

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

Факультет радиотехники и электроники

Кафедра микро- и наноэлектроники

К защите допустить:

Заведующий кафедрой МНЭ

_____ Е. В. Борисенко

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
к дипломному проекту
на тему

ЗАРЯДОВЫЕ СВОЙСТВА АНОДНЫХ ОКСИДОВ ТАНТАЛА

БГУИР ДП 1-41 01 04 002 ПЗ

Студент

П. Г. Асинский

Руководитель

О. В. Купреева

Консультанты:

от кафедры МНЭ

В. В. Шульгов

по экономической части

Т. Л. Слюсарь

Нормоконтролер

И. В. Косяк

Рецензент

Минск 2018

РЕФЕРАТ

ЗАРЯДОВЫЕ СВОЙСТВА АНОДНЫХ ОКСИДОВ ТАНТАЛА :
дипломный проект / П. Г. Асинский – Минск : БГУИР, 2018, – п.з. – 67 с.,
чертежей (плакатов) – 6 л. формата А1.

Целью данного дипломного проекта является исследование влияния режимов электрохимического анодного оксидирования тантала и величины рН электролитов на зарядовые свойства образующихся оксидных пленок с целью применения последних в качестве электретенных покрытий на медицинских имплантатах, используемых в стоматологии и ортопедии.

В результате проведения экспериментов были получены плотные анодные пленки пентаоксида тантала. Проведенные исследования показали, что в зависимости от режима формовки значение потенциала образовавшихся оксидных пленок может варьироваться в широких пределах, а в зависимости от используемого электролита потенциал может быть как положительным, так и отрицательным. К тому же было установлено, что данный потенциал медленно релаксирует со временем и не зависит от того, в каком электролите был сформирован оксид.

Кроме того, проведенные исследования показали, что на поверхности тантала при помощи электрохимического анодирования могут быть сформированы оксидные пленки с разными цветовыми оттенками, что перспективно для придания необходимого цвета имплантатам, используемым в хирургической стоматологии и челюстно-лицевой хирургии.

Исследования по данной работе продолжатся и дальше с целью адекватного объяснения причины появления заряда в пленках анодного оксида тантала, более точного его измерения и того, как он ведет себя со временем.

Тем не менее, уже сейчас можно сказать, что полученные данные позволят управлять зарядовыми свойствами анодного оксида тантала.

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

Факультет	РЭ	Кафедра	МНЭ
Специальность	1-41 01 04	Специализация	

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

« _____ » _____ 2018 г.

ЗАДАНИЕ
по дипломному проекту (работе) студента

Асинского Павла Григорьевича

(фамилия, имя, отчество)

1 Тема проекта (работы): Зарядовые свойства анодных оксидов тантала

утверждена приказом по университету от « 05 » 03 2018 г. № 404-с

2 Срок сдачи студентом законченной работы 06.06.2018

3 Исходные данные к проекту: Танталовая фольга марки ТВЧ толщиной 50 мкм,
1 % водный раствор лимонной кислоты $C_6H_8O_7$, 0,9 % водный раствор натрия хлорида
NaCl, 1 % водный раствор гидроксида калия KOH, электрохимическая ячейка, температура
электролита 21 ± 1 °C, диапазон напряжений формовки от 30 до 120 В.

Назначение разработки: Управление зарядовыми свойствами тонких пленок Ta_2O_5 ,
полученных методом электрохимического анодного оксидирования.

4 Содержание пояснительной записки (перечень подлежащих разработке вопросов):

Введение

1 Состояние исследований по методам получения и свойствам пентаоксида тантала.

2 Методы и материалы исследования.

3 Исследование зарядовых свойств анодного оксида тантала.

4 Перспективы использования анодного оксида тантала.

5 Техничко-экономическое обоснование целесообразности исследования зарядовых
свойств анодных оксидов тантала.

Заключение

5 Перечень графических материалов (с точным указанием обязательных чертежей):

Пентаоксид тантала и его свойства (ПЛ) – формат А1, лист 1.

Методика формирования анодного оксида тантала и метод определения его зарядовых характеристик (ПЛ) – формат А1, лист 1.

Результаты эксперимента в растворе лимонной кислоты (ПЛ) – формат А1, лист 1.

Результаты эксперимента в растворе гидроксида калия (ПЛ) – формат А1, лист 1.

Зарядовые свойства анодных пленок оксида тантала (ПЛ) – формат А1, лист 1.

Применение электретных пленок анодного оксида тантала в биомедицине (ПЛ) – формат А1, лист 1.

6 Содержание задания по технико-экономическому обоснованию:

Технико-экономическое обоснование целесообразности исследования зарядовых свойств анодных оксидов тантала.

Задание выдал _____ Т. Л. Слюсарь

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Наименование этапов дипломного проекта	Объем этапа, %	Срок выполнения этапа	Примечание
Сбор и изучение материалов по свойствам, методам получения и областям применения пентаоксида тантала	20	23.03 – 05.04	ПЛ1
Разработка методики формирования плотных оксидов тантала, а также методов определения характеристик сформированных оксидов	20	06.04 – 19.04	ПЛ2
Исследование зарядовых свойств непористых анодных пленок Ta_2O_5	20	20.04 – 08.05	
Анализ полученных данных. Формулирование рекомендаций для использования исследуемого анодного оксида тантала	20	10.05 – 23.05	ПЛ3–ПЛ6
Расчет экономической эффективности, проводимой научно-исследовательской работы	10	24.05 – 30.05	
Оформление графического материала и пояснительной записки	10	31.05 – 06.06	

Дата выдачи задания _____ Руководитель _____ О. В. Купреева

Задание принял к исполнению _____ П. Г. Асинский

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Состояние исследований по методам получения и свойствам пентаоксида тантала	8
1.1 Свойства оксида тантала.....	8
1.2 Методы получения оксида тантала	12
1.3 Поверхностный заряд оксида тантала.....	17
1.4 Применение оксида тантала	28
2 Методы и материалы исследования	31
2.1 Экспериментальная установка, используемые материалы и методика формирования плотных оксидов тантала	31
2.2 Методы определения характеристик сформированных оксидов.....	33
3 Исследование зарядовых свойств анодного оксида тантала	36
4 Перспективы применения анодного оксида тантала	41
5 Технико-экономическое обоснование целесообразности исследования зарядовых свойств анодных оксидов тантала	44
5.1 Характеристика научно-исследовательской работы	44
5.2 Составление плана на проведение научно-исследовательской работы	44
5.3 Сетевое планирование научно-исследовательской работы	47
5.4 Расчет затрат на научно-исследовательскую работу	50
5.5 Расчет уровня (качества) научно-технического результата	54
Заключение	57
Список использованных источников	59
Приложение А (информационное) Результат проверки дипломного проекта на оригинальность	66

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы, благодаря интенсивным экспериментальным и теоретическим исследованиям, в технологии синтеза оксидных пленок достигнут значительный прогресс. Поэтому колоссально вырос интерес к их исследованию с целью поиска перспективных материалов для микро- и наноэлектроники, устройств медицинского назначения и т. д. Одним из таких материалов является *оксид тантала Ta_2O_5* .

Пленки оксида тантала обладают высоким показателем преломления и слабым поглощением в видимом диапазоне электромагнитного излучения, поэтому используются в интерференционных фильтрах, как антиотражающее покрытие для солнечных батарей и в оптических волноводах [1]. Кроме того, оксид тантала является материалом с высокой диэлектрической проницаемостью и хорошими изоляционными свойствами, что перспективно для применения в качестве диэлектрика в приборах микроэлектроники. А благодаря высокой химической инертности и биоинертности, биосовместимости и возможности создания *электретного заряда* – в *биомедицине*.

Перспективным является применение электретных пленок оксида тантала, например, на медицинских имплантатах в ортопедии и стоматологии [2]. Они могут оказывать стимулирующее действие на рост и развитие остеогенных стромальных клеток. Кроме того, они позволяют изолировать дентальный имплантат от тканей организма. Как результат, имплантаты, покрытые электретными пленками, создают электрическое поле близкого действия, которое может стимулировать процессы восстановления костной ткани, снижать степень риска образования тромбов и стеноза (стойкого сужения просвета любой полой анатомической структуры организма) в месте их введения, приводить к значительному сокращению времени реабилитации после переломов и позволять быстрее и эффективно осуществлять процесс лечения артрозов суставов. В свою очередь, применение имплантатов с электретными свойствами в стоматологии может сократить время остеоинтеграции и значительно уменьшить возникновение неприживаемости.

Для создания указанных биосовместимых электретных покрытий на медицинских дентальных, внутрикостных, чрескостных и других имплантатах применяются *методы магнетронного распыления*, однако возможно применение и *электрохимических методов*, предусматривающих формирование поверхностных оксидных слоев тантала в специальных

электролитах. Последние методы простые, дешевые и позволяют формировать пленку оксида на имплантатах сложной формы [3-7].

Целью данного дипломного проекта является исследование влияния режимов электрохимического анодного оксидирования тантала и величины рН электролитов на зарядовые свойства образующихся оксидных пленок с целью применения последних в качестве электретенных покрытий на медицинских имплантатах, используемых в стоматологии и ортопедии.

Дипломный проект выполнен самостоятельно, проверен в системе «Антиплагиат». Процент оригинальности составляет 73 %. Цитирования обозначены ссылками на публикации, указанные в «Списке использованных источников». Скриншот приведен в приложении А.

1 СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО МЕТОДАМ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВАМ ПЕНТАОКСИДА ТАНТАЛА

Увеличивающееся в течение последних лет количество научных публикаций, посвященных пленкам Ta_2O_5 , свидетельствует о возросшем интересе к этому материалу. Это во многом объясняется его уникальными свойствами и возможностью практического применения в различных областях науки и техники, а также медицины.

1.1 Свойства оксида тантала

Одним из ключевых факторов, влияющих на свойства пленок оксида тантала, является их кристаллическое состояние и условия фазового перехода в различных технологических циклах и при внешних воздействиях [8].

Кристаллическая структура пентаоксида тантала была предметом множественных споров. Исследования проводились методом порошковой рентгеновской дифракции, что и обеспечивало ограниченность структурных данных. Объемный оксид неупорядочен, является либо аморфным, либо поликристаллическим; монокристаллический оксид тантала получить трудно [9].

Известно, что существует как минимум 2 полиморфа. Низкотемпературная форма, известная как L- или β - Ta_2O_5 (стабильная при нормальных условиях) и высокотемпературная форма, известная как H- или α - Ta_2O_5 . Переход между этими двумя формами медленный и обратимый, имеющей место в диапазоне температур от 1000 до 1360 °C, со смесью структур, существующих при промежуточных температурах. Структуры обоих полиморфов состоят из цепей, построенных из октаэдрических TaO_6 - и пятиугольных бипирамидных TaO_7 -полиэдров, разделяющих противоположные вершины, которые в дальнейшем соединяются путем разделения границ [10, 11]. Общая кристаллическая система является орторомбической в обоих случаях (рисунок 1.1).

В некоторых источниках сообщается о том, что α - Ta_2O_5 имеет не орторомбическую, а тетрагональную сингонию [12].

Сообщается и о том, что пентаоксид тантала может существовать в гексагональной, известной также, как δ - Ta_2O_5 , и триклинной формах (метастабильных, образующихся при закалке). Также сообщается о форме высокого давления (Z- Ta_2O_5), в которой атомы Ta принимают 7-координатную геометрию, чтобы образовать моноклинную структуру [13].

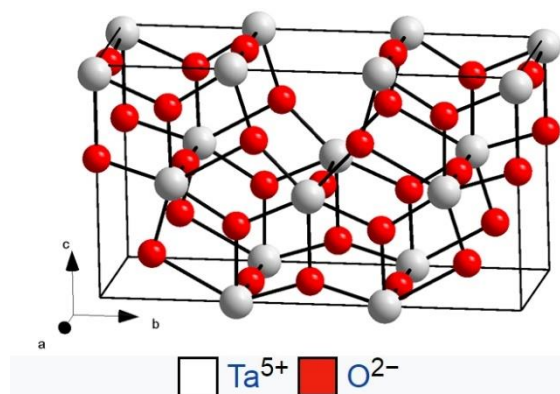


Рисунок 1.1 – Орторомбическая кристаллическая структура α - и β -Ta₂O₅

Параметры кристаллических модификаций представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные характеристики кристаллических модификаций пентаоксида тантала

Параметр		α -Ta ₂ O ₅		β -Ta ₂ O ₅	δ -Ta ₂ O ₅	—
1		2		3	4	5
Сингония		Тетрагональная	Орторомбическая	Орторомбическая	Гексагональная	Триклинная
Параметры элементарной решетки, Å	a	3,81	6,198	6,198	3,874	3,801
	b	—	40,29	40,29	—	3,785
	c	36,09	3,888	3,888	3,62	35,74
Параметры элементарной решетки, °	α	—	—	—	—	90,91
	β	—	—	—	—	90,19
	γ	—	—	—	—	90
Количество единиц в ячейке		—	11	11	—	—
Пространственная группа		I 41/amd		—	—	—
Плотность, г/см ³		8,37		8,18	—	—
Температура плавления, °C		1872, 1887		1787	—	—

Стоит отметить, что существуют способы управления фазовым составом осажденных различными способами пленок Ta₂O₅, среди которых можно выделить термический отжиг (например, 400–720 °C [14], 700–900 °C [15], 900 °C [16], 800–900 °C [17]), легирование чистой пленки Ta₂O₅ и ее последующий отжиг (например, аморфная фаза чистой пленки Ta₂O₅ при

отжиге до 700 °С и поликристаллическая структура при легировании 5 % SnO₂ во всем диапазоне температур от комнатной до 700 °С [18], аморфная фаза чистой пленки Ta₂O₅ при отжиге до 700 °С и достижение кристаллической фазы при 900 °С, а при введении от 1 % до 5 % ZnO достижение кристаллической фазы при 700 °С [18]).

В настоящее время существует множество публикаций, рассматривающих электрические (диэлектрическая проницаемость, плотность тока утечки), электретные (релаксация электретного заряда), оптические (показатель преломления, коэффициент пропускания, отражения и поглощения), химические (травление, коррозионная стойкость) свойства пленок Ta₂O₅, зависящие от метода их получения.

Как и многие оксиды металлов, Ta₂O₅ является диэлектриком (изолятором), и его ширина запрещенной зоны по разным данным составляет от 1,0 до 5,3 эВ в зависимости от кристаллической структуры (рисунок 1.2) [19-21]. Исследования показывают, чем выше степень аморфности оксида, тем больше его наблюдаемая ширина запрещенной зоны (рисунок 1.3). Эти наблюдаемые значения значительно выше, чем предсказанные вычислительной химией, т. е. 2,3–3,8 эВ [22-24].

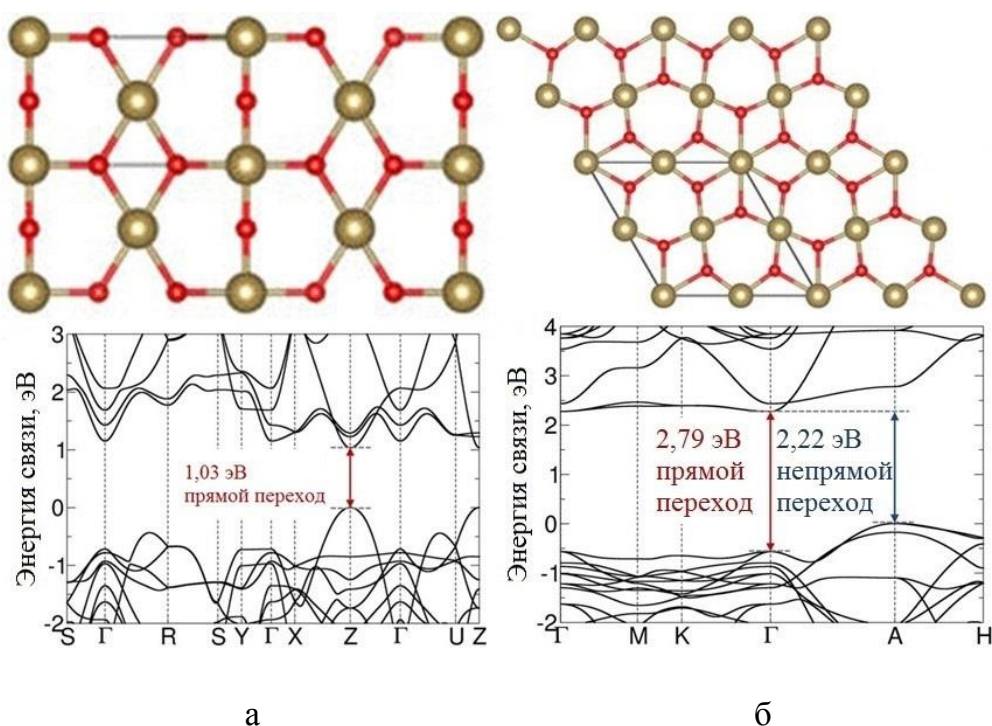


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура и зонная диаграмма β -Ta₂O₅ (а) и δ -Ta₂O₅ (б) [25]

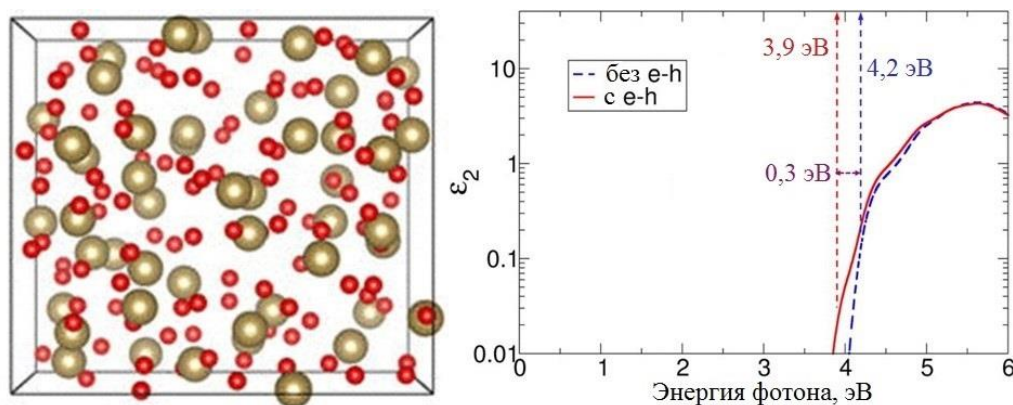


Рисунок 1.3 – Структура аморфного оксида тантала и мнимая часть его диэлектрической проницаемости ϵ_2 [25]

Известно, что пленки Ta_2O_5 называются «high-k» диэлектриками за счет высоких значений диэлектрической проницаемости ϵ . Диэлектрическая проницаемость аморфного оксида приблизительно равна 25 [26], для кристаллического в некоторых источниках сообщается о значениях более 50 [27]. Кроме того, кристаллические фазы оксида тантала показывают анизотропный характер. В зависимости от ориентации кристалла, диэлектрическая проницаемость может изменяться в довольно широком диапазоне.

Управляя кристаллической структурой, кристаллографической ориентацией, температурой отжига, толщиной получаемого оксида тантала, а также материалом подложки и ее температурой, можно достичь любого значения диэлектрической проницаемости в диапазоне от 20 до 60 [28, 29].

Помимо высоких значений ϵ , пленки Ta_2O_5 имеют низкие токи утечки ($j \sim 10^{-6} - 10^{-9} \text{ А/см}^2$) [30], обладают низкими диэлектрическими потерями, высокой электрической прочностью и термической стабильностью.

Также установлено [31], что пленки кристаллического оксида тантала обладают пьезоэлектрическими свойствами.

Ввиду того, что Ta_2O_5 является диэлектриком, возможно создание в нем медленно релаксирующего (практически не изменяющегося со временем) электростатического заряда [2].

Пленки оксида тантала прозрачные, светло-зеленого цвета. Коэффициент пропускания равен 75–85 % [32]. Помимо этого, Ta_2O_5 обладает весьма высоким коэффициентом преломления ($n \approx 2,2$ на длине волны $\lambda = 633 \text{ нм}$) [32].

Управляя шероховатостью пленки, количеством дефектов, а также плотностью посредством отжига, можно управлять вышеописанными оптическими параметрами.

Оксид тантала обладает высокой коррозионной устойчивостью к действию многих агрессивных химических веществ (например, плавиковой HF и соляной HCl кислот, гидроксида натрия NaOH). Однако он все-таки может быть растворен. Скорость растворения контролируется пористостью, стехиометрией и структурой пленки, а также температурой растворения, наличием примесей и толщиной пленки [12].

Ta_2O_5 обладает биосовместимостью и биоинертностью к тканям человеческого организма [2]. Также стоит отметить, что кристаллический оксид тантала обладает более выраженными биоактивными свойствами, нежели аморфный.

Что касается токсичности, то ввиду малой растворимости она невелика, и, следовательно, введенный в живой организм оксид тантала выводится почти полностью. Предельно допустимая концентрация (ПДК) оксида тантала для человека равна 10 мг/м^3 [33]. Для животных (в частности, для белых крыс) предельной дозой оксида тантала является 8 г/кг [33].

1.2 Методы получения оксида тантала

В течение последних десятилетий было предложено и оценено большое количество методов получения тонких пленок оксида тантала [34]:

- химическое осаждение из газовой фазы;
- электронно-лучевое испарение;
- золь-гель метод;
- атомно-слоевое осаждение;
- электрохимическое анодное оксидирование;
- плазменно-электролитическое оксидирование;
- экстракционно-пиролитический метод;
- реактивное магнетронное распыление.

Каждый метод имеет определенные преимущества и недостатки, связанные с механизмами получения и свойствами получаемых пленок.

1.2.1 Сущность химического осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD) заключается в том, что компоненты получаемой пленки (прекурсоры) транспортируются в виде паров в реактор, где на подложке происходит их химическое разложение и образование пленки требуемого состава. Метод простой, дешевый, но токсичный и высокотемпературный.

Получаемые пленки оксида тантала химическим разложением $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ обладают хорошей однородностью, равномерностью и имеют стехиометрический состав, но, как недостаток, имеют большие токи утечки [35].

1.2.2 Сущность электронно-лучевого испарения (electron beam evaporation, EBE) заключается в испарении тугоплавкого материала мощным электронным пучком и конденсации возникших при этом паров на поверхности холодной подложки. Метод простой, чистый, воспроизводимый, но высокотемпературный и трудный в обеспечении равномерности толщины и стехиометрии пленок на изделиях сложной формы.

С помощью EBE возможно получать пленки оксида тантала толщиной от 1 до 400 нм [36]. Скорость осаждения при этом может составлять 0,2–0,4 нм/с.

1.2.3 Золь-гель процесс включает стадии получения золя и последующий перевод его в гель с дальнейшим превращением в твердое тонкопористое тело (ксерогель) с конденсационно-кристаллизационной структурой. Данный метод очень простой и недорогой, для реализации которого не нужны сложные специализированные установки.

Получение пленок оксида тантала по золь-гель технологии из растворов гидролизующихся солей позволяет значительно снизить температуру синтеза, дает возможность плавно управлять свойствами получаемых пленок [37].

Получаемые пленки оксида тантала из, например, пентахлорида тантала TaCl_5 обладают высокой степенью беспористости и равномерности по толщине [38].

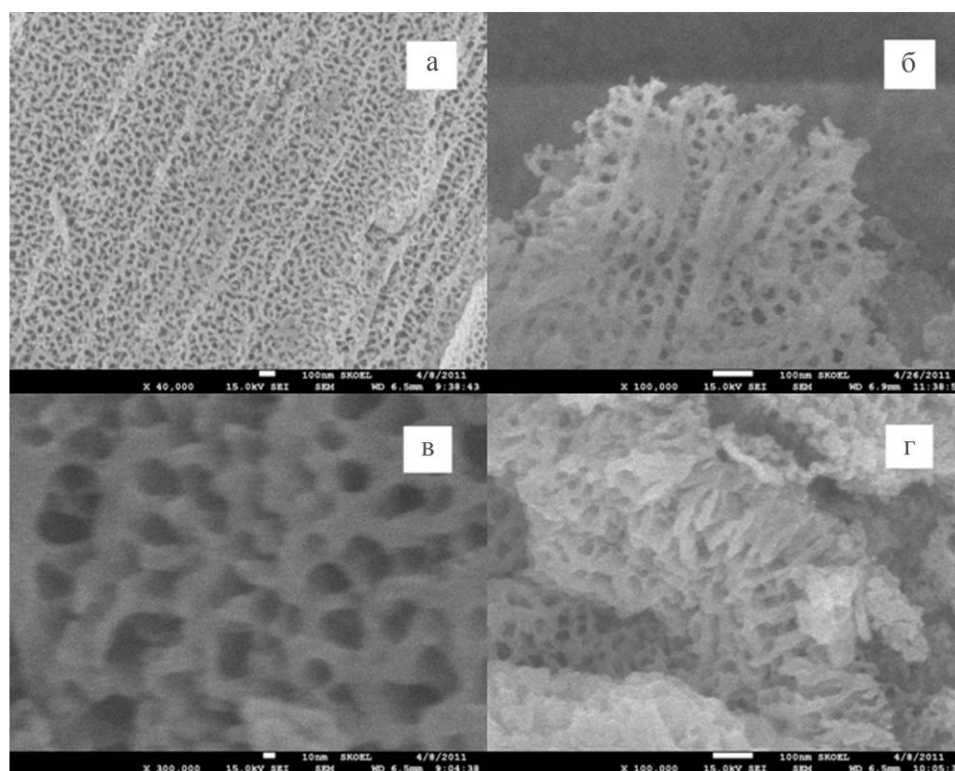
1.2.4 Атомно-слоевое осаждение (atomic layer deposition, ALD) подобно CVD: пленки образуются с помощью ввода в вакуумную камеру прекурсоров, которые вступают в реакцию с поверхностью подложки. Отличие заключается в том, что толщина и состав пленок контролируются с атомарной точностью. Это же является и недостатком данного метода, т. к. ведет к его невысокой производительности.

Получение покрытий из оксида тантала производят путем уже дискретной подачи $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ в реакционную камеру при температурах от 100 до 900 °C [39].

1.2.5 *Электрохимическое анодное оксидирование* представляет собой процесс получения оксидных пленок на поверхности металлов и полупроводников при их анодной поляризации (размещении на аноде) в кислородсодержащей жидкой среде с ионной проводимостью (электролите).

Достоинствами данного метода являются простота его реализации, экономичность, низкая температура (чаще всего комнатная), пригодность для обработки изделий любой сложности (формы), равномерность формируемых оксидных пленок по толщине на изделиях большой площади. Недостатки – высокая степень зависимости свойств получаемых материалов от режимов анодирования и состава электролита, применение токсичных, экологически небезопасных электролитов, сопутствующую им коррозию технологического оборудования, что зачастую требует существенных затрат на противокоррозионную защиту и на утилизацию использованных химических реагентов.

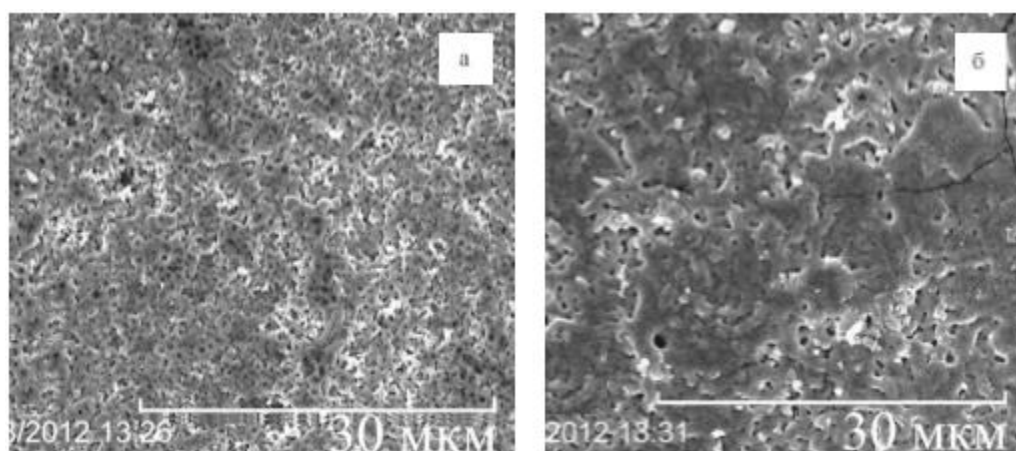
Данным методом можно получить плотные пленки оксида тантала толщиной от 300 до 500 нм с высокими адгезионными качествами [40]. С использованием плавиковый кислоты HF или ее солей (NH_4F , NaF) в качестве электролита можно получить пористые анодные пленки оксида тантала (рисунок 1.4) [41]



а – вид сверху; б – фрагмент пленки; в – увеличенный вид сверху; г – поперечное сечение пленки

Рисунок 1.4 – СЭМ-изображения кораллоподобных пленок оксида тантала, сформированных электрохимическим анодированием в электролите этиленгликоль + 10 % H_2O + 0,25 % H_3PO_4 + 3 % NH_4F [42]

1.2.6 Суть плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) – электрохимическое анодное или переменноточковое анодно-катодное формирование оксидных слоев на металлах в условиях действия на границе раздела металл/электролит искровых или микродуговых электрических разрядов [43, 44]. Условия, реализуемые в области электрических пробоев, позволяют синтезировать в составе формируемых оксидных слоев соединения на основе компонентов электролита (рисунок 1.5) [45, 46]. Как и электрохимическое анодирование, данный метод прост в реализации, экономичен, позволяет формировать оксидные пленки с высокой степенью равномерности, но зависит от режимов формовки и состава электролита.



а – $U_{\phi} = 50$ В; б – $U_{\phi} = 200$ В

Рисунок 1.5 – Морфология поверхности ПЭО-покрытий из оксида тантала, сформированных в водном электролите с $\text{NH}_4[\text{TaF}_6]$ при разных напряжениях формовки [46]

1.2.7 Экстракционно-пиролитический (ЭП) метод заключается в экстракции в органическую фазу целевых компонентов в требуемых соотношениях из одного и того же или разных водных растворов, смачивание, пропитка или распыление прекурсора на подготовленную поверхность. Последующий отжиг дает возможность получить на поверхности слой нужных, например, металлооксидных, соединений [47-49].

С целью получения пленки оксида тантала данный оксид в виде порошка предварительно сплавляют с пиросульфатом калия при температуре 700 °С [46]. Полученный сплав выщелачивают водным (0,35 М) раствором оксалата аммония. В результате получают 0,0027 М водный раствор тантала, из которого экстрагируют тантал. В качестве экстрагента применяют

бензольный 0,04 М раствор сульфата триалкилбензиламмония. Соотношение фаз при экстракции – 1:1. Фазы перемешивают на механическом встряхивателе в течение 30 мин, процесс во всех случаях осуществляют при температуре 20 ± 2 °С. Органическую насыщенную танталом фазу после отделения от водной упаривают до состояния пасты при температуре 30–60 °С. Данную пасту наносят на подложки, попеременно чередуя несколько раз нанесение и подсушивание до создания однородного слоя, и полученный прекурсор подвергают пиролизу в муфельной печи.

1.2.8 Реактивное магнетронное распыление – ионное распыление металлической мишени в среде, содержащей реактивные газы, которые вступают в реакцию с материалом мишени, образуя химическое соединение. В этом случае мишень магнетрона изготавливают из требуемого материала, а процесс распыления ведут в смеси двух газов: аргона Ar и соответствующего реактивного газа. Преимущества заключаются в высокой скорости нанесения пленки и точности воспроизведения состава распыляемого материала, а недостатки – в сложности технической реализации метода и в относительно высокой стоимости оборудования.

В [50] показано, как магнетронным распылением танталовой мишени в смеси аргона Ar с парциальным давлением 0,1–1 Па и кислорода O₂ с парциальным давлением, необходимым для образования стехиометрического состава, напыляют пленку окиси тантала Ta₂O₅, причем последовательностью указанных операций за счет ионной бомбардировки пленки окиси тантала в процессе ее нанесения обеспечивают электретные свойства (рисунок 1.6).

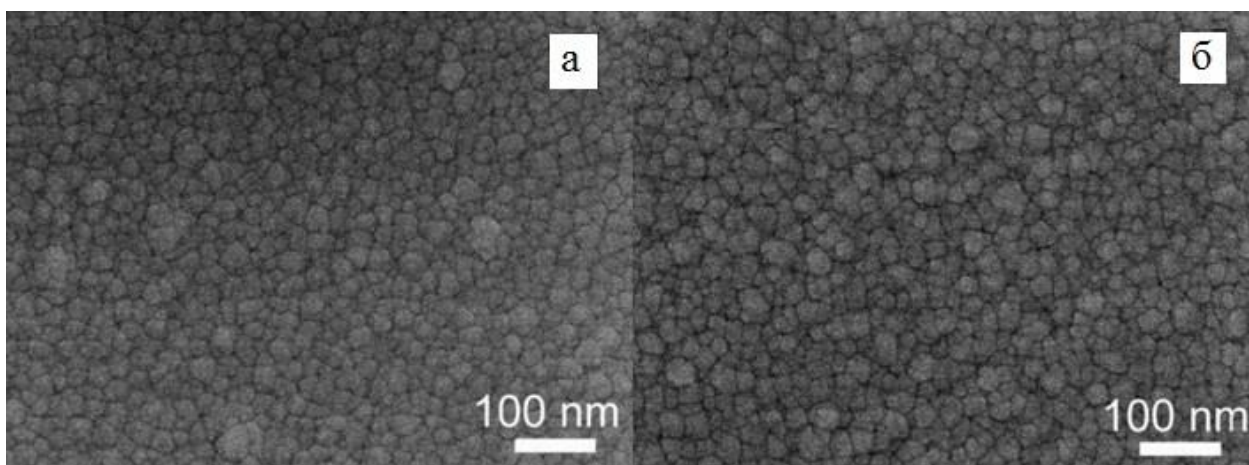


Рисунок 1.6 – Поверхность аморфного оксида тантала (а) и поверхность оксида тантала после отжига при 700 °С (поверхность уже кристаллического оксида тантала (β -Ta₂O₅) (б) [51]

В статье [52] изучается влияние напряжения смещения, приложенного к подложке, на структурные, оптические и электрические свойства пленок Ta_2O_5 , полученных при помощи магнетронного распыления. До приложения напряжения смещения пленки были аморфными по своей природе. Когда же приложили напряжение смещения минус 50 В, пленки трансформировались в поликристаллические. После приложения напряжения смещения минус 200 В, пленки трансформировались уже в кристаллические. Напряжение смещения, приложенное к подложке, уменьшило плотность токов утечки и увеличило диэлектрическую проницаемость. Оптическая прозрачность увеличилась с увеличением напряжения смещения по модулю. До приложения к подложке напряжения смещения ширина запрещенной зоны составляла 4,44 эВ, а показатель преломления был равен 1,89. Когда же было приложено напряжение смещения минус 200 В, ширина запрещенной зоны и показатель преломления увеличились до 4,50 эВ и 2,14 соответственно. Это связано с возникновением кристаллической структуры и увеличением плотности упаковки пленок. Возникновение кристаллической структуры при приложении напряжения к подложке приписывается взаимодействию положительных ионов в плазме с растущей пленкой.

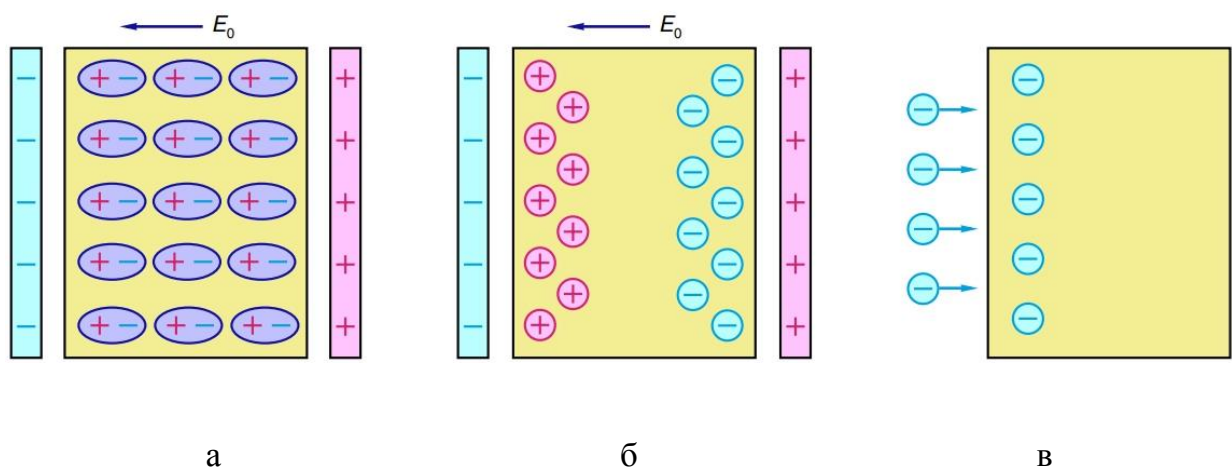
1.3 Поверхностный заряд оксида тантала

Поверхностный заряд представляет собой разность электрических потенциалов между однородными или разнородными фазами. Существует немало теорий, описывающих его наличие у оксида тантала. Однако наиболее развитой и соответствующей является *теория электретного эффекта*.

Электретом называется *диэлектрик*, длительное время сохраняющий поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия, которое привело к поляризации (или заряджению) этого диэлектрика, и создающий в окружающем пространстве квазипостоянное электрическое поле [53].

Физика электризации диэлектрика заключается в следующем. Под действием электрического поля и, как правило, при наличии способствующего фактора (нагрева до высокой температуры, освещения, воздействия радиации и т. д.) в диэлектрике происходят преимущественная ориентация полярных структурных элементов – диполей по полю (рисунок 1.7, а) и, кроме того, пространственное разделение и последующий захват носителей зарядов обоих знаков на глубоких ловушках (рисунок 1.7, б). Возможна ситуация, когда носители заряда привносятся в диэлектрик извне, например, при облучении электронным пучком (рисунок 1.7, в), при помещении в область коронного

разряда и т. д. В этом случае возможно нарушение электронейтральности диэлектрика, т. е. он может не только поляризоваться, но и заряжаться. После снятия электрического поля и действия способствующих факторов поляризованный или/и заряженный таким образом диэлектрик оказывается в метастабильном состоянии. Для того чтобы перейти в равновесное состояние (неполяризованное, электронейтральное), носителям заряда – диполям в диэлектрике необходимо преодолеть некоторый потенциальный барьер, а значит, время релаксации поляризованного (заряженного) состояния может оказаться весьма длительным. На самом деле, в электрете происходят два самосогласованных процесса: разориентация диполей (разрушение объемной поляризации) с характерным временем τ_d и нейтрализация внутреннего электрического поля (т. н. время максвелловской релаксации τ_μ , определяемое *произведением диэлектрической проницаемости на удельную проводимость среды*) за счет либо внутренней проводимости диэлектрика, либо электропроводности окружающей среды (последнее происходит, если электрет находится, например, в какой-либо влажной среде). Характерное время существования электрета τ определяется самым быстрым из названных процессов ($\tau \leq \tau_d, \tau_\mu$) (рисунок 1.8). Подбирая материал с малоподвижными (при комнатной температуре) диполями, глубокими ловушками для носителей заряда и малой собственной электропроводностью (10^{-10} – 10^{-15} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ и меньше) [54], можно получить на его основе электрет со временем существования поляризованного состояния в несколько лет [55].



а – дипольная поляризация; б – объемно-зарядовая поляризация; в – зарядение электронным лучом

Рисунок 1.7 – Основные механизмы образования электретного состояния диэлектрика

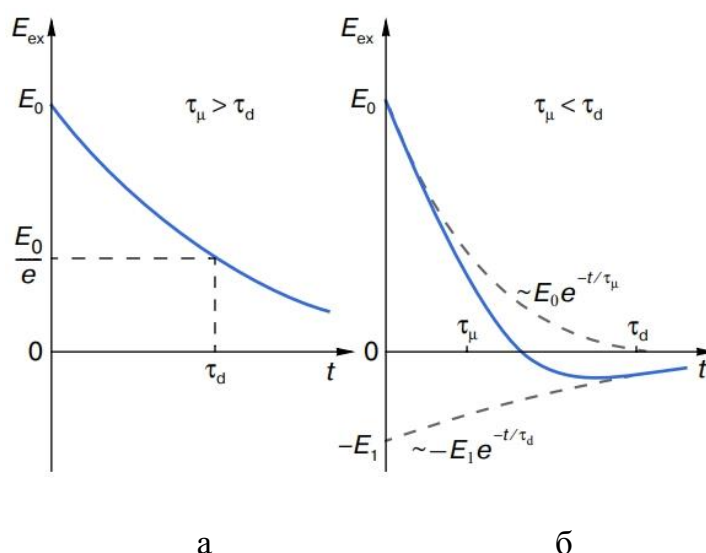


Рисунок 1.8 – Характер спада внешнего электрического поля у электретов с $\tau_\mu > \tau_d$ (а) и $\tau_\mu < \tau_d$ (б)

Наличие диэлектрических свойств у оксида тантала создает возможность его электризации с формированием электретного эффекта в нем.

Так, в работе [2] говорится о том, что электретный заряд в пленках оксида тантала был получен непосредственно в процессе *электрохимического анодного оксидирования*; покрытия имели эффективную поверхностную плотность электретного заряда более $4 \cdot 10^{-4}$ Кл/м² [2], практически не изменяющие свои свойства во времени.

В работе [56] изучено электретное поведение пленок Ta₂O₅, образованных *анодированием* в ортофосфорной кислоте H₃PO₄, путем измерения плотности поверхностного заряда с помощью *Кельвиновской силовой микроскопии (поверхностно-потенциальной микроскопии)*. Измерения показали, что образцы имеют отрицательный заряд на своей наружной поверхности. Кроме того, было показано, что увеличение концентрации электролита, толщины пленки и плотности тока приводит к увеличению этого поверхностного заряда по модулю (рисунок 1.9).

В настоящее время ведутся большие споры о происхождении поверхностного заряда в анодных оксидах во время их образования [57]. Тем не менее, анодные оксиды обычно аморфны и имеют относительно высокую концентрацию примесных центров. Эти примесные центры возникают из-за соединений на основе ионов электролита, включенных в оксид во время процесса анодирования (рисунок 1.10).

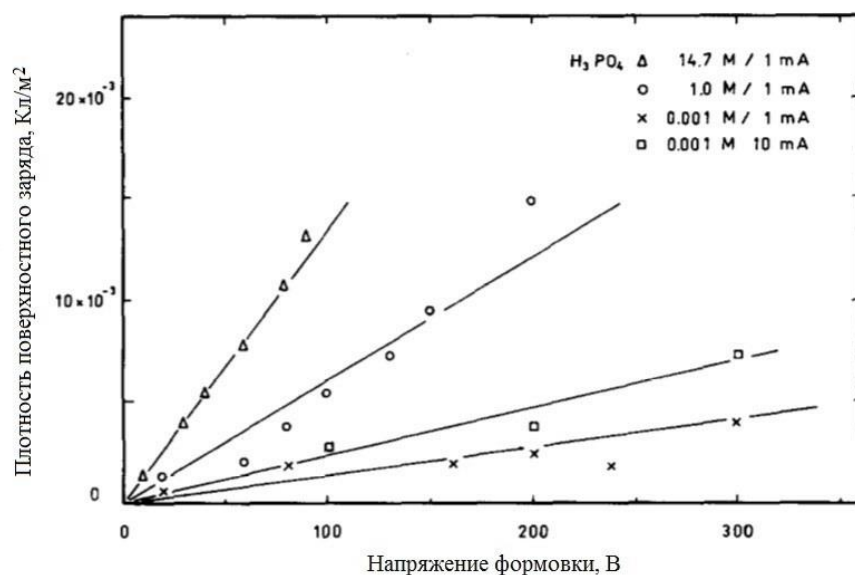


Рисунок 1.9 – Плотность поверхностного заряда в зависимости от напряжения формовки пленок оксида тантала, сформированных при плотностях тока в 1 и 10 мА и при различных концентрациях электролита.

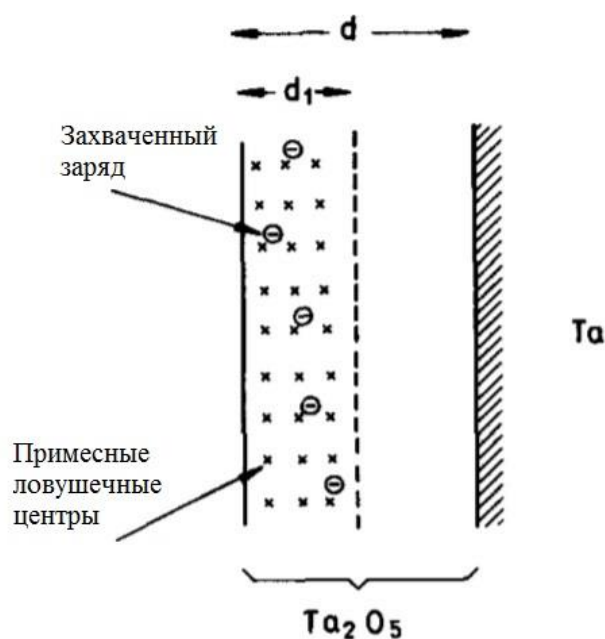


Рисунок 1.10 – Качественная диаграмма распределения примесных центров, включенных во внешнюю часть d_1 Ta_2O_5 , показывающая наличие отрицательного заряда, равномерно захваченного ими

Например, возвращаясь к работе [56], молекулы $Ta_3(PO_4)_5$, включенные в Ta_2O_5 , могут достигать почти 20 ат. % (значение может изменяться в зависимости от концентрации электролита). Таким образом, предполагается,

что дефекты в виде данных включений в анодных пленках могут действовать как электронные центры захвата.

В другой работе [1] с целью получения электретного заряда в осаждаемых *магнетронным распылением* пленках оксида тантала на кремниевые подложки (без и с термическим окислом) и стальные подложки подавались возрастающие в процессе осаждения постоянные положительные потенциалы $U_{см}$ и чередующиеся положительные и отрицательные импульсы. Для регулировки энергии и плотности потока заряженных частиц перед подложкой помещалась сетка, позволявшая создавать ускоряющую разность потенциалов для электронов и отрицательных ионов кислорода путем приложения к ней потенциала $U_{сет}$.

В результате, максимальный электретный потенциал $U_{эл}$, составляющий минус 20–23 В, был получен на подложках Si+SiO₂ при $U_{сет} = 10$ В. Первые 2 мин осаждения подложка заземлялась ($U_{см} = 0$), последующие 5 мин подавались импульсы смещения, длительность которых была 5 мс. Интервал между импульсами составлял 90 мс. Амплитуда отрицательного импульса составляла 30 В, амплитуда положительного импульса ступенчато возрастала от 30 до 50 В. На Si-подложках максимальный $U_{эл}$ составлял минус 3,5–4 В при $U_{сет} = 5$ В и $U_{см}$, плавно возрастающем в интервале 0–30 В. На стальных подложках был получен электретный потенциал минус 1,2–3 В при $U_{сет} = 5$ В и $U_{см}$, плавно возрастающем в интервале 0–10 В [1].

Стоит отметить, что величина электретного потенциала измерялась *компенсационным методом вибрирующего зонда*. С течением времени определялась релаксация величины $|U_{эл}|$ при нормальных условиях хранения. Минимальная релаксация была обнаружена для структур TaO_x–SiO₂–Si. Спад $|U_{эл}|$ составлял около 10 % за 20 сут. Для структур TaO_x–Si величина $|U_{эл}|$ снижалась на 50 % за 8–10 сут. В дальнейшем электретный потенциал изменялся слабо. Для TaO_x на стальных подложках $|U_{эл}|$ падал практически до нуля за несколько суток [1].

Качество пленок TaO_x (с точки зрения пригодности для формирования стабильного электретного заряда) проверялось путем их *электризации в коронном разряде*. Было установлено, что для случаев TaO_x–Si и TaO_x–сталь не достигается максимальный $|U_{эл}|$, который определяется потенциалом сетки коронного разряда. Внесенный $U_{эл}$ составлял минус 35 и минус 13 В для указанных случаев соответственно при потенциале сетки минус 100 В [1].

В работе российских ученых [58] была исследована изотермическая релаксация электретного состояния тонкой пленки оксида тантала, осажженной на титан *методом реактивного магнетронного распыления*.

Стоит отметить, что потенциал электрического поля пленок оксида тантала $U_{эл}$ в данной работе измерялся *методом динамического конденсатора с компенсацией* [59]:

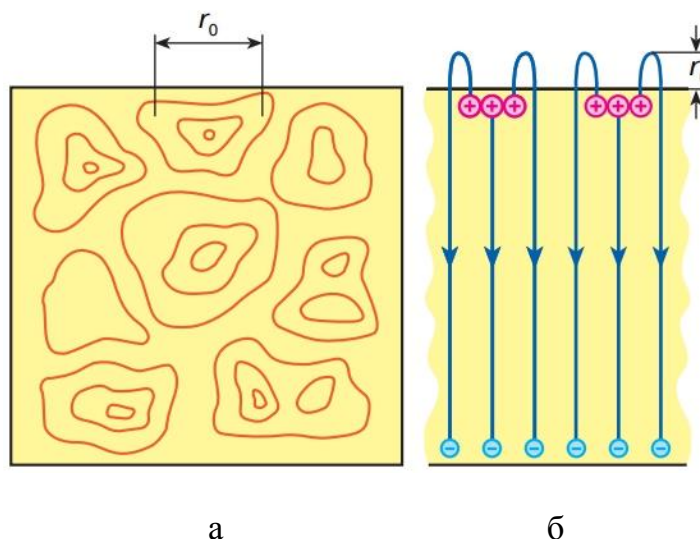
$$Q_s \approx \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} U_{эл}, \quad (1.1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость пленки;

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м);

d – толщина пленки.

Было установлено, что после осаждения пленка имеет аморфную структуру. Также было обнаружено, что она имеет отрицательный заряд, локализованный на поверхностных состояниях вблизи границы раздела «пленка–подложка». Наличие заряда обусловлено структурными дефектами, возникающими в процессе зарождения пленки на подложке (рисунок 1.11). Этот заряд практически не релаксирует.



а – планарное распределение поверхностного заряда электрета; б – вид силовых линий электрического поля у электретов с неоднородностью заряда.

Замкнутые линии соответствуют различным фиксированным значениям поверхностной плотности заряда (r_0 – характерный размер неоднородности заряда и области существования внешнего электрического поля)

Рисунок 1.11 – Распределение поверхностного заряда электрета и вид силовых линий электрического поля у него [53]

Установлено также, что при положительном смещении на подложке в процессе осаждения пленки захваченный заряд на 40–50 % выше, чем при отрицательном смещении (таблица 1.2); при бомбардировке пленок потоком электронов с энергией 300 эВ происходит их захват на поверхностные ловушки, обусловленные поверхностными дефектами пленки. Начальный заряд возрастает более, чем в два раза [58].

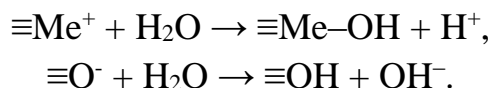
Таблица 1.2 – Плотность поверхностного заряда пленок оксида тантала

	Потенциал подложки $U_{эл}$		
	плавающий	–100 В	+50 В
Плотность поверхностного заряда, 10^{-4} Кл/м ²	–1,66	–1,50	–2,86

Было установлено, что релаксация захваченного заряда в аморфном оксиде тантала обусловлена главным образом электропроводностью материала, поэтому время спада поверхностного потенциала совпадает с максвелловским временем релаксации [58].

Стоит также отметить влияние *двойного электрического слоя (ДЭС)* на поверхностный потенциал оксида тантала в его контакте с коллоидной системой (в частности, влияние pH контактирующего раствора). Однако для этого нужно разобраться, как ДЭС образуется (в дальнейшем будет описано его образование на металлах, тем не менее, теорию ДЭС можно распространить и на их оксиды) [60].

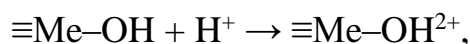
При погружении в раствор грани металлов подвергаются гетерогенной гидратации, т. е. покрываются тонким слоем ориентированных диполей воды H₂O. Под влиянием активированных центров часть молекул H₂O диссоциирует и принимает участие в гидролизе поверхности металла, согласно реакциям:



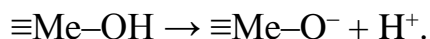
где $\equiv\text{Me}^+$ – металл;

$\equiv\text{O}^-$ – кислород на поверхности металла.

Тем самым поверхность металла приобретает по отношению к раствору свойства амфотерного вещества, которое может вести себя как основание, т. е. акцептор протона:



или как кислота, т. е. донор протона:



В итоге, большая часть активных центров поверхности металлов в растворе действует не прямо, а через катионы H^+ или анионы OH^- , относительное содержание которых зависит от величины рН раствора. Поэтому слой адсорбированных гидроксильных групп обычно рассматривают, как часть поверхности металла.

По характеру поведения ионов в непосредственной близости к гидратированной поверхности металла выделяют *слой Гельмгольца*, который делят на две части: *внутреннюю* и *внешнюю*.

Внутренний слой Гельмгольца включает т. н. *внутрисферные поверхностные комплексы*, т. е. комплексы, связанные с поверхностью металла непосредственно, а не через диполи H_2O . Как правило, это катионы, замещающие H^+ , или анионы, замещающие OH^- . При этом адсорбированные катионы способны связать дополнительный анион, а адсорбированный анион – дополнительный катион. Особую роль в этом слое играют внутрисферные комплексы, которые образуют анионы, обладающие наибольшим сродством с металлом. Они гасят значительную часть электростатического потенциала поверхности металла и способны образовывать у поверхности менее растворимые комплексы. Их часто называют *специфически адсорбированными комплексами*.

Внешний слой Гельмгольца включает т. н. *внешнесферные поверхностные комплексы*, которые не имеют непосредственной связи с поверхностью металлов. Они сохраняют вокруг себя диполи H_2O , и их взаимодействие с поверхностью металла аналогично взаимодействию ионов в неконтактных ионных парах.

Внешнесферные комплексы, как и внутрисферные, практически неподвижны.

Слои Гельмгольца в целом частично компенсируют заряд активных центров поверхности, но не полностью. В итоге на его внешней границе формируется т. н. *поверхностный электрический заряд*.

Поверхностный заряд металла изначально определяется числом и знаком зарядов его активированных центров σ_0 , связанных с дефектами в кристаллической решетке металла, на единице поверхности. Одна часть этого заряда компенсируется зарядом σ_i комплексных образований на поверхности металла. (Особенно велика в этом роль специфического

комплексообразования во внутреннем слое Гельмгольца.) Другая большая часть σ_H гасится гидроксильной группой $\equiv Me-OH$, которая способна легко присоединять или терять H^+ . Поэтому плотность суммарного поверхностного заряда, а именно $\sigma_{пов}$, оказывается в зависимости от pH раствора. В итоге, поверхностный заряд металла в растворе определяется суммой:

$$\sigma_{пов} = \sigma_0 + \sigma_i + \sigma_H. \quad (1.2)$$

В кислых растворах на поверхности преобладают протоны и обеспечивают повсеместно положительный заряд поверхности. При высоких pH поверхность металла становится депротонированной и повсеместно заряженной отрицательно.

Очевидно, что существует величина pH, при которой сумма положительных зарядов становится равной сумме отрицательных, и общий заряд поверхности равен 0. Эту величину pH называют *точкой нулевого заряда* pH_{PZC} .

Ее определяют в дистиллированной воде, когда $\sigma_i = 0$, и поверхностный заряд зависит только от величины pH. Величина pH_{PZC} , при которой поверхность металла становится нейтральной, т. е. с зарядом 0, определяется как *нулевая точка только протонного заряда*. Чаще ее называют просто *изоэлектрической точкой* pI .

Металл в дистиллированной воде представляет собой электрод, с которым взаимодействуют только диполи H_2O . Величина электрического заряда на этом электроде, согласно уравнению Нернста, равна:

$$E_{пов} = E_{пов}^0 + \frac{RT}{z_H} \ln a_H = E_{пов}^0 - 2,303 \frac{RT}{\Phi} pH, \quad (1.3)$$

где $E_{пов}^0$ – стандартный электродный потенциал поверхности металла, если активность H^+ a_H равна 1;

z_H – заряд H^+ ;

R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль·К);

T – температура, К;

Φ – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль).

Это уравнение показывает зависимость электрического потенциала поверхности металла от величины pH. Когда поверхность металла имеет поверхностный заряд $E_{пов}$ равный 0, то имеем:

$$pI = \frac{\Phi E_{\text{пов}}^0}{2,303RT}. \quad (1.4)$$

По величине pI можно приблизительно оценить величину поверхностного заряда. Если в уравнение (1.4) $E_{\text{пов}}^0$ выразить через pI , то получим:

$$E_{\text{пов}} = 2,303 \frac{RT}{\Phi} (pI - pH). \quad (1.5)$$

При температуре около 25 °С это уравнение имеет вид:

$$E_{\text{пов}} = 0,059(pI - pH). \quad (1.6)$$

Если pH воды ниже значения pI , то поверхность металла заряжена положительно и служит адсорбентом анионов, если выше pI – поверхность заряжена отрицательно и адсорбирует катионы.

Что же касается пентаоксида тантала, то он обладает довольно низкой изоэлектрической точкой – $pI = 2,7-3$ [61].

Между внешним слоем Гельмгольца и плоскостью скольжения располагается слой, называемый *диффузионным слоем Гуи*. В этом слое растворенные компоненты не связаны с металлом и двигаются, подчиняясь законам диффузии, и электростатики. Распределение ионов в этом слое определяется электростатическим полем, которое создается зарядом на внешней границе слоя Гельмгольца.

Заряды внешней границы слоя Гельмгольца σ_δ и заряд диффузного слоя в целом равны по величине, но противоположны по знаку. Поэтому вся система адсорбции электрически нейтральна. Заряд диффузного слоя распределен в его объеме, образуя электростатическое поле. В условиях низких потенциалов можно допустить, что поверхностный заряд слоя Гельмгольца σ_δ и его потенциал φ_δ связаны уравнением:

$$\sigma_\delta \approx \varepsilon \varepsilon_0 \kappa I^{\frac{2}{3}} \varphi_\delta, \quad (1.7)$$

где I – ионная сила раствора, моль/м³;

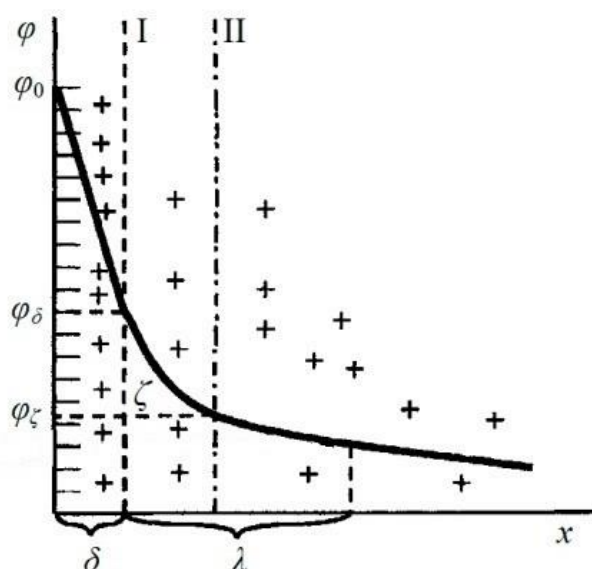
ε – диэлектрическая проницаемость растворителя;

κ – длина Дебая, м⁻¹.

Тогда электрический потенциал на расстоянии x от внешней границы слоя Гельмгольца можно приблизительно оценить по уравнению:

$$\varphi_x = \varphi_\delta e^{-\kappa x} = \sigma_{\text{пов}} \kappa \frac{\sqrt{I^3}}{\varepsilon \varepsilon_0} e^{-\kappa x}. \quad (1.8)$$

В целом потенциал электрического поля в диффузном поле уменьшается экспоненциально и на очень большом удалении равен 0. Ее внешней границей часто служит *плоскость скольжения*. Диффузный слой Гуи делится на подвижную часть, которая перемещивается вместе со свободным раствором, и неподвижную часть, которую часто называют *диффузным слоем Нернста*, а ее толщину *эффективной толщиной диффузного слоя*. На внешней границе слоя Нернста сохраняется некоторый электрический потенциал, который называют *электрокинетическим* или *дзета-потенциалом* φ_ζ (рисунок 1.12).



I – плоскость Гельмгольца; II – плоскость скольжения; δ – слой Гельмгольца; λ – слой Гуи; ζ – слой Нернста; φ_0 – поверхностный потенциал; φ_δ – потенциал слоя Гельмгольца; φ_ζ – электрокинетический потенциал

Рисунок 1.12 – Строение двойного электрического слоя на границе металл/раствор

Электрокинетический потенциал является функцией поверхностного потенциала адсорбированных молекул на поверхности раздела. Именно электрокинетический потенциал служит характеристикой заряда двойного

электрического слоя, в частности, оксида тантала в его контакте с коллоидной системой.

По мере падения потенциала электрического поля концентрации противоположно заряженных ионов падают, а одинаково заряженных растут и раствор постепенно приобретает состав свойственный свободному раствору (рисунок 1.13).

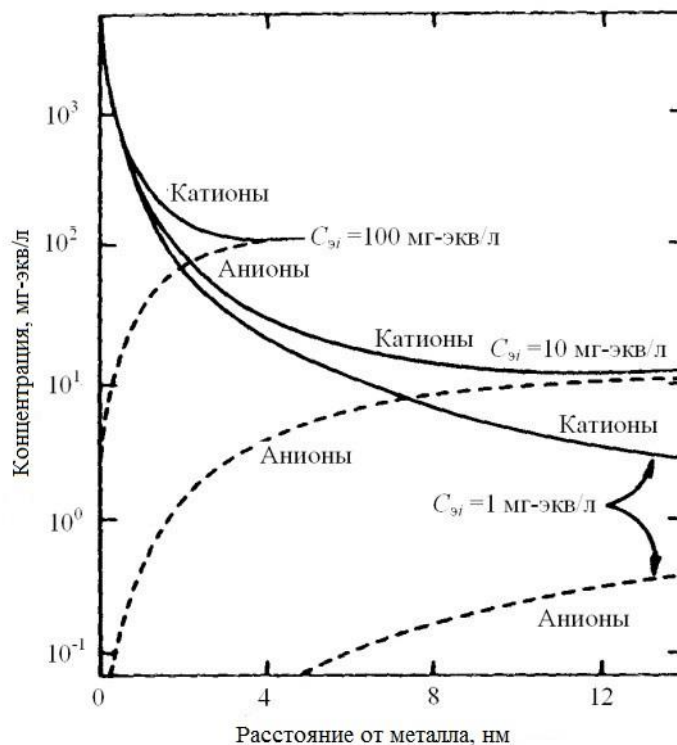


Рисунок 1.13 – Распределение катионов и анионов у отрицательно заряженной поверхности электрода при 3 уровнях концентрации в растворе

1.4 Применение оксида тантала

Как было отмечено, оксид тантала сочетает в себе высокую химическую прочность, стабильные электрические, тепловые и оптические свойства и, как следствие, имеет широкое применение в различных областях науки и техники, а также медицины: современная микро- и наноэлектроника, где оксиды металлов играют роль диэлектриков; оптика, где используются многослойные просветляющие покрытия, а также зеркала с высоким коэффициентом отражения; биомедицина и химическая промышленность, в качестве биоматериалов и полифункциональных покрытий.

Так, пленки оксида тантала Ta_2O_5 важны в современных *электронике, оптике и медицине*.

Благодаря высоким диэлектрической проницаемости и электрической прочности, низким токам утечки и диэлектрическим потерям, оксид тантала нашел свое применение в качестве изолирующих слоев в пленочных конденсаторах, ячейках оперативной памяти и полевых транзисторах [29, 62, 63]. Помимо этого, может быть использован в качестве диэлектрического слоя в устройствах, работающих на эффекте электросмачивания [64], в энергонезависимых переключателях [65], в высокочастотных переключателях на основе микроэлектромеханических систем (МЭМС-систем) [66], как высокodieлектрический ловушечный слой в устройствах памяти на нанокристаллах [67]. Увеличился интерес к использованию как чистой пленки Ta_2O_5 , так и двухслойной структуры $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ в качестве биполярного транзистора в резистивной памяти [66, 68].

Пьезоэлектрические свойства кристаллического оксида тантала делают его пригодным для применения в устройствах и приборах на поверхностных акустических волнах.

Покрытие наночастиц магнетита пленкой Ta_2O_5 применяется для использования в целях селективного обогащения фосфопептидов для масс-спектрометрического анализа [69].

Ta_2O_5 , как материал с высоким показателем преломления и низкими оптическими потерями, может использоваться в оптических волноводах, интерференционных фильтрах и электролюминесцентных устройствах, а также в качестве антиотражающих и антибликовых покрытий для солнечных батарей.

В последние годы тантал и его оксиды применяются в качестве покрытий на медицинских имплантатах, используемых в ортопедии и стоматологии, ввиду их превосходной устойчивости к коррозии, механической прочности и биосовместимости [70], а также ввиду наличия низкой изоэлектрической точки (2,7–3), что, как следствие, создает разность потенциалов между поверхностью имплантата и тканевой жидкостью ($\text{pI} \sim 7,2\text{--}7,4$), обеспечивая поток ионов Ca^{2+} к поверхности имплантата для старта процесса остеointеграции [71].

В [12] сообщается о применении оксида тантала в качестве элемента емкостного датчика для обнаружения белков с помощью иммунохимических связывающих реакций (изменение емкости пленок оксида тантала при связывании антигенов).

Что касается возможного применения *электретного оксида тантала*, то прежде всего необходимо упомянуть электроакустические преобразователи, т. е. приборы, позволяющие звук преобразовывать в

электрический сигнал и наоборот [62]. К ним относятся электретные микрофоны, сурдотелефоны (головные телефоны для слабослышащих), гидрофоны и т. д. Кроме того, электромеханические преобразователи (электретные звукопередатчики, сенсорные переключатели, ударные датчики и т. д.), электретные воздушные фильтры (искробезопасные, что важно при их использовании, например, в шахтах или деревообрабатывающих цехах). Процессы создания или, наоборот, нейтрализации электретного состояния могут быть использованы в электрофотографии (например, в ксерографии), электростатической записи информации, электретной дозиметрии (о поглощенной дозе ионизирующего излучения судят по спаду поверхностного электрического заряда электрета).

Также большой интерес представляет применение оксида тантала в медицине: использование близкодействующих статических электрических полей электретов для стимулирования позитивных биологических процессов в организме человека [72]. Например, электретная пленка оксида тантала, нанесенная на медицинский имплантат, своим полем оказывает дозированное локальное воздействие на поврежденный орган, способствуя его лечению в оптимальных биофизических условиях.

2 МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Экспериментальная установка, используемые материалы и методика формирования плотных оксидов тантала

Эксперименты по влиянию режимов анодного окисления тантала и величины рН электролитов на зарядовые свойства образующихся оксидных пленок проводились на образцах из танталовой фольги толщиной 50 мкм и площадью 50,24 мм². В качестве электролитов использовались 1 % водный раствор лимонной кислоты (C₆H₈O₇) и 1 % водный раствор гидроксида калия (KOH), а также 0,9 % водный раствор хлорида натрия (NaCl) (физиологический раствор). Температура электролитов поддерживалась постоянной в диапазоне 21 ± 1 °С.

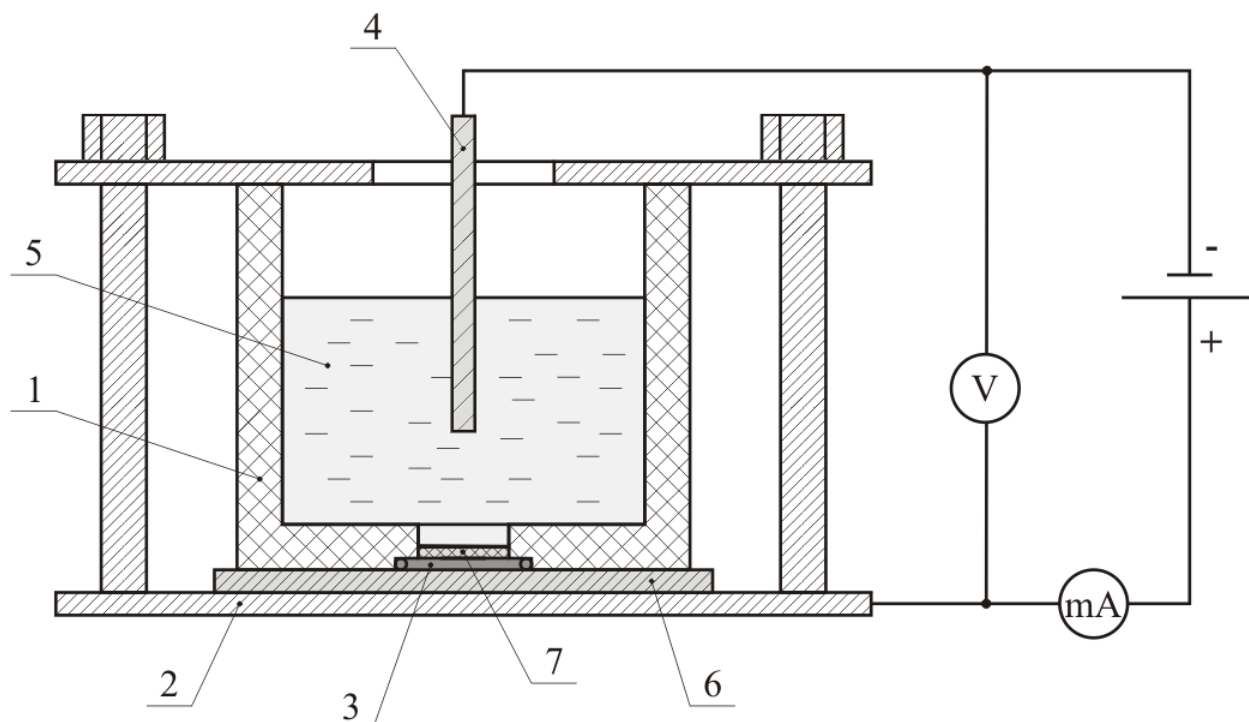
После предварительной очистки в хромовой смеси поверхности танталовой фольги проводилось формирование пленок плотного (непористого) анодного оксида тантала в двухэлектродной электрохимической ячейке (рисунок 2.1). Ячейка состоит из фторопластового (тефлонового) цилиндра, который при помощи уплотнительного резинового кольца прижимается к танталовой фольге, находящейся на металлическом (алюминиевом) аноде-держателе. Катод из танталовой проволоки располагается внутри фторопластового цилиндра. После закрепления танталовой фольги между анодом-держателем и фторопластовым цилиндром внутрь ячейки заливается электролит и подается требуемое напряжение формовки оксида.

Анодирование проводилось в комбинированном режиме: первая стадия – гальваностатический режим при плотностях тока $j = 15\text{--}55 \text{ мА/см}^2$ с разверткой анодного напряжения до определенного значения в диапазоне от 30 до 120 В, вторая стадия – потенциостатический режим со снижением плотности анодного тока до 10 % от исходного значения.

Для задания режимов анодирования использовался источник питания постоянного тока ИППТ Б5-50. Выходное напряжение прибора – 1–299 В, ток нагрузки – 0,001–0,299 А. Источник питания Б5-50 предназначен для питания радиотехнических устройств стабилизированным напряжением и током в лабораторных и цеховых условиях. Величина выходного напряжения и тока в Б5-50 регулируется вручную.

Для контроля режима анодирования использовались мультиметры Digital Multimeter DT9502 и UNI-T UT60D в режиме измерения напряжения и тока соответственно.

Полная установка для проведения экспериментов приведена на рисунке 2.2.



- 1 – фторопластовый (тефлоновый) цилиндр; 2 – алюминиевый анод-держатель;
 3 – резиновый уплотнитель; 4 – танталовый катод;
 5 – электролит; 6 – танталовая фольга; 7 – формируемый оксид тантала

Рисунок 2.1 – Схематическое изображение электролитической ячейки [73]

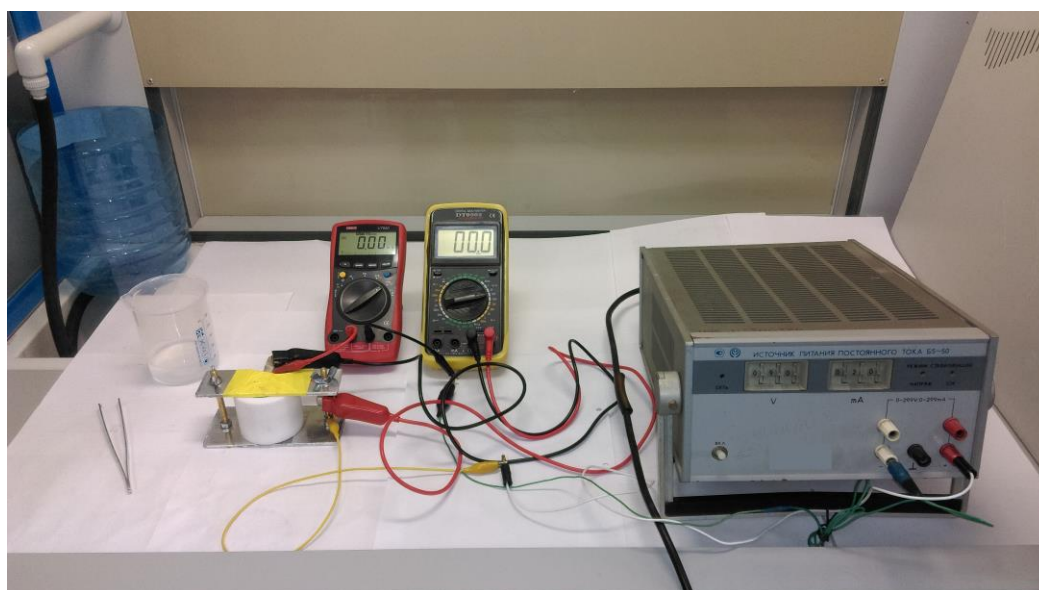


Рисунок 2.2 – Установка для проведения экспериментов

2.2 Методы определения характеристик сформированных оксидов

Поверхностный электрический заряд Q_s анодных пленок оксида тантала рассчитывается по *методу динамического конденсатора с компенсацией* [74]:

$$Q_s \approx \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} U_{\text{эл}}, \quad (2.1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость оксидной пленки;

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м);

d – толщина оксидной пленки;

$U_{\text{эл}}$ – поверхностный электрический потенциал оксидной пленки.

Толщина полученных пленок определяется *методом цветowych оттенков*. Пользуясь таблицей цветов для оксида кремния (таблица 2.1) и зная коэффициенты преломления оксидов кремния и тантала ($n_{\text{SiO}_2} = 1,55$; $n_{\text{Ta}_2\text{O}_5} \approx 2,2$), рассчитывается нужная толщина пленок оксида тантала:

$$d_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = \frac{n_{\text{SiO}_2} d_{\text{SiO}_2}}{n_{\text{Ta}_2\text{O}_5}}. \quad (2.2)$$

Таблица 2.1 – Эталонная таблица цветов тонких пленок оксида кремния

Порядок	Цвет	Толщина пленки, нм
0	Бежевый	50
	Коричневый	70
1	Темно-фиолетовый	100
	Голубой	120
	Светло-голубой	150
	Металлический	170
	Светло-золотистый	200
	Золотистый	220
	Оранжевый	250
	Красно-фиолетовый	270
2	Фиолетово-голубой	300
	Голубой	310
	Зелено-голубой	320

Продолжение таблицы 2.1

Порядок	Цвет	Толщина пленки, нм
2	Светло-зеленый	340
	Зеленый	350
	Желтовато-зеленый	380
	Зеленовато-желтый	370
	Желтый	390
	Светло-оранжевый	410
	Темно-розовый	420
	Фиолетово-красный	440
	Красно-фиолетовый	460
3	Фиолетовый	470
	Голубовато-фиолетовый	480
	Голубой	490
	Голубовато-зеленый	500
	Зеленый	520
	Желтовато-зеленый	540
	Зеленовато-желтый	560
	Желтый	570
	Светло-оранжевый	580
	Телесно-розовый	600
	Фиолетово-красный	630
4	Голубоватый	680
	Голубовато-зеленый	720
	Желтоватый	770
	Оранжевый	800
	Желтовато-розовый	820
	Светло-красно-фиолетовый	850
5	Фиолетовый	860
	Голубовато-фиолетовый	870
	Голубой	890
	Голубовато-зеленый	930
	Желтовато-зеленый	950

Поверхностный потенциал анодных пленок оксида тантала измерялся мультиметром Digital Multimeter DT9502 (рисунок 2.3) после процесса анодирования.

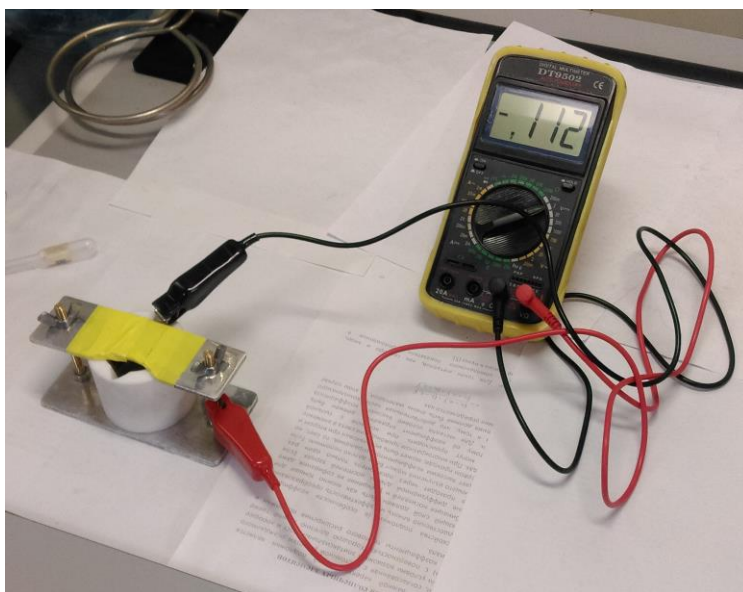


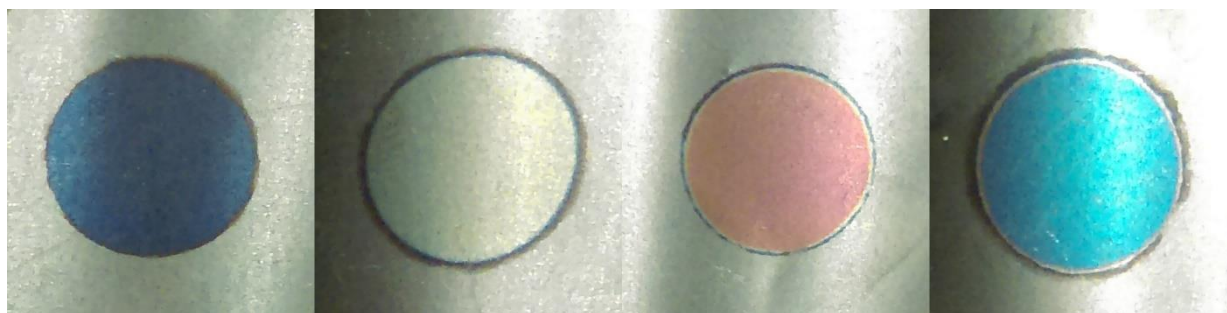
Рисунок 2.3 – Измерение поверхностного потенциала пленки оксида тантала мультиметром Digital Multimeter DT9502 в режиме вольтметра после процесса анодирования

рН электролитов измерялся с помощью индикаторной бумаги.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРЯДОВЫХ СВОЙСТВ АНОДНОГО ОКСИДА ТАНТАЛА

В процессе исследований методом электрохимического анодирования были сформированы плотные (непористые) оксидные пленки тантала при напряжениях формовки в диапазоне от 30 до 120 В в электролитах с разным показателем pH. Как следствие, изучено влияние режимов анодирования и величины pH электролитов на поверхностный потенциал образующихся оксидных пленок, а также исследовано время релаксации данного потенциала.

Анализ зарядовых свойств анодных пленок оксида тантала, сформированных в 1 % водном растворе лимонной кислоты $C_6H_8O_7$ (рисунок 3.1) с водородным показателем $pH = 2$ (*кислой среде*), показал, что пленки обладают *положительным поверхностным потенциалом*, возрастающим с увеличением толщины пленки. Спустя неделю данный потенциал упал в среднем на 50 % от первоначального значения. Результаты экспериментов приведены на рисунке 3.2 и в таблице 3.1.



а

б

в

г

а – $U_{\phi} = 30$ В; б – $U_{\phi} = 60$ В; в – $U_{\phi} = 90$ В; г – $U_{\phi} = 120$ В

Рисунок 3.1 – Анодные пленки оксида тантала, сформированные при различных напряжениях формовки в 1 % водном растворе лимонной кислоты $C_6H_8O_7$

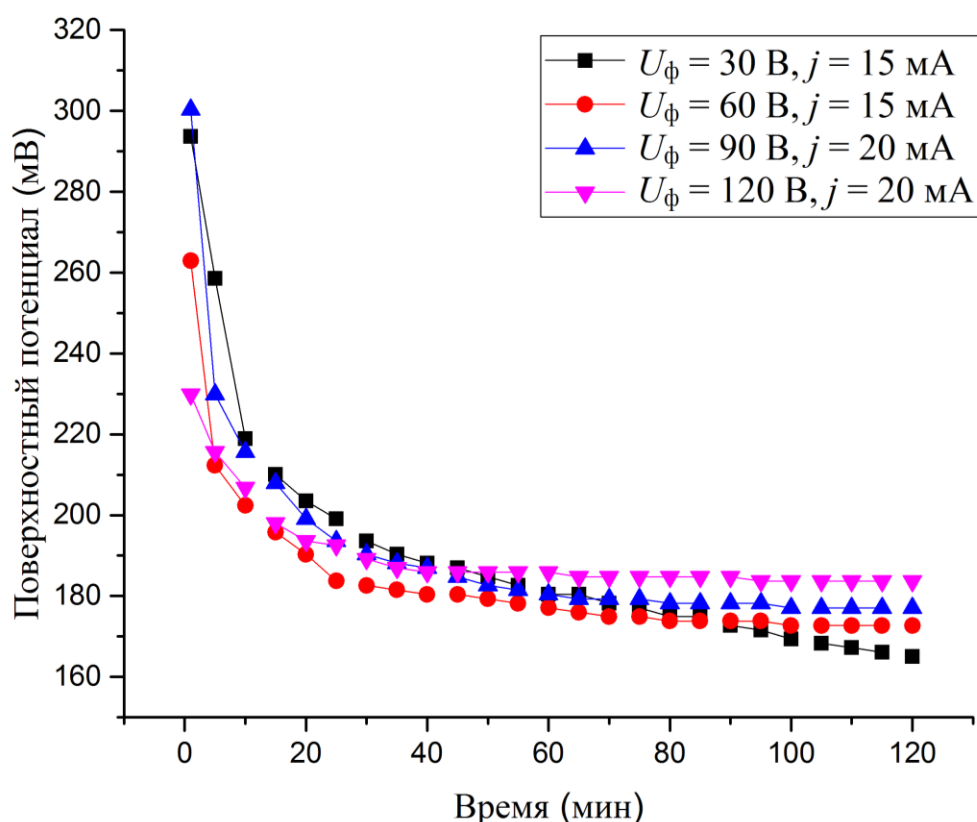


Рисунок 3.2 – Релаксация поверхностного потенциала оксида тантала в течение 2-ух часов после анодирования в 1 % водном растворе лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

Таблица 3.1 – Значения поверхностного потенциала $U_{\text{эл}}$ оксида тантала спустя 2 часа и неделю после анодирования в 1 % водном растворе лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

	Время	
	2 часа	1 неделя
$U_{\text{эл1}} (U_{\phi} = 30 \text{ В}, j = 15 \text{ мА}), \text{ мВ}$	165	55
$U_{\text{эл2}} (U_{\phi} = 60 \text{ В}, j = 15 \text{ мА}), \text{ мВ}$	173	74
$U_{\text{эл3}} (U_{\phi} = 90 \text{ В}, j = 20 \text{ мА}), \text{ мВ}$	177	86
$U_{\text{эл4}} (U_{\phi} = 120 \text{ В}, j = 20 \text{ мА}), \text{ мВ}$	184	92

Анодные оксидные пленки тантала, сформированные в 1 % водном растворе гидроксида калия КОН (рисунок 3.3) с водородным показателем $\text{pH} = 12$ (щелочной среде), показали наличие *отрицательного поверхностного потенциала*, возрастающим по модулю с увеличением толщины пленки и релаксирующим со временем к нулю (в среднем на 20 % за неделю от

первоначального значения). Результаты экспериментов приведены на рисунке 3.4 и в таблице 3.2.



а

б

в

г

а – $U_{\phi} = 30$ В; б – $U_{\phi} = 60$ В; в – $U_{\phi} = 90$ В; г – $U_{\phi} = 120$ В

Рисунок 3.3 – Анодные пленки оксида тантала, сформированные при различных напряжениях формовки в 1 % водном растворе гидроксида калия КОН

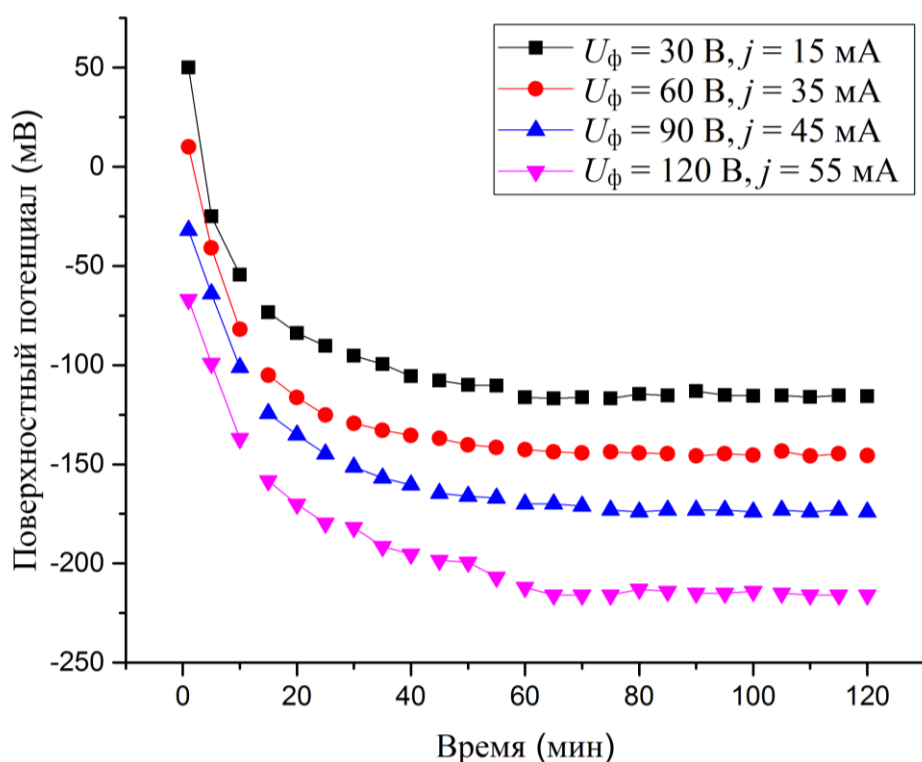


Рисунок 3.4 – Релаксация поверхностного потенциала оксида тантала в течение 2-ух часов после анодирования в 1 % водном растворе гидроксида калия КОН

Таблица 3.2 – Значения поверхностного потенциала $U_{эл}$ оксида тантала спустя 2 часа и неделю после анодирования в 1 % водном растворе гидроксида калия КОН

	Время	
	2 часа	1 неделя
$U_{эл1} (U_{ф} = 30 \text{ В}, j = 15 \text{ мА}), \text{ мВ}$	–115	–89
$U_{эл2} (U_{ф} = 60 \text{ В}, j = 35 \text{ мА}), \text{ мВ}$	–145	–119
$U_{эл3} (U_{ф} = 90 \text{ В}, j = 45 \text{ мА}), \text{ мВ}$	–173	–147
$U_{эл4} (U_{ф} = 120 \text{ В}, j = 55 \text{ мА}), \text{ мВ}$	–216	–190

Поверхностный потенциал анодных пленок оксида тантала был также определен в *физиологическом растворе* с почти *нейтральным* водородным показателем $pH = 6$. Для измерений был выбран оксид тантала, сформированный в растворе лимонной кислоты.

Измерения показали, что *поверхностный потенциал* имеет *отрицательное значение*, больше полученного в щелочном растворе. Тем не менее, можно заключить, что значение поверхностного потенциала не зависит от того, в каком электролите был сформирован оксид. Результаты экспериментов, проведенные в водном растворе хлорида натрия, приведены в таблице 3.3.

Наличие отрицательного поверхностного потенциала в анодных пленках оксида тантала, находящихся в физиологическом растворе, доказывает перспективность использования данных пленок в биомедицине в качестве полифункциональных электретных покрытий на медицинских имплантатах.

Таблица 3.3 – Значения поверхностного потенциала $U_{эл}$ оксида тантала в разных электролитах спустя неделю после анодирования в растворе лимонной кислоты

	Время, 1 неделя	
	$C_6H_8O_7 (pH = 2)$	$NaCl (pH = 6)$
$U_{эл1} (U_{ф} = 30 \text{ В}), \text{ мВ}$	55	–25
$U_{эл2} (U_{ф} = 60 \text{ В}), \text{ мВ}$	71	–30
$U_{эл3} (U_{ф} = 90 \text{ В}), \text{ мВ}$	86	–48
$U_{эл4} (U_{ф} = 120 \text{ В}), \text{ мВ}$	92	–55

Как итог, анализ полученных данных показал, что поверхностный потенциал зависит от режима анодирования, т. е. от толщины образующихся анодных пленок [73], и от показателя pH используемого электролита.

Соответствующей модели, описывающей полученные данные, нет. И, как уже было отмечено, в настоящее время ведутся большие споры о происхождении поверхностного потенциала в анодных оксидах во время их образования. Тем не менее, предположить можно следующие.

Анодные оксиды, в том числе и оксид тантала, обычно аморфны и имеют относительно высокую концентрацию примесных центров. Эти примесные центры возникают из-за соединений на основе ионов электролита, включенных в оксид во время процесса анодирования, из-за избыточных ионов кислорода (кислородных вакансий). Поэтому, можно предположить, что дефекты в виде данных включений в анодных пленках оксида тантала могут действовать как электронные центры захвата (рисунок 1.10). Чем толще пленка, тем больше примесных центров, а, следовательно, выше поверхностный потенциал данной пленки. Эксперимент это подтверждает.

Также есть предположение, что знак поверхностного потенциала анодных пленок оксида тантала связан с различием его изоэлектрической точки pI и pH контактирующего электролита. Согласно формуле (1.6), если pH электролита ниже значения pI , то поверхность пленки заряжена положительно и служит адсорбентом анионов, если выше pI , то поверхность заряжена отрицательно и адсорбирует катионы. Полученные результаты согласуются с данным предположением:

$$pH = 2 (C_6H_8O_7) < pI = 2,7-3 (Ta_2O_5) < pH = 6 (NaCl) < pH = 12 (KOH).$$

4 ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ АНОДНОГО ОКСИДА ТАНТАЛА

Благодаря превосходной устойчивости к коррозии, механической прочности и биосовместимости, возможно применение электретных анодных пленок оксида тантала в качестве покрытий на медицинских имплантатах, используемых в ортопедии (рисунок 4.1) и стоматологии (рисунок 4.2) [2].

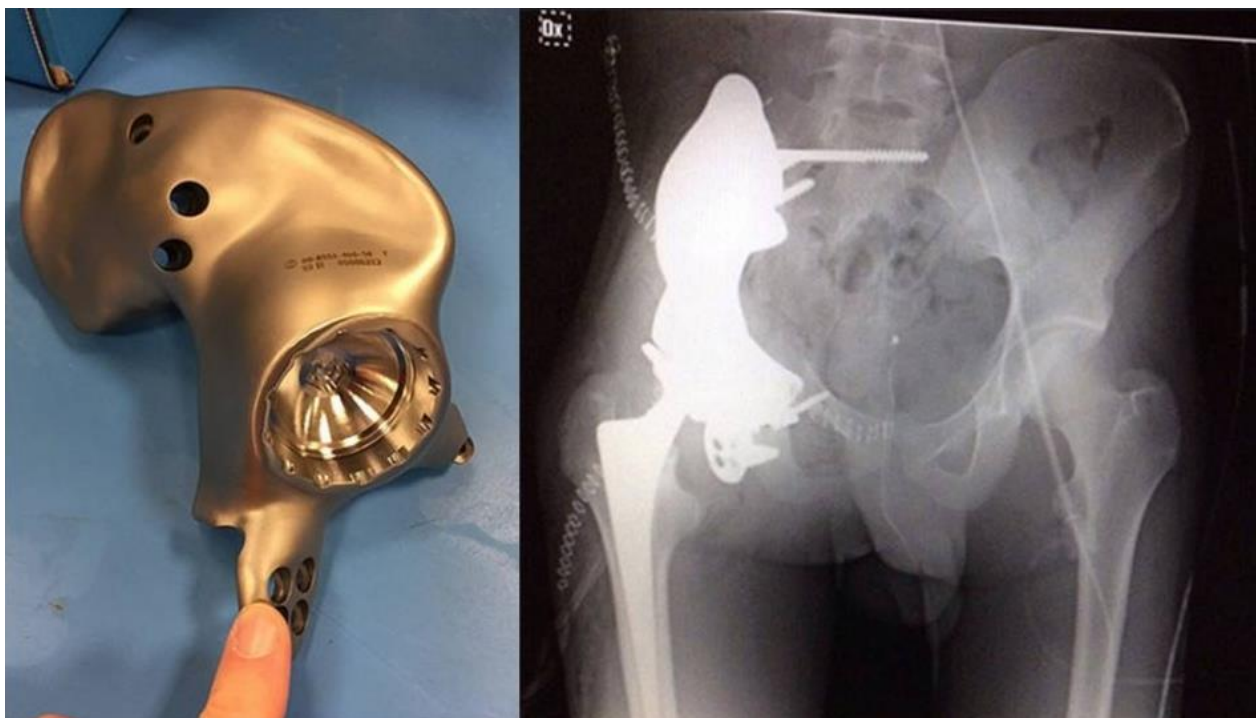


Рисунок 4.1 – Протез тазобедренного сустава с полифункциональным покрытием [75]

Имплантаты, покрытые электретными пленками анодного оксида тантала, создают электрическое поле близкого действия, которое может стимулировать процессы восстановления костной ткани, снижать степень риска образования тромбов и стеноза (стойкого сужения просвета любой полый анатомической структуры организма) в месте их введения, адсорбировать протеины, приводить к значительному сокращению времени реабилитации после переломов и позволять быстрее и эффективно осуществлять процесс лечения артрозов суставов. В свою очередь, применение имплантатов с электретными свойствами в ортопедии и стоматологии может сократить время остеоинтеграции и значительно уменьшить возникновение неприживаемости.



Рисунок 4.2 – Хирургическая установка дентальных имплантатов с полифункциональными оксидными покрытиями разного цвета [76]

Также, ввиду наличия низкой изоэлектрической точки у пентаоксида тантала ($pI \sim 2,7-3$), между оксидной поверхностью имплантата и тканевой жидкостью ($pI \sim 7,2-7,4$) создается разность потенциалов, которая обеспечивает приток ионов Ca^{2+} к поверхности имплантата (рисунок 4.3). Это, в свою очередь, дает более быстрый старт процессу остеоинтеграции [71].

Кроме того, при помощи электрохимического анодирования на поверхности тантала могут быть сформированы оксидные пленки с разными цветовыми оттенками, что перспективно для придания необходимого цвета имплантатам, используемым в хирургической стоматологии и челюстно-лицевой хирургии.

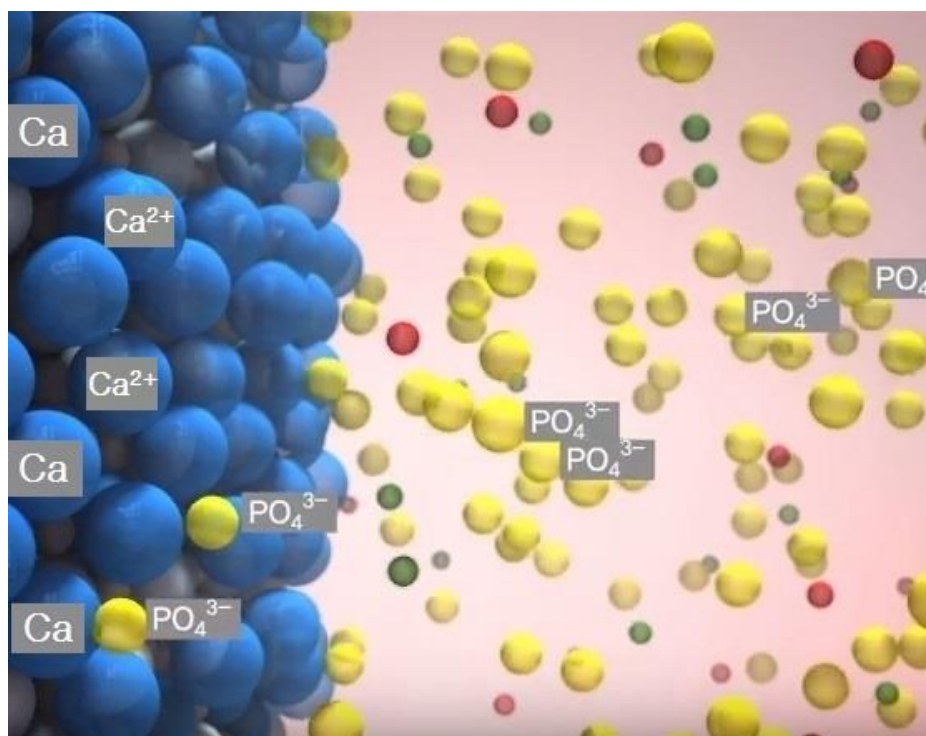


Рисунок 4.3 – Процесс остеоинтеграции медицинского имплантата с электретным оксидным покрытием (на рисунке обозначен серым) [77]

5 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАРЯДОВЫХ СВОЙСТВ АНОДНЫХ ОКСИДОВ ТАНТАЛА

5.1 Характеристика научно-исследовательской работы

В процессе выполнения данного дипломного проекта были сформированы пленки плотного (непористого) анодного оксида тантала и изучены его зарядовые свойства. Была выявлена зависимость величины поверхностного потенциала оксидов от режимов анодирования и величины pH электролитов, а также было исследовано время релаксации данного потенциала. Полученные данные позволят управлять зарядовыми свойствами оксида тантала.

Пленки оксида тантала, сформированные электрохимическим анодным оксидированием, находят свое применение в качестве диэлектрического слоя в ячейках памяти, полевых транзисторах и мемристорах, как антиотражающее покрытие для солнечных элементов. Перспективным является использование данных пленок и в качестве электретоного покрытия медицинских имплантатов, использующихся в ортопедии и стоматологии.

Проводимые по данной теме исследования являются актуальными, благодаря простоте метода формирования и обширной области использования тонких пленок оксида тантала.

5.2 Составление плана на проведение научно-исследовательской работы

Наиболее сложной и ответственной частью составления плана научно-исследовательской работы является расчет трудоемкости этапов и работ. Поскольку трудоемкость этапов и видов работ носит вероятностный характер, то более предпочтительным является *метод экспертных оценок*.

При этом методе для каждой работы экспертным путем предварительно устанавливаются три оценки трудоемкости:

- минимально возможная или оптимистическая оценка (t_{min} , дни);
- наиболее вероятная оценка ($t_{н.в.}$, дни);
- максимально возможная или пессимистическая оценка (t_{max} , дни).

Так как наиболее вероятную оценку затруднительно обосновать, то ожидаемое время выполнения работы ($t_{ож}$, дни) определяется с помощью данного метода по формуле

$$t_{\text{ож}} = \frac{3t_{\text{min}} + 2t_{\text{max}}}{5}, \quad (5.1)$$

а дисперсия исчисляется по формуле

$$D = \left(\frac{t_{\text{max}} - t_{\text{min}}}{5}\right)^2. \quad (5.2)$$

План проведения научно-исследовательской работы представлен в таблице 5.1, а расчет трудоемкости работ – в таблице 5.2.

Таблица 5.1 – План проведения научно-исследовательской работы

№ п/п	Наименование этапов и видов работ	Исполнитель (должность, квалификация)	Количество исполнителей
1	2	3	4
1	Составление и утверждение технического задания (ТЗ)	Научный руководитель	1
2	Составление план-графика работы над исследованием	Научный руководитель	1
3	Сбор и изучение научно-технической литературы, относящейся к теме исследования	Ответственный исполнитель	1
4	Составление аналитического обзора состояния вопросов по теме	Ответственный исполнитель	1
5	Формулирование возможных направлений решения задач, поставленных в ТЗ и их сравнительная оценка	Научный руководитель, ответственный исполнитель	2
6	Выбор и обоснование принятого способа решения поставленной задачи	Научный руководитель, ответственный исполнитель	2
7	Составление промежуточного отчета	Ответственный исполнитель	1
8	Разработка общей методики проведения эксперимента	Научный руководитель, ответственный исполнитель	2
9	Разработка частных методик проведения эксперимента	Научный руководитель, ответственный исполнитель	2
10	Подготовка материалов и реактивов для проведения эксперимента	Ответственный исполнитель	1

Продолжение таблицы 5.1

1	2	3	4
11	Подготовка оборудования для создания экспериментальных образцов	Ответственный исполнитель	1
12	Создание экспериментальных образцов	Ответственный исполнитель	1
13	Разработка общей методики исследования образцов	Научный руководитель, ответственный исполнитель	2
14	Разработка частных методик исследования образцов	Научный руководитель, ответственный исполнитель	2
15	Исследование зарядовых свойств образцов	Ответственный исполнитель	1
16	Анализ полученных результатов	Ответственный исполнитель	1
17	Технико-экономическое обоснование целесообразности исследования	Консультант, ответственный исполнитель	2
18	Оформление графического материала	Ответственный исполнитель	1
19	Оформление пояснительной записки	Ответственный исполнитель	1

Таблица 5.2 – Оценка трудоемкости отдельных видов работ

Вид работы (№ п/п из таблицы 5.1)	Оценки трудоемкости		Расчетные величины	
	t_{min}	t_{max}	$t_{ож}$	D
1	1	3	1,8	0,16
2	1	3	1,8	0,16
3	4	6	4,8	0,16
4	2	4	2,8	0,16
5	2	4	2,8	0,16
6	1	3	1,8	0,16
7	3	5	3,8	0,16
8	2	4	2,8	0,16
9	1	3	1,8	0,16
10	3	5	3,8	0,16
11	1	3	1,8	0,16
12	14	16	14,8	0,16
13	2	4	2,8	0,16

Продолжение таблицы 5.2

Вид работы (№ п/п из таблицы 5.1)	Оценки трудоемкости		Расчетные величины	
	t_{min}	t_{max}	$t_{ож}$	D
14	1	3	1,8	0,16
15	16	18	16,8	0,16
16	3	5	3,8	0,16
17	3	5	3,8	0,16
18	5	7	5,8	0,16
19	9	11	9,8	0,16

Из полученных данных можно заключить, что предполагаемое время (*директивный срок*) выполнения научно-исследовательской работы составляет 89,2 дня. Дисперсия предварительных оценок трудоемкости работ мала, следовательно, работа будет выполнена в срок.

5.3 Сетевое планирование научно-исследовательской работы

Важным плановым документом в системе координации научно-исследовательской работы и управления ее выполнения является *сетевой график*.

Сетевой график как модель любого сложного процесса (явления) имеет свои параметры. К наиболее важным относятся: *ранний* и *поздний сроки наступления события, резервы времени событий и критический путь*.

Ранний срок наступления события (t_{pi} , дни) – минимально возможный срок, необходимый для выполнения всех работ, предшествующих данному событию i .

$$t_{pi} = \max t(L_{1,...,i}), \quad (5.3)$$

где $L_{1,...,i}$ – путь от исходного (первого) события до данного события.

Поздний срок наступления события (t_{ni} , дни) – максимально допустимое время, превышение которого вызывает аналогичную задержку наступления завершающего события.

$$t_{ni} = t(L_{кр}) - \max t(L_{i,...,n}), \quad (5.4)$$

где $L_{i,...,n}$ – путь от данного события до завершающего (последующего) события.

Зная ранний и поздний сроки наступления события i , можно определить *резерв времени* для данного события (R_i , дни) по формуле

$$R_i = t_{pi} - t_{pi}. \quad (5.5)$$

Таблица 5.3 – Перечень событий и их временные параметры

Шифр события, i	Наименование события	Сроки наступления события		Резерв времени, R_i	Шифр следующих работ, (i, j)
		Ранний срок, t_{pi}	Поздний срок, t_{pi}		
1	2	4	5	3	5
1	Получение темы научно-исследовательской работы (НИР)	0	0	0	(1, 2)
2	Составленное ТЗ на НИР	1,8	1,8	0	(2, 3)
3	Составленный план-график работы над исследованием	3,6	3,6	0	(3, 4)
4	Изученная научно-техническая литература	8,4	8,4	0	(4, 5)
5	Готовый аналитический обзор состояний вопросов по теме	11,2	11,2	0	(5, 6)
6	Сформулированные возможные направления решений задач, поставленных в ТЗ и их сравнительная оценка	14	14	0	(6, 7)
7	Принятый способ решения поставленной задачи и его обоснование	15,8	15,8	0	(7, 8)
8	Готовый промежуточный отчет	19,6	19,6	0	(8, 9)
9	Разработанная общая методика проведения эксперимента	22,4	22,4	0	(9, 10)
10	Разработанная частная методика проведения эксперимента	24,2	24,2	0	(10, 11)
11	Подготовленные материалы и реактивы для проведения эксперимента	28	28	0	(11, 12)

Продолжение таблицы 5.3

1	2	4	5	3	5
12	Подготовленное оборудование для создания экспериментальных образцов	29,8	29,8	0	(12, 13)
13	Созданные экспериментальные образцы	44,6	44,6	0	(13, 14)
14	Разработанная общая методика исследования образцов	47,4	47,4	0	(13, 14)
15	Разработанная частная методика исследования образцов	49,2	49,2	0	(14, 15)
16	Проведенное исследование зарядовых свойств	66	66	0	(15, 16)
17	Проведенный анализ результатов	69,8	69,8	0	(16, 17)
18	Готовое ТЭО целесообразности исследования	73,6	73,6	0	(17, 18)
19	Оформленный графический материал	79,4	79,4	0	(18, 19)
20	Готовый дипломный проект	89,2	89,2		

Наименования этапов и видов работ и их длительность (т. е. ожидаемое время выполнения работ, $t_{ож}$) приведены в таблицах 5.1 и 5.2 соответственно.

Временные параметры событий приводятся на сетевом графике в кружках событий так, как показано на рисунке 5.1.

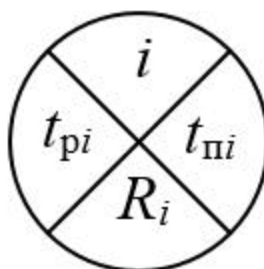


Рисунок 5.1 – Графическое изображение события

Сетевой график научно-исследовательской работы представлен на рисунке 5.2.

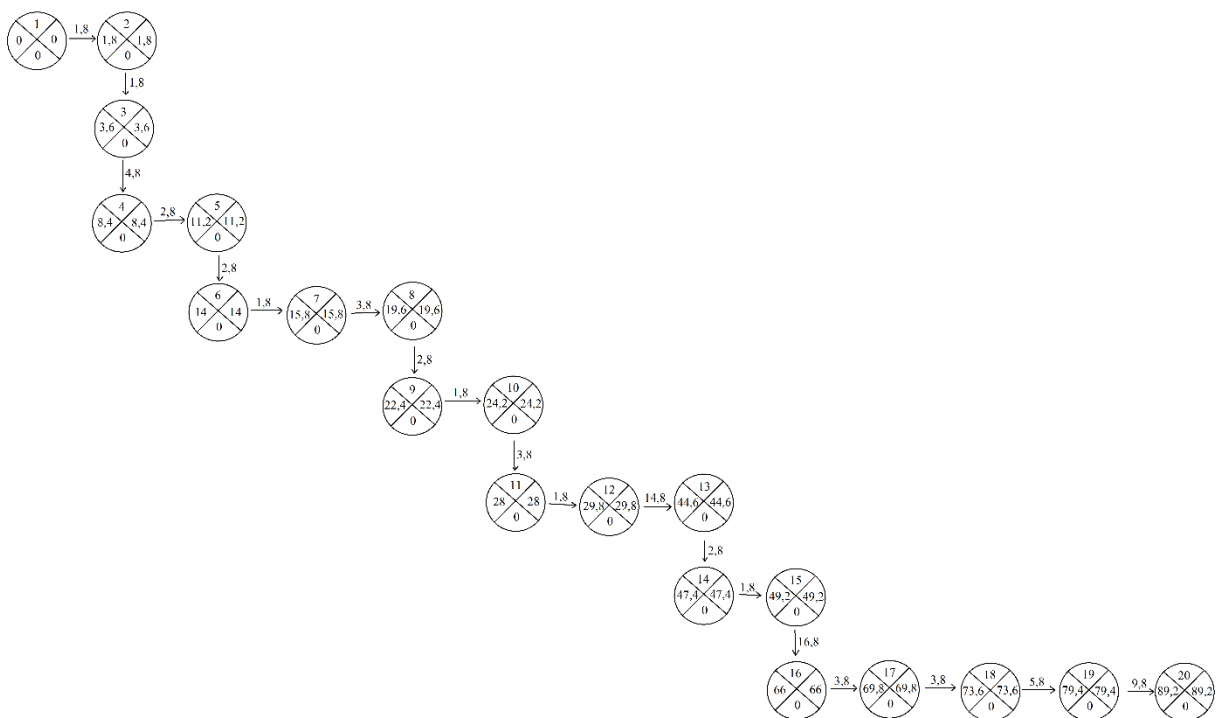


Рисунок 5.2 – Сетевой график научно-исследовательской работы

Критический путь (наиболее протяженная цепочка работ, ведущая от исходного к завершающему событию): 1→2→3→4→5→6→7→8→9→10→11→12→13→14→15→16→17→18→19→20.

Продолжительность критического пути совпадает с директивным сроком (89,2 дня). Не самый лучший исход, но условие выполнения комплекса работ по теме научно-исследовательской работы соблюдается.

5.4 Расчет затрат на научно-исследовательскую работу

5.4.1 Расчет затрат на расходные материалы, покупные полуфабрикаты и комплектующие изделия на изготовление макетов и опытных образцов (P_m) представлен в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Расчет затрат на материалы, покупные полуфабрикаты и комплектующие изделия

Наименование материалов покупных полуфабрикатов и комплектующих изделий	Единица измерения	Количество	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Фольга танталовая марки ТВЧ	кг	0,17	3215,00	531,25
Лимонная кислота	кг	0,15	7,80	1,17
Натрия хлорид	л	1,00	1,67	1,67
Гидроксид калия	кг	0,50	9,50	4,75
Всего				538,84
Всего с учетом транспортных расходов (10 %)				592,72

5.4.2 Расчет затрат на топливно-энергетические ресурсы для научно-экспериментальных целей ($P_{эл}$) представлен в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Расчет затрат на топливно-энергетические ресурсы для научно-экспериментальных целей

Наименование оборудования, используемого для научно-экспериментальных и технологических целей	Установочная мощность, кВт	Время использования, ч	Тариф за 1 кВт/ч	Сумма, руб.
Источник питания ПТ Б5-50	0,50	18	0,19	1,71
Персональный компьютер	0,35	100	0,19	6,65
Всего				8,36

5.4.3 Расчет затрат на спецоборудование для научных работ ($P_{об}$) представлен в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Расчет затрат на спецоборудование для научных работ

Наименование специальных инструментов, приспособлений, приборов, стендов, устройств и другого специального оборудования	Количество, шт.	Цена приобретения, руб.	Сумма, руб.
Ячейка электролитическая	1	24,00	24,00
Всего			24,00
Всего с учетом транспортных расходов (10 %)			26,40

5.4.4 Расчет затрат на оплату труда научно-производственного персонала ($P_{оз}$) представлен в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Расчет основной заработной платы научно-технического персонала

Категории исполнителей	Количество исполнителей	Трудоемкость, дни	Средняя дневная заработная плата, руб.	Сумма заработной платы, руб.
Научный руководитель	1	17,4	8,89	154,69
Ответственный исполнитель	1	85,6	2,23	190,89
Консультант	1	3,8	6,67	25,35
Всего				370,93
С учетом премий (40 %)				519,30

5.4.5 Дополнительная зарплата ($P_{дз}$) определяется следующим образом:

$$P_{дз} = \frac{P_{оз} \cdot H_{дз}}{100}, \quad (5.6)$$

где $H_{дз}$ – норматив дополнительной заработной платы основных производственных рабочих (10 %).

$$P_{дз} = \frac{519,30 \cdot 10}{100} = 51,93 \text{ руб.}$$

5.4.6 Отчисления на социальные нужды ($P_{\text{соц}}$) определяются следующим образом:

$$P_{\text{соц}} = \frac{(P_{\text{оз}} + P_{\text{дз}}) \cdot H_{\text{соц}}}{100}, \quad (5.7)$$

где $H_{\text{соц}}$ – страховые взносы на обязательное социальное страхование наемных работников (34 %) и обязательное страхование от несчастных случаев на производстве (0,6 %).

$$P_{\text{соц}} = \frac{(519,30 + 51,93) \cdot (34 + 0,6)}{100} = 197,65 \text{ руб.}$$

5.4.7 Накладные расходы ($P_{\text{накл}}$) определяются следующим образом:

$$P_{\text{накл}} = \frac{P_{\text{оз}} \cdot H_{\text{накл}}}{100}, \quad (5.8)$$

где $H_{\text{накл}}$ – норматив накладных расходов (50 %).

$$P_{\text{накл}} = \frac{519,30 \cdot 50}{100} = 259,65 \text{ руб.}$$

5.4.8 Полная себестоимость научно-технической продукции ($C_{\text{п}}$) определяются следующим образом:

$$C_{\text{п}} = P_{\text{м}} + P_{\text{эл}} + P_{\text{об}} + P_{\text{оз}} + P_{\text{дз}} + P_{\text{соц}} + P_{\text{накл}}. \quad (5.9)$$

$$C_{\text{п}} = 592,72 + 8,36 + 26,40 + 519,30 + 51,93 + 197,65 + 259,65 = 1656,01 \text{ руб.}$$

5.4.9 Плановая прибыль (Π) определяется следующим образом:

$$\Pi = \frac{C_{\text{п}} \cdot Y_{\text{р}}}{100}, \quad (5.10)$$

где $Y_{\text{р}}$ – уровень рентабельности (15 %).

$$\Pi_{\text{п}} = \frac{1656,01 \cdot 15}{100} = 248,40 \text{ руб.}$$

5.4.10 Налог на добавленную стоимость (НДС) определяется следующим образом:

$$\text{НДС} = \frac{(C_{\text{п}} + \Pi) \cdot N_{\text{ндс}}}{100}, \quad (5.11)$$

где $N_{\text{ндс}}$ – ставка налога на добавленную стоимость (20 %).

$$\text{НДС} = \frac{(1967,59 + 295,14) \cdot 20}{100} = 380,88 \text{ руб.}$$

5.4.11 Отпускная цена научно-технической продукции ($C_{\text{отп}}$) определяется следующим образом:

$$C_{\text{отп}} = C_{\text{п}} + \Pi + \text{НДС}. \quad (5.12)$$

$$C_{\text{отп}} = 1656,01 + 248,40 + 380,88 = 2285,29 \text{ руб.}$$

Таблица 5.8 – Калькуляция плановой себестоимости целесообразности исследования зарядовых свойств анодных оксидов тантала

Статья затрат	Условное обозначение	Размер затрат, руб.
Основная зарплата научно-технического персонала	$P_{\text{оз}}$	519,30
Дополнительная зарплата научно-технического персонала	$P_{\text{дз}}$	51,93
Отчисления на социальные нужды	$P_{\text{соц}}$	197,65
Накладные расходы	$P_{\text{накл}}$	259,65
Полная себестоимость научно-технической продукции	$C_{\text{п}}$	1656,01
Плановая прибыль	Π	248,40
Отпускная цена научно-технической продукции	$C_{\text{ндс}}$	2285,29

5.5 Расчет уровня (качества) научно-технического результата

Количественная оценка уровня научно-технического результата, полученного в дипломном проекте, рассчитывается по формуле:

$$K_n = \sum_{i=1}^{n=5} K_{\text{нзи}} \cdot B_{\text{ди}}, \quad (5.13)$$

где K_n – комплексный показатель достигнутого уровня (качества) результата выполненных исследований;

n – количество критериев-признаков научной (научно-технической) прогрессивности и полезности результатов, полученных в дипломном проекте;

$K_{нzi}$ – нормированный коэффициент значимости i -го критерия, используемого для оценки;

$B_{дi}$ – достигнутый уровень по i -му критерию.

Для экспертной оценки значимости производится ранжирование учитываемых критериев по их важности для данной научно-исследовательской работы. Наиболее важному критерию (признаку) дается оценка, равная единице, а остальным – другие оценки между 0 и 1, в порядке их относительной важности (веса V_i).

Полученные количественные оценки значимостей учитываемых критериев нормируется так, чтобы сумма всех коэффициентов значимости по всем критериям была равна 1,0.

Для нормирования выполняются расчеты по формуле:

$$K_{нzi} = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^{n=5} V_i}, i = 1, 2, \dots, 5. \quad (5.14)$$

Характеристика и оценки качества научно-технического результата приведены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Характеристика и оценки качества научно-технического результата

№ п/п	Критерий-признак	Характеристика	Баллы, $B_{дi}$	Относительная важность, V_i	Нормированные коэффициенты значимости, $K_{нzi}$
1	Новизна	Выдвинуты предложения по изменению существующих методов получения	3	0,6	0,15
2	Значимость для науки и практики	Результат имеет важное значение для развития отдельного научного направления	5	1,0	0,26

Продолжение таблицы 5.9

№ п/п	Критерий- признак	Характеристика	Баллы, $B_{дi}$	Относительная важность, V_i	Нормированные коэффициенты значимости, $K_{нzi}$
3	Объективность	Результат получен с участием научных работников высшей квалификации	4	0,7	0,18
4	Доказательность	Результат получен на основе теоретических и глубоких экспериментальных исследований	4	0,7	0,18
5	Точность	Проведенные исследования соответствуют техническому заданию и государственному стандарту	4	0,9	0,23

Комплексный показатель достигнутого уровня результата:

$$K_n = 0,15 \cdot 3 + 0,26 \cdot 5 + 0,18 \cdot 4 + 0,18 \cdot 4 + 0,23 \cdot 4 = 4,11.$$

Поскольку $K_n \geq 3$ ($K_n = 4,11$), то можно сделать вывод, что полученные в дипломном проекте результаты отвечают предъявляемым современным требованиям к научным исследованиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы электрохимического анодного окисления вентильных металлов широко используются в нанотехнологии, т. к. за счет выбора электрических режимов анодного процесса можно формировать геометрические размеры анодных пленок с точностью до 1 нм. Причем в зависимости от выбора электролита можно получать как плотные, так и пористые пленки. В обоих случаях геометрические размеры формируемых анодных пленок зависят от напряжения формовки. К тому же непосредственно в процессе электрохимического анодирования в получаемых оксидных пленках можно получить встроенный электреты заряд практически неизменяющийся со временем. Накопление информации в области анодирования металлов и сплавов, а также поиск моделей, адекватно описывающих процессы формирования анодных оксидных пленок и природу появления заряда в них, позволяют найти новые применения данным материалам и структурам на их основе.

В настоящей работе рассматриваются свойства пленок оксида тантала и способы их получения, описаны материалы и методы, используемые при формировании плотных (непористых) анодных пленок оксида тантала, а также приведены результаты исследования зарядовых свойств полученных оксидных структур и описаны перспективные области их применения.

В данной работе исследовалось влияние режимов электрохимического анодного окисления тантала и величины рН электролитов на зарядовые свойства образующихся оксидных пленок с целью применения последних в качестве электретенных покрытий на медицинских имплантатах, используемых в стоматологии и ортопедии.

Проведенные исследования показали, что в зависимости от режима формовки значение потенциала образовавшихся оксидных пленок может варьироваться в широких пределах, а в зависимости от используемого электролита потенциал может быть как положительным, так и отрицательным. К тому же было установлено, что данный потенциал медленно релаксирует со временем и не зависит от того, в каком электролите был сформирован оксид.

Кроме того, проведенные исследования показали, что на поверхности тантала при помощи электрохимического анодирования могут быть сформированы оксидные пленки с разными цветовыми оттенками, что перспективно для придания необходимого цвета имплантатам, используемым в хирургической стоматологии и челюстно-лицевой хирургии.

Исследования по данной работе продолжатся и дальше с целью адекватного объяснения причины появления заряда в пленках анодного оксида тантала, более точного его измерения и того, как он ведет себя со временем.

Тем не менее, уже сейчас можно сказать, что полученные данные позволят управлять зарядовыми свойствами анодного оксида тантала.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Бурмаков, А. П. Управляемое магнетронное осаждение пленок оксида тантала с электретными свойствами / А. П. Бурмаков, В. Н. Кулешов // Вестник БГУ. – 2010. – №1. – С. 45–49.
- [2] Биосовместимые электретные пленки оксида тантала и оксида алюминия для медицинских имплантов / И. А. Врублевский [и др.]. // VIII Международная научно-техническая конференция «Медэлектроника-2014» : сб. науч. тр. – Минск : БГУИР, 2014. – С. 347–348.
- [3] Родионов, И. В. Применение технологии анодного оксидирования при создании биосовместимых покрытий на дентальных имплантатах / И. В. Родионов, Ю. В. Серянов // Вестник СГТУ. – 2006. – №2(12) – С. 77–87.
- [4] Сихварт, О. В. Влияние добавки сульфата меди на формирование оксидных биосовместимых покрытий титановых дентальных имплантатов при их анодировании в сернокислом электролите / О. В. Сихварт, И. В. Родионов, Ю. В. Серянов // Конференция «Актуальные проблемы электрохимической технологии» : сб. науч. тр. – С. : СГТУ, 2005. – С. 233–236.
- [5] Родионов, И. В. Функциональные свойства анодно-оксидных биосовместимых покрытий титановых дентальных имплантатов / И. В. Родионов, К. Г. Бутовский // Конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» : сб. науч. тр. в 2 т. – Т. : ТПУ, 2006. – С. 424–426.
- [6] Родионов, И. В. Анодно-оксидные биосовместимые покрытия титановых дентальных имплантатов / И. В. Родионов // Технологии живых систем. – 2006. – №4. – Т. 3. – С. 28–32.
- [7] Родионов, И. В. Формирование антисептических и антитромбогенных качеств анодно-оксидных биопокрытий остеофиксаторов за счет гальванических процессов / И. В. Родионов, К. Г. Бутовский, О. В. Бейдик // Вестник СГТУ. – 2007. – №4(28). – С. 81–85.
- [8] Комлев, А. Е. Технология осаждения пленок оксида тантала методом реактивного магнетронного распыления / А. Е. Комлев. – СПб. : СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. – 166 с.
- [9] Effect of heat treatment on the structure of L-Ta₂O₅ / Askeljung [et al.]. // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – №176(1). – P. 250–258.
- [10] Structural systematics in the binary system Ta₂O₅–WO₃ / Stephenson, N. C. // Acta Crystallographica Section B. – 1971. – №27(5). – P. 1037–1044.

- [11] Structural Inorganic Chemistry / Oxford: Clarendon Press. – Wells, A. F., 1947.
- [12] Елисеенко, Д. А. Исследование процесса реактивного магнетронного распыления танталовой мишени / Д. А. Елисеенко. – СПб. : СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2016. – 59 с.
- [13] Structures and phase transitions of B-Ta₂O₅ and Z-Ta₂O₅: two high-pressure forms of Ta₂O₅ / Zibrov, I. P. [et al.]. // Acta Crystallographica Section B. – 2000. – №56(9). – P. 659–665.
- [14] Structure and properties of Ta/TaO_x barrier films deposited by direct current magnetron sputtering / Zhou, Y. [et al.]. // Vacuum. – 2010. – №84. – P. 330–334.
- [15] Atomic layer deposited high-k nanolaminate capacitors / Smith, S. [et al.]. // Solid-State Electronics. – 2010. – №54 – P. 1076–1082.
- [16] Effect of doping and substrate temperature on the structural and optical properties of reactive pulsed laser ablated tin oxide doped tantalum oxide thin films / Krishnan, R. [et al.]. // Vacuum. – 2010. – №84. – P. 1204–1211.
- [17] Physical and electrical characteristics of the high-k Ta₂O₅ (tantalum pentoxide) dielectric deposited on the polycrystalline silicon / Kao, C. [et al.]. // Appl. Phys. Lett. – 2010. – №96. – P. 112901.
- [18] Structural, optical, and morphological properties of laser ablated ZnO doped Ta₂O₅ films / Krishnan, R. [et al.]. // Materials Science and Engineering. – 2010. – №174. – P. 150–158.
- [19] Properties of tantalum oxide thin films grown by atomic layer deposition / Kukli [et al.]. // Thin Solid Films. – 1995. – №260(2). – P. 135–142.
- [20] Defect dominated charge transport in amorphous Ta₂O₅ thin films / Fleming, R. M. // Journal of Applied Physics. – 2000. – №88(2). – P. 850.
- [21] Structural and electrical properties of Ta₂O₅ grown by the plasma-enhanced liquid source CVD using penta ethoxy tantalum source / Murawala [et al.]. // Japanese Journal of Applied Physics. – 1993. – №32. – P. 368–375.
- [22] First principles study of oxygen vacancy defects in tantalum pentoxide / Ramprasad, R. // Journal of Applied Physics. – 2003. – №94(9). – P. 5609.
- [23] Electronic structure of oxygen vacancy in Ta₂O₅ / Sawada, H. [et al.]. // Journal of Applied Physics. – 1999. – №86(2). – P. 956.
- [24] Unravelling the interplay of crystal structure and electronic band structure of tantalum oxide (Ta₂O₅) / Nashed [et al.]. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013.
- [25] Electronic properties of tantalum pentoxide polymorphs from first-principles calculations [Электронный ресурс]. – Режим доступа :

https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structures-of-a-b-Ta2O5-b-d-Ta2O5-c-the-11-fu-model-and-d-amorphous_fig1_268687345.

[26] The growth and properties of thin oxide layers on tantalum electrodes / Macagno, V. [et al.]. // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1984. – №180(1-2). – P. 157–170.

[27] Hexagonal polymorph of tantalum–pentoxide with enhanced dielectric constant / Hiratani, M. [et al.]. // Applied Physics Letters. – 2002. – №81(13). – P. 2433.

[28] Structural and electrical properties of radio frequency magnetron sputtered tantalum oxide films: Influence of postdeposition annealing / Jagadeesh Chandra, S. [et al.]. // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2010. – №13. – P. 245–251.

[29] Effect of a silicon nitride buffer layer on the electrical properties of tantalum pentoxide films / Wang, B. [et al.]. // Microelectronic Engineering. – 2010. – №87. – P. 597–600.

[30] High-k HfO_2 – Ta_2O_5 mixed layers: Electrical characteristics and mechanisms of conductivity / Atanassova, E. [et al.]. // Microelectronic Engineering. – 2010. – №87. – P. 668–676.

[31] Microstructural, optical and spectroscopic studies of laser ablated nanostructured tantalum oxide thin films / Renju R. [et al.]. // Applied Surface Science. – 2009. – №25. – P. 7126–7135.

[32] Atomic layer epitaxy growth of tantalum oxide thin films from $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ and H_2O / Kaupo Kukli [et al.]. // J. Electrochem. Soc. – 1995. – №5. – P. 1670–1675.

[33] Токсическое действие тантала и его соединений [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://ru-safety.info/post/102192806160045/>.

[34] Богданов, Е. А. Получение, свойства и области применения функциональных тонкопленочных оксидных покрытий / Богданов Е. А. – СПб. : СПбПТУ. – 2017. – 176 с.

[35] Reduction of leakage current in chemical vapor deposited Ta_2O_5 thin films by furnace NO_2 annealing / Sun, S. C. [et al.]. // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1997. – №44. – P. 1027–1030.

[36] Growth related properties of pentacene thin film transistors with different gate dielectrics / Erouel, M. [et al.]. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – №354. – P. 1598–1607.

[37] Использование алколюлятов металлов для получения оксидных материалов / Е. П. Туревская [и др.]. // Журнал неорганической химии. – 2000. – Т. 36. – №3. – С. 330–341.

[38] Свойства тонких пленок системы $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-La}_2\text{O}_3$, полученных золь-гель методом / О. В. Лисеенко [и др.]. // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – №1. – С. 107–109.

[39] Способ получения биоактивного покрытия на имплантируемом в костную ткань человека титановом имплантате [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.findpatent.ru/patent/255/2554819.html>.

[40] Родионов, И. В. Применение технологии анодного оксидирования при создании биосовместимых покрытий на дентальных имплантах / И. В. Родионов, Ю. В. Серянов.

[41] Получение нанопористого оксида тантала / Л. В. Ляшок [и др.]. // Международная научно-техническая конференция – «Современные электрохимические технологии-2017» : сб. науч. тр. Белорусский государственный технологический университет. – Минск : БГТУ, 2017. – С. 280–283.

[42] Synthesis of coral-like tantalum oxide films via anodization in mixed organic-inorganic electrolytes / Hongbin, Y. [et al.]. // PLoS ONE. – 2013. – №8(6). – P. 1–6.

[43] Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя / П. С. Гордиенко, В. С. Руднев. – В. : Дальнаука. – 1999. – 233 с.

[44] Влияние условий формирования на ферромагнитные свойства железосодержащих оксидных покрытий на титане / В. С. Руднев [и др.]. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48. – №5. – С. 459–469.

[45] Многофазные анодные слои и перспективы их применения / В. С. Руднев // Защита металлов. – 2008. – Т. 44. – № 3. – С. 283–292.

[46] Функциональные танталосодержащие покрытия / Н. И. Стеблевская [и др.]. // Вестник ДВО РАН. – 2014. – №5. – С. 93–106.

[47] Покрытия из ZrO_2 на волокнах SiC / М. А. Медков [и др.]. // Неорган. материалы. – 2007. – Т. 43. – №2. – С. 203–208.

[48] Низкотемпературный экстракционно-пиролитический синтез наноразмерных композитов на основе оксидов металлов / Н. И. Стеблевская [и др.]. // Рос. нанотехнологии. – 2010. – № 1/2. – С. 33–38.

[49] Холькин, А. И. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов / А. И. Холькин, Т. Н. Патрушева. – М. : КомКнига. – 2006. – 288 с.

[50] Способ изготовления имплантата с электретыми свойствами для остеосинтеза [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://ru-patent.info/21/40-44/2142819.html>.

[51] Antibacterial properties and cytocompatibility of tantalum oxide coatings / Chang, Y. // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 259(B). – P. 193–198.

[52] Лебедев, Н. К. Исследование электрических и оптических свойств тонкопленочного оксида тантала, изготовленного методом реактивного магнетронного распыления / Н. К. Лебедев. – СПб. : ЦДЮТТ «Охта». – 30 с.

[53] Гороховатский, Ю. А. Электретный эффект и его применение / Ю. А. Гороховатский // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №8. – С. 92–98.

[54] Губкин, А. Н. Электреты / А. Н. Губкин. – М. : Наука, 1978. – 192 с.

[55] Сесслер, Г. Электреты / Г. Сесслер. – М. : Мир, 1983. – 487 с.

[56] Space charge and electret behaviour in anodic Ta₂O₅ films / Montero, I [et al.]. // Thin Solid Films. – 1988. – №167. – P. 95–100.

[57] Электрохимия / А. И. Зудов [и др.]. – 1983. – 187 с.

[58] Комлев, А. Е. Релаксация электретного состояния в аморфной пленке оксида тантала, осажденной на титан / А. Е. Комлев, И. М. Соколова, В. И. Шаповалов // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2005. – №2. – С. 52–58.

[59] Барыбин, А. А. О компенсационном методе измерения заряда электрета / А. А. Барыбин, В. И. Шаповалов // Международная НТК «Поли материалы-2003» : сб. науч. тр. в 2 ч. – М. : МИРЭА, 2003. – Ч. 2. – С. 202–205.

[60] Слой Гильмгольца и поверхностный заряд [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://megaobuchalka.ru/7/30799.html>.

[61] Способ получения биоактивного покрытия на имплантируемом в костную ткань человека титановом имплантате [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.findpatent.ru/patent/255/2554819.html>.

[62] Gate oxide thickness dependence of the leakage current mechanism in Ru/Ta₂O₅/SiON/Si structures / Tapajna, M. [et al.]. // Semicond. Sci. Technol. – 2010. – №25.

[63] Trap parameters and conduction mechanism in HfO₂–Ta₂O₅ mixed stacks in response to microwave irradiation / Atanassova, E. [et al.]. // Microelectronic Engineering. – 2010. – №87. – P. 2294–2300.

[64] Low voltage electrowetting-on-dielectric platform using multi-layer insulators / Lin, Y. [et al.]. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2010. – №150 – P. 465–470.

[65] Structural characterization of amorphous Ta₂O₅ and SiO₂-Ta₂O₅ used as solid electrolyte for nonvolatile / Banno, N. [et al.]. // Appl. Phys. Lett. – 2010. – №97. – P. 11350.

[66] Ta₂O₅ thin films for capacitive RF MEMS switches / Persano, A. [et al.]. // Journal of Sensors. – 2010. – №487061.

[67] Low voltage electrowetting-on-dielectric platform using multi-layer insulators / Lin, Y. [et al.]. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2010. – №150 – P. 465–470.

[68] Resistance controllability of Ta₂O₅/TiO₂ stack ReRAM for low voltage and multilevel operation / Terai, M. [et al.]. // IEEE Electron Device Letters. – 2010. – №3. – P. 204–206.

[69] Development of core-shell structure Fe₃O₄/Ta₂O₅ microspheres for selective enrichment of phosphopeptides for mass spectrometry analysis / Qi, D. [et al.]. // Journal of Chromatography A. – 2009. – Vol. 1216. – №29. – P. 5533–5539.

[70] Modern methods of Ta₂O₅ coatings deposition for biomedical applications / Donkov, N. [et al.]. // Plasma Physics. – 2009. – Vol. 1. – P. 153–155.

[71] Process and kinetics of bonelike apatite formation on sintered hydroxyapatite in a simulated body fluid / Kim, H-M [et al.]. // Biomaterials. – 2005. – №25. – P. 4366–4373.

[72] Изучение адгезии микрофлоры полости рта к электретной поверхности дентальных имплантов / С. Ю. Иванов [и др.]. // Стоматолог. – 2005. – №5. – С. 45-49.

[73] Гвоздовская, Е. А. Формирование анодных оксидов тугоплавких вентильных металлов и их электрофизические свойства / Е. А. Гвоздовская. – Минск : БГУИР, 2017. – 63 с.

[74] Комлев, А. Е. Технология осаждения пленок оксида тантала методом реактивного магнетронного распыления / А. Е. Комлев. – СПб. : СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. – 18 с.

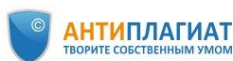
[75] The world's first titanium hemipelvis transplant has taken place [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://health-innovations.org/2015/03/06/the-worlds-first-titanium-hemipelvis-transplant-has-taken-place/>.

[76] Yếu tố tự thân giúp ca cấy ghép implant thành công là gì? [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://nhakhoasaigonbh.com/yeu-to-tu-than-giup-ca-cay-ghiep-implant-thanh-cong-la-gi/>.

[77] Xpeed Surface Treatment [Электронный ресурс]. – Режим доступа : https://www.youtube.com/watch?v=bl2zn1I_grk&t=0s&index=2&list=WL.

ПРИЛОЖЕНИЕ А (информационное)

Результат проверки дипломного проекта на оригинальность



Отчет о проверке на заимствования №1

Автор: Асинский Павел pavel.asinskiy@bk.ru / ID: 5749886

Проверяющий: Асинский Павел (pavel.asinskiy@bk.ru / ID: 5749886)

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- <http://www.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 6
Начало загрузки: 08.06.2018 08:49:32
Длительность загрузки: 00:00:02
Имя исходного файла: ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ
ЗАПИСКА
Размер текста: 2527 кБ
Символов в тексте: 93553
Слов в тексте: 10851
Число предложений: 821

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 08.06.2018 08:49:34
Длительность проверки: 00:00:02
Комментарии: не указано
Модули поиска:

ЗАИМСТВОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
26,87%	0%	73,13%



Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, 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; общепотребительные 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.
Заимствования, 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	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	5,74%	5,74%	Слой Гильемгольца и поверхностный заряд — Мераобуч...	http://megaobuchalka.ru	22 Мар 2016	Модуль поиска Интернет	73	73
[02]	3,98%	4,03%	не указано	http://bib.convdocs.org	01 Мая 2014	Модуль поиска Интернет	23	24
[03]	2,19%	2,81%	Минский государственный высший радиотехнический ...	http://samzan.ru	05 Янв 2017	Модуль поиска Интернет	26	36

Рисунок А.1 – Скриншот результата проверки дипломного проекта на оригинальность в системе «Антиплагиат»

Обозначение					Наименование					Дополнительные сведения		
					<u>Текстовые документы</u>							
БГУИР ДП 1-41 01 04 002 ПЗ					Пояснительная записка					67 с.		
					Отзыв руководителя							
					Рецензия							
					<u>Графические документы</u>							
ГУИР.443241.001ПЛ					Пентаоксид тантала и его свойства					Формат А1		
ГУИР.443241.002ПЛ					Методика формирования анодного оксида тантала и метод определения его зарядовых характеристик					Формат А1		
ГУИР.443241.003ПЛ					Результаты эксперимента в растворе лимонный кислоты					Формат А1		
ГУИР.443241.004ПЛ					Результаты эксперимента в растворе гидроксида калия					Формат А1		
ГУИР.443241.005ПЛ					Зарядовые свойства анодных пленок оксида тантала					Формат А1		
ГУИР.443241.006ПЛ					Применение электретных пленок анодного оксида тантала в биомедицине					Формат А1		

					ГУИР.443241.001ПЛ					
					Пентаоксид тантала и его свойства			Лит.	Масса	Масштаб
Изм.	Л.	№ докум.	Подп.	Дата				Т		
Разраб.	Асинский									
Пров.	Купреева									
Т.контр.	Шульгов							Лист		Листов
Реценз.								МНЭ, гр. 443201		
Н.контр.	Косяк									
Утв.	Борисенко									

					ГУИР.443241.002ПЛ					
					Методика формирования анодного оксида тантала и метод определения его зарядовых характеристик	Лит.		Масса	Масштаб	
Изм.	Л.	№ докум.	Подп.	Дата			T			
Разраб.	Асинский									
Пров.	Купреева									
Т.контр.	Шульгов						Лист	Листов		
Реценз.						МНЭ, гр. 443201				
Н.контр.	Косяк									
Утв.	Борисенко									

					ГУИР.443241.003ПЛ						
Изм.	Л.	№ докум.	Подп.	Дата	Результаты эксперимента в растворе лимонной кислоты			Лит.		Масса	Масштаб
Разраб.	Асинский							Т			
Пров.	Купреева										
Т.контр.	Шульгов										
Реценз.								Лист		Листов	
Н.контр.	Косяк										
Утв.	Борисенко										

					ГУИР.443241.004ПЛ					
					Результаты эксперимента в растворе гидроксида калия			Лит.	Масса	Масштаб
Изм.	Л.	№ докум.	Подп.	Дата				Т		
Разраб.	Асинский									
Пров.	Купреева									
Т.контр.	Шульгов							Лист		Листов
Реценз.								МНЭ, гр. 443201		
Н.контр.	Косяк									
Утв.	Борисенко									

					ГУИР.443241.005ПЛ					
					Зарядовые свойства анодных пленок оксида тантала			Лит.	Масса	Масштаб
Изм.	Л.	№ докум.	Подп.	Дата						
Разраб.	Асинский							Т		
Пров.	Купреева									
Т.контр.	Шульгов									
Реценз.								Лист		Листов
Н.контр.	Косяк				МНЭ, гр. 443201					
Утв.	Борисенко									

					ГУИР.443241.006ПЛ						
Изм.	Л.	№ докум.	Подп.	Дата	Применение электретных пленок анодного оксида тантала в биомедицине			Лит.		Масса	Масштаб
Разраб.	Асинский								T		
Пров.	Купреева										
Т.контр.	Шульгов							Лист		Листов	
Реценз.								МНЭ, гр. 443201			
Н.контр.	Косяк										
Утв.	Борисенко										