МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Радиофизический факультет

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП
к.ф.-м.н., доцент
_____ В.А. Мещеряков
«23» января 2023 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ, СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА Z-ТИПА И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

по основной образовательной программе подготовки специалиста
по специальности 11.05.01 «Радиоэлектронные системы и комплексы»

Косарев Григорий Игоревич

Руководитель ВКР
канд. техн. наук, доцент
Вагнер Д.В. Вагнер
«23» января 2023 г.

Автор работы
студент группы № 778
_____ Г.И. Косарев

Томск-2023

**РЕШЕНИЕ**
об объёме представления текста дипломной работы,
содержащей закрытую информацию

На заседании кафедры радиоэлектроники РФФ рассмотрена дипломная работа студента 778 группы Косарева Григория Игоревича «Исследование фазовых, структурных и электромагнитных характеристик гексагонального феррита Z-типа и композитов на его основе».

Из дипломной работы «Исследование фазовых, структурных и электромагнитных характеристик гексагонального феррита Z-типа и композитов на его основе» изъяты главы 3 и 4, т.к. содержащаяся в них информация будет использована в готовящейся публикации в открытой печати.

Руководитель ООП,
канд. физ.-мат. наук, доцент _____ В.А. Мещеряков

«23» января 2023 г.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Радиофизический факультет

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель ООП
к.ф.-м.н., доцент
_____ В.А. Мещеряков
« 20 » декабря 2022 г.

**ЗАДАНИЕ**
на подготовку ВКР специалиста
студенту 778 группы Косареву Григорию Игоревичу

1. Тема ВКР: Исследование фазовых, структурных и электромагнитных характеристик гексагонального феррита Z-типа и композитов на его основе

2. Срок сдачи студентом выполненной ВКР:
а) на кафедре 23.01.2023,
б) в ГЭК 03.02.2023.

3. Краткое содержание работы:

Объектом исследования являются материалы, способные эффективно бороться с нежелательным электромагнитным излучением. Работа направлена на изучение фазовых, структурных, электромагнитных свойств гексагонального феррита Z-типа и композиционных образцов на его основе.

4. Календарный график выполнения ВКР:

| | |
|---|---|
| а) оформление литературного обзора | 22.12.2022 – 28.12.2022 |
| б) оформление материалов по измерению характеристик | 24.12.2022 – 28.12.2022 |
| в) анализ результатов, оформление выводов | 24.12.2022 – 16.01.2023 |
| г) написание ВКР и сдача в ГЭК | 12.01.2023 – 03.02.2023 |
| д) размещение текста ВКР в электронной библиотеке ТГУ | 26.01.2023 – 29.01.2023 |

5. Дата выдачи задания «20» декабря 2022 г.

Руководитель ВКР –
канд. техн. наук,
доцент кафедры радиоэлектроники _____ Д.В. Вагнер

Задание принял к исполнению _____ Г.И. Косарев

## АННОТАЦИЯ

Отчет 60 с., 37 рис., 8 табл., 31 источник, 1 приложение.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ, КОМПОЗИЦИОННЫЕ РАДИОМАТЕРИАЛЫ, ФЕРРИМАГНЕТИКИ, ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ ФЕРРИТЫ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, КОАКСИАЛЬНАЯ ЯЧЕЙКА, МАГНИТНОЕ ТЕКСТУРИРОВАНИЕ, РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ.

Объектом исследования являются материалы, способные эффективно бороться с нежелательным электромагнитным излучением. Проведено исследование структурных и магнитных характеристик микроразмерных частиц гексаферрита $Ba_3Co_{1,9}Ti_{0,4}Fe_{23,7}O_{41}$ и композиционных образцов на их основе. Измерения магнитных характеристик проводились в диапазоне частот от 10 МГц до 18 ГГц на векторном анализаторе цепей Р4М-18 фирмы МИКРАН.

В результате работы:

а) проведен обзор литературных источников;

б) получен порошок гексаферрита с различной фракцией частиц;

в) изготовлены экспериментальные образцы;

г) измерены структурные характеристики порошков;

д) измерены электромагнитные характеристики композиционных образцов;

е) проведен анализ полученных результатов.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ ..... 4
1 Литературный обзор по оксидным ферримагнетикам ..... 6
1.1 Структурные и магнитные свойства гексагональных ферритов, полученных различными методами ..... 6
1.2 Ферриты. Общие понятия ..... 23
1.3 Типы ферритов. Кристаллическая структура и свойства ферритов ..... 24
1.4 Способы получения ферритов. Зависимость электромагнитных свойств ферритов от способа их получения ..... 25
2 Методы исследования использованные в работе ..... 28
3 Материалы исследуемые в работе ..... 33
4 Структурные и магнитные характеристики гексаферрита Ba3Co1,9Ti0,4Fe23,7O41 и композиционных материалов на его основе ..... 38
5 Безопасность труда ..... 46
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ..... 53
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ..... 55
ПРИЛОЖЕНИЕ А ..... 59

# ВВЕДЕНИЕ

Последние годы характеризуются применением широкого спектра радиоэлектронной аппаратуры: радиостанции, средства радионаблюдения, устройства охраны и сигнализации, компьютеры нового поколения. Использование подобных устройств значительно ускоряет обработку, сбор, хранение и передачу информации, необходимой для управления автоматизированными процессами, а также облегчает работу обслуживающего персонала. Однако использование большого количества радиоэлектронных средств приводит к возникновению побочного электромагнитного излучения (ПЭМИ), создаваемого в окружающем пространстве устройствами, специальным образом для этого не предназначенными.

Такое излучение негативным образом влияет на конфиденциальность информации и способно вывести оперативную аппаратуру из строя, но является безопасным если оно равно нулю на границе контролируемой зоны объекта. Это достигается двумя способами – увеличением радиуса контролируемой зоны и использованием материалов, поглощающих ПЭМИ внутри помещения.

Нанесение поглощающих материалов на металлическую поверхность корпусов современной высокочастотной аппаратуры позволяет снизить интенсивность ПЭМИ. Проведенный литературный обзор показал, что одними из перспективных материалов для снижения ПЭМИ являются композиты на основе ферритов. Для изготовления защитных покрытий, снижающих излучение СВЧ диапазона эффективнее использовать оксидные ферримагнетики с гексагональной кристаллической структурой (гексаферриты), так как данные материалы сохраняют свои свойства в широком диапазоне частот [1]. Гексагональные ферриты – это класс тройных окислов с гексагональной кристаллической структурой, в которых ион трехвалентного железа является основным магнитоактивным ионом. Ослабление электромагнитного отклика происходит за счёт наличия у данных материалов в области СВЧ двух резонансов на частотной зависимости мнимой части магнитной проницаемости: резонанс доменных границ (РДГ), естественный ферромагнитный резонанс (ЕФМР) [2].

В настоящее время активно создаются магнитные композиционные радиоматериалы [3], совершенствуются старые и разрабатываются новые методы их изготовления. Одним из наиболее эффективных является метод магнитного

текстурования композиционного полимера путем его полимеризации в постоянном магнитном поле, что позволяет получить равномерное распределение частиц магнитного наполнителя во всем объеме композита. Кроме того, в композиционных материалах наполнение из порошка гексагональных ферритов обосновано тем, что частицы порошка имеют несферическую форму и большие значения полей магнитокристаллической анизотропии.

Исходя из вышеизложенного была поставлена цель: исследовать структурные и магнитные характеристики гексагонального феррита Z-типа $Ba_3Co_{1,9}Ti_{0,4}Fe_{23,7}O_{41}$ и оценить возможность его применения для создания радиопоглощающих материалов.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

а) провести литературный обзор по свойствам ферритов и их применению в современных направлениях науки и техники;

б) изготовить экспериментальные образцы гексаферритов и композитов на его основе для проведения исследования характеристик;

в) исследовать структурные характеристики гексагонального феррита Z-типа;

г) исследовать зависимость магнитной проницаемости от температуры и намагниченность насыщения гексагонального феррита Z-типа;

д) исследовать электромагнитные свойства композитов на основе гексагональных ферритов Z-типа;

е) провести оценку практического применения изготовленных композиционных материалов в радиоэлектронной аппаратуре.

## 1 Литературный обзор по оксидным ферримагнетикам

Примером того, что в данном направлении ведутся исследования, являются многочисленные научные статьи, в которых авторы исследуют гексаферриты различного состава. Известно, что свойства ферритов существенно зависят от технологии их производства. Выбор технологии влияет на фазовый состав, размер и форму частиц, и, как следствие, на электромагнитные характеристики. Наиболее распространёнными технологиями являются: керамический метод, золь-гель технология, метод химического осаждения, самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Рассмотрим некоторые статьи, из проведённого литературного обзора, более подробно.

### 1.1 Структурные и магнитные свойства гексагональных ферритов, полученных различными методами

Авторы работы [4] исследовали свойства оксидного гексагонального ферримагнетика Z-типа $Sr_3Co_{2-x}Ga_xFe_{24}O_{41}$ ($x$ = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0). Для синтеза гексаферрита в качестве исходных материалов использовали нитрат стронция ($Sr(NO_3)_2$), нитрат кобальта ($Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$), нитрат галлия ($Ga(NO_3)_3{\cdot}H_2O$), нитрат железа ($Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$) и лимонную кислоту ($C_6H_8O_7{\cdot}H_2O$). Нитраты и лимонную кислоту использовали в массовом соотношении 1:1. Стехиометрическое количество нитратов металлов растворяли в деионизированной воде для приготовления раствора нитратов. Затем в раствор по каплям добавляли лимонную кислоту. После этого раствор нейтрализовали путем добавления раствора аммиака до достижения нейтрального водородного показателя. Приготовленный раствор непрерывно перемешивали при нагревании до 80 °C, а затем оставляли при этой температуре, пока он не превратился в вязкий гель. Дальнейшее нагревание приводило к сгоранию геля в самораспространяющемся процессе и образованию рыхлого порошка. Затем синтезированный порошок был нагрет в муфельной печи до 550 °C для удаления оставшихся органических примесей, после чего выдержан при температуре 1200 °C в течение 5 часов для получения порошка гексаферрита системы $Sr_3Co_{2-x}Ga_xFe_{24}O_{41}$ ($Co_{2-x}Ga_xZ$).

В процессе синтеза были изготовлены 6 образцов с различной степенью легированного галия. Установлено наибольшее процентное содержание фазы Z-типа

в образце без легирования (таблица 1). Авторы статьи не приводят объяснения относительно наличия различных примесных фаз в синтезируемых материалах.

Таблица 1 – Процентное содержание различных фаз в порошке гексаферрита $Sr_3Co_{2-x}Ga_xFe_{24}O_{41}$ [4]

| Наполнение галием ($x$) | Содержание фаз, % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Z-фаза | W-фаза | Y-фаза | M-фаза |
| 0 | 94 | 6 | 0 | 0 |
| 0,4 | 72 | 26 | 2 | 0 |
| 0,8 | 76 | 24 | 0 | 0 |
| 1,2 | 89,5 | 3,4 | 2,6 | 4,5 |
| 1,6 | 84 | 16 | 0 | 0 |
| 2,0 | 78 | 22 | 0 | 0 |

Далее в работе проводили исследование электромагнитных характеристик синтезированных образцов. Результаты измерения комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне частот от 8 ГГц до 12.5 ГГц изображены на рисунке 1. Все образцы имеют действительную часть диэлектрической проницаемости в диапазоне 8 – 14 отн. ед. Только образец $x$ = 2.0 имеет действительную и мнимую часть диэлектрической проницаемости с максимальными значениями 38.23 и 49.19 отн. ед. на частоте примерно равной 12.15 ГГц. Данные значения связаны с плохим качеством образца.

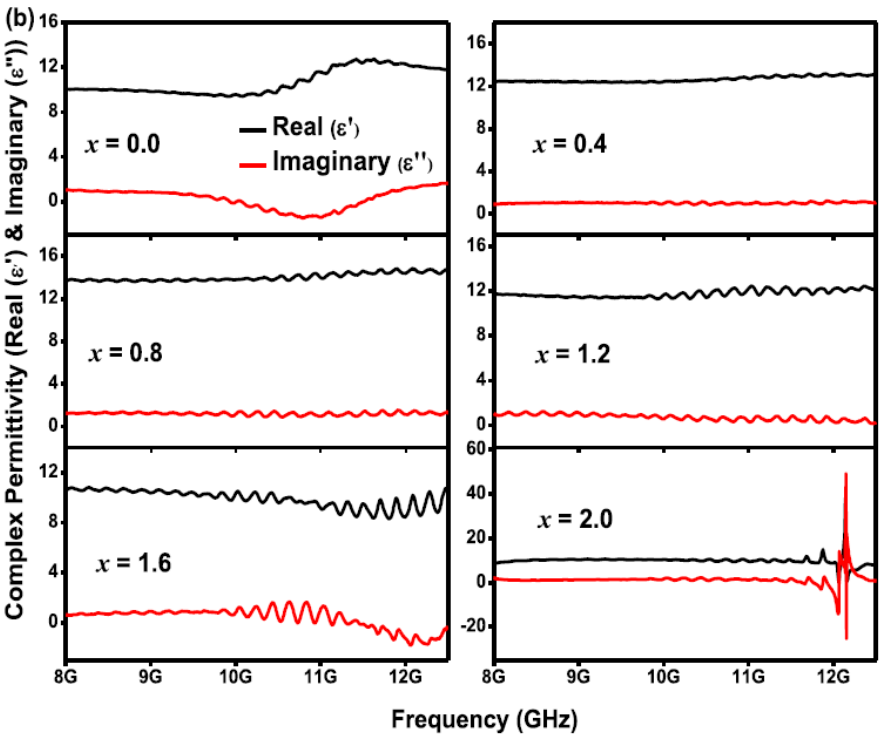



Рисунок 1 – Спектры диэлектрической проницаемости образцов [4]

На рисунке 2 показано изменение комплексной магнитной проницаемости (реальной (μ′) и мнимой (μ″)) ферритов $Sr_3Co_{2-x}Ga_xFe_{24}O_{41}$ между 8 ГГц и 12,5 ГГц. Значения реальной магнитной проницаемости всех образцов составляют около 1,0 – 1,4 в диапазоне 8 – 12,5 ГГц. Максимальное значение μ′, полученное на самой низкой частоте, составляет ~1,4 для образца с $x$ = 0,0. Далее при увеличении содержания галия значения μ′ и μ″ уменьшались. На образце с $x$ = 0,0 наблюдается область дисперсии в районе 11 ГГц, вызванная естественным ферромагнитным резонансом. На этой частоте происходит поглощение энергии, поэтому такие материалы важны как поглотители и экраны электромагнитного излучения микроволнового диапазона [5].

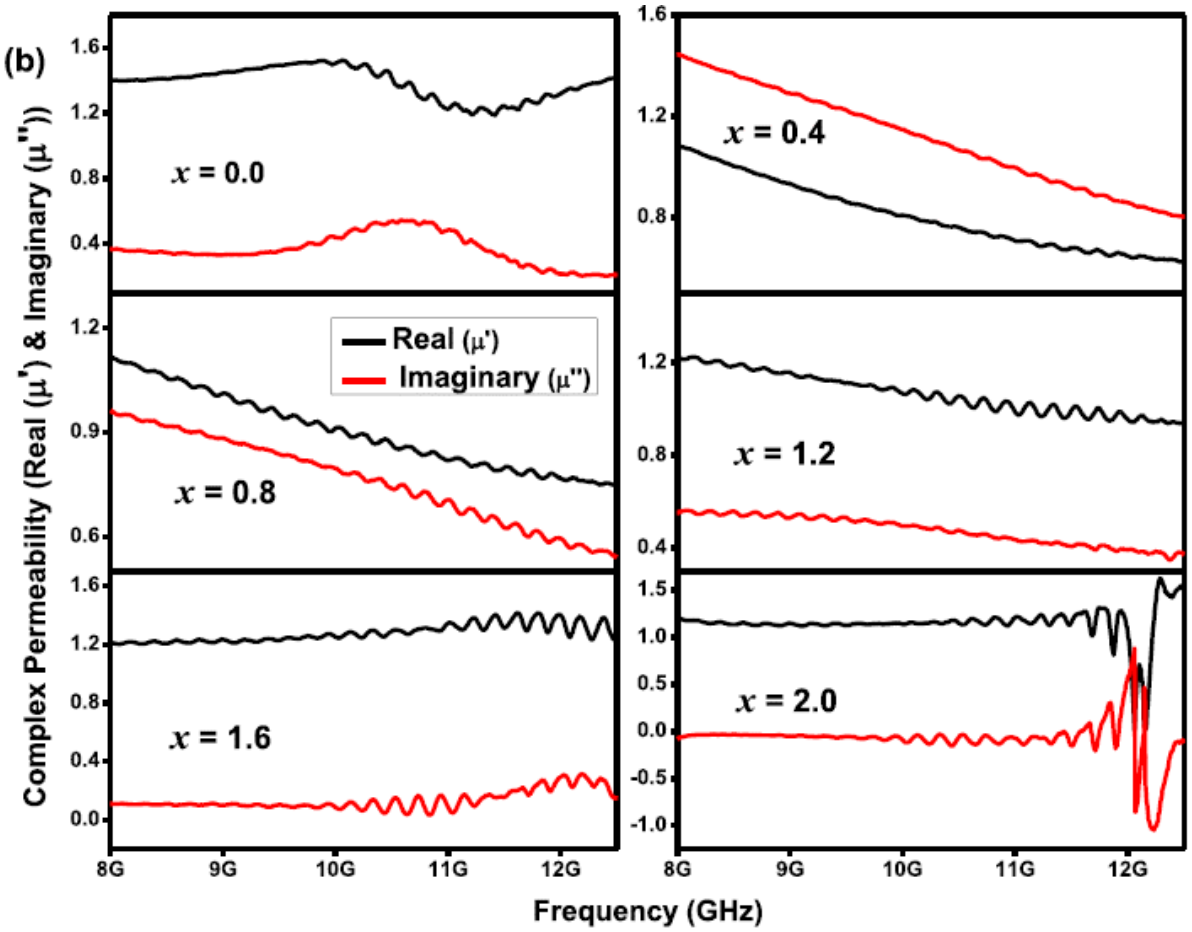



Рисунок 2 – Спектры магнитной проницаемости образцов [4]

Рисунок 3 представляет собой спектры коэффициентов отражения полученных образцов гексаферрита толщиной 3 мм. Коэффициент отражения

варьируется от -8 дБ до 2.3 дБ для всех образцов. Добавление галия в большом количестве приводит к ухудшению радиопоглощающих свойств.

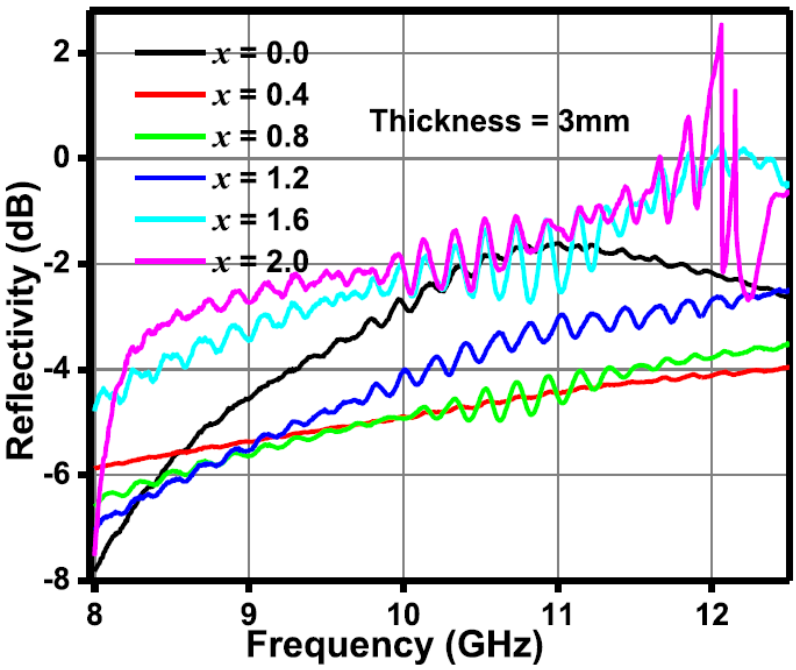



Рисунок 3 – Спектры коэффициентов отражения материалов [4]

В следующей статье [6] авторы проводят изучение электромагнитных характеристик гексаферрита М-типа $BaCo_{1.2}Ti_{1.2}Fe_{9.6}O_{19}$, полученного твердофазным синтезом. Исходными реагентами были порошки $BaCO_3$, $Co_3O_4$, $TiO_2$ и $Fe_2O_3$. Реагенты смешивались с деионизированной водой в банках из политетрафторэтилена в течение 3 часов. Затем высушенная смесь кальцинировалась на воздухе при 1200 °C в течение 5 часов. Далее образцы были измельчены в порошок и подвергнуты шаровому помолу с деионизированной водой в банках из нержавеющей стали в течение 12 часов. Высушенный порошок, смешанный с 7% раствором поливинилового спирта (ПВС), прессовали в штампах из нержавеющей стали в гранулы и тороидальные образцы под давлением 200 МПа. Спрессованные материалы спекались двумя методами – одностадийным (OSS) и двухстадийным (TSS). Традиционное спекание или одностадийное спекание обычно состоит из стадии нагрева, стадии выдержки при постоянной температуре и стадии охлаждения. При двухстадийном спекании, впервые представленном в [7], тела сначала нагреваются до высокой температуры $T_1$ и выдерживаются в течение короткого периода времени $t_1$, затем быстро охлаждаются и выдерживаются при более низкой температуре $T_2$ в течение времени $t_2$ до получения высокой плотности.

На рисунке 4 схематично изображены кривые спекания двух методов. Этот метод включает в себя этап высокотемпературного нагрева для достижения образцами промежуточной плотности, за которым следует этап быстрого охлаждения для подавления роста зерен, при этом уплотнение происходит непрерывно.

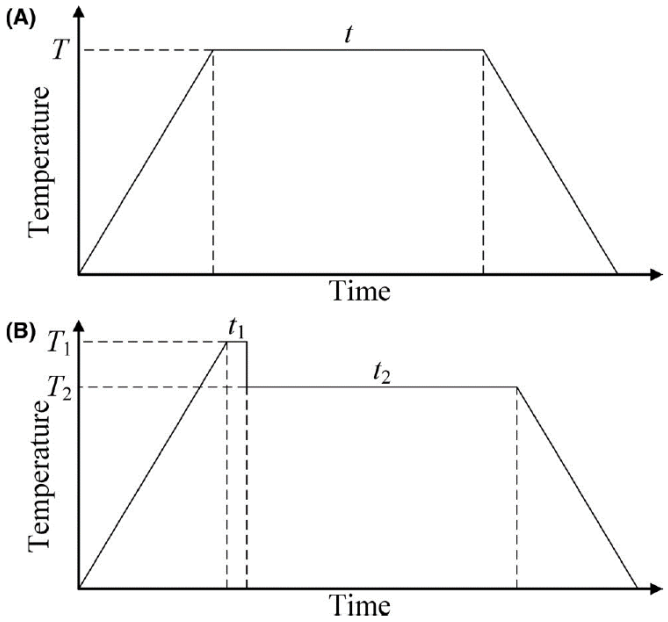



Рисунок 4 – Иллюстративные кривые спекания образцов
А – одностадийного метода; В – двухстадийного метода [6]

Для исследования роли температуры $T_1$ первого этапа спекания в двухстадийном методе, образцы сначала нагревали со скоростью 4 °C/мин до различных значений $T_1$ 1200 – 1350 °C с интервалом 50 °C, а затем сразу же охлаждали со скоростью 50 °C/мин до комнатной температуры без времени выдержки. Для TSS температура $T_2$ на втором этапе спекания была на 50-200 °C ниже, чем $T_1$. Как только температура достигала $T_1$, образцы быстро охлаждали при 50 °C/мин до $T_2$, выдерживали время выдержки 10 часов и охлаждали до комнатной температуры при 4 °C/мин. Для сравнения: образцы, которые спекались методом OSS, имели те же скорости нагрева и охлаждения и такие же температуры спекания в течение 10 часов. В частности, при 1200°C и 1300°C образцы спекались методом OSS при различном времени выдержки 0, 2, 4, 6, 8, и 10 часов. Наконец, тороидальные образцы, предназначенные для измерений в коаксиальной ячейке, были отполированы до внешнего диаметра 7,00 мм, внутреннего диаметра 3,04 мм, и толщины около 3 мм.

В результате авторы получили 15 образцов (из которых: 10 – получено TSS методом, 5 – OSS). Образцы различались относительной плотностью и размером зерен образцов. Обнаружено, что с увеличением температуры спекания увеличивается размер зёрен образцов и их плотность. Характеристики полученных образцов приведены в таблице 2 и 3.

Таблица 2 – Относительная плотность и размер зерен образцов гексаферрита, спеченных методом TSS при различных условиях спекания [6].

| Имя образца | Первая стадия спекания | | | | Вторая стадия спекания | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T_1$(°C) | $t_1$(h) | $\rho_{1,TSS}$(%) | $D_{1,TSS}$(μm) | $T_2$(°C) | $t_2$(h) | $\rho_{2,TSS}$(%) | $D_{2,TSS}$(μm) |
| S1 | 1200 | 0 | 65,7±1,7 | 0,844±0,273 | 1150 | 10 | 74,6±1,4 | 1,07±0,25 |
| S2 | 1250 | 0 | 68,7±1,5 | 0,961±0,281 | 1150 | 10 | 77,0±1,3 | 1,14±0,29 |
| S3 | 1250 | 0 | 68,7±1,5 | 0,961±0,281 | 1200 | 10 | 78,8±1,5 | 1,56±0,33 |
| S4 | 1300 | 0 | 78,4±1,1 | 1,84±0,41 | 1150 | 10 | 79,7±1,0 | 2,61±0,41 |
| S5 | 1300 | 0 | 78,4±1,1 | 1,84±0,41 | 1200 | 10 | 88,7±0,7 | 2,83±0,39 |
| S6 | 1300 | 0 | 78,4±1,1 | 1,84±0,41 | 1250 | 10 | 94,0±0,9 | 4,23±0,72 |
| S7 | 1350 | 0 | 83,7±0,9 | 5,19±1,06 | 1150 | 10 | 83,7±0,6 | 5,25±0,95 |
| S8 | 1350 | 0 | 83,7±0,9 | 5,19±1,06 | 1200 | 10 | 95,3±0,4 | 5,42±0,92 |
| S9 | 1350 | 0 | 83,7±0,9 | 5,19±1,06 | 1250 | 10 | 99,0±0,2 | 6,04±1,03 |
| S10 | 1350 | 0 | 83,7±0,9 | 5,19±1,06 | 1300 | 10 | 99,9±0,1 | 7,84±1,11 |

Таблица 3 – Относительная плотность и размер зерен образцов гексаферрита, спеченных методом OSS при различных температурах [6].

| Имя образца | T(°C) | t(h) | $\rho_{OSS}$(%) | $D_{OSS}$(μm) |
|---|---|---|---|---|
| S11 | 1150 | 10 | 71,8±1,3 | 0,987±0,299 |
| S12 | 1200 | 10 | 76,8±1,1 | 1,52±0,50 |
| S13 | 1250 | 10 | 88,9±0,9 | 3,61±0,82 |
| S14 | 1300 | 10 | 95,6±0,7 | 6,66±1,33 |
| S15 | 1350 | 10 | 97,2±0,4 | 12,4±2,2 |

На рисунке 5 представлены спектры магнитной проницаемости образцов S5 и S13 в диапазоне частот от 0,01 до 1 ГГц, которые имеют одинаковую плотность, но спекались различными методами. Видно, что двухстадийный метод вызвал сдвиг

резонансной частоты с 520 МГц до 850 МГц. Данные резонанс характеризуется резонансом доменных границ (РДГ). Также для всех образцов на спектрах отмечено, что при двухстадийном спекании уменьшается как действительная, так и мнимая часть магнитной проницаемости, однако образец, синтезированный двухстадийным спеканием с плотностью 95,4% имеет величину резонанса мнимой части выше, чем образец, полученный одностадийным спеканием (рисунок 6).

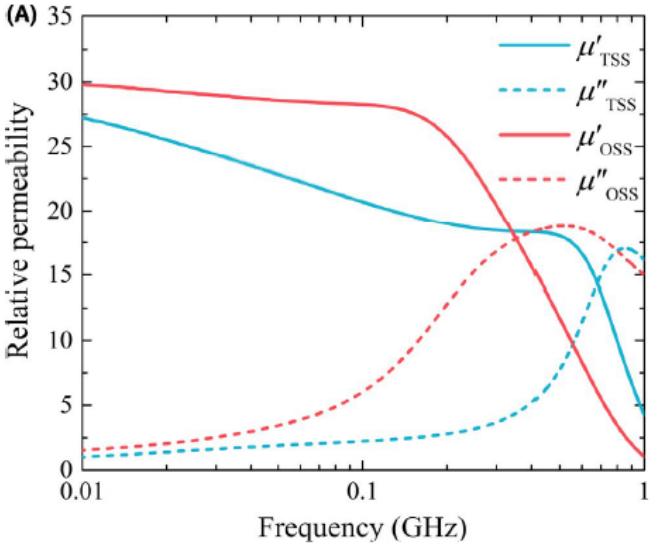



Рисунок 5 – Спектры магнитной проницаемости образцов S13 и S5 полученных одностадийным (OSS) и двухстадийным (TSS) спеканием, соответственно [6]

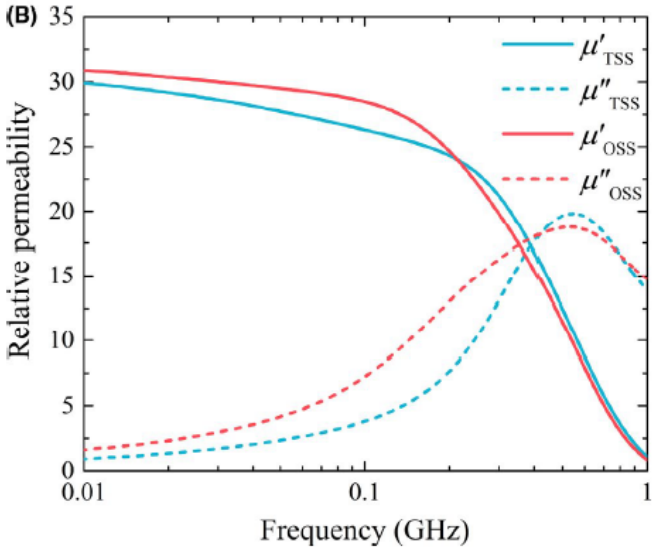



Рисунок 6 – Спектры магнитной проницаемости образцов, полученных одностадийным (OSS) и двухстадийным (TSS) спеканием с плотностью 95,4% [6]

В статье [8] исследовали электромагнитные характеристики гексаферрита $Co_2Z$. Гексаферрит был синтезирован модифицированным методом химического осаждения. В процессе синтеза добавляли 50 мл тетраэтиленгликоля (ТЭГ), который служил поверхностно-активным веществом, который способствовал образованию частиц феррита. Также было показано, что добавление при синтезе ТЭГ, позволило ограничить размер образующихся частиц, позволяя снизить температуру спекания. После осаждения, которое происходило в течение 2 часов, полученные порошки фильтровали с использованием вакуумной фильтрации для удаления избытка воды и NaCl. Затем эти осажденные частицы подвергались дополнительной промывке, включая ультразвуковую фильтрацию и магнитное перемешивание, перед последующей сушкой и прессованием. Цель процесса тщательной фильтрации состояла в том, чтобы удалить избыток солей, образующийся во время реакции. После фильтрации порошки высушивали и прессовали при давлении 13,79 МПа в пресс-форме из нержавеющей стали диаметром 31,75 мм, а затем спекали в течение 14 часов. Температуры спекания варьировались от 1100 °C до 1300 °C. Формирование чистой фазы феррита $Co_2Z$ лучше всего достигается при температуре 1250°C с одной стадией спекания, когда образец имеет свободный доступ к кислороду окружающей среды. Фазовая чистота полученных образцов была подтверждена с помощью рентгенофазового анализа и сравнением магнитных свойств синтезируемых материалов с известными литературными данными.

После спекания из полученного материала для проведения измерений комплексной магнитной проницаемости ($\mu = \mu' - \mu''$) изготавливали тороидальные образцы с внешним диаметром примерно 16 мм, внутренним диаметром 8 мм и толщиной 3 мм. Для измерения комплексной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon''$) использовали круглые спечённые образцы.

Комплексные значения магнитной и диэлектрической проницаемостей образцов измеряли с помощью анализатора импеданса Agilent A4991. Измеренные спектры $\varepsilon$ и $\mu$ изготовленных образцов в диапазоне частот 1 МГц – 1ГГц приведены на рисунке 7. Измерения показали умеренные реальные значения $\mu'$ порядка 6,8 отн. ед. и значения тангенса угла магнитных потерь порядка 0,01–0,1 отн. ед. Соответствующие значения $\varepsilon'$ были равны 15 при тангенсе угла диэлектрических потерь 0,01 отн. ед. в большей части исследуемого частотного диапазона. Авторы

утверждают, что низкие значения, как μ, так и ε, связаны с отсутствием ориентации частиц гексаферрита $Co_2Z$.

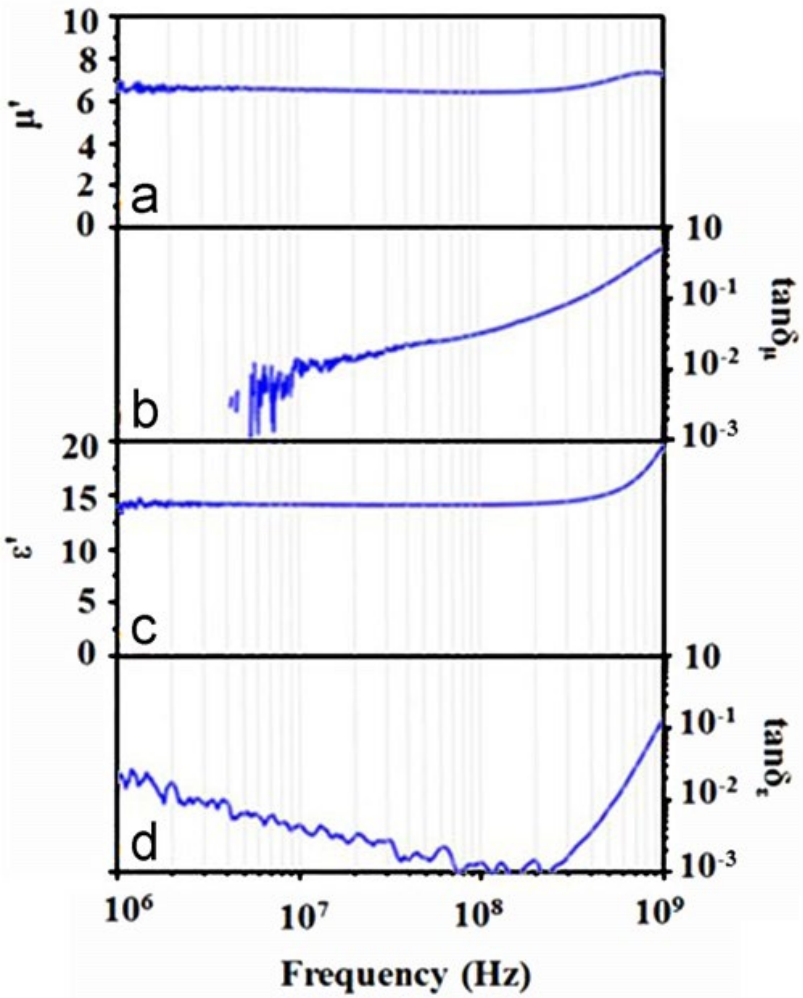



Рисунок 7 – Комплексные значения магнитной и диэлектрической проницаемости изотропных образцов гексаферрита $Co_2Z$
a – действительные значения магнитной проницаемости;
b – мнимые значения магнитной проницаемости;
c – действительные значения магнитной проницаемости;
d – мнимые значения магнитной проницаемости [8]

Для ориентации частиц гексаферрита было проведено измельчение прессованных образцов. Частицы измельчались до величины одного магнитного домена (0,5 – 2 мкм). Измельчение проводилось в планетарной шаровой мельнице, с предварительным размолом частиц вручную до размера 75 мкм. После ручного измельчения порошки гексаферрита помещали в агатовую банку объемом 80 мл с мелющими шарами разного размера. Перед измельчением в порошок добавили 30 – 40 мл спирта-реагента для облегчения процесса измельчения. Мельница

работала в течение 8 часов с интервалами по 30 минут при частоте вращения 400 об/мин. Между интервалами использовали паузы длительностью 5 минут. Паузы необходимы, чтобы суспензия оседала, и каждый последующий интервал проводили в направлении, противоположном предыдущему. После измельчения частицы демонстрировали однородное распределение по размерам (0,5 – 2 мкм), подтвержденное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Следующим шагом в процессе текстурования было ориентирование частиц в одном направлении. Ориентацию осуществляли с помощью аппарата с вращающимся магнитным полем [9]. Для этого частицы диспергировали в воде из расчета 2 – 4 грамма порошка на 30 мл воды или спирта. Затем эту суспензию диспергировали ультразвуком в течение 30 минут, чтобы уменьшить количество образования агломератов. Далее диспергированные частицы загружали в фильеру из немагнитной стали через пластиковую пипетку на 3 мл. Избыток воды удаляли из цилиндра после того, как частицы осели во вращающемся поле. Вращающееся магнитное поле подавалось в плоскости, перпендикулярной оси матрицы, постоянным вращателем вокруг матрицы с помощью электродвигателя. Затем порошок прессовали с помощью гидравлического пресса при давлении 7 – 10 МПа при воздействии вращающегося магнитного поля 5 – 7,5 кЭ в плоскости прессовки. Цель процесса магнитной ориентации состояла в том, чтобы выровнять частицы анизотропного феррита с их кристаллографическими осями, перпендикулярными компактной плоскости, для увеличения значений комплексной магнитной проницаемости.

После ориентации частиц проводили спекание образцов в камерной печи на воздухе при 1250 °С в течение 10 ч. Влияние ориентации частиц можно увидеть на спектрах магнитной проницаемости, которые показаны на рисунке 8.

Действительная часть магнитной проницаемости практически на всем измеряемом диапазоне частот находится на уровне 12,5 отн. ед., тем самым показано улучшение на 83% по сравнению с неориентированным образцом.

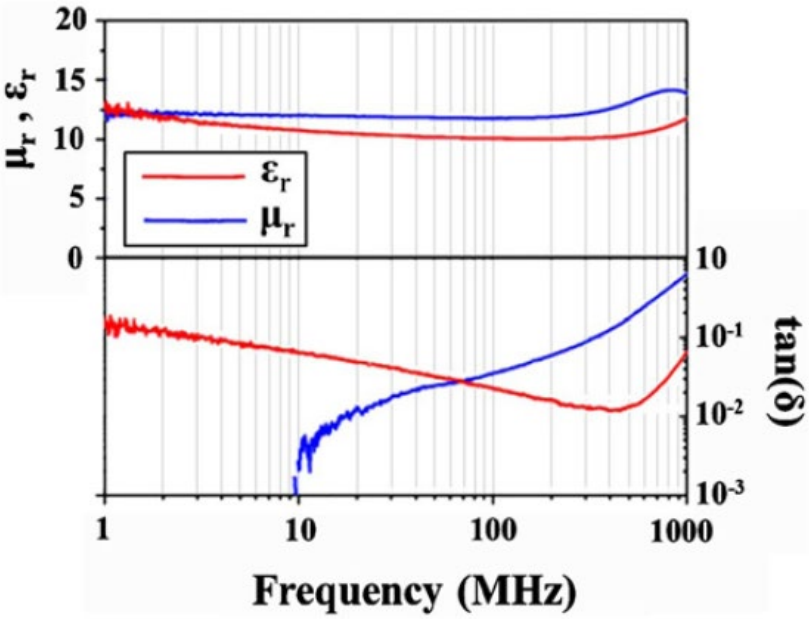



Рисунок 8 – Действительные значения магнитной и диэлектрической проницаемости магнитно-ориентированных образцов гексаферрита $Co_2Z$, также показаны значения тангенса магнитных потерь порядка 0,01-0,1 [8].

На рисунке 9 приведено влияние малых полей смещения на измеренное значение проницаемости.

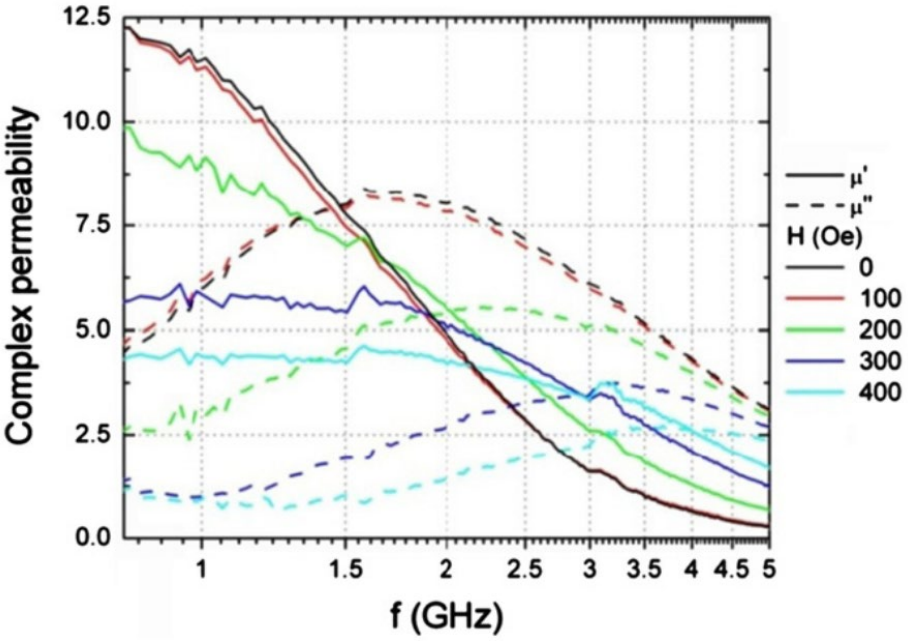



Рисунок 9 – Влияние переменного магнитного поля на магнитную проницаемость образцов, изготовленных с применением гексаферрита $Co_2Z$ [8]

Очевидно, что значения магнитной проницаемости 5 отн. ед. могут быть достигнуты во всем L-диапазоне (1 – 2 ГГц) при использовании полей, имеющих

напряженность всего 200 – 300 Э. Это позволяет устройству работать как на частотах глобальной системы позиционирования (GPS), так и на частотах глобальной навигационной спутниковой системы (GNSS). Эти данные показывают перспективность разработки миниатюрных и высокопроизводительных устройств на частотах УВЧ и L-диапазона. Более того, благодаря тому факту, что волновой импеданс (η) $Co_2Z$ эквивалентен воздушному (уравнения 1 и 2), эти материалы могут быть использованы для низкопрофильных широкополосных антенных подложек, где применялась диэлектрическая нагрузка и при этом страдала полоса пропускания.

$$\eta_{air} = \sqrt{\frac{\mu_o \mu_r}{\varepsilon_o \varepsilon_r}} = \sqrt{\frac{4\pi \times 10^{-7}}{8{,}854 \times 10^{-12}}} = 377 \text{ Ом} \quad (1)$$

$$\eta_{Co_2Z} = \sqrt{\frac{\mu_o \mu_r}{\varepsilon_o \varepsilon_r}} = \sqrt{\frac{\left(4\pi \times 10^{-7}\right) \times 12{,}5}{\left(8{,}854 \times 10^{-12}\right) \times 12}} = 384 \text{ Ом} \quad (2)$$

Авторы следующей работы [10] исследовали гексаферрит бария М-типа $BaFe_{12}O_{19}$. Изготовление образцов из данного гексаферрита делится на несколько этапов, которые включают в себя методы соосаждения, отжига, прокаливания, смешивания сырья (перемешивания), прессования и спекания. Сначала порошок железа смешивался с раствором соляной кислоты (HCl) для получения раствора $FeCl_x$. Далее, в 100 мл раствора добавляется гидроксид натрия (NaOH). Оба раствора смешивались на горячей плите при температуре 75 °C до достижения кислотности pH = 13. После первой термообработки снаружи стакана прикрепили постоянный магнит с индукцией магнитного поля равной 0,6 Тл, чтобы полученный оксид железа (магнетит) отделился от раствора NaCl. Раствор NaCl удалили, а магнетит промыли водой до получения нейтрального pH.

Затем магнетит был высушен в течение 10 ч при температуре 150 °C. Полученный образец $Fe_3O_4$ затем измельчают в ступке и нагревают в печи при температуре 350 °C в течение 8 часов, после чего порошок смешивали в необходимых пропорциях с ZnO и $TiO_2$ путем размола в течение 5 ч. Для упрощения упоминания образцов авторами были приняты следующие кодовые сокращения: BFO – $BaFe_{12}O_{19}$; BZFT 1 – $BaFe_{11,6}Zn_{0,2}Ti_{0,2}O_{19}$; BZFT 2 – $BaFe_{11,2}Zn_{0,4}Ti_{0,4}O_{19}$; BZFT 3 – $BaFe_{10,8}Zn_{0,6}Ti_{0,6}O_{19}$; BZFT 4 – $BaFe_{10}ZnTiO_{19}$.

Все образцы, прошедшие процесс измельчения, затем высушиваются в печи в течение 6 ч при температуре 150 °C. После этого образцы очищаются от ненужных примесей и прессуются. Затем они измельчались и получались образцы порошков, которые подвергали кальцинированию при температуре 750 °C в течение 7 часов. Для получения образцов в виде плотных гранул, проводится процесс термообработки по методу твердотельной реакции. Спекание проводилось при температуре 1000 °C с периодом выдержки 4 ч. Процесс спекания завершается охлаждением образца до начальной температуры или комнатной температуры. После завершения процесса спекания образец вынимают из печи и помещают в агатовую чашку, где его измельчают до порошкообразного состояния. Для определения кристаллической структуры и параметров решетки материалов использовалась рентгеновская дифракция (XRD). Анализ рентгенограммы проводился по методу Ритвельда. Морфологию поверхности этих материалов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Результаты испытаний с использованием СЭМ показывают, что качественно все образцы имеют однородность формы поверхности и состава материала. На рисунке 10 видно, что частицы сформированы равномерно относительно друг друга при используемом размере увеличения 100 мкм.

При сравнении петель гистерезиса, изображенных на рисунке 11, видно, что наличие Zn-Ti влияет на магнитные свойства феррита бария. Чем больше концентрация Zn-Ti, тем ниже значения остаточной намагниченности (Mr), намагниченности насыщения (Ms) и поля коэрцитивной силы (Hc). Это указывает на то, что элемент Fe был успешно замещен Zn-Ti и спин магнитного момента Fe был нарушен так, что поле коэрцитивной силы уменьшилось.

Характеристика поглощения образца была измерена с помощью векторного анализатора цепей на частоте 7 – 15 ГГц. На рисунке 12 представлены спектры потерь на поглощение.

Образец BFO изображен на графике черным цветом. Наибольшая величина поглощения наблюдается на частоте 7,4 ГГц при 3 дБ, 10,4 ГГц при 3,1 дБ и 14,5 ГГц при 4,6 дБ. Красный график представляет собой полученные измерения над образцом BZFT1.

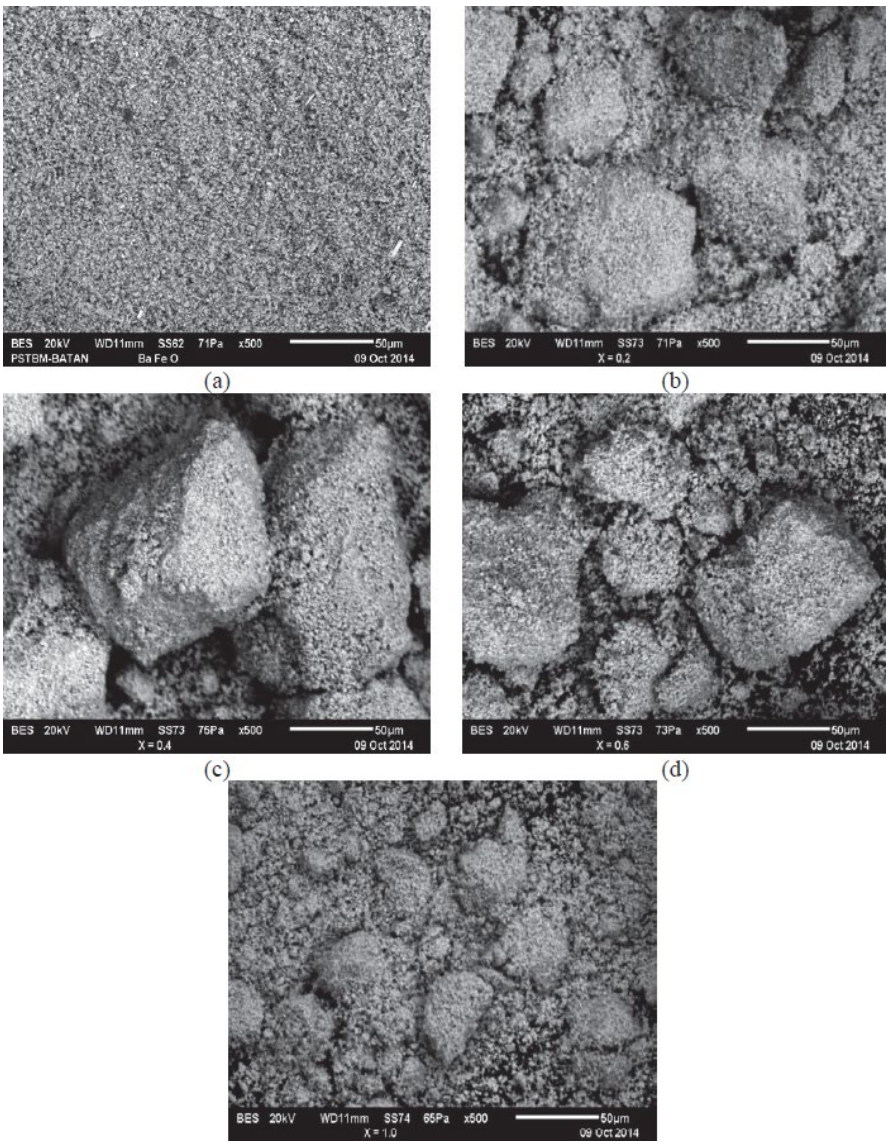



Рисунок 10 – Морфология поверхности феррита легированного Zn-Ti [10].

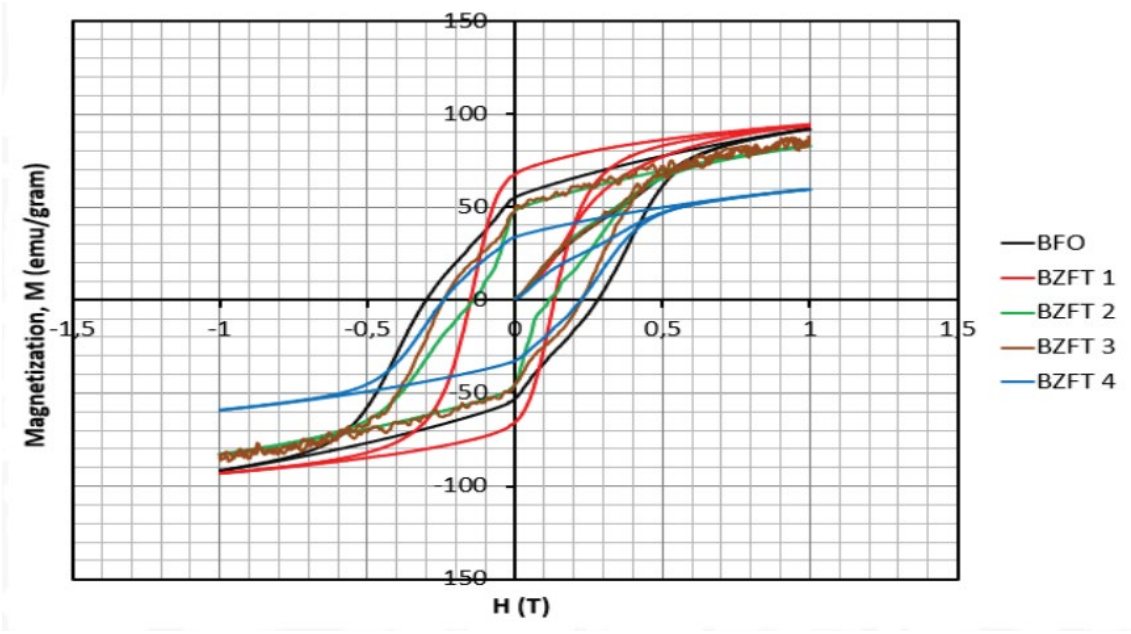



Рисунок 11 – Петли гистерезиса образцов [10].

Наибольшее поглощение во втором образце наблюдается в нескольких частотных точках между 8 ГГц и 14,5 ГГц с величиной 21 дБ – 36 дБ. Зеленый график иллюстрирует спектр поглощения образца BZFT2. Наибольшее поглощение находится в диапазоне 10 дБ - 27 дБ в нескольких частотных точках от 8 ГГц до 15 ГГц. Оранжевый график – BZFT3. Наибольшее поглощение в четвертом образце наблюдается в нескольких частотных точках между 8 ГГц и 14,5 ГГц со значениями поглощения между 10 дБ – 32 дБ. Синий график – это последний образец BZFT4. Область наибольшего поглощения СВЧ в этом образце находится в частотных точках между 8 ГГц и 14,5 ГГц со значениями поглощения от 6 дБ до 20 дБ.

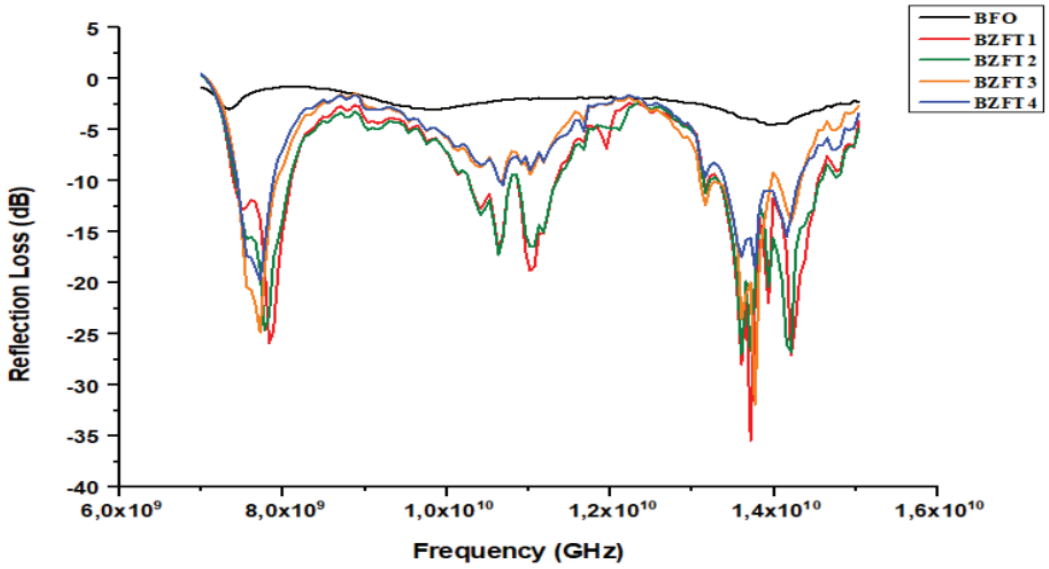



Рисунок 12 – Зависимость потерь на отражение от частоты [10]

В статье [11] описан процесс получения наполнителя композиционного материала (стронциевый гексагональный феррит М-типа, легированный ионами титана, кобальта и алюминия с добавлением мелкодисперсного карбида железа). Авторы распыляли его на измеряемый образец при помощи сжатого воздуха, в последствии был проведен ряд опытов, в ходе которых они получили частотную зависимость магнитной проницаемости, определили зависимость поглощения от толщины наносимого покрытия, также сняли частотную зависимость поглощения композита при различном содержании карбида железа. Сначала был нанесен композиционный материал ($SrTi_{0,2}Co_{0,2}Fe_{11,6}O_{19}$ + 10% мас. FeC) распылением при помощи сжатого воздуха на образец. Распыление проводилось послойно.

Частотная зависимость магнитной проницаемости полученного композиционного материала представлена на рисунке 13.

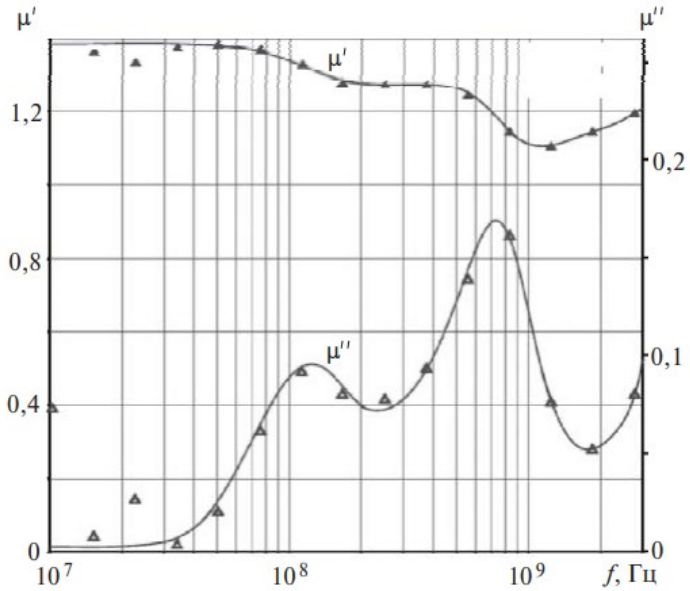



Рисунок 13 – Частотная зависимость магнитной проницаемости и потерь композиционного материала на основе феррита + 10% мас. FeC [11]

На спектрах мнимой и действительной части магнитной проницаемости наблюдаются две области дисперсии (150 МГц и 700 МГц). Эти области дисперсий вызваны резонансом доменных границ.

Далее проведен опыт, в ходе которого определена зависимость максимального поглощения электромагнитного излучения и частоты максимума поглощения от толщины перекрытия (рисунок 14). Каждые 2 – 4 слоя образец сушился в термостате при температуре 40 °С в течение 15 минут, таким образом слои полностью высыхали и целостность покрытия не нарушалась.

Композит перемешивался под действием ультразвука с периодическим добавлением воды [12]. Соотношение компонентов было выбрано таким образом, чтобы обеспечивать низкую вязкость, которая необходима для распыления композиционного материала, а также минимальное время высыхания, и составляет 67% мас. парафина, 33% мас. феррита, содержание FeC варьировалось от 1 до 10% мас. и 47% мас. воды от массы композита [11].

Сложность состоит в том, что в диапазоне частот 2 – 60 ГГц, длина волны ЭМИ намного больше толщины наносимого покрытия. Авторы [13, 14] показали,

что добавление мелкодисперсного карбида железа приводит к увеличению эффективности поглощения электромагнитных волн.

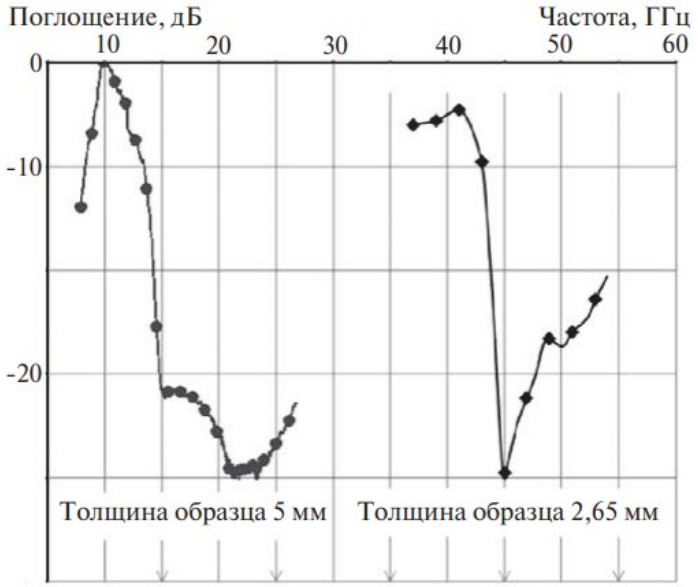



Рисунок 14 – Частотная зависимость поглощения ЭМИ от толщины покрытия [11]

Измерения, в ходе которых изменялось содержание FeC в композите, показали, что наибольшим поглощением обладает композит, содержащий 3% мас. карбида железа (рисунок 15). При такой концентрации на частоте 52 ГГц поглощение составило 21 дБ.

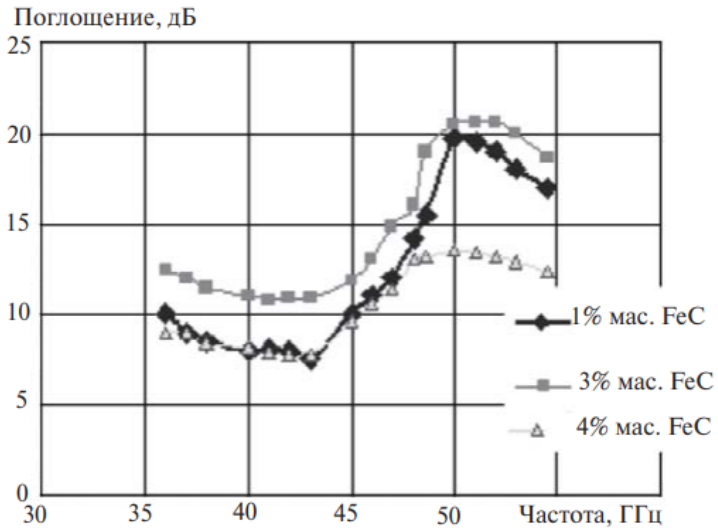



Рисунок 15 – Частотная зависимость поглощения композита $SrTi_{0,2}Co_{0,2}Fe_{11,6}O_{19}$ при различном содержании карбида железа [11]

## 1.2 Ферриты. Общие понятия

Ферриты представляют собой химические соединения, в общем случае имеющие формулу $MeFe_2O_4$, где Me – чаще всего двухвалентный ион металла (Cu, Zn, Mg, Ni, Fe, Co и Mn) [5].

Ферриты, благодаря сочетанию высоких магнитных свойств и низкой электропроводности, применяются в технике высоких частот. Их используют в качестве магнитных материалов в радиотехнике, электронике, автоматике, вычислительной технике (поглотители электромагнитных волн, антенны, сердечники, элементы памяти, постоянные магниты и т.д.) [5].

Большинство ферритов обладают высоким удельным электросопротивлением, низкими потерями на вихревые токи, высокой магнитной проницаемостью, относительно высокой температурой Кюри и высоким значением намагниченности насыщения [5].

Основополагающее свойство материалов на основе феррита – гистерезис. Петля гистерезиса феррита – это зависимость магнитной индукции внутри ферритового материала от напряженности внешнего магнитного поля. Выделяют два типа ферритовых материалов в зависимости от ширины петли гистерезиса – магнитотвердые и магнитомягкие. Магнитотвердые ферриты характеризуются широкой петлей гистерезиса и обладают большими значениями коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, они намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в сравнительно сильных магнитных полях. Магнитомягкие ферриты характеризуются узкой петлей гистерезиса, имеют малую коэрцитивную силу и высокую магнитную проницаемость, они обладают способностью намагничиваться до насыщения в слабых магнитных полях.

Магнитная проницаемость – другой немаловажный параметр ферритового материала. Связь магнитной проницаемости μ, напряженности магнитного поля H и магнитной индукции B выражается следующей формулой (3):

$$B = \mu_a H = \mu_0 \mu H, \tag{3}$$

где $\mu_a$ – абсолютная магнитная проницаемость, $\mu_0$ – магнитная проницаемость вакуума, μ – относительная магнитная проницаемость.

Данная формула (3) показывает, что при приложении внешнего магнитного поля *H* магнитная индукция внутри феррита *B* усиливается тем больше, чем больше относительная магнитная проницаемость μ.

Величина магнитной проницаемости ферритов может изменяться с температурой. В основном при росте температуры проницаемость увеличивается и при достижении локального максимума при определенной температуре (температура Кюри), проницаемость уменьшается до проницаемости вакуума. Температура, при которой феррит становится парамагнетиком, называется температурой Кюри.

### 1.3 Типы ферритов. Кристаллическая структура и свойства ферритов

Гексаферриты образуют отдельную группу ферромагнитных окислов, обладающих гексагональной кристаллической структурой. На рисунке 16 изображена диаграмма, на которой приведены химические составы веществ, имеющих гексагональную структуру [5].

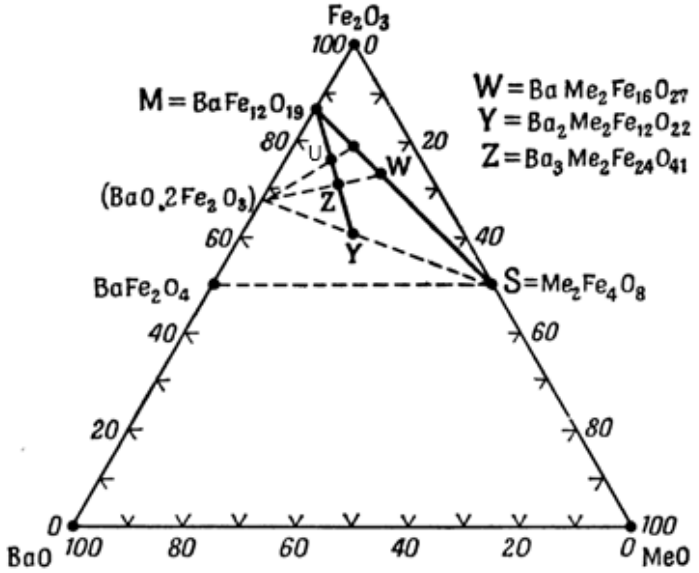



Рисунок 16 – Диаграмма составов ферромагнитных ферритов (Me – двухвалентный ион) [5]

В углах диаграммы расположены соединения BaO, MeO и $Fe_2O_3$. Такие соединения получаются методом обжига соответствующей смеси окислов при температуре выше 1000 °C. Точка M отвечает окислу, имеющему гексагональную

структуру и химический состав $BaFe_{12}O_{19} = BaO \cdot 6Fe_2O_3$. Соединение в точке Y так же имеет гексагональную структуру, но отличную от структуры M, химическая формула имеет вид $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22} = 2(BaO \cdot MeO \cdot 3Fe_2O_3)$. Точка Y на диаграмме отвечает гипотетическому соединению $BaO \cdot 2Fe_2O_3$. Соединения, отмеченные точками W, Z, X и U имеют химические формулы $BaMe_2Fe_{16}O_{27} = BaO \cdot 2MeO \cdot 8Fe_2O_3$, $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41} = 3BaO \cdot 2MeO \cdot 12Fe_2O_3$, $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46} = 2BaO \cdot 2MeO \cdot 14Fe_2O_3$ и $Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60} = 4BaO \cdot 2MeO \cdot 18Fe_2O_3$ соответственно [5].

Гексаферриты, содержащие барий и кобальт в качестве двухвалентных катионов, наиболее распространены. Также существуют гексаферриты, такие как M-, W-, Z- и Y-типа, содержащие другие катионы – магний, медь, никель, стронций, цинк и другие. Все гексаферриты являются ферримагнитными материалами, следовательно их магнитные свойства зависят от кристаллической структуры. Магнитное упорядочение соединений определяется энергией магнитокристаллической анизотропией, а именно ее энергией и знаком. Гексаферриты делятся на две основные группы: группа с легкой осью (одноосные гексаферриты) и легкой плоскостью (ферроксплaны) намагничивания.

### 1.4 Способы получения ферритов. Зависимость электромагнитных свойств ферритов от способа их получения

Самые распространенные методы синтеза гексаферритов: керамический метод, метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), метод золь-гель горения, химического осаждения и другие [15].

Керамический метод является наиболее распространенным и применяемым. Его используют для получения монолитных микроразмерных образцов. Соединения (оксиды различных металлов и оксид железа), которые должны образовывать гексаферрит при твердотельной реакции, тщательно перемешиваются до получения однородной смеси. Смесь измельчается во влажном состоянии с помощью шаровой вибрационной мельницы. Высушенный порошок, который предварительно спрессовывается, подвергается обжигу при температуре ~1000 °C для осуществления начальной химической реакции между компонентами. Далее порошок проходит повторную процедуру измельчения с целью получения химически однородного образца. Затем в полученный порошок добавляется

связующее вещество, полученная смесь перемешивается и формируется в пресс-формах или выдавливается в виде цилиндров. Полученные образцы обжигаются при температурах 1200 – 1400 °С. Значение температуры влияет на свойства гексаферрита после изготовления. Также немаловажную роль играет атмосфера газа в печи, так как она определяет степень окисления, которая в свою очередь влияет на магнитные свойства образца [16].

Еще один метод получения ферритов с гексагональной структурой – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), его принципиальной особенностью является распространение вдоль реакционной системы процессов разрушения старых и восстановления новых химических связей. Химическая реакция позволяет обмениваться электронами между атомами исходных веществ. Образование электродвижущей силы в ходе реакции включает в себя образование заряженных частиц на поверхности раздела отдельных гранул исходных компонентов и определяется состоянием реагирующей среды. Этапами данного процесса являются: подготовка исходных компонентов и их дозирование, механическая активация смеси порошков, СВС, ферритизация и измельчение в планетарной мельнице [16].

Золь-гель метод является одним из способов регулирования дисперсности частиц оксидных и гидроксидных систем и получения материалов с высокой степенью чистоты. Технология состоит из нескольких стадий. На первом этапе смешивают исходные соединения с образованием золя – коллоидного раствора, в котором в жидкой или газообразной дисперсионной среде распределены капельки жидкости, пузырьки газа или мелкие твердые частицы размером 1 – 100 нм. Затем золь подвергают процессу сушки, в результате которой создаются контакты между частицами, что приводит к образованию геля. Последний этап заключается в быстром нагревании до температуры от 600 до 1200 °С, в результате получается порошок гексаферрита [17].

Соосаждение – это захват посторонних веществ (примесей) осадком основного вещества (макрокомпонентом). При этом примеси не образуют собственной твердой фазы, а лишь соосаждаются за счет выделения на поверхности осадка основного вещества, или распределения по объему осадка в процессе его образования, или образования совместной кристаллической решетки с

макрокомпонентом, или образования химического соединения с ним. Осадок основного вещества называют носителем или коллектором. Коллекторы – это органические или неорганические вещества, которые должны полностью захватывать нужные вещества и не захватывать мешающие микрокомпоненты и компоненты основного вещества [18].

## 2 Методы исследования использованные в работе

Измерения *S*-параметров проводились с помощью векторного анализатора цепей МИКРАН Р4М-18 на коаксиальной измерительной ячейке стандарта 3,05×7 мм в диапазоне частот 0,01 – 18 ГГц (рисунок 17). Принцип действия анализатора основан на раздельном измерении параметров падающей, отраженной и прошедшей через исследуемый объект волны сигнала с применением направленных ответвителей. В состав прибора входят: синтезированный источник зондирующего сигнала и приёмники отражённых и прошедших через исследуемый объект сигналов. Управляется Р4М-18 с помощью персонального компьютера, на котором установлено необходимое программным обеспечением. Измерение *S*-параметров может осуществляться в диапазоне частот 10 МГц – 18 ГГц. Спектры комплексной проницаемости и диэлектрической проницаемости композиционных материалов, изготовленных из изотропных и текстурированных порошков синтезированных гексаферритов, рассчитывали по измеренным параметрам S соосной измерительной ячейки с образцом с использованием «инвариантного метода плоскости отсчета», предложенного в работе [19]. Преимущество этого метода состоит в том, что не требуется знать точное положение образца в измерительной ячейке относительно плоскостей фазовой калибровки, в отличие от известного метода Николсона–Росса–Вейра.

Рисунок 17 – Векторный анализатор цепей Р4М-18

Для проведения исследований фазового состава и структурных характеристик гексаферрита, рассматриваемого в данной работе, применялись сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) с энергодисперсионным анализатором химического состава TM-3000 (рисунок 18) и поликристаллический дифрактометр SHIMADZU XRD-6000 (рисунок 19).

При помощи СЭМ исследовали морфологию поверхности образцов. Для исследования морфологии поверхности образцы помещали на алюминиевую подложку, покрытую углеродной проводящей лентой.

Дифрактометр использовался при проведении рентгенофазового анализа образцов. Для качественного анализа степени текстуры исследуемых материалов была использована компьютерная база данных рентгеновской порошковой дифрактометрии PDF4+ Международного Центра Дифракционных Данных (ICDD, Денвер, США). Количественный анализ фазового состава проведен с помощью программного обеспечения Powder Cell 2.4.

Рисунок 18 – Сканирующий электронный микроскоп TM-3000

Рисунок 19 – Дифрактометр Shimadzu XRD-6000

Взвешивание исходных компонентов при изготовлении исследуемых образцов осуществлялось на аналитических весах SHIMADZU AY-220 (рисунок 20) с пределом взвешивания 220 гр., точностью измерений 0,1 мг, платформой для взвешивания диаметром 80 мм.

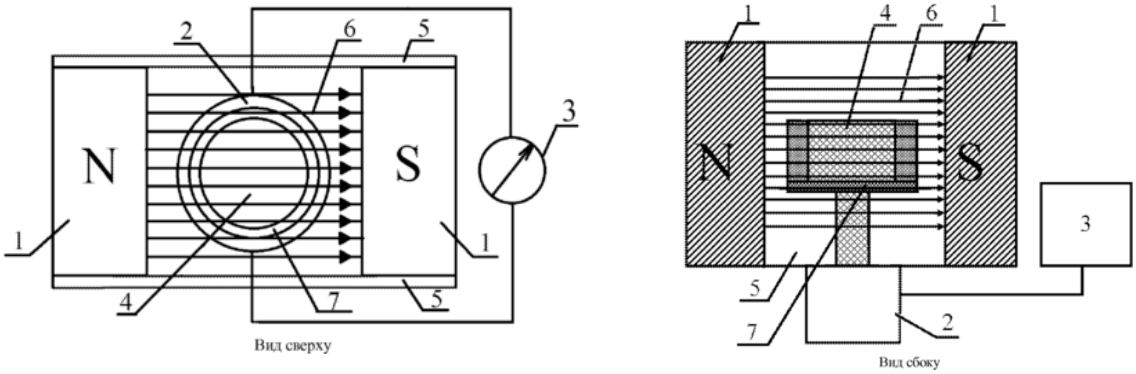
Рисунок 20 – Весы Shimadzu AY-220

Температурные зависимости начальной магнитной проницаемости ($\mu_0(T)$) синтезированных образцов измеряли на самодельном оборудовании [20]. Основным элементом установки является измерительный трансформатор в виде соленоида с двумя одинаковыми, встречно расположенными вторичными обмотками. Вторичные обмотки расположены соосно внутри первичной обмотки. Измерения проводились на частоте 5 кГц. Амплитуда переменного магнитного поля внутри первичной обмотки трансформатора составляла 1 Э. Сигнал остаточного дисбаланса вторичных обмоток компенсировался перед проведением измерений. Затем в одну из вторичных обмоток помещали образец исследуемого материала в виде параллелепипеда размерами примерно 2×2×5 мм$^3$, а измерительный трансформатор нагревали в муфельной печи до температуры выше температуры Кюри. Зависимости $\mu_0(T)$ измерялись при понижении температуры после извлечения трансформатора из муфельной печи. Сигнал дисбаланса, пропорциональный $\mu_0(T)$ образца, усиливался и регистрировался селективным нановольтметром UNIPAN 237. Температуру образца измеряли дифференциальной хромель-алюмелевой или медь-константановой термопарами, один из спаев которых находился при 0 °С, а второй спай термопары находился в контакте с исследуемым образцом. Регистрируемый сигнал со вторичной обмотки трансформатора и электродвижущая сила (ЭДС) термопары оцифровывались с помощью автоматизированного сбора данных (АЦП) и обрабатывались на ПК.

Значения удельной намагниченности насыщения и коэрцитивной силы изготовленных материалов определялись из исследования петель гистерезиса в импульсных магнитных полях при комнатной температуре. Измерения проводились на порошковых образцах, помещённых в цилиндрическую форму размерами 3×7 мм с использованием оборудования, описанного в [21].

Магнитное текстурование композитов на основе гексаферрита Z-типа проводили при помощи устройства для текстурирования магнитных диэлектриков постоянным магнитным полем, разработанного на кафедре радиоэлектроники радиофизического факультета Томского государственного университета [22]. Данное устройство позволяет осуществлять магнитное текстурование композиционных материалов в процессе их полимеризации в магнитных полях

величиной от 0,1 до 4 кЭ. На рисунке 21 изображена принципиальная схема устройства.




1 – постоянные магниты, 2 – электромотор, 3 – блок питания, 4 – форма, 5 – магнитопровод, 6 – силовые линии постоянного магнитного поля, 7 – ультразвуковая пластинка

Рисунок 21 – Принципиальная схема установки [22]

## 3 Материалы исследуемые в работе

# 4 Структурные и магнитные характеристики гексаферрита $Ba_3Co_{1,9}Ti_{0,4}Fe_{23,7}O_{41}$ и композиционных материалов на его основе

## 5 Безопасность труда

Согласно действующему законодательству Российской Федерации, для работников необходимо обеспечить определенные условия труда, которые будут соответствовать требованиям Трудового кодекса РФ в сфере сохранения жизни и здоровья, а также санитарно-эпидемиологическим правилам и нормам (СанПиН) [23].

Для того, чтобы соблюсти указанные в ТК РФ нормы, работодателю необходимо обеспечить безопасность работников при выполнении работ [23]. Также работодатель обязан обеспечить требованиям охраны труда, условия труда на каждом рабочем месте; режим труда и отдыха работников в соответствии с трудовым законодательством, и иными нормативными правовыми актами [23].

Написание дипломной работы осуществлялось в домашних условиях. Домашнее рабочее место располагается в комнате площадью 20 кв. м. В комнате одно окно, которое выходит на солнечную сторону, имеется потолочная и настольная лампа.

Рабочее место представляет собой стол, на котором располагаются монитор, клавиатура и компьютерная мышь, а также офисное кресло.

СанПиН 2.2.4.3359-16 «Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах» является основным нормативно-правовым документом, который устанавливает санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам неионизирующей природы на рабочих местах, их источникам, а также требования к методам измерения физических факторов на рабочих местах и мерам профилактики вредного воздействия физических факторов на здоровье работающих.

Во избежание возможности поражения или вредного воздействия одного или нескольких из указанных факторов, обязательным является исполнение всеми сотрудниками аудитории мер по охране труда: норм по электробезопасности [25]; норм пожарной безопасности [26]; норм естественного и искусственного освещения [27]; норм на микроклимат [28]; норм шума [29].

Опираясь на данный СанПиН, были проанализированы такие физические показатели как: микроклимат рабочего места, качественные и количественные

характеристики освещения, уровень шума и вибрации на рабочем месте, эргономичность рабочего места.

Климат внутренней среды различных помещений называется микроклиматом. Он определяется сочетанием нескольких параметров: тем, как влияет на организм человека температура воздуха и поверхностей, влажность воздуха и скорость его движения (подвижность).

Согласно СанПиН 2.2.4.3359-16, данная работа относится к категории Iа, потому что энергозатраты не превышают 139 Вт.

Для анализа микроклимата на рабочем месте необходимо знать оптимальные условия согласно СанПиН. В таблице 6 приведены оптимальные условия микроклимата и измеренные условия микроклимата рабочего места.

Таблица 6 – Оптимальные и измеренные условия микроклимата

| Период года | Категория работ по уровням энергозатрат | Температура воздуха, °С | Температура поверхностей, °С | Относительная влажность воздуха, % | Скорость движения воздуха, м/с |
|---|---|---|---|---|---|
| Оптимальные условия микроклимата | | | | | |
| Холодный | Iа | 22-24 | 21-25 | 60-40 | 0,1 |
| Измеренные условия микроклимата рабочего места | | | | | |
| Холодный | Iа | 24 | 21-26 | 55 | 0 |

Температура воздуха была измерена при помощи комнатного термометра, а поверхности измерялись при помощи бесконтактного пирометра. Влажность воздуха была измерена при помощи часов, в которых есть встроенный гигрометр. В результате измерений было определено, что измеренные показатели соответствуют необходимым условиям, прописанным выше в таблице 6.

Также вредным фактором является шум, который может неблагоприятно воздействовать на организм человека, а также плохо влияет на работу и отдых. Исходя из требований СН 2.2.4/2.1.8.562–96, уровень шума в помещении не должен превышать 65дБ [28]. Измерение шума проводилось при помощи мобильного приложения «Шумомер». Результат измерения представлен на рисунке (36).

Максимальное значение уровня шума составило 37 дБ, что соответствует нормативному значению. Данное значение на рабочем месте не является вредным фактором, влияющим на состояние здоровья. Источниками шума в данном случае являются: система охлаждения системного блока компьютера, устройства ввода (компьютерная мышь и клавиатура).

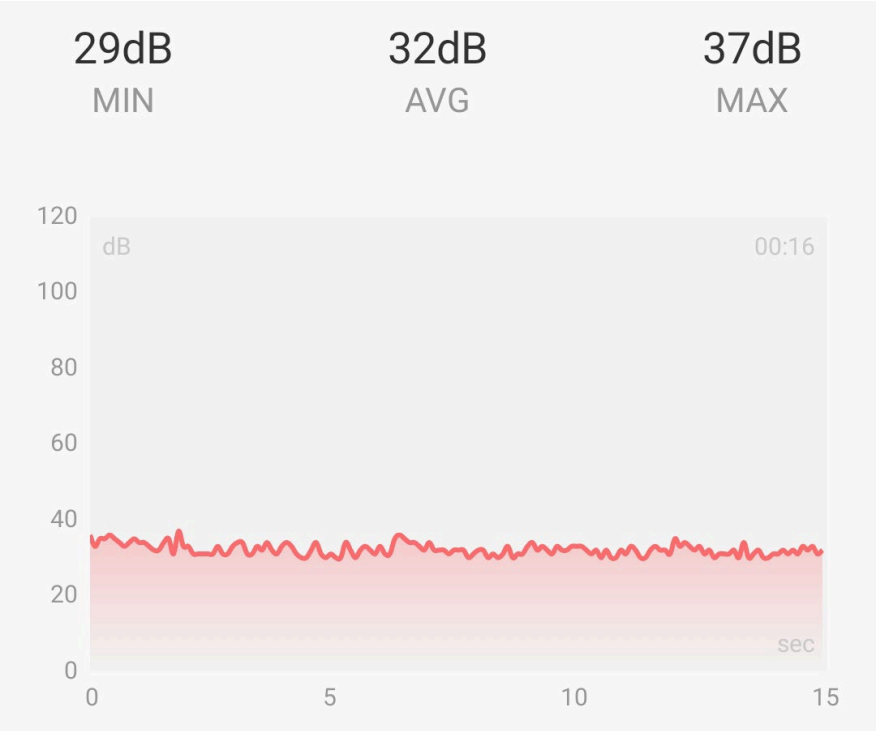



Рисунок 36 – Измерение уровня шума на рабочем месте

Немаловажным показателем безопасного рабочего места является уровень освещенности. Помещение, в котором работник проводит более 50% рабочего времени должно иметь совместное освещение – присутствие как естественного, так и искусственного освещения. Если освещение будет недостаточным, то оно может неблагоприятно воздействовать на зрение, психику и эмоциональное состояние человека. Чтобы избежать негативные последствия необходимо увеличить число ламп и качество освещения.

Согласно СП 52.13330.2016 значение освещенности рабочего места должно быть в интервале 300-500 лк [26].

Освещенность рабочего места была измерена при помощи мобильного приложения «Люксметр». Результат измерений представлен на рисунке 37. Значение

освещенности составило 450 лк, что соответствует норме, таким образом, данное значение не является вредным фактором.

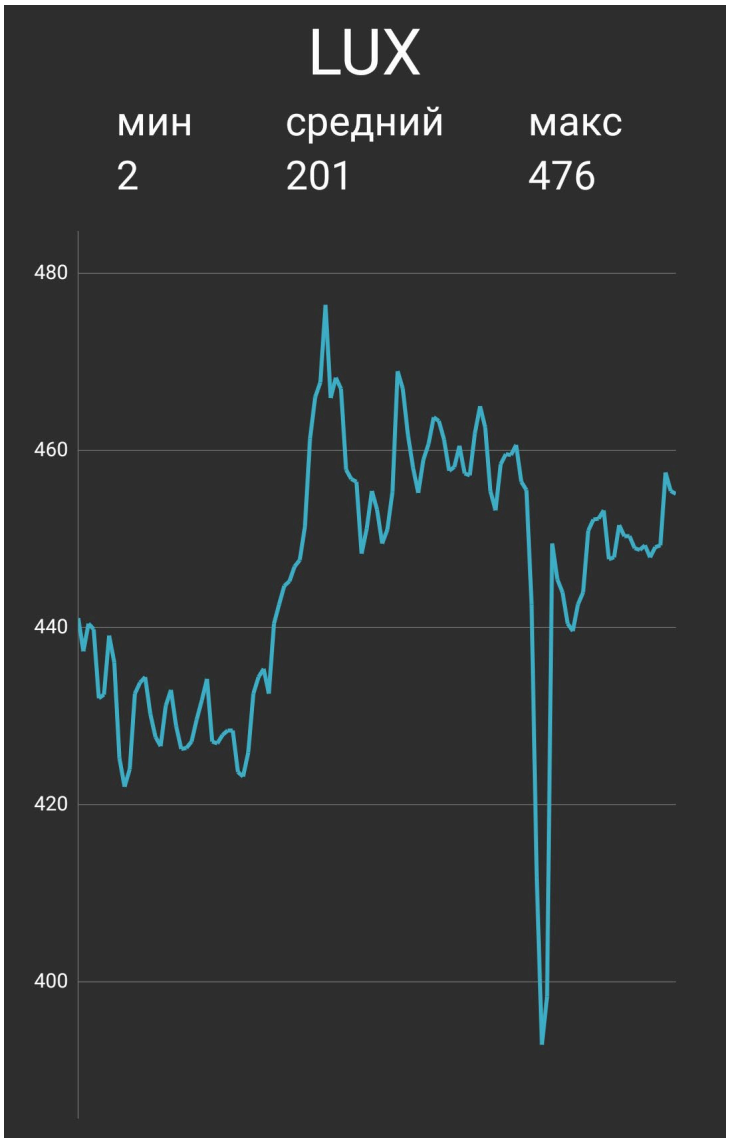



Рисунок 37 – Измерение уровня освещения

Рабочее место работника должно быть правильно организованным. Опираясь на СанПиН 2.2.3670-20 были выполнены замеры используемого рабочего места на соответствие требованиям [30]. Замерялись рабочий стол и рабочее кресло. В таблице 7 представлено сравнение нормативных значений рабочего стола и фактических значений используемого рабочего стола при выполнении дипломной работы. В результате проведенных измерений и сравнений показателей рабочего стола с нормативными показателями, можно сделать вывод, что стол соответствует

требованиям, утвержденным в санитарных правилах СП 2.2.3670-20 «Санитарно-эпидемиологические требования к условиям труда».

Таблица 7 – Сравнение показателей рабочего стола

| Параметр | Нормативный показатель | Фактический показатель |
|---|---|---|
| Высота поверхности стола от пола | 680-800 мм | 750 мм |
| Ширина поверхности стола | 800-1400 мм | 850 мм |
| Глубина поверхности стола | 800-1000 мм | 810 мм |
| Высота пространства для ног | Не менее 600 мм | 740 мм |
| Ширина пространства для ног | Не менее 500 мм | 830 мм |
| Глубина пространства для ног (на уровне колен) | Не менее 450 мм | 480 мм |
| Глубина пространства ног (на уровне вытянутых ног) | Не менее 650 мм | 810 мм |

Рабочее кресло также должно соответствовать заданным нормативным значениям СанПиН. Конструкция рабочего кресла должна обеспечивать поддержание рациональной рабочей позы при работе за персональным компьютером, позволять изменять позу с целью снижения статического напряжения мышц шейно-плечевой области и спины для предупреждения развития утомления. Рабочее кресло должно быть подъемно-поворотным, регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, при этом регулировка каждого параметра должна быть независимой, легко осуществляемой и иметь надежную фиксацию.

В таблице 8 представлено сравнение нормативных показателей и фактических измеряемых показателей рабочего кресла. В результате измерения и сравнения

показателей рабочего кресла, можно увидеть, что измеренные показатели соответствуют нормативным, которые заданы требованиями.

Таблица 8 – Сравнение показателей рабочего кресла

| Параметр | Нормативный показатель | Фактический показатель |
|---|---|---|
| Тип | подъемно-поворотный | подъемно-поворотный |
| Угол наклона вперед | до 15° | 15° |
| Угол наклона назад | до 5° | 5° |
| Угол наклона спинки в вертикальной плоскости | в пределах ± 30° | ± 30° |
| Регулировка по высоте сиденья | да | да |
| Высота сиденья стула | 400-550 мм | 480 мм |
| Ширина сиденья стула | не менее 400 мм | 530 мм |
| Глубина сиденья стула | не менее 400 мм | 570 мм |
| Высота спинки стула | не менее 300 мм | 830 мм |
| Ширина спинки стула | не менее 380 мм | 550 мм |
| Поверхность спинки, сиденья и др. элементов | полумягкая | полумягкая |
| Тип подлокотников | съемные/стационарные | стационарные |
| Длина подлокотников | не менее 250 мм | 280 мм |
| Ширина подлокотников | 50-70 мм | 70 мм |

Основные измерения экспериментальных образцов проводились на векторном анализаторе цепей Р4М-18, таким образом необходимо знать и соблюдать правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок.

К работе с измерителем Р4М-18 допускается подготовленный персонал, ознакомившийся с эксплуатационной документацией на измеритель, и имеющий навыки работы с измерительной и вычислительной техникой. При эксплуатации измерителя необходимо соблюдать требования: «Правила эксплуатации

электроустановок потребителей» и «Правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей».

Категорически запрещается:

а) производить соединение или разъединение кабеля и сетевого шнура при включенном питании измерителя;

б) нарушать защитные пломбы, производить самостоятельный ремонт [31].

Электробезопасность в помещении обеспечивается следующими мероприятиями:

а) проведение первичного и вторичного инструктажа;

б) защита от напряжения: все токоведущие части должны быть изолированы;

в) запрещается использовать поврежденные кабели и провода и другие электроприборы;

г) для защиты от поражения электрическим током необходимо наличие защитного заземления;

д) защита от токов короткого замыкания должна осуществляться быстродействующими устройствами защиты, автоматическими выключателями и предохранителями.

В случае поражения исследователя электрическим током, необходимо обесточить питающую сеть автоматическим выключателем, переместить пострадавшего в безопасное место, воспользоваться медицинской аптечкой для оказания первой медицинской помощи и вызвать скорую помощь.

В результате анализа и проведения измерения фактических показателей рабочего места можно сделать вывод, что рабочее место соответствует санитарно-гигиеническим правилам и нормам.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе выполнения работы изготовлены экспериментальные образцы композиционных материалов на основе гексагонального феррита $Ba_3Co_{1,9}Ti_{0,4}Fe_{23,7}O_{41}$, проведены измерения петли гистерезиса, исследована зависимость начальной магнитной проницаемости от температуры, определен фазовый состав гексаферрита, вычислены спектры магнитной и диэлектрической проницаемости композита на основе гексагонального феррита в диапазоне частот от 0,1 до 18 ГГц.

В результате работы:

проведен литературный обзор по магнитным с структурным свойствам гексаферритов и композитов на их основе;

получен порошок гексаферрита с различной фракцией частиц (менее 50 мкм, 100 – 125 мкм, 160 – 250 мкм);

изготовлены экспериментальные образцы композиционных материалов на основе гексаферрита $Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$ с различными размерами частиц;

измерены частотные зависимости коэффициентов отражения и прохождения;

вычислены значения и построены частотные зависимости комплексной магнитной проницаемости для оценки зависимости магнитной проницаемости от размера частиц гексаферрита $Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$.

Обработка магнитным полем композиционных материалов с аналогичным содержанием фазы гексаферрита Z-типа, при его изготовлении, позволила повысить значения МП и действительной части ДП. Таким образом не изменяя процент содержания наполнителя в образце, его геометрические размеры и фазовый состав наполнителя получилось достичь лучших качественных показателей, следовательно данный способ можно считать эффективным для разработки, поглощающих электромагнитное излучение, композитов на основе гексаферритов.

По части результатов, полученной в ходе выполнения работы, была опубликована статья, входящая в РИНЦ:

Косарев Г. И. Электромагнитный отклик композиционных материалов на основе микроразмерных частиц гексагонального феррита Z-типа // Девятнадцатая Всероссийская конференция студенческих научно-исследовательских инкубаторов. – 2022. – С. 49–52.

Часть результатов была представлена на Всероссийской конференции студенческих научно-исследовательских инкубаторов 2022 года и Всероссийском конкурсе студенческих и школьных проектов «Радиофизика, измерения, автоматизация» 2022 года.

Измерения электромагнитных характеристик проводились на оборудовании Центра коллективного пользования «Центр радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов» (директор В.И. Сусляев).

Благодарю доцента кафедры радиоэлектроники Журавлева В.А. за помощь при измерении S-параметров на векторном анализаторе цепей и младшего научного сотрудника научной лаборатории терагерцовых исследований Кареву К.В за помощь в проведение рентгенофазового анализа гексаферрита $Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Вагнер Д. В. Структура, магнитные характеристики и электромагнитный отклик гексагональных ферримагнетиков Y-типа и композиционных материалов на их основе / Д.В. Вагнер, О.А. Доценко, В.А. Журавлев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62. – № 4. – С. 21–28.

2 Ситидзе Ю. Ферриты / Ю. Ситидзе, Х. Сато. – М.: Изд-во «МИР», 1964. – 407 с.

3 Серебрянников С. В. Композиционные радиопоглощающие покрытия на основе ферримагнитных наполнителей / С. В. Серебрянников, А. П. Черкасов, С. С. Серебрянников, П. И. Коньшин // Известия РАН. Серия физическая. – 2018. – Т. 82. – № 8. – С. 1030–1033.

4 Investigation of structural, magnetic and dielectric properties of gallium substituted Z-type $Sr_3Co_{2-x}Ga_xFe_{24}O_{41}$ hexaferrites for microwave absorbers / P. N. Dhruv, S. S. Meena, R. C. Pullar [et al.]. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153470 // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 822. – URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153470 (дата обращения: 18.10.2022).

5 Смит Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн. – М.: Изд-во ИЛ, 1962. – 504 с.

6 Permeability spectra of planar M-type barium hexaferrites with high Snoer's product by two-step sintering / Q. Li, Y. Chen, C. Yu [et al.]. – DOI: 10.1111/jace.17161 // Journal of the American Ceramic Society. 2020. – Vol. 103, Is. 9. – P. 5076–5085. – URL: https://doi.org/10.1111/jace.17161 (дата обращения: 18.10.2022).

7 Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth / I.W. Chen, X.H. Wang. – DOI: 10.1038/35004548 // Nature. – 2000. – Vol. 404. – P. 168–171. – URL: https://www.nature.com/articles/35004548 (дата обращения: 01.11.2022).

8 Permeability spectra of Co2Z hexaferrite compacts produced via a modified aqueous co-precipitation technique / A. P. Daigle, M. Geiler, A. Geiler [et al.]. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2012.06.002 // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2012. – Vol. 324, Is. 22. – P. 3719–3722. – URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885312004799 (дата обращения: 28.06.2022).

9 Magnetic properties of Co/sub 2/Y-type hexaferrite particles oriented in a rotating field / M. Obol, C. Vittoria. – DOI: 10.1109/INTMAG.2003.1230658 // IEEE International

Magnetics Conference. – 2003. – URL: https://ieeexplore.ieee.org/document/1230658 (дата обращения: 01.11.2022).

10 Nainggolan A. N. The magnetic, absorption and structure properties of Zn-Ti substituted barium hexaferrite prepared by solid-state reaction / A. N. Nainggolan, W. Widanarto, W. A. Adi. – DOI: 10.1063/5.0001799 // AIP Conference Proceedings. – 2020. – URL: https://doi-org.ez.lib.tsu.ru/10.1063/5.0001799 (дата обращения: 28.06.2022).

11 Широкополосные композиционные радиопоглощающие покрытия на основе ультрадисперсных гексаферритовых наполнителей / С. В. Серебрянников, А. П. Черкасов, А. В. Долгов [и др.] // Электричество. – 2015. – №6. – С. 55–60.

12 Магнитная микроструктура в гексаферритах стронция с коррелированными неизоморфными замещениями / Ш. Ш. Башкиров, А. Б. Либерман, Л. Д. Зарипова // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39. – № 4. – С. 676.

13 Рез И. С. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике / И. С. Рез, Ю. М. Поплавко. – М.: Радио и связь, 1989. – 288 с.

14 Бутько Л. Н. Коэффициент поглощения электромагнитных волн в слоистой структуре «немагнитный проводник – феррит» / Л. Н. Бутько, В. Д. Бучельников, И. В. Бычков // Вестник Челябинского государственного университета. Физика. – 2010. – № 24. – С. 50–54.

15 Вагнер Д. В. Высокочастотные электромагнитные характеристики композиционных радиоматериалов на основе гексагональных ферритов: дис. канд. техн. наук / Д. В. Вагнер. –Томск, 2019. – 105 с.

16 Минин Р. В. Технология получения гексагональных оксидных ферримагнетиков с W-, M- и Z-структурами методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: автореф. дис. канд. техн. Наук / Р. В. Минин. – Томск, 2008. – 21 с.

17 Петрова Е. В. Физико-химические основы получения и структурно-чувствительные свойства наноразмерных оксидов *p*, *d*-металлов как прекурсоров композиционных материалов: дис. д-ра хим. наук / Е. В. Петрова. –Казань, 2018. – 344 с.

18 Аналитическая и физическая химия: учеб. пособие для студентов Сам. гос. техн. ун-та / сост.: В. В. Слепушкин, Б. М. Стифатов, Ю. В. Рублинецкая, Е. Ю. Мощенская. –Самара, 2017. – 356 с.

19 Wideband Reference-Plane Invariant Method for Measuring Electromagnetic Parameters of Materials / K. Chalapat, K. Sarvala, J. Li, G. S. Paraoanu // Journal Microwave Theory and Techniques, IEEE. – 2009. – Vol. 57, Is. 9. – P. 2257–2267.

20 Electrical and magnetic properties of $ZrO_2$-doped lithium-titanium-zinc ferrite ceramics / E. N. Lysenko, S. A. Nikolaeva, A. P. Surzhikov [et al.] // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – P. 20148–20154.

21 Kreslin V. Yu. Automatic complex for a study of the characteristics of hard magnetic materials / V. Yu. Kreslin, E. P. Naiden // Instruments and Experimental Techniques. – 2002. – Vol. 45. – № 1. – P. 55–57.

22 Пат. № 165067 Российская Федерация, МПК H01F 1/34 (2006.01), B22F 3/087 (2006.01). Устройство для текстурирования магнитных диэлектриков постоянным магнитным полем : № 2015156023/07 : заявл. 28.12.2015 : опубл. 10.10.2016 / Доценко О. А., Сусляев В. И., Журавлев В. А., Вагнер Д. В., Фролов К. О. ; заявитель НИ ТГУ. – 6 с. : ил.

23 $Ba(CoTi)_{1,22}Fe_{9,56}O_{19}$ ferrites prepared by sol–gel method and solid-state method techniques / D. Zhang, J. Li, H. Zhang [et al.] // Applied Physics A. – 2016. – Vol. 122, Is. 4. – URL: https://doi.org/10.1007/s00339-016-9845-9 (дата обращения: 11.12.2022).

24 Трудовой кодекс Российской Федерации: федер. закон от 30 дек. 2001 г. № 197-ФЗ: (ред. от 19 дек. 2022 г.) // КонсультантПлюс : справ. Правовая система. – Версия Проф. – М., 2022. – Режим доступа: локальная сеть Науч. б-ки Том. гос. ун-та.

25 Правила устройства электроустановок // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – [Б. м.], 2023. – URL: https://docs.cntd.ru/document/1200003114 (дата обращения: 11.01.2023)

26 ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования. – Взамен ГОСТ 12.1.004.–85 ; введ. 1992–07–01. – М. : Стандартинформ, 2006. – 64 с.

27 СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – [Б. м.], 2023. – URL: https://docs.cntd.ru/document/456054197 (дата обращения: 11.01.2023)

28 СанПиН 2.2.4.548–96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений // Электронный фонд правовых и нормативно-

технических документов. – [Б. м.], 2023. – URL: https://docs.cntd.ru/document/901704046 (дата обращения: 11.01.2023)

29 СН 2.2.4/2.1.8.562–96 Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – [Б. м.], 2023. – URL: https://docs.cntd.ru/document/901703278 (дата обращения: 11.01.2023)

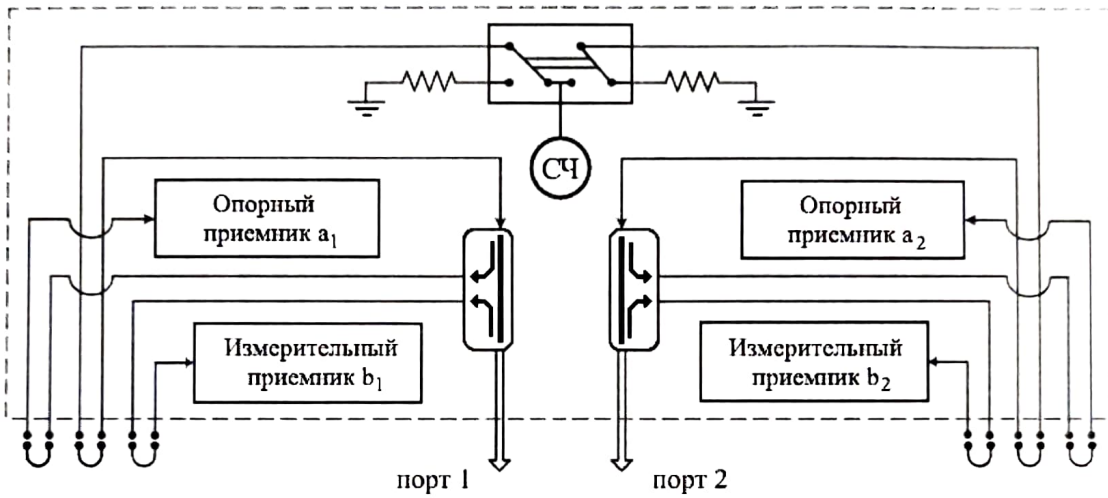
30 СанПиН 2.2.3670–20 Санитарно-эпидемиологические требования к условиям труда // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – [Б. м.], 2023. – URL: https://docs.cntd.ru/document/573230583 (дата обращения: 18.01.2023)

31 Анализаторы цепей векторные серии Р4М / Микран. – Томск, 2022. – URL: https://www.micran.ru/productions/IIS/kia/vna/r4m/ (дата обращения: 11.01.2023)

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

**(обязательное)**

**Конструкторская документация**




| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | ТУБК.414434.00131 | | |
| Изм | Лист | № докум. | Подп. | Дата | Измеритель Р4М-18 | Лит | Масса | Масштаб |
| Разраб. | | Косарев Г.И. | | | | | | |
| Пров. | | Вагнер Д.В. | | | | | | |
| Т.контр. | | | | | Схема структурная | Лист 1 | Листов 1 |
| | | | | | | | |
| Н.контр. | | Вагнер Д.В. | | | | | |
| Утв. | | Вагнер Д.В. | | | | | |

АНТИПЛАГИАТ
ОБНАРУЖЕНИЕ ЗАИМСТВОВАНИЙ

# Отчет о проверке на заимствования №1

**Автор:** Kosarev Grigory
**Проверяющий:** Kosarev Grigory

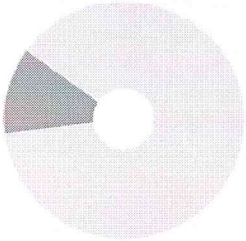
Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат» - http://users.antiplagiat.ru

## ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 31
Начало загрузки: 20.01.2023 14:12:25
Длительность загрузки: 00:00:02
Имя исходного файла:
ВКР_Косарев_ред_20.01.pdf
Название документа:
ВКР_Косарев_ред_20.01
Размер текста: 73 кБ
Символов в тексте: 74404
Слов в тексте: 8682
Число предложений: 671

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Начало проверки: 20.01.2023 11:12:28
Длительность проверки: 00:00:05
Комментарии: не указано
Модули поиска: Интернет Free



| СОВПАДЕНИЯ | САМОЦИТИРОВАНИЯ | ЦИТИРОВАНИЯ | ОРИГИНАЛЬНОСТЬ |
|---|---|---|---|
| 12,35% | 0% | 0% | 87,65% |

Совпадения — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Самоцитирования — доля фрагментов текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника, автором или соавтором которого является автор проверяемого документа, по отношению к общему объему документа.
Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.
Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.
Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.
Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.
Совпадения, самоцитирования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.
Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

| № | Доля в отчете | Доля в тексте | Источник | Актуален на | Модуль поиска | Блоков в отчете | Блоков в тексте | Комментарии |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [01] | 10,68% | 10,68% | Высокочастотные электромагнитные характеристики композиционных радиоматериалов на основе гексагональных ферритов https://postgraduate.tusur.ru | 11 Июл 2020 | Интернет Free | 111 | 111 | |
| [02] | 1,41% | 1,41% | Противопожарная защита. http://shpora.net | 21 Янв 2017 | Интернет Free | 12 | 12 | |
| [03] | 0,26% | 1,1% | Федерация профсоюзов республики башкортостан пособие по охране труда - Документ http://textarchive.ru | 06 Апр 2017 | Интернет Free | 5 | 11 | |

Еще источников: 6
Еще совпадений: 0%

Вагнер

Д.В. Вагнер