

Синтез гексагональной ферритовой керамики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с мультиферроидными свойствами

В. Г. Костишин, Л. В. Панина, Л. В. Кожитов, А. В. Тимофеев,
А. К. Зюзин, А. Н. Ковалев

Изучена возможность получения гексагональных ферритов бария и стронция типа М с мультиферроидными свойствами методом керамической технологии. Впервые получены образцы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с интенсивными мультиферроидными свойствами при комнатной температуре методом модифицированной керамической технологии (применяли особо чистое исходное сырье, добавки V_2O_3 , спекание проводили в атмосфере кислорода). Проведено сравнение мультиферроидных характеристик полученных образцов с характеристиками классического высокотемпературного мультиферроика BiFeO_3 , а также с характеристиками ферритовой керамики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученной по технологии полимерных прекурсоров. Предложен механизм для объяснения мультиферроидных свойств образцов гексагональной ферритовой керамики, отмечено важное практическое значение полученных результатов.

Ключевые слова: мультиферроики, мультиферроидные свойства, гексагональные поликристаллические ферриты, гексагональная ферритовая керамика, магнитоэлектрический эффект.

Введение

Последнее десятилетие характеризуется повышенным интересом физиков и инженеров к мультиферроикам, — материалам, проявляющим существенную взаимосвязь магнитных и электрических свойств [1]. Открытие материалов, проявляющих магнитоэлектричество при комнатных температурах, вызвало целый ряд научных исследований в этой области, направленных на исследование таких материалов, а также на изучение возможностей построения на их основе новых приборов (сенсоров магнитного поля, электрически переключаемых постоянных магнитов, устройств магнитной памяти и спиновой электроники, устройств СВЧ-техники, магноники, магнитофоники и т.п.) с принципом работы на магнитоэлектрическом (МЭ) эффекте в условиях окружающей среды. Характерно, что известные на сегодняшний день высокотемпературные мультиферроики обладают слабыми магнитными свойствами [1]. Для практических задач магнитоэлектроники, в частности для создания электрически

управляемых магнитов, потребуются мультиферроики с большими значениями намагниченности и коэрцитивной силы. Претендентами на эту роль могут быть соединения, созданные на базе гексагональных ферритов.

Цель настоящей работы — исследование возможности проявления мультиферроидных свойств классической ферритовой керамикой типа М, — ферритами состава $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Экспериментальная часть

Синтез гексагональных ферритовых керамик $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Все приготовленные образцы были получены путем твердофазной реакции между оксидами бария или стронция и железа в процессе термической обработки и представляли собою стехиометрические соединения $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, соответственно.

Исходными реактивами в первом случае был карбонат бария BaCO_3 ОСЧ 9-3 ТУ 6-09-351-76 и диоксид железа Fe_2O_3 ОСЧ 2-4 ТУ 6-09-1418-78 и во

втором случае — карбонат стронция $SrCO_3$ ОСЧ 7-2 ТУ 6-09-01-659-91 и диоксид железа Fe_2O_3 ОСЧ 2-4 ТУ 6-09-1418-78. Порошки смешивали в необходимой пропорции и брикетировали. Брикеты отжигали во вращающейся печи при температурах: в случае получения $BaFe_{12}O_{19}$ при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1,5 ч, а в случае $SrFe_{12}O_{19}$ — при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2,0 ч с целью проведения ферритизации. По окончании отжига проводили закалку брикетов в деионизованной дистиллированной воде, а далее — дробление, грубое измельчение, сухой помол и сверхтонкий мокрый помол в вибромельницах. Операцию мокрого помола завершали по достижении частицами порошка среднего размера $0,3 - 0,5\text{ }\mu\text{м}$. Далее проводили прессовку образцов в виде пластин $15 \times 15 \times 1\text{ мм}$, а также в виде кубов с ребром $a = 6,0\text{ мм}$. Удельное давление прессования составляло $34,3\text{ МПа}$. Спрессованные образцы проходили сушку в сушильной камере при температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$ и нормальном атмосферном давлении в течение 12 ч, далее спекали в течение 5 ч при температурах $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ($BaFe_{12}O_{19}$) и $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ($SrFe_{12}O_{19}$) в атмосфере кислорода при нормальном атмосферном давлении.

После операции сухого помола в шихту каждого вида получаемой ферритовой керамики добавляли оксид бора B_2O_3 ОСЧ 12-3 ТУ 6-09-3558-78 в количестве $0,5 - 1,5\text{ масс. \%}$ с целью получения в феррите мелкозернистой структуры и высокоомной прослойки между зернами. B_2O_3 имеет температуру плавления $450\text{ }^\circ\text{C}$, в процессе нагрева шихты преобразуется в жидкость и, “обволакивая” частицы образующихся зерен феррита, ограничивает их рост, делая структуру мелкозернистой. Являясь хорошим диэлектриком, оксид бора в виде прослоек существенно уменьшает электрическую проводимость между зернами феррита и таким образом позволяет получить в ферритовой керамике высокое удельное сопротивление.

По окончании процесса спекания проводили естественное охлаждение образцов каждого состава до комнатной температуры. В соответствии с представленной технологией были изготовлены по 10 штук образцов каждого состава.

Для проведения исследований обе стороны каждого образца-пластинки шлифовали и полировали до 14-го класса чистоты.

Методика экспериментальных исследований

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов проводили на дифрактометрах “ДРОН-3М” (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор) и “Гайгерфлекс” фирмы Rigaku. В последнем случае в качестве источника рентгеновского

излучения использовали трубку с железным анодом (рабочий ток — 25 мА , напряжение — 25 кВт). Длина волны излучения $\lambda = 0,193728\text{ нм}$. При регистрации спектров образцов использовали фильтр из Mn. Фокусировку осуществляли по методу Брэгга — Бретано с двумя щелями Соллера. Измерения проводили при комнатной температуре.

Магнитные характеристики объектов исследования измеряли на вибромагнитрометре EG&G PARC (США) при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении. Для проведения измерений на вибромагнитрометре из образцов в виде куба были изготовлены сферы $\varnothing 4 - 4,5\text{ мм}$. Удельное сопротивление измеряли методом вольтамперных характеристик и двухзондовым методом. В качестве измерителя малых токов применяли электрометр “Keithley 6514”. При проведении электрофизических измерений использовали электроды на основе серебряной пасты, а также на основе (In,Ga)-эвтектики. Оба типа электродов позволяли создать хороший омический контакт, тип электродов не влиял на результаты измерений. Магнитоэлектрический эффект определяли путем измерения напряжения, возникающего на образце при наложении на него переменного магнитного поля. Величину магнитоэлектрического эффекта характеризовали магнитоэлектрическим коэффициентом α , определяемым из выражения:

$$\alpha_{мэ} = \frac{dE}{dH} = \frac{dU}{hdH}, \quad (1)$$

где h — толщина образца, dH — величина приложенного переменного магнитного поля, dU — величина напряжения, возникающего на концах образца при приложении переменного магнитного поля. Переменное магнитное поле создавалось парой катушек Гельмгольца. Амплитуда переменного магнитного поля составляла $500 - 550\text{ А/м}$, частота — $f = 50\text{ кГц}$.

Магнитодиэлектрический эффект (МД-эффект, магнитоёмкость) регистрировали путем изменений диэлектрической проницаемости при внесении образца в магнитное поле:

$$\frac{\Delta\epsilon(H)}{\epsilon(0)} = \frac{\epsilon(H) - \epsilon(0)}{\epsilon(0)}, \quad (2)$$

где $\epsilon(H)$ и $\epsilon(0)$ — диэлектрическая проницаемость в магнитном поле и при его отсутствии, соответственно. Регистрация магнитодиэлектрического эффекта проводилась в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 3,0\text{ кЭ}$.

Петлю диэлектрического гистерезиса объектов исследования регистрировали по схеме Сойера — Тауэра [2]. Использовали переменное напряжение

Таблица 1

Основные характеристики образцов полученной гексагональной ферритовой керамики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Полученные образцы	Намагниченность насыщения, $4\pi M_s$, Гс	Остаточная намагниченность, $4\pi M_r$, Гс	Коэрцитивная сила по намагниченности, H_C , Э	Плотность, γ , г/см ³	Удельное сопротивление, ρ , Ом·см	Температура Нееля, T_N , °С	МЭ-коэффициент, $\alpha_{\text{МЭ}}$, В/А	МД-эффект, %
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	4760 – 4775	3640 – 3700	1900 – 2000	4,89 – 4,92	$(1 - 2) \cdot 10^{10}$	447	0,031 – 0,033	4,12 – 4,25
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	3450 – 3570	2420 – 2650	3400 – 3500	4,95 – 4,99	$(8 - 9) \cdot 10^9$	456	0,030 – 0,031	4,08 – 4,17

промышленной частоты 50 Гц, величина напряжения — $U = 0 - 2000$ В.

Результаты и их обсуждение

Рентгенодифракционные исследования показали, что образцы — поликристаллические однофазные представляли собой соответственно гексагональный феррит бария с параметрами решетки $a = 5,86 \text{ \AA}$, $c = 23,2 \text{ \AA}$ и гексагональный феррит стронция с параметрами решетки $a = 5,88 \text{ \AA}$, $c = 23,03 \text{ \AA}$.

В табл. 1 представлены значения основных характеристик объектов исследования.

На рис. 1 представлена характерная петля магнитного гистерезиса полученных образцов поликристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Форма петли и значения магнитных характеристик образцов — аналогичны полученным по традиционной промышленной технологии [3]. Такого же типа петлю гистерезиса имел полученный образец гексагональной ферритовой керамики $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

На рис. 2 представлены характерные для полученной керамики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ сегнетоэлектрические петли гистерезиса.

По данным проведенных исследований максимальная поляризация образцов керамики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ составляла $P_m = 48,0 - 49,5 \text{ мкКл/см}^2$, остаточная

поляризация — $P_r = 28,0 - 29,5 \text{ мкКл/см}^2$, электрическое коэрцитивное поле — $E_C = 115 - 120 \text{ кВ/м}$, а для образцов керамики $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ максимальная поляризация — $P_m = 43,0 - 45,5 \text{ мкКл/см}^2$, остаточная поляризация — $P_r = 22,5 - 24,5 \text{ мкКл/см}^2$ и электрическое коэрцитивное поле — $E_C = 210 - 216 \text{ кВ/м}$.

Для многих задач магнитоэлектроники возможность управления магнитными характеристиками материала с помощью электрического поля является весьма актуальной задачей, поскольку электрическое поле в планарной технологии использованием конденсаторов существенно проще создавать, чем магнитное поле с помощью катушек с токами. В рамках настоящей работы проведено исследование

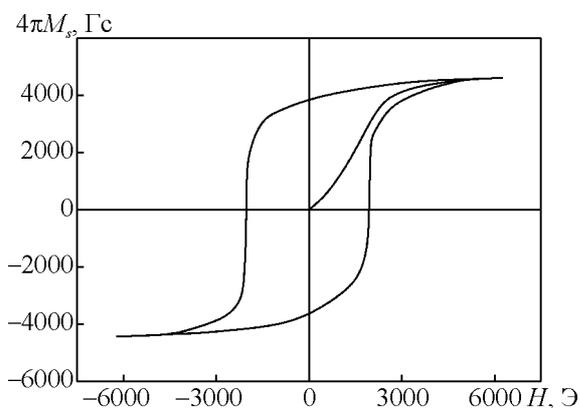


Рис. 1. Характерная петля магнитного гистерезиса полученных образцов гексагональной ферритовой керамики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

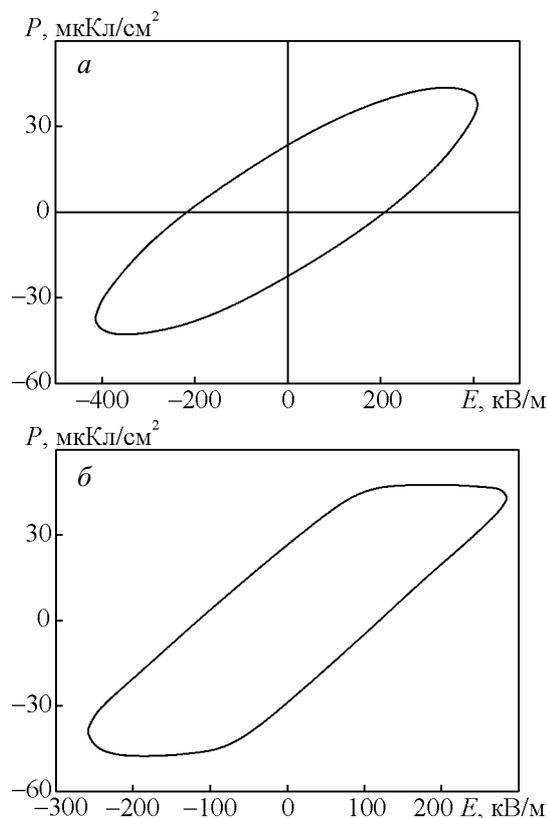


Рис. 2. Характерные петли сегнетоэлектрического гистерезиса полученных образцов гексагональной ферритовой керамики: а — $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; б — $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

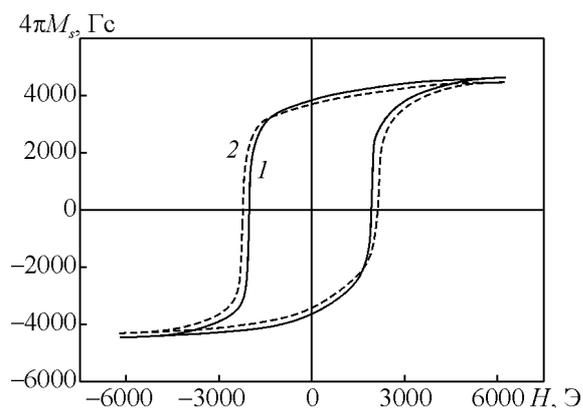


Рис. 3. Влияние приложенного электрического поля на петлю магнитного гистерезиса полученных образцов гексагональной ферритовой керамики $BaFe_{12}O_{19}$: 1 – исходная петля; 2 – петля после приложения к образцу электрического поля $E = 20$ кВ/см ($\vec{E} \perp \vec{H}$).

влияния электрического поля на петли магнитного гистерезиса образцов керамики $BaFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$. Для феррита $BaFe_{12}O_{19}$ результаты представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, воздействие электрического поля на поликристаллический образец $BaFe_{12}O_{19}$ приводит к уменьшению остаточной намагниченности и увеличению коэрцитивного поля. При воздействии электрического поля напряженностью $E = 20$ кВ/см остаточная намагниченность изученных образцов $BaFe_{12}O_{19}$ уменьшалась на 5–8 %, а коэрцитивная сила выросла на 6–8 %. Для образцов феррита $SrFe_{12}O_{19}$ было зафиксировано уменьшение намагниченности насыщения на 8–10 % и рост коэрцитивной силы на 6–8 %.

Обсуждение полученных результатов

Полученные результаты позволяют заключить, что гексагональные ферриты бария и стронция, приготовленные из высококачественного сырья по керамической технологии с добавкой оксида бора, при спекании в атмосфере кислорода являются прекрасными высокотемпературными мультиферроиками.

Данный вывод хорошо подтверждает представленное в табл. 2 сравнение мультиферроидных свойств $BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$ и $BiFeO_3$.

На сегодняшний день феррит висмута — самый известный и наиболее изученный мультиферроик с реализацией магнитных и сегнетоэлектрических характеристик при комнатной температуре. Благодаря этим свойствам, с пленками $BiFeO_3$ связывают перспективы построения многих приборов на магнитоэлектрическом эффекте [1]. Как видно из табл. 2, остаточная намагниченность полученных в данной работе образцов $BaFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$ в 380 раз и в 260 раз больше остаточной намагниченности для объемного образца $BiFeO_3$, в 34 раз и в 24 раза больше остаточной намагниченности пленочного, соответственно. Максимальная поляризация полученных образцов $BaFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$ сравнима с максимальной поляризацией пленок $BiFeO_3$, МЭ-коэффициент в 8,4 раза и в 7,8 раз выше, а магнитоэлектрический коэффициент — в 4,2 раза и в 4,12 раз выше, соответственно. Таким образом, мультиферроидные свойства гексагональной поликристаллической керамики $BaFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$ существенно превышают аналогичные свойства пленок $BiFeO_3$.

Следует отметить, что в настоящей работе впервые удалось реализовать проявление мультиферроидных свойств в гексагональных ферритах бария и стронция типа М, полученных по керамической технологии. Успех получен благодаря тому, что классическая керамическая технология была модифицирована: использовали исходное сырье типа ОСЧ, применяли легкоплавкую добавку B_2O_3 , спекание образцов проводили в атмосфере кислорода. Благодаря такой модификации технологического процесса удалось повысить удельное сопротивление образцов до величины $\sim 10^{10}$ Ом·см. О существенной роли величины удельного сопротивления при регистрации магнитоэлектрических и сегнетоэлектрических эффектов в магнитных материалах отмечено во многих работах. Так в [9], повышенная проводимость образцов гексаферритов $SrFe_{12}O_{19}$, $SrCo_2Fe_{16}O_{27}$, $Sr_2Co_2Fe_{12}O_{22}$, $Sr_3Co_2Fe_{12}O_{22}$, $Sr_2Co_2Fe_{28}O_{46}$ и др., синтезированных по обычной керамической техно-

Таблица 2

Мультиферроидные свойства полученной гексагональной ферритовой керамики $BaFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$ в сравнении с аналогичными свойствами пленок $BiFeO_3$

Материал	Остаточная намагниченность, $4\pi M_r$, Гс	Максимальная поляризация, P , мкКл/см ²	МЭ-коэффициент $\alpha_{МЭ}$, В/А	Магнито-диэлектрический эффект, %
$BiFeO_3$	< 9,6 [4] объемный образец 107 [5] пленка	55 – 100 [6]	0,0038 [7]	1,0 [8]
$BaFe_{12}O_{19}$	3670	50	0,032	4,18
$SrFe_{12}O_{19}$	2535	44	0,030	4,12

Сравнение основных сегнетоэлектрических характеристик гексагональных ферритов типа М ВаFe₁₂O₁₉ и SrFe₁₂O₁₉, полученных по модифицированной керамической технологии и по технологии полимерных прекурсоров

Гексаферрит	Модифицированная керамическая технология		Технология полимерных прекурсоров	
	Остаточная поляризация, P_r , мкКл/см ²	Электрическое коэрцитивное поле, E_C , кВ/м	Остаточная поляризация, P_r , мкКл/см ²	Электрическое коэрцитивное поле, E_C , кВ/м
BaFe ₁₂ O ₁₉	29,0	117,5	11,8 [11]	6,0 [11]
SrFe ₁₂ O ₁₉	23,5	213,0	15,0 [12]	14,6 [12]

логии, не позволила реализовать их поляризацию в оптимальном режиме и провести изучение МЭ-эффекта. В [10] сообщается, что для композитов $x\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} - (1-x)\text{BaTiO}_3$ ($x=0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ и $1,0$), полученных по золь-гель технологии, из-за наличия токов утечки качественные петли сегнетоэлектрического гистерезиса удавалось регистрировать только для композитов с содержанием $x \leq 0,3$.

Об интенсивном сегнетоэлектрическом эффекте в гексагональной ферритовой керамике ВаFe₁₂O₁₉, SrFe₁₂O₁₉ и PbFe₁₂O₁₉, полученной по технологии полимерных прекурсоров, сообщается в [11 – 13], соответственно.

В табл. 3 представлено сравнение основных сегнетоэлектрических характеристик ферритовой керамики бария, стронция и свинца типа М, полученной в настоящей работе по модифицированной керамической технологии и в [11 – 13], полученной по технологии полимерных прекурсоров.

Как видно из табл. 3, значение остаточной поляризации для всех ферритов, независимо от технологии их получения, — одного порядка и находится в пределах 11,8 – 33,5 мкКл/см². Величина электрического коэрцитивного поля образцов ферритов, полученных по модифицированной керамической технологии, на порядок больше значения E_C для ферритов ВаFe₁₂O₁₉ и SrFe₁₂O₁₉, полученных по технологии полимерных прекурсоров.

Обнаруженный в настоящей работе сегнетоэлектрический эффект у ВаFe₁₂O₁₉ и SrFe₁₂O₁₉, можно объяснить реализацией следующих механизмов.

1. Фиксацией 180°-х доменных стенок на границах зерен феррита, образованных диэлектрической прослойкой В₂O₃, и возникновением электрической поляризации в направлении, перпендикулярном поверхности искривленной стенки.

2. Наличие нецентросимметричного искаженного октаэдра FeO₆ в гексагональных элементарных ячейках ВаFe₁₂O₁₉ и SrFe₁₂O₁₉ приводит к возникновению электрических дипольных моментов и, таким образом — к спонтанной электрической поляризации.

Заключение

Впервые обнаружены при комнатной температуре интенсивные мультиферроидные свойства у образцов гексагональной ферритовой керамики ВаFe₁₂O₁₉ и SrFe₁₂O₁₉, полученных по керамической технологии из особо чистого сырья с использованием добавки оксида бора и спекании в атмосфере кислорода.

Значения мультиферроидных характеристик образцов ВаFe₁₂O₁₉ и SrFe₁₂O₁₉ существенно выше, чем у пленочных образцов наиболее изученного классического высокотемпературного мультиферроика BiFeO₃.

Предполагается, что проявление сегнетоэлектрических свойств ВаFe₁₂O₁₉ и SrFe₁₂O₁₉ обусловлено фиксацией 180°-х доменных стенок на границах зерен феррита, образованных диэлектрической прослойкой В₂O₃, и возникновением вследствие этого электрической поляризации, а также наличием в ячейках ВаFe₁₂O₁₉ и SrFe₁₂O₁₉ нецентросимметричного искаженного октаэдра FeO₆, являющегося электрическим диполем.

Полученные результаты открывают перспективы применения ВаFe₁₂O₁₉ и SrFe₁₂O₁₉ в новых устройствах на МЭ-эффекте в условиях окружающей среды.

Работа выполнена в рамках Задания №11.2502.2014/К от 17.07.2014 г. на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (тема № 3219022).

Литература

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики. Успехи физических наук, 2012, т. 182, № 6, с. 593 – 620.
2. Ньунхем Р.Э. Свойства материалов: анизотропия, симметрия, структура. М.; Ижевск: Ин-т комп. исслед., 2007, 651 с.
3. Летюк Л.М., Костишин В.Г., Гончар А.В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. М.: МИСиС, 2005, 352 с.

4. Wang J., Neaton J.B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S.B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D.G., Waghmare U.V., Spaldin N.A., Rabe K.M., Wuttig M., Ramesh R. Epitaxial $BiFeO_3$ multiferronic thin film heterostructures. *Science*, 2003, v. 299, no. 5613, pp. 1719 – 1722.
5. Костишин В.Г., Крупа Н.Н., Невдача В.В. и др. Магнитные свойства наноразмерных пленок мультиферроиков $BiFeO_3$, $(BiLa)FeO_3$ и $(BiNd)FeO_3$ в короноэлектретном состоянии. *Инженерный вестник Дона*, 2013, № 3, с. 1 – 7.
6. Li J., Wang J. et al. Dramatically enhanced polarization in (001), (101) and (111) $BiFeO_3$ thin films due to epitaxial-induced transitions. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, v. 84, p. 5261 – 5263.
7. Амиров А.А., Комилов И.К., Батдалов А.Б. и др. Магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках $BiFeO_3$, $Bi_{0,95}Nd_{0,05}FeO_3$ и $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$. *Письма в ЖТФ*, 2008, т. 34, вып. 17, с. 72 – 77.
8. Амиров А.А., Батдалов А.Б., Каллаев С.Н. и др. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков $BiFeO_3$ и $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$. *ФТТ*, 2009, т. 51, вып. 6, с. 1123 – 1126.
9. Дьяконича О.Ю., Шкуратов В.Я., Каменцев К.Е., Буш А.А. Синтез и исследование гексаферритных фаз в системе $CoO - SrO - Fe_2O_3$. *Материалы международной научно-технической конференции INTERMATIC-2014*. МИРЭА, 1-5 декабря 2014 г., часть 2, с. 7 – 10.
10. Sadhana Katlakunta, Pantagani Raju et al. Multiferronic properties of microwave sintered $BaTiO_3 - SrFe_{12}O_{19}$ composites. *Physica B*, 2014, v. 448, p. 323 – 326.
11. Guolong Tan, Xiuna Chen. Structure and magnetic properties of barium hexaferrite ceramics. *J. of Magn. And Magn. Mat.*, 2013, v. 327, p. 87 – 90.
12. Guolong Tan, Xiuna Chen. Synthesis, structures and multiferronic properties of strontium hexaferrite ceramics. *J. of Electronic Materials*, 2013, v. 42, no. 5, p. 906 – 911.
13. Guolong Tan, Min Wang. Multiferronic $PbFe_{12}O_{19}$ ceramics. *J. Electroceram.*, 2011, v. 26, p. 170 – 174.
3. Letyuk L.M., Kostishin V.G., Gonchar A.V. *Tekhnologiya ferritovykh materialov magnitoelektroniki* [Technology of ferrite materials for magneto-electronics]. Moscow, MISiS Publ., 2005, 352 p.
4. Wang J., Neaton J.B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S.B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D.G., Waghmare U.V., Spaldin N.A., Rabe K.M., Wuttig M., Ramesh R. Epitaxial $BiFeO_3$ multiferronic thin film heterostructures. *Science*, 2003, vol. 299, no. 5613, pp. 1719-1722, DOI: 10.1126/science.1080615.
5. Kostishin V.G., Krupa N.N., Nevdacha V.V. et al. Magnitnye svoystva nanorazmernykh plenok mul'tiferroikov $BiFeO_3$, $(BiLa)FeO_3$ i $(BiNd)FeO_3$ v koronoelektretnom sostoyanii [Magnetic properties of $BiFeO_3$, $(BiLa)FeO_3$ and $(BiNd)FeO_3$ multiferronics nanosized films]. *Inzhenernyy vestnik Dona (in Rus) — Engineering Journal of Don*, 2013, no. 3, pp. 1 – 7.
6. Li J., Wang J. et al. Dramatically enhanced polarization in (001), (101) and (111) $BiFeO_3$ thin films due to epitaxial-induced transitions. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, vol. 84, pp. 5261 – 5263.
7. Amirov A.A., Komilov I.K., Batdalov A.B. et al. Magnitoelektricheskoe vzaimodeystvie v mul'tiferroikakh $BiFeO_3$, $Bi_{0,95}Nd_{0,05}FeO_3$ i $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$ [Magneto-electric interaction in $BiFeO_3$, $Bi_{0,95}Nd_{0,05}FeO_3$ and $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$ multiferronics]. *Pis'ma v ZhTF — Technical Physics Letters*, 2008, vol.34, iss. 17, pp. 72 – 77.
8. Amirov A.A., Batdalov A.B., Kallaev S.N. et al. Osobennosti teplovykh, magnitnykh i dielektricheskikh svoystv mul'tiferroikov $BiFeO_3$ i $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$ [Peculiarities of $BiFeO_3$ i $Bi_{0,95}La_{0,05}FeO_3$ multiferronics heat, magnetic and dielectric properties]. *FTT — Physics of the Solid State*, 2009, vol. 51, iss. 6, pp. 1123 – 1126.
9. D'yakonitsa O.Yu., Shkuratov V.Ya., Kamentsev K.E., Bush A.A. *Sintez i issledovanie geksaferritnykh faz v sisteme CoO - SrO - Fe_2O_3* [Synthesis and study of hexaferritic phases in $CoO - SrO - Fe_2O_3$ system]. *Proc. Conf. INTERMATIC-2014*, 1 – 5 Dec. 2014, Part. 2, MIREA Publ., pp. 7 – 10.
10. Sadhana Katlakunta, Pantagani Raju et. al. Multiferronic properties of microwave sintered $BaTiO_3 - SrFe_{12}O_{19}$ composites. *Physica B*, 2014, vol. 448, pp. 323 – 326.
11. Guolong Tan, Xiuna Chen. Structure and magnetic properties of barium hexaferrite ceramics. *J. of Magnetism and Magnetic Mater.*, 2013, vol. 327, pp. 87 – 90.
12. Guolong Tan, Xiuna Chen. Synthesis, structures and multiferronic properties of strontium hexaferrite ceramics. *J. of Electronic Materials*, 2013, vol. 42, no. 5, pp. 906 – 911.
13. Guolong Tan, Min Wang. Multiferronic $PbFe_{12}O_{19}$ ceramics. *J. Electroceram.*, 2011, vol. 26, pp. 170 – 174.

References

1. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. Magnitoelektricheskie materialy i mul'tiferroiki [Magnetolectric materials and multiferronics]. *Uspekhi fizicheskikh nauk — Physics-uspekhi*, 2012, vol. 182, no. 6, pp. 593 – 620.
2. Newnham R.E. *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*. Oxford University Press, 2005, 390 p.

Статья поступила в редакцию 30.12.2014 г.

Костишин Владимир Григорьевич — НИТУ “МИСЦ” (119049 Москва, Ленинский пр., 4), доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой, специалист в области физики и технологии магнитных материалов.
E-mail: drvgkostishyn@mail.ru.

Панина Лариса Владимировна — НИТУ “МИСиС” (119049 Москва, Ленинский пр., 4), кандидат физико-математических наук, профессор, специалист в области технологии материалов микро- и нанoeлектроники. E-mail: lpanina@plymouth.ac.uk.

Кожитов Лев Васильевич — НИТУ “МИСиС” (119049 Москва, Ленинский пр., 4), доктор технических наук, профессор, специалист в области технологии материалов микро- и нанoeлектроники. E-mail: kozitov@misis.ru.

Тимофеев Андрей Владимирович — НИТУ “МИСиС” (119049 Москва, Ленинский пр., 4), инженер 1-й категории, специализируется в области информационных технологий. E-mail: andtim2011@gmail.com.

Зюзин Александр Константинович — Научно-технический институт межотраслевой информации (125252, Москва, ул. Зорге, 22), заместитель директора. Специалист в области физики, технологии микро- и нанoeлектроники.

Ковалев Алексей Николаевич — НИТУ “МИСиС” (119049 Москва, Ленинский пр., 4), доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области физики, магнетизма и электродинамики. E-mail: al-kovalev74@yandex.ru.

Synthesis of hexagonal BaFe₁₂O₁₉ and SrFe₁₂O₁₉ ferrite ceramics with multiferroics properties

V. G. Kostishyn, L. V. Panina, L. V. Kozitov, A. V. Timofeev, A. K. Zyuzin, A. N. Kovalev

The possibility of obtaining by ceramic technology hexagonal ferrites barium and strontium type M with multiferroic properties is considered. Using a modified ceramic technology (particularly clean feedstock, additive B₂O₃, sintering was performed in an oxygen atmosphere) first obtained samples BaFe₁₂O₁₉ and SrFe₁₂O₁₉ intensive multiferroic properties at room temperature. A comparison of the characteristics of multiferroic samples obtained with the characteristics of the classical high-temperature multiferroic BiFeO₃, as well as the characteristics of ferrite ceramics BaFe₁₂O₁₉ and SrFe₁₂O₁₉, obtained by the technology of polymer precursors. A mechanism is proposed to explain the properties of multiferroic hexagonal ferrite ceramic samples, noted the important practical significance of the results.

Keywords: multiferroic properties of multiferroic hexagonal polycrystalline ferrites, hexagonal ferrite ceramics, magnetoelectric effect.

Kostishyn Vladimir — National University of Science and Technology “MISIS” (119049, Moscow, B-49, Leninskiy prospekt, 4), DrSci (Phys-Math), head of department “Technology of electronics materials”, expert in physics and technology of magnetic materials. E-mail: drvgkostishyn@mail.ru.

Panina Larisa — National University of Science and Technology “MISIS” (119049, Moscow, B-49, Leninskiy prospekt, 4), PhD (Phys-Math), professor, department “Technology of electronics materials”. E-mail: lpanina@plymouth.ac.uk.

Kozhitov Lev — National University of Science and Technology “MISIS” (119049, Moscow, B-49, Leninskiy prospekt, 4), DrSci (Eng), professor of Technology electronics materials, expert in materials technology in micro- and nanoelectronics. E-mail: kozitov@misis.ru.

Timofeev Andrey — National University of Science and Technology “MISIS” (119049, Moscow, B-49, Leninskiy prospekt, 4), the engineer of the 1st category of the department “Technology of electronics materials”. E-mail: andtim2011@gmail.com.

Zyuzin Aleksandr — Scientific-Technical Institute of Interbranch Information (125252, Moscow, st. Sorge, 22), deputy director.

Kovalev Aleksey — National University of Science and Technology “MISIS” (119049, Moscow, B-49, Leninskiy prospekt, 4), DrSci (Phys-Math), department of “Technology of electronics materials”. E-mail: al-kovalev74@yandex.ru.