



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 295 148 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 04 B 35/50  
C 04 B 35/46  
C 04 B 35/48  
C 04 B 35/64  
H 01 L 39/00  
H 01 B 12/06

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 04 B / 341 521 5

(22) 11.06.90

(44) 24.10.91

(71) siehe (73)

(72) Weiner, Heiko, Dipl.-Chem.; Gartner, Anne-Heide, Dipl.-Ing.; Reetz, Teja, Prof. Dr. sc. nat.; Schönherr, Siegfried, Prof. Dr. rer. nat. habil., DE

(73) Bergakademie Freiberg, Direktorat für Forschung, Akademiestraße 6, O - 9200 Freiberg, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von dünnen homogenen Auftragsschichten aus oxidischen Materialien

(55) Auftragsschichten; oxidische Materialien; polymerisationsfähige Metallcarboxylate; Polymerisation; thermische Behandlung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dünnen homogenen Auftragsschichten bzw. Auftragsfilmen aus oxidischen Materialien. Das Verfahren ist auch anwendbar zum Herstellen von freitragenden Folien. Derartige Schichten besitzen spezielle Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Elektrotechnik/Elektronik, als feuerfeste und/oder korrosionsbeständige oxidische Überzüge sowie als farbige Schichten mit dekorativer Wirkung. Ziel der Erfindung ist es, bei einem verringerten technologischen Aufwand zur Herstellung dünner phasenreiner Schichten aus oxidischen Materialien die qualitativen Eigenschaftsparameter dieser Schichten zu verbessern. Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein universell anwendbares Verfahren zu entwickeln, das es gestattet homogene phasenreine Schichten aus verschiedensten oxidischen Materialien möglichst einfach, reproduzierbar und in hoher Homogenität auf geeignete Substrate aufzubringen. Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß der Oxidschichtzusammensetzung entsprechende polymerisationsfähige Metallcarboxylate homogen vermischt, auf bekannte Weise polymerisiert, das Polymerisat in geeigneten polaren Lösungsmitteln gelöst, auf das zu beschichtende Substrat aufgetragen und durch eine thermische Behandlung in die Metalloxide überführt wird.

**Patentanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung von dünnen homogenen Auftragschichten aus oxidischen Materialien, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Oxidschichtzusammensetzung entsprechende polymerisationsfähige Metallcarboxylate homogen vermischt, auf bekannte Weise polymerisiert, das Polymerisat in geeigneten polaren Lösungsmitteln gelöst, auf das zu beschichtende Substrat aufgetragen und durch eine thermische Behandlung in die Metalloxide überführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die polymerisationsfähigen Metallcarboxylate mit geeigneten Monomeren vermischt und in Co-Polymerisate überführt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die polymerisationsfähigen Metallcarboxylate mit Acrylnitril, Styren und Methacrylsäureestern vermischt werden.

Hierzu 6 Seiten Zeichnungen

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dünnen homogenen Auftragschichten bzw. Auftragsfilmen aus oxidischen Materialien. Das Verfahren ist auch anwendbar zur Herstellung freitragender Folien. Derartige Schichten besitzen spezielle Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Elektrotechnik/Elektronik, als feuerfeste und/oder korrosionsbeständige oxidische Überzüge sowie als farbige Schichten mit dekorativer Wirkung.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Besonders im Bereich Elektrotechnik/Elektronik sind Verfahren zur Herstellung von freitragenden Folien und Schichten auf verschiedenen Substraten durch Druck- und Spritztechnologien gefragt. Ein sehr anschauliches und bereits ausführlich bearbeitetes Beispiel hierfür stellt die supraleitende Verbindung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  dar. Aufgrund der hohen Sprödigkeit und problemreichen Formgebung dieser oxidischen Phase ist eine großtechnische Anwendung zur Zeit nur im Bereich der dünnen und dicken Schichten sowie als Folien zu erwarten. Die bisher praktizierten Technologien zur Herstellung von Materialien, die für eine weitere Verarbeitung zu Folien und Schichten geeignet sind, sind meist aufwendig und liefern Produkte, die den gestellten Anforderungen hinsichtlich Phasenreinheit und Kornfeinheit nur bedingt entsprechen. DE 3817319 stellt ein Verfahren zur Schichtherstellung vor, bei der aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  und  $\text{BaCO}_3$  über die intermediär auftretenden Phasen  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_6$  und  $\text{BaCuO}_2$  die supraleitende Phase  $\text{YBaCuO}_{7-x}$  gebildet wird. Diese Mischoxide werden übereinander auf ein Substrat aufgetragen, die Phasenbildung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  erfolgt durch eine Wärmebehandlung. Dazu sind hohe Temperaturen, lange Reaktionszeiten und eine äußerst exakte Temperaturführung notwendig, da sonst in der erhaltenen Schicht keine einheitliche Phase vorliegt. Das gleiche Problem tritt auf, wenn die aufgetragenen Schichtdicken der Zwischenverbindungen nicht exakt dem geforderten stöchiometrischen Verhältnis entsprechen. Dadurch ist das molare Gleichgewicht gestört und es kann kein phasenreines Produkt gebildet werden. Lange Reaktionszeiten bei hohen Temperaturen führen zu unerwünschten Diffusionseffekten mit dem Substrat. Auch die Herstellung eines phasenreinen Pulvers über ein homogenes Gemisch der beiden Phasen  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_6$  und  $\text{BaCuO}_2$  in Form einer lockeren Pulverschüttung bzw. eines gepreßten Körpers ist problematisch, die hierzu erforderlichen Homogenitäten und Feinheiten der Ausgangsverbindungen können erst durch längere Vorarbeiten (Mahl- und Mischprozesse) erreicht werden.

Nach DD 267127 wird eine Dispersion durch die Kombination eines Bindemittels mit einem Gemisch metalloxidischer Ausgangsmaterialien hergestellt. Dabei wird ein Gemisch aus Ethylzellulose, Terpentinöl,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{CuO}$  auf dem Substrat aufgebracht. Durch eine anschließende Wärmebehandlung erfolgt die Ausbildung der supraleitenden Schicht, die aufgrund der Zersetzung der Ausgangsstoffe und der damit verbundenen Abgabe von  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  sehr porös ist. Ausdruck hierfür sind kritische Stromdichten von  $1 \text{ A/cm}^2$ , die für technische Anwendungen zu gering sind.

Nach DE 3734069 werden die Ausgangsverbindungen in dampfförmigem Zustand auf dem Substrat abgeschieden. Die Rohstoffe werden bei vorbestimmter Temperatur und Partialdruck verdampft und mittels Trägergasströme zu einem Dampfgemisch zusammengeführt, welches das zur Ausbildung der supraleitenden Phase notwendige Verhältnis der drei metallischen Komponenten enthalten soll. Ein solches Verfahren ist sehr aufwendig und verlangt die Einhaltung des exakten Verhältnisses der drei Komponenten zueinander.

DE 3731275 schlägt zur Herstellung supraleitender Schichten die kataphoretische Auftragung einer wäßrigen Suspension vor. Nach DE 1767824 wird ein Film aus  $\text{VO}_2$  auf einem Substrat durch das Verdampfen von  $\text{V}_2\text{O}_5$  unter reduzierenden Bedingungen ( $p = 10^{-4}$ – $10^{-6}$  Torr;  $T = 500$ – $850^\circ\text{C}$ ) erhalten. Es kondensiert zunächst ein Film aus  $\text{V}_2\text{O}_5$ , der bei  $400$ – $600^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $10^{-1}$ – $10^{-4}$  Torr in Gegenwart von Vanadiumsesquichlorid in  $\text{VO}_2$  überführt wird.

DD 126753 schlägt einen Zweistufenprozeß zur Temperaturbehandlung einer aufgesputterten Schicht von  $\text{V}_2\text{O}_5$  (zweistündige reaktive Kathodenzerstäubung) vor. Dabei wird die aufgetragene Schicht nach der Reduktion einer Gleichgewichtsglühung über 5 Stunden bei einem  $\text{O}_2$ -Partikaldruck von  $10^{-2}$  Torr unterzogen.

Nach DD 125033 wird  $\text{VO}_2$  auf bekannte Weise hergestellt und in einer Heizkammer durch eine bestimmte Verweilzeit in einem reduzierenden Gas oder Gasgemisch behandelt. Problematisch hierbei dürfte die genaue Abstimmung der Verweilzeit des  $\text{VO}_2$  und des Reduktionsgases sowie der Temperatur des  $\text{VO}_2$  und des verwendeten Gases aufeinander sein.

Der umfangreiche Stand der Technik verdeutlicht, daß die Beschichtungstechnologien gezielt auf die jeweils aufzutragende Schicht abgestimmt sind. Das Erzielen phasenreiner dünner Schichten ist dabei mit einem erheblichen technologischen Aufwand verbunden.

**Ziel der Erfindung**

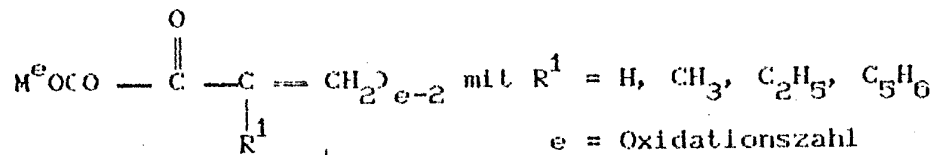
Ziel der Erfindung ist es, bei einem verringerten technologischen Aufwand zur Herstellung dünner phasenreiner Schichten aus oxidischen Materialien die qualitativen Eigenschaftsparameter dieser Schichten zu verbessern.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein universell anwendbares Verfahren zu entwickeln, daß es gestattet, homogene phasenreine Schichten aus verschiedensten oxidischen Materialien möglichst einfach, reproduzierbar und in hoher Homogenität auf geeignete Substrate aufzubringen.

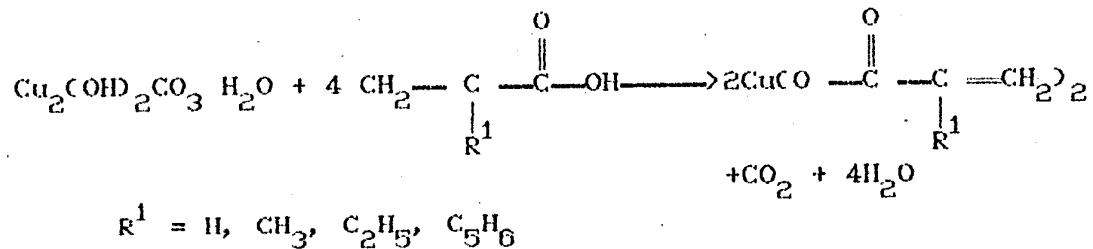
Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß der Oxidschichtzusammensetzung entsprechende polymerisationsfähige Metallcarboxylate homogen vermischt, auf bekannte Weise polymerisiert, das Polymerisat in geeigneten polaren Lösungsmitteln gelöst, auf das zu beschichtende Substrat aufgetragen und durch eine thermische Behandlung in die Metalloxide überführt wird.

Als polymerisationsfähige Metallcarboxylate werden vorzugsweise ethylengruppenhaltige Metallcarboxylate, insbesondere Metallcarboxylate der allgemeinen Formel



eingesetzt. Die Polymerisation der monomeren Einheiten erfolgt auf bekannte Weise radikalisch oder ionisch und kann als Emulsions-, Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt werden. Um zu polymerisierbaren Metallcarboxylaten zu gelangen, können relativ preiswert und leicht zugängliche Rohstoffe verwendet werden. So ist es möglich, basische Oxide, Hydroxide oder Carbonate mit ungesättigten Carbonsäuren umzusetzen.

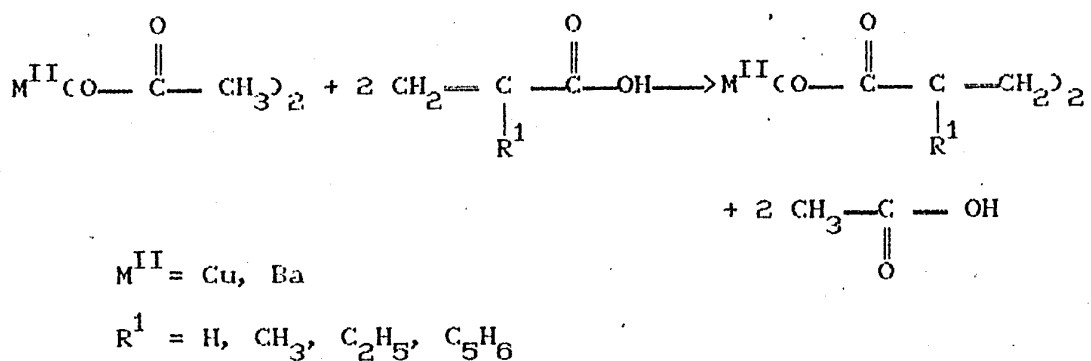
z.B.



Das gebildete  $CO_2$  und  $H_2O$  werden im Vakuum entfernt und eine vorsichtige Erwärmung verhindert die frühzeitige Polymerisation der gebildeten Metallcarboxylate.

Es ist auch möglich niedere Metallcarboxylate mit ungesättigten Carbonsäuren umzusetzen.

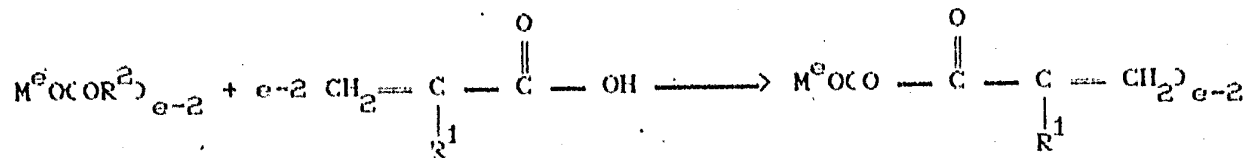
z.B.



Wird die Umsetzung im Vakuum und bei Erwärmung mit einem Sand- oder Ölbad vorgenommen, kann die entstehende Essigsäure direkt abdestilliert werden.

Eine weitere Variante stellt die Umsetzung von Alkoxiden mit ungesättigten Carbonsäuren dar.

z.B.



$e$  = Oxidationszahl

$M$  = V, Nb, Ta, Mo, W

$R^1$  = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

$R^2$  = OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

+  $e-2$  R<sup>2</sup>OH

Der gebildete Alkohol wird im Vakuum abdestilliert, er kann jedoch auch als Lösungsmittel verwendet werden. Geeignete Lösungsmittel für das Polymerisat sind beispielsweise DMF und DMSO. Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Eigenschaften der Polymerisate durch eine gezielte Co-Polymerisation mit Acrylnitril, Styren, Methacrylsäureestern u. a. hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit zu verbessern.

Die anschließende Temperaturbehandlung ist von den Eigenschaften der verwendeten Oxide abhängig und richtet sich nach den einzustellenden Eigenschaften. Durch eine gezielte chemische Zusammenstellung der Ausgangslösungen können sowohl geschlossene als poröse Oberflächen mit katalytisch aktiven Metallen und Metalloxiden (oder-gemischen) beschichtet oder dotiert werden. Ferner ergeben sich Anwendungen zur Beschichtung von Oberflächen mit farbigen Oxiden und -gemischen zu dekorativen Zwecken. Das erfindungsgemäße Verfahren ist im folgenden Verfahrensschema zusammengefaßt dargestellt.

Verfahrensschema zum erfindungsgemäßen Verfahren:

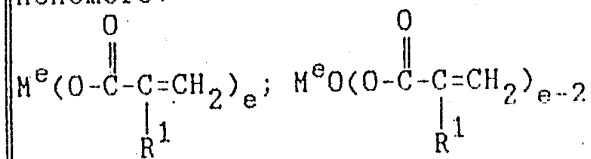
basische Oxide, Hydroxide  
oder Carbonate

niedere Metallsäure-  
ester; Alkoxide

Metallcarboxy-  
late (Acetate)

Umsetzung mit ethylengruppenhaltigen,  
polymerisierbaren Carbonsäuren  
(Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyl-  
benzoesäure u.a.)

Monomere:



M = Cu, Zn, Ba, Sr, Ca, V, Nb, W,  
Mo, Ta u.a.

R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> u.a.

e = Oxidationszahl

Co-Monomere:

Acrylnitril; Styren; Methacryl-  
säureester u.a.

(Co)-Polymerisation (ionisch;  
radikalisch) in Lösung; Suspen-  
sion; Emulsion

Lösen in geeigneten Lösungsmitteln  
(DMF, DMSO u.a.)

Sprühfähige Lösungen zum Schichtauf-  
trag

thermische Behandlung der aufgetrage-  
nen Schichten

## Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend in 4 Beispielen näher beschrieben.

### Beispiel 1

Dünne Schichten des oxidischen Hochtemperatursupraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  werden wie folgt hergestellt und weiterverarbeitet: 6,63 g  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (basisches Kupfercarbonat), 11,66 g  $\text{Ba}(\text{OOC}-\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 2,80 g  $\text{Y}(\text{OH})_3$  werden unter leichtem Erwärmen (Sandbad) in 35 g Acrylsäure gelöst. In gleicher Weise können die Acetate des Kupfers und Yttriums sowie entsprechende Alkoxide als Ausgangsstoffe verwendet werden. Die klare, türkisblaue Lösung der entstandenen Acrylate werden radikalisch unter Zusatz von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  polymerisiert, die gebildeten Nebenprodukte wie Essigsäure,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  werden im Vakuum entfernt. Das türkisblaue Polymerisat wird in DMF oder DMSO gelöst, auf diese Weise entsteht eine sprühfähige Lösung, die auf ein geheiztes  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat bei 400–600°C aufgesprüht wird. Eine thermische Nachbehandlung erfolgt durch ein 1–3stündiges Glühen bei 700–850°C sowie einer einstündigen Temperatur bei 910–920°C in stehender Luft. Danach wird mit einer Haltezeit von 1 bis 2 Stunden bei 500 bis 600°C auf Raumtemperatur abgekühlt. Die thermoanalytische Charakterisierung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Fig. 1 a–d, die röntgenographische Untersuchung der erzeugten Schicht in Fig. 2 dargestellt. Fig. 3 zeigt die Korngrößenverteilung einer bei 400 bis 600°C versprühten Probe.

### Beispiel 2

Dünne Schichten aus reinem und dotiertem  $\text{VO}_2$  werden wie folgt hergestellt und weiterverarbeitet: 5,72 g  $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  [ $\text{C}_4\text{H}_9$  steht für n-Butyl-] und 5,5 g Acrylsäure werden unter leichtem Erwärmen (Sandbad) zur Reaktion gebracht. Der entstehende Alkohol bzw. der Acrylsäureester werden im Vakuum entfernt und die entstandene, leicht hellgelbe Flüssigkeit radikalisch durch Zusatz von Dibenzoylperoxid polymerisiert. Eine Dotierung kann durch die Zugabe von entsprechenden Alkoxiden des Aluminiums, Wolframs und Molybdäns (oder der Chloride und Oxichloride) bis zu einigen Atom-% erfolgen. Die sprühfähige Lösung wird durch Lösen des Polymerisates in DMF hergestellt und auf ein  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat bei 400–600°C aufgesprüht. Die thermische Nachbehandlung der Schicht erfolgt durch eine Reduktionsglühung im Vakuum ( $T = 400\text{--}800^\circ\text{C}$ ;  $P_{\text{O}_2} = 10^{-1}\text{--}10^{-2}\text{ Pa}$ ). Fig. 4 zeigt die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur für reines bzw. Al- und Mo-dotiertes  $\text{VO}_2$ .

### Beispiel 3

Farbige oxidische Schichten vom Typ  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  (Spinelle) werden wie folgt hergestellt und nachbehandelt:

- 4,08 g  $\text{Al}[\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_3$  und 1,19 g  $\text{CoCO}_3$  werden unter leichtem Erwärmen (Sandbad) mit 14,5 g Acrylsäure zur Reaktion gebracht. Die entstandene klare, violette Lösung wird radikalisch mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  polymerisiert, die entstandenen Nebenprodukte ( $\text{CO}_2$ , Acrylsäureester und Isopropanol) werden im Vakuum entfernt. Die entsprechenden Acetate können ebenfalls als Ausgangsstoffe verwendet werden.
- 3,24 g  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  und 2,49 g  $\text{Ni}(\text{OOC}-\text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  werden unter leichtem Erwärmen mit 14,5 g Acrylsäure zur Reaktion gebracht. Die smaragdgrüne Lösung wird analog a) polymerisiert und die entstandenen Nebenprodukte werden im Vakuum entfernt. Die Polymerisate werden entsprechend den Beispielen 1–2 in DMF gelöst und bei 400–600°C auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate aufgesprüht. Eine thermische Nachbehandlung erfolgt durch ein 3–6stündiges Glühen bei 800–1100°C. Die entstandenen Schichten sind im Falle des  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ -Spinells kräftig blau bzw. für den  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -Spinell grün gefärbt. Eine röntgenographische Charakterisierung der Schichten zeigt Fig. 5.

### Beispiel 4

Dünne Schichten aus Li-dotiertem  $\text{WO}_3$  werden wie folgt hergestellt und thermisch nachbehandelt: 0,185 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 10,5 g Acrylsäure werden unter leichtem Erwärmen zur Reaktion gebracht. Nach dem Entfernen des  $\text{CO}_2$  im Vakuum werden 7,6 g  $\text{WO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  in der Reaktionsmischung aus Lithiumacrylat und Acrylsäure gelöst und analog Bsp. 1–3 polymerisiert. Das Polymerisat wird in DMF gelöst und bei 400–600°C auf ein  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat aufgesprüht. Die thermische Nachbehandlung erfolgt durch eine Glühung bei 750–1000°C über 4–6 Stunden. Die entstehenden Schichten zeigen je nach Li-Dotierung die charakteristischen Färbungen der  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ -Bronzen ( $x = 0,1\text{--}0,5$ ).

## Abbildungsunterschriften

Fig. 1:

Thermoanalytische Charakterisierung der Bildung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  nach dem vorgestellten Metall-Polyacrylat-Verfahren:

- Thermoanalytische Charakterisierung eines Gemisches von polymerem Y-, Ba- und Cu-Acrylat im Verhältnis 1:2:3
  - Zersetzung der überschüssigen Polyacrylsäure
  - Pyrolyse des polymeren Cu-Acrylates zu CuO
  - Pyrolyse des polymeren Y-Acrylates zu  $\text{Y}_2\text{O}_3$
  - Pyrolyse des polymeren Ba-Acrylates zu  $\text{BaCO}_3$
  - Phasenumwandlung des  $\text{BaCO}_3$
- Thermoanalytische Charakterisierung der Bildung von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  aus polymerem Y-Acrylat
  - Zersetzung der überschüssigen Polyacrylsäure
  - Pyrolyse des polymeren Y-Acrylates
- Thermoanalytische Charakterisierung der Bildung von CuO aus polymerem Cu-Acrylat
  - Zersetzung der überschüssigen Polyacrylsäure
  - Pyrolyse des polymeren Cu-Acrylates
- Thermoanalytische Charakterisierung der Bildung von  $\text{BaCO}_3$  aus polymerem Ba-Acrylat
  - Zersetzung der überschüssigen Polyacrylsäure
  - Pyrolyse des polymeren Ba-Acrylates

Fig. 2:  
Röntgenographische Charakterisierung einer Schicht aus  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (2)  
im Vergleich zu einer Pulverprobe (1; Oxid/Carbonat-Methode)

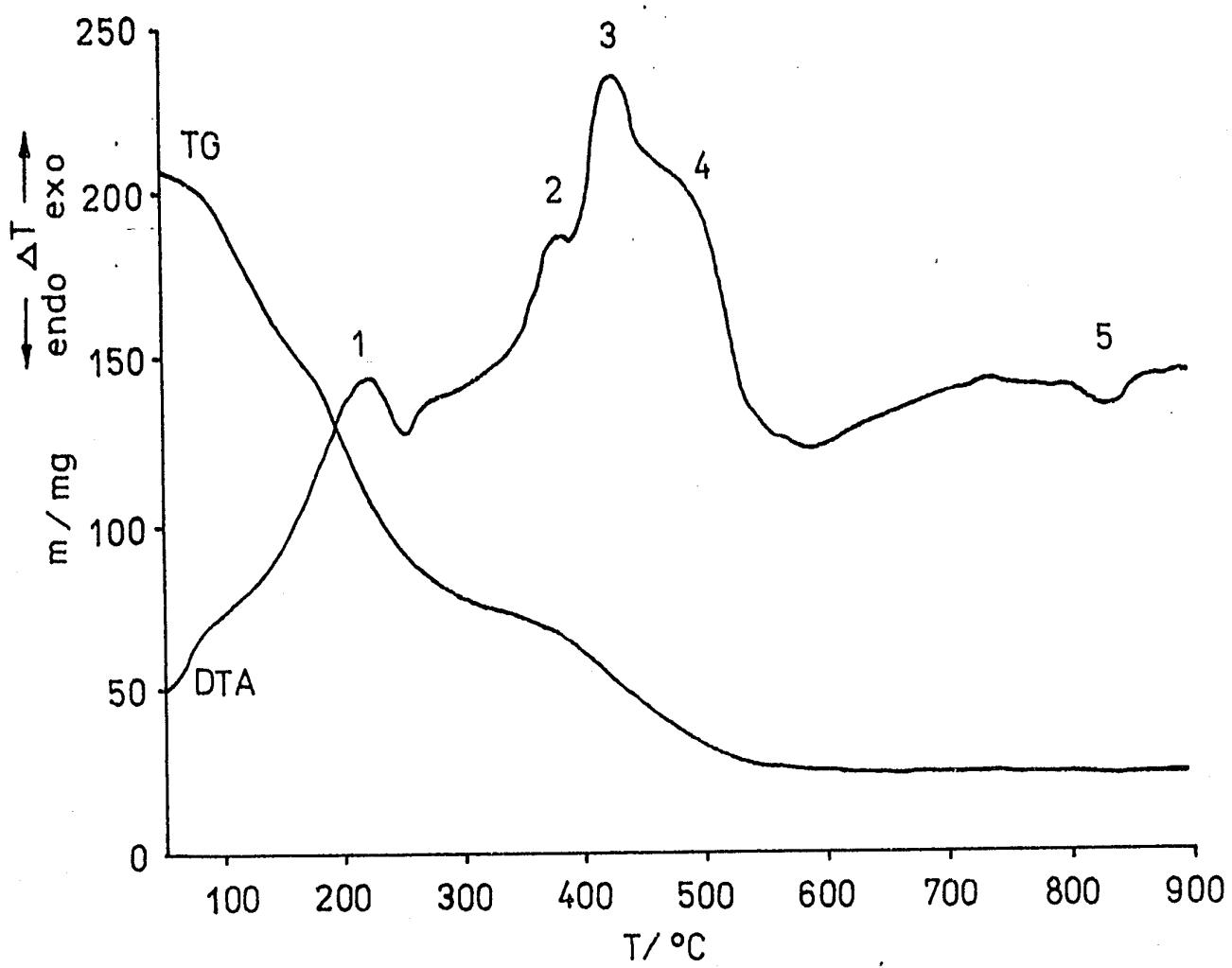
Fig. 3:  
Korngrößenverteilung eines versprühten Pulvers bei 400–600°C

Fig. 4:  
1 – reines  $\text{VO}_2$ ; 2 – Mo-dotiertes  $\text{VO}_2$  (1 Atom-%) auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   
3 – Al-dotiertes  $\text{VO}_2$  (2 Atom-%) auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Fig. 5:  
Röntgenographische Charakterisierung der farbigen oxidischen Schichten des Typs  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  (Spinelle) auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   
a)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$   
b)  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$

Fig.1

a.)



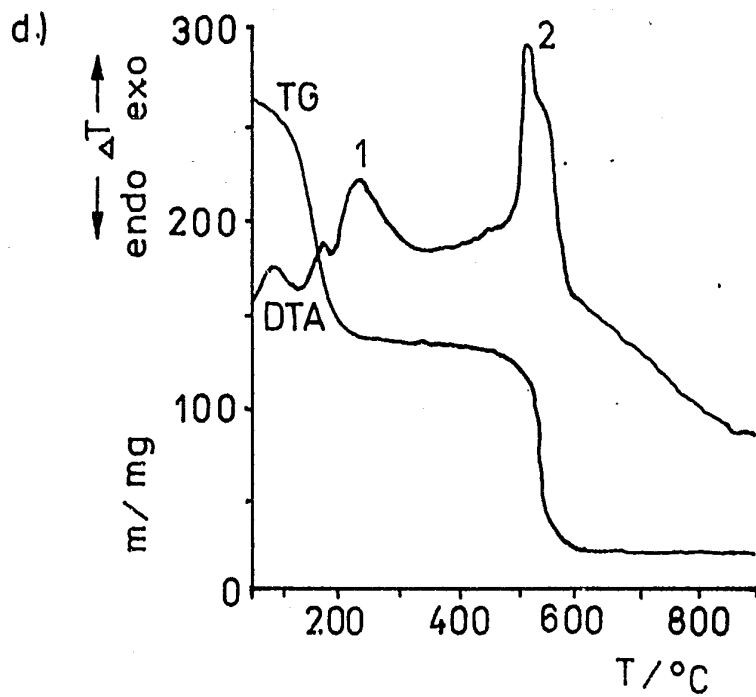
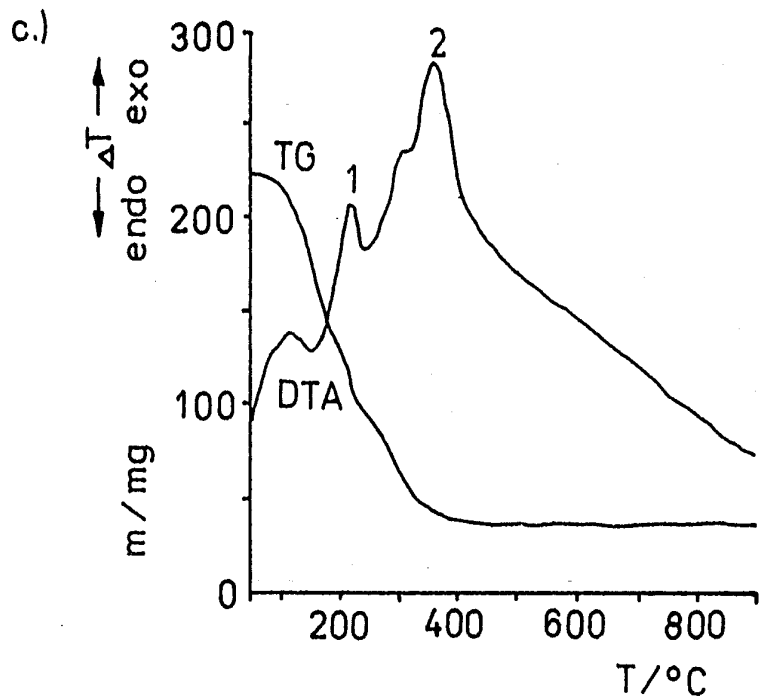
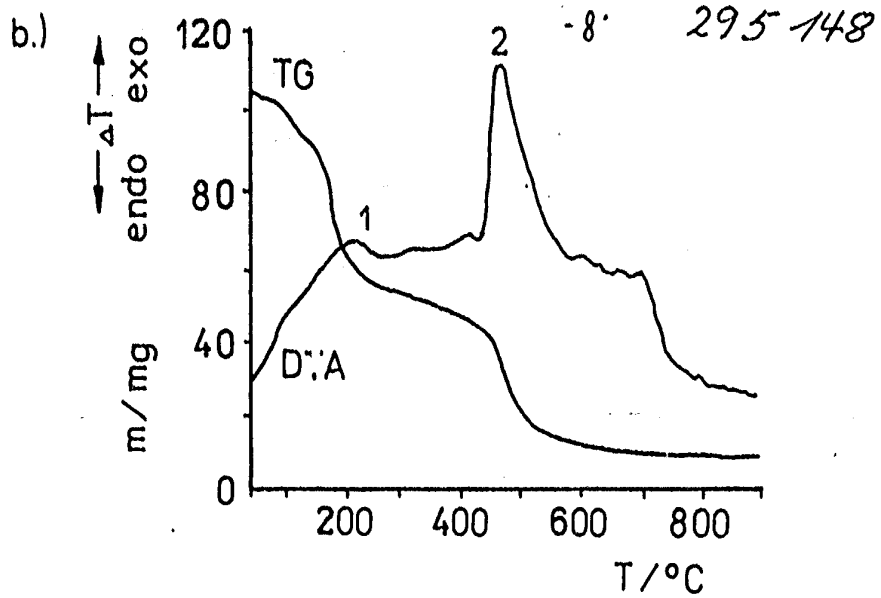


Fig. 2

-g. 295 148

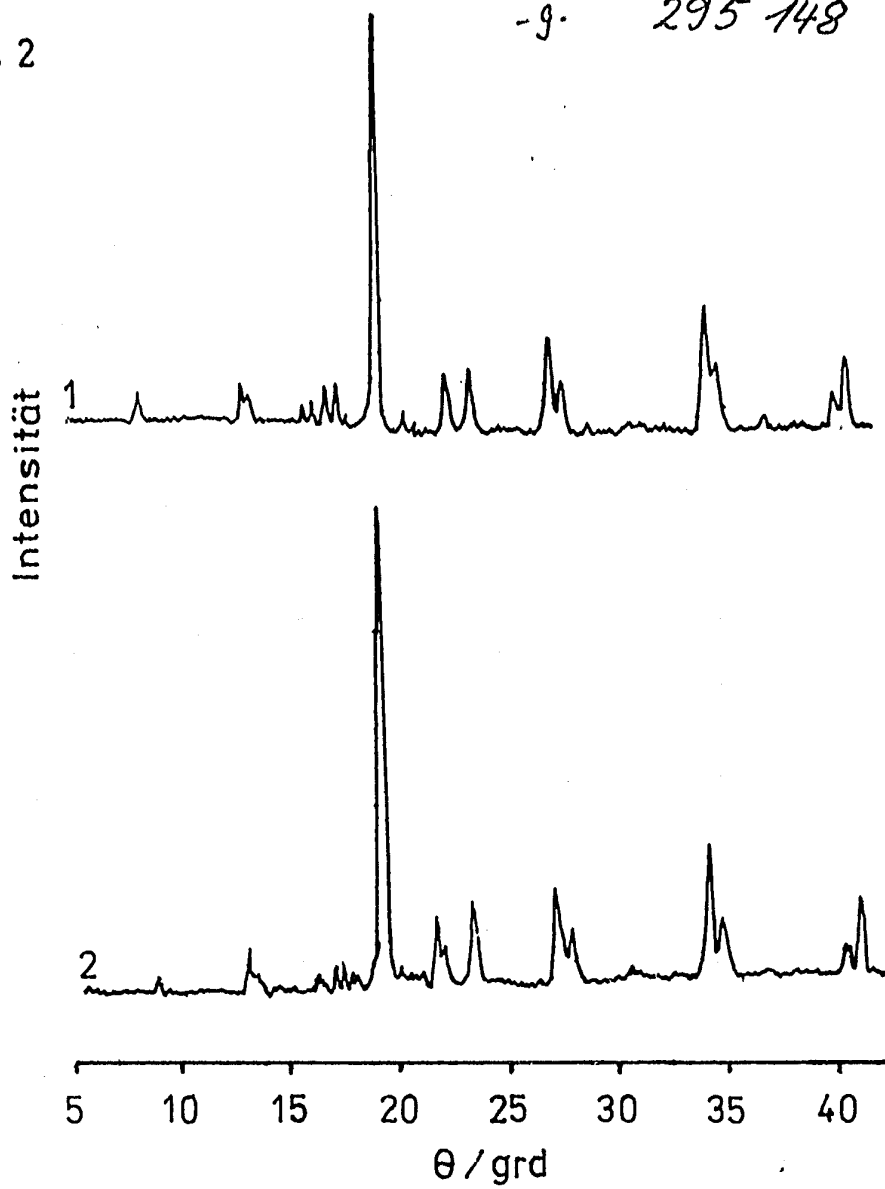


Fig.3

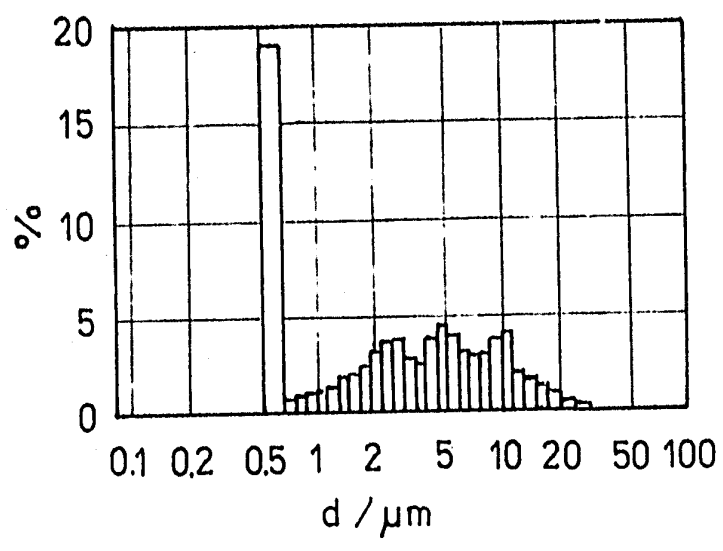


Fig. 4

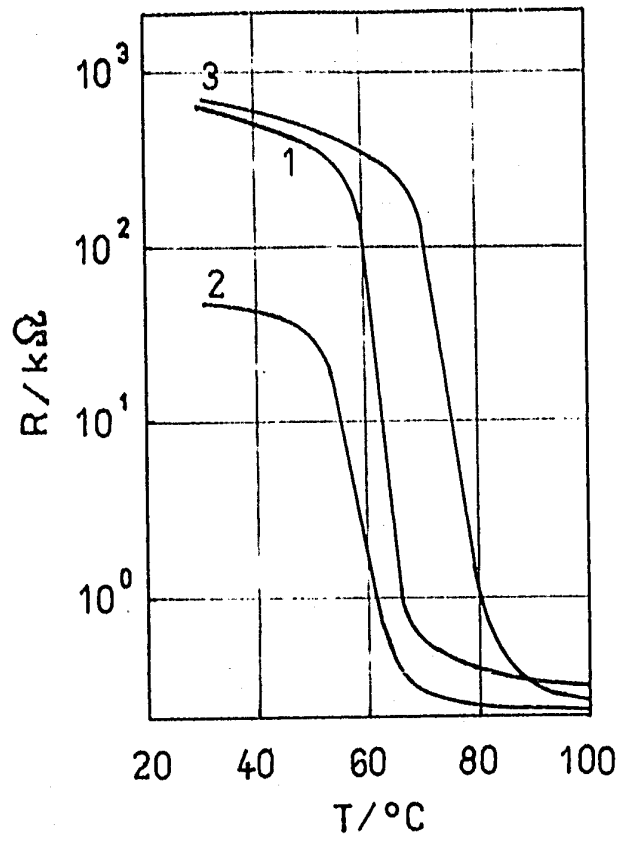


Fig. 5

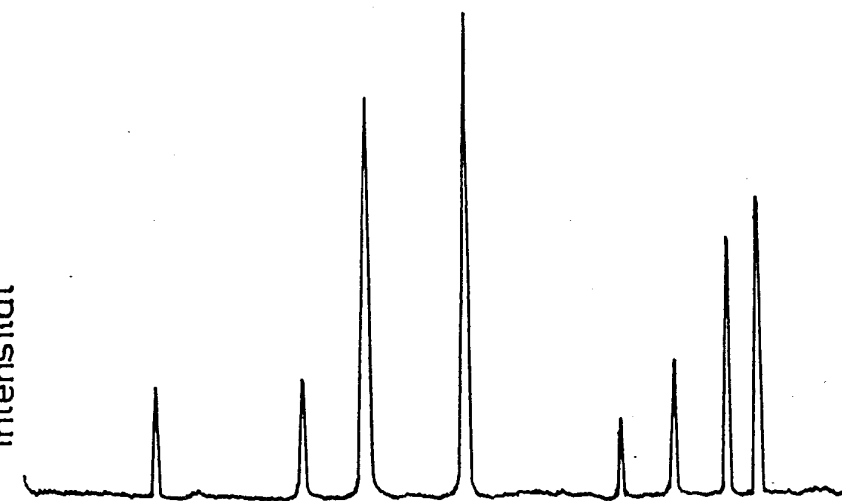
a.)

Intensität



b.)

Intensität



5 10 15 20 25 30 35 40

$\theta/\text{grad}$