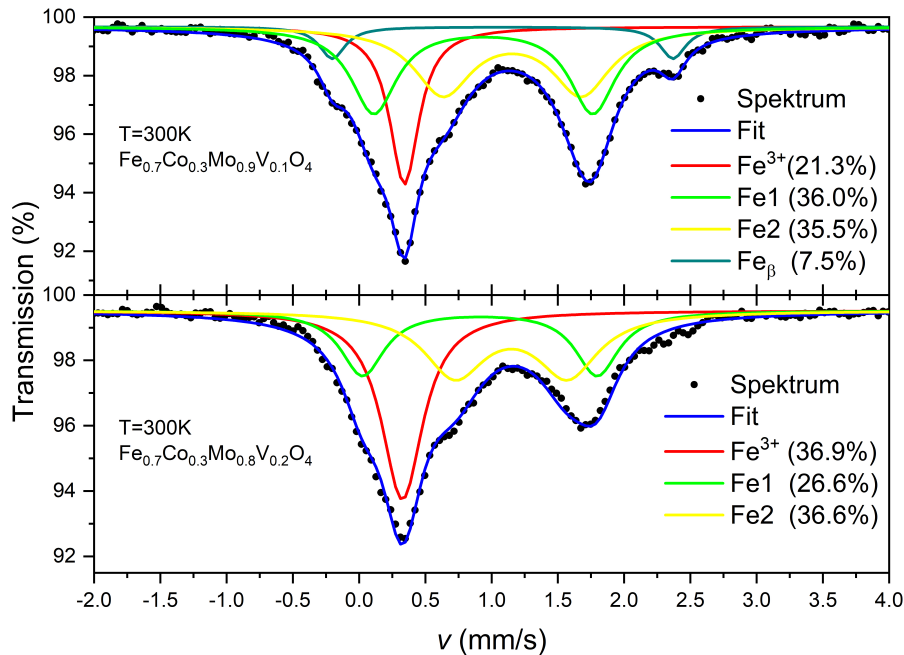


Abbildung 6.3: Die bei Raumtemperatur aufgenommenen Mössbauerspektren zwei dotierter Co-Proben (Oben: $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$, Unten: $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$) die bei 1075K synthetisiert wurden. In den Spektren ist die aufgehobene Entartung der hf-Parameter der Fe1- (grün) und Fe2-Lagen (gelb) zu beobachten.

Das lässt sich, in Bezug auf die Eisen-Proben, damit erklären, dass das Vanadium schon bei kleinen Dotierungsmengen auf beiden Mo-Lagen gefunden werden kann (siehe Tabellen im Anhang), wonach Kobalt bereits zu einer erheblichen Verzerrung innerhalb der Struktur beitragen muss. Die Dotierung der Mo2-Lagen führt, wie bei den Fe-Proben, zu einer lokalen Verzerrung wodurch QS vergrößert wird. Die Unterscheidbarkeit der beiden Fe-Lagen nimmt deshalb mit steigendem V-Gehalt zu. Die Teilspektren der beiden Fe-Lagen (Fe1, grün, 36.0%; Fe2, gelb, 35.5%) sind im Fall der $x=0.1$ -Co-Probe ungefähr gleich groß. Bezüglich der Kobaltatome, die nicht im MB-Spektrum zu sehen sind, lässt sich damit feststellen, dass sie sich entgegen der aufgestellten Vermutung[118], nicht ausschließlich auf der Fe1-Lage befinden sondern sogar gleichmäßig auf beiden Lagen verteilt sind (siehe 6.3, oben). Mit zunehmender lokaler Verzerrung durch V-Substitution (siehe 6.3, unten, $x=0.20$), scheint der Energieniveauunterschied der beiden Fe-Lagen allerdings so groß zu werden, dass die Kobaltatome tatsächlich vermehrt auf der Fe1-Lage liegen, was sich in einer Änderung der Flächenanteile des Fe1-Dubletts (grün) relativ zu dem Fe2-Dublett (gelb) äußert.

Der Anteil an Fe^{III} (Singulett, rot) ist in beiden Fällen relativ zum eingesetzten $FeVO_4$ verdoppelt und außerdem stark verbreitert, was für eine statistische Verteilung des Kobalts spricht. Die Anteile des wiedergefundenen Lagen sind nur bedingt verlässlich, da sie auf Grund des *exchange-narrowing* mehrfach detektiert werden, was durch die Aufhebung der Entartung der Einzelniveaus, insbesondere wenn vermehrt lokale Verzerrungen vorliegen, noch verstärkt wird. Das resultiert indirekt aus der Dotierung mit Kobalt, da diese direkt zu einer V-Substitution beider Mo-Lagen führt. Demnach scheint die zusätzliche Dotierung mit Kobalt, neben der starken lokalen Verzerrung auch zu einer hohen Dynamik im Polaronenmechanismus zu führen oder zumindest deren Existenz auf den nicht von Kobalt besetzten, Lage zu verstärken. Eine Erklärung dafür liegt in den Standardreduktionspotentialen. Da das von Co^{III} - Co^{II} positiver als das von Fe^{III} - Fe^{II} wird eher Fe^{II} zu Fe^{III} oxidiert als Kobalt.[121] Damit ist die Menge an Fe^{III} noch einmal deutlich erhöht, da Kobalt als Co^{II} zur Verfügung steht und der gesamte Ladungsausgleich über das Eisen stattfinden kann.

Das kleine Dublett (dunkelgrün, Fe_β) mit sehr hoher QS , das bei der $x=0.1$ -Probe auftritt kann an Hand des QS einem geringen Anteil an verbleibender β -Phase zugeordnet werden (vergleiche β -Parameter der $FeMoO_4$ -Proben). Das zweite Dublett der β -Phase müsste dabei so klein sein, dass es nicht aufgelöst werden kann (vgl. Spektrum von $FeMoO_4$; Abbildung 4.17).

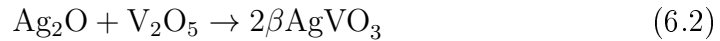
Die Möglichkeiten Anionen-dotierte Fe-Co-Materialien als Katalysatoren zu verwenden sollte auf jeden Fall ausgetestet werden, da sich aus den Dotierungen zusätzliche Akzeptor-Niveaus ergeben (Vgl. Bändermodell in Kapitel

4.7), die neben einem Polaronenmechanismus auch eine erhöhte Leitfähigkeit und andere positive Effekte zur Folge haben könnten.

Die Besetzung mancher Fe-Lagen mit Co ermöglichte es zudem weitere Einblicke in die elektronische Struktur der Verbindungsklasse zu erhalten. Das führte in Verbindung mit anderen Mössbaueruntersuchungen der ausschließlich mit Vanadium (und Fe^{III}) dotierten Proben zu Erkenntnissen bezüglich der Lagenbesetzung und weitergehend auch zur Erklärung des Polaronenmechanismus.

6.1.2 Ausnutzung des Ag-Standardpotenzials

Die Untersuchung des Potentials führte weiter zur Überlegung, wie die Synthesen von $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ sich verändern, wenn ein Element mit höherem Standard-Reduktionspotential anwesend ist. Dafür wurde zuerst die Reaktivität des fertigen FeMoO_4 mit Ag-Vanadaten untersucht. Die dafür benötigten Vanadate wurden jeweils aus den Oxiden bei unterschiedlichen Temperaturen in Korund- und Porzellantieglern hergestellt. Ag_3VO_4 wurde in zwei Schritten ausgehend von den Oxiden hergestellt. Im ersten Schritt wurden Ag_2O und V_2O_5 bei 725K als Presslinge in einem Korundtiegel für 96h erhitzt.



Im nächsten Schritt wurde das entstandene βAgVO_3 mit weiterem Ag_2O im Verhältnis 1:1 umgesetzt. Hierfür wurden kleine Pellets gepresst, die dann für 72h auf 975K erhitzt wurden.



Das entstandene $\beta\text{Ag}_3\text{VO}_4$ konnte den Referenzdiffraktogrammen von Dinnebier [122] zugeordnet werden. Die hergestellten Ag-Vanadate wurden zur ersten groben Abschätzung mit FeMoO_4 zusammen bei verschiedenen Temperaturen ($T \geq 700\text{K}$, 336h) in evakuierten Quarzglasampullen umgesetzt. Die Produkte der 2:1-Umsetzungen (Ag-Vanadat + FeMoO_4) bestanden dann noch zu $\sim 20\%$ aus βFeMoO_4 und anderen Oxiden (siehe Abbildung 6.4).

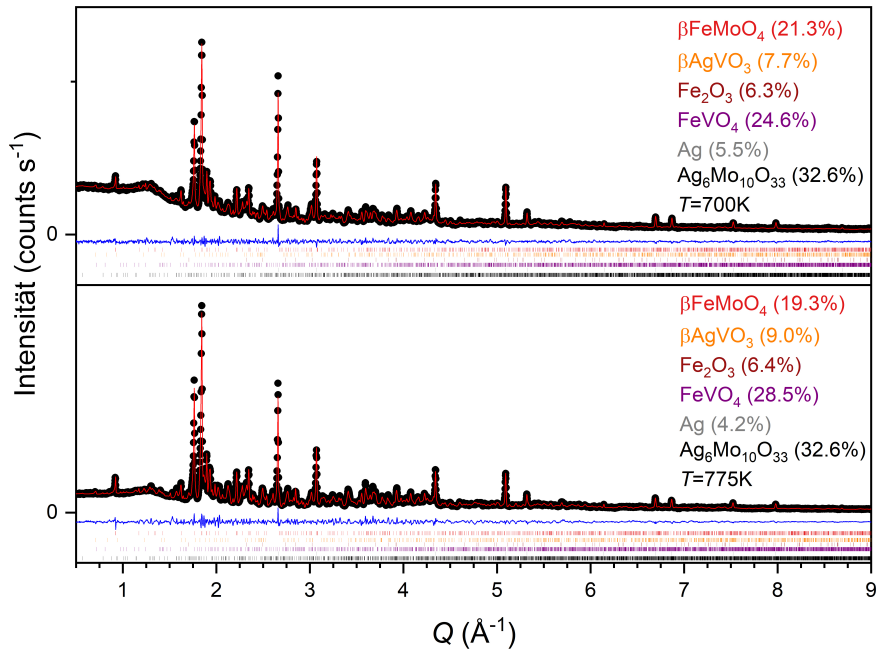


Abbildung 6.4: Gezeigt sind zwei Diffraktogramme von Umsetzungen des hergestellten βAgVO_3 mit FeMoO_4 (Verhältnis 2:1) bei 700K (oben) und 775K (unten). Neben den nicht umgesetzten Anteilen der Edukte wurden elementares Silber, FeVO_4 , Fe_2O_3 in der Produktmischung gefunden. Das entstandene Hauptprodukt war $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ und machte ein Drittel der hergestellten Substanz aus. Die Werte der Rietveld-Verfeinerungen sind in Tabellen 6.105 bis 6.118 aufgetragen.

Neben wenig verbleibendem βAgVO_3 ließen sich elementares Silber und Hämatit als Zersetzungsprodukte finden. Außerdem wurden FeVO_4 und eine weitere Phase gefunden die als $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ (RG= $P\bar{1}$, [130]) identifiziert werden konnte. Demnach scheint das Molybdat vollständig als Mo^{VI} vorzuliegen und das dreiwertige Eisen kommt ausschließlich aus der Redoxreaktion mit Ag^+ zustande. Es ist interessant, dass FeMoO_4 große Teile des Molybdats freisetzt und dafür in Kombination mit dem Potential des Silbers FeVO_4 bildet. Die Frage ist, ob eine solche Reaktion ausschließlich durch das Potential des Silbers stattfindet, oder die Bildung von FeVO_4 bzw. $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ die Reaktion ermöglichen. Für eine Überprüfung eignet sich elementares Silber ($E^0 = +0.799\text{V}$; [123]) am ehesten, da es in Form einer Ampulle eingesetzt werden kann und damit eine abgeschlossenen Reaktionskammer mit hoher Oberfläche bietet. Darüber hinaus konnte diese gut in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen werden und besaß eine geringe Oxidschicht an der Oberfläche, die das ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$)-Potential bereitstellt. Die FeMoO_4 -

Synthesen ($x=0$) bei unterschiedlichen Temperaturen wiesen neben einem geringen Anteil elementaren Silbers nur geringe Schwankungen im Phasenverhältnis auf (siehe Tabellen im Anhang), wobei dieser ungefähr dem entsprach der ohne Ag-Ampullen erhalten wurde ($PA_{\beta}^{975K} \simeq 94\%$; $PA_{\beta}^{1075K} \simeq 80\%$). Die $FeMo_{1-x}V_xO_4$ -Synthesen in Ag-Ampullen wiesen dagegen einen signifikant höheren β -Phasenanteil auf als für die ohne Silber durchgeführten Reaktionen (siehe Abbildung 6.5). Die in einer Ag-Ampulle synthetisierten Proben bestehen neben den $FeMoO_4$ -Phasen auch zu wenigen Prozenten ($<2\%$) aus elementarem Silber, dessen Nachweis zuerst mittels PXRD stattfand (siehe Abbildung 6.5).

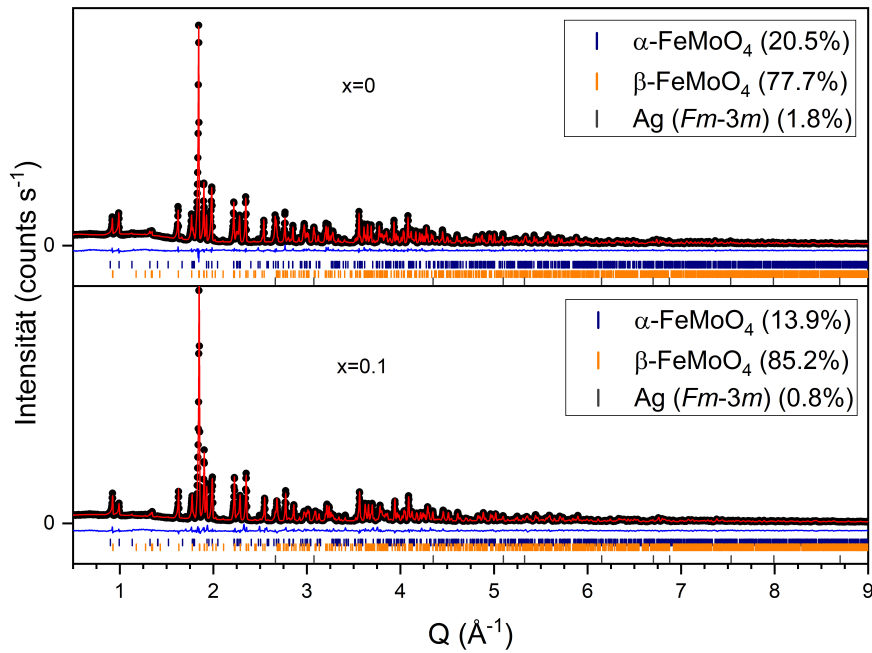


Abbildung 6.5: Oben: Diffraktogramm einer $FeMoO_4$ -Probe die bei $T=1075K$ in einer Ag-Ampulle hergestellt wurde. Unten: Diffraktogramm einer $FeMo_{0.9}V_{0.1}O_4$ -Probe die bei $T=1075K$ in einer Ag-Ampulle hergestellt wurde. In beiden Fällen ist ein Rest elementaren Silbers zu beobachten. Der α -Phasenanteil der dotierten Probe ist sehr gering und liegt $\sim 70\%$ unterhalb des erhaltenen Produktgemischs der in Quarzglasampullen synthetisierten $x=0.11$ -Proben.

Dieses Silber liegt in größeren Kristallen vor (siehe Abbildung 6.6, rechts). Wird eine so hergestellte $FeMoO_4$ -Probe erneut in dem selben Ag-Tiegel erhitzt ($T=1075K$), findet sich anschließend feinverteilt Silber in Form von

kleinsten Kristalliten auf der gesamten Probenoberfläche wieder. Zudem liegt selbst nach dem Erhitzen noch ein signifikanter Anteil des FeMoO_4 ($>15\%$) in der α -Phase vor, was nach einem Erhitzen auf 1075K für 24h, ungewöhnlich ist (siehe Abbildung 4.13 und 6.5). Das heißt, dass das Silber auf der Oberfläche des fertig synthetisierten FeMoO_4 nicht wandert, während es im Laufe der Synthese genau das tut und am Ende größere Kristalle beobachtet werden können.

Die Verteilung des Silbers auf der Oberfläche kann im Fall der undotierten FeMoO_4 -Proben damit erklärt werden, dass Material das während des Erhitzens den Ampullenrand, also die Ag-Oberfläche, berührt und in geringem Maßstab mit dieser reagiert. Während des Abkühlens ist dann der Wanderungsprozess des Silbers unterbunden was in einer feinen Verteilung des Elements resultiert. Andere Formen von Ag wurden nicht gefunden, was auf Grund des Standardpotenzials aber bereits theoretisch auszuschließen ist.

Wie bereits im Kapitel bzgl. des Phasenverhältnisses vermutet könnte auch während der Synthese eine metastabile Zwischenphase wie beispielsweise FeMoO_4 -II auftreten, die andere Oberflächenpotentiale aufweist. Das würde erklären, warum bei hohen Synthesetemperaturen vermehrt α -Phase im Produkt gefunden wird. Die Untersuchungen einer möglichen *in-situ*- FeMoO_4 -Phase würden einen anderen Aufbau benötigen, der z.B. eine XRD-Beobachtung während der Synthese zulässt.

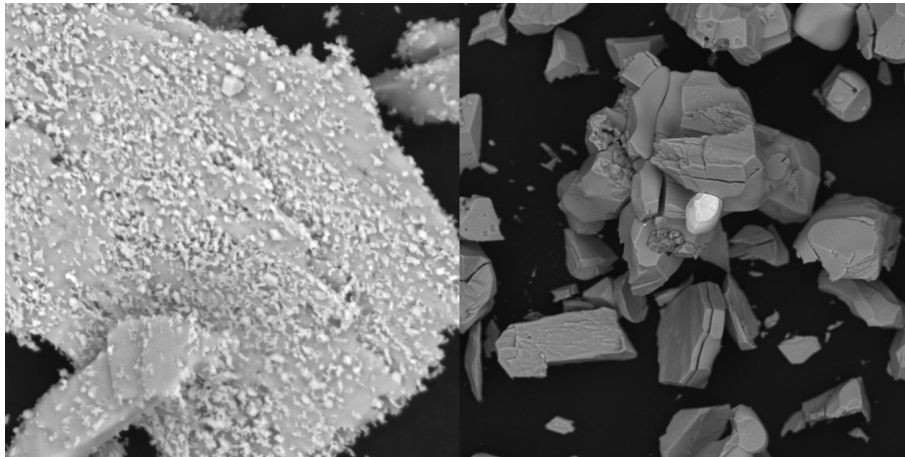


Abbildung 6.6: Links: Wird das fertige FeMoO_4 in einer Silberampulle erhitzt ($\sim 975\text{K}$) verteilt sich das elementare Ag in winzigen Kristalliten auf der gesamten Oberfläche des Produkts. Rechts: Die FeMoO_4 -Synthese ($T=1075\text{K}$) in einer Ag-Ampulle liefert reproduzierbare Ergebnisse, wobei etwas elementares Silber in größeren Kristallen vorliegt (heller Kristall).

Das Phänomen der Wanderung edler Metalle wie zum Beispiel Pt, aber auch von elementarem Silber, auf Oberflächen ist bekannt.[124][125] Dabei ist es meistens so, dass sich die Edelmetallpartikel mit fortschreitendem Einsatz akkumulieren, wie es auch während der FeMoO_4 -Synthese passiert. Dass sich die Kristallite im weitesten Sinne eigenständig und großflächig auf der Oberfläche verteilt bleiben spricht für eine besondere elektronische Beschaffenheit des darunterliegenden FeMoO_4 , die eine Migration auf der Oberfläche unterbindet.

Synthesen von $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben ($0.1 > x > 0$) die mit kleineren Heiz-/Kühlraten ($R_H = R_K = 25 \text{K h}^{-1}$) und längeren Haltezeiten (48h) durchgeführt wurden, weisen einen relativ hohen β - FeMoO_4 -Gehalt auf. Die Synthesen in Silberampullen der mit Vanadium substituierten Proben, lieferten auch einen signifikant höheren Anteil an β -Phase (selbst bei $T = 1075 \text{K}$ bis zu $\text{PA} \sim 85\%$) als es in Quarzglasampullen zu beobachten war. Auch bei diesen Proben ließ sich keine großflächige Verteilung von elementarem Ag nach der Synthese beobachten. Das im Fall der mit Vanadium substituierten Proben bereits während der Synthese höhere β -PA gefunden werden zeigt damit, dass die Reaktion zum einen an der Ag-Oberfläche anders abläuft und zum anderen, dass eine Bildung der α -Phase teilweise unterdrückt wird. Dabei wird vermutet, dass der geringe α -Anteil nur eine Folge des unterdrückten β - FeMoO_4 – FeMoO_4 -II-Übergangs ist. FeMoO_4 -II könnte demnach auch keine Umwandlung in die α -Phase vollziehen.

Auf Grund der V-Substitution und dem damit wachsenden Anteil an Polaronen verkleinert sich die Bandlücke geringfügig (siehe Abbildung 4.35). Zudem sind die Zustände auf einer breiteren Energieskala verteilt (vgl. D_{3a} und D_{4b} in den Mössbauerspektren), was andere Übergänge und Potentialdifferenzen ermöglicht. Die vorliegende, bei hohen Temperaturen vermutlich stark erhöhte, Ladungsdynamik der Polaronen, scheint dazu zu führen, dass das an der Oberfläche anhaftende Silber besser migrieren und agglomerieren kann. Deswegen können dann im SEM auch nur große Ag-Kristalle beobachtet werden.

6.1.3 Dotierungsreihe $\text{Fe}_2\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_8$

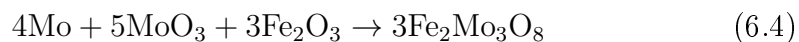
Die Untersuchungen von dotierten $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ -Verbindungen ergeben neben den strukturellen Ergebnissen auch Hinweise darauf, dass der Magnetismus beeinflusst wird. Wie groß dieser Einfluss auf den Gesamtmagnetismus ist ließe sich ebenfalls wie oben beschrieben untersuchen und so als Vergleich anführen. Möglicherweise lässt sich durch die Realisierung von höheren Dotierungsgraden eine Überstruktur aufbauen, die es ermöglicht weitere magnetische Wechselwirkungen zu etablieren, deren Stärke fein einstellbar ist.

Eine Verallgemeinerung solcher Eigenschaften würde dann zu einer größeren Nutzbarkeit verschiedenster eisenbasierter, ferrimagnetischer Stoffe führen, die günstig und umweltfreundlich sind und dabei eine breite Anwendbarkeit ermöglichen.

Deswegen sollen die Erkenntnisse aus den strukturellen Untersuchungen aufgegriffen werden. Dafür wird untersucht, ob es möglich ist eine Substitution von Vanadium auch in anderen Molybdaten durchzuführen. Diese wurden im ersten Schritt ohne Vanadateintrag synthetisiert. Im zweiten Schritt wurden dann die Synthesen angepasst und optimiert, sodass mit Vanadium substituierte Molybdate hergestellt werden konnten. Die Analysen der so hergestellten Stoffe wurden anschließend miteinander verglichen.

Das Vanadium wurde auf verschiedene Arten in die Molybdat-Vanadat-Mischungen eingebracht. Zum einen wurden die Metalle (Fe, Mo; 3:4) zusammen mit Oxiden (MoO_3 , Fe_2O_3 und V_2O_5 8:5:3) für 400h bei 1175K in Quarzglas-Ampullen erhitzt. Zum anderen wurden die Metalle (V, Mo; 2.25:1.25) mit Oxiden (MoO_3 , Fe_2O_3 ; 5:3) für 200h bei 1175K umgesetzt. Die synthetisierten Produkte wurden mittels PXRD untersucht (siehe Anhang, Tabelle 6.99). Dabei wurde $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ röntgenografisch rein hergestellt, während die Reinheit der dotierten Proben in Kapitel 5 diskutiert werden.

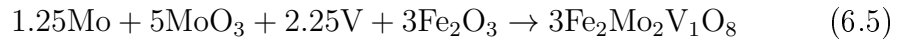
$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ($P6_3mc$), wurde in drei Schritten synthetisiert. Dafür wurde das in einer Quarzglas-Ampulle eingeschmolzene Eduktgemenge erst für 72h auf 1175K erhitzt, dann für 24h auf 1275K geheizt und vor dem Abkühlen auf Raumtemperatur erneut für 72h auf 1175K gehalten. Dabei entstand aus Mo, MoO_3 und Fe_2O_3 (Verhältnis 4:5:3) nach Reaktionsgleichung 6.4 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$.



Die nach dieser Route hergestellten Proben wiesen MoO_2 als Nebenphase auf das sich an der Ampullenwand niederschlug. Mit einer Erhöhung des Mo-Anteils (Faktor 4.25 statt 4), einer Pelletierung der Edukte und der Verwendung eines in die Ampulle eingeschmolzenen Korundtiegels lies sich über mehrere Heizzyklen (à 169h bei 1175K) der relative Anteil an erhaltenem $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ erheblich steigern (von 12% auf ~95%) Dabei wurden andere ursprünglich vorhandene und nicht identifizierbare Nebenphasen unterdrückt und es verblieben lediglich ~5% MoO_2 im schwarzen Produktpulver zurück. Die Feststellung der Phasenanteile, Reinheiten und kristallographischen Daten erfolgte dafür mittels Rietveldanalyse der PXRD-Daten.

Nach der Optimierung der Syntheseparameter (mehrere Heizzyklen mit Temperaturen von 800K bis 1300K unterschiedlicher Länge) konnte erfolgreich

Vanadium in die Struktur eingebaut werden, indem dieses als Metall direkt in die Synthese eingebracht wurde (siehe Gleichung 6.5).



Bei zu langsamem Abkühlen ($<20\text{K min}^{-1}$) erfolgte eine Zersetzung zu MoO_2 und Fe_3O_4 , sowie einer weiteren, nicht identifizierten Phase. Diese konnte nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Es wird aber vermutet, dass die bereits beschriebene kubische Fe_2MoO_4 -Phase[52] entsteht. Das lässt darauf schließen, dass es sich hierbei um eine metastabile Verbindung handelt.

Die entstandenen Proben wurden ebenfalls mittels PXRD untersucht (siehe Abbildung 6.7 oben und Tabellen der kristallographischen Auswertungen im Anhang), wobei alle Reflexe zugeordnet werden konnten. Mit Hilfe von Rietveld-Auswertungen wurden neben den Anteilen (hier in $\%_{\text{mol}}$ angegeben) auch die kristallographischen Daten der reinen Molybdat-Proben, sowie der dotierten Proben erhoben.

Es war durch Rietveld-Auswertungen der röntgenografischen Daten zwar möglich die Lageparameter der oktaedrisch koordinierten Molybdänlage[52] zu verfeinern, jedoch war es an Hand der Daten nicht möglich die Besetzung mit Vanadium der Lage zu bestimmen.

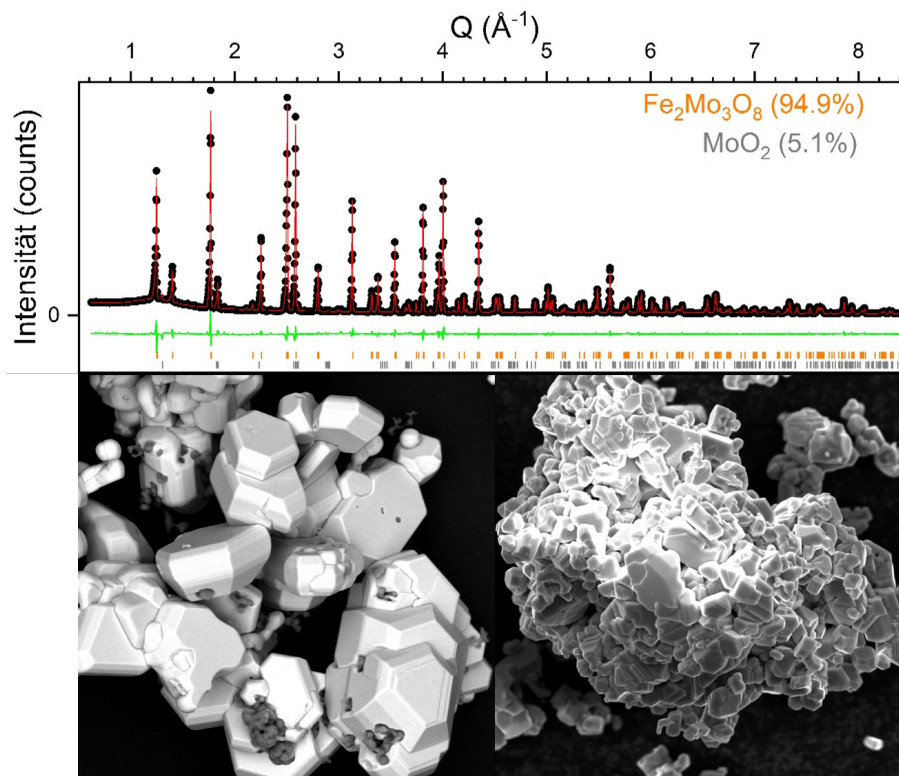


Abbildung 6.7: Oben: PXRD-Plot einer undotierten $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ -Probe mit optimierten Synthesebedingungen. Unten: Aufnahmen zweier Proben der $\text{Fe}_2\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{8+\delta}$ -Synthesen mit $x=0$ (links, $U=15\text{kV}$, $d=100\mu\text{m}$) und $x=1$ (rechts, $U=15\text{kV}$, $d=62\mu\text{m}$).

Mittels Punkt-EDX war es dagegen möglich zu detektieren welche Phasen Vanadium aufgenommen haben. So enthielten die anfänglich, bei nicht optimalen Bedingung entstehenden, Fremdphasen Fe_3O_4 und MoO_2 (herausgepickte Kristalle) kein nachweisbares Vanadium, während die $\text{Fe}_2\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{8+\delta}$ -Phase $\sim 12.4\%$ Vanadium enthielt (siehe Tabelle 6.1). Die beiden als Zwischenprodukt nach dem ersten Heizzyklus entstehenden $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Phasen enthielten laut EXD-Analyse ebenfalls $\sim 12\%$ Vanadium. Diese Phasen sind im Endprodukt nach mehreren Heizzyklen nicht mehr nachweisbar. Die Anwesenheit von Magnetit in den optimierten Syntheserouten konnte an Hand aufgenommener Mössbauerspektren ausgeschlossen werden (siehe Anhang). Die 12% liegen oberhalb der eingesetzten Menge an Vanadium (7.7%), wobei es allerdings gut möglich ist, dass der Einfluss des Sauerstoffs zu gering ist, da dessen Absorption generell niedrig ausfällt. Das kann zu einer relativen Verschiebung der Atomprozent also zu niedrigeren Sauerstoff- bzw. zu hohen Werten für andere Elemente führen.[126][127] Es ist theoretisch auch denkbar, dass die Dotierung über verschiedene Kristalle erheblich variiert,

worauf es aber bei den untersuchten Stellen wenig Hinweise im SEM gab.

Proben	V-Anteil EDX (%)
Probe 1	12.25
Probe 2	12.76
Probe 3	19.01
Probe 4	20.14
Probe 5	10.64
Probe 6	10.90
Probe 7	3.72
Probe 8	11.92
Probe 9	10.25
theoretisch	7.7
gemittelt	12.4

Tabelle 6.1: Elementaranteil an Vanadium aus Punktanalysen von $\text{Fe}_2\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{8+\delta}$ -Kristalliten. Die Werte sind aus mehreren Einzelmessungen gemittelt worden, wobei die Abweichungen jeweils $\pm 3\%$ entsprechen.

Die Dotierung mit Vanadium scheint demnach prinzipiell möglich. Wie stark der Einfluss der mit Vanadat dotierten Mo-Lagen ist, die verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert sind muss eingehender untersucht werden. Dazu liegt die Hälfte der Fe^{II} -Ionen ebenfalls verzerrt koordiniert vor (siehe Abbildung 2.4)[48] (siehe Tabellen im Anhang).

Es konnte gezeigt werden, dass eine Substitution von V auf Mo-Lagen auch in anderen Strukturen möglich zu sein scheint. Wie groß dabei die Rolle der Koordination (hier in Form eines verzerrten Oktaeders) ist, bleibt für weitere Untersuchungen ausstehend. Dabei spielen vermutlich sowohl die Koordinationszahl, als auch das Radienverhältnis der beteiligten Ionen eine Rolle.

Das Vorliegen einer verzerrten Koordination durch Sauerstoff führt offenbar zu einer Stabilisierung eines metastabilen Zustands bei Raumtemperatur, wofür sich bereits in der Literatur Hinweise ergeben.[128][129] Die Metastabilität lässt sich in $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ damit erklären, dass die Werte der thermodynamischen Funktionen sehr gering sind und somit eine spontane Verschiebung der O-Lagen bereits bei Raumtemperatur erwartet wird.[52] So beeinflusste Molybdän-Verbindungen scheinen für eine Substitution mit Vanadium geeignet zu sein, was noch an weiteren Beispielen überprüft werden sollte.

6.2 Daten der DSC-Messungen

Tabelle 6.2: DSC-Daten der bei 975K synthetisierten $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben. Die Werte der vor der Messung mit $\text{N}_{2,\text{fl}}$ gekühlten Proben sind kursiv rechts gezeigt

x in $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ (-)	T_{onset} (K)	ΔH (J/mol)	T_{onset} (K)	ΔH (J/mol)
0	NA	NA	<i>597(2)</i>	<i>-4758(13)</i>
0.05	621(3)	-502(50)	<i>606(1)</i>	<i>-4652(16)</i>
0.075	624(4)	-631(42)	<i>617(4)</i>	<i>-4942(17)</i>
0.1	640(5)	-1276(32)	<i>624(1)</i>	<i>-4907(12)</i>
0.125	646(2)	-2303(12)	<i>637(1)</i>	<i>-4841(12)</i>
0.15	644(3)	-1927(13)	<i>636(2)</i>	<i>-4609(10)</i>
0.175	647(3)	-2014(15)	<i>643(4)</i>	<i>-4073(15)</i>
0.2	639(5)	-1969(22)	<i>634(2)</i>	<i>-4147(17)</i>
0.225	643(4)	-1299(34)	<i>638(1)</i>	<i>-3574(43)</i>

Tabelle 6.3: DSC-Daten der bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben. Die Werte der vor der Messung mit $\text{N}_{2,\text{fl}}$ gekühlten Proben sind kursiv rechts gezeigt. Die Werte konnten in einer zweiten Messreihe bestätigt werden, deren Werte nur im Rahmen des Fehlers abweichen und deswegen nicht gesondert aufgetragen wurden.

x in $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ (-)	T_{onset} (K)	ΔH (J/mol)	T_{onset} (K)	ΔH (J/mol)
0	617(3)	-287(12)	<i>608(3)</i>	<i>-4415(9)</i>
0.02	627(2)	-922(14)	<i>598(3)</i>	<i>-5338(3)</i>
0.05	640(1)	-2343(9)	<i>622(1)</i>	<i>-5509(2)</i>
0.0625	635(2)	-2555(11)	<i>620(1)</i>	<i>-5416(12)</i>
0.075	627(1)	-2847(5)	<i>620(3)</i>	<i>-5001(5)</i>
0.10	645(3)	-4376(2)	<i>658(2)</i>	<i>-4351(3)</i>
0.125	649(1)	-3957(32)	<i>645(4)</i>	<i>-5078(13)</i>
0.15	639(3)	-4430(12)	<i>640(3)</i>	<i>-5161(3)</i>
0.175	641(2)	-4092(14)	<i>642(1)</i>	<i>-4549(2)</i>
0.20	659(4)	-5502(11)	<i>658(2)</i>	<i>-4445(15)</i>
0.225	634(4)	-3953(15)	<i>628(4)</i>	<i>-4948(14)</i>
0.25	639(3)	-4925(14)	<i>658(3)</i>	<i>-4363(4)</i>

Tabelle 6.4: DSC-Daten der bei 1075K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben, die nicht zuvor mit $\text{N}_{2,\text{fl}}$ gekühlt wurden.

x in $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ (-)	T_{onset} (K)	ΔH (J/mol)
0	652(1)	-546(3)
0.05	662(3)	-2758(2)
0.1	657(1)	-3011(5)
0.125	650(3)	-3015(5)
0.1625	646(1)	-3508(15)
0.2	639(4)	-2625(3)
0.25	609(3)	-1042(12)

6.3 Daten der Mössbauerspektroskopischen Untersuchungen

Tabelle 6.5: Hyperfineparameter (Lorentz-Fit) für FeVO_4 bei Raumtemperatur.

	Anteil (%)	CS (mm/s)	QS (mm/s)	w (mm/s)
Fe1	33.7(2)	0.38(1)	0.24(2)	0.131(4)
Fe2	31.9(5)	0.37(1)	0.59(2)	0.119(2)
Fe3	34.4(2)	0.31(1)	1.10(2)	0.127(4)

Tabelle 6.6: Hyperfineparameter (Lorentz-Fit, $\chi^2=0.66$) für $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ mit $x=0.1$ bei $T=1075\text{K}$.

Lagen	Anteil (%)	CS (mm/s)	QS (mm/s)
Fe1	36.0	0.937	1.652
Fe2	35.2	1.156	1.045
Fe_β	7.5	1.083	2.571
Sa	21.3	0.342	-

Tabelle 6.7: Hyperfineparameter (Lorentz-Fit, $\chi^2=0.76$) für $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ mit $x=0.2$ bei $T=1075\text{K}$.

Lagen	Anteil (%)	CS (mm/s)	QS (mm/s)
Fe1	26.6	0.911	1.770
Fe2	36.6	1.149	0.851
Fe^{III}	36.9	0.327	-

Tabelle 6.8: Hyperfineparameter (Lorentz-Fits) für $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ mit $x=0.1$ entlang der Temperaturreihe von 50-300K.

T (K)	A_{D1} (%)	CS_{D1} (mm/s)	QS_{D1} (mm/s)	A_{D2} (%)	CS_{D2} (mm/s)	QS_{D2} (mm/s)	A_{D3} (%)	CS_{D3} (mm/s)	QS_{D3} (mm/s)	A_{Sa} (%)	CS_{Sa} (mm/s)
50	44.3	1.200	1.65	44.2	1.151	2.41	11.5	0.48	0.66	0	-
75	50.6	1.185	1.63	37.1	1.148	2.35	12.3	0.51	0.62	0	-
100	57.7	1.170	1.59	30.1	1.146	2.24	12.2	0.52	0.57	0	-
125	62.4	1.165	1.57	25.5	1.144	2.13	12.1	0.50	0.49	0	-
150	64.7	1.150	1.55	22.7	1.140	2.05	12.6	0.47	0.75	0	-
175	65.0	1.135	1.53	23.1	1.137	1.97	11.9	0.51	0.81	0	-
200	68.5	1.120	1.51	18.9	1.125	1.91	12.6	0.59	0.97	0	-
225	70.0	1.105	1.50	13.3	1.100	1.95	11.7	0.78	1.01	5.0	0.35
250	81.3	1.090	1.51	0	-	-	12.6	0.77	1.25	6.1	0.37
275	82.1	1.075	1.50	0	-	-	11.7	0.75	1.21	6.2	0.36
300	80.8	1.060	1.49	0	-	-	13.3	0.76	1.10	5.9	0.37

Tabelle 6.9: Hyperfineparameter (Lorentz-Fits) für $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ mit $x=0.2$ entlang der Temperaturreihe von 50-300K.

T (K)	A_{D1} (%)	CS_{D1} (mm/s)	QS_{D1} (mm/s)	A_{D2} (%)	CS_{D2} (mm/s)	QS_{D2} (mm/s)	A_{D3} (%)	CS_{D3} (mm/s)	QS_{D3} (mm/s)	A_{Sa} (%)	CS_{Sb} (mm/s)
50	39.0	1.098	2.21	22.7	1.098	2.57	19.8	1.431	1.24	18.5	0.275
75	38.7	1.090	2.08	22.5	1.090	2.53	21.2	1.400	1.18	17.6	0.309
100	39.1	1.085	1.92	22.5	1.088	2.48	20.9	1.375	1.10	17.5	0.332
125	41.4	1.077	1.78	20.7	1.081	2.40	20.6	1.348	0.99	17.3	0.364
150	41.4	1.069	1.69	20.2	1.073	2.31	21.3	1.313	0.91	17.1	0.381
175	42.2	1.061	1.64	20.2	1.069	2.22	20.7	1.281	0.82	16.9	0.393
200	42.0	1.052	1.59	20.3	1.052	2.11	21.0	1.257	0.77	16.7	0.400
225	48.6	1.045	1.55	18.7	1.045	2.01	16.2	1.222	0.67	16.5	0.400
250	51.6	1.036	1.51	16.4	1.036	1.92	16.2	1.181	0.61	15.8	0.400
275	50.0	1.025	1.47	18.2	1.025	1.83	16.4	1.138	0.55	15.4	0.399
300	49.1	1.009	1.43	18.5	1.012	1.72	16.5	1.108	0.51	15.9	0.391

Tabelle 6.10: Mittlere Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMoO}_4$ bei Raumtemperatur.

	$\langle CS \rangle$ (mm/s)	$\langle QS \rangle$ (mm/s)	stdev($ QS $) (mm/s)	skew($ QS $)	Anteil(%)
Fe^{II}	1.05	1.51	0.45	2.92	100

Tabelle 6.11: Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMoO}_4$ bei Raumtemperatur nach Einzelbeiträgen für Fe^{II} (a,b,c) separiert.

	Anteil (%)	$\langle QS \rangle$ (mm/s)	σ_{QS} (mm/s)
Fe-a	69.9(9)	1.47(3)	0.15(1)
Fe-b	21.8(4)	1.53(3)	0.45(1)
Fe-c	8.0(2)	1.0(3)	1.9(2)

Tabelle 6.12: Mittlere Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMo}_{(0.9)}\text{V}_{(0.1)}\text{O}_4$ bei Raumtemperatur.

	$\langle CS \rangle$ (mm/s)	$\langle QS \rangle$ (mm/s)	stdev($ QS $) (mm/s)	skew($ QS $)	Anteil(%)
Fe^{II}	1.01	1.37	0.44	-0.61	92.6(5)
Fe^{III}	0.35	0	0	1.0	7.4(5)

Tabelle 6.13: Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMo}_{(0.9)}\text{V}_{(0.1)}\text{O}_4$ bei Raumtemperatur nach Einzelbeiträgen für Fe^{II} (a,b,c) separiert.

	Anteil (%)	$\langle QS \rangle$ (mm/s)	σ_{QS} (mm/s)
Fe-a	55(20)	1.45(3)	0.17(5)
Fe-b	33(20)	1.47(1)	0.51(8)
Fe-c	12(20)	0.40(2)	0.8(1)

Tabelle 6.14: Mittlere Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMo}_{(0.875)}\text{V}_{(0.125)}\text{O}_4$ bei Raumtemperatur.

	$\langle CS \rangle$ (mm/s)	$\langle QS \rangle$ (mm/s)	stdev($ QS $) (mm/s)	skew($ QS $)	Anteil(%)
Fe ^{II}	1.00	1.36	0.47	-0.39	91.9(1)
Fe ^{III}	0.36	0	0	1.0	8.1(1)

Tabelle 6.15: Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMo}_{(0.875)}\text{V}_{(0.125)}\text{O}_4$ bei Raumtemperatur nach Einzelbeiträgen für Fe^{II} (a,b,c) separiert.

	Anteil (%)	$\langle QS \rangle$ (mm/s)	σ_{QS} (mm/s)
Fe-a	50(3)	1.46(2)	0.30(2)
Fe-b	20(3)	1.46(5)	0.09(2)
Fe-c	30(3)	1.04(6)	0.82(6)

Tabelle 6.16: Mittlere Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMo}_{(0.8)}\text{V}_{(0.2)}\text{O}_4$ bei Raumtemperatur.

	$\langle CS \rangle$ (mm/s)	$\langle QS \rangle$ (mm/s)	stdev($ QS $) (mm/s)	skew($ QS $)	Anteil(%)
Fe ^{II}	0.98	1.29	0.51	-0.54	87.4(2)
Fe ^{III}	0.34	0.06	0.05	1.0	12.6(2)

Tabelle 6.17: Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMo}_{(0.8)}\text{V}_{(0.2)}\text{O}_4$ bei Raumtemperatur nach Einzelbeiträgen für Fe^{II} (a,b,c) separiert.

	Anteil (%)	$\langle QS \rangle$ (mm/s)	σ_{QS} (mm/s)
Fe-a	72(4)	1.42(2)	0.40(2)
Fe-b	14(2)	1.49(1)	0.10(4)
Fe-c	14(2)	0.36(4)	0.26(5)

Tabelle 6.18: Mittlere Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMo}_{(0.75)}\text{V}_{(0.25)}\text{O}_4$ bei Raumtemperatur.

	$\langle CS \rangle$ (mm/s)	$\langle QS \rangle$ (mm/s)	stdev($ QS $) (mm/s)	skew($ QS $)	Anteil(%)
Fe ^{II}	0.96	1.22	0.53	-0.44	82.79(7)
Fe ^{III}	0.32	0.10	0.07	1.0	17.21(7)

Tabelle 6.19: Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMo}_{(0.75)}\text{V}_{(0.25)}\text{O}_4$ bei Raumtemperatur nach Einzelbeiträgen für Fe^{II} (a,b,c) separiert.

	Anteil (%)	$\langle QS \rangle$ (mm/s)	σ_{QS} (mm/s)
Fe-a	74(7)	1.43(1)	0.36(2)
Fe-b	4(1)	1.54(1)	0.04(5)
Fe-c	22(1)	0.40(1)	0.29(1)

Tabelle 6.20: Mössbauerparameter des Spektrums einer x=0.11-Probe, das bei 3K gemessen und anschließen angefitet ($\chi^2 \sim 0.85$) wurde.

Lagen	Anteil (%)	CS (mm/s)	H_{hf} (kOe)	$\frac{e^2qQ}{2}$ (mm/s)	η (-)	w (mm/s)	Λ (counts·mm/s)	Φ_{Hq} (°)	Θ_{Hq} (°)
Fe ^{III}	11.40(3)	0.594(2)	513.4(1)	0*	0*	0.276(1)	75036	0*	0*
Fe1(1)	11.40(2)	0.241(6)	399.7(8)	0.83(2)	0*	0.90*	75041	0*	0*
Fe1(2)	24.30(4)	1.246(3)	201.8(3)	0.21(1)	0*	0.90*	159890	0*	0*
Fe2(1)	27.86(6)	1.318(1)	59.1(1)	-1.18(3)	0.674(8)	0.445(4)	183311	0*	132.0(2)
Fe2(2)	25.04(2)	1.130(3)	93.9(2)	-1.05(2)	0.460(9)	0.842(5)	164773	0*	90*

Tabelle 6.21: Mössbauerparameter des Spektrums einer x=0.20-Probe, das bei 3K gemessen und anschließen angefitet ($\chi^2 \sim 1.41$) wurde.

Lagen	Anteil (%)	CS (mm/s)	H_{hf} (kOe)	$\frac{e^2qQ}{2}$ (mm/s)	η (-)	w (mm/s)	Λ (counts·mm/s)	Φ_{Hq} (°)	Θ_{Hq} (°)
Fe ^{III}	17.95(14)	0.578(1)	515.4(2)	0.418(38)	0*	0.266(3)	352500	0*	50*
Fe1(1)	26.02(22)	0.206(3)	387.8(18)	-3.331(76)	0*	1.217(1)	511000	0*	109.31(1)*
Fe1(2)	17.55(16)	1.598(12)	164.4(10)	-3.699(22)	0.798(19)	0.554(12)	344700	0*	117.19(69)
Fe2(1)	13.05(15)	1.696(1)	119.7(12)	-3.470(29)	0.553(1)	0.545(17)	256200	0*	52.97(2)
Fe2(2)	25.43(13)	1.084(11)	64.4(8)	-1.416(14)	0.538(1)	0.730(1)	499500	0*	51.3(1)

6.4 Verwendete Fitparameter und Modelle der Leitfähigkeit

Die nach dem Arrhenius-Modell gefitteten Kurven besitzen folgende Parameter:

$$A=369(15), E_A=2.123(2)\cdot 10^{-20}\text{C}=0.15\text{eV}$$

$$\text{Arrhenius-Modell: } \sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$$

Für die Anpassungen nach dem abgewandelten Mott-Modell wurde nur die Frequenz (ν_e) parametrisiert. α und c wurden auf 0.25Å bzw. der jeweiligen nominellen Konzentration an Fe^{III} -Ionen ($c=x=0, 0.1, 0.2$) festgehalten. Die Frequenzen wurden zusätzlich für $T < 225\text{K}$ und $T > 225\text{K}$ angepasst:

$$\nu_e(x=0, T < 225\text{K}) = 4.0(20) \cdot 10^{11}\text{Hz}; \nu_e(x=0, T > 225\text{K}) = 4.1(8) \cdot 10^{11}\text{Hz}$$

$$\nu_e(x=0.1, T < 225\text{K}) = 2.7(8) \cdot 10^{11}\text{Hz}; \nu_e(x=0.1, T > 225\text{K}) = 3.3(3) \cdot 10^{11}\text{Hz}$$

$$\nu_e(x=0.2, T < 225\text{K}) = 2.6(3) \cdot 10^{11}\text{Hz}; \nu_e(x=0.2, T > 225\text{K}) = 3.4(4) \cdot 10^{11}\text{Hz}$$

$$\text{angepasstes Mott-Modell: } \sigma_{T > 100\text{K}} = \frac{c(1-c)(e^2 \nu_e)}{R k_B T} \exp(-2\alpha R) \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$$

6.5 Daten der Rietveldverfeinerungen

Tabelle 6.22: Kristallographische Daten der PXRD-Flächenträgermessung von MgMoO_4 bei Raumtemperatur (Raumgruppe $C2/m$, $Z=8$).

Parameter	MgMoO_4
R_{wp}	7.24
R_{Bragg}	5.32
a (Å)	10.2712(1)
b (Å)	9.2853(1)
c (Å)	7.0228(1)
α (°)	90
β (°)	106.8947(1)
γ (°)	90
V (Å ³)	640.863(1)
Phasenanteil (%)	100

Tabelle 6.23: Die verfeinerten Atomlagen von MgMoO_4 der PXRD-Flächenträgermessung bei Raumtemperatur (Raumgruppe $C2/m$, $Z=8$).

Atom	Wyck.	x	y	z	B_{eq}
Mg(1)	$4i$	0.19617(6)	0	0.35423(9)	0.06(1)
Mg(2)	$4h$	0	0.82666(7)	0	0.61(1)
Mo1	$4i$	-0.27221(2)	0	0.09489(3)	0.56(1)
Mo2	$4g$	0	0.25137(2)	1/2	0.59(1)
O1	$8j$	0.54340(8)	0.64849(9)	0.29941(1)	0.26(1)
O2	$8j$	-0.86493(8)	0.65178(8)	0.03242(1)	0.75(1)
O3	$8j$	-0.85774(10)	0.35813(9)	0.61601(1)	1.24(1)
O4	$4i$	0.63489(10)	1/2	0.04148(2)	0.14(1)
O5	$4i$	0.19568(20)	0	0.63661(2)	0.60(1)

Tabelle 6.24: Kristallographische Daten der FeVO₄-PXRD-Flächenträgermessung bei Raumtemperatur (Raumgruppe $P\bar{1}$).

Parameter	FeVO ₄
R_{wp}	6.51
R_{Bragg}	3.03
a (Å)	6.721(1)
b (Å)	8.065(2)
c (Å)	9.360(2)
α (°)	96.685(1)
β (°)	106.624(2)
γ (°)	101.526(2)
V (Å ³)	468.14(1)
Phasenanteil (%)	100

Tabelle 6.25: Die verfeinerten Atomlagen der FeVO₄-PXRD-Flächenträgermessung bei Raumtemperatur (Raumgruppe $P\bar{1}$).

Atom	Wyck.	x	y	z	B _{eq}
Fe1	$2i$	0.75364(6)	0.69530(4)	0.40892(4)	0.4(4)
Fe2	$2i$	0.46654(5)	0.88985(4)	0.21091(4)	0.4(4)
Fe3	$2i$	0.9661(6)	0.30541(4)	0.01163(4)	0.4(4)
V(1)	$2i$	0.00672(6)	0.99848(5)	0.25773(4)	0.5(4)
V(2)	$2i$	0.20137(6)	0.60230(5)	0.34399(4)	0.5(4)
V(3)	$2i$	0.52094(6)	0.29876(5)	0.12770(4)	0.5(4)
O1	$2i$	0.6451(5)	0.4844(8)	0.2514(7)	0.5(4)
O2	$2i$	0.2548(5)	0.4375(8)	0.4260(7)	0.5(4)
O3	$2i$	0.0526(5)	0.6990(8)	0.4280(7)	0.5(4)
O4	$2i$	0.1586(5)	0.0954(8)	0.4291(7)	0.5(1)
O5	$2i$	0.4530(9)	0.7388(8)	0.3611(7)	0.5(1)
O6	$2i$	0.7611(9)	0.8670(7)	0.2649(7)	0.5(1)
O7	$2i$	0.5273(6)	0.1277(8)	0.2197(8)	0.5(1)
O8	$2i$	0.1514(7)	0.8720(8)	0.1772(7)	0.5(1)
O9	$2i$	0.3569(9)	0.7308(8)	0.0193(7)	0.8(2)
O10	$2i$	0.2641(5)	0.2960(9)	0.0385(7)	0.8(2)
O11	$2i$	0.9495(6)	0.1452(4)	0.1524(8)	0.8(2)
O12	$2i$	0.0537(9)	0.5273(7)	0.1472(6)	0.8(2)

Tabelle 6.26: Kristallographische Daten des bei 975K synthetisierten AgVO_3 (Raumgruppe $C2/m$).

Parameter	$\beta\text{-AgVO}_3$
R_{wp}	15.29
R_{Bragg}	8.72
a (Å)	18.1189(2)
b (Å)	3.58251(3)
c (Å)	8.04004(5)
β (°)	104.4417(4)
V (Å ³)	505.397(2)
Phasenanteil (%)	100

Tabelle 6.27: Verwendete Atomlagen und thermische Auslenkungsparameter von $\beta\text{-AgVO}_3$.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ag1	0	0	1/2	0.40(1)
Ag2	0.5505(7)	0	0.8658(2)	0.40(1)
Ag3	0.2592(2)	0	0.9684(9)	0.50(1)
V(1)	0.1248(4)	0	0.2279(2)	0.50(1)
V(2)	0.3221(6)	0	0.4403(9)	0.50(1)
O1	0.0380(5)	0	0.2506(3)	0.80(1)
O2	0.1319(9)	0	0.0261(5)	0.80(1)
O3	0.2700(2)	0	0.2475(4)	0.80(1)
O4	0.4103(3)	0	0.3886(3)	0.80(1)
O5	0.3380(1)	0	0.7092(6)	0.80(1)
O6	0.1946(8)	0	0.4727(9)	0.80(1)

Tabelle 6.28: Kristallographische Daten des bei 975K synthetisierten FeMoO_4 (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	10.50	10.50
R_{Bragg}	5.07	5.12
a (Å)	9.8186(1)	10.3058(2)
b (Å)	8.9594(1)	9.4053(2)
c (Å)	7.6682(1)	7.0803(1)
β (°)	114.041(9)	106.258(2)
V (Å ³)	616.055(2)	658.85(3)
Phasenanteil (%)	4.93	95.07

Tabelle 6.29: Verwendete Atomlagen und thermische Auslenkungsparameter von α -FeMoO₄.

Atom	Wyck.	Symm.	x	y	z	B _{eq}
Fe1	4 <i>i</i>	<i>m</i>	0.3059(3)	0	0.1549(4)	0.40(1)
Fe2	4 <i>h</i>	2	0	0.3041(3)	1/2	0.40(1)
Mo1	4 <i>i</i>	<i>m</i>	0.2857(2)	0	0.6379(2)	0.36(1)
Mo2	4 <i>g</i>	2	0	0.2870(2)	0	0.36(1)
O1	8 <i>j</i>	1	0.510(1)	0.1558(9)	0.244(1)	0.47(1)
O2	8 <i>j</i>	1	0.1485(9)	0.1638(9)	0.069(1)	0.47(1)
O3	8 <i>j</i>	1	0.1675(9)	0.1567(9)	0.585(1)	0.47(1)
O4	4 <i>i</i>	<i>m</i>	0.350(1)	0	0.443(1)	0.47(1)
O5	4 <i>i</i>	<i>m</i>	0.354(1)	0	0.911(1)	0.47(1)

Tabelle 6.30: Verwendete Atomlagen und thermische Auslenkungsparameter von β -FeMoO₄.

Atom	Wyck.	Symm.	x	y	z	B _{eq}
Fe1	4 <i>i</i>	<i>m</i>	0.7979(2)	0	0.1420(3)	0.76(6)
Fe2	4 <i>h</i>	2	0	0.1806(2)	1/2	0.76(6)
Mo1	4 <i>i</i>	<i>m</i>	0.2690(2)	0	0.4007(2)	0.46(4)
Mo2	4 <i>g</i>	2	0	0.2517(2)	0	0.46(4)
O1	8 <i>j</i>	1	0.4584(7)	0.3457(7)	0.196(1)	0.52(1)
O2	8 <i>j</i>	1	0.1402(7)	0.3571(7)	0.1063(9)	0.52(1)
O3	8 <i>j</i>	1	0.3610(8)	0.1512(7)	0.456(1)	0.52(1)
O4	4 <i>i</i>	<i>m</i>	0.360(1)	1/2	0.457(1)	0.52(1)
O5	4 <i>i</i>	<i>m</i>	0.201(1)	0	0.141(1)	0.52(1)

Tabelle 6.31: Kristallographische Daten des bei 1020K synthetisierten FeMoO₄ (Raumgruppe *C2/m* (Nr.12) Z=8).

Parameter	α -FeMoO ₄	β -FeMoO ₄
R _{wp}	7.08	7.08
R _{Bragg}	3.20	4.36
a (Å)	9.8251(7)	10.30761(2)
b (Å)	8.9643(7)	9.40723(2)
c (Å)	7.6713(4)	7.08229(1)
β (°)	114.043(5)	106.2610(1)
V (Å ³)	617.03(7)	659.270(2)
Phasenanteil (%)	20.08	79.92

Tabelle 6.32: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten FeMoO_4 (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$). Die Daten der als Presslinge hergestellten Proben ($*i$) wurden in dieser Arbeit nicht verwendet. Sowohl die kristallographischen Daten als auch die Lageparameter sind dabei, im Gegensatz zum Phasenverhältnis, unverändert geblieben. Die Presslinge wurden bei einem Äquivalent von 50kN für verschiedene Zeiten ($t^1 \simeq 5\text{min}$, $t^2 \simeq 15\text{min}$, $t^3 \simeq 30\text{min}$) gepresst.

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	7.53	7.53
R_{Bragg}	3.76	4.46
a (Å)	9.8201(8)	10.303(1)
b (Å)	8.9609(7)	9.403(1)
c (Å)	7.6679(4)	7.0799(1)
β (°)	114.048(6)	106.26(1)
V (Å ³)	616.20(8)	658.50(1)
Phasenanteil (%)	18.69	81.31
Phasenanteil* ¹ (%)	24.31	75.69
Phasenanteil* ² (%)	25.11	74.89
Phasenanteil* ³ (%)	27.98	72.02

Tabelle 6.33: Kristallographische Daten des bei 1120K synthetisierten FeMoO_4 (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	6.78	6.78
R_{Bragg}	3.33	5.24
a (Å)	9.8181(4)	10.30064(2)
b (Å)	8.9580(4)	9.40261(1)
c (Å)	7.6675(2)	7.07863(9)
β (°)	114.041(9)	106.2760(1)
V (Å ³)	615.85(4)	658.110(2)
Phasenanteil (%)	34.24	65.76

Tabelle 6.34: Kristallographische Daten des bei 1145K synthetisierten FeMoO_4 (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	6.81	6.81
R_{Bragg}	3.83	4.29
a (Å)	9.81924(6)	10.30249(9)
b (Å)	8.96039(8)	9.40112(1)
c (Å)	7.66679(3)	7.07854(8)
β (°)	114.0410(9)	106.26(5)
V (Å ³)	616.042(6)	658,15(6)
Phasenanteil (%)	33.22	66.78

Tabelle 6.35: Kristallographische Daten des bei 1175K synthetisierten FeMoO_4 (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	9.66	9.66
R_{Bragg}	4.73	7.02
a (Å)	9.8228(5)	10.3058(2)
b (Å)	8.9653(4)	9.40458(2)
c (Å)	7.6711(2)	7.08206(1)
β (°)	114.041(3)	106.2530(1)
V (Å ³)	616.95(5)	658.97(2)
Phasenanteil (%)	41.87	58.13

Tabelle 6.36: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.98)}\text{V}_{(0.02)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	6.33	6.33
R_{Bragg}	3.49	3.74
a (Å)	9.8067(4)	10.2934(2)
b (Å)	8.9485(3)	9.3923(2)
c (Å)	7.6628(2)	7.07480(8)
β (°)	114.000(3)	106.288(1)
V (Å ³)	614.32(4)	656.53(2)
Phasenanteil (%)	41.78	58.22

Tabelle 6.37: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.95)}\text{V}_{(0.05)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	5.86	5.86
R_{Bragg}	3.46	3.92
a (Å)	9.7904(2)	10.2773(4)
b (Å)	8.9317(2)	9.3742(3)
c (Å)	7.6564(1)	7.0673(2)
β (°)	113.934(2)	106.373(3)
V (Å ³)	611.94(2)	653.26(4)
Phasenanteil (%)	69.62	30.38

Tabelle 6.38: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.9375)}\text{V}_{(0.0625)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	4.46	4.46
R_{Bragg}	3.46	2.67
a (Å)	9.779(1)	10.2661(3)
b (Å)	8.920(3)	9.3626(5)
c (Å)	7.647(2)	7.0597(3)
β (°)	113.905(4)	106.382(3)
V (Å ³)	609.84(1)	651.02(4)
Phasenanteil (%)	69.48	30.52

Tabelle 6.39: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.925)}\text{V}_{(0.075)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	5.53	5.53
R_{Bragg}	3.46	2.12
a (Å)	9.770(1)	10.2648(3)
b (Å)	8.912(3)	9.3628(1)
c (Å)	7.643(2)	7.05899(1)
β (°)	113.859(3)	106.416(7)
V (Å ³)	608.64(1)	650.76(4)
Phasenanteil (%)	62.76	37.24

Tabelle 6.40: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.9)}\text{V}_{(0.1)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	4.78	4.78
R_{Bragg}	1.92	2.79
a (Å)	9.7646(1)	10.254(2)
b (Å)	8.9076(3)	9.352(4)
c (Å)	7.6430(3)	7.056(2)
β (°)	113.840(7)	106.499(4)
V (Å ³)	608.06(4)	648.8(5)
Phasenanteil (%)	82.43	17.57

Tabelle 6.41: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.89)}\text{V}_{(0.11)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	3.34	3.34
R_{Bragg}	1.63	1.46
a (Å)	9.7635(4)	10.254(1)
b (Å)	8.9047(3)	9.346(1)
c (Å)	7.6444(2)	7.0575(6)
β (°)	113.823(2)	106.556(8)
V (Å ³)	607.99(4)	648.3(1)
Phasenanteil (%)	81.53	18.47

Tabelle 6.42: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.875)}\text{V}_{(0.125)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	4.96	4.96
R_{Bragg}	3.28	3.54
a (Å)	9.7490(2)	10.239(2)
b (Å)	8.8930(2)	9.332(2)
c (Å)	7.6343(1)	7.0484(8)
β (°)	113.778(1)	106.60(1)
V (Å ³)	605.700(2)	645.4(2)
Phasenanteil (%)	94.04	5.96

Tabelle 6.43: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.85)}\text{V}_{(0.15)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	6.22	6.22
R_{Bragg}	2.83	3.08
a (Å)	9.7397(3)	10.231(3)
b (Å)	8.8828(3)	9.327(4)
c (Å)	7.6295(6)	7.0463(4)
β (°)	113.727(4)	106.66(3)
V (Å ³)	604.282(1)	644.2(1)
Phasenanteil (%)	94.04	6.51

Tabelle 6.44: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.825)}\text{V}_{(0.175)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	5.60	5.60
R_{Bragg}	2.71	3.52
a (Å)	9.7331(1)	10.228(4)
b (Å)	8.8754(5)	9.312(3)
c (Å)	7.6261(1)	7.0451(4)
β (°)	113.698(2)	106.66(4)
V (Å ³)	604.282(1)	642.9(5)
Phasenanteil (%)	91.27(1)	8.73(10)

Tabelle 6.45: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.80)}\text{V}_{(0.20)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	8.35	8.35
R_{Bragg}	4.69	5.05
a (Å)	9.7197(3)	10.209(7)
b (Å)	8.8636(2)	9.292(7)
c (Å)	7.6185(1)	7.032(2)
β (°)	113.659(1)	106.74(4)
V (Å ³)	601.20(2)	638.8(7)
Phasenanteil (%)	97.61	2.39

Tabelle 6.46: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.775)}\text{V}_{(0.225)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	6.92	6.92
R_{Bragg}	3.66	4.11
a (Å)	9.7091(1)	10.251(3)
b (Å)	8.8532(2)	8.950(5)
c (Å)	7.6100(2)	7.018(4)
β (°)	113.607(3)	106.40(2)
V (Å ³)	599.39(1)	613.9(40)
Phasenanteil (%)	97.08	2.91

Tabelle 6.47: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.75)}\text{V}_{(0.25)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	7.23	7.23
R_{Bragg}	5.50	5.65
a (Å)	9.6984(2)	10.204(1)
b (Å)	8.8427(2)	9.17(1)
c (Å)	7.6081(1)	6.933(7)
β (°)	113.582(1)	105.7(1)
V (Å ³)	598.01(2)	624.9(1)
Phasenanteil (%)	99.44	0.56

Tabelle 6.48: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.725)}\text{V}_{(0.275)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$
R_{wp}	5.67	5.67
R_{Bragg}	2.34	3.73
a (Å)	9.6837(3)	10.228(3)
b (Å)	8.8300(1)	9.097(1)
c (Å)	7.5982(5)	6.950(6)
β (°)	113.547(1)	105.57(3)
V (Å ³)	595.60(1)	622.99(3)
Phasenanteil (%)	98.71	1.29

Tabelle 6.49: Besetzungsfaktoren der Molybdänlagen für α -FeMo $_{1-x}$ V $_x$ O $_4$. der bei 1075K synthetisierten Proben.

x in α -FeMo $_{1-x}$ V $_x$ O $_4$	V auf Mo1	V auf Mo2
0	0	0
0.02	0.083	0.021
0.05	0.115	0.035
0.0625	0.143	0.031
0.075	0.177	0.065
0.10	0.183	0.067
0.11	0.183	0.067
0.125	0.210	0.099
0.15	0.220	0.095
0.175	0.252	0.119
0.20	0.271	0.124
0.225	0.308	0.155
0.25	0.338	0.175
0.275	0.600	0.406

Tabelle 6.50: Besetzungsfaktoren der Molybdänlagen für α -FeMo $_{1-x}$ V $_x$ O $_4$. der bei 975K synthetisierten Proben.

x in α -FeMo $_{1-x}$ V $_x$ O $_4$	V auf Mo1	V auf Mo2
0	0	0
0.05	0.261	0.154
0.075	0.281	0.162
0.10	0.282	0.176
0.125	0.316	0.195
0.15	0.360	0.184
0.175	0.390	0.189

Tabelle 6.51: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo₍₁₎V₍₀₎O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30055	0	0.13834	0.53	0	0.17972	1/2	0.49
Fe2	0	0.31576	1/2	0.53	0.	0	0.13841	0.49
Mo1	0.29026	0	0.64975	0.57	0	0.25717	0	0.57
Mo2	0	0.28189	0	0.57	0.	0	0.39758	0.57
O1	0.49161	0.16722	0.21625	0.20	0.	1/2	0.42364	0.50
O2	0.11830	0.15582	0.07510	0.20	0.	0	0.14168	0.50
O3	0.16537	0.16748	0.56968	0.20	0.	0.34621	0.14646	0.50
O4	0.31483	0	0.40094	0.20	0.	0.14886	0.44311	0.50
O5	0.39989	0	0.95801	0.20	0.	0.34261	0.20332	0.50

Tabelle 6.52: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.98)V_(0.02)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30809	0	0.15160	0.30	0	0.18189	1/2	0.29
Fe2	0	0.30368	1/2	0.30	0.79839	0	0.14297	0.29
Mo1	0.28410	0	0.63809	0.41	0	0.25104	0	0.29
Mo2	0	0.28865	0	0.41	0.26915	0	0.40106	0.29
O1	0.52239	0.15029	0.25401	0.30	0.36753	1/2	0.46438	0.26
O2	0.15278	0.16385	0.08332	0.30	0.18681	0	0.13270	0.26
O3	0.17126	0.15180	0.57898	0.30	0.13434	0.35706	0.10676	0.26
O4	0.33253	0	0.42175	0.30	0.37015	0.15068	0.47324	0.26
O5	0.35539	0	0.92090	0.30	0.46476	0.35062	0.19735	0.26

Tabelle 6.53: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.95)V_(0.05)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30785	0	0.15455	0.52	0	0.18073	1/2	0.21
Fe2	0	0.30335	1/2	0.52	0.79862	0	0.14363	0.21
Mo1	0.28404	0	0.63908	0.48	0	0.25115	0	0.29
Mo2	0	0.28839	0	0.48	0.26840	0	0.40027	0.29
O1	0.51813	0.15542	0.25679	0.20	0.36616	1/2	0.45775	0.21
O2	0.14614	0.16857	0.07781	0.20	0.18060	0	0.11782	0.21
O3	0.16590	0.15409	0.58571	0.20	0.13219	0.35320	0.10982	0.21
O4	0.34602	0	0.43717	0.20	0.37608	0.14538	0.46456	0.21
O5	0.35692	0	0.90923	0.20	0.47285	0.35048	0.21230	0.21

Tabelle 6.54: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.9375)V_(0.0625)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30588	0	0.15374	0.30	0	0.18020	1/2	0.53
Fe2	0	0.30860	1/2	0.30	0.79896	0	0.14175	0.53
Mo1	0.28326	0	0.63890	0.36	0	0.25258	0	0.37
Mo2	0	0.28579	0	0.36	0.26747	0	0.39980	0.37
O1	0.51499	0.15256	0.25555	0.20	0.35717	1/2	0.45428	0.21
O2	0.14773	0.16348	0.07808	0.20	0.18740	0	0.12965	0.21
O3	0.16924	0.15420	0.58687	0.20	0.12441	0.35111	0.10907	0.21
O4	0.34384	0	0.44177	0.20	0.36634	0.14100	0.43935	0.21
O5	0.35266	0	0.44177	0.20	0.47615	0.34563	0.20747	0.21

Tabelle 6.55: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.925)V_(0.075)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30603	0	0.15480	0.70	0	0.18121	1/2	0.30
Fe2	0	0.30470	1/2	0.70	0.79847	0	0.13994	0.30
Mo1	0.28464	0	0.63918	0.49	0	0.24944	0	0.78
Mo2	0	0.28688	0	0.49	0.26619	0	0.39862	0.78
O1	0.50625	0.15838	0.24337	0.20	0.35862	1/2	0.46118	0.79
O2	0.14823	0.17008	0.08265	0.20	0.19174	0	0.12859	0.79
O3	0.16095	0.15722	0.57318	0.20	0.13711	0.36336	0.11100	0.79
O4	0.35591	0	0.44234	0.20	0.37054	0.14550	0.46495	0.79
O5	0.35353	0	0.90906	0.20	0.46600	0.34493	0.20129	0.79

Tabelle 6.56: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.9)V_(0.1)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30736	0	0.15619	0.23	0	0.18038	1/2	0.22
Fe2	0	0.30505	1/2	0.23	0.79262	0	0.13309	0.22
Mo1	0.28345	0	0.63776	0.25	0	0.25194	0	0.35
Mo2	0	0.28604	0	0.25	0.26608	0	0.40235	0.35
O1	0.50182	0.15870	0.24000	0.15	0.36549	1/2	0.44630	0.21
O2	0.15465	0.16491	0.07968	0.15	0.18346	0	0.15154	0.21
O3	0.16970	0.15631	0.57531	0.15	0.13869	0.36341	0.10970	0.21
O4	0.34480	0	0.44307	0.15	0.37090	0.15098	0.42435	0.21
O5	0.35182	0	0.90801	0.15	0.46959	0.34722	0.22205	0.21

Tabelle 6.57: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.89)V_(0.11)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30790	0	0.15626	0.55	0	0.16409	1/2	0.21
Fe2	0	0.30355	1/2	0.55	0.79243	0	0.13621	0.21
Mo1	0.28383	0	0.63818	0.66	0	0.25893	0	0.22
Mo2	0	0.28818	0	0.66	0.26126	0	0.40820	0.22
O1	0.51453	0.15388	0.25550	0.20	0.37505	1/2	0.43202	0.21
O2	0.15485	0.16537	0.08048	0.20	0.16847	0	0.09374	0.21
O3	0.16803	0.15150	0.58423	0.20	0.09656	0.36842	0.07930	0.21
O4	0.34271	0	0.42914	0.20	0.37746	0.16596	0.43146	0.21
O5	0.34759	0	0.91237	0.20	0.48764	0.35529	0.23280	0.21

Tabelle 6.58: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.875)V_(0.125)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30602	0	0.15484	0.69	0	0.16611	1/2	0.98
Fe2	0	0.39653	1/2	0.69	0.79196	0	0.16272	0.98
Mo1	0.28343	0	0.63907	0.38	0	0.29822	0	0.98
Mo2	0	0.28665	0	0.38	0.28819	0	0.44937	0.98
O1	0.51278	0.15382	0.25679	0.30	0.38452	1/2	0.46786	0.63
O2	0.14780	0.16786	0.07608	0.30	0.15368	0	0.12522	0.63
O3	0.16409	0.14953	0.58141	0.30	0.12957	0.33656	0.22770	0.63
O4	0.34101	0	0.44199	0.30	0.50008	0.15846	0.49608	0.63
O5	0.35130	0	0.90146	0.30	0.46375	0.36499	0.17148	0.63

Tabelle 6.59: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.85)V_(0.15)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30702	0	0.15558	0.70	0	0.17416	1/2	1.00
Fe2	0	0.30556	1/2	0.70	0.79504	0	0.14734	1.00
Mo1	0.28345	0	0.63900	0.45	0	0.25121	0	1.00
Mo2	0	0.28688	0	0.45	0.25742	0	0.39881	1.00
O1	0.51338	0.15387	0.24998	0.53	0.39601	1/2	0.43797	0.94
O2	0.14748	0.16948	0.07864	0.53	0.19908	0	0.13819	0.94
O3	0.16722	0.14887	0.58350	0.53	0.10276	0.38743	0.09659	0.94
O4	0.34621	0	0.43495	0.53	0.39772	0.15190	0.44360	0.94
O5	0.34916	0	0.90619	0.53	0.49031	0.35254	0.20795	0.94

Tabelle 6.60: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.825)V_(0.175)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30735	0	0.15548	0.69	0	0.16776	1/2	0.21
Fe2	0	0.30695	1/2	0.69	0.78855	0	0.14274	0.21
Mo1	0.28372	0	0.63885	0.69	0	0.26523	0	0.89
Mo2	0	0.28661	0	0.69	0.26681	0	0.40303	0.89
O1	0.50775	0.15615	0.24808	0.10	0.33061	1/2	0.37585	0.21
O2	0.14862	0.16263	0.07865	0.10	0.19766	0	0.12847	0.21
O3	0.16274	0.15910	0.58005	0.10	0.16923	0.37228	0.13510	0.21
O4	0.34798	0	0.42945	0.10	0.31498	0.14842	0.38085	0.21
O5	0.34845	0	0.91677	0.10	0.47397	0.35542	0.21365	0.21

Tabelle 6.61: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.8)V_(0.2)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30720	0	0.15569	0.70	0	0.18768	1/2	0.70
Fe2	0	0.30549	1/2	0.70	0.79973	0	0.14377	0.70
Mo1	0.28372	0	0.63781	0.30	0	0.25228	0	0.30
Mo2	0	0.28479	0	0.30	0.26751	0	0.40164	0.30
O1	0.51894	0.14773	0.25579	1.23	0.35900	1/2	0.46400	0.4
O2	0.14598	0.15481	0.06895	1.23	0.20300	0	0.15300	0.4
O3	0.16323	0.15033	0.58251	1.23	0.13700	0.35500	0.10800	0.4
O4	0.35425	0	0.43146	1.23	0.36400	0.15000	0.47000	0.4
O5	0.35666	0	0.92529	1.23	0.45800	0.34500	0.19000	0.4

Tabelle 6.62: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.775)V_(0.225)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30662	0	0.15453	1.07	0	0.20903	1/2	0.70
Fe2	0	0.30549	1/2	1.07	0.88574	0	0.02937	0.70
Mo1	0.28457	0	0.64175	0.15	0	0.39952	0	0.30
Mo2	0	0.28642	0	0.15	0.30296	0	0.44207	0.30
O1	0.51653	0.15160	0.25834	0.20	0.49697	1/2	0.44922	0.30
O2	0.14681	0.17294	0.07233	0.20	0.17563	0	0.10845	0.30
O3	0.17397	0.14190	0.58628	0.20	0.09282	0.48280	0.17040	0.30
O4	0.33062	0	0.43208	0.20	0.50878	0.26631	0.03251	0.30
O5	0.35481	0	0.90878	0.20	0.82442	0.18127	0.31514	0.30

Tabelle 6.63: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.75)V_(0.25)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30658	0	0.15381	0.62	0	0.06121	1/2	0.70
Fe2	0	0.30559	1/2	0.62	0.93809	0	0.13393	0.70
Mo1	0.28467	0	0.64128	0.48	0	0.37493	0	0.30
Mo2	0	0.28646	0	0.48	0.32996	0	0.46508	0.30
O1	0.52193	0.15297	0.25789	0.72	0.44233	1/2	0.34785	0.30
O2	0.14614	0.17370	0.07230	0.72	0.18598	0	0.04526	0.30
O3	0.17259	0.14291	0.58622	0.72	0.07060	0.42457	0.16183	0.30
O4	0.33250	0	0.43212	0.72	0.46320	0.32519	0.20943	0.30
O5	0.35389	0	0.91247	0.72	0.72449	0.28616	0.26154	0.30

Tabelle 6.64: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.725)V_(0.275)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30498	0	0.15310	1.00	0	0.06121	1/2	0.70
Fe2	0	0.30512	1/2	1.00	0.93809	0	0.13393	0.70
Mo1	0.28424	0	0.64140	0.22	0	0.37493	0	0.69
Mo2	0	0.28611	0	0.22	0.32996	0	0.46508	0.69
O1	0.52064	0.15203	0.25549	0.43	0.44233	1/2	0.34785	0.21
O2	0.14823	0.17557	0.06968	0.43	0.18598	0	0.04526	0.21
O3	0.16819	0.14393	0.58196	0.43	0.07060	0.42457	0.16183	0.21
O4	0.33634	0	0.43505	0.43	0.46320	0.32519	0.20943	0.21
O5	0.35983	0	0.91627	0.43	0.72449	0.28616	0.26154	0.21

Tabelle 6.65: Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo₍₁₎V₍₀₎O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	-	-	-	-	0	0.18228	1/2	0.61
Fe2	-	-	-	-	0.79873	0	0.14423	0.61
Mo1	-	-	-	-	0	0.25194	0	0.67
Mo2	-	-	-	-	0.26800	0	0.39980	0.67
O1	-	-	-	-	0.36456	1/2	0.45580	0.86
O2	-	-	-	-	0.19732	0	0.14150	0.86
O3	-	-	-	-	0.13194	0.35965	0.11181	0.86
O4	-	-	-	-	0.36572	0.14863	0.46793	0.86
O5	-	-	-	-	0.45742	0.34976	0.19749	0.86

Tabelle 6.66: Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.95)V_(0.05)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.31819	0	0.14721	0.70	0	0.18027	1/2	0.48
Fe2	0	0.28336	1/2	0.70	0.79924	0	0.14496	0.48
Mo1	0.27689	0	0.63759	0.32	0	0.25008	0	0.47
Mo2	0	0.30290	0	0.32	0.26888	0	0.40056	0.47
O1	0.54308	0.16433	0.27459	0.20	0.36029	1/2	0.45712	0.8
O2	0.15990	0.14755	0.10811	0.20	0.19490	0	0.14855	0.8
O3	0.18006	0.17156	0.56087	0.20	0.13324	0.34800	0.10759	0.8
O4	0.30656	0	0.42034	0.20	0.37312	0.13852	0.46960	0.8
O5	0.35294	0	0.88046	0.20	0.46205	0.34296	0.19356	0.8

Tabelle 6.67: Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.925)V_(0.075)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30861	0	0.14979	0.70	0	0.18088	1/2	0.35
Fe2	0	0.20873	1/2	0.70	0.79930	0	0.14560	0.35
Mo1	0.28180	0	0.64084	0.31	0	0.24998	0	0.55
Mo2	0	0.28336	0	0.31	0.26779	0	0.39855	0.55
O1	0.53000	0.15838	0.25789	0.20	0.36156	1/2	0.45675	0.57
O2	0.15667	0.16331	0.08386	0.20	0.19489	0	0.13582	0.57
O3	0.17584	0.15016	0.58826	0.20	0.13592	0.35727	0.10506	0.57
O4	0.33243	0	0.42373	0.20	0.36993	0.13992	0.46944	0.57
O5	0.36020	0	0.92062	0.20	0.46133	0.34624	0.19841	0.57

Tabelle 6.68: Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.9)V_(0.1)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30830	0	0.15089	0.80	0	0.18046	1/2	0.21
Fe2	0	0.31003	1/2	0.80	0.79801	0	0.14218	0.21
Mo1	0.28346	0	0.64063	0.42	0	0.24969	0	0.50
Mo2	0	0.28467	0	0.42	0.26761	0	0.39960	0.50
O1	0.52168	0.16007	0.25536	0.12	0.36307	1/2	0.45881	0.47
O2	0.15036	0.16528	0.08178	0.12	0.19165	0	0.13515	0.47
O3	0.17321	0.15237	0.58605	0.12	0.13438	0.35412	0.10858	0.47
O4	0.34133	0	0.43067	0.12	0.36768	0.14427	0.46013	0.47
O5	0.35437	0	0.92217	0.12	0.46038	0.34528	0.20135	0.47

Tabelle 6.69: Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.875)V_(0.125)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30623	0	0.15252	0.70	0	0.18266	1/2	0.47
Fe2	0	0.31282	1/2	0.70	0.79647	0	0.14197	0.47
Mo1	0.28373	0	0.63835	0.36	0	0.25282	0	0.58
Mo2	0	0.28061	0	0.36	0.26814	0	0.39902	0.58
O1	0.51421	0.15662	0.24456	0.20	0.35589	1/2	0.44978	0.34
O2	0.13455	0.16404	0.07208	0.20	0.18222	0	0.15659	0.34
O3	0.17283	0.14511	0.58780	0.20	0.11990	0.34271	0.10749	0.34
O4	0.34983	0	0.43919	0.20	0.37400	0.14263	0.44858	0.34
O5	0.35588	0	0.89541	0.20	0.46939	0.35538	0.20772	0.34

Tabelle 6.70: Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.85)V_(0.15)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30582	0	0.15237	0.70	0	0.18405	1/2	0.47
Fe2	0	0.30932	1/2	0.70	0.79561	0	0.14374	0.47
Mo1	0.28467	0	0.64030	0.30	0	0.25027	0	0.80
Mo2	0	0.28188	0	0.30	0.26745	0	0.39584	0.80
O1	0.52004	0.15970	0.24882	0.11	0.35021	1/2	0.46067	0.70
O2	0.13867	0.17098	0.07657	0.11	0.19352	0	0.15376	0.70
O3	0.17175	0.14951	0.58012	0.11	0.13153	0.35519	0.11432	0.70
O4	0.34340	0	0.43808	0.11	0.37068	0.14330	0.45626	0.70
O5	0.36634	0	0.91413	0.11	0.47196	0.35599	0.20708	0.70

Tabelle 6.71: Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.825)V_(0.175)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30598	0	0.15714	0.80	0	0.18130	1/2	0.46
Fe2	0	0.31380	1/2	0.80	0.79398	0	0.14605	0.46
Mo1	0.28478	0	0.63776	0.30	0	0.25186	0	0.80
Mo2	0	0.27946	0	0.30	0.26663	0	0.39658	0.80
O1	0.51215	0.15724	0.25879	0.10	0.33789	1/2	0.43886	0.30
O2	0.14217	0.15922	0.07441	0.10	0.19224	0	0.15507	0.30
O3	0.17446	0.14964	0.58848	0.10	0.13973	0.35870	0.10511	0.30
O4	0.33828	0	0.41970	0.10	0.36554	0.13398	0.43334	0.30
O5	0.35042	0	0.91462	0.10	0.47707	0.35539	0.21407	0.30

Tabelle 6.72: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_1\text{V}_0\text{O}_4$ ($C2/m$).

Parameter	α -Phase	β -Phase
R_{wp}	7.06	7.06
R_{Bragg}	2.36	2.53
a (Å)	9.766(2)	10.279(2)
b (Å)	8.898(2)	9.371(1)
c (Å)	7.671(1)	7.064(1)
β (°)	114.044(3)	106.474(4)
V (Å ³)	608.762	652.525
Phasenanteil (%)	11.1	88.9

Tabelle 6.73: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_4$ ($C2/m$).

Parameter	α -Phase	β -Phase
R_{wp}	5.01	5.01
R_{Bragg}		2.42
a (Å)	9.7533(3)	10.2544(1)
b (Å)	8.8989(3)	9.3401(1)
c (Å)	7.6554(1)	7.0537(3)
β (°)	113.917(2)	106.643(1)
V (Å ³)	607.379	647.284
Phasenanteil (%)	35.06	64.94

Tabelle 6.74: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$ ($C2/m$).

Parameter	α -Phase	β -Phase
R_{wp}	3.55	3.55
R_{Bragg}	1.58	
a (Å)	9.7337(2)	10.2311(2)
b (Å)	8.8783(2)	9.3103(2)
c (Å)	7.6419(1)	7.0435(1)
β (°)	113.813(1)	106.773(1)
V (Å ³)	604.180	642.381
Phasenanteil (%)	64.07	35.93

Tabelle 6.75: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{O}_4$ ($C2/m$).

Parameter	α -Phase	β -Phase
R_{wp}	4.68	4.68
R_{Bragg}	2.51	2.48
a (Å)	9.7239(2)	10.2197(2)
b (Å)	8.8693(2)	9.2972(2)
c (Å)	7.6347(1)	7.0393(1)
β (°)	113.758(1)	106.863(1)
V (Å ³)	602.644	640.074
Phasenanteil (%)	58.00	42.00

Tabelle 6.76: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.8375}\text{V}_{0.1625}\text{O}_4$ ($C2/m$).

Parameter	α -Phase	β -Phase
R_{wp}	5.14	5.14
R_{Bragg}	2.38	
a (Å)	9.7145(2)	10.2066(1)
b (Å)	8.8606(2)	9.2832(1)
c (Å)	7.6298(1)	7.0364(1)
β (°)	113.707(1)	106.969(1)
V (Å ³)	601.320	637.679
Phasenanteil (%)	85.83	14.17

Tabelle 6.77: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$ ($C2/m$).

Parameter	α -Phase	β -Phase
R_{wp}	4.32	4.32
R_{Bragg}	1.69	
a (Å)	9.6975(2)	10.1862(3)
b (Å)	8.8444(2)	9.2574(3)
c (Å)	7.6172(1)	7.0269(1)
β (°)	113.645(1)	107.086(2)
V (Å ³)	598.465	633.373
Phasenanteil (%)	67.85	32.15

Tabelle 6.78: Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ ($C2/m$).

Parameter	α -Phase	β -Phase
R_{wp}	5.64	5.64
R_{Bragg}	2.04	3.02
a (Å)	9.6816(3)	10.1656(3)
b (Å)	8.8283(3)	9.2313(2)
c (Å)	7.6053(2)	7.0203(1)
β (°)	113.578(2)	107.233(2)
V (Å ³)	595.770	629.220
Phasenanteil (%)	45.98	54.02

Tabelle 6.79: Kristallographische Daten des bei 975K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_1\text{V}_0\text{O}_4$ ($C2/m$).

Parameter	α -Phase	β -Phase
R_{wp}	-	6.17
R_{Bragg}	-	2.58
a (Å)	-	10.2853(2)
b (Å)	-	9.3751(2)
c (Å)	-	7.0670(1)
β (°)	-	106.449(1)
V (Å ³)	-	653.547
Phasenanteil (%)	0	100

Tabelle 6.80: Kristallographische Daten des bei 975K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_4$ ($C2/m$).

Parameter	α -Phase	β -Phase
R_{wp}	6.34	6.34
R_{Bragg}	2.33	2.45
a (Å)	9.7526(18)	10.2506(1)
b (Å)	8.8969(17)	9.3346(1)
c (Å)	7.6483(8)	7.0499(1)
β (°)	113.894(12)	106.607(1)
V (Å ³)	606.752	464.432
Phasenanteil (%)	5.61	94.39

Tabelle 6.81: Kristallographische Daten des bei 975K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$ ($C2/m$).

Parameter	α -Phase	β -Phase
R_{wp}	5.88	5.88
R_{Bragg}	2.55	
a (Å)	9.7235(10)	10.2245(2)
b (Å)	8.8681(10)	9.3020(2)
c (Å)	7.6331(6)	7.0373(1)
β (°)	113.797(8)	106.755(1)
V (Å ³)	602.236	640.895
Phasenanteil (%)	12.52	87.48

Tabelle 6.82: Kristallographische Daten des bei 975K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$ ($C2/m$).

Parameter	α -Phase	β -Phase
R_{wp}	13.03	13.03
R_{Bragg}	4.18	2.82
a (Å)	9.754(2)	10.201(1)
b (Å)	8.794(2)	9.278(1)
c (Å)	7.616(2)	7.0330(6)
β (°)	113.36(2)	106.949(6)
V (Å ³)	599.700	636.746
Phasenanteil (%)	13.55	86.45

Tabelle 6.83: Kristallographische Daten des bei 975K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ ($C2/m$).

Parameter	α -Phase	β -Phase
R_{wp}	9.05	9.05
R_{Bragg}	4.03	
a (Å)	9.689(3)	10.135(1)
b (Å)	8.801(2)	9.198(1)
c (Å)	7.605(2)	7.0116(5)
β (°)	113.579(3)	107.248(6)
V (Å ³)	594.37	624.24
Phasenanteil (%)	24.40	75.60

Tabelle 6.84: Besetzungsfaktoren der Molybdänlagen für $\alpha\text{-Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ der bei 1075K synthetisierten Proben.

x in $\alpha\text{-Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$	V auf Mo1	V auf Mo2
0	0	0
0.05	0.017	0.090
0.10	0.317	0.265
0.125	0.275	0.222
0.1625	0.314	0.132
0.20	0.453	0.300
0.25	0.500	0.285

Tabelle 6.85: Besetzungsfaktoren der Molybdänlagen für $\alpha\text{-Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ der bei 975K synthetisierten Proben.

x in $\alpha\text{-Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$	V auf Mo1	V auf Mo2
0	0	0
0.05	0.115	0.035
0.10	0.183	0.067
0.20	0.445	0.400
0.25	0.754	0.386

Tabelle 6.86: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(1)}\text{V}_{(0)}\text{O}_4$ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30619	0	0.14126	0.51	0	0.17989	1/2	0.47
Fe2	0	0.30375	1/2	0.51	0.79888	0	0.14111	0.47
Mo1	0.28961	0	0.64899	0.30	0	0.25032	0	0.52
Mo2	0	0.28251	0	0.30	0.26925	0	0.40214	0.52
O1	0.50419	0.16843	0.25224	0.41	0.36755	1/2	0.46878	0.85
O2	0.15964	0.14399	0.12262	0.41	0.20190	0	0.14390	0.85
O3	0.17259	0.17249	0.60115	0.41	0.13937	0.35469	0.10936	0.85
O4	0.34126	0	0.42709	0.41	0.37017	0.14880	0.47419	0.85
O5	0.37124	0	0.91238	0.41	0.46112	0.35192	0.19504	0.85

Tabelle 6.87: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.95)}\text{V}_{(0.05)}\text{O}_4$ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30781	0	0.15223	0.52	0	0.18031	1/2	0.21
Fe2	0	0.30273	1/2	0.52	0.79869	0	0.14148	0.21
Mo1	0.28417	0	0.63918	0.48	0	0.25092	0	0.29
Mo2	0	0.28839	0	0.48	0.26749	0	0.39966	0.29
O1	0.50101	0.15823	0.24848	0.20	0.35682	1/2	0.46340	0.21
O2	0.14309	0.16647	0.08728	0.20	0.19799	0	0.14071	0.21
O3	0.16212	0.16148	0.57771	0.20	0.13875	0.35925	0.10771	0.21
O4	0.35278	0	0.44455	0.20	0.36462	0.15351	0.46152	0.21
O5	0.35852	0	0.91617	0.20	0.46349	0.35107	0.20259	0.21

Tabelle 6.88: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.9)}\text{V}_{(0.1)}\text{O}_4$ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30820	0	0.15140	1.00	0	0.18113	1/2	0.51
Fe2	0	0.30731	1/2	1.00	0.79930	0	0.14217	0.51
Mo1	0.28125	0	0.63832	0.70	0	0.24925	0	0.70
Mo2	0	0.28583	0	0.70	0.26787	0	0.40421	0.70
O1	0.51268	0.15282	0.25177	0.42	0.35417	1/2	0.46316	0.91
O2	0.13993	0.17069	0.06919	0.42	0.19481	0	0.16627	0.91
O3	0.16759	0.14458	0.58226	0.42	0.14060	0.35468	0.11079	0.91
O4	0.34326	0	0.43768	0.42	0.36838	0.15389	0.45342	0.91
O5	0.36003	0	0.91459	0.42	0.45773	0.34503	0.19752	0.91

Tabelle 6.89: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.875)}\text{V}_{(0.125)}\text{O}_4$ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30827	0	0.15466	0.85	0	0.18227	1/2	0.67
Fe2	0	0.30706	1/2	0.85	0.79947	0	0.14219	0.67
Mo1	0.28064	0	0.63784	0.70	0	0.24817	0	0.70
Mo2	0	0.28501	0	0.70	0.26510	0	0.40220	0.70
O1	0.51244	0.15301	0.25211	0.40	0.34894	1/2	0.45778	0.84
O2	0.13901	0.16206	0.07256	0.40	0.18884	0	0.14022	0.84
O3	0.16796	0.14950	0.58674	0.40	0.14022	0.35802	0.11686	0.84
O4	0.34958	0	0.42731	0.40	0.37178	0.15241	0.44558	0.84
O5	0.36211	0	0.92384	0.40	0.46494	0.34466	0.19664	0.84

Tabelle 6.90: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.8375)}\text{V}_{(0.1625)}\text{O}_4$ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30756	0	0.15543	0.69	0	0.17502	1/2	0.21
Fe2	0	0.30676	1/2	0.69	0.79769	0	0.14444	0.21
Mo1	0.28325	0	0.63821	0.68	0	0.25343	0	0.89
Mo2	0	0.28679	0	0.68	0.26161	0	0.40057	0.89
O1	0.50654	0.15817	0.24971	0.10	0.35108	1/2	0.45263	0.21
O2	0.14834	0.16505	0.08686	0.10	0.15234	0	0.09480	0.21
O3	0.16091	0.15416	0.57965	0.10	0.12979	0.38159	0.07628	0.21
O4	0.35060	0	0.43962	0.10	0.37572	0.14724	0.44070	0.21
O5	0.35123	0	0.90380	0.10	0.47809	0.35180	0.21701	0.21

Tabelle 6.91: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.8)}\text{V}_{(0.2)}\text{O}_4$ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30416	0	0.15259	0.70	0	0.18518	1/2	0.70
Fe2	0	0.30792	1/2	0.70	0.80149	0	0.14323	0.70
Mo1	0.28369	0	0.64039	0.70	0	0.24523	0	0.70
Mo2	0	0.28472	0	0.70	0.26410	0	0.39645	0.70
O1	0.50957	0.15327	0.24537	0.70	0.35816	1/2	0.46130	0.10
O2	0.14612	0.17108	0.07925	0.70	0.18949	0	0.12635	0.10
O3	0.16702	0.14522	0.57803	0.70	0.14440	0.35713	0.10701	0.10
O4	0.34516	0	0.43596	0.70	0.37749	0.16314	0.45927	0.10
O5	0.36095	0	0.91199	0.70	0.46786	0.34735	0.20575	0.10

Tabelle 6.92: Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.75)}\text{V}_{(0.25)}\text{O}_4$ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.29837	0	0.14671	0.70	0	0.18518	1/2	0.30
Fe2	0	0.30766	1/2	0.70	0.80149	0	0.14323	0.30
Mo1	0.29008	0	0.64723	0.70	0	0.24523	0	0.70
Mo2	0	0.28453	0	0.70	0.26410	0	0.39645	0.70
O1	0.48039	0.15816	0.23236	0.10	0.35816	1/2	0.46130	0.10
O2	0.14258	0.17236	0.08062	0.10	0.18949	0	0.12635	0.10
O3	0.17223	0.14968	0.57737	0.10	0.14440	0.35713	0.10701	0.10
O4	0.34763	0	0.43464	0.10	0.37749	0.16314	0.45927	0.10
O5	0.34742	0	0.90585	0.10	0.46786	0.34735	0.20575	0.10

Tabelle 6.93: Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -Fe_(0.7)Co_(0.3)Mo₍₁₎V₍₀₎O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	-	-	-	-	0	0.18050	1/2	0.27
Fe2	-	-	-	-	0.79968	0	0.14311	0.27
Mo1	-	-	-	-	0	0.25066	0	0.47
Mo2	-	-	-	-	0.26910	0	0.40273	0.47
O1	-	-	-	-	0.36321	1/2	0.46532	0.66
O2	-	-	-	-	0.19411	0	0.13825	0.66
O3	-	-	-	-	0.13427	0.35468	0.10704	0.66
O4	-	-	-	-	0.37321	0.14536	0.47360	0.66
O5	-	-	-	-	0.46180	0.34843	0.34843	0.66

Tabelle 6.94: Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -Fe_(0.7)Co_(0.3)Mo_(0.95)V_(0.05)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30642	0	0.15619	0.24	0	0.18107	1/2	0.22
Fe2	0	0.30319	1/2	0.24	0.79887	0	0.14248	0.22
Mo1	0.28430	0	0.63797	0.25	0	0.24973	0	0.35
Mo2	0	0.28712	0	0.25	0.26860	0	0.40062	0.35
O1	0.51042	0.15350	0.24572	0.15	0.35942	1/2	0.45937	0.21
O2	0.15590	0.17006	0.08357	0.15	0.19851	0	0.14286	0.21
O3	0.16701	0.15133	0.58013	0.15	0.13757	0.35453	0.10940	0.21
O4	0.34237	0	0.43920	0.15	0.36677	0.15118	0.46449	0.21
O5	0.34939	0	0.90293	0.15	0.46174	0.34806	0.20100	0.21

Tabelle 6.95: Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -Fe_(0.7)Co_(0.3)Mo_(0.9)V_(0.1)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.30698	0	0.15532	0.50	0	0.18297	1/2	0.10
Fe2	0	0.30320	1/2	0.50	0.79984	0	0.14164	0.10
Mo1	0.28397	0	0.63802	0.42	0	0.24879	0	0.26
Mo2	0	0.28846	0	0.42	0.26762	0	0.39892	0.26
O1	0.51202	0.15645	0.24697	0.10	0.35663	1/2	0.46347	0.10
O2	0.14753	0.16674	0.07808	0.10	0.19364	0	0.13802	0.10
O3	0.16373	0.15666	0.58365	0.10	0.13523	0.35086	0.10810	0.10
O4	0.35060	0	0.43982	0.10	0.37062	0.15298	0.46306	0.10
O5	0.34951	0	0.90591	0.10	0.46550	0.34974	0.20559	0.10

Tabelle 6.96: Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.8)}\text{V}_{(0.2)}\text{O}_4$ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.29231	0	0.15095	0.30	0	0.18307	1/2	0.31
Fe2	0	0.26006	1/2	0.30	0.80154	0	0.14347	0.31
Mo1	0.29523	0	0.67665	0.67	0	0.25125	0	0.63
Mo2	0	0.32909	0	0.67	0.26543	0	0.39883	0.63
O1	0.50476	0.11206	0.30587	0.20	0.35846	1/2	0.47873	0.41
O2	0.09464	0.09798	0.18148	0.20	0.18869	0	0.12672	0.41
O3	0.15313	0.12921	0.55106	0.20	0.13483	0.36054	0.09914	0.41
O4	0.31874	0	0.41130	0.20	0.37873	0.15526	0.46418	0.41
O5	0.32222	0	0.90740	0.20	0.46754	0.34478	0.20456	0.41

Tabelle 6.97: Atomlagen des bei 1275K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.75)}\text{V}_{(0.25)}\text{O}_4$ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0.27908	0	0.15620	0.57	0	0.18404	1/2	0.66
Fe2	0	0.28097	1/2	0.57	0.81120	0	0.15638	0.66
Mo1	0.30017	0	0.60999	0.58	0	0.24230	0	1.00
Mo2	0	0.29205	0	0.58	0.26281	0	0.39584	1.00
O1	0.51423	0.16777	0.30058	0.10	0.36055	1/2	0.43837	0.10
O2	0.17969	0.18602	0.06751	0.10	0.19750	0	0.09604	0.10
O3	0.20553	0.21152	0.49344	0.10	0.14008	0.36470	0.06717	0.10
O4	0.30905	0	0.40646	0.10	0.38313	0.15941	0.46606	0.10
O5	0.29437	0	0.89184	0.10	0.50452	0.33901	0.32572	0.10

Tabelle 6.98: Kristallographische Daten des bei 1275K synthetisierten $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (links, $\text{RG}=\text{P}6_3\text{mc}$) und der MoO_2 -Verunreinigung (rechts, $\text{RG}=\text{P}12_1/\text{c}1$).

Parameter	$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	MoO_2
R_{wp}	7.39	7.39
R_{Bragg}	2.77	3.04
a (Å)	5.7791(4)	5.6225(7)
b (Å)	5.7791(4)	4.8473(4)
c (Å)	10.0599(1)	5.6222(6)
V (Å ³)	290.975	131.367
Phasenanteil (%)	94.90	5.10

Tabelle 6.99: Atomlagen des bei 1275K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (links, $\text{RG}=\text{P}6_3\text{mc}$) und der MoO_2 -Verunreinigung (rechts, $\text{RG}=\text{P}12_1/\text{c}1$).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{\text{iso},\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	1/3	2/3	-0.04735	0.47	-	-	-	-
Fe2	1/3	2/3	0.51282	0.47	-	-	-	-
Mo1	0.14662	-0.14662	1/4	0.30	0.22667	0.99648	0.01225	0.18
O1	0	0	0.38067	0.42	0.05366	0.22852	0.16527	0.38
O2	1/3	2/3	0.14379	0.42	0.43074	0.65081	0.33506	0.36
O3	0.48102	-0.48102	0.36485	0.42	-	-	-	-
O4	0.17502	-0.17502	0.63540	0.42	-	-	-	-

Tabelle 6.100: Kristallographische Daten des bei 1275K synthetisierten $\text{Fe}_2\text{Mo}_{2.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_8$ (links, $\text{RG}=\text{P}6_3\text{mc}$) und der MoO_2 -Verunreinigung (rechts, $\text{RG}=\text{P}12_1/\text{c}1$).

Parameter	$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	MoO_2
R_{wp}	7.39	7.39
R_{Bragg}	2.77	3.04
a (Å)	5.7791(4)	5.6180(5)
b (Å)	5.7791(4)	4.8459(3)
c (Å)	10.0599(1)	5.6205(4)
V (Å ³)	290.975	131.367
Phasenanteil (%)	69.75	23.40

Tabelle 6.101: Kristallographische Daten des bei 1075K in einer Ag-Ampulle synthetisierten FeMoO_4 (links, mitte $\text{RG}=\text{C}2/m$) und der Ag-Verunreinigung (rechts, $\text{RG}=\text{Fm}\text{-}3\text{m}$).

Parameter	$\alpha\text{-FeMoO}_4$	$\beta\text{-FeMoO}_4$	Ag
R_{wp}	5.39	5.39	5.39
R_{Bragg}	1.86	2.75	4.90
a (Å)	10.2986(1)	9.8155(8)	4.08732(8)
b (Å)	9.3982(1)	8.9588(7)	4.08732(8)
c (Å)	7.07664(7)	7.6646(3)	4.08732(8)
V (Å ³)	657.58(1)	615.52(8)	68.284(4)
Phasenanteil (%)	77.72	20.45	1.81

Tabelle 6.102: Atomlagen des bei 1075K in einer Ag-Ampulle synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMoO₄ (rechts) und Ag, unten.

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{iso,\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{iso,\beta}$
Fe1	0.303(2)	0	0.156(2)	0.69(2)	0	0.1803(2)	1/2	0.34(4)
Fe2	0	0.299(2)	1/2	0.69(2)	0.7982(2)	0	0.1432(3)	0.34(4)
Mo1	0.283(1)	0	0.635(1)	0.60(1)	0	0.2511(2)	0	0.44(2)
Mo2	0	0.291(1)	0	0.60(1)	0.2697(2)	0	0.4009(2)	0.44(2)
O1	0.514(6)	0.155(3)	0.250(8)	0.20(1)	0.3640(10)	1/2	0.4654(1)	0.75(7)
O2	0.145(4)	0.160(4)	0.086(6)	0.20(1)	0.1989(9)	0	0.1604(1)	0.75(7)
O3	0.160(4)	0.162(4)	0.585(6)	0.20(1)	0.1419(7)	0.3577(7)	0.10950(8)	0.75(7)
O4	0.336(7)	0	0.432(8)	0.20(1)	0.3653(7)	0.1487(7)	0.4631(1)	0.75(7)
O5	0.364(7)	0	0.914(8)	0.20(1)	0.4612(6)	0.3518(6)	0.2003(1)	0.75(7)
Ag1	0	0	0	0.5				

Tabelle 6.103: Kristallographische Daten des bei 1075K in einer Ag-Ampulle synthetisierten FeMo_{0.9}V_{0.1}O₄ (links, mitte RG= $C2/m$) und der Ag-Verunreinigung (rechts, RG= $Fm-3m$).

Parameter	α -FeMoO ₄	β -FeMoO ₄	Ag
R_{wp}	8.03	8.03	8.03
R_{Bragg}	3.89	4.73	7.51
a (Å)	10.2991(2)	9.800(2)	4.08546(4)
b (Å)	9.3744(2)	8.930(2)	4.08546(4)
c (Å)	7.0635(1)	7.655(1)	4.08546(4)
V (Å ³)	652.45(2)	611.8(2)	68.19(2)
Phasenanteil (%)	85.23	13.9	0.83

Tabelle 6.104: Atomlagen des bei 1075K in einer Ag-Ampulle synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo_(0.9)V_(0.1)O₄ (rechts).

Atom	x_α	y_α	z_α	$B_{iso,\alpha}$	x_β	y_β	z_β	$B_{iso,\beta}$
Fe1	0.312(4)	0	0.164(5)	0.86(6)	0	0.1825(4)	1/2	0.22(3)
Fe2	0	0.236(3)	1/2	0.86(6)	0.7980(4)	0	0.1436(6)	0.22(3)
Mo1	0.280(3)	0	0.630(4)	0.58(5)	0	0.2506(3)	0	0.22(2)
Mo2	0	0.311(3)	0	0.58(5)	0.2686(3)	0	0.3976(4)	0.22(2)
O1	0.521(8)	0.164(8)	0.256(1)	0.20(6)	0.3660(2)	1/2	0.4491(2)	0.21(6)
O2	0.140(8)	0.159(8)	0.123(1)	0.20(6)	0.1904(2)	0	0.1436(2)	0.21(6)
O3	0.164(7)	0.185(8)	0.570(1)	0.20(6)	0.1424(1)	0.3657(1)	0.1153(2)	0.21(6)
O4	0.364(1)	0	0.429(2)	0.20(6)	0.3645(1)	0.1491(1)	0.4541(2)	0.21(6)
O5	0.348(1)	0	0.899(2)	0.20(6)	0.4661(1)	0.3516(1)	0.1983(2)	0.21(6)
Ag1	0	0	0	0.8				

Tabelle 6.105: Kristallographische Daten der Verbindungen, die nach der Umsetzung von 2AgVO₃ mit FeMoO₄ bei 700K entstehen.

Parameter	β -FeMoO ₄	Fe ₂ O ₃	Ag	AgVO ₃	FeVO ₄	Ag ₆ Mo ₁₀ O ₃₃
Raumgruppe	$C2/m$	$R-3cH$	$Fm3m$	$C2/m$	$P-1$	$P-1$
R_{wp}	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
R_{Bragg}	2.02	1.54	3.01	1.02	2.29	0.78
a (Å)	10.3013(11)	5.0346(6)	4.0900(1)	18.397(18)	6.6896(7)	7.583(6)
b (Å)	9.3961(1)	5.0346(6)	4.0900(1)	3.6032(3)	8.0577(12)	8.303(8)
c (Å)	7.0837(5)	13.7634(3)	4.0900(1)	7.8856(10)	9.3063(12)	11.324(12)
α	90	90	90	90	96.523(9)	82.11(6)
β	106.209(7)	90	90	105.21(9)	106.15(1)	102.96(7)
γ	90	120	90	90	101.69(1)	105.39(10)
V (Å ³)	658.4(1)	302.1(1)	68.419(5)	504.4(9)	464.1(1)	667.6(12)
Phasenanteil (%)	21.3(9)	6.3(5)	5.5(2)	7.7(10)	24.6(11)	32.6(12)

Tabelle 6.106: Atomlagen von β -FeMoO₄, das bei einer Umsetzung von 2AgVO₃ mit FeMoO₄ bei 700K zurückbleibt.

Atom	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0	0.1906(2)	1/2	0.34(4)
Fe2	0.7980(2)	0	0.1170(3)	0.34(4)
Mo1	0	0.2621(2)	0	0.44(2)
Mo2	0.2630(2)	0	0.3920(2)	0.44(2)
O1	0.3124(9)	1/2	0.3550(11)	0.75(7)
O2	0.1684(8)	0	0.0462(11)	0.75(7)
O3	0.1118(7)	0.3518(6)	0.0237(8)	0.75(7)
O4	0.3707(7)	0.1386(5)	0.3885(7)	0.75(7)
O5	0.4172(6)	0.3576(6)	0.1190(8)	0.75(7)

Tabelle 6.107: Atomlagen von Fe₂O₃, das bei einer Umsetzung von 2AgVO₃ mit FeMoO₄ bei 700K entsteht.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Fe1	0	0	0.3553(5)	0.5
O1	0.3059(1)	0	$\frac{1}{4}$	0.5

Tabelle 6.108: Atomlagen von Ag, das bei einer Umsetzung von 2AgVO₃ mit FeMoO₄ bei 700K entsteht.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Ag1	0	0	0	0.5

Tabelle 6.109: Atomlagen von β -AgVO₃, das bei einer Umsetzung von 2AgVO₃ mit FeMoO₄ bei 700K zurückbleibt.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Ag1	0	0	$\frac{1}{2}$	0.8
Ag2	0.517(4)	0	0.830(9)	0.8
Ag3	0.217(8)	0	0.729(2)	0.8
V(1)	0.135(9)	0	-0.058(2)	0.8
V(2)	0.319(8)	0	0.474(2)	0.8
O1	0.080(24)	0	0.195(5)	0.8
O2	0.151(7)	0	-0.371(22)	0.8
O3	0.319(5)	0	0.696(10)	0.8
O4	0.331(2)	0	0.080(6)	0.8
O5	0.333(6)	0	0.721(2)	0.8
O6	0.150(2)	0	0.630(29)	0.8

Tabelle 6.110: Atomlagen von FeVO_4 , das bei einer Umsetzung von 2AgVO_3 mit FeMoO_4 bei 700K entsteht.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Fe1	0.820(6)	0.793(4)	0.367(4)	0.5
Fe2	0.524(6)	0.787(4)	0.370(4)	0.5
Fe3	0.905(6)	0.298(5)	0.055(4)	0.5
V(1)	-0.062(7)	1.044(5)	0.292(5)	0.5
V(2)	0.195(7)	0.688(5)	0.346(5)	0.5
V(3)	0.419(6)	0.128(5)	0.153(5)	0.5
O1	1.246(22)	0.337(16)	0.131(15)	0.5
O2	0.448(30)	0.639(18)	0.553(21)	0.5
O3	0.426(28)	0.712(16)	0.546(20)	0.5
O4	0.653(22)	0.577(16)	0.618(14)	0.5
O5	0.893(21)	0.570(16)	0.528(15)	0.5
O6	0.650(21)	0.927(17)	0.217(15)	0.5
O7	0.512(24)	0.461(15)	0.200(16)	0.5
O8	-0.213(24)	1.111(15)	0.199(15)	0.5
O9	0.266(22)	0.978(17)	0.228(15)	0.5
O10	0.663(23)	0.734(16)	0.101(15)	0.5
O11	0.917(22)	0.449(20)	0.024(16)	0.5
O12	-0.425(23)	0.608(16)	-0.052(16)	0.5

Tabelle 6.111: Atomlagen von $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$, das bei einer Umsetzung von 2AgVO_3 mit FeMoO_4 bei 700K entsteht.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Ag1	0.696(10)	0.048(9)	0.192(5)	0.5
Ag2	0.898(9)	0.526(11)	0.181(6)	0.5
Ag3	0.496(8)	0.471(8)	0.294(6)	0.5
Mo1	0.548(10)	0.193(8)	0.487(6)	0.5
Mo2	0.037(9)	0.171(8)	0.504(8)	0.5
Mo(3)	0.094(10)	0.808(9)	0.139(7)	0.5
Mo(4)	0.437(9)	0.262(9)	0.033(6)	0.5
Mo(5)	0.212(9)	0.978(9)	0.286(7)	0.5
O1	0	0	0	0.5
O2	1.013(6)	0.759(8)	-0.045(6)	0.5
O3	0.097(6)	1.271(9)	0.042(6)	0.5
O4	0.827(8)	-0.004(7)	0.040(5)	0.5
O5	0.186(3)	0.456(2)	0.265(2)	0.5
O6	0.098(8)	-0.097(7)	-0.102(4)	0.5
O7	0.681(7)	1.374(6)	-0.025(5)	0.5
O8	-0.134(6)	0.022(46)	0.351(30)	0.5
O9	0.186(3)	0.457(2)	0.265(2)	0.5
O10	0.658(5)	0.430(6)	0.638(5)	0.5
O11	-0.251(7)	0.283(6)	0.169(5)	0.5
O12	0.500(6)	-0.154(5)	0.180(4)	0.5
O13	0.503(6)	0.713(5)	0.458(4)	0.5
O14	0.265(6)	0.368(6)	0.650(4)	0.5
O15	0.927(10)	0.496(11)	0.586(75)	0.5
O16	0.138(7)	-0.016(5)	0.653(30)	0.5
O17	-0.069(10)	0.497(11)	0.588(75)	0.5

Tabelle 6.112: Kristallographische Daten der Verbindungen, die nach der Umsetzung von 2AgVO_3 mit FeMoO_4 bei 775K entstehen.

Parameter	$\beta\text{-FeMoO}_4$	Fe_2O_3	Ag	AgVO_3	FeVO_4	$\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$
Raumgruppe	<i>C2/m</i>	<i>R-3cH</i>	<i>Fm3m</i>	<i>C2/m</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
R_{wp}	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
R_{Bragg}	3.28	2.21	3.23	2.05	3.87	1.87
a (Å)	10.3058(11)	5.0345(7)	4.0915(1)	18.3981(8)	6.6924(6)	7.576(3)
b (Å)	9.3989(10)	5.0345(7)	4.0915(1)	3.6076(2)	8.0619(10)	8.301(3)
c (Å)	7.0870(5)	13.7709(3)	4.0915(1)	7.8144(5)	9.3114(11)	11.344(4)
α	90	90	90	90	96.518(8)	81.91(2)
β	106.190(7)	90	90	105.33(5)	106.235(10)	103.32(3)
γ	90	120	90	90	101.625(11)	105.54(4)
V (Å ³)	658.4(1)	302.3(1)	68.491(6)	500.2(5)	464.7(1)	666.5(5)
Phasenanteil (%)	19.3(6)	6.4(5)	4.2(1)	9.0(8)	28.5(9)	32.6(11)

Tabelle 6.113: Atomlagen von β -FeMoO₄, das bei einer Umsetzung von 2AgVO₃ mit FeMoO₄ bei 775K zurückbleibt.

Atom	x_β	y_β	z_β	$B_{\text{iso},\beta}$
Fe1	0	0.1804(2)	1/2	0.34(4)
Fe2	0.7794(2)	0	0.0909(2)	0.34(4)
Mo1	0	0.2689(1)	0	0.44(2)
Mo2	0.2618(2)	0	0.3930(2)	0.44(2)
O1	0.2673(10)	1/2	0.3305(9)	0.75(7)
O2	0.1572(10)	0	-0.0061(10)	0.75(7)
O3	0.1275(7)	0.3755(6)	0.0295(7)	0.75(7)
O4	0.3625(6)	0.1450(6)	0.4388(7)	0.75(7)
O5	0.3641(6)	0.2904(6)	0.0452(7)	0.75(7)

Tabelle 6.114: Atomlagen von Fe₂O₃, das bei einer Umsetzung von 2AgVO₃ mit FeMoO₄ bei 775K entsteht.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Fe1	0	0	0.3553(5)	0.5
O1	0.3059(1)	0	$\frac{1}{4}$	0.5

Tabelle 6.115: Atomlagen von Ag, das bei einer Umsetzung von 2AgVO₃ mit FeMoO₄ bei 775K entsteht.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Ag1	0	0	0	0.5

Tabelle 6.116: Atomlagen von β -AgVO₃, das bei einer Umsetzung von 2AgVO₃ mit FeMoO₄ bei 775K zurückbleibt.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Ag1	0	0	$\frac{1}{2}$	0.8
Ag2	0.511(3)	0	0.830(6)	0.8
Ag3	0.204(5)	0	0.704(1)	0.8
V(1)	0.137(6)	0	-0.102(1)	0.8
V(2)	0.311(6)	0	0.523(1)	0.8
O1	0.159(21)	0	0.200(4)	0.8
O2	0.155(90)	0	-0.431(34)	0.8
O3	0.361(18)	0	0.783(47)	0.8
O4	0.338(17)	0	0.055(3)	0.8
O5	0.358(18)	0	0.787(47)	0.8
O6	0.155(90)	0	0.569(34)	0.8

Tabelle 6.117: Atomlagen von FeVO_4 , das bei einer Umsetzung von 2AgVO_3 mit FeMoO_4 bei 775K entsteht.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Fe1	0.827(5)	0.712(4)	0.381(3)	0.5
Fe2	0.522(5)	0.805(4)	0.379(3)	0.5
Fe3	0.932(5)	0.271(4)	0.050(3)	0.5
V(1)	-0.041(6)	1.021(5)	0.279(4)	0.5
V(2)	0.200(6)	0.692(5)	0.354(5)	0.5
V(3)	0.444(7)	0.139(5)	0.167(6)	0.5
O1	1.240(19)	0.350(13)	0.108(14)	0.5
O2	0.350(21)	0.569(16)	0.448(14)	0.5
O3	0.420(18)	0.789(14)	0.565(13)	0.5
O4	0.625(21)	0.555(17)	0.594(13)	0.5
O5	0.874(19)	0.579(14)	0.511(15)	0.5
O6	0.648(20)	0.920(16)	0.224(13)	0.5
O7	0.530(21)	0.417(15)	0.139(13)	0.5
O8	-0.246(20)	1.089(16)	0.179(12)	0.5
O9	0.241(19)	1.014(15)	0.189(13)	0.5
O10	0.659(22)	0.740(15)	0.098(12)	0.5
O11	0.900(20)	0.456(16)	0.042(12)	0.5
O12	-0.415(20)	0.597(16)	-0.040(13)	0.5

Tabelle 6.118: Atomlagen von $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$, das bei einer Umsetzung von 2AgVO_3 mit FeMoO_4 bei 775K entsteht.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Ag1	0.717(5)	0.048(5)	0.188(3)	0.5
Ag2	0.862(5)	0.526(4)	0.181(3)	0.5
Ag3	0.518(5)	0.465(4)	0.294(4)	0.5
Mo1	0.601(6)	0.193(5)	0.487(4)	0.5
Mo2	0.005(6)	0.162(6)	0.504(4)	0.5
Mo(3)	0.106(6)	0.802(5)	0.139(4)	0.5
Mo(4)	0.430(6)	0.255(6)	0.033(4)	0.5
Mo(5)	0.258(6)	0.984(5)	0.286(4)	0.5
O1	0	0	0	0.5
O2	0.947(4)	0.570(3)	-0.089(23)	0.5
O3	0.075(4)	1.284(4)	0.057(25)	0.5
O4	0.788(3)	-0.083(3)	-0.019(27)	0.5
O5	0.222(2)	0.448(2)	0.250(17)	0.5
O6	0.044(4)	-0.113(4)	-0.102(26)	0.5
O7	0.697(4)	1.412(3)	-0.013(25)	0.5
O8	-0.015(3)	-0.003(4)	0.298(28)	0.5
O9	0.222(2)	0.448(2)	0.250(17)	0.5
O10	0.721(5)	0.589(4)	0.718(34)	0.5
O11	-0.228(4)	0.255(4)	0.162(27)	0.5
O12	0.603(3)	-0.191(3)	0.227(28)	0.5
O13	0.556(4)	0.713(4)	0.436(26)	0.5
O14	0.313(4)	0.340(3)	0.553(29)	0.5
O15	0.950(5)	0.513(5)	0.558(28)	0.5
O16	0.153(3)	-0.028(3)	0.682(29)	0.5
O17	-0.105(5)	0.490(5)	0.599(27)	0.5

Tabelle 6.119: Kristallographische Daten einer $\text{FeMo}_{0.89}\text{V}_{0.11}\text{O}_4$ -Probe des gezeigten HT-XRD-Experiments.

T (K)	PA_α	a_α	b_α	c_α	PA_β	a_β	b_β	c_β
300	81.5	9.7634(4)	8.9047(3)	7.6444(2)	18.5	10.254(1)	9.345(1)	7.057(06)
325	81.9	9.7659(4)	8.9083(3)	7.6433(2)	18.1	10.253(1)	9.348(1)	7.057(06)
350	81.8	9.7683(4)	8.9122(3)	7.6411(2)	18.2	10.253(1)	9.352(1)	7.058(06)
375	82.0	9.7741(4)	8.9172(3)	7.6417(2)	18.0	10.259(1)	9.355(1)	7.059(05)
400	82.0	9.7791(4)	8.9221(3)	7.6405(2)	18.0	10.264(1)	9.357(1)	7.060(06)
425	82.5	9.7809(4)	8.9264(3)	7.6379(2)	17.5	10.264(1)	9.364(1)	7.058(06)
450	83.0	9.7853(4)	8.9306(3)	7.6374(2)	17.0	10.267(1)	9.365(1)	7.059(06)
475	83.0	9.7870(4)	8.9337(3)	7.6346(2)	16.8	10.265(1)	9.362(1)	7.060(07)
500	83.0	9.7898(4)	8.9376(4)	7.6324(2)	16.9	10.267(1)	9.364(1)	7.060(07)
525	83.0	9.7932(4)	8.9431(4)	7.6310(2)	16.9	10.271(1)	9.366(1)	7.060(07)
550	82.9	9.7966(4)	8.9474(4)	7.6283(2)	17.1	10.271(1)	9.370(1)	7.061(07)
575	82.9	9.8001(4)	8.9520(4)	7.6261(2)	17.1	10.276(1)	9.373(1)	7.060(07)
600	83.0	9.8014(4)	8.9549(4)	7.6226(2)	17.0	10.275(1)	9.376(1)	7.060(08)
625	83.0	9.8030(5)	8.9583(4)	7.6196(3)	17.0	10.279(1)	9.376(1)	7.063(08)
650	82.5	9.8029(5)	8.9609(5)	7.6157(3)	17.5	10.280(1)	9.380(1)	7.064(08)
675	75.4	9.8029(6)	8.9623(6)	7.6097(3)	24.6	10.282(1)	9.383(1)	7.064(06)
700	57.7	9.7955(9)	8.9652(8)	7.6026(3)	42.3	10.279(1)	9.386(1)	7.064(04)
725	40.3	9.7935(12)	8.9669(11)	7.5943(4)	59.7	10.279(1)	9.388(1)	7.064(04)
750	8.9	9.8642(88)	8.8444(69)	7.5950(28)	91.1	10.283(1)	9.395(1)	7.064(05)
775	13.7	9.5873(105)	10.166(45)	7.2182(117)	86.3	10.288(1)	9.397(1)	7.065(05)
800	12.4	9.5926(128)	10.149(53)	7.2081(124)	87.6	10.291(1)	9.399(2)	7.066(05)
775	14.0	9.5815(146)	10.118(56)	7.2196(119)	86.0	10.288(1)	9.340(3)	7.066(06)
750	8.3	9.8602(47)	9.745(13)	7.1847(22)	91.8	10.282(1)	9.395(5)	7.063(1)
725	10.8	9.8650(36)	9.713(14)	7.1805(22)	89.2	10.275(1)	9.394(6)	7.061(1)
700	7.7	9.8982(46)	9.608(17)	7.1778(24)	92.3	10.247(2)	9.384(6)	7.070(2)
675	6.9	9.7884(51)	9.558(20)	7.1828(27)	93.1	10.223(3)	9.375(6)	7.072(3)
650	6.8	9.7850(65)	9.554(20)	7.1838(27)	93.2	10.213(5)	9.371(6)	7.071(3)
625	7.0	9.7875(66)	9.569(19)	7.1841(27)	93.0	10.213(6)	9.370(5)	7.071(3)
600	6.7	9.7846(50)	9.560(19)	7.1812(27)	93.3	10.206(6)	9.363(5)	7.071(3)
575	6.9	9.7953(32)	9.557(18)	7.1810(26)	93.1	10.207(6)	9.364(5)	7.071(3)
550	7.0	9.7846(41)	9.566(20)	7.1810(26)	93.1	10.207(5)	9.361(5)	7.072(3)
525	6.9	9.7873(30)	9.555(20)	7.1786(26)	93.1	10.206(5)	9.356(5)	7.068(3)
500	6.6	9.7773(48)	9.560(22)	7.1804(25)	93.4	10.209(5)	9.354(5)	7.070(3)
475	6.8	9.7799(68)	9.560(20)	7.1798(25)	93.3	10.210(5)	9.350(5)	7.070(3)
450	6.8	9.7790(56)	9.560(20)	7.1788(25)	93.2	10.208(5)	9.350(5)	7.069(3)
425	6.7	9.7786(71)	9.563(21)	7.1788(25)	93.4	10.209(5)	9.349(5)	7.069(3)
400	6.7	9.7776(39)	9.557(20)	7.1767(25)	93.3	10.209(5)	9.348(5)	7.069(3)
375	6.7	9.7817(50)	9.570(20)	7.1778(25)	93.3	10.211(5)	9.350(5)	7.069(3)
350	6.8	9.7770(66)	9.561(22)	7.1761(25)	93.2	10.212(5)	9.343(5)	7.069(3)
325	6.4	9.7736(53)	9.561(22)	7.1761(25)	93.6	10.208(5)	9.341(5)	7.069(3)

Abbildungsverzeichnis

2.1	Es ist das strukturell zentrale Schmetterlings-Motiv gezeigt (links). Dieses liegt zentral in der Einheitszelle (rechts).	4
2.2	Gezeigt ist das bei 300K gemessene Mössbauerspektrum einer FeVO_4 -Probe, wobei die symmetrischen Dublett-Fits der Eisenlagen Fe1 (blau), Fe2 (grün) und Fe3 (orange) farblich hervorgehoben worden sind.	8
2.3	In der Kristallstruktur von FeVO_4 , hier entlang der b -Achse gezeigt, sind die oktaedrischen Koordinationspolyeder der Fe-Atome Fe1 (grün) und Fe2 (gelb) mit der zentralen trigonalen Bipyramide des Fe3 (blau) kantenverknüpft, woraus sich die vorliegenden Fe-Trimere zusammensetzen.	9
2.4	In der Kristallstruktur von $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (RG= $P6_3mc$), wird Fe1 (gelb) tetraedrisch koordiniert, während Fe2 (rot) oktaedrisch koordiniert wird.[49] Molybdän (grau) wird verzerrt oktaedrisch koordiniert und bildet Schichten zwischen den antiferromagnetisch gekoppelten Fe-Schichten aus.[54][48]	10
3.1	Prozess der Entstehung von Augerelektronen.[69]	16
4.1	Undotiertes FeMoO_4 wurde nach der Synthese im Muffelofen bei 1075K zu Presslingen verarbeitet um weitere Untersuchungen damit durchzuführen.	24
4.2	Das gesinterte FeVO_4 im Tiegel besteht zu diesem Schritt schon zu mehr als 94% aus FeVO_4 und muss mit einem Überschuss an V_2O_5 im Argonstrom aufgereinigt werden.	25
4.3	Bild des phasenreinen, tiefvioletten FeVO_4 -Pellets das nach der Aufarbeitung im Argonstrom im Schiffchen zurückgeblieben war.	26
4.4	Die SEM-Bilder der untersuchten FeVO_4 -Probe (links) wurden mit einer Spannung von 10kV aufgenommen und zeigen eine homogene Verteilung der Kristallitgröße. Die während der Synthese gebildeten Kristalle sind zusammengewachsen und zeigen wenig Bruchkanten. Die Größenverteilung der MgMoO_4 -Probe (rechts, $U=15\text{kV}$) ist deutlich inhomogener und zeigt mehr Abbruchkanten.	27

4.5	Die PXRD-Plots der Rietveld-Auswertungen einer FeVO_4 - (oben, violett) und einer MgMoO_4 -Probe (unten, grün). Die Reflexpositionen sind als senkrechte Striche unterhalb der jeweiligen Differenzlinie (blau) in der entsprechenden Farbe angegeben.	28
4.6	Gezeigt sind die Rietveldverfeinerungen zweier bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben mit $x=0.11$ (oben) und $x=0.20$ (unten). Die Differenz (grün) von Anpassung (rot) und Messpunkten (schwarz) ist unter den Diffraktogrammen dargestellt. Die Proben bestehen, im Rahmen der Methode, ausschließlich aus α - und β -Polymorph.	29
4.7	Es ist ein Zusammenhang von steigendem α -Phasenanteil (blau) mit zunehmender Synthesetemperatur zu beobachten, wobei neben dem β -Polymorph (rot) keine Nebenphasen vorliegen.	32
4.8	Gezeigt sind die mittels Rietveldverfeinerung ausgewerteten Diffraktogramme einer bei 975K (oben) und einer bei 1175K (unten) synthetisierten Probe. Sie lassen sich vollständig mit α - (blau) und β - FeMoO_4 (rot) beschreiben, was an Hand der Reflexlagen (senkrechte Striche) erkennbar ist. Die Differenzen zwischen Messdaten (schwarze Punkte) und Berechnung (rote Linie) sind in grün dargestellt.	33
4.9	Gezeigt sind die Phasenverhältnisse von α - (blau) zu β -Phase (rot) für zwei $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Dotierungsreihen bei 975K (oben) und 1075K (mitte). In beiden Fällen (975K, orange; 1075K, grün) reduziert sich das Volumen der α -Phase in etwa gleich und linear (unten).	35
4.10	Die Verteilung des Vanadiums auf den Molybdänlagen, Mo1-Lage (grün) und Mo2-Lage (violett) der α -Phase, gezeigt am Schmetterlings-Motiv (siehe Abbildung 2.1). Dabei werden die Ergebnisse von zwei Dotierungsreihen bei $T_{\text{syn}}=975\text{K}$ (oben) und $T_{\text{syn}}=1075\text{K}$ (unten) gezeigt	36
4.11	Die SEM-Aufnahme ($U=15\text{kV}$, 940fache Vergrößerung) einer FeMoO_4 -Probe die bei 975K synthetisiert wurde (links) und ausschließlich aus β -Polymorph besteht. Rechts ist ein Bild einer bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Probe gezeigt ($x=0.20$, $U=15\text{kV}$, 7800fache Vergrößerung ($\text{PA}_\alpha \geq 99.5\%$))	38
4.12	In-situ PXRD-Plot einer $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Probe ($x=0.11$), wobei die Intensität zur besseren Darstellung mit Q multipliziert wurde. Die α - β -Phasenumwandlung beginnt bei 640(5)K und ist irreversibel. Dabei erstreckt sich der Verlauf der Phasenumwandlung über $\sim 50\text{K}$, wobei zwischen 725(\uparrow)K und 725(\downarrow)K zusätzliche Reflexe zu beobachten sind, die keiner der beiden Phasen direkt zugeordnet werden können.	40

4.13	Oben ist der α -Phasenanteil einer bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Probe ($x=0.11$) während des Aufheizens (rot) und des Abkühlens (blau) im XRD-Experiment gezeigt. Unten sind die Volumen der α - (beim Aufheizen, blau) bzw. β -Phase (beim Abkühlen, rot) während des Experiments gezeigt.	42
4.14	PXRD-Plot einer von 340K bis 160K vermessenen $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Probe ($x=0.11$) während des Abkühlens (oberer Teil) und des anschließenden Aufheizens (unterer Teil) wobei die Intensität, zur besseren Darstellung der Reflexe bei hohen Θ -Winkeln, mit dem Streuvektor Q multipliziert wurde.	45
4.15	Die Auswertung der DSC-Messungen einer $x=0.125$ -Probe erfolgte, indem die Phasenübergangsenthalpie ΔH als Integral gebildet und die Onset-Temperatur (T_{onset}) graphisch bestimmt wurde. Dafür wurden jeweils drei Messzyklen gefahren um eine Reversibilität zu überprüfen. Hier sind der erste Messzyklus mit Phasenumwandlung (rot) und die beiden weiteren Messzyklen ohne Effekt (grau) gezeigt.	47
4.16	Gezeigt sind die DSC-Ergebnisse, die zur α - β -Phasenumwandlung von 1075K- $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Synthesereihen gehören. Die benötigte Enthalpie (ΔH) der mit $\text{N}_{2(l)}$ vorgekühlten Proben (1075K-I, blau) und der nicht behandelten Reihen (1075K-I, rot; 1075K-II, orange) ist gegen den Dotierungsgrad aufgetragen (oben). Die Temperatur, an der die Phasenumwandlung einsetzt (T_{onset}), erhöht sich mit zunehmendem Substitutionsgrad bis zu einem Wert von $x=0.1$ (unten).	48
4.17	Ein mit Lorentzfits angepasstes Mössbauerspektrum einer bei 1075K synthetisierten FeMoO_4 -Probe mit α - (grün) und β - FeMoO_4 (rot, orange), aufgenommen bei 300K. Im Fall der β -Phase unterscheiden sich die beiden Fe-Lagen (Fe1, rot und Fe2, orange) deutlich voneinander.	51
4.18	Oben: Ein Mössbauerspektrum einer $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Probe mit $x=0.11$, gemessen bei $T=300\text{K}$. Mit dem Lorentz-Fit (schwarze Linie, $\chi^2 \sim 1.03$) lässt sich das gesamte gemessene Spektrum (schwarze Punkte) erklären. Das Gesamtspektrum, das neben dem Singulett des Fe^{III} (rot) und des Dubletts mit einer $CS=0.8\text{mms}^{-1}$ (gelb) die symmetrischen Dubletts der Fe1- und Fe2-Lagen (hellblau) beinhaltet, wurde unter magischem Winkel aufgenommen. Unten: Ein Spektrum der selben Probe, aufgenommen bei $T=100\text{K}$, wobei der Anteil an Fe^{III} (S_a) verschwunden ist.	53
4.19	Der Verlauf der Spektren einer α - $\text{FeMo}_{0.89}\text{V}_{0.11}\text{O}_4$ -Probe mit aufsteigender Temperatur von 50K (dunkelblau) bis 300K (rot) gemessen.	56

- 4.20 Es sind die Anteile, die *CS*- und *QS*-Werte der entlang einer Temperaturreihe gemessenen Mössbauerspektren von $\text{FeMo}_{0.89}\text{V}_{0.11}\text{O}_4$ aufgetragen. Die Gesamtspektren setzen sich dabei aus zwei Fe^{II} -Lagen (hell-, D_{1a} ; dunkelblau, D_{2a}), einer $\text{Fe}^{II+\delta}$ -Lage (gelb, D_{3a}) und einem Fe^{III} -Singulett (rot, S_a) zusammen. 57
- 4.21 Oben: Ein Mössbauerspektrum einer $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Probe mit $x=0.20$, gemessen bei $T=300\text{K}$. Mit dem Lorentz-Fit (schwarze Linie, $\chi^2 \sim 1.21$) lässt sich das gesamte Spektrum (schwarze Punkte) erklären. Das Spektrum mit den beiden Dubletts der Fe1- und Fe2-Lagen (D_{1b} , hellblau; D_{2b} dunkelblau) erfährt über den nominell zu kleinen Anteil des Fe^{III} (rot) eine Asymmetrie. Im Vergleich zu reinem $\alpha\text{-FeMoO}_4$ ist der Scheitelpunkt des Spektrums stark verbreitert, was ebenfalls Hinweise auf die Ladungsdynamik des Systems gibt und mit einem zusätzlichen sehr breiten Dublett erklärt werden kann (grün). Unten: Ein Spektrum der selben Probe, aufgenommen bei $T=100\text{K}$ 59
- 4.22 Es sind die Anteile, *CS*- und *QS*-Werte der entlang einer Temperaturreihe gemessenen Mössbauerspektren von $\text{FeMo}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_4$ aufgetragen. Die Gesamtspektren setzen sich dabei aus zwei Fe^{II+} -Lagen (D_{1b} , hellblau ; D_{2b} , dunkelblau), einer $\text{Fe}^{II+\delta}$ -Lage (D_{4b} , grün) und einem Fe^{III} -Singulett (S_b , rot) zusammen. 61
- 4.23 Oben: Die Magnetisierungen verschiedener $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben Unten, links: Messung der Magnetisierung bei $T=2\text{K}$. Unten, rechts: Abgebildet ist die Remanenz ($M_{H=0}$) im zweiten (bzw. dritten) Quadranten der Magnetisierung, die bei Messungen unterhalb von 30K auftritt. . . . 66
- 4.24 Oben: Magnetisierungsmessungen einer $\text{FeMo}_{0.89}\text{V}_{0.11}\text{O}_4$ -Probe bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich Unten: Aufgetragen ist der Ordinatenabschnitt einer linearen Regression der Magnetisierungskurven. Diese stellen das Erreichen der lokal maximalen Magnetisierung dar. Als kleines Bild ist beispielhaft eine lineare Regression der Messung ($T=50\text{K}$) einer $\text{FeMo}_{0.89}\text{V}_{0.11}\text{O}_4$ -Probe gezeigt. 68
- 4.25 Die Kurven der mit einem Feld von $H=0.1\text{T}$ gemessenen Suszeptibilität (χ) einer $x=0.2$ -Probe im zfc- (rot) und fc-Modus (blau) zeigen ein Maximum bei $\sim 25\text{K}$ (oben). In der reziproken Auftragung ist eine Abweichung von fc- zu zfc-Messungen für $T > 30\text{K}$ zu erkennen (mitte). Die Differenz von fc- und zfc-Messungen nimmt für $T < 30\text{K}$ mit dem Dotierungsgrad zu (unten). Die maximale erreichte Suszeptibilität χ_{max} ist für die jeweiligen Messungen (fc, zfc) bei kleinen Feldern dargestellt (rechts). . . . 71

4.26	Oben: Die gemessene Suszeptibilität einer $\text{FeMo}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_4$ -Probe bei kleinen Feldern und das CW-Gesetz (grau) für den nominellen Fe^{III} -Gehalt. Mitte: Die sich aus dem näherungsweise angewandten CW-Gesetz ergebenden Curie-Konstanten für kleine Felder. Unten: Das berechnete weiß'sche Theta für verschiedene Dotierungen bei kleinen Feldern.	73
4.27	Oben: Gezeigt ist der $\chi(T)$ - T -Plot einer $\text{FeMo}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_4$ -Probe die bei einem angelegten Feld von $H=0.1\text{T}$ im fc- und zfc-Modus gemessen wurde. Unten: Der Vergleich mehrerer im fc-Modus gemessener $\chi(T)$ - T -Kurven unterschiedlicher Dotierungen ($x=0$, schwarz; $x=0.25$, dunkelrot) bei einem angelegten Feld von $H=0.1\text{T}$	75
4.28	Die Suszeptibilitätsmessungen einer $x=0.11$ -Probe, gemessen im AC-Modus, zeigt dass sich die aus Realteil (χ' , rot) und Imaginärteil (χ'' , grün) zusammensetzende Suszeptibilität kaum verändert, wenn sich die angelegte Frequenz verändert.	78
4.29	Oben: Der magnetische Anteil der spezifischen Wärme C_m/T , der nach Abzug der Gitteranteile übrigbleibt ist deutlich feldabhängig. Unten: Die aus experimentellen Daten (rot, blau) und theoretisch, nach dem angepassten Modell von Zaghbi und Goodenough[106] (grün), bestimmten effektiven magnetischen Momente (μ_{eff}) von ausgewählten Dotierungen. Als Referenz wurden die von V. Ksenofontov (orange)[18] und A.W.Sleight bestimmten Werte für FeMoO_4 (violett)[25] gezeigt. Zum Vergleich sind die theoretischen, gemittelten spin-only-Momente angegeben (schwarz), die sich aus den Anteilen von Fe^{II} und Fe^{III} ergeben würden.	80
4.30	Oben: Gemessene Daten der spezifischen Wärme (C_p) von zwei $x=0$ -Proben, die übereinander liegen (schwarze Punkte und Linie). Das Referenzsystem ist das ebenfalls in $C2/m$ kristallisierende MgMoO_4 (hellgrün). Unten: Der vergrößerte Bereich (10-60K) der λ -Anomalie für verschiedene Dotierungen und angelegte Felder (Punkte: $H=0\text{T}$; helle Linie: $H=1\text{T}$; dunkle Linie: $H=3\text{T}$).	85
4.31	Oben: Die aus den C_p -Daten berechneten C_m -Werte der Messungen mit $H=0\text{T}$, $H=3\text{T}$; bzw. bei $H=0, 1, 3, 5\text{T}$ (von dunkel nach hell) im Fall von $\alpha\text{-FeMo}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_4$, verschieben sich mit zunehmendem angelegten Feld und x in $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ zu tieferen Temperaturen und flachen dabei ab. Unten: Die aus den C_m -Werten berechneten magnetischen Entropien. Die undotierte Probe ($x=0$, schwarz) weist bei $T=2\text{K}$ kaum eine Restentropie auf, während die dotierten Proben ($x=0.11$, grün und $x=0.20$, rot) bei 2K einen höheren Anteil an Restentropie aufweisen.	86

4.32	Der Abstand von zwei über eine Mo1-Lage (grün) verknüpfte Fe1-Lagen (hellgrau) beträgt entlang der c -Achse $r_{\text{Fe1-Fe1}} \sim 7.65 \text{ \AA}$. In der Aufsicht entlang der b -Achse (in Blickrichtung) sind nur die Fe2-Lagen (dunkelgrau) über die O1-Lagen (hellblau) mit einem Winkel von $\sim 91.5^\circ$ verknüpft, was beiden Teilgittern ein anisotropes Verhalten ermöglicht. . . .	88
4.33	Die Mössbauerspektren der $x=0.11$ (oben, $\chi^2=0.85$) und $x=0.20$ -Proben (unten, $\chi^2=1.41$), die bei 3K aufgenommen wurden, lassen sich mit vier Dubletts und einem Sextett vollständig beschreiben. Dabei ist das Sextett (dunkelblau) dem geordneten Fe^{III} zuzuordnen, während die Dubletts die verschiedenen $\text{Fe}^{II+(\delta)}$ -Lagen in der magnetischen Ordnung beschreiben.	91
4.34	Die Leitfähigkeiten der $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Proben mit $x=0$, $x=0.1$ und $x=0.2$, wurden in einem Temperaturbereich von 8K-290K gemessen. Die Messpunkte die während des Abkühlens gemessen wurden (blau) stimmen mit denen die im Aufheizen gemessen wurden (rot) überein. Oberhalb von 200K beschreibt der Fit nach angepasstem Mott-Ansatz (schwarz) die Leitfähigkeit sehr gut, unterhalb weicht er von den gemessenen Daten ab.	96
4.35	Qualitative DOS-Abbildung der wichtigsten Bänder einer $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ -Probe. Die 3d-Fe-Bänder (rot) liegen oberhalb der 2p-O-Bänder (gelb), aber deutlich unterhalb der V- und Mo-Bänder (violett). Die am Leitungsmechanismus beteiligten Elektronen stammen aus einem 3d-Teilband des Eisens (dunkelgrau). Die eingebrachten Löcher (p-Typ) stehen innerhalb dieses Bandes für einen polaronischen Leitungsmechanismus zur Verfügung.	98
6.1	Oben: Diffraktogramm einer $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$ -Probe die bei 1075K synthetisiert wurde und aus α - und β -Polymorph besteht ($R_{\text{wp}}=3.3$). Unten: Der α -Phasenanteil der bei 1075K hergestellten Proben steigt mit zunehmendem Vanadiumgehalt an, erreicht ein Maximum bei $x \simeq 0.165$ und sinkt anschließend wieder bis zu einem Anteil von 40% bei einem $x=0.25$	104
6.2	Oben: ΔH des $\alpha\beta$ -Phasenübergangs verschiedener $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ bilden den Verlauf des Phasenanteils aus Abbildung 6.1 ab. Unten: Das Einsetzen der Phasenumwandlung (T_{onset}) ist im Vergleich zu einer reinen FeMoO_4 -Probe um $\sim 40\text{K}$ zu höheren Temperaturen verschoben. Mit zunehmender Dotierung durch Vanadium sinke dieser Wert auf unter 610K. Die Daten der zuvor gezeigten ungekühlten FeMoO_4 -Proben sind zum Vergleich eingefügt (graue Dreiecke)	105

6.3	Die bei Raumtemperatur aufgenommenen Mössbauerspektren zwei dotierter Co-Proben (Oben: $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$, Unten: $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$) die bei 1075K synthetisiert wurden. In den Spektren ist die aufgehobene Entartung der hf-Parameter der Fe1- (grün) und Fe2-Lagen (gelb) zu beobachten.	106
6.4	Gezeigt sind zwei Diffraktogramme von Umsetzungen des hergestellten βAgVO_3 mit FeMoO_4 (Verhältnis 2:1) bei 700K (oben) und 775K (unten). Neben den nicht umgesetzten Anteilen der Edukte wurden elementares Silber, FeVO_4 , Fe_2O_3 in der Produktmischung gefunden. Das entstandene Hauptprodukt war $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ und machte ein Drittel der hergestellten Substanz aus. Die Werte der Rietveld-Verfeinerungen sind in Tabellen 6.105 bis 6.118 aufgetragen.	110
6.5	Oben: Diffraktogramm einer FeMoO_4 -Probe die bei $T=1075\text{K}$ in einer Ag-Ampulle hergestellt wurde. Unten: Diffraktogramm einer $\text{FeMo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$ -Probe die bei $T=1075\text{K}$ in einer Ag-Ampulle hergestellt wurde. In beiden Fällen ist ein Rest elementaren Silbers zu beobachten. Der α -Phasenanteil der dotierten Probe ist sehr gering und liegt $\sim 70\%$ unterhalb des erhaltenen Produktgemischs der in Quarzglasampullen synthetisierten $x=0.11$ -Proben.	111
6.6	Links: Wird das fertige FeMoO_4 in einer Silberampulle erhitzt ($\sim 975\text{K}$) verteilt sich das elementare Ag in winzigen Kristalliten auf der gesamten Oberfläche des Produkts. Rechts: Die FeMoO_4 -Synthese ($T=1075\text{K}$) in einer Ag-Ampulle liefert reproduzierbare Ergebnisse, wobei etwas elementares Silber in größeren Kristallen vorliegt (heller Kristall).	112
6.7	Oben: PXRD-Plot einer undotierten $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ -Probe mit optimierten Synthesebedingungen. Unten: Aufnahmen zweier Proben der $\text{Fe}_2\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{8+\delta}$ -Synthesen mit $x=0$ (links, $U=15\text{kV}$, $d=100\mu\text{m}$) und $x=1$ (rechts, $U=15\text{kV}$, $d=62\mu\text{m}$).	116

Literaturverzeichnis

- [1] El Sharkawy H. M., et al. FeMoO₄ nanoparticles as functional negative electrode material for high performance supercapacitor devices over a wide pH range. *J. Energy Storage* **54**, 105272 (2022).
- [2] Nam H. W., et al. Binder-free honeycomb-like FeMoO₄ nanosheet arrays with dual properties of both battery-type and pseudocapacitive-type performances for supercapacitor applications. *J. Energy Storage* **27**, 101055 (2020).
- [3] Blanco-Gutierrez, V. et al. Understanding the Relationships between Structural Features and Optical/Magnetic Properties When Designing Fe_{1-x}Mg_xMoO₄ as Piezochromic Compounds *Inorg. Chem.* **54**, 2176-2184 (2015).
- [4] Zhang W. L., et al. Iron(II) molybdate (FeMoO₄) nanorods as a high-performance anode for lithium ion batteries: structural and chemical evolution upon cycling. *J. Mater. Chem. A* **3**, 20527-20534 (2015).
- [5] Schmidt, P., Habilitationsschrift, TU Dresden, (2007).
- [6] Raun, K. V. *et al.* Stability of Iron - Molybdate Catalysts for Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde: Influence of Preparation Method. *Catal. Letters* **150**, 1434-1444 (2020).
- [7] Brookes, C. et al. Molybdenum Oxide on Fe₂O₃ Core-Shell Catalysts: Probing the Nature of the Structural Motifs Responsible for Methanol Oxidation Catalysis. *ACS Catal.* **4**, 243-250 (2014).
- [8] wu J., et al. FeMoO₄ nanorods for efficient ambient electrochemical nitrogen reduction. *Chem. Commun.* **56**, 6834-6837 (2020).
- [9] Chu K., et al. Efficient Electrocatalytic Nitrogen Fixation on FeMoO₄ Nanorods. *Appl. Mater. Interfaces* **12,10**, 11789-11796 (2020).

- [10] Liu D. X., et al. Boosting ammonia production in electrocatalytic NO_x reduction on a robust Fe/FeMoO₄ catalyst. *nano Res.* **17**, 5801-5806 (2024).
- [11] Newton W. E., et al. Isolated iron-molybdenum cofactor of nitrogenase exists in multiple forms in its oxidized and semi-reduced states. *JBC* **264,4**, 1924-1927 (1989).
- [12] Schultz F. A., et al. Effects of oxidation state, solvent acidity and thiophenol on the electrochemical properties of iron-molybdenum cofactor from nitrogenase. *Inorg. Chim. Acta* **170,1**, 115-122 (1990).
- [13] Tang L., Liu L., Yang F. FeMoO₄-graphene oxide photo-electro-catalyst for berberine removal and hydrogen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy* **44,36**, 19755-19761 (2019).
- [14] Shit S., et al. Assisting the formation of S-doped FeMoO₄ in lieu of an iron oxide/molybdenum sulfide heterostructure: A unique approach towards attaining excellent electrocatalytic water splitting activity. *Int. J. Hydrogen Energy* **47,21**, 11128-11142 (2022).
- [15] Zhang. J., et al. Hierarchical iron molybdate nanostructure array for efficient water oxidation through optimizing electron density. *Chem. Commun.* **57**, 3563-3566 (2021).
- [16] Datta, P., Rihko-Struckmann, L. K., Sundmacher, K. Influence of molybdenum on the stability of iron oxide materials for hydrogen production with cyclic water gas shift process. *Mater. Chem. Phys.* **129**, 1089-1095 (2011).
- [17] Goodenough, J. B. Comments on Electrical transport properties of iron(II) molybdate. *J. Mater. Sci. Lett.*
- [18] Ksenofontov, V. et al. Cross-like 90° Non collinear Antiferromagnetic Structure in α -FeMoO₄ Caused by Dzyaloshinskii-Moriya Interaction, *ACS Publication* (2021).
- [19] Jäger, v. W., Rahmel, A., Becker, K. Untersuchungen über das Dreistoffsystem Eisen-Molybdän-Sauerstoff. *Archiv für das Eisenhüttenwesen* **7**, 435-439 (1959).
- [20] Sleight, A. W., Chamberland, B. L. Transition metal molybdates of the type AMoO₄. *Inorg. Chem.* **8**, 1672-1675 (1968).

- [21] Smith G. W., *Acta Cryst.*, **15**, 1054 (1962).
- [22] Smith, G. W., Ibers J. A., *Acta Cryst.*, **19**, 269 (1965).
- [23] Wyckoff, R. W. G. The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups. *Technical Press, Carnegie Institution of Washington* (1922).
- [24] Osten F. L. Röntgenographische und Mössbauerspektroskopische Untersuchungen an gemischtvalenten, ladungdotierten Verbindungen des FeMoO₄-Typs. *Masterarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2020).
- [25] Sleight, A. W., Chamberland, B. L. & Weiher, J. F. Magnetic, Mössbauer, and Structural Studies on Three Modifications of FeMoO₄. *Inorg. Chem.* **7**, 1093–1098 (1968).
- [26] Benaichouba, B., Bussiere, P., Ponceblanc, H. NGR study of iron molybdates and iron-cobalt molybdates catalysts. *Hyperfine Interact* **57**, 1741–1746 (1990).
- [27] Zhang, Z., et al. Synthesis and magnetic property of FeMoO₄ nanorods *Mater. Sci. Eng. B* **176** 756–761 (2011).
- [28] Zhang, Z., et al. Iron(II) molybdate (FeMoO₄) nanorods as a highperformance anode for lithium ion batteries: structural and chemical evolution upon cycling *J. Mater. Chem. A*, **3**, 20527-20534 (2015).
- [29] Sleight, A.W. Valency, valence degeneracy, ferroelectricity, and superconductivity *Prog. Solid State Chem.* **37**, 251 (2009).
- [30] Rodriguez, J. A., Hanson, J. C., Chaturvedi, S. Studies on the Behavior of Mixed-Metal Oxides: Structural, Electronic, and Chemical Properties of α -FeMoO₄ *J. Phys. Chem. B* **104**, 8145-8152 (2000).
- [31] Righetti, L. u. a. Co_{1-x}Mg_xMoO₄ compounds for pressure indicators. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 1319–1324 (2011).
- [32] L. C. Robertson, M. Gaudon, S. Jobic, P. Deniard, and A. Demourgues, Investigation of the First-Order Phase Transition in the Co_{1-x}Mg_xMoO₄ Solid Solution and Discussion of the Associated Thermochromic Behavior *Inorg. Chem.* **50**, 2878-2884 (2011).

- [33] Ram R. A. M., Gopalakrishnan J. Mixed valency in the high-temperature phases of transition metal molybdates, $A\text{MoO}_4$ ($A=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). *J. Chem. Sci.* **96**, 291-296 (1986).
- [34] McCammon C. A., Price D. C. Mössbauer spectra of Fe_xO ($x>0.95$). *Phys. Chem. Miner* **11**, 250-254 (1985).
- [35] Dzyaloshinskii I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241-255 (1958).
- [36] Moriya T. New mechanism of anisotropic superexchange interaction. *Phys. Rev. Lett.* **4**, 228 (1960).
- [37] Moriya T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.* **120**, 90 (1960).
- [38] Camley R. E., Livesey K. L. Consequences of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction. *Surf. Sci. Rep.* **78**, **3**, 100605 (2023).
- [39] Yang H., Liang J., Cui Q. First-principles calculations for Dzyaloshinskii-Moriya interaction. *Nat. Rev. Phys* **5**, 43-61 (2023).
- [40] Levinson, L. M. & Wanklyn, B. M. Crystal growth and magnetic behavior of FeVO_4 . *J. Solid State Chem.* **3**, 131-133 (1971).
- [41] Robertson, B. & Kostiner, E. Crystal structure and Mössbauer effect investigation of FeVO_4 . *J. Solid State Chem.* **4**, 29-37 (1972).
- [42] Sobolev, A. V. u. a. Mössbauer study of the modulated magnetic structure of FeVO_4 . *J. Exp. Theor. Phys*, **124**, 943-956 (2017).
- [43] He, Z., Yamaura, J. I. & Ueda, Y. Flux growth and magnetic properties of FeVO_4 single crystals. *J. Solid State Chem.* **181**, 2346-2349 (2008).
- [44] López-Moreno S., et. al. Stability of FeVO_4 under Pressure: An X-ray Diffraction and First-Principles Study. *Inorg. Chem.* **57**, **13**, 7860-7876 (2018).
- [45] Grón T., Krok-Kowalski J., Kurzawa M., Walczak J. Electrical conductivity in the antiferromagnetic compounds FeVO_4 , FeVMoO_7 and $\text{Fe}_4\text{V}_2\text{Mo}_3\text{O}_{20}$. *J. Magn. Magn. Mater.* **101**, 148-150 (1991).
- [46] Daoud-Aladine, A. u. a. Multiferroicity and spiral magnetism in FeVO_4 with quenched Fe orbital moments. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **80**, 1-4 (2009).

- [47] Eerenstein, W., Mathur, N. D. & Scott, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* **442**, 759–765 (2006).
- [48] Reschke S., Tsirlin A. A., Khan N., Prodan L., Tsurkan V., Kézsmárki I., Deisenhofer J. Structure, phonons, and orbital degrees of freedom in $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. *Phys. Rev. B* **102**, 094307 (2020).
- [49] Kurumaji T., Ishiwata S., Tokura Y. Doping-Tunable Ferrimagnetic Phase with Large Linear Magnetoelectric Effect in a Polar Magnet $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. *Phys. Rev. X* **5**, 031034 (2015).
- [50] McCarroll W. H., Katz L., Ward R. Some ternary oxides of tetravalent molybdenum. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5410 (1947).
- [51] Bertrand D., Kerner-Czeskleba H. Étude structurale et magnétique de molybdates d'éléments de transition. *J. Phys.* **36**, 379 (1975).
- [52] Strobel P., Le Page Y. Growth and morphology of single crystals of hexagonal molybdates(IV) $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (M = Mn, Fe, Co, Ni). *J. Cryst. Growth* **61**, 329-338 (1983).
- [53] Brown M. E. Introduction to Thermal Analysis - Techniques and Applications. *Springer Verlag* (2001).
- [54] Eremin M. V., Vasin K. V., Nurmukhametov A. R. Crystal field theory and excitation spectra in $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. *Opt. Spectrosc.* **131,4**, 447-453 (2023).
- [55] Krischner, H.: Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, 4. Aufl., Vieweg, Braunschweig (1990).
- [56] Selyutin G. Y. Exchange narrowing of Mössbauer line. *Phys. Let. A* **62, 5**, 350-352 (1977).
- [57] Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.* **22**, 151 (1967).
- [58] Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [59] STOE & Cie GmbH, WINX^{POW} Version 3.6.0.1 (2018).
- [60] *TOPAS-Academic V6*, Coelho Software: Brisbane, Australia, (2016).
- [61] Blake, R.L., Hessevick, R.E., Zoltai, T., Finger, L.W. Refinement of the hematite structure *Am Mineral* **51**, 123-129 (1966).

- [62] Iizumi, M., Koetzle, T.F., Shirane, G., Chikazumi, S., Matsui, M., Todo, S. Structure of magnetite Fe_3O_4 below the Verwey transition temperature *Acta Crystallogr. B* **38**, 2121-2133 (1966).
- [63] Goldschmidt, V.M., Barth, T., Holmsen, D., Lunde, G., Zachariasen, W. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VI. *Norwegian Academy of Sciences and Letters, [Section] 1: Mathematics-Natural Sciences Section* **5**, 21 (1926)
- [64] Kihlberg, L. Least squares refinement of the crystal structure of molybdenum trioxide *Arkiv foer Kemi* **21**, 357-364 (1963).
- [65] Rapposch, M.H., Anderson, J.B., Kostiner, E. Crystal structure of ferric molybdate, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ *Inorg. Chem.* **19**, 3531-3539 (1980).
- [66] Ketelaar, J.A.A. Die Kristallstruktur des Vanadinpentoxyds *Z. Kristallogr.* **95**, 9-27 (1936)
- [67] Robertson, B., Kostiner, E. Crystal structure and Moessbauer effect investigation of FeVO_4 *J. Solid State Chem.* **4**, 29-37 (1972).
- [68] Urban D., Mayerl J. SEM-Grundlagen. In: Strukturgleichungsmodellierung. *Springer Verlag* 25-82 (2014).
- [69] Von Cepheiden - Eigenes Werk, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=5865472> (29.8.2020). **6**, 939-941 (1987).
- [70] Phenom-World, Element Identification (EID) Version 2.0 (2019).
- [71] Gütlich, P. Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie I *Chem. Unserer Zeit* **4**, 133-144 (1970).
- [72] Gütlich, P. Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie II *Chem. Unserer Zeit* **5**, 131-141 (1971).
- [73] Dunlap, R. A., Sibley, A. D. E. Mössbauer effect study of Fe-site occupancy in Australasian tektites *J non-cryst solids* **337**, 36-41 (2004).
- [74] Brzózka, K. et al. Mössbauer Study of Magnetic Texture of Finemet-Type Ribbons *Acta Phys. Pol. A* **119**, 33 (2011).
- [75] Ericsson, T., Wäppling, R. TEXTURE EFFECTS IN 3/2-1/2 MÖSSBAUER SPECTRA *J. Phys. Colloq.* **37**, 719-723 (1976).

- [76] Lagarec, K., Rancourt, D. G. *Recoil* (Version 1.0), University of Ottawa, Canada, (1998).
- [77] Lueken H. *Magnetochemie Eine Einführung in Theorie und Methoden. Teubner Studienbücher Chemie* (1999).
- [78] Mulder C. A. M., van Duyneveldt A. J., Mydosh J. A. Susceptibility of the CuMn spin-glass: Frequency and field dependences. *Phys. Rev. B* **23**, 1384 (1981).
- [79] Mydosh J. A. Disordered magnetism and spin glasses. *J. Magn. Magn. Mater.* **157-158**, 606-610 (1996).
- [80] Jonsson T., Jonason K., Jönsson P., Nordblad P. Nonequilibrium dynamics in a three-dimensional spin glass. *Phys. Rev. B* **59**, 8770 (1999).
- [81] Originlab corporation, Originpro Version 9.6.0.172 (2019).
- [82] Van Rossum G., Drake F. L., Python 3 Reference Manual. *Scotts Valley, CA: CreateSpace.* (2009).
- [83] Gamsjäger E., Wiessner M. Low temperature heat capacities and thermodynamic functions described by debye–einstein integrals. *Monatsh. Chem.* **149**, 357-368 (2018).
- [84] Mott N. F. The electrical conductivity of transition metals. *Proc. R. soc. Lond. Ser. A-Contain. Pap. Math. Phys. Character* **153**, 699-717 (1935).
- [85] Mott N. F. The minimum metallic conductivity. *Int. Rev. Phys. Chem.* **4**, **1**, 1-18 (1985).
- [86] Li Z., et. al. Transition between Efros–Shklovskii and Mott variable-range hopping conduction in polycrystalline germanium thin films. *Semicond. Sci. Technol.* **32**, 035010 (2017).
- [87] Inada M., et. al. Crossover from Efros–Shklovskii variable range hopping to nearest-neighbor hopping in silicon nanocrystal random network. *Appl. Phys. Express* **8**, 105001 (2015).
- [88] van der Zander, B., Sundermeyer, J., Braun, D., Hoffmann, T. TeXstudio. *V 4.7.2* (2024).
- [89] Hübenthal R., Hoppe R. Program for the Calculation of the Madelung Part of Lattice Energy, University of Gießen (1993)

- [90] Brandenburg, K. Diamond Version 4.6.3 *Crystal Impact GbR*, (2020).
- [91] Subbotin K. A., et. al. Influence of Ultra high Dilution Treatment of the Charge on the Growth and Spectroscopic Properties of Nd:MgMoO₄ Potential Laser Crystal. *Crystals* **X14**, 100 (2024).
- [92] Ruiz-Fuertes J. Y., et. al. Crystal structure solution of a high-pressure polymorph of scintillating MgMoO₄ and its electronic structure. *Phys. Rev. B* **106**, 064101 (2022).
- [93] Suresh Rao N., Palanna O. G. Electrical and magnetic studies of iron (III) vanadate. *Bull. Mater. Sci.* **18**, 229–236 (1995)
- [94] Krischner, Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, 4. Aufl., Vieweg, Braunschweig (1990).
- [95] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751-767. (1976).
- [96] Sawatzky G. A., Coey J. M. D., Morrish A. H. Mössbauer Study of Electron Hopping in the Octahedral Sites of Fe₃O₄. *J. Appl. Phys.* **40**, 1402-1403 (1969).
- [97] Battle P. D., Cheetham A.K., Long G. J., Longworth G. Study of the magnetic properties of iron (III) molybdate, by susceptibility, Moessbauer, and neutron diffraction techniques. *Inorg. Chem.* **21**, 4223-4228 (1982).
- [98] Osten F. L. Panthöfer M., Ksenofontov V., Möller A. Site-Preferences in the Mixed-Valent Series FeMo_{1-n}V_nO₄: Controlling the Formation of the α -Polymorph and the Charge Localization *Z. anorg. allg. Chem.*, **648**, e202200281 (2022).
- [99] Riedel E., Janiak C. Anorganische Chemie. *De Gruyter* **9** (2015).
- [100] Born M., Landé. *Ber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin* **45**, 1048 (1918).
- [101] Mattuck R. D., Johansson B. *Adv. Phys.* **17**, 509 (1968).
- [102] Franchini C., Reticcioli M., Setvin M., Diebold U. Polarons in Materials. *Nat. Rev. Mater.* **6**, 560-586 (2021).
- [103] Fröhlich H. Electrons in Lattice Fields. *Adv. Phys.* **3**, **11**, 325-361 (1954).
- [104] Holstein T. Studies of Polaron Motion Part I. The Molecular-Crystal Model *Ann. Phys. (N. Y.)* **8**, 325-342 (1959).

- [105] Holstein T. Studies of Polaron Motion Part I. The Small Polaron. *Ann. Phys. (N. Y.)* **8**, 343-389 (1959).
- [106] zaghbi K., et. al. Electronic, Optical, and Magnetic Properties of LiFePO₄: Small Magnetic Polaron Effects. *Chem. Mater.* **19**, 3740-3747 (2007).
- [107] Mugiraneza S., Hallas A. M. Tutorial: a beginner's guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law. *Commun. Phys.* **5**, **95**, (2022).
- [108] Murawski L. Electrical conductivity in iron-containing oxide glasses. *J. Mater. Sci.* **17**, 2155-2163 (1982).
- [109] Lyon W. G., Westrum Jr. E. F. Heat capacities of alpha-iron(II)molybdate and iron(II)molybdate-II from 5 to 350K. *J. Chem. Thermodynamics* **7**, 741-757 (1975).
- [110] Dürr W., et. al. Magnetic Phase Transition in Two-Dimensional Ultrathin Fe Films on Au(100). *Phys. Rev. Lett.* **62**, **2**, 206-209 (1989).
- [111] de Jongh L. J., Miedema A. R. Experiments on simple magnetic model systems. *Adv. Phys.* **23**, 1-260 (1974).
- [112] Breed D. J., Gilijamse K., Miedema A. R. Magnetic properties of K₂CoF₄ and Rb₂CoF₄; two-dimensional Ising antiferromagnets. *Physica* **45**, 205-216 (1969).
- [113] Clay R. M., Staveley L. A. K. *Ann. Acad. Sci. Fennicae* **210**, xy-xy (1966).
- [114] Colpa J. H. P. On the heat capacity of the (nearly) quadratic heisenberg S= $\frac{1}{2}$ ferromagnet. *Physica* **56**, 347-380 (1972).
- [115] Wedgwood F. A., Wright A. C. *J. Noncryst. Sol.* **21**, 95 (1976).
- [116] Kim W., Moon S. J., Kim C. S. Mössbauer studies of Fe²⁺ and Fe³⁺ mixed state in ilmenite-hematite solid solution. *Hyperfine Interact.* **185**, 847-851 (2008).
- [117] Efros A. L., Shklovskii B. I. Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8**, 49-51 (1975).

- [118] Ehrenberg, H., Svoboda, I., Wiesmann, M. & Weitzel, H. A mixed transition metal molybdate, β -(Co_{0.7}Fe_{0.3})MoO₄. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **55**, 1383–1384 (1999).
- [119] Ponceblanc H., Millet J. M. M., Cpudurier G., Legendre O. Védrine J. C. Solid-Solid Phase Equilibria In the Binary System CoMoO₄-FeMoO₄ and Effect of Fe^{III} on the Phase Equilibria. *J. Phys. Chem.* **96**, 9462-9465 (1992).
- [120] Smith, G. W. & Ibers, J. A. The crystal structure of cobalt molybdate CoMoO₄. *Acta Crystallogr.* **19**, 269–275 (1965).
- [121] Hollemann A. F., Wiberg E., Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. *de Gruyter Verlag* **12. Auflage** (2007).
- [122] Dinnebier R. E., Kowalevsky A., Reichert H., Jansen M. Polymorphism of Ag₃VO₄. *Z. Kristallogr.* **222**, 420-426 (2007).
- [123] Harris D. C., Lehrbuch der Quantitativen Analyse. *8., vollst. überarb. erw. Auflage* **Berlin, Heidelberg**, 907-917 (2014).
- [124] Kohman G. T., Hermance H. W., Downes G. H. Silver migration in electrical insulation. *Bell Syst. Tech. J.* **34**, **6**, 1115-1147 (1955).
- [125] Coleman M. V., Winster A. E. Silver migration in thick film conductors and chip attachment resins. *Microelectron. J.* **12**, **4**, 23-29 (1981).
- [126] Ritchie N. W. M., Newbury D. E., Davis J. M. EDS measurements of X-ray intensity at WDS precision and accuracy using a silicon drift detector. *Microsc. Microanal.* **18**, **4**, 892-904 (2012).
- [127] Newbury D. E., Ritchie N. W. M. Quantitative Electron-Excited X-Ray Microanalysis of Borides, Carbides, Nitrides, Oxides, and Fluorides with Scanning Electron Microscopy/Silicon Drift Detector Energy-Dispersive Spectrometry (SEM/SDD-EDS) and NIST DTSA-II. *Microsc. Microanal.* **21**, **5**, 1327-1340 (2015).
- [128] Chen H., et. al. Crystal structure of CaSiO₃ perovskite at 28–62 GPa and 300 K under quasi-hydrostatic stress conditions. *Am. Min.* **103**, **3**, 462-468 (2018).
- [129] Jiang Z. Metastable SrRuO₃ phases with lattice-dependent magnetic anisotropy by tailoring interfacial oxygen octahedral coupling. *Ceram.*

Int. **48**, 16825-16831 (2022).

[130] Gatehouse B. M., Leverett P. The crystal structure of silver decamolybdate, $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ *J. Chem. Soc. D*, 1093-1094 (1969).

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

4.1	Die Parameter der Lorentz-Fits einer α -FeMo _{0.89} V _{0.11} O ₄ -Probe (Spektren mit farblicher Zuordnung in Abbildung 4.18) bei $T=300\text{K}$ und bei $T=100\text{K}$ (kursiv, unterer Teil) stimmen mit den literaturbekannten Fe ^{II} -Werten für FeMoO ₄ überein (hellblau, dunkelblau). Diese werden um ein zusätzliches Fe ^{III} -Dublett (gelb) und ein Fe ^{III} -Singulett (rot) ergänzt. Die Parameter einer reinen, in flüssigem N ₂ gekühlten, α -FeMoO ₄ -Probe (gemessen bei $T=298\text{K}$) sind zum Vergleich darunter dargestellt.	54
4.2	Die Fit-Parameter einer x=0.20-Probe (Spektren in Abbildung 4.21) bei $T=300\text{K}$ und bei $T=100\text{K}$ (kursiv, unterer Teil) weisen darauf hin, dass es sich um Fe ^{II} handelt (hell-, dunkelblau) das um ein zusätzliches Fe ^{II+δ} -Dublett (grün) und ein Fe ^{III} -Singulett (rot) ergänzt wurde. Anders als im x=0.11-Fall verschwindet Fe ^{III} nicht mit abnehmender Temperatur.	60
4.3	Es sind die berechneten Werte der mittleren Oxidationszahl (Q) und Madelunganteile der Kationen (Φ) in α -FeMo _{0.89} V _{0.11} O ₄ (oben) und α -FeMo _{0.80} V _{0.20} O ₄ (unten) für die entsprechende Lokalisierung der Ladung auf Fe1-Lagen (Q_{Fe1}) und auf Fe2-Lagen (Q_{Fe2}) aufgelistet.	63
4.4	Fit-Parameter der Debye-Einstein-Fits für drei Proben mit unterschiedlichen Dotierungen (x in FeMo _{1-x} V _x O ₄) bei einem angelegten Feld von $H=0\text{T}$	84
6.1	Elementaranteil an Vanadium aus Punktanalysen von Fe ₂ Mo _{3-x} V _x O _{8+δ} -Kristalliten. Die Werte sind aus mehreren Einzelmessungen gemittelt worden, wobei die Abweichungen jeweils $\pm 3\%$ entsprechen.	117
6.2	DSC-Daten der bei 975K synthetisierten FeMo _{1-x} V _x O ₄ -Proben. Die Werte der vor der Messung mit N _{2,g} gekühlten Proben sind kursiv rechts gezeigt	118
6.3	DSC-Daten der bei 1075K synthetisierten FeMo _{1-x} V _x O ₄ -Proben. Die Werte der vor der Messung mit N _{2,g} gekühlten Proben sind kursiv rechts gezeigt. Die Werte konnten in einer zweiten Messreihe bestätigt werden, deren Werte nur im Rahmen des Fehlers abweichen und deswegen nicht gesondert aufgetragen wurden.	118

6.4	DSC-Daten der bei 1075K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ - Proben, die nicht zuvor mit $\text{N}_{2,\text{fl}}$ gekühlt wurden.	119
6.5	Hyperfineparameter (Lorentz-Fit) für FeVO_4 bei Raumtemperatur.	120
6.6	Hyperfineparameter (Lorentz-Fit, $\chi^2=0.66$) für $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ mit $x=0.1$ bei $T=1075\text{K}$	120
6.7	Hyperfineparameter (Lorentz-Fit, $\chi^2=0.76$) für $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ mit $x=0.2$ bei $T=1075\text{K}$	120
6.8	Hyperfineparameter (Lorentz-Fits) für $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ mit $x=0.1$ entlang der Temperaturreihe von 50-300K.	120
6.9	Hyperfineparameter (Lorentz-Fits) für $\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ mit $x=0.2$ entlang der Temperaturreihe von 50-300K.	121
6.10	Mittlere Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMoO}_4$ bei Raum- temperatur.	121
6.11	Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMoO}_4$ bei Raumtempera- tur nach Einzelbeiträgen für Fe^{II} (a,b,c) separiert.	121
6.12	Mittlere Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMo}_{(0.9)}\text{V}_{(0.1)}\text{O}_4$ bei Raumtemperatur.	121
6.13	Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMo}_{(0.9)}\text{V}_{(0.1)}\text{O}_4$ bei Raum- temperatur nach Einzelbeiträgen für Fe^{II} (a,b,c) separiert.	121
6.14	Mittlere Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMo}_{(0.875)}\text{V}_{(0.125)}\text{O}_4$ bei Raumtemperatur.	122
6.15	Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMo}_{(0.875)}\text{V}_{(0.125)}\text{O}_4$ bei Raum- temperatur nach Einzelbeiträgen für Fe^{II} (a,b,c) separiert.	122
6.16	Mittlere Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMo}_{(0.8)}\text{V}_{(0.2)}\text{O}_4$ bei Raumtemperatur.	122
6.17	Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMo}_{(0.8)}\text{V}_{(0.2)}\text{O}_4$ bei Raum- temperatur nach Einzelbeiträgen für Fe^{II} (a,b,c) separiert.	122
6.18	Mittlere Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMo}_{(0.75)}\text{V}_{(0.25)}\text{O}_4$ bei Raumtemperatur.	122
6.19	Hyperfineparameter (VBF-Fit) für $\alpha\text{-FeMo}_{(0.75)}\text{V}_{(0.25)}\text{O}_4$ bei Raum- temperatur nach Einzelbeiträgen für Fe^{II} (a,b,c) separiert.	122
6.20	Mössbauerparameter des Spektrums einer $x=0.11$ -Probe, das bei 3K gemessen und anschließen angefitet ($\chi^2 \sim 0.85$) wurde.	123
6.21	Mössbauerparameter des Spektrums einer $x=0.20$ -Probe, das bei 3K gemessen und anschließen angefitet ($\chi^2 \sim 1.41$) wurde.	123
6.22	Kristallographische Daten der PXRD-Flächenträgermessung von MgMoO_4 bei Raumtemperatur (Raumgruppe $C2/m$, $Z=8$).	125
6.23	Die verfeinerten Atomlagen von MgMoO_4 der PXRD-Flächenträgermessung bei Raumtemperatur (Raumgruppe $C2/m$, $Z=8$).	125
6.24	Kristallographische Daten der FeVO_4 -PXRD-Flächenträgermessung bei Raumtemperatur (Raumgruppe $P\bar{1}$).	126

6.25	Die verfeinerten Atomlagen der FeVO_4 -PXRD-Flächenträgermessung bei Raumtemperatur (Raumgruppe $P\bar{1}$).	126
6.26	Kristallographische Daten des bei 975K synthetisierten AgVO_3 (Raumgruppe $C2/m$).	127
6.27	Verwendete Atomlagen und thermische Auslekungsparameter von β - AgVO_3	127
6.28	Kristallographische Daten des bei 975K synthetisierten FeMoO_4 (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).	127
6.29	Verwendete Atomlagen und thermische Auslekungsparameter von α - FeMoO_4	128
6.30	Verwendete Atomlagen und thermische Auslekungsparameter von β - FeMoO_4	128
6.31	Kristallographische Daten des bei 1020K synthetisierten FeMoO_4 (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).	128
6.32	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten FeMoO_4 (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$). Die Daten der als Presslinge hergestellten Proben ($*^i$) wurden in dieser Arbeit nicht verwendet. Sowohl die kristallographischen Daten als auch die Lageparameter sind dabei, im Gegensatz zum Phasenverhältnis, unverändert geblieben. Die Presslinge wurden bei einem Äquivalent von 50kN für verschiedene Zeiten ($t^1 \simeq 5\text{min}$, $t^2 \simeq 15\text{min}$, $t^3 \simeq 30\text{min}$) gepresst.	129
6.33	Kristallographische Daten des bei 1120K synthetisierten FeMoO_4 (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).	129
6.34	Kristallographische Daten des bei 1145K synthetisierten FeMoO_4 (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).	130
6.35	Kristallographische Daten des bei 1175K synthetisierten FeMoO_4 (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).	130
6.36	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.98)}\text{V}_{(0.02)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).	130
6.37	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.95)}\text{V}_{(0.05)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).	131
6.38	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.9375)}\text{V}_{(0.0625)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).	131
6.39	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.925)}\text{V}_{(0.075)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).	131
6.40	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.9)}\text{V}_{(0.1)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).	132
6.41	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.89)}\text{V}_{(0.11)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).	132
6.42	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.875)}\text{V}_{(0.125)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$).	132

6.43	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.85)}\text{V}_{(0.15)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$)	133
6.44	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.825)}\text{V}_{(0.175)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$)	133
6.45	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.80)}\text{V}_{(0.20)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$)	133
6.46	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.775)}\text{V}_{(0.225)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$)	134
6.47	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.75)}\text{V}_{(0.25)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$)	134
6.48	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{FeMo}_{(0.725)}\text{V}_{(0.275)}\text{O}_4$ (Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) $Z=8$)	134
6.49	Besetzungsfaktoren der Molybdänlagen für $\alpha\text{-FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$. der bei 1075K synthetisierten Proben.	135
6.50	Besetzungsfaktoren der Molybdänlagen für $\alpha\text{-FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$. der bei 975K synthetisierten Proben.	135
6.51	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-FeMo}_{(1)}\text{V}_{(0)}\text{O}_4$ (rechts).	136
6.52	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-FeMo}_{(0.98)}\text{V}_{(0.02)}\text{O}_4$ (rechts).	136
6.53	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-FeMo}_{(0.95)}\text{V}_{(0.05)}\text{O}_4$ (rechts).	136
6.54	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-FeMo}_{(0.9375)}\text{V}_{(0.0625)}\text{O}_4$ (rechts).	137
6.55	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-FeMo}_{(0.925)}\text{V}_{(0.075)}\text{O}_4$ (rechts).	137
6.56	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-FeMo}_{(0.9)}\text{V}_{(0.1)}\text{O}_4$ (rechts).	137
6.57	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-FeMo}_{(0.89)}\text{V}_{(0.11)}\text{O}_4$ (rechts).	138
6.58	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-FeMo}_{(0.875)}\text{V}_{(0.125)}\text{O}_4$ (rechts).	138
6.59	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-FeMo}_{(0.85)}\text{V}_{(0.15)}\text{O}_4$ (rechts).	138
6.60	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-FeMo}_{(0.825)}\text{V}_{(0.175)}\text{O}_4$ (rechts).	139
6.61	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-FeMo}_{(0.8)}\text{V}_{(0.2)}\text{O}_4$ (rechts).	139
6.62	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-FeMo}_{(0.775)}\text{V}_{(0.225)}\text{O}_4$ (rechts).	139

6.63	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{FeMo}_{(0.75)}\text{V}_{(0.25)}\text{O}_4$ (rechts).	140
6.64	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{FeMo}_{(0.725)}\text{V}_{(0.275)}\text{O}_4$ (rechts).	140
6.65	Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{FeMo}_{(1)}\text{V}_{(0)}\text{O}_4$ (rechts).	140
6.66	Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{FeMo}_{(0.95)}\text{V}_{(0.05)}\text{O}_4$ (rechts).	141
6.67	Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{FeMo}_{(0.925)}\text{V}_{(0.075)}\text{O}_4$ (rechts).	141
6.68	Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{FeMo}_{(0.9)}\text{V}_{(0.1)}\text{O}_4$ (rechts).	141
6.69	Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{FeMo}_{(0.875)}\text{V}_{(0.125)}\text{O}_4$ (rechts).	142
6.70	Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{FeMo}_{(0.85)}\text{V}_{(0.15)}\text{O}_4$ (rechts).	143
6.71	Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β - $\text{FeMo}_{(0.825)}\text{V}_{(0.175)}\text{O}_4$ (rechts).	143
6.72	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_1\text{V}_0\text{O}_4$ ($C2/m$).	144
6.73	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_4$ ($C2/m$).	144
6.74	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$ ($C2/m$).	144
6.75	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{O}_4$ ($C2/m$).	145
6.76	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.8375}\text{V}_{0.1625}\text{O}_4$ ($C2/m$).	145
6.77	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$ ($C2/m$).	145
6.78	Kristallographische Daten des bei 1075K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ ($C2/m$).	146
6.79	Kristallographische Daten des bei 975K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_1\text{V}_0\text{O}_4$ ($C2/m$).	146
6.80	Kristallographische Daten des bei 975K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_4$ ($C2/m$).	146
6.81	Kristallographische Daten des bei 975K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$ ($C2/m$).	147
6.82	Kristallographische Daten des bei 975K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$ ($C2/m$).	147

6.83	Kristallographische Daten des bei 975K synthetisierten $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_4$ ($C2/m$).	147
6.84	Besetzungsfaktoren der Molybdänlagen für $\alpha\text{-Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$. der bei 1075K synthetisierten Proben.	148
6.85	Besetzungsfaktoren der Molybdänlagen für $\alpha\text{-Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$. der bei 975K synthetisierten Proben.	148
6.86	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(1)}\text{V}_{(0)}\text{O}_4$ (rechts). . . .	148
6.87	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.95)}\text{V}_{(0.05)}\text{O}_4$ (rechts). . .	149
6.88	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.9)}\text{V}_{(0.1)}\text{O}_4$ (rechts). . .	149
6.89	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.875)}\text{V}_{(0.125)}\text{O}_4$ (rechts). .	149
6.90	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.8375)}\text{V}_{(0.1625)}\text{O}_4$ (rechts). .	150
6.91	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.8)}\text{V}_{(0.2)}\text{O}_4$ (rechts). . .	150
6.92	Atomlagen des bei 1075K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.75)}\text{V}_{(0.25)}\text{O}_4$ (rechts). . .	150
6.93	Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(1)}\text{V}_{(0)}\text{O}_4$ (rechts). . . .	151
6.94	Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.95)}\text{V}_{(0.05)}\text{O}_4$ (rechts). . .	151
6.95	Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.9)}\text{V}_{(0.1)}\text{O}_4$ (rechts). . .	151
6.96	Atomlagen des bei 975K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.8)}\text{V}_{(0.2)}\text{O}_4$ (rechts). . .	152
6.97	Atomlagen des bei 1275K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und $\beta\text{-Fe}_{(0.7)}\text{Co}_{(0.3)}\text{Mo}_{(0.75)}\text{V}_{(0.25)}\text{O}_4$ (rechts). . .	152
6.98	Kristallographische Daten des bei 1275K synthetisierten $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (links, $\text{RG}=\text{P}6_3\text{mc}$) und der MoO_2 -Verunreinigung (rechts, $\text{RG}=\text{P}12_1/c1$). .	152
6.99	Atomlagen des bei 1275K synthetisierten und im Flächenträger gemessenen $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (links, $\text{RG}=\text{P}6_3\text{mc}$) und der MoO_2 -Verunreinigung (rechts, $\text{RG}=\text{P}12_1/c1$).	153
6.100	Kristallographische Daten des bei 1275K synthetisierten $\text{Fe}_2\text{Mo}_{2.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_8$ (links, $\text{RG}=\text{P}6_3\text{mc}$) und der MoO_2 -Verunreinigung (rechts, $\text{RG}=\text{P}12_1/c1$). .	153
6.101	Kristallographische Daten des bei 1075K in einer Ag-Ampulle synthetisierten FeMoO_4 (links, mitte $\text{RG}=\text{C}2/m$) und der Ag-Verunreinigung (rechts, $\text{RG}=\text{Fm-}3m$).	153

6.102	Atomlagen des bei 1075K in einer Ag-Ampulle synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMoO ₄ (rechts) und Ag, unten.	154
6.103	Kristallographische Daten des bei 1075K in einer Ag-Ampulle synthetisierten FeMo _{0.9} V _{0.1} O ₄ (links, mitte RG=C2/m) und der Ag-Verunreinigung (rechts, RG=Fm-3m).	154
6.104	Atomlagen des bei 1075K in einer Ag-Ampulle synthetisierten und im Flächenträger gemessenen α - (links) und β -FeMo _(0.9) V _(0.1) O ₄ (rechts).	154
6.105	Kristallographische Daten der Verbindungen, die nach der Umsetzung von 2AgVO ₃ mit FeMoO ₄ bei 700K entstehen.	154
6.106	Atomlagen von β -FeMoO ₄ , das bei einer Umsetzung von 2AgVO ₃ mit FeMoO ₄ bei 700K zurückbleibt.	155
6.107	Atomlagen von Fe ₂ O ₃ , das bei einer Umsetzung von 2AgVO ₃ mit FeMoO ₄ bei 700K entsteht.	155
6.108	Atomlagen von Ag, das bei einer Umsetzung von 2AgVO ₃ mit FeMoO ₄ bei 700K entsteht.	155
6.109	Atomlagen von β -AgVO ₃ , das bei einer Umsetzung von 2AgVO ₃ mit FeMoO ₄ bei 700K zurückbleibt.	155
6.110	Atomlagen von FeVO ₄ , das bei einer Umsetzung von 2AgVO ₃ mit FeMoO ₄ bei 700K entsteht.	156
6.111	Atomlagen von Ag ₆ Mo ₁₀ O ₃₃ , das bei einer Umsetzung von 2AgVO ₃ mit FeMoO ₄ bei 700K entsteht.	157
6.112	Kristallographische Daten der Verbindungen, die nach der Umsetzung von 2AgVO ₃ mit FeMoO ₄ bei 775K entstehen.	157
6.113	Atomlagen von β -FeMoO ₄ , das bei einer Umsetzung von 2AgVO ₃ mit FeMoO ₄ bei 775K zurückbleibt.	158
6.114	Atomlagen von Fe ₂ O ₃ , das bei einer Umsetzung von 2AgVO ₃ mit FeMoO ₄ bei 775K entsteht.	158
6.115	Atomlagen von Ag, das bei einer Umsetzung von 2AgVO ₃ mit FeMoO ₄ bei 775K entsteht.	158
6.116	Atomlagen von β -AgVO ₃ , das bei einer Umsetzung von 2AgVO ₃ mit FeMoO ₄ bei 775K zurückbleibt.	158
6.117	Atomlagen von FeVO ₄ , das bei einer Umsetzung von 2AgVO ₃ mit FeMoO ₄ bei 775K entsteht.	159
6.118	Atomlagen von Ag ₆ Mo ₁₀ O ₃₃ , das bei einer Umsetzung von 2AgVO ₃ mit FeMoO ₄ bei 775K entsteht.	160
6.119	Kristallographische Daten einer FeMo _{0.89} V _{0.11} O ₄ -Probe des gezeigten HT-XRD-Experiments.	161