

АННОТАЦИЯ
диссертационной работы
**«ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНОГО МЕТОДА
СИНТЕЗА КРЕМНИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ»,**
представленной на соискание степени
доктора философии (PhD)
по специальности «8D07101 – Нанотехнологии в инженерии»
ТОЛУБАЕВА КАНАТА САЙЛАУЖАНОВИЧА

Цель диссертационной работы: Экспериментальный поиск новых полиморфных модификаций кремниевых нанокристаллитов для изготовления тонкоплёночных анодов литий-ионных батарей и оптимизация технологических параметров их получения методом магнетронного напыления.

Задачи исследования и их место в выполнении научно-исследовательской работы

1. Изучить существующие проблемы идентификации тонкоплёночных кремниевых структур и кремниевых наноматериалов. В Главе 1 диссертационной работы были рассмотрены результаты проведённых ранее исследований в области анализа тонких кремниевых плёнок методами электронной микроскопии и рамановской спектроскопии. Сделан сравнительный анализ этих результатов, выявлены противоречия и недостатки. Выработаны пути разрешения этих противоречий;

2. Методом магнетронного напыления получить тонкоплёночные кремниевые структуры при различных технологических параметрах напыления. В Главе 2 диссертационной работы были сформулированы методы проведения исследований выбрано необходимое оборудование для решения поставленных задач;

3. Изучить особенности полиморфизма плёнок методами электронной микроскопии и рамановской спектроскопии. В Главе 3 диссертационной работы были проведены анализы поверхности кремниевой плёнки первого типа (сочетание аморфного и кристаллического кремния) и плёнки второго типа (новый тип волокнистого нано-Si). Кроме того, осуществлена деконволюция спектров Рамана плёнок первого и второго типов;

4. Установить кинетические закономерности процесса роста кремниевых плёнок при магнетронном напылении и подобрать условия для наибольшей интенсификации процесса. В Главе 4 диссертационной работы была изучена кинетика процесса роста кремниевых плёнок при магнетронном напылении. Выявлено наличие индукционного периода процесса и граничные условия перехода в стационарный режим роста пленок. Осуществлено соответствующее математическое моделирование;

5. Установить закономерности влияния технологических параметров магнетронного напыления на соотношение различных полиморфных модификаций кремния в составе тонких плёнок, подбор условий для максимального увеличения доли нанокристаллитов в составе плёнок. В главе 4 диссертационной работы было изучено влияние давления в вакуумной камере, напряжения на мишени и частоты напряжения на соотношение различных полиморфных модификаций кремния в составе кремниевой

плёнки. Создана соответствующая математическая модель, на основе которой установлены оптимальные параметры процесса магнетронного напыления.

Методы исследования

Диссертационная работа основана на следующих теоретических и практических основах:

- научные подходы и теории: теория твёрдого тела и наноструктурированных материалов;
- физико-химические и структурные методы анализа;
- статистическая обработка экспериментальных данных;
- программное обеспечение и математическое моделирование.

Основные положения (доказанные научные гипотезы и другие выводы, являющиеся новыми знаниями), выносимые на защиту

1. Ранее неизвестная форма волокнистых кремниевых нанокристаллитов диаметром от 10 до 150-200 нм в составе кремниевой плёнки, полученная методом магнетронного напыления. При этом структура плёнки пористая, ячеистая, возникающая в результате переплетения нановолокон кремния. Ячейки имеют вытянутую овальную форму шириной и длиной около 1 и 3 мкм соответственно;

2. Особенности спектрограммы Рамана, характерные для кремниевых плёнок, имеющих в своём составе нанокристаллиты нового типа. Пик аморфного кремния в районе 120 см^{-1} , кристаллического кремния в районе 210 см^{-1} . Оба пика имеют характерное расщепление. Пик нано-Si нового типа с максимумом при сдвиге 519 см^{-1} , что отличает его от сферических нанокристаллитов кремния, которые дают пик в районе $514\text{-}518\text{ см}^{-1}$;

3. Математические модели, описывающие кинетику роста толщины кремниевых плёнок, получаемых методом магнетронного напыления при различном давлении в рабочей камере;

4. Зависимости основных показателей магнетронного напыления: время индукционного периода, скорость роста плёнки в стационарном режиме и унос кремния от удельной мощности при постоянном (не импульсном) напряжении на мишени и от частоты напряжения на мишени при максимально возможной удельной мощности, описанные соответствующими математическими моделями;

5. Математическая модель, связывающая долю нано-Si в составе полученной кремниевой плёнки (Y) и основные технологические параметры магнетронного напыления кремния: Удельная мощность на мишени, Вт/см^2 ($X1$), Давление в рабочей камере, Па ($X2$), Частота напряжения на мишени, кГц ($X3$)

$$Y = -30.7846 + 62.897 \times X2 + 0.2277 \times X3 - 5.3108 \times X2^2$$

6. Практические рекомендации по магнетронному напылению кремниевых плёнок на основе анализа кинетических закономерностей роста толщины плёнок. Для максимальной интенсификации процесса без потери волокнистой структуры нанокристаллитов кремния необходимо: установить удельную мощность на мишени $60\text{-}100\text{ Вт/см}^2$. Поддерживать частоту импульсов напряжения на мишени $100\text{-}500\text{ Гц}$. При этом достигается сокращение времени индукционного периода процесса до $5\text{-}15$ секунд и увеличивается скорость роста кремниевой плёнки до 12800 нм/мин в стационарном режиме. Потери кремния составляют до $7\text{-}15\%$;

7. Параметры магнетронного напыления, на основе разработанной математической модели, при которых достигается максимальная концентрация нанокристаллитов кремния волоконного типа в составе плёнки. Расчётная максимальная доля нано-Si в плёнке 75,06% достигается при частоте напряжения на мишени 100 Гц и давлении в рабочей камере 1,9 Па.

Описание основных результатов исследования

Во время проведения научного исследования были получены следующие научные результаты:

1) Проведён анализ методов идентификации тонких кремниевых плёнок было установлено, что существующее положение не даёт возможности обеспечить единый достоверный путь анализа таких материалов. Установлено, что наиболее удачный в этом отношении - метод спектроскопии Рамана и электронной микроскопии. Однако эти методы нуждаются в дальнейшем уточнении при идентификации плёночных наноструктур. Основным направлением совершенствования кремниевых анодов является создание плёночных структур, т.к. они обеспечивают ускорение процесса зарядки и увеличение устойчивости литий-ионных батарей к циклированию. Самым подходящим для создания таких структур является способ физического напыления. Анализ коммерческих предложений кремниевых анодов показывает, что существующие плёночные разработки ещё не готовы к коммерциализации, т.к. большинство кремниевых анодов изготавливаются на основе нанопорошков, а не плёнок. Это не даёт раскрыть потенциал нанотехнологий в этих приложениях. Необходимо было кардинального увеличить производительность существующих процессов напыления. Это позволит масштабировать экспериментальные результаты на промышленный уровень. Нужно было выяснять то, каким образом на технологическом уровне возможно достичь оптимальной морфологии плёночных структур и полиморфизма кремния в составе плёнок;

2) Выявлена ранее неизвестная форма волокнистых кремниевых нанокристаллитов диаметром от 10 до 150-200 нм в составе кремниевой плёнки, полученная методом магнетронного напыления. При этом структура плёнки пористая, ячеистая, возникающая в результате переплетения нановолокон кремния. Ячейки имеют вытянутую овальную форму шириной и длиной около 1 и 3 мкм соответственно;

3) Установлены особенности спектрограммы Рамана, характерные для кремниевых плёнок, имеющих в своём составе нанокристаллиты нового типа. Пик аморфного кремния в районе 120 см^{-1} , кристаллического кремния в районе 210 см^{-1} . Оба пика имеют характерное расщепление. Пик нанокремния нового типа с максимумом при сдвиге 519 см^{-1} , что отличает его от сферических нанокристаллитов кремния, которые дают пик в районе $514\text{--}518\text{ см}^{-1}$;

4) Разработаны математические модели, описывающие кинетику роста толщины кремниевых плёнок, получаемых методом магнетронного напыления при различном давлении в рабочей камере;

5) Установлены зависимости основных показателей магнетронного напыления: время индукционного периода, скорость роста плёнки в стационарном режиме и унос кремния от удельной мощности при постоянном (не импульсном) напряжении на мишени и от частоты напряжения на мишени

при максимально возможной удельной мощности, описанные соответствующими математическими моделями;

6) Создана математическая модель, связывающая долю нано-Si в составе полученной кремниевой плёнки (Y) и основные технологические параметры магнетронного напыления кремния: Удельная мощность на мишени, Вт/см² (X1), Давление в рабочей камере, Па (X2), Частота напряжения на мишени, кГц (X3)

$$Y = -30,7846 + 62,897 \times X2 + 0,2277 \times X3 - 5,3108 \times X2^2$$

7) Выработаны практические рекомендации по магнетронному напылению кремниевых плёнок на основе анализа кинетических закономерностей роста толщины плёнок. Для максимальной интенсификации процесса без потери волокнистой структуры нанокристаллитов кремния необходимо: установить удельную мощность на мишени 60-100 Вт/см². Поддерживать частоту импульсов напряжения на мишени 100-500 Гц. При этом достигается сокращение времени индукционного периода процесса до 5-15 секунд и увеличивается скорость роста кремниевой плёнки до 12800 нм/мин в стационарном режиме. Потери кремния составляют до 7-15%;

8) Найдены параметры магнетронного напыления, на основе разработанной математической модели, при которых достигается максимальная концентрация нанокристаллитов кремния волоконного типа в составе плёнки. Расчётная максимальная доля нано-Si в плёнке 75,06% достигается при частоте напряжения на мишени 100 Гц и давлении в рабочей камере 1,9 Па;

9) Экспериментальным путем, методом электрохимических испытаний доказана эффективность применения новых кремниевых нанопленок с повышенным содержанием нанокристаллического кремния п-С и новыми волокнистыми кремниевыми нанокристаллитов диаметром от 10 до 150 нм в составе кремниевой плёнки. Обосновано преимущество нового кремниевого материала по сравнению с существующими аналогами.

Обоснование новизны и важности полученных результатов

Обоснование данной диссертационной работы связана с возрастающей научной и практической потребностью в разработке более эффективных литий-ионных аккумуляторов. Одним из перспективных направлений является замена традиционного графитового анода на аноды, сформированные из наноразмерных кремниевых плёнок. Такой подход позволяет повысить стабильность и предсказуемость эксплуатационных характеристик аккумуляторов. В рамках исследования разрабатываются новые тонкоплёночные кремниевые материалы, содержащие волокнистые кремниевые нанокристаллиты диаметром от 10 до 150-200 нм в составе плёнки, что открывает возможности для создания анодов с улучшенными механическими и электрохимическими свойствами.

Практическая значимость работы

В диссертационной работе имеются элементы прикладных исследований, связанных с оптимизацией технологического процесса магнетронного напыления, но научная значимость и последующий экономический эффект работы будет связан с созданием принципиального

новой полиморфной модификации нанокремния в составе плёночных структур - волокнистым кремнием. Данный материал пока не имеет аналогов.

В диссертационной работе с применением современных методов исследования проведены эксперименты максимально приближенные к производственным условиям, что обуславливает достаточную степень достоверности результатов научной работы. Результаты научных исследований, представленные в диссертационной работе, методы и приемы изготовления тонких плёночных кремниевых анодов приняты к внедрению в ТОО «Ansa Silicon» когда компания перейдёт к этому этапу своего развития через организацию вертикально интегрированного кремниевого производства, которое на данный момент находится в стадии становления металлургического кремния MG-Si.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам

Исследование и разработка перспективного метода синтеза кремния для литий-ионных аккумуляторов соответствует приоритетным направлениям развития науки Республики Казахстан, обозначенным в Концепции развития высшего образования и науки на 2023-2029 годы (Постановление Правительства РК от 28 марта 2023 года № 248). В документе акцентируется внимание на разработке новых материалов, технологиях накопления и хранения энергии, что прямо связано с тематикой литий-ионных аккумуляторов и применением инновационных материалов на основе кремния.

Кроме того, данное исследование соответствует задачам Государственной программы индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2020–2025 годы (Постановление Правительства РК от 31 декабря 2019 года № 1050), в рамках которой приоритетом является развитие высокотехнологичных отраслей, в том числе производства компонентов для электроники и энергосбережения. Полученные результаты могут способствовать технологической независимости и повышению конкурентоспособности отечественной промышленности.

Вклад докторанта в подготовку каждой публикации

Личное участие докторанта в получении научных результатов состоит в планировании и проведении опытов, выполнении теоретических и экспериментальных исследований, обсуждении и резюмировании результатов.

По теме диссертационной работы опубликовано 4 научных работ, в том числе: 1 (одна) статья в рецензируемом научном издании по научному направлению темы диссертации, индексируемом в Science Citation Index Expanded базы Web of Science (Clarivate Analytics) и по CiteScore в базе Scopus (Elsevier) IF = 1.9 Квартиль (Web of Science) – Q3, Процентиль SCOPUS-40, 3 (три) статьи в отечественных изданиях в области физики, наноматериалов и нанотехнологий, рекомендованных КОКСОН МОН РК.

Сведения об основных публикациях, индексируемых в Science Citation Index Expanded базы данных Web of Science (Clarivate Analytics), в рецензируемом научном издании, имеющем процентиль по CiteScore в базе Scopus (Elsevier) по теме диссертации:

K.S. Tolubayev, B.A. Zhautikov, N.N. Zobnin, G.S. Dairbekova, S.K. Kabiyeva Kinetics of Thickness Growth of Silicon Films During Pulsed Magnetron Sputtering Using the Caroline D12C System // Condens. Matter 2025, 10, 19, <https://doi.org/10.3390/condmat10010019>

Сведения о публикациях, в изданиях, рекомендуемых Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан для публикации основных результатов научной деятельности:

1. K.S. Tolubayev, B.A. Zhautikov, N.N. Zobnin, G.S. Dairbekova, S.K. Kabiyeva, R.T. Al-Kasasbeh Modeling the influence of technological parameters of the magnetron sputtering process using the Caroline D12C system on the proportion of nanocrystallites in the structure of thin silicon films // Комплексное Использование Минерального Сырья. №3(334), 2025, DOI: 10.31643/2025/6445.27

2. K.S. Tolubayev, B.A. Zhautikov, N.N. Zobnin, G.S. Dairbekova, S.K. Kabiyeva Identification and quantification of silicon polymorphism in magnetron sputtered thin films // «ШҚТУ Хабаршысы» № 3, 2024, С. 85-94, DOI 10.51885/1561-4212_2024_3_85

3. K.S. Tolubayev, B.A. Zhautikov, N.N. Zobnin, G.S. Dairbekova, S.K. Kabiyeva Kinetics of Thickness Growth of Silicon Films During Pulsed Magnetron Sputtering Using the Caroline D12C System // Condens. Matter 2025, 10, 19, <https://doi.org/10.3390/condmat10010019>.