

# Hexagonale Ferrite aus Schmelzen und wäßrigen Lösungen, Materialien für magnetische Aufzeichnungen

Von Hartmut Hibst\*

Professor Werner Reif zum 60. Geburtstag gewidmet

Ferrimagnetische hexagonale Ferrite sind aufgrund ihrer besonderen kristallographischen Eigenschaften den herkömmlichen Magnetpigmenten in der Koerzitivfeldstärke weit überlegen. Sie erscheinen daher geeignet für teilweise neue und in der Entwicklung befindliche magnetische Informationsspeicherverfahren. So könnten hochkoerzitive Magnetbänder mit Bariumferrit als Masterbänder zum Kopieren von magnetischen Informationen oder zur Herstellung fälschungssicherer Magnetkarten verwendet werden, wenn es gelänge, Magnetköpfe mit höheren Schreibfeldern zu entwickeln. Weiterhin sind plättchenförmige hexagonale Ferritpigmente mit senkrecht zur Plättchenebene orientierter magnetischer Vorzugsrichtung für eine magnetische Senkrechtaufzeichnung von großem Interesse. In diesem Fortschrittsbericht werden der kristallographische Aufbau und der Magnetismus der hexagonalen Ferrite sowie chemische Verfahren zu ihrer Herstellung diskutiert. Besonders Reaktionen in Salzschrämen oder unter hydrothermalen Bedingungen führen zu feinteiligen Pigmenten mit einem ausgeprägt hexagonalen, plättchenförmigen Teilchenhabitus, einem engen Teilchengrößenspektrum und vorteilhaften magnetischen Eigenschaften. Durch Austausch der Kationen lassen sich die magnetischen Eigenschaften der aus Salzschrämen kristallisierten Pigmente einstellen.

## 1. Einleitung

„Ferrite“ sind oxidische Festkörper mit einem hohen Fe<sup>III</sup>-Anteil. Bei den technisch wichtigen Ferriten werden anhand der Struktur drei Typen unterschieden: Ferrite mit Spinell-Struktur, mit Granat-Struktur und die sogenannten hexagonalen Ferrite<sup>[1]</sup>.

Ferrite mit Spinell-Struktur haben die Zusammensetzung MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, wobei M im allgemeinen ein zweiwertiges Kation wie z. B. Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ist. In den „normalen“ Spinellen bilden die Sauerstoff-Ionen eine kubisch dichteste Kugelpackung; die zweiwertigen Kationen befinden sich auf den Tetraederpositionen, während die Eisen(III)-Ionen Oktaederplätze einnehmen. Dagegen besetzt in den „inversen“ Spinell-Strukturen die Hälfte der Eisen(III)-Ionen die Tetraederplätze, die andere Hälfte zusammen mit den M<sup>II</sup>-Ionen die Oktaederlagen. Ferrite mit inverser Spinell-Struktur oder solche, deren Struktur zwischen normalem und inversem Spinell liegt, sind ferrimagnetisch. Diese Festkörper werden in der Technik polykristallin als Pulver oder Keramiken oder monokristallin als epitaxiale Filme oder Einkristalle verwendet. Die magnetischen Eigenschaften der Ferrite werden in starkem Maße von ihrer chemischen Zusammensetzung bestimmt; schon sehr kleine Mengen bestimmter Fremd- oder Dotierungsstoffe – man spricht dann von substituierten Ferriten – können eine starke Änderung der physikalischen Eigenschaften nach sich ziehen. Weiterhin ist der Magnetismus von Ferritpulvern und -keramiken von der Verteilung der Kationen im Kristallgitter, von Form und Größe der Kristalle und Körner sowie von deren Teilchengrößenverteilung abhängig.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetit) mit inverser Spinell-Struktur kann auf naßchemischem Wege extrem feinteilig mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 50–90 Å hergestellt und so zu „magnetischen Flüssigkeiten“<sup>[2]</sup> weiterverarbeitet werden. Durch eine „metastabile“ Oxidation lassen sich Magnetitpulver topochemisch unter Beibehaltung des Kristallhabitus in γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umwandeln, dessen Spinell-Struktur sich durch Leerstellen auf Tetraeder- und Oktaederplätzen auszeichnet. γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird heute in großem Maßstab als Magnetpigment zur Herstellung von Magnetbändern und Magnetplatten benutzt, die zur Informationsspeicherung verwendet werden<sup>[3]</sup>.

Weichmagnetische MnZn- und NiZn-Ferrite werden aufgrund der hohen Permeabilitätswerte und wegen ihres im Vergleich zu metallischen weichmagnetischen Werkstoffen hohen elektrischen Widerstandes als Werkstoffe für Spulenkerne eingesetzt. Bei diesen Ferriten gibt es je nach Zusammensetzung und Herstellungsmethode große Variationsmöglichkeiten in den magnetischen Eigenschaften, die eine Anpassung an die jeweiligen technischen Anforderungen (Frequenzbereich, Temperaturverhalten, Stabilität) ermöglichen; sie werden im allgemeinen durch Sintern sorgfältig gemischter Oxide oder Carbonate hergestellt. Dabei muß, insbesondere bei den Mn-haltigen Ferriten, die Sauerstoffabspaltung beim Aufheizen und die Reoxidation beim Abkühlen über den Sauerstoffpartialdruck der Glühatmosphäre kontrolliert werden. Die Abkühlgeschwindigkeit nach dem Sintern kann von Bedeutung sein, und zwar besonders dann, wenn die Kationenverteilung im Gitter sehr temperaturabhängig ist. Infolge ihrer großen Härte und ihres hohen elektrischen Widerstandes sind diese Ferrite auch als Werkstoffe für Magnetköpfe zur Informationsspeicherung geeignet. Durch Vakumsintern und biaxiale oder isostatische Heißpreßtechniken ist es gelungen, die Porosität der MnZn- und NiZn-Ferritkerami-

[\*] Dr. H. Hibst  
BASF Aktiengesellschaft, Abteilung D-ZAA, Bau I 542  
D-6700 Ludwigshafen

ken bei einem Korndurchmesser von ca. 10 µm auf weniger als 0.1% herabzusetzen<sup>[4]</sup>; dies ermöglicht es, extrem enge Spalte herzustellen und den Magnetkopfabrieb zu vermindern. Insbesondere für Videoaufzeichnungen werden heute monokristalline MnZn-Ferritköpfe benutzt. Die erforderlichen MnZn-Ferriteinkristalle werden nach der Bridgman-Methode in Platintiegeln unter Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen oberhalb von 1600°C gezogen<sup>[5]</sup>.

MnMg-Ferrite, die in Ringkernspeichern verwendet werden, zeichnen sich – sofern sie die „richtige“ Zusammensetzung haben – von vornherein, also spontan und ohne Orientierung der Kristallite, durch eine rechteckige Hystereseschleife aus. Für Mikrowellenanwendungen empfehlen sich aufgrund des hohen spezifischen elektrischen Widerstandes vor allem Mg-haltige Ferrite.

Wie die Ferrite mit Spinell- sind auch die mit Granat-Struktur (Zusammensetzung:  $M_3Fe_5O_{12}$ , M = Y, Pm, Sm, Eu, Gd usw.) von technischer Bedeutung. In diesen ebenfalls kubischen Strukturen nehmen die Eisen(III)-Ionen, wie in der Spinell-Struktur, Tetraeder- und Oktaederplätze ein; die M<sup>III</sup>-Ionen sind unregelmäßig von acht Sauerstoff-Ionen umgeben. Ferrite mit Granat-Struktur werden als magnetische Werkstoffe für Mikrowellenanwendungen benutzt. Besonders Einkristalle zeigen ein günstiges Resonanzverhalten. Ferrimagnetische Granatsfilme, die auf unmagnetische Einkristalle mit Granat- oder Spinell-Struktur epitaxial aufgewachsen sind, können in einem Magnetfeld zylinderförmige, magnetische Blasenomänen (bubbles) bilden; dies ist für die Informationsspeicherung von großem Interesse.

Im Gegensatz zu den Ferriten mit Spinell- und Granat-Struktur umfaßt die Klasse der hexagonalen Ferrite eine Reihe von Strukturtypen, auf die in Abschnitt 2 näher eingegangen wird. Die sehr hochkoerzitiven Barium- und Strontiumferrite mit Magnetoplumbitstruktur (M-Typ, Zusammensetzung:  $MFe_{12}O_{19}$ , M = Ba, Sr usw.) werden heute in großem Umfang technisch hergestellt (Weltjahresproduktion ca. 70000 t) und zu Dauermagneten weiterverarbeitet<sup>[7]</sup>. Anisotrope Permanentmagnetkeramiken mit einer gegenüber isotropen Magneten erhöhten Remanenzmagnetisierung werden aus „keramisch“ hergestellten Ferritpulvern (vgl. Abschnitt 4.1) erhalten, wenn bei der Formgebung ein Magnetfeld angelegt wird, das die Ferritpulverteilchen mit ihrer magnetischen Vorzugsachse weitgehend in Feldrichtung einstellt. Weitaus die beste Ausrichtung wird durch Naßpressen unter Einwirkung eines Magnetfeldes erzielt. Die Preßlinge werden anschließend bei hohen Temperaturen (ca. 1300°C) an Luft zu einer Magnetkeramik gesintert, wobei eine starke anisotrope Schwindung auftritt. Zuletzt werden die spröden und sehr harten Sinterrohlinge kostenintensiv mit Diamantwerkzeugen bearbeitet. Aus kunststoffgebundenen Pulvern der hexagonalen Ferrite lassen sich dagegen kostengünstig, z. B. durch Spritzgießen, sogenannte Plastoferritmagnete erzeugen, die zwar eine geringere Magnetisierung aufweisen als gesinterte Ferritmagnete, die aber durch Stanzen oder Schneiden leicht nachbearbeitet werden können.

Bariumferrit eignet sich aufgrund seiner hohen Anisotropiefeldstärke auch als Werkstoff für die Mikrowellen-technik bei sehr hohen Frequenzen. Der Frequenzbereich

kann durch partiellen Ersatz (Substitution) der Fe-Ionen (vgl. Abschnitt 3.1) stark erweitert werden.

Hexagonale Ferrite mit hohem Co-Anteil oder vom Y-Typ (vgl. Abschnitt 2) sind durch einen nahezu frei drehbaren Magnetisierungsvektor in der Plättchenebene senkrecht zur hexagonalen c-Achse ausgezeichnet und dementsprechend weichmagnetisch (vgl. Abschnitt 3.2); sie können als Spulenkerne für sehr hohe Frequenzen dienen.

Weiterhin sind hartmagnetische Bariumferritpigmente für magnetische Aufzeichnungen von Interesse. Das Prinzip der magnetischen Aufzeichnung sei hier kurz skizziert<sup>[7]</sup>: Magnetbänder und -platten für die Audio-, Video- und Datenaufzeichnung bestehen aus einem unmagnetischen Trägermaterial und einer magnetischen Speicherschicht. In der Magnetschicht befindet sich ein Magnetpigment, das in einem organischen Bindemittel gleichmäßig verteilt und im allgemeinen magnetisch ausgerichtet ist. Das Band mit der Magnetpigmentschicht wird am Spalt eines hufeisenförmigen Eisen- oder Ferritkerns, dem Magnetkopf, vorbeigeführt, der mit einer Spule umwickelt ist. Die zu speichernde Information wird erst in eine elektrische Wechselspannung umgewandelt, mit der über Spule und Kern am Spalt ein magnetisches Streufeld erzeugt wird, das die magnetischen Bereiche der Pigmentbeschichtung auf dem Band orientiert. Die Orientierung wird auch nach Verlassen des Streufeldes beibehalten.

Stärke und Dauerhaftigkeit der magnetischen Aufzeichnung werden vor allem durch drei Größen bestimmt: Curie-Temperatur, Remanenz und Koerzitivfeldstärke. Die *Curie-Temperatur* ist die Temperatur, bei der das Pigment seine Magnetisierung infolge der thermischen Bewegung der Spins verliert und paramagnetisch wird. Die Curie-Temperatur soll für die praktische Anwendung möglichst hoch sein. Remanenz und Koerzitivfeldstärke sind charakteristische Kenndaten für das Magnetisierungsverhalten eines Pigments. Das Magnetisierungsverhalten wird als Hystereseschleife dargestellt. Die *Remanenz*  $M_r$  ist die Magnetisierung, die nach magnetischer Sättigung des Pigments durch das äußere Magnetfeld ( $M_s$  = Sättigungsmagnetisierung) zurückbleibt, wenn das Feld abgeschaltet wird. Die *Koerzitivfeldstärke*  $H_c$  beschreibt das Magnetfeld, das notwendig ist, um das Magnetpigment wieder völlig zu entmagnetisieren. Sie ist also ein Maß für die Fähigkeit eines Pigments, der Entmagnetisierung zu widerstehen, d. h. die einmal angenommene Information zu behalten.

Die Remanenz und Koerzitivfeldstärke eines Magnetpigmentes werden zum einen durch die magnetischen Materialkonstanten des verwendeten Festkörpers, zum anderen durch die Form der Pigmentpartikel festgelegt. Die Teilchen der herkömmlichen Magnetpigmente sind nadelförmig mit einer durchschnittlichen Teilchenlänge von etwa 0.5 µm; sie bestehen aus ferrimagnetischem reinem oder mit Cobalt modifiziertem  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oder aus ferromagnetischem  $\text{CrO}_2$  oder Eisen<sup>[3]</sup>. Anstelle von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  werden mitunter auch berthollide Oxide der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{O}_{4+x}$  ( $x < 0.5$ ) verwendet. Während Magnetbänder mit reinem  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Koerzitivfeldstärken ( $H_c$ ) von etwa 30 kA/m erreichen, liegen die  $H_c$ -Werte von solchen mit  $\text{CrO}_2$  etwa bei 50 kA/m. Mit Co-modifiziertem  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - oder Fe-Pigment werden  $H_c$ -Werte von ca. 100 kA/m erreicht (vgl. Fig. 1).

Chromdioxid wird hydrothermal direkt mit nadelförmigem Teilchenhabitus durch eine Synproportionierung aus Cr<sup>III</sup>- und Cr<sup>VI</sup>-Oxid hergestellt. Dagegen muß man zur

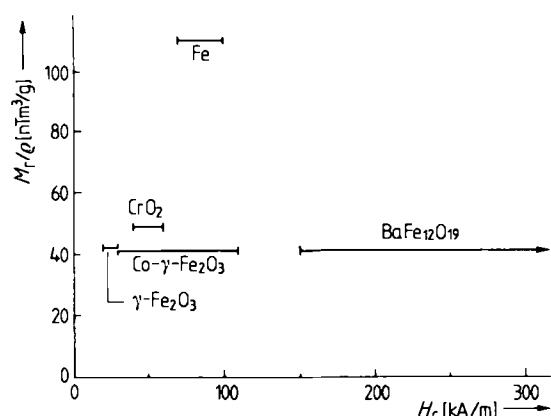


Fig. 1. Koerzitivfeldstärke  $H_c$  und spezifische Remanenzmagnetisierung  $M_r/q$  kommerziell hergestellter Magnetpigmente (Fe und  $Cr_2O_3$  nicht stabilisiert);  $Co-\gamma-Fe_2O_3$  steht für Cobalt-substituiertes  $\gamma-Fe_2O_3$ .

Synthese von nadelförmigem, magnetisch gut ausrichtbarem  $\gamma-Fe_2O_3$ - und Fe-Pigment mit definierter und hoher Koerzitivfeldstärke von unmagnetischem Eisenoxidhydroxid ( $FeOOH$ ) ausgehen; dieses entsteht nadelförmig bei einer naßchemischen Oxidation von Eisen(II)-hydroxid. Entwässerung und Reduktion des so erhaltenen  $FeOOH$  mit Wasserstoff führt bei etwa 350 °C unter einem definierten Sauerstoffpartialdruck zu nadelförmigem Magnetit ( $Fe_3O_4$ ), der durch eine metastabile Oxidation topochemisch in nadelförmiges  $\gamma-Fe_2O_3$  umgewandelt wird. Fe-Pigment wird dagegen durch Reduktion von  $FeOOH$  mit reinem Wasserstoff erhalten. Die Kunst der Magnetpigment-Herstellung besteht im Falle des  $\gamma-Fe_2O_3$  und Fe unter anderem darin, die Nadelform und -größe des unmagnetischen  $FeOOH$ -Pigments auf die magnetischen Endprodukte möglichst unverändert zu übertragen. Hochwertige Magnetpigmente zeichnen sich durch elongierte Teilchen mit definierter Größe, durch ein enges Teilchengrößenpektrum, eine gute Dispergierbarkeit, hohe Ausrichtbarkeit im Magnetfeld und gute chemische Stabilität im Magnetband aus.

Magnetische Aufzeichnungen mit Trägern, die höherkoerzitive Magnetpigmente enthalten, sollten insbesondere bei kürzeren Wellenlängen spechertechnische Vorteile bieten, was für die Videoaufzeichnung von besonderer Bedeutung ist. Außerdem wäre eine Erhöhung der Speicherdichte zu erwarten.

Als hochkoerzitives Pigment ist nur hexagonaler Bariumferrit ( $H_c > 150$  kA/m) im gesamten Wellenlängenbereich ohne Remanenzverluste anwendbar<sup>[8]</sup> (vgl. Fig. 1); er weist obendrein wünschenswert niedrige Werte für die Magnetostriktionskonstante<sup>[\*]</sup> auf<sup>[9, 10]</sup>.

Hochkoerzitive Magnetbänder mit Bariumferrit können als „Masterbänder“ zum Kopieren magnetisch gespeicherter Informationen verwendet werden<sup>[3]</sup>. Dazu bringt man das magnetisierte Masterband in einem Magnetfeld mit unbespielten, niedrigerkoerzitiven Magnetbändern zusammen, wobei die Information auf diese übertragen wird. Magnetisch gerichtete Bariumferritbänder sind im Gegen-

satz zu konventionellen Magnetbändern mit gleicher Koerzitivfeldstärke durch Magnetfelder in Richtung der magnetisch harten Achse kaum lösbar<sup>[11]</sup>. Dadurch erscheint es möglich, auch niedrigerkoerzitive Bariumferritbänder als Masterbänder für anhysteretisches Kontakt-dublizieren zu verwenden<sup>[12]</sup>. Außerdem ist dadurch bei Doppelschichtbändern mit unterschiedlich ausgerichteten Bariumferritschichten eine unabhängige Magnetisierung jeder Einzelschicht möglich.

Weiterhin können hochkoerzitive Bariumferritpigmente zur Herstellung fälschungssicherer Magnetkarten (Streifenkreditkarten, Identitätsausweise, Fahrkarten usw.) dienen<sup>[13]</sup>. Solche Informationsträger sind gegen magnetische Fremdfelder unempfindlicher als die herkömmlichen, vergleichsweise niedrigoerzitiven magnetischen Speichermedien und ermöglichen außerdem höhere Speicherdichten<sup>[14]</sup>.

Höhere  $H_c$ -Werte der Speicherschicht bedingen allerdings höhere Spaltfelder der Magnetköpfe, deren Bereitstellung wegen einer Sättigung der Kernmaterialien auf Schwierigkeiten stößt. Es bleibt abzuwarten, wann es gelingt, Magnetköpfe herzustellen, die ausreichend hohe Schreibfelder liefern. Magnetbänder mit Bariumferritpigment und einem  $H_c$ -Wert von 280 kA/m sind noch magnetisierbar, wenn Fe-Co-Magnetköpfe mit hoher Sättigungsmagnetisierung verwendet werden<sup>[15]</sup>. Als Alternative zu hochkoerzitiven Bariumferritpigmenten kommen SmCo<sub>5</sub>-Metallpigmente mit einem  $H_c$ -Wert von 700–900 kA/m in Frage. Allerdings erreichen selbst Fe-Co-Magnetköpfe keine derart hohen Feldstärken<sup>[16]</sup>.

Hexagonaler Bariumferrit entsteht unter bestimmten Bedingungen als Plättchen, wobei die hexagonale *c*-Achse senkrecht zur Plättchenebene die magnetisch leichte Richtung anzeigt. Bariumferrit wäre damit auch als Magnetpigment für Senkrechtaufzeichnungen<sup>[1]</sup> interessant, wenn es gelänge, die Plättchen parallel zur Speicherschichtebene auszurichten. Dies könnte sowohl wie üblich magnetisch als auch mechanisch durch Kalandrieren erfolgen. Eine Senkrechtaufzeichnung („perpendicular recording“) bringt im Vergleich zur herkömmlichen Längsaufzeichnung bei solchen Verfahren Vorteile, bei denen bevorzugt kurze Wellenlängen gespeichert werden (Video)<sup>[8]</sup>; es sollte außerdem sehr hohe Speicherdichten ermöglichen<sup>[17]</sup>.

Alternativ zu partikulären Bariumferritschichten sind für die Senkrechtaufzeichnung nichtpartikuläre, magnetisch kohärente Filme mit vertikaler Anisotropie von Interesse, wie z. B. durch Kathodenerstäubung (Sputtern) aufgebrachte oxidische Bariumferrit- oder metallische Co-Cr-Schichten. Es bleibt abzuwarten, ob diese Filme mit ausreichender Fehlerfreiheit und im Falle der metallischen Schichten mit genügender Korrosionsstabilität gefertigt werden können, oder ob partikuläre Bariumferritschichten vorteilhafter sind.

Im folgenden werden die Kristallstrukturen und magnetischen Eigenschaften der hexagonalen Ferrite referiert; außerdem werden chemische Methoden zur Herstellung von feinteiligen hexagonalen Ferritpigmenten für die diskutiert.

[\*] Magnetostriktion: Relative elastische Längenänderung eines Stoffes unter Einwirkung eines Magnetfeldes (Joule-Effekt).

ten magnetischen Aufzeichnungsverfahren vorgestellt. Insbesondere Salzschmelzen und hydrothermale Synthesen führen zu plättchenförmigen Pigmenten mit engem Teilchengrößenspektrum. Durch gezielten Ersatz der Kationen (Substitution) lassen sich die magnetischen Eigenschaften der Pigmente in gewünschter Weise einstellen.

## 2. Kristallographischer Aufbau der hexagonalen Ferrite

Der kristallographische Aufbau der großen Gruppe der hexagonalen Ferrite zeigt eine Reihe von Gemeinsamkeiten. Alle Strukturen haben eine dichteste Kugelpackung von Sauerstoff-Ionen; die ungefähr gleich großen Barium-Ionen besetzen einen Sauerstoffplatz. In den Lücken zwischen den Sauerstoff-Ionen befinden sich die bedeutend kleineren  $M^{II}$ - und  $Fe^{III}$ -Ionen. Die Magnetoplumbit-Struktur des hexagonalen Bariumferrits der Zusammensetzung  $BaFe_{12}O_{19}$  ( $M$ )<sup>[18]</sup> kann in sogenannte  $M$ -Blöcke unterteilt werden (vgl. Fig. 2). In diesen Blöcken befinden

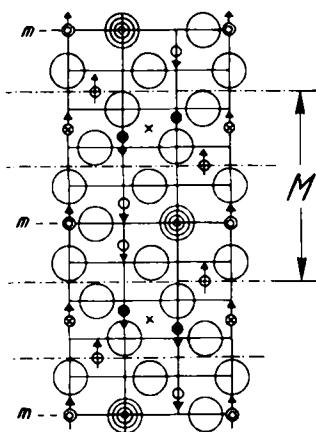


Fig. 2. Querschnitt durch die Magnetoplumbitstruktur [16] mit  $M$ -Block und senkrecht verlaufender  $c$ -Achse. Die großen leeren Kreise stellen Sauerstoff-Ionen dar, die großen gefüllten Kreise Barium-Ionen. Die mit Pfeilen versehenen kleinen Kreise stehen für die auf fünf verschiedenen Untergitterplätzen verteilten Eisen(III)-Ionen und deren Spinorientierung. Achsen mit dreifacher Symmetrie sind durch senkrechte Linien und Symmetriezentren durch Kreuze gekennzeichnet. Alle Schichten mit Barium-Ionen befinden sich auf Spiegelebenen, die mit  $m$  bezeichnet sind.

sich die  $Fe^{III}$ -Ionen in fünf kristallographisch verschiedenen Lücken des Sauerstoffgitters mit zum Teil unterschiedlichen Koordinationsverhältnissen. Folglich resultieren fünf magnetische Untergitter mit unterschiedlichen Kopplungsverhältnissen (Tabelle 1). Ein anderer hexagonaler Ferrit,  $Ba_2M_2Fe_{12}O_{22}(Y)$ , ist aus  $Y$ -Blöcken aufgebaut<sup>[19, 20]</sup>.

Tabelle 1. Verteilung und Spinorientierung der  $Fe^{III}$ -Ionen auf Untergitterplätzen bei  $BaFe_{12}O_{19}$  [1].

Untergitter	$12k$	$4f_1$	$4f_2$	$2a$	$2b$
Platz	Oktaeder	Tetraeder	Oktaeder	Oktaeder	trigonale Bipyramide
Koordination	6	4	6	6	5
Anzahl $Fe^{III}$ -Ionen pro $M$ -Block	6	2	2	1	1
Spin	↑	↓	↓	↑	↑

In den Blöcken sind nur Tetraeder- und Oktaederplätze von Kationen besetzt.

Die große Anzahl der weiteren hexagonalen Ferrite kann in zwei Strukturfamilien unterteilt werden<sup>[21]</sup>. Die eine, größere Familie besteht aus Stapelvarianten  $M_pY_n$ , deren Strukturbausteine  $M$  und  $Y$  entlang der hexagonalen  $c$ -Achse in unterschiedlicher, aber im allgemeinen regelmäßiger Abfolge aufeinander gestapelt sind (Tabelle 2).

Tabelle 2. Hexagonale Ferrite mit  $M_pY_n$ -Stapeln [a].

$M : Y$	Stapelfolge	Ideale Zusammensetzung	Symbol
2 : 1	$M_2Y$	$Ba_4M_2Fe_{36}O_{60}$	$U$ [22]
2 : 2	$MYMY$	$Ba_6M_4Fe_{48}O_{82}$	$Z$ [19]
2 : 3	$MYMY_2$	$Ba_8M_6Fe_{60}O_{104}$	
2 : 4	$MY_2MY$		
4 : 3	$MMYMYMY$	$Ba_{10}M_8Fe_{84}O_{142}$	
4 : 5	$MYMYMYMY_2$	$Ba_{14}M_{10}Fe_{108}O_{186}$	
4 : 8	$MYMYMY_3MY$		
4 : 8	$MYMYMY_2MY_4$		
4 : 8	$MYMY_2MY_3MY_3$		
4 : 33	$MY_6MY_{10}MY_1MY_{10}$	$Ba_{70}M_{66}Fe_{344}O_{802}$	
6 : 13	$MYMYMYMY_2MY_3MY_5$	$Ba_{32}M_{26}Fe_{228}O_{400}$	
6 : 14	$MYMYMY_2MY_3MY_2MY_5$	$Ba_{34}M_{28}Fe_{240}O_{422}$	
8 : 27	$M_3Y_4MY, MYMYMY_6, MY_8$	$Ba_{62}M_{54}Fe_{420}O_{746}$	

[a] Neben den hier aufgeführten sind 35 weitere  $M_2Y_n$ - und sechs  $M_4Y_n$ -Strukturen bekannt.

Die Elementarzelle von  $M_4Y_{33}$  ist mit 4100 Atomen und einem Volumen von  $47000 \text{ \AA}^3$  ( $c = 1577 \text{ \AA}$ ) eine der größten Zellen aller bekannten anorganischen Verbindungen<sup>[21]</sup>.

Die zweite, kleinere Strukturfamilie  $M_nS$  ergibt sich durch Auseinanderstapeln von  $M$ -Schichten mit Strukturlementen ( $S$ ) aus der kubischen Spinell-Struktur  $MFe_2O_4$  (Tabelle 3).

Tabelle 3. Hexagonale Ferrite mit  $M_nS$ -Stapeln.

$M : S$	Stapelfolge	Ideale Zusammensetzung	Symbol
1 : 1	$MS$	$Ba_2M_2Fe_{16}O_{27}$	$W$ [19, 23, 24]
2 : 1	$M_2S$	$Ba_3M_4Fe_{28}O_{46}$	$X$ [19]
4 : 1	$M_4S$	$Ba_4M_6Fe_{32}O_{64}$	
6 : 1	$M_6S$	$Ba_6M_8Fe_{78}O_{122}$	

Während die Struktur eines großen Teils der Stapelvarianten röntgenographisch über Einkristallaufnahmen aufgeklärt werden konnte<sup>[25-28]</sup>, wurden insbesondere für die sehr komplizierten Strukturen zusätzlich elektronenoptische Untersuchungsmethoden herangezogen<sup>[21, 29]</sup>. Darüber hinaus konnten in den letzten Jahren die Strukturen weiterer exotischer „Intergrowth-Phasen“  $M_pY_n$  durch direkte, gitterabbildende und hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie<sup>[30]</sup> aufgeklärt werden<sup>[31-33]</sup>.

Von der Vielzahl der bekannten Strukturen sind nur die Basisverbindungen  $M$  ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) und  $Y$  ( $Ba_2M_2Fe_{12}O_{22}$ ) sowie die Stapelvarianten mit vergleichsweise einfachen Strukturmustern ( $U$ ,  $Z$ ,  $W$ ,  $X$ ) in größeren Mengen als Pulver zugänglich und so anhand ihrer röntgenographischen Pulverdiagramme identifizierbar<sup>[34]</sup>. Die einfacheren Basisstrukturen  $M$  und  $Y$  entstehen schon bei 800 bzw. 950 °C, die Stapelvarianten erst bei 1150–1300 °C<sup>[35]</sup>.

Die anderen oben aufgeführten, sehr komplizierten Strukturen wurden bisher nur als einzelne kleine Kristalle aus mehrphasigen Ferritpräparaten isoliert, wobei diese Pulver durch Kristallisation aus verschiedenen Schmelzen gewonnen wurden<sup>[36, 37]</sup>. Es konnte kein Zusammenhang zwischen den Synthesebedingungen und den erhaltenen Intergrowth-Phasen aufgestellt werden.

Im analogen System mit Strontium anstelle von Barium wurden bisher nur die *M*-, *W*-<sup>[38, 39]</sup> und *X*-Phase<sup>[40]</sup> gefunden.

### 3. Magnetische Eigenschaften

#### 3.1. Magnetische Eigenschaften von BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> weist aufgrund seiner hexagonalen, stark anisotropen Kristallstruktur mit einer Anisotropiekonstante  $K_1$  von 330 kJ/m<sup>3[1]</sup> eine hohe magnetokristalline Anisotropie<sup>[1]</sup> auf, wobei die hexagonale Achse für das magnetische Moment eine sehr starke Vorzugsrichtung ist. In plättchenförmigen Bariumferritkristallen steht die Richtung der leichten Magnetisierung wie die hexagonale *c*-Achse senkrecht zur Plättchenebene.

Ein Maß für die materialspezifische magnetische Steifigkeit ist die Anisotropiefeldstärke  $H_A$ , die das Magnetfeld angibt, das theoretisch erforderlich ist, um sämtliche Spins eines gesättigten, einkristallinen Materials gleichzeitig umzuklappen. Für BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ergibt sich eine Anisotropiefeldstärke von  $H_A = 2K_1/M_s = 1330$  kA/m. Danach beträgt für ein *isotropes*, magnetisch nicht ausgerichtetes Bariumferritpulver mit magnetischen Einbereichsteilen die maximal erreichbare Koerzitivfeldstärke  $H_c = 0.48 \cdot H_A$ <sup>[41]</sup> = 640 kA/m. Dieser Wert wird noch durch den nicht berücksichtigten Formanisotropieanteil der Plättchen um maximal 30% erniedrigt<sup>[42]</sup>. Der Betrag für die Formanisotropie ist dabei vom Durchmesser/Dicke-Verhältnis der Plättchen abhängig. Außerdem muß mit einer Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von der Packungsdichte des Pigmentes gerechnet werden<sup>[43-45]</sup>. Da sowohl die Anisotropiekonstante  $K_1$  als auch die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  mit steigender Temperatur gleichmäßig abnehmen, ist  $H_A$  und damit auch die Koerzitivfeldstärke  $H_c$  bis etwa 250 °C nahezu temperaturunabhängig<sup>[1]</sup>. Für die Schaltfeldverteilung<sup>[\*\*]</sup> berechnet man bei isotroper Richtungsverteilung der Teilchen einen extrem niedrigen  $h_{25}$ -Wert von nur 0.13<sup>[46]</sup>.

Die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  ist von gleicher Größenordnung wie bei anderen ferrimagnetischen Eisenoxiden und beträgt bei Raumtemperatur 478 mT.

##### 3.1.1. Erniedrigung der Koerzitivfeldstärke $H_c$ durch Mahlprozesse

Die tatsächlich erreichte Koerzitivfeldstärke ist immer geringer als der berechnete Maximalwert. Insbesondere

beim Mahlen von Bariumferritpulvern werden die  $H_c$ -Werte stark erniedrigt (auf etwa 130 kA/m). Die wesentliche Ursache dafür ist, daß bei intensivem Mahlen Gitterfehler in den Pigmentteilchen entstehen<sup>[47-50]</sup>; ein geringer Anteil der  $H_c$ -Erniedrigung beim Mahlen muß jedoch dem Vorhandensein von superparamagnetischen Feinstteilchen<sup>[51, 52]</sup> und der stark gestörten Oberfläche der Pulverteilchen zugeschrieben werden<sup>[50]</sup>. Bei einem sich an den Mahlprozeß anschließenden Temperiern steigt die Koerzitivfeldstärke auf maximal etwa 350 kA/m. Dieser Anstieg läßt sich mit dem Ausheilen der Gitterdefekte<sup>[47, 48]</sup> und dem Zusammensintern der superparamagnetischen Feinstteilchen zu größeren magnetischen Einbereichsteilchen<sup>[51]</sup> erklären.

##### 3.1.2. Einstellung von magnetischen Eigenschaften durch Substitution

Die Koerzitivfeldstärke eines Bariumferritpulvers kann nicht nur durch Mahl- und Temperprozesse verändert werden; es ist auch möglich, die Größe der Anisotropiekonstante  $K_1$  durch eine Substitution einzustellen. Die resultierende magnetokristalline Anisotropiefeldstärke  $H_A$  und die damit maximal erreichbare Koerzitivfeldstärke  $H_c$  verlaufen im allgemeinen proportional  $K_1/M_s$ . Substitutionen werden z. B. an hexagonalen Ferriten für Hochfrequenzanwendungen durchgeführt, um über  $H_A$  die Resonanzfrequenz auf einen bestimmten Wert einzustellen<sup>[53, 54]</sup>.

So können die Barium-Ionen in BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> vollständig durch Strontium<sup>[38, 55-58]</sup>, Blei<sup>[38, 55]</sup> oder teilweise durch Calcium-Ionen<sup>[38, 55, 59-64]</sup> ersetzt werden. SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hat gegenüber Bariumferrit eine um 10% höhere Anisotropiekonstante ( $K_1 = 357$  kJ/m<sup>3[57]</sup>) und eignet sich daher besonders für Anwendungen, bei denen hohe Koerzitivfeldstärken benötigt werden. Die Erdalkalimetall-Ionen sind auch durch eine äquimolare Menge an  $M^I$ - (Na, K, Rb, Ag, Tl) und  $M^{III}$ -Ionen (La, Pr, Nd, Sm, Gd) substituierbar<sup>[65, 66]</sup>.

An die Stelle der  $Fe^{III}$ -Ionen kann  $Al^{III}$ <sup>[56, 59, 67-78],  $Ga^{III}$ <sup>[59, 70, 72, 73, 76-80]</sup>,  $Cr^{III}$ <sup>[59, 70, 72, 73, 76, 81-83]</sup>,  $In^{III}$ <sup>[76, 77, 84-86]</sup>,  $Sc^{III}$ <sup>[77, 85, 87]</sup> und  $Ru^{III}$ <sup>[88]</sup> treten. In allen Fällen nehmen dabei mit zunehmendem Ersatz die Curie-Temperaturen sowie die Sättigungs- und Remanenzmagnetisierung ab. Die bei Ersatz durch  $Cr^{III}$  und  $Ga^{III}$  beobachtete starke Zunahme der Koerzitivfeldstärke ist auf eine Zunahme der kritischen Eindomänengröße zurückzuführen<sup>[76, 83]</sup>. Die Aluminiumsubstitution führt darüber hinaus aufgrund der Erhöhung der Anisotropiefeldstärke zu einer Zunahme der Koerzitivfeldstärke. Indium- und Scandium-Ionen besetzen im kristallographischen Untergitter 2b bevorzugt Plätze mit trigonal-bipyramidaler Koordinationsphäre, was zu einer starken Senkung der Anisotropiekonstante führt; dabei resultieren spezielle magnetische Block- oder Schraubenstrukturen<sup>[77]</sup>.</sup>

Es sind auch hexagonale *M*-Ferrite bekannt, bei denen die  $Fe^{III}$ -Ionen partiell gegen eine Kombination von Ionen mit unterschiedlichen Wertigkeiten ausgetauscht sind, wobei sich Festkörper mit den Zusammensetzungen  $BaM_x^{II}M_x^{IV}Fe_{12-2x}O_{19}$  oder  $BaM_{2x}^{II}M_x^{V}Fe_{12-3x}O_{19}$  ergeben. Bisher sind folgende Kationenpaare verwendet worden:  $Zn^{II}-Ti^{IV}$ <sup>[1, 89-93]</sup>,  $Ni^{II}-Ti^{IV}$ <sup>[1, 93]</sup>,  $Co^{II}-Ti^{IV}$ <sup>[1, 74, 93-100]</sup>,  $Cu^{II}-M^{IV}$ <sup>[101]</sup>,  $Fe^{II}-Ti^{IV}$ <sup>[102]</sup>,  $M^{II}-Zr^{IV}$ <sup>[66]</sup>,  $Zn^{II}-Ir^{IV}$ <sup>[103]</sup>,  $Zn^{II}-Ge^{IV}$ <sup>[76, 81]</sup>,  $M^{II}-Sn^{IV}$ <sup>[66]</sup>,  $Zn^{II}-V^{V}$ ,  $Zn^{II}-Nb^{V}$ ,  $Zn^{II}-Ta^{V}$ <sup>[76, 81]</sup>,  $Cu^{II}-M^{VI}$ <sup>[101]</sup>,  $Fe^{II}-Sb^{V}$ <sup>[102]</sup>. In allen Fällen

[\*] Magnetokristalline Anisotropie: Die Kristallanisotropie ist mit einer Kristallenergie verknüpft. Das ist die Energie, die nötig ist, die Magnetisierungsvektoren aus der bevorzugten leichten in die schwere Richtung zu drehen.

[\*\*] Schaltfeldverteilung ( $h_{25}$ ): Jedes Teilchen eines Magnetpigments wird in einem magnetischen Gegenfeld bei einer etwas anderen Feldstärke umgeschaltet, die z. B. von Teilchenform und -größe sowie Defektkonzentration abhängt. Ein Magnetpigment mit sehr ähnlichen Teilchen, d. h. sehr enger Teilchengrößenverteilung, hat folglich eine enge Schaltfeldverteilung mit einem kleinen  $h_{25}$ -Wert und einem vergleichsweise steilen Anstieg der Hysteresekurve. Zur genauen Definition vgl. [152, 153].

sinkt mit zunehmender Substitution die Anisotropiekonstante sowie die Anisotropie- und die Koerzitivfeldstärke; dieser Effekt ist am größten bei  $\text{Co}^{II}\text{-Ti}^{IV}$  und  $\text{Zn}^{II}\text{-Ir}^{IV}$ . So verschwindet die uniaxiale Anisotropie in Richtung der hexagonalen  $c$ -Achse bei Ersatz durch  $\text{Co}^{II}\text{-Ti}^{IV}$  für  $x > 1.2^{[1]}$  und bei Ersatz durch  $\text{Zn}^{II}\text{-Ir}^{IV}$  schon für  $x > 0.3^{[103]}$ , wobei die leichte Richtung der Magnetisierung in die Ebene der Kristallplättchen senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Achse kippt. In fast allen Systemen nimmt die Curie-Temperatur und die Sättigungsmagnetisierung mit steigendem  $x$  ab. Davon abweichend wurde für die  $\text{Co}^{II}\text{-Ti}^{IV}$ -Substitution im Gebiet der uniaxialen Anisotropie nur eine geringe Abnahme<sup>[1, 74, 95]</sup> oder sogar eine Konstanz der Sättigungsmagnetisierung<sup>[99, 100]</sup> gefunden. Für den Ersatz durch  $\text{Zn}^{II}\text{-Nb}^V$  steigt bei geringem Substitutionsgrad die Magnetisierung sogar<sup>[81]</sup>. Im Gegensatz zu  $M = \text{Zn}, \text{Ni}$  führt Co im System  $\text{Ba}_M_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  zu einer starken Temperaturabhängigkeit der Anisotropiefeldstärke<sup>[93]</sup>; mit Cu kann eine geringere Temperaturabhängigkeit der Remanenzmagnetisierung erreicht werden<sup>[101]</sup>.

Es ist auch möglich, gleichzeitig  $\text{Ba}^{II}$  durch  $M^{III}$  ( $\text{Y}^{[104]}, \text{La}^{[102, 104-108]}, \text{Pr}^{[105, 106]}, \text{Nd}^{[105]}, \text{Sm}^{[104, 105]}, \text{Eu}^{[105]}$ ) und  $\text{Fe}^{III}$  durch  $M^{II}$  ( $\text{Co}, \text{Ni}^{[106]}, \text{Fe}$ ) zu ersetzen. Im System  $\text{Ca}^{II-x}\text{La}_x^{III}\text{Fe}_{12-x}^{III}\text{Fe}_x^{II}\text{O}_{19}$  können hartmagnetische Keramiken hergestellt werden, deren magnetische Eigenschaften denen von Bariumferrit nahekommen<sup>[109, 110]</sup>. Schließlich wurden noch Mischkristalle der Zusammensetzung  $\text{BaCo}_x^{II}\text{Fe}_{12-x}^{III}\text{O}_{19-x}\text{F}_x$  beschrieben<sup>[111]</sup>.

### 3.2. Magnetische Eigenschaften der anderen hexagonalen Ferrite

In Y-Ferriten der Zusammensetzung  $\text{Ba}_2\text{M}_2^{II}\text{Fe}_{12}^{III}\text{O}_{22}$  ( $\text{M}^{II} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mg}$ ) liegt die Richtung der spontanen Magnetisierung in der Plättchenebene senkrecht zur hexagonalen  $c$ -Achse, und sie ist in dieser Vorzugsebene nahezu frei drehbar<sup>[112]</sup>. Damit sind diese Ferrite weichmagnetisch und als Material für Permanentmagnete oder Magnetpigmente ungeeignet. Allerdings erscheint der Y-Ferrit für Hochfrequenzanwendungen interessant<sup>[113]</sup>. Bei tieferen Temperaturen tritt mit  $M = \text{Co}$  ein Vorzugskegel für die Magnetisierung mit der  $c$ -Achse als Kegelachse auf<sup>[117]</sup>. Mit  $M = \text{Cu}$  wird der Y-Ferrit bei Raumtemperatur magnetisch uniaxial<sup>[114]</sup>.

Die restlichen hexagonalen Ferritphasen  $U, Z, W$  und  $X$ , die sich als Stapelvarianten der Basisstrukturen  $M$  und  $Y$  bzw.  $M$  und  $S$  auffassen lassen (vgl. Abschnitt 2), sind wie die  $M$ -Phase magnetisch uniaxial, wenn  $M^{II} = \text{Mn, Fe, Ni, Zn, Mg, Cu}$  oder  $(\text{Li}^+ + \text{Fe}^{III})/2$ . Die Anisotropiekonstante und die Sättigungsmagnetisierung sind von der betreffenden Struktur und den M-Kationen abhängig, sind aber im allgemeinen niedriger als beim  $M$ -Ferrit<sup>[1, 115, 116]</sup>. Nur die  $W$ -Struktur weist mit  $M = \text{Zn}$  eine höhere Sättigungsmagnetisierung als die  $M$ -Phase auf<sup>[116]</sup>. Durch zunehmende Substitution der M-Kationen durch Co sinkt in allen Fällen die Anisotropiefeldstärke, bis schließlich die uniaxiale Anisotropie in eine planare übergeht<sup>[1, 98, 117, 118]</sup>. Bei tieferen Temperaturen weist die Struktur  $\text{Co}_2Z$  ( $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) einen Vorzugskegel für den Magnetisierungsvektor auf. Darüber hinaus sind die magnetischen Eigenschaften der betreffenden Ferritphasen durch andere Substitutionen wie z. B. die der  $\text{Fe}^{III}$ -Ionen durch Al, Ga,

In und Sc<sup>[69, 119]</sup> variierbar, wie dies bereits an  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $M$ ) näher untersucht worden ist.

Um in den durch Ersatz von Kationen erhaltenen Ferriten zu analysieren, welche kristallographischen Lagen besetzt sind und darüber die veränderten magnetischen Eigenschaften zu erklären, wurde in vielen Fällen die Mößbauer-Spektroskopie herangezogen<sup>[75, 79-82, 85, 91, 92, 107, 108, 120, 121]</sup>.

## 4. Verfahren zur Herstellung von Pulvern der hexagonalen Ferrite

### 4.1. „Keramisches Verfahren“

Bariumferritpulver mit  $M$ -Struktur, die man z. B. zu Plastoferriten weiterverarbeitet, werden konventionell nach dem sogenannten keramischen Verfahren hergestellt. Dabei wird ein Gemenge aus  $\text{BaCO}_3$  und synthetischem oder mineralischem Eisen(III)-oxid in Granulatform bei hohen Temperaturen (1200–1350 °C) in Drehrohröfen gebrannt. Die entstehenden versinterten Kristallaggglomerate von  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  werden durch einen Mahlprozeß in einzelne magnetische Einbereichsteilchen mit einem Durchmesser von etwa 1 µm aufgeteilt. Das erforderliche intensive Mahlen führt zu Kristallbaufehlern, die eine vergleichsweise niedrige Koerzitivfeldstärke zur Folge haben. Die Defekte können durch Tempern zum Teil ausgeheilt werden, wodurch die  $H_c$ -Werte auf maximal 350 kA/m ansteigen (vgl. Abschnitt 3.1.1). Die relativ niedrigen Koerzitivfeldstärken resultieren aus einem Ummagnetisierungsverhalten, das überwiegend durch Keimbildung bestimmt wird<sup>[122]</sup>.

Die keramische Herstellung der anderen hexagonalen Ferrite verläuft analog, wobei die zusätzlich erforderlichen  $M^{II}$ -Kationen im Ausgangsgemenge im allgemeinen als Oxide oder Carbonate eingesetzt werden.

Die Verwendung der keramischen Ferritpulver in Aufzeichnungsträgern erscheint wenig aussichtsreich. Als besonders nachteilig erweisen sich die Grobteiligkeit, das durch den Mahlprozeß hervorgerufene breite Teilchengrößenspektrum (vgl. Fig. 3) und das schlechte Schaltfeldverhalten der Pulver.

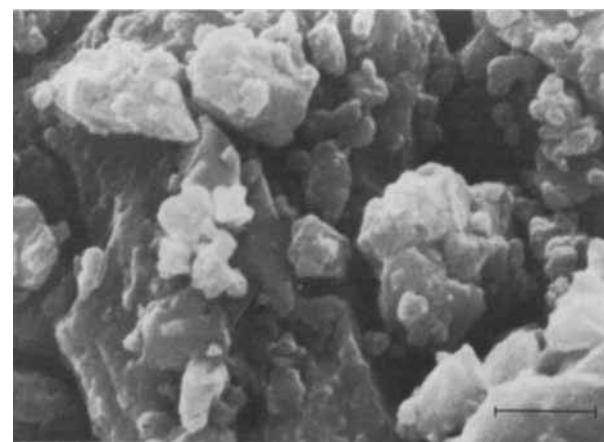


Fig. 3. Keramisch hergestellter und gemahlener Bariumferrit ( $M$ ) (die eingezeichnete Strecke entspricht 1 µm).

### 4.2. Mischfällung und Tempern

Im Gegensatz zur keramischen Herstellung werden beim Mischfällungsverfahren feinteilige Bariumferritpräparate

erhalten<sup>[42, 123–125]</sup>. Dabei geht man von einer wäßrigen Lösung von Barium- und Eisen(III)-chlorid aus und röhrt diese in eine wäßrige Lösung von Natriumhydroxid oder -carbonat (Überschüß) ein. Das Mischfällungsprodukt wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Temperi führt schon bei 925 °C zur Bildung von sehr hochkoerzitivem Bariumferrit mit  $H_c$ -Werten von etwa 450 kA/m. Der mittlere Teilchendurchmesser beträgt ca. 0.1–0.2 µm (vgl. Fig. 4), das Teilchengrößenspektrum ist vergleichsweise eng. Außerdem weisen die Ferrite eine geringere Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke auf als keramisch hergestellte und gemahlene Pulver. Aus Mikrowellenabsorptionsspektren wurde geschlossen, daß der Ummagnetisierungsprozeß in den durch Mischfällung und Temperi erhaltenen Materialien überwiegend durch kohärente Rotation bestimmt wird, während die Bildung von Ummagnetisierungskeimen nur eine untergeordnete Rolle spielt<sup>[126]</sup>.

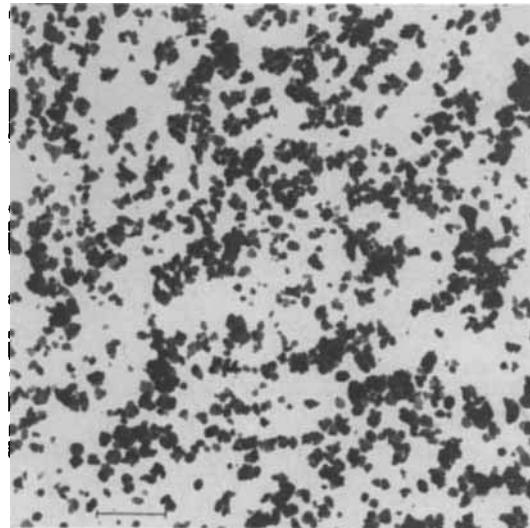


Fig. 4. Feinteiliger Bariumferrit, der durch Mischfällung und Temperi (1 h, 925 °C) hergestellt wurde (die eingezeichnete Strecke entspricht 1 µm).

Nach unseren Versuchen ist das Ferritmaterial trotz der niedrigen Reaktionstemperatur stark agglomeriert oder zum Teil sogar versintert. Für eine Verwendung als Magnetpigment ist deshalb wie beim keramischen Verfahren ein Mahlen erforderlich. Ein solcher Prozeß muß als kritisch angesehen werden, selbst wenn weniger hohe Mahlintensitäten ausreichen. So konnte über Mikrowellenresonanz nachgewiesen werden, daß schon bei leichtem Zerreissen des nach dem Temperi erhaltenen Bariumferritmaterials im Mörser die Kristaldefekte zunehmen, die wiederum nichtkohärente Ummagnetisierungsprozesse begünstigen<sup>[127]</sup>.

#### 4.3. Synthesen aus Schmelzen

##### 4.3.1. Oxidische Schmelzflüsse

Die Züchtung von  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Einkristallen aus  $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Schmelzen (Molverhältnis 1:6) bereitet bei Normaldruck aufgrund des hohen Schmelzpunktes und der Sauerstoffabspaltung Schwierigkeiten<sup>[23]</sup>. Die  $\text{O}_2$ -Abgabe beginnt oberhalb 1450 °C, wobei der  $M$ -Ferrit peritaktisch unter Bildung der Eisen(II)-haltigen  $X$ -Phase zerfällt. Erst bei einem Sauerstoffüberdruck von mindestens

40 bar gelingt es bei 1540 °C, Bariumferrit ohne Eisen(II)-Anteil aus einer Schmelze kongruent auszukristallisieren<sup>[128]</sup>.

Der Schmelzpunkt kann durch Erhöhung des Ba-Anteils oder durch Zugabe anderer Oxide erniedrigt werden, so daß auch unter Normaldruck  $\text{Fe}^{II}$ -freie Ferrite zugänglich sind. So wurden von *Stuijts* große plättchenförmige Einkristalle von  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  durch langsames Abkühlen einer nahezu eutektischen  $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Schmelze gezüchtet<sup>[129]</sup>.

Aus  $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Schmelzen können schon unterhalb 1250 °C größere  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Einkristalle erhalten werden<sup>[130]</sup>. Durch Zugabe weiterer Oxid-Komponenten sind auch substituierte Bariumferrite<sup>[65, 70]</sup> und andere hexagonale Ferriteinkristalle zugänglich<sup>[36, 37, 131]</sup>.

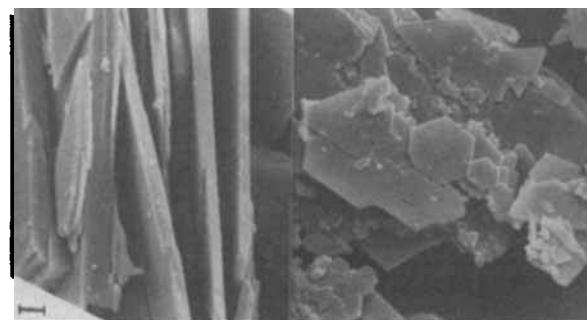


Fig. 5. Magnetisch ausgerichtete, hexagonale Ferritpulver aus Borsäureschmelzen (die eingezeichnete Strecke entspricht 2 µm). Das magnetische Richtfeld verläuft in beiden Fällen horizontal von links nach rechts. Links:  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $M$ ); die magnetische Vorzugsrichtung liegt senkrecht zur Plättchenebene. Rechts:  $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  ( $Y$ ); die magnetische Vorzugsrichtung liegt in der Plättchenebene.

Die Kristallqualitäten konnten durch Verwendung von Schmelzen im System  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$  verbessert werden (vgl. Fig. 5). Diese Schmelzen zeichnen sich vorteilhaft durch geringere Flüchtigkeit, kleinere Viskositäten, niedrigere Schmelzpunkte und vernachlässigbare Korrosionseinflüsse auf Pt-Tiegel aus. Man erhält gut kristallisierte, einkristalline hexagonale Ferrite mit nur geringen Fluxinschlüssen<sup>[37, 132–135]</sup>.

Durch Zugabe von  $\text{PbO}$  und  $\text{PbF}_2$  zum System  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$  lassen sich größere Bariumferriteinkristalle züchten. Allerdings bringt dieser Flux aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit, Dichte, Korrosionsrate gegen Pt und Giftigkeit größere Probleme mit sich<sup>[136, 137]</sup>. Außerdem sind bereits substituierte Bariumferrite aus Schmelzen mit hohem Bismutoxid-Anteil auskristallisiert worden<sup>[103]</sup>.

Die Einkristalle der hexagonalen Ferrite wurden aus den obengenannten Schmelzen mit zum Teil beachtlicher Größe entweder durch „Top-Seeding“-Kristallziehmethoden oder durch spontane Keimbildung und sehr langsames Abkühlen auskristallisiert. Weiterhin können insbesondere aus Schmelzen mit Borsäure-, Bleioxid- oder Bleifluorid-Anteilen ferrimagnetische hexagonale Ferritschichten auf unmagnetischen einkristallinen Substraten epitaxial gezüchtet werden. Die erhaltenen Festkörper sind für Mikrowellen- und Speicheranwendungen von Interesse<sup>[138, 139]</sup>.

Auch anorganische Pigmente sind über Schmelzflüsse zugänglich<sup>[140]</sup>. Um sie zu erhalten, werden Schmelzen amorph abgeschreckt; beim Temperi des entstandenen Glases kristallisieren dann die Pigmentpartikel spontan und homogen aus, wobei die Teilchengröße im allgemei-

nen mit der Temperatur zunimmt. Die Pigmente werden anschließend durch Auflösen des Matrixanteils isoliert.

Mit diesem Verfahren gelingt es, über  $\text{BaO}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schmelzen hochkoerzitive Bariumferritpigmente mit enger Teilchengrößeverteilung herzustellen<sup>[141-143]</sup>. Um die genannten Schmelzen amorph abschrecken zu können, ist eine spezielle Technik erforderlich, die für die Herstellung amorpher Metalle entwickelt worden ist<sup>[144]</sup> und hier maximale Abschreckgeschwindigkeiten von  $10^6 \text{ K/Sekunde}$  ermöglicht. Dazu wird die Borsäureschmelze zwischen zwei aufeinandergepreßte, sehr schnell gegensinnig rotierende Metallwalzen gegossen und von diesen zu einem etwa 0.1 mm dicken Glasband abgeschreckt. Nach Tempern der amorphen Bänder bei etwa  $850^\circ\text{C}$  und Nachbehandlung mit Essigsäure erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute – bezogen auf  $\text{Fe}^{III}$  – ein sehr hochkoerzitives ( $H_c = 425 \text{ kA/m}$ ) Bariumferritpigment mit enger Teilchengrößeverteilung und einem Plättchen-durchmesser von  $0.5 \mu\text{m}$ . Da die Pigmentteilchen ohne gegenseitigen Kontakt auskristallisieren, werden schwach agglomerierte, unversinterte Pulver erhalten, so daß auf ein nachträgliches schädliches Mahlen verzichtet werden kann. Durch Einbringen weiterer Oxide in die Borsäureschmelze werden nach Abschrecken, Tempern und Auswaschen Pigmente substituierter Bariumferrite für magnetische Aufzeichnungen erhalten<sup>[145]</sup>. Eine analoge Methode wurde später auch für das System  $\text{BaO-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$  beschrieben<sup>[146]</sup>.

#### 4.3.2. Salzschmelzen

Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle zeichnen sich im geschmolzenen Zustand durch ihr hohes Lösungsvermögen für Eisen(III)-oxid oder anderen Oxide aus<sup>[147]</sup>. Diese Löslichkeit kann zur Züchtung größerer Einkristalle oder feinteiliger Pigmente genutzt werden. So werden etwa 1 mm große Einkristallplättchen von Bariumferrit bei  $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$  in Gegenwart von feuchtem Sauerstoff durch Eintragen von Eisen(III)-oxid in geschmolzenes Bariumchlorid oder -fluorid erhalten<sup>[148, 149]</sup>.

Es ist auch möglich, Gemenge aus  $\text{BaCO}_3$  und Eisen-oxihydroxid ( $\text{FeOOH}$ ) in Alkalimetallsalzschmelzen bei  $1000^\circ\text{C}$  zu Bariumferritpulvern umzusetzen. Durch Auflösen der Alkalimetallchloridmatrix erhält man Bariumferritplättchen mit einem Durchmesser von etwa  $1.5 \mu\text{m}$  und Koerzitivfeldstärken von maximal  $280 \text{ kA/m}$ <sup>[150]</sup>. Nach einem verbesserten Verfahren wird eine Dispersion eines Eisenoxihydroxids in einer wäßrigen  $\text{NaCl-KCl}$ -Lösung verwendet, die durch Fällung einer Eisen(III)-chloridlösung mit Natron- und Kalilauge und anschließendes Erhitzen hergestellt wird. Danach wird festes  $\text{BaCO}_3$ , zugegeben. Nach Sprühtrocknen erhält man ein Gemenge aus  $\text{BaCO}_3\text{-FeOOH-NaCl-KCl}$ . Bei den zur quantitativen Ferritbildung erforderlichen Temperaturen ( $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$ ) entstehen wieder relativ grobteilige Pigmente (Plättchen-durchmesser ca.  $1.0\text{--}1.5 \mu\text{m}$ ), die aber durch verbesserte  $H_c$ -Werte ( $425 \text{ kA/m}$ ) charakterisiert sind<sup>[151]</sup>.

Sehr hochkoerzitive und feinteilige Produkte sind nach einer neuen Methode zugänglich, die die Vorteile des Mischfällungsverfahrens (vgl. Abschnitt 4.2) und des Salzfluß-Verfahrens vereinigt und zugleich deren Nachteile vermeidet<sup>[152, 153]</sup>. So werden beim Erhitzen von sprühgetrockneten  $\text{NaCl}$ -haltigen Mischfällungen schon bei be-

merkenswert niedrigen Temperaturen ( $\geq 730^\circ\text{C}$ ) einphasige Bariumferritpräparate erhalten, die hohe  $H_c$ -Werte (ca.  $450 \text{ kA/m}$ ) und kleine Plättchendurchmesser ( $0.1\text{--}0.2 \mu\text{m}$ ) aufweisen. Die Pigmentpartikel kristallisieren sechseckig mit ausgeprägtem Plättchenhabitus und engem Teilchengrößepektrum monodispers aus der  $\text{NaCl}$ -Matrix aus, wobei jedes Plättchen von den benachbarten Partikeln durch eine Salzschicht getrennt ist. Nach dem Lösen des  $\text{NaCl}$ -Anteils in Wasser wird ein sehr feinteiliges, gut dispergierbares, unversintertes und lockeres Pulver erhalten, so daß keine nachteiligen Mahlprozesse für eine weitere Aufteilung erforderlich sind (vgl. Fig. 6). Die günstige

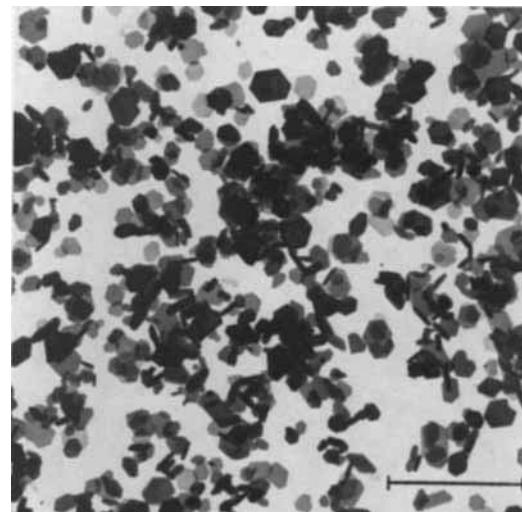


Fig. 6. Feinteiliges und hochkoerzitives Bariumferritpigment aus einem  $\text{NaCl}$ -Flux ( $H_c = 450 \text{ kA/m}$ ; die eingezzeichnete Strecke entspricht  $1 \mu\text{m}$ ).

niedrige Schaltfeldverteilung erreicht mit  $h_{25} = 0.15$  nahezu den theoretischen Wert von 0.13 und deutet im Vergleich zu Produkten aus Mischfällung und Tempern auf einen noch geringeren Anteil an unerwünschten nichtkohärenten Ummagnetisierungsprozessen hin. Durch Änderung der Zusammensetzung der Mischfällung sind auch substituierte Ferrite vom  $M$ -Typ zugänglich. So wurden im System  $\text{BaM}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  ( $M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) Magnetpigmente mit guten Eigenschaften erhalten, wobei eine definiert erniedrigte Koerzitivfeldstärke über den Substitutionsgrad einstellbar ist (vgl. Fig. 7). Darüber hinaus sind bei anderen Edukten schon bei  $900^\circ\text{C}$  ausgeprägt plättchenförmig kristallisierende, weichmagnetische  $Y$ -Ferrite als Pulver zu-

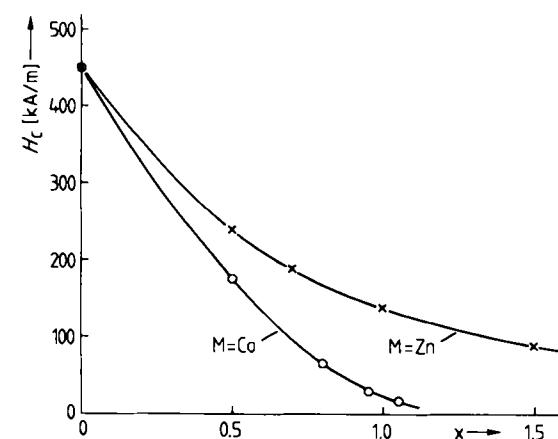


Fig. 7. Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke  $H_c$  vom Substitutionsgrad  $x$  bei  $\text{BaM}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ -Pigmenten mit  $M = \text{Co}, \text{Zn}$ .

gänglich<sup>[154]</sup>. Bemerkenswert ist, daß alle anderen hexagonalen Ferritphasen selbst nach diesem reaktionsfördernden Verfahren erst bei höheren Temperaturen erhalten werden<sup>[35]</sup>.

Plättchen der hexagonalen Ferrite vom M- und Y-Typ können in einfacher Weise auch durch direktes Tempern von Salzgemengen aus  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{MCO}_3$  (z. B. „Zn-Hydroxidcarbonat“),  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  hergestellt werden<sup>[155, 156]</sup>. Bei dieser Reaktion entsteht als Zwischenprodukt feinteiliges und reaktives Eisen(III)-oxid, das kontinuierlich in der gleichzeitig entstehenden eutektischen  $\text{NaCl}-\text{KCl}$ -Schmelze gelöst und so den weiteren Reaktionskomponenten zugeführt wird. Auch substituierte Ferrite sind zugänglich. Figur 8 zeigt plättchenförmigen Y-Ferrit der Zusammensetzung  $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ .

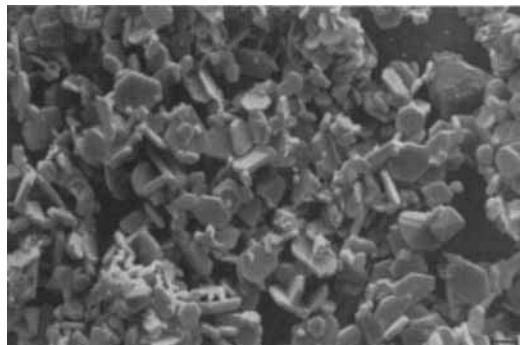


Fig. 8.  $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  (Y) durch direktes Tempern von innigen  $[\text{BaCO}_3\text{-}(, \text{Zn-Hydroxidcarbonat})\text{-FeCl}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3]$ -Salzgemengen (die eingezzeichnete Strecke entspricht 2  $\mu\text{m}$ ).

Bei anderen Edukten ermöglichen die beiden zuletzt genannten Flux-Verfahren auch die Herstellung von Ferritpulvern mit Spinell-Struktur<sup>[157, 158]</sup>. Besonders in letzter Zeit wurden darüber hinaus andere, unmagnetische, anorganische Festkörper wie Lithiumaluminat, Bariumtitannat und Alkalimetallniobate aus Alkalimetallchloridschmelzen kristallisiert. Durch Synthese von  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ -Nadeln aus einer eutektischen  $\text{NaCl}-\text{KCl}$ -Schmelze, anschließendes Bandgießen („doctor blade casting“) und Tempern lassen sich ferroelektrische Bleiniobat-Keramiken mit orientierten Kristallen herstellen<sup>[159]</sup>.

Neben den Halogeniden sind auch Alkalimetallsulfate als Reaktionsvermittler für die Synthese von Bariumferrit von Bedeutung. So lassen sich  $\text{BaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Mischungen in Gegenwart einer eutektischen  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Schmelze bei 950 °C quantitativ zu  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  umsetzen<sup>[160]</sup>. Nachteilig ist allerdings, wie eigene Versuche zeigten, daß der erforderliche Bariumüberschuß immer zu schwerlöslichem  $\text{BaSO}_4$  führt<sup>[152]</sup>.

#### 4.4 Hydrothermale Synthese von Bariumferritpulvern

Bei der hydrothermalen Herstellung von Bariumferrit der Zusammensetzung  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  werden Dispersionen von Eisen(III)-oxid, Eisen(III)-hydroxid oder Eisen(III)-oxidhydroxid in wässrigen Lösungen von Bariumhydroxid einige Stunden auf Temperaturen oberhalb des Siedepunkts und unterhalb des kritischen Punktes von Wasser (374 °C) erhitzt. War zuerst  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  das Edukt<sup>[161]</sup>, so waren bald darauf durch Verwendung von  $\alpha\text{-FeOOH}$  (Goethit) verbesserte Ferritpräparate zugänglich<sup>[162-166]</sup>. Diese Methode ermöglicht die Herstellung von Bariumferriten mit

ausgeprägtem Plättchenhabitus und mittleren Kristalldurchmessern von etwa 0.5–2  $\mu\text{m}$ , wobei Temperaturen oberhalb 200 °C erforderlich sind. Die Plättchengröße ist von der Feinteiligkeit des verwendeten  $\alpha\text{-FeOOH}$  abhängig und nimmt mit zunehmender Reaktionstemperatur zu; der Kristalldurchmesser läßt sich durch einen hohen Bariumüberschuß verringern<sup>[166]</sup>. Nach eigenen Versuchen ist die Teilchengrößeverteilung der Produkte außerordentlich breit (vgl. Fig. 9), was eine schlechte Schalfeldverteilung mit sich bringt.

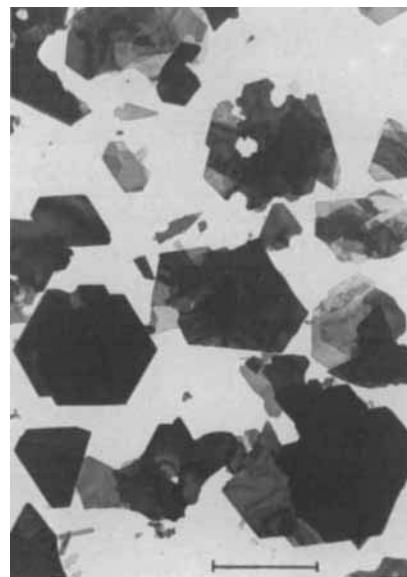


Fig. 9. Hydrothermal (300 °C, 8 h;  $\text{Fe/Ba} = 7.9$ ) hergestellter Bariumferrit  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  aus  $\alpha\text{-FeOOH}$  und  $\text{Ba(OH)}_2$ ; spezifische Oberfläche nach BET ( $A_{\text{N}_2} = 3.2 \text{ m}^2/\text{g}$  (die eingezzeichnete Strecke entspricht 1  $\mu\text{m}$ ).

Bei einem neueren hydrothermalen Verfahren wird von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-Fe}(\text{NO})_3\text{-NaOH}$ -Mischfällungen mit Natronlauge im Überschuß ausgegangen<sup>[165-167]</sup>. Phasenreine,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -freie Bariumferritpräparate werden nur bei einem geringen Bariumüberschuß erhalten. Die erforderliche Reaktionstemperatur liegt bei 150–180 °C und nimmt mit steigender Alkali-Konzentration ab. Bemerkenswert ist, daß sich die Teilchengröße nicht nur über Temperatur und Reaktionsdauer, sondern auch über Barium- und NaOH-Konzentration steuern läßt. Sowohl ein hoher Bariumüberschuß als auch ein hoher NaOH-Überschuß führt bei 160–280 °C aufgrund erhöhter Keimbildungsgeschwindigkeiten zu einer drastischen Verkleinerung des Plättchendurchmessers, wobei Präparate mit den erwünschten hohen spezifischen Oberflächen entstehen (vgl. Fig. 10)<sup>[168]</sup>. Unglücklicherweise bringt die Erhöhung der Feinteiligkeit eine Verringerung der Koerzitivfeldstärken sowie der spezifischen Remanenz- und Sättigungsmagnetisierungen mit sich (vgl. Fig. 11). Damit wird ein Tempern bei 500–800 °C erforderlich, das die magnetischen Eigenschaften verbessert; es muß allerdings eine Verringerung der Feinteiligkeit in Kauf genommen werden. Bei Temperaturen von 850–1050 °C werden maximale  $H_c$ -Werte von ca. 380 kA/m und die theoretischen Werte für die Magnetisierungen erreicht.

Bei höheren Temperaturen (300–350 °C) führen sowohl niedrige als auch hohe NaOH-Konzentrationen unter hydrothermalen Bedingungen zu grobteiligen Pigmenten. Es ist jedoch bemerkenswert, daß die in Gegenwart hoher NaOH-Konzentrationen hergestellten Präparate nach

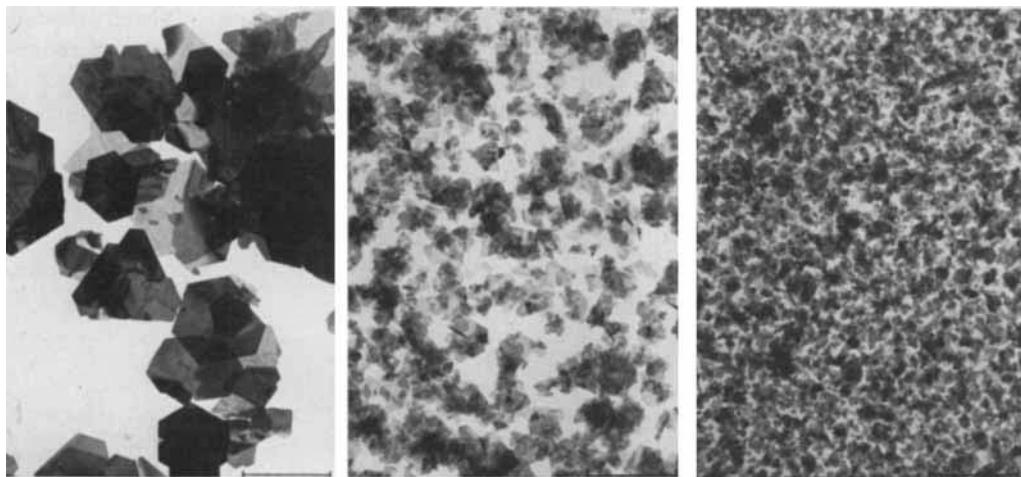


Fig. 10. Hydrothermal hergestellter Bariumferrit  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  aus  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH}$ -Mischfällungen ( $200^\circ\text{C}$ , 5 h). Links:  $\text{Fe/Ba}=8.0$ ;  $\text{NaOH}$ -Überschuß = 80 g/L ( $A_{\text{NaOH}}=9 \text{ m}^2/\text{g}$ ). – Mitte:  $\text{Fe/Ba}=8.0$ ;  $\text{NaOH}$ -Überschuß = 330 g/L ( $A_{\text{NaOH}}=54 \text{ m}^2/\text{g}$ ). – Rechts:  $\text{Fe/Ba}=2.9$ ;  $\text{NaOH}$ -Überschuß = 80 g/L ( $A_{\text{NaOH}}=70 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (die eingezeichneten Strecken entsprechen 1  $\mu\text{m}$ ).

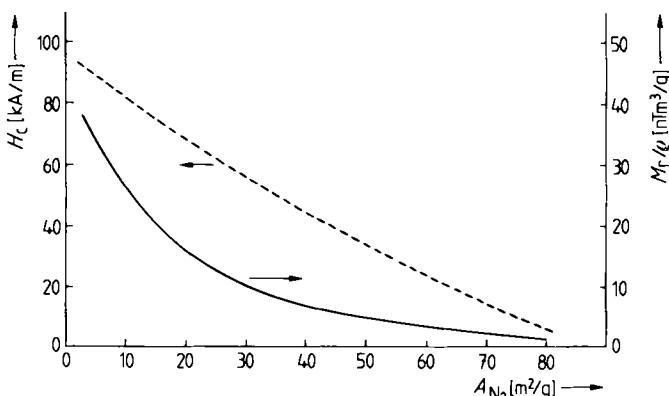


Fig. 11. Abnahme der Koerzitivfeldstärke  $H_c$  (---) und der spezifischen Remanenzmagnetisierung  $M_r/\rho$  (—) bei hydrothermal hergestellten Bariumferritpigmenten in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche  $A_{\text{NaOH}}$ .

Tempern bei  $1100^\circ\text{C}$  eine vergleichsweise hohe Koerzitivfeldstärke von fast 300 kA/m aufweisen, während die Pulver aus niedrigen NaOH-Konzentrationen nur  $H_c$ -Werte von 150 kA/m ergeben<sup>[168]</sup>. Die Unterschiede in der Koerzitivfeldstärke lassen sich mit dem engeren Teilchengrößenspektrum der in Gegenwart hoher NaOH-Konzentrationen erhaltenen Präparate erklären. Eine hydrothermale Herstellung von substituiertem  $M$ -Ferrit oder anderen hexagonalen Ferrit-Strukturen ist bisher nicht beschrieben.

Die hydrothermale Synthese von phasenreinem  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  kann durch das Auftreten von Fremdphasen erschwert werden. So entstehen im unteren Temperaturbereich ( $< 180^\circ\text{C}$ ) sehr feinteilige, nicht ferrimagnetische Pulver der Zusammensetzung  $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[165, 166, 169]</sup>. Bei der Herstellung aus  $\gamma\text{-FeOOH}$  und  $\text{Ba(OH)}_2$  tritt die Verbindung dabei interessanterweise bei der Temperatur auf, bei der sich sonst  $\gamma\text{-FeOOH}$  in die  $\alpha$ -Modifikation umwandelt.  $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$  kann auch bei Normaldruck durch Einleitung von Luft in eine stark alkalische  $\text{BaCl}_2\text{-FeCl}_2\text{-NaOH}$ -Mischfällung gut kristallisiert erhalten werden<sup>[170]</sup>. Bei  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  ist durch hydrothermale Synthese bei einem höheren Sauerstoffpartialdruck ein antiferromagnetisches hexagonales  $\text{BaFe}_4\text{O}_7$  zugänglich<sup>[165, 171\text{--}174]</sup>. Über hohe Barium- und NaOH-Konzentrationen konnte kürzlich eine neue metastabile Verbindung der Zusammensetzung  $\text{BaFe}_6\text{O}_{10}$  als feine hexagonale Plättchen isoliert wer-

den<sup>[175]</sup> (vgl. Fig. 12). Das Pigment ist unmagnetisch und erscheint als Farbpigment für lasierende orangerote Farbtöne interessant.

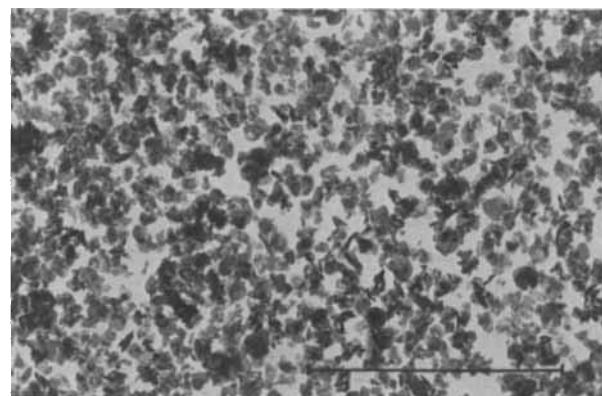


Fig. 12. Hydrothermal hergestellter Bariumferrit  $\text{BaFe}_6\text{O}_{10}$  ( $\text{Fe/Ba}=2.9$ ;  $\text{NaOH}$ -Überschuß = 300 g/L;  $170^\circ\text{C}$ , 8 h) (die eingezeichnete Strecke entspricht 1  $\mu\text{m}$ ).

In Stahlautoklaven kann bei der hydrothermalen Synthese insbesondere im oberen Temperaturbereich und bei längeren Reaktionszeiten durch Korrosion Wasserstoff gebildet werden. Bei den dadurch entstehenden reduzierenden Bedingungen werden  $\text{Fe}^{II}$ -haltige Ferrite wie antiferromagnetisches  $[\text{Ba}_8\text{Fe}^{II}(\text{OH})_6][\text{Fe}^{III}_{12}\text{O}_{24}]$ <sup>[176]</sup> und ferrimagnetisches  $\text{Ba}_4[\text{Fe}^{III}(\text{OH})_6][\text{Fe}^{II}\text{Fe}^{III}_7\text{O}_{14}]$ <sup>[177]</sup> gebildet. Die Kristallstruktur von  $[\text{Ba}_8\text{Fe}^{II}(\text{OH})_6][\text{Fe}^{III}_{12}\text{O}_{24}]$  ist durch ein dreidimensionales Netzwerk von tetraedrisch verknüpften  $\text{FeO}_4$ -Gruppen charakterisiert, in das  $[\text{Ba}_4\text{Fe}(\text{OH})_6]^{12+}$ -Cluster eingelagert sind. Dagegen weist  $\text{Ba}_4[\text{Fe}^{III}(\text{OH})_6][\text{Fe}^{II}\text{Fe}^{III}_7\text{O}_{14}]$  eine Schichtstruktur mit eingelagerten  $\text{Ba}^{2+}$ - und  $\text{Fe}(\text{OH})^{3-}$ -Ionen auf.

Um Korrosionseinflüsse zu unterdrücken, wurden Innengefäß aus Teflon, Silber oder Platin verwendet; auch festhaftende, poröse, sehr dünne Goldauflagen auf der Autoklaveninnenwand, die durch Explosivplattieren hergestellt wurden<sup>[178]</sup>, können weiterhelfen. Bei der Verwendung von Silber muß, insbesondere bei hohen Sauerstoffpartialdrücken, mit der Bildung von  $\gamma\text{-AgFeO}_2$ <sup>[179]</sup> gerechnet werden.

Es ist seit langem bekannt, daß Ferrite mit Spinell-Struktur der Zusammensetzung  $M\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Mn}^{II}, \text{Co}^{II}, \text{Zn}^{II}$ ,

$Mg^{II}$ ,  $Fe^{II}$  usw.) aus wässrigen Lösungen auch unterhalb 100°C bei Normaldruck zugänglich sind. So werden nach der „Neutralisations“- oder „Mischfällungsmethode“ äußerst feinteilige isotrope Ferrit-Teilchen mit Spinell-Struktur ausgefällt<sup>[180, 181]</sup> und nach der „Oxidationsmethode“<sup>[182, 183]</sup> grobteiligere Produkte mit mittleren Teilchendurchmessern von 0.05 bis 1 µm erhalten. Beide Methoden versagen aber, wie unsere Versuche zeigen, bei der Herstellung von  $BaFe_{12}O_{19}$ .

## 5. Ausblick

Wie am Beispiel des ferrimagnetischen hexagonalen Bariumferrits gezeigt wurde, sind die magnetischen Pigmenteigenschaften eines fein verteilten Festkörpers zunächst durch die Bindungsverhältnisse, also durch die chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur der Pigmentteilchen, bestimmt. Dabei kann die reale Struktur der Partikel zum Teil erheblich von der idealen Kristallstruktur des zugrundeliegenden Festkörpers abweichen, z. B. wenn durch Mahlprozesse Kristalldefekte eingeführt werden.

Darüber hinaus hängen die Pigmenteigenschaften stark vom Aufteilungszustand des Festkörpers ab, wobei sowohl die Größe der Teilchen als auch deren Form und Teilchengrößenverteilung von Bedeutung sind. Besonders komplizierte Verhältnisse liegen vor, wenn die einzelnen Pigmentteilchen nicht monokristallin, sondern selbst wiederum aus mehreren einkristallinen Bereichen zusammengesetzt sind, wobei die chemische Zusammensetzung der einkristallinen Bereiche von denen der Korngrenzen abweichen kann.

Schließlich muß bei der Entwicklung von Magnetpigmenten immer zusätzlich die Chemie der Phasengrenzfläche Festkörper/Bindemittel berücksichtigt werden, um eine möglichst monodisperse Verteilung der Pigmentteilchen im Lack zu erreichen, da letztlich bei der technischen Nutzung der Pigmente die physikalischen Eigenschaften des Informationsträgers ausschlaggebend sind.

Zu verbesserten oder neuen Pigmenteigenschaften führen daher zwei Wege: Zum einen ist die chemische Präparation neuer Festkörper und eine interdisziplinäre Untersuchung ihrer strukturellen und physikalisch-chemischen Eigenschaften erforderlich. Zum anderen müssen Methoden entwickelt werden, mit denen bekannte Festkörper mit vielversprechenden Basiseigenschaften in einer für die jeweilige technische Anforderung optimalen Pigmentform herzustellen sind. Es ist insbesondere Aufgabe des Industrichemikers, verbesserte und neue chemische Verfahren und Verfahrenstechniken zu erarbeiten, die die Steuerung der Teilchengeometrie sowie der Phasengrenzflächenchemie und damit die gezielte Einstellung von Pigmenteigenschaften ermöglichen.

**Professor Dr. Gruehn danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts, Dr. Kullmann für magnetische Messungen und Diskussionen.**

Eingegangen am 4. November 1981,  
in veränderter Fassung am 1. Februar 1982 [A 407]

[1] J. Smit, H. P. J. Wijn: *Ferrite*, Philips Technische Bibliothek, 1962.  
[2] S. W. Charles, J. Popplewell in E. P. Wohlfahrt: *Ferromagnetic Materials*, Vol. II, North-Holland, Amsterdam 1980, S. 509.

- [3] G. Bate in E. P. Wohlfahrt: *Ferromagnetic Materials*, Vol. II, North-Holland, Amsterdam 1980, S. 381.
- [4] M. Zenger, *NTG-Fachber.* 76 (1980) 39.
- [5] D. J. Perdijin, Th. J. Berben, *NTG-Fachber.* 76 (1980) 325.
- [6] C. A. M. van den Broek, A. L. Stuijts, *Philips Tech. Rundsch.* 37 (1977) 78) 169.
- [7] K. Bittler, W. Ostertag, *Angew. Chem.* 92 (1980) 187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 190; E. Koester, H. Motz in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 16, Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 361.
- [8] J. Greiner, *NTG-Fachber.* 76 (1980) 9.
- [9] G. W. Rathenau, *Rev. Mod. Phys.* 25 (1953) 297.
- [10] F. Licci, S. Rinaldi, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 2442.
- [11] R. E. Fayling, *IEEE Trans. Magn.* 13 (1977) 1391.
- [12] R. E. Fayling, *IEEE Trans. Magn.* 15 (1979) 1567.
- [13] J. Svilags, H. A. Ziegler, *IEEE Spectrum* 1974, 56.
- [14] H. Hosaka, S. Tochihara, M. Namikawa, *3rd Int. Conf. Ferries*, Kyoto 1980, S. 211.
- [15] T. J. Szczecz, R. E. Fayling, *IEEE Trans. Magn.* 12 (1976) 707.
- [16] R. E. Fayling, S. A. Bendson, *IEEE Trans. Magn.* 14 (1978) 752.
- [17] S. Iwasaki, Y. Nakamura, *IEEE Trans. Magn.* 14 (1978) 436.
- [18] W. D. Townes, J. H. Fang, A. J. Perrotta, *Z. Kristallogr.* 125 (1967) 437.
- [19] P. B. Braun, *Philips Res. Rep.* 12 (1957) 491.
- [20] W. D. Townes, J. H. Fang, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* 131 (1970) 196.
- [21] J. A. Kohn, D. W. Eckart, C. F. Cook Jr., *Science* 172 (1971) 519.
- [22] G. H. Jonker, *16th Int. Congr. Pure Appl. Chem.*, Paris 1957, Butterworth, London 1958, S. 117.
- [23] H. P. J. Wijn, *Nature* 170 (1952) 707.
- [24] P. B. Braun, *Nature* 170 (1952) 708.
- [25] J. A. Kohn, D. W. Eckart, *Am. Mineral.* 50 (1965) 1371.
- [26] J. A. Kohn, D. W. Eckart, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 1171.
- [27] D. W. Eckart, J. A. Kohn, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* 125 (1967) 130.
- [28] J. A. Kohn, D. W. Eckart, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* 124 (1967) 69.
- [29] a) C. F. Cook Jr., *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 2488; b) J. A. Kohn, D. W. Eckart, C. F. Cook Jr., *Mater. Res. Bull.* 2 (1967) 55.
- [30] R. Gruehn, W. Mertin, *Angew. Chem.* 92 (1980) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 505.
- [31] J. D. M. McConnell, J. L. Hutchison, J. S. Anderson, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 339 (1974) 1.
- [32] J. S. Anderson, J. L. Hutchison, *Contemp. Phys.* 16 (1975) 443.
- [33] J. L. Hutchison, *Siemens Rev.* 43 (1976) 23.
- [34] G. Slokar, E. Lucchini, *J. Magn. Magn. Mater.* 8 (1978) 232.
- [35] H. Hibst, BASF AG, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [36] R. O. Savage, A. Tauber, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 13.
- [37] R. O. Savage, A. Tauber, *Mater. Res. Bull.* 2 (1967) 469.
- [38] J. J. Went, G. W. van Oosterhout, E. W. Gorter, US-Pat. 2762777 (1951/56), Philips.
- [39] Y. Goto, M. Higashimoto, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 12 (1973) 945.
- [40] G. Slokar, E. Lucchini, *J. Magn. Magn. Mater.* 8 (1978) 237.
- [41] E. C. Stoner, E. P. Wohlfahrt, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 240 (1948) 599.
- [42] C. M. Mee, J. C. Jeschke, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1271.
- [43] A. Martin, F. Carmona, *IEEE Trans. Magn.* 4 (1968) 259.
- [44] J. Hagner, *Hermsdorfer Tech. Mitt.* 20 (1980) 1764.
- [45] J. Hagner, *Hermsdorfer Tech. Mitt.* 20 (1980) 1810.
- [46] E. Köster, H. Jakusch, BASF AG, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [47] G. Heimke, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 39 (1962) 326.
- [48] G. Heimke, *Z. Angew. Phys.* 15 (1963) 271.
- [49] H. Fahlenbrach, *Tech. Mitt. Krupp Forschungsber.* 23 (1965) 26.
- [50] H. G. Richter, *DEW-Tech. Ber.* 8 (1968) 192.
- [51] R. K. Tenzer, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1267.
- [52] R. K. Tenzer, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 1180.
- [53] G. P. Rodrigue, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* 11 (1963) 351.
- [54] J. Nicolas, *Rev. Tech. Thomson CSF* 11 (1979) 243.
- [55] A. Cochardt, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1273.
- [56] K. Friess, *Z. Angew. Phys.* 21 (1966) 90.
- [57] B. T. Shirk, W. R. Buessem, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 1294.
- [58] F. Haberey, A. Kockel, *IEEE Trans. Magn.* 12 (1976) 983.
- [59] L. G. van Uitert, *J. Appl. Phys.* 28 (1957) 317.
- [60] A. Cochardt, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 1112.
- [61] E. Lucchini, G. Slocardi, *Ceramurgia Int.* 2 (1976) 13.
- [62] G. Slocardi, E. Lucchini, *Ceramurgia Int.* 3 (1977) 10.
- [63] G. Asti, M. Carbucicchio, A. Deriu, E. Lucchini, G. Slokar, *J. Magn. Magn. Mater.* 20 (1980) 44.
- [64] E. Lucchini, G. Slokar, *J. Magn. Magn. Mater.* 21 (1980) 93.
- [65] R. N. Summergrad, E. Banks, *J. Phys. Chem. Solids* 2 (1957) 312.
- [66] G. Winkler, *Z. Angew. Phys.* 21 (1966) 282.
- [67] H. Kojima, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A* 7 (1955) 507.
- [68] C. Guillard, G. Villers, *C. R. Acad. Sci.* 242 (1956) 2817.
- [69] L. G. van Uitert, F. W. Swanekamp, *J. Appl. Phys.* 28 (1957) 482.

- [70] A. H. Mones, E. Banks, *J. Phys. Chem. Solids* **4** (1958) 217.
- [71] F. K. du Pré, D. J. de Bitetto, F. G. Brockman, *J. Appl. Phys.* **29** (1958) 1127.
- [72] F. Bertaut, A. Deschamps, R. Pauthenet, *C. R. Acad. Sci.* **246** (1958) 2594.
- [73] E. F. Bertaut, A. Deschamps, R. Pauthenet, *J. Phys. Radium* **20** (1959) 404.
- [74] D. J. de Bitetto, *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 3482.
- [75] G. Albanese, G. Asti, P. Batti, *Nuovo Cimento B* **58** (1968) 480.
- [76] K. Haneda, H. Kojima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **12** (1973) 355.
- [77] G. Albanese, A. Deriu, *Ceramurgia Int.* **5** (1979) 3.
- [78] R. Klingenberg, K. Sahl, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **56** (1979) 75.
- [79] G. Albanese, G. Asti, P. Batti, *Nuovo Cimento B* **54** (1968) 339.
- [80] G. Albanese, G. Asti, P. Batti, *Nuovo Cimento B* **58** (1968) 467.
- [81] a) *Ferrites Proc. Int. Conf.*, Kyoto 1970 (Publ. 1971); b) H. Kojima, K. Haneda in [81a], S. 380.
- [82] P. M. Rao, A. Gerard, F. Grandjean, *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18** (1980) 645.
- [83] K. Haneda, H. Kojima, *Phys. Status Solidi A* **6** (1971) 259.
- [84] Yu. A. Mamalui, A. A. Murakhovskii, A. A. Taran, *Sov. Phys. Solid State* **14** (1973) 1703.
- [85] G. Albanese, A. Deriu, E. Lucchini, G. Slokar, *Int. Magn. Conf.*, Grenoble 1981.
- [86] T. M. Perekalina, M. A. Vinnik, R. I. Zvereva, A. D. Shchurova, *Sov. Phys. JETP* **32** (1971) 813.
- [87] O. P. Alekshko-Ozhevskii, R. A. Sizov, V. P. Cheparin, I. I. Yamzin, *Sov. Phys. Letters JETP* **7** (1968) 158.
- [88] H.-R. Zhai, J.-Z. Liu, M. Lu, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 2323.
- [89] S. Dixon, M. Weiner, T. R. au Coin, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 1357.
- [90] S. Dixon, T. R. au Coin, R. O. Savage, *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 1732.
- [91] J. P. Mahoney, A. Tauber, R. O. Savage, *AIP Conf. Proc.* **5** (1972) 816.
- [92] J. P. Mahoney, A. Tauber, R. O. Savage, *AIP Conf. Proc.* **10** (1973) 159.
- [93] P. Lubitz, C. Vittoria, J. Schelleng, W. G. Maisch, *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18** (1980) 1459.
- [94] E. W. Gorter, US-Pat. 2960471 (1957/60), Philips.
- [95] E. W. Gorter, *J. Phys. Radium* **20** (1959) 367.
- [96] F. K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9** (1959) 113.
- [97] J. Smit, F. K. Lotgering, U. Enz, *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 1375.
- [98] F. K. Lotgering, U. Enz, J. Smit, *Philips Res. Rep.* **16** (1961) 441.
- [99] H. Severin, J. P. Stoll, *Z. Angew. Phys.* **23** (1967) 209.
- [100] A. D. Shchurova, T. M. Perekalina, V. P. Cheparin, *Sov. Phys. JETP* **28** (1969) 626.
- [101] H. Kojima, K. Goto, C. Miyakawa, *3rd Int. Conf. Ferrites*, Kyoto 1980, S. 92.
- [102] F. K. Lotgering, *J. Phys. Chem. Solids* **35** (1974) 1633.
- [103] A. Tauber, J. A. Kohn, R. O. Savage, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 1265.
- [104] M.-P. Hung, C.-C. Wei, K.-H. Hsiao, *Ts'ai Liao K'o Hsueh* **11** (1979) 1.
- [105] A. Deschamps, F. Bertaut, *C. R. Acad. Sci.* **244** (1957) 3069.
- [106] G. A. Smolenskii, A. A. Andreev, *Bull. Acad. Sci. USSR. Phys. Ser. Engl. Trans.* **25** (1961) 1405.
- [107] A. M. van Diepen, F. K. Lotgering, *J. Phys. Chem. Solids* **35** (1974) 1641.
- [108] C. Sauer, U. Köbler, W. Zinn, *Dig. Intermag. Conf. Florenz* 1978.
- [109] H. Yamamoto, T. Kawaguchi, M. Nagakura, *IEEE Trans. Magn.* **15** (1979) 1141.
- [110] F. K. Lotgering, M. A. H. Huyberts, *Solid State Commun.* **34** (1980) 49.
- [111] M. Robbins, E. Banks, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 1260.
- [112] G. H. Jonker, H. P. J. Wijn, P. J. Braun, *Philips Tech. Rundsch.* **18** (1956/57) 249.
- [113] F. Haberey, *Electro-Anzeiger* **24** (1971) 72.
- [114] G. Albanese, A. Deriu, F. Licci, S. Rinaldi, *IEEE Trans. Magn.* **14** (1978) 710.
- [115] A. J. Kerecman, A. Tauber, T. R. au Coin, R. O. Savage, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 726.
- [116] G. Albanese, M. Carbucicchio, G. Asti, *Appl. Phys.* **11** (1976) 81.
- [117] G. P. Rodrigue, J. E. Pippin, M. E. Wallace, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 1366 S.
- [118] L. R. Bickford Jr., *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 259 S.
- [119] G. Albanese, M. Carbucicchio, L. Pareti, S. Rinaldi, E. Lucchini, G. Slokar, *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18** (1980) 1453.
- [120] G. Albanese, M. Carbucicchio, A. Deriu, *Nuovo Cimento B* **15** (1973) 147.
- [121] R. H. Vogel, B. J. Evans, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 1570.
- [122] W. Roos, C. Voigt, H. Dederichs, H. A. Hempel, *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18** (1980) 1455.
- [123] K. Haneda, H. Kojima, *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 3760.
- [124] K. Haneda, C. Miyakawa, H. Kojima, *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (1974) 354.
- [125] W. Roos, *J. Am. Ceram. Soc.* **63** (1980) 601.
- [126] K. A. Hempel, W. Roos, *Dig. Intermag Conf. Int. Magn. Conf.*, Grenoble 1981.
- [127] W. Roos, H. Haak, C. Voigt, K. A. Hempel, *J. Phys. Paris* **38** (1977) C1-35.
- [128] H. J. van Hook, *J. Am. Ceram. Soc.* **47** (1964) 579.
- [129] C. Kooy, *Philips Tech. Rundsch.* **19** (1957/58) 387.
- [130] R. J. Gambino, F. Leonhard, *J. Am. Ceram. Soc.* **44** (1961) 221.
- [131] A. Tauber, R. O. Savage, R. J. Gambino, C. G. Whinfrey, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 1381 S.
- [132] R. C. Linares, *J. Am. Ceram. Soc.* **45** (1962) 307.
- [133] A. Tauber, S. Dixon, R. O. Savage, *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 1008.
- [134] T. R. au Coin, R. O. Savage, A. Tauber, *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 2908.
- [135] W. Tolksdorf, *J. Cryst. Growth* **18** (1973) 57.
- [136] L. G. van Uitert, D. H. Smith, W. A. Bonner, W. H. Grodkiewicz, G. J. Zydzik, *Mater. Res. Bull.* **5** (1970) 455.
- [137] J. Aidelberg, J. Flicstein, M. Schieber, *J. Cryst. Growth* **21** (1974) 195.
- [138] H. L. Glass, J. H. W. Liaw, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 1578.
- [139] F. Haberey, R. Leckebusch, M. Rosenberg, K. Sahl, *NTG Fachber.* **76** (1980) 251.
- [140] A. Herzog, *Glass Ind.* **48** (1967) 445.
- [141] H. Tanigawa, H. Tanaka, *Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Kiho* **15** (1964) 285.
- [142] B. T. Shirk, DOS 2026736 (1970), Stackpole Carbon.
- [143] B. T. Shirk, W. R. Buessem, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 192.
- [144] E. Babic, E. Girt, R. Krnsik, B. Leontic, *J. Phys. E3* (1970) 1014.
- [145] O. Kubo, T. Ido, T. Nobura, K. Inomata, J. P. Yokohama, DOS 3041960 (1980/81), Tokyo Shibaura Elec.
- [146] H. Laville, J. C. Bernier, J. P. Sanchez, *Solid State Commun.* **27** (1978) 259.
- [147] O. A. Esin, S. E. Lyumkis, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2** (1957) 248.
- [148] L. H. Brixner, US-Pat. 3 113 109 (1957/59), Du Pont.
- [149] L. H. Brixner, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 3841.
- [150] R. H. Arendt, N. Y. Schenectady, US-Pat. 3 793 443 (1972/74), General Electric.
- [151] R. H. Arendt, C. E. van Buren, N. Y. Schenectady, DOS 2401029 (1974), General Electric.
- [152] H. Hibst, H. Jakusch, DOS 3042959 (1980), BASF AG.
- [153] H. Hibst, U. Kullmann, DOS 3 132 677 (1981), BASF AG.
- [154] H. Hibst, DOS 3 132 680 (1981), BASF AG.
- [155] H. Hibst, DOS 3 132 678 (1981), BASF AG.
- [156] H. Hibst, DOS 3 132 681 (1981), BASF AG.
- [157] H. Hibst, DOS 3 132 684 (1981), BASF AG.
- [158] H. Hibst, DOS 3 132 683 (1981), BASF AG.
- [159] M. Granahan, M. Holmes, W. A. Schulze, R. E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.* **64** (1981) C 68.
- [160] D. G. Wickham in [81a], S. 105.
- [161] A. Gilchrist, Brit. Pat. 793 870 (1956/58), ICI.
- [162] C. N. Kenney, R. S. Thornhill, Brit. Pat. 908 218 (1961/62), ICI.
- [163] Seisan Kaihatsu Kagaku Kenkyusho, J 72 25 796 - R (1967/72).
- [164] M. G. de Bellay, R. Schuffenecker, J. Sanlaville, DOS 2003 438 (1970), Ugine Kuhlmann.
- [165] T. Takada, M. Kiyama in [81a], S. 69.
- [166] M. Kiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 1855.
- [167] Seisan Kaihatsu Kagaku Kenkyusho, J 71 03 545 - R (1965/71).
- [168] H. Hibst, BASF AG, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [169] T. Takada, M. Kiyama, Y. Bando, T. Shinjo, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **47** (1969) 298.
- [170] H. Hibst, BASF AG, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [171] S. Okamoto, S. I. Okamoto, H. Sekizawa, T. Ito in [81a], S. 168.
- [172] S. Okamoto, S. I. Okamoto, T. Ito, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29** (1973) 832.
- [173] S. Okamoto, H. Sekizawa, S. I. Okamoto, *J. Phys. Chem. Solids* **36** (1975) 591.
- [174] S. Okamoto, *Process., Kinet. Prop. Electron Magn. Ceram., Proc. U.S.A.-Jpn. Seminar Basic Sci. Ceram.* 1975 (1976) S. 161.
- [175] H. Hibst, DOS 3 143 046 (1981), BASF AG.
- [176] K. Kitahama, R. Kiriyama, *Acta Crystallogr. Sect. A* **28** (1972) 62.
- [177] K. Kitahama, R. Kiriyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 2748.
- [178] G. Bechtold, I. Michael, R. Prümmer, *Metallwiss. Tech.* **1975**, 685.
- [179] S. Okamoto, S. I. Okamoto, T. Ito, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28** (1972) 1774.
- [180] W. J. Schuele, D. Deets creek, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 235 S.
- [181] T. Sato, M. Sugihara, M. Saito, *Rev. Electr. Commun. Lab.* **11** (1963) 26.
- [182] K. Iwase, T. Takada, M. Kiyama, DAS 1 592 470 (1966/71), Nippon Electric.
- [183] T. Takada, B. Yoshichika, M. Kiyama, T. Shinjo in [81a], S. 29.