

Влияние добавки серебра на электрическое сопротивление покрытия из диоксида марганца

А.Г.Старостин, О.А. Федотова

*Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия*

Аннотация: В работе впервые представлены экспериментальные данные по измерению ЭПС и импеданса покрытий из диоксида марганца, полученного из нитрата марганца с добавкой нитрата серебра методом термолиза. Проведенные анализы покрытий (рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгеноспектральный анализ (РСА)) из диоксида марганца с добавкой серебра показывают значительное уменьшение сопротивления покрытий.

Ключевые слова: нитрат марганца, нитрат серебра, диоксид марганца, легирование, сопротивление, термолиз

Оксидно-полупроводниковые конденсаторы широко применяются в приборостроение и микроэлектронике [1-5]. Значение эквивалентно-последовательного сопротивления (ЭПС) таких конденсаторов остается неизменным с ростом частоты или даже уменьшается, а значение импеданса на частотах 100 кГц и выше достигает минимального значения. Основным катодным материалом в таких конденсаторах является диоксид марганца, который получают из нитрата марганца путем термолиза при температуре 250 - 300°C. Однако, при производстве не всегда удается получить требуемое значение ЭПС, что зависит в основном от сопротивления катодного покрытия из диоксида марганца [6-8].

С целью повышения электропроводности покрытий из диоксида марганца, получаемых на танталовых анодах конденсаторов из растворов нитрата марганца, в работе исследовали влияние добавки AgNO_3 на сопротивление MnO_2 при ее введении в прекурсор перед термолизом.

По литературным данным [9-10] температура плавления безводного нитрата серебра составляет 209,7 °С, температура разложения равна 300 °С, которое протекает по реакции:



Поскольку наибольшее влияние на ЭПС танталового конденсатора оказывает сопротивление катодного покрытия из диоксида марганца, то увеличение электрической проводимости за счет введения добавок в прекурсор, является основой для получения высокотехнологичных конденсаторов серии «Low ESR» (с низким ЭПС) [5].

Методика подготовки оснастки для получения покрытия заключалась в следующем: на керамической плитке при помощи асбесто-гипсовой смеси закрепляли платиновые электроды (Pt проволока, диаметр – 0,1 мм, длина – 30 мм) на расстоянии 10 мм друг от друга. При помощи автоматической пипетки на керамическую плитку наносили 200 мкл прекурсора между платиновыми электродами, при этом происходило их замыкание. После этого оснастку с прекурсором помещали в муфельную печь на 15 минут при температурах 250 и 300 °С.

Для определения сопротивления полученное покрытие из MnO_2 , после охлаждения, анализировали на измерителе иммитанса «E7-20» при частоте тока 100 кГц, элементный состав покрытия определяли на электронном микроскопе «Hitachi S-3400N» с приставкой «Bruker X-Flash 4010» для рентгеноспектрального анализа, фазовый состав на рентгеновском дифрактометре «Shimadzu XRD-7000».

Полученные по термолитическому способу (температура обработки 250 и 300 °С) покрытия из диоксида марганца с добавкой нитрата серебра в 27 % раствор нитрата марганца (срок хранения 2 недели со дня приготовления), анализировали при помощи измерителя иммитанса. Для этого клеммы прибора подключали к платиновым анодам, между которыми находится

покрытие, и проводили измерение ЭПС и импеданса на частоте тока 100 кГц. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения ЭПС и импеданса покрытий MnO_2 , полученных с добавкой $AgNO_3$ при 250 °С

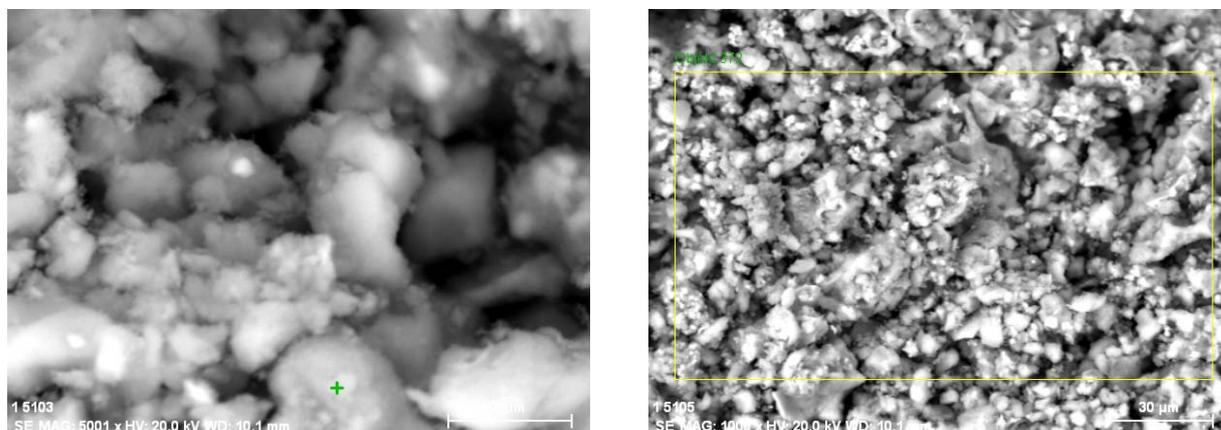
C_{AgNO_3} , %	$C_{Mn(NO_3)_2}$, %	Среднее значение ЭПС полученного покрытия, кОм		Среднее значение импеданса полученного покрытия, кОм	
		Температура обработки 250 °С	Температура обработки 300 °С	Температура обработки 250 °С	Температура обработки 300 °С
0,00	27,00	$653,50 \pm 3,50$	$377,84 \pm 2,83$	$638,00 \pm 3,00$	$373,83 \pm 2,83$
0,10		$147,50 \pm 0,50$	$56,85 \pm 0,84$	$147,50 \pm 0,50$	$57,57 \pm 0,57$
0,50		$119,84 \pm 0,06$	$17,32 \pm 0,00$	$117,77 \pm 1,29$	$17,44 \pm 0,04$
1,00		$43,50 \pm 0,50$	$8,33 \pm 0,005$	$42,35 \pm 0,350$	$8,35 \pm 0,005$

Как видно из табл. 1, с увеличением концентрации добавки нитрата серебра с 0,0 до 1,0 %масс. происходит уменьшение значений сопротивления в 15,02 раз и в 45,36 раз при температуре термолиза 250 и 300°С соответственно. Уменьшение импеданса с увеличением концентрации добавки нитрата серебра с 0,0 до 1,0 %масс. в 15,06 раз и в 44,77 раз при температуре термолиза 250 и 300°С соответственно.

Увеличение температуры с 250 до 300°С приводит уменьшению сопротивление образцов с добавкой, так и без использования добавки. При введении добавки нитрата серебра в количестве 0,1% масс. ЭПС понижается в 1,73 раза, а импеданс в 1,71 раза; а при увеличении концентрации концентрации нитрата серебра до 1% масс. ЭПС понижается в 5,22 раза, а импеданс в 5,11 раза.

Образующееся в результате термолиза, элементарное серебро является наилучшим металлическим проводником и в значительной степени повышает электрическую проводимость покрытий из диоксида марганца с добавкой нитрата серебра в прекурсор даже при незначительном содержании.

Для изучения морфологии поверхности покрытия проведен СЭМ анализ покрытия, полученного с добавкой нитрата серебра в прекурсор (рис. 2)



а)

б)

Рис. 2 – СЭМ снимки покрытия из MnO_2 , полученного из 27% $Mn(NO_3)_2$ с добавкой $AgNO_3$

а) увеличение 5000х; б) увеличение 1000х

Покрытия представляют собой неровную поверхность с множеством микрочастиц неправильной формы с размерами от 100нм до 5 мкм. Это свидетельствует об образовании большого числа зародышей в процессе термолиза.

Для определения химического состава покрытия с добавкой нитрата серебра в прекурсор проведен рентгеноспектральный анализ с использованием сканирующего электронного микроскопа. Результаты анализа приведены в табл. 3.

Таблица 3

Состав покрытия, полученного при термолизе 27 % раствора $Mn(NO_3)_2$ с добавкой 0,5 % $AgNO_3$ (измерение в точке и в зоне 200х100 мкм)

Элемент	Состав, % масс.		Состав, % ат.		Доля ошибки, %	
	в точке	в зоне 200х100	в точке	в зоне 200х100	в точке	в зоне 200х100

		МКМ		МКМ		МКМ
O	42,72	36,42	72,18	66,64	4,42	3,77
Mn	55,74	61,61	27,43	32,83	1,43	1,56
Ag	1,55	1,97	0,39	0,54	0,07	0,08

Отношение количества атомов марганца и кислорода при измерении в одной точке – 2,63, а при измерении в зоне 200x100 мкм – 2,03.

Для определения фазового состава покрытия с добавкой нитрата серебра в прекурсор проведен РФА. Результаты анализа представлены на рисунках 4, 5.

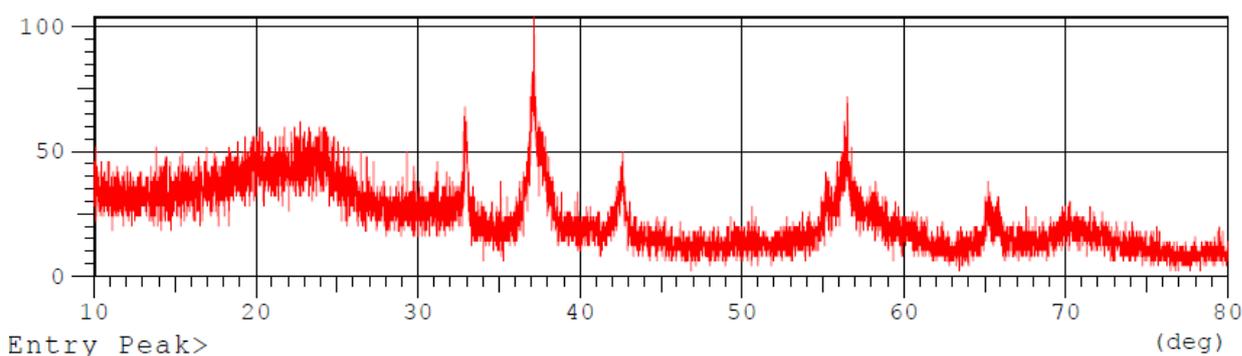


Рис. 4 – РФА спектрограмма анализа покрытия из MnO_2 , полученного из 27 % $Mn(NO_3)_2$ с добавкой 0,5 % $AgNO_3$

No.	Card	Chemical Formula	S	L	d	I	R
		Chemical Name (Mineral Name)	Dx		WT%	S.G.	
1	00-030-0820	MnO2	0.750	0.375 (3/16)	0.767	-----	0.288
		Manganese Oxide (Akhtenskite, syn)		4.78		P63/mmc	
2	00-041-1442	Mn2O3	0.713	0.333 (8/48)	0.704	-----	0.235
		Manganese Oxide (Bixbyite-C, syn)		5.03		Ia-3	
3	00-024-0508	Mn2O3	0.702	0.308 (8/38)	0.708	-----	0.218
		Manganese Oxide (Bixbyite-O, syn)		5.03		Pcab	
4	00-044-0141	MnO2	0.680	0.231 (6/36)	0.646	-----	0.149
		Manganese Oxide		4.21		I4/m	

Рис. 5 – Расшифровка спектрограммы РФА анализа покрытия из MnO_2 , полученного из 27 % $Mn(NO_3)_2$ с добавкой 0,5 % $AgNO_3$

Из результатов РФА можно заключить, что покрытие состоит из двух фаз – диоксида марганца в структурном типе ахтенскит и триоксида марганца в структурном типе биксбиит. Обе фазы находятся в низкой степени кристалличности, что следует из малой интенсивности пиков РФА – 0,288 и 0,235 отн.ед. для диоксида и триоксида соответственно. Кристаллических соединений содержащих серебро не обнаружено, по причине малого содержания добавки.

В результате исследований было установлено, что сопротивление покрытия MnO_2 , полученного из свежеприготовленного раствора нитрата марганца ниже, чем у полученного из выдержанного в течение двух недель раствора нитрата марганца без добавок (ЭПС 653,50кОм при 250 °С, 377,84 при 300 °С).

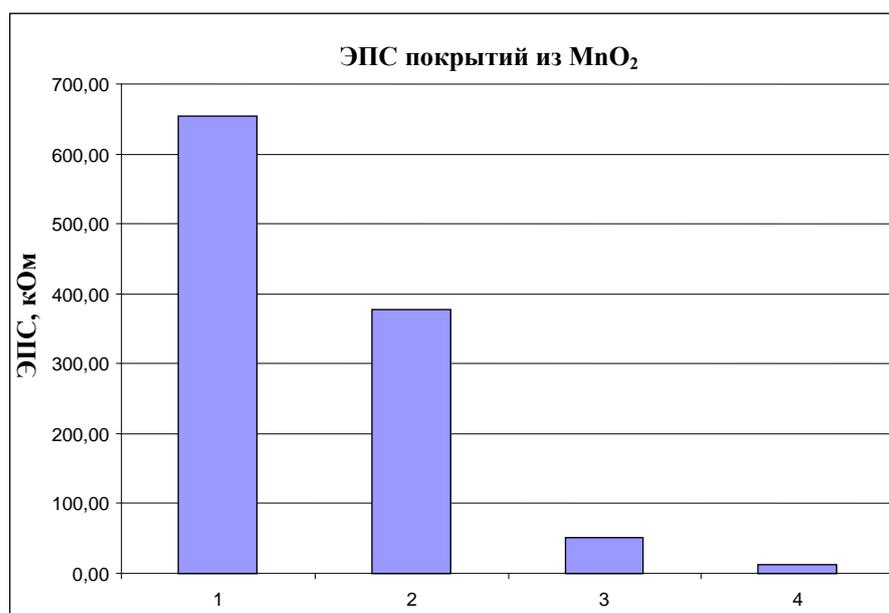


Рис. 5 – Гистограмма значений ЭПС покрытий из MnO_2 :

- 1 – термолиз при 250 °С, $Mn(NO_3)_2$ выдержан в течение 2 недель;
- 2 – термолиз при 300 °С, $Mn(NO_3)_2$ выдержан в течение 2 недель;
- 3 – термолиз при 250 С, $Mn(NO_3)_2$ свежеприготовленный;
- 4 – термолиз при 300 С, $Mn(NO_3)_2$ свежеприготовленный.

Таким образом, для получения покрытия из диоксида марганца необходимо использовать свежеприготовленные растворы.

Заключение

Полученные результаты исследований по влиянию добавки в пропиточный раствор нитрата марганца на сопротивление покрытий из диоксида марганца показали:

1. возможность значительного снижения сопротивления (в 15 раз при температуре термолиза 250°C, в 45 раз при температуре термолиза 300 °C) за счет введения в прекурсор нитрата серебра.
2. повышение температуры термолиза нитрата марганца с 250 до 300°C приводит к снижению сопротивления покрытия.
3. использование свежеприготовленного раствора нитрата марганца (в сравнении с выдержанным в течение двух недель) приводит к снижению сопротивления покрытия.
4. возможность получения поверхности в форме слипшихся микрочастиц с размерами 100 нм - 5 мкм, что способствует уменьшению количество вздутий на поверхности покрытий из MnO₂.

Список литературы

1. Ke-Qiang, Ding. Direct Preparation of Metal Ions-doped Manganese Oxide by Cyclic Voltammetry. Journal of the Chinese Chemical Society, 2008, 55, pp. 543-549.
2. Chein-Ho Huang, Wen-Yung Shu. Effect of Ammonium Nitrate on the Conductivity of Pyrolytic Manganese Dioxide – Tamkang Journal of Science and Engineering, 2008, 11, pp. 325-330.



3. Wang, Yaohui. Manganese dioxide based composite electrodes for electrochemical supercapacitor. Open Access Dissertations and Theses. 2012, p. 7437
4. Mao-wen Xu¹, Shu-Juan Bao. Nanostructured MnO₂ for Electrochemical Capacitor / Energy Storage in the Emerging Era of Smart Grids, 2011, p. 478.
5. Гуревич В. Электролитические конденсаторы: особенности конструкции и проблемы выбора // Силовая электроника. 2012, № 5, с. 28-34.
6. Старостин А.Г., Потапов И.С. Особенности получения покрытия диоксида марганца методом термолиза на танталовом аноде конденсатора Инженерный вестник Дона, 2014, №1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/2270.
7. Виноградов Ю.В. Основы электронной и полупроводниковой техники / Ю.В. Виноградов. – М.: Энергия, 1972. 536 с.
8. Фиговский О. Нанотехнологии: сегодня и завтра. (Зарубежный опыт, обзор) // Инженерный вестник Дона, 2011, №3 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n3y2011/511.
9. Химический энциклопедический словарь под ред. Кнунянц И.Л., М.: Советская энциклопедия, 1983 стр. 522
10. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник Л.: Химия, 1977 стр. 98.

References

1. Ke-Qiang, Ding. Direct Preparation of Metal Ions-doped Manganese Oxide by Cyclic Voltammetry. Journal of the Chinese Chemical Society, 2008, 55, pp. 543-549.
 2. Chein-Ho Huang, Wen-Yung Shu. Effect of Ammonium Nitrate on the Conductivity of Pyrolytic Manganese Dioxide. Tamkang Journal of Science and Engineering, 2008, 11, pp. 325-330.
-



3. Wang, Yaohui. Manganese dioxide based composite electrodes for electrochemical supercapacitor. Open Access Dissertations and Theses. 2012, p. 7437.
4. Mao-wen Xu¹, Shu-Juan Bao. Nanostructured MnO₂ for Electrochemical Capacitor. Energy Storage in the Emerging Era of Smart Grids, 2011, p. 478.
5. Gurevich V. Silovaja jelektronika. 2012, № 5, pp. 28-34.
6. Starostin A.G., Potapov I.S. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №1.
7. Vinogradov, Ju.V. Osnovy elektronnoy i poluprovodnikovoy tekhniki [Fundamentals of electronic and semiconductor equipment]. Ju.V. Vinogradov. M.: Energija, 1972. p. 536.
8. Figovskij O. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2011, №3.
9. Himicheskiy enciklopedicheskiy slovar pod red. Knunjanc I.L., M.: Sovetskaja enciklopediya, 1983, p. 522.
10. Rabinovich V.A., Havin Z.Ja. Kratkiy himicheskiy spravochnik L.: Himiya, 1977. p. 98.