

«8D07101 – Инженериядағы нанотехнология»
білім беру бағдарламасы бойынша
ТОЛУБАЕВ ҚАНАТ САЙЛАУЖАНҰЛЫ
философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін
**«ЛИТИЙ-ИОНДЫ АККУМУЛЯТОРЛАРҒА АРНАЛҒАН КРЕМНИЙ
СИНТЕЗІНІҢ ПЕРСПЕКТИВАЛЫҚ ӘДІСІН ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ
ӘЗІРЛЕУ» тақырыбындағы диссертациялық жұмысының
АННОТАЦИЯСЫ**

Диссертацияның мақсаты: Кремний нанокристаллиттерінің жаңа полиморфтық модификацияларын литий-ионды батареяларға арналған жұқа қабыршақты анодтар дайындау үшін эксперименттік іздестіру және оларды магнетронды бүрку әдісі арқылы алу технологиялық параметрлерін оңтайландыру.

Зерттеу міндеттері және олардың ғылыми-зерттеу жұмысындағы орны.

1. Жұқақабықшалы кремний құрылымдары мен кремний наноматериалдарын идентификациялау мәселелерін зерттеу. Диссертациялық жұмыстың 1-тарауында электрондық микроскопия және Раман спектроскопиясы әдістері арқылы жұқақабықшалы кремний пленкаларын талдау бойынша бұрын жүргізілген зерттеулердің нәтижелері қарастырылды. Бұл нәтижелерге салыстырмалы талдау жасалып, қарама-қайшылықтар мен кемшіліктер анықталды. Аталған қайшылықтарды шешу жолдары ұсынылды.

2. Магнетронды бүрку әдісі арқылы әртүрлі технологиялық параметрлер жағдайында жұқақабықшалы кремний құрылымдарын алу. Диссертацияның 2-тарауында зерттеу әдістері айқындалып, қойылған міндеттерді шешу үшін қажетті жабдықтар таңдалды.

3. Пленкалардың полиморфизм ерекшеліктерін электрондық микроскопия және Раман спектроскопиясы әдістерімен зерттеу. Диссертацияның 3-тарауында бірінші типтегі кремний пленкасының (аморфты және кристалдық кремнийдің үйлесімі) және екінші типтегі пленканың (жаңа талшықты нано-Si түрі) беткі құрылымы талданды. Сонымен қатар, бірінші және екінші типтегі пленкалардың Раман спектрлеріне деконволюция жүргізілді.

4. Магнетронды бүрку кезінде кремний пленкаларының өсу процесінің кинетикалық заңдылықтарын анықтау және процесті ең жоғары қарқынды үшін оңтайлы жағдайларды таңдау. Диссертацияның 4-тарауында кремний пленкаларының магнетронды бүрку әдісімен өсу процесінің кинетикасы зерттелді. Өсу процесінің индукциялық кезеңі және пленкалардың стационарлық өсу режиміне өтуінің шекті жағдайлары анықталды. Осыған сәйкес математикалық модельдеу жүргізілді.

5. Магнетронды бүрудің технологиялық параметрлерінің кремний пленкалары құрамындағы әртүрлі полиморфтық модификациялардың арақатынасына әсер ету заңдылықтарын анықтау және пленкалардағы нанокристаллиттер үлесін барынша арттыру үшін оңтайлы жағдайларды таңдау. Диссертацияның 4-тарауында вакуум камерасындағы қысымның,

мишеньге түсетін кернеудің және кернеу жиілігінің кремний пленкасындағы полиморфтық модификациялардың арақатынасына әсері зерттелді. Осы негізде тиісті математикалық модель жасалып, магнетронды бүрку процесінің оңтайлы параметрлері анықталды.

Зерттеу әдістері

Диссертация келесі теориялық және практикалық принциптерге негізделген:

- ғылыми тәсілдер мен теориялар: қатты денелер мен нанокұрылымды материалдар теориясы;
- талдаудың физика-химиялық және құрылымдық әдістерін;
- эксперименттік мәліметтерді статистикалық өңдеу;
- бағдарламалық және математикалық модельдеу.

Қорғауға ұсынылатын негізгі ережелер (дәлелденген ғылыми гипотезалар және жаңа білім болып табылатын басқа да тұжырымдар)

1. Магнетронды бүрку әдісімен алынған кремний жұқақабықшасында бұрын белгісіз болған, диаметрі 10–150-200 нм аралығындағы талшықты кремний нанокристаллиттерінің жаңа формасы. Бұл жағдайда пленканың құрылымы кремний нановолокондарының өзара өрілуі нәтижесінде пайда болатын кеуекті, торлы сипатқа ие. Ячейкалар ұзынша сопақша формада, ені шамамен 1 мкм, ұзындығы шамамен 3 мкм.

2. Жаңа типтегі нанокристаллиттер құрамында болатын кремний пленкаларына тән Раман спектрограммасының ерекшеліктері. Аморфты кремний үшін пик шамамен 120 см^{-1} аймағында, кристалдық кремний үшін пик шамамен 210 см^{-1} аймағында орналасады. Екі пик те айқын екіге ажырау (расщепление) белгісіне ие. Жаңа типтегі нано-Si үшін пик максимумымен 519 см^{-1} жылжуында орналасады, бұл классикалық сфералық кремний нанокристаллиттерінен (пик $514\text{--}518\text{ см}^{-1}$) айырмашылық болып табылады.

3. Жұқақабықшалы кремний пленкаларының магнетронды бүрку әдісімен әртүрлі жұмыс камерасындағы қысым жағдайында өсу қалыңдығының кинетикасын сипаттайтын математикалық модельдер.

4. Магнетронды бүрку процесінің негізгі көрсеткіштерінің тәуелділіктері: индукциялық кезең уақыты, пленканың стационарлық режимдегі өсу жылдамдығы және кремнийдің шығыны. Бұл көрсеткіштердің мишеньдегі тұрақты (импульссіз) кернеу жағдайындағы бірлік қуаттан және мишеньдегі кернеу жиілігінен тәуелділігі тиісті математикалық модельдер арқылы сипатталған.

5. Кремний пленкасындағы алынған нано-Si үлесін (Y) және магнетронды бүрку процесінің негізгі технологиялық параметрлерін байланыстыратын математикалық модель:

Мишеньдегі бірлік қуат, Вт/см^2 (X1),

Жұмыс камерасындағы қысым, Па (X2),

Мишеньдегі кернеу жиілігі, кГц (X3)

Модель теңдеуі:

$$Y = -30.7846 + 62.897 \times X_2 + 0.2277 \times X_3 - 5.3108 \times X_2^2$$

6. Практикалық ұсынымдар: Кремний нанокристаллиттерінің талшықты құрылымын жоғалтпай, өсу процесін барынша қарқындау үшін магнетронды бүрку кезінде мишеньдегі бірлік қуатты $60\text{--}100\text{ Вт/см}^2$ деңгейінде, мишеньдегі кернеу импульс жиілігін $100\text{--}500\text{ Гц}$ деңгейінде ұстау қажет. Бұл жағдайда

индукциялық кезең уақыты 5-15 секундқа дейін қысқарады, ал кремний пленкасының өсу жылдамдығы стационарлық режимде 12 800 нм/мин-қа дейін артады. Кремнийдің шығыны 7-15% шегінде болады.

7. Математикалық модель негізінде анықталған магнетронды бүрку параметрлері бойынша кремний пленкасындағы талшықты типтегі нанокристаллиттердің ең жоғары концентрациясына қол жеткізіледі. Есептік максималды нано-Si үлесі 75,06% деңгейінде, ол мишеньдегі кернеу жиілігі 100 Гц және жұмыс камерасындағы қысым 1,9 Па болғанда байқалады.

Зерттеудің негізгі нәтижелерінің сипаттамасы

Ғылыми зерттеу барысында келесі ғылыми нәтижелер алынды:

1) Жұқақабықшалы кремний пленкаларын идентификациялау әдістеріне талдау жүргізіліп, қазіргі таңда қолданылатын тәсілдер мұндай материалдарды сенімді және бірізді талдау мүмкіндігін толық қамтамасыз етпейтіні анықталды. Осы орайда, ең тиімді әдістер ретінде Раман спектроскопиясы және электрондық микроскопия тәсілдері белгіленді. Алайда бұл әдістер пленкалық нанокұрылымдарды анықтауда әрі қарай нақтыландыруды қажет етеді. Кремний анодтарын жетілдірудің негізгі бағыты - жұқақабықшалы құрылымдар жасау, өйткені олар литий-ионды батареялардың зарядталу үдерісін жеделдетіп, циклдік тұрақтылығын арттырады. Мұндай құрылымдарды жасаудың ең қолайлы тәсілі ретінде физикалық бүрку әдісі танылды. Коммерциялық кремний анодтарына шолу нәтижесінде қазіргі пленкалық әзірлемелердің әлі де коммерцияландыруға толық дайын емес екені анықталды, өйткені көпшілігі нанокұрамдағы ұнтақтар негізінде жасалады, ал пленкалар қолданылмайды. Бұл жағдай нанотехнологиялардың әлеуетін толық ашуға мүмкіндік бермейді. Сондықтан бүрку процесінің өнімділігін түбегейлі арттыру қажеттілігі туындады, бұл тәжірибелік нәтижелерді өнеркәсіптік деңгейге масштабтауға жол ашады. Сонымен қатар, пленкалық құрылымдардың оңтайлы морфологиясына және пленка құрамындағы кремний полиморфизміне қол жеткізу жолдарын технологиялық деңгейде анықтау қажет болды;

2) Магнетронды бүрку әдісімен алынған кремний пленкасында бұрын белгісіз болған, диаметрі 10-150-200 нм аралығындағы талшықты кремний нанокристаллиттерінің жаңа формасы анықталды. Бұл жағдайда пленканың құрылымы кремний нановолокондарының өзара өрілуі нәтижесінде пайда болатын кеуекті, торлы сипатқа ие. Ячейкалар ұзынша сопақша формада, ені шамамен 1 мкм, ұзындығы шамамен 3 мкм;

3) Жаңа типтегі нанокристаллиттер құрамында болатын кремний пленкаларына тән Раман спектрограммасының ерекшеліктері анықталды. Аморфты кремний үшін пик шамамен 120 см^{-1} аймағында, кристалдық кремний үшін пик шамамен 210 см^{-1} аймағында орналасады. Екі пик те айқын екіге ажырау белгісіне ие. Жаңа типтегі нано-Si үшін пик максимумымен 519 см^{-1} жылжуында орналасады, бұл классикалық сфералық кремний нанокристаллиттерінен (пик $514\text{-}518\text{ см}^{-1}$) айырмашылық болып табылады;

4) Магнетронды бүрку әдісімен әртүрлі жұмыс камерасындағы қысым жағдайында алынған кремний пленкаларының қалыңдығының өсу кинетикасын сипаттайтын математикалық модельдер әзірленді;

5) Магнетронды бүрку процесінің негізгі көрсеткіштерінің: индукциялық кезең уақыты, пленканың стационарлық режимдегі өсу

жылдамдығы және кремнийдің шығыны сияқты тәуелділіктері анықталды. Бұл көрсеткіштердің мишеньдегі тұрақты (импульссіз) кернеу жағдайындағы бірлік қуаттан және мишеньдегі кернеу жиілігінен тәуелділігі тиісті математикалық модельдер арқылы сипатталды;

6) Кремний пленкасындағы алынған нанокремний (нано-Si) үлесін (Y) және магнетронды бүрку процесінің негізгі технологиялық параметрлерін байланыстыратын математикалық модель жасалды: X1 — мишеньдегі бірлік қуат, Вт/см², X2 — жұмыс камерасындағы қысым, Па, X3 — мишеньдегі кернеу жиілігі, кГц.,

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

7) Кремний пленкаларының қалыңдығының өсу кинетикасын талдау негізінде магнетронды бүрку бойынша практикалық ұсынымдар жасалды. Кремний нанокристаллиттерінің талшықты құрылымын жоғалтпай, өсу процесін барынша қарқындау үшін мишеньдегі бірлік қуатты 60-100 Вт/см² деңгейінде, мишеньдегі кернеу импульс жиілігін 100-500 Гц деңгейінде ұстау қажет. Бұл жағдайда индукциялық кезең уақыты 5-15 секундқа дейін қысқарады, ал кремний пленкасының өсу жылдамдығы стационарлық режимде 12 800 нм/мин-қа дейін артады. Кремнийдің шығыны 7-15% шегінде болады;

8) Математикалық модель негізінде анықталған магнетронды бүрку параметрлері бойынша кремний пленкасындағы талшықты типтегі нанокристаллиттердің ең жоғары концентрациясына қол жеткізіледі. Есептік максималды нано-Si үлесі 75,06% деңгейінде, ол мишеньдегі кернеу жиілігі 100 Гц және жұмыс камерасындағы қысым 1,9 Па болғанда байқалады;

9) Жаңа кремний нанопленкаларының құрамында нанокристалдық кремний n-C және диаметрі 10-150 нм болатын жаңа талшықты кремний нанокристаллиттері бар екендігі электрохимиялық сынақтар әдісімен эксперименттік жолмен дәлелденді. Жаңа кремний материалының қолданыстағы аналогтармен салыстырғанда артықшылықтары негізделді.

Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу

Осы диссертациялық жұмыстың өзектілігі қазіргі таңда неғұрлым тиімді литий-ионды аккумуляторларды әзірлеуге деген ғылыми және практикалық сұраныстың артуымен тікелей байланысты. Перспективалы бағыттардың бірі ретінде дәстүрлі графитті анодты наномөлшерлі кремний пленкаларынан құралған анодтармен алмастыру ұсынылады. Мұндай тәсіл аккумуляторлардың пайдалану сипаттамаларының тұрақтылығы мен болжамдылығын арттыруға мүмкіндік береді. Зерттеу аясында құрамында диаметрі 10-150 нм аралығындағы талшықты кремний нанокристаллиттері бар жаңа жұқақабықшалы кремний материалдары әзірленеді, бұл анодтардың механикалық және электрохимиялық қасиеттерін жақсартуға жол ашады.

Жұмыстың практикалық маңыздылығы

Диссертациялық жұмыста магнетронды бүрку технологиялық процесін оңтайландыруға байланысты қолданбалы зерттеулер элементтері бар. Алайда жұмыстың ғылыми маңыздылығы мен кейінгі экономикалық тиімділігі пленкалық құрылымдар құрамындағы нанокремнийдің мүлдем жаңа полиморфтық модификациясын - талшықты кремнийді жасауымен байланысты болады. Аталған материалдың қазіргі таңда баламалары жоқ.

Диссертациялық жұмыста заманауи зерттеу әдістерін қолдана отырып, өндірістік жағдайларға барынша жақындатылған эксперименттер жүргізілді, бұл ғылыми жұмыстың нәтижелерінің жеткілікті дәрежеде сенімділігін қамтамасыз етеді. Диссертациялық жұмыста ұсынылған ғылыми зерттеу нәтижелері, жұқақабықшалы кремний анодтарын дайындау әдістері мен тәсілдері ТОО «Ansa Silicon» компаниясына енгізуге қабылданды. Компания өз даму кезеңінде металлургиялық кремний MG-Si өндіруді қалыптастыру сатысында тұрғандықтан, алдағы уақытта тік интеграцияланған кремний өндірісін ұйымдастыру арқылы бұл технологияны өндірістік қолдану кезеңіне көшу жоспарланған.

Ғылыми даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі

Кремнийді литий-ионды аккумуляторлар үшін синтездеу бойынша жүргізілген зерттеу Қазақстан Республикасының 2023–2029 жылдарға арналған жоғары білім мен ғылымды дамыту тұжырымдамасында (Қазақстан Республикасы Үкіметінің 2023 жылғы 28 наурыздағы № 248 қаулысы) айқындалған ғылымды дамытудың басым бағыттарына толық сәйкес келеді. Аталған құжатта жаңа материалдарды әзірлеу, энергияны сақтау және жинақтау технологияларын дамытуға ерекше назар аударылған, бұл литий-ионды аккумуляторлар тақырыбы және кремний негізіндегі инновациялық материалдарды қолданумен тығыз байланысты.

Сонымен қатар, бұл зерттеу Қазақстан Республикасының 2020–2025 жылдарға арналған индустриялық-инновациялық дамуының мемлекеттік бағдарламасының (Қазақстан Республикасы Үкіметінің 2019 жылғы 31 желтоқсандағы № 1050 қаулысы) міндеттеріне сәйкес келеді. Бағдарлама аясында электроника мен энергия үнемдеу саласына қажетті компоненттер өндірісін қоса алғанда, жоғары технологиялық салаларды дамыту басымдық ретінде белгіленген. Зерттеу нәтижелері отандық өнеркәсіптің технологиялық тәуелсіздігін арттыруға және бәсекеге қабілеттілігін жоғарылатуға ықпал етеді.

Әрбір басылымды дайындауға докторанттың қосқан үлесі

Ғылыми нәтижелерді алуға докторанттың жеке қатысуы эксперименттерді жоспарлау мен жүргізуден, теориялық және эксперименттік зерттеулерді орындаудан, нәтижелерді талқылаудан және қорытындылаудан тұрады.

Диссертация тақырыбы бойынша 4 ғылыми жұмыс жарияланды, оның ішінде: диссертация тақырыбының ғылыми бағыты бойынша рецензияланған ғылыми басылымда 1 (бір) мақала, 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, физика, наноматериалдар және нанотехнологиялар саласындағы отандық басылымдарда 3 (үш) мақала, ҚР БҒМ КОКСОН ұсынған.

Web of Science дерекқорының (Clarivate Analytics) Expanded Science Citation Index жүйесінде индекстелген негізгі жарияланымдар туралы ақпарат, диссертация тақырыбы бойынша Scopus деректер базасында (Elsevier) CiteScore пайызтилімен рецензияланған ғылыми басылымда:

K.S. Tolubayev, B.A. Zhautikov, N.N. Zobnin, G.S. Dairbekova, S.K. Kabiyeveva 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>

Ғылыми қызметтің негізгі нәтижелерін жариялау үшін Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім беру сапасын қамтамасыз ету комитеті ұсынған басылымдардағы жарияланымдар туралы мәліметтер:

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>.