# Моделювання властивостей монокристалів А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> на основі багатофакторного статистичного аналізу

Шифр "TIGRA"

## Зміст

Перелік прийнятих скорочень
Вступ4
1. Аналіз науково-дослідницьких робіт
2. Фізичні характеристик крісталів та програмні засоби їх статистичного
дослідження10
2.1. Фізичні характеристики матеріалу, що використовувалися в
дослідженні10
2.2. Програми для статистичної обробки даних13
3. Проведення кореляційного аналізу та моделювання властивостей кристалів
HIH GaAs15
3. 1. Верифікація даних для кореляційного аналізу 15
3. 2. Побудова розрахункової моделі і розрахунок основних показників зв'язку
параметрів
4. Аналіз результатів множинного кореляційного аналізу
Висновки
Список використаної літератури 28

## Перелік прийнятих скорочень

- НІН GaAs напівізолюючий нелегований арсенід галію;
- ФЛ фотолюмінесценція;
- в. о. відносні одиниці.

#### ВСТУП

Актуальність роботи. Безсумнівно в сучасному матеріалознавстві моделювання структурних властивостей кристалів займає принципово важливе місце в процесі вдосконалення технологій їх отримання і застосування. Суттєвою проблемою коректного аналізу структури і відповідних фізичних параметрів кристалів є багатофакторність їх взаємного впливу [1, 2]. Стандартний підхід до вивчення взаємозв'язку будови кристалів та їх фізичних і хімічних властивостей базується на встановленні кореляційного зв'язку за двома параметрами при фіксованому значенні інших: враховуються їх абсолютні величини, а не поєднання та зміни цих величин. Більш досконалим є метод множинної кореляції, який має високу ефективність при створенні точних макромоделей фізичних систем. Даний метод хоч і застосовується в матеріалознавстві, однак область його застосування може бути істотно розширено з урахуванням можливостей сучасних прикладних комп'ютерних програм [3, 4].

Найбільші проблеми з багатофакторністю зв'язків фізичних властивостей виникають при дослідженні нестехіометричних кристалів [5]. Зазначене характерно для структурного моделювання сполуки  $A^{III}B^{V}$  і, зокрема, арсеніду галію (GaAs). Останній має значну ефективнісь для створення одноперехідних сонячних елементів, однак високі виробничі витрати (за умовами отримання структур із заданими параметрами) обмежують його застосування. Тому багатокомпонентне моделювання властивостей кристалів  $A^{III}B^{V}$ , безсумнівно, вимагає реалізації множинного кореляційного аналізу, а ефективність його застосування доцільно продемонстровано на сполуці GaAs.

Об'єкт дослідження – сполука А<sup>ШВV</sup>.

**Предмет дослідження** – багатокомпонентне моделювання фізичних властивостей монокристалів арсеніду галію.

Метою дослідження є моделювання структурних, електрофізичних і механічних властивостей кристалів А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> на прикладі монокристалів

4

напівізолюючого нелегованого (HIH) GaAs за результатами застосування множинного кореляційного аналізу.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

 проаналізувати науково-дослідницьки роботи щодо доцільності використання множинного кореляційного аналізу для дослідження фізичних властивостей монокристалів арсеніду галію;

- верифікувати дані, необхідні для кореляційного аналізу фізичних характеристик у монокристалі НІН GaAs з використанням комп'ютерних програм Excel, STADIA i SPSS Statistics 17.0;

- побудувати розрахункову модель і здійснити розрахунок основних показників зв'язку, одержаних під час кореляційного аналізу для параметрів кристала HIH GaAs;

 проаналізувати результати множинного кореляційного аналізу кристалів GaAs і узагальнити їх для моделювання фізичних властивостей сполук А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> та інших матеріалів, зробити висновки.

Для досягнення мети дослідження використовувались методи дослідження: статистичний аналіз, системний аналіз і синтез із залученням програм комп'ютерного виконання процедур.

Наукова новизна та оригінальність ідей – застосовано множинний кореляційного аналіз для створення багатофакторної моделі сполуки А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> зі змінним вакансійним складом на прикладі кристала напівізолюючого нелегованого арсеніду галію.

**Практична направленість результатів** полягає у використанні множинного кореляційного аналізу для моделювання фізичних властивостей кристалів A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, що є передумовою для кращої прогнозованості їх технологічних параметрів і зниження вартості виробництва. Розрахункова модель, що побудована для кристалів арсеніду галію, може бути використана для моделювання фізичних властивостей інших матеріалів.

**Результати роботи впроваджено:** в лабораторії 10-2 (Лабораторія технології матеріалів для оптоелектроніки) Інституту фізики напівпровідників

5

імені В.Є. Лашкарьова НАН України (акт впровадження № 08-12-2020 від 08.12.2020) і в освітній діяльності Херсонської філії Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова (довідка про впровадження № 01-5/04 від 12.01.2021)

## Апробація результатів дослідження:

1. XXXV студентська науково-технічна конференція «Зварювання та споріднені технології в промисловості», 18 грудня 2020 р., м. Херсон;

**2.** III Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція "Сучасні технології в енергетиці, електромеханіці, системах управління та машинобудуванні", 28-29 листопада 2019 р., м. Бахмут.

## Наукові публікації.

Комп'ютерно-інтегроване статистичне моделювання властивостей монокристалів A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> / Матеріали III Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції «Сучасні технології в енергетиці, електромеханіці, системах управління та машинобудуванні», 28-29 листопада 2020 р., Бахмут, ННППІ УІПА. – С. 128-129.

Структура роботи. Робота складається з титульного аркушу, змісту, переліку прийнятих скорочень, вступу, чотирох розділів, висновку, списку використаної літератури (загалом 21 позиція). Повний обсяг роботи – 30 сторінок, кількість рисунків – 5; таблиць – 3.

Ключові слова: матеріалознавство, арсенід галію, кореляційний аналіз, фізичні властивості, моделювання.

## 1. АНАЛІЗ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЦЬКИХ РОБІТ

Для встановлення закономірних зв'язків між хімічним складом, атомним будовою і фізичними властивостями кристалів А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup> необхідно отримати достатньо точні результати по їх взаємному впливу їх компонентів. Присутність домішок, навіть в малих кількостях, може помітно впливати на фізичні властивості таких кристалів. Розуміння зв'язків склад-структуравластивості відкриває перехід від феноменологічної до мікроскопічної теорії властивостей кристалів, створення якої є фундаментальною завданням матеріалознавства.

У даний час накопичено велику кількість фактичного матеріалу по фізичним властивостям арсеніду галію. Успішне вирішення проблем створення високоякісних полевих гетеро транзисторів на GaAs істотньлю мірою наявністю об'єктивних визначається критеріїв придатності вихідного напівізолюючого арсеніду галію і розробкою методів оцінки їх якості [6]. Однак летючість атомів миш'яку при вирощуванні монокристалів GaAs обумовлює значну варіативність відхилення їх структури від стехіометрії й складність стабільного відтворення параметрів. Дослідження [7, 8] показують, що як в будь-якої пов'язаної багатофакторної системі, в монокристалах GaAs зміна концентрації одного із структурних компонентів може неоднозначно Зокрема, в [7] встановлено, що флуктуація концентрації вплинути на інші. фонових домішок вуглецю і кремнію в нелегованому GaAs веде до локальної зміни ширини забороненої зони (формування локальних хвостів щільності станів) в обсязі кристала. За оптичним проявам такий ефект э аналогічним розглянутому в [8] ефекту локалізації станів у об'ємної та поверхневої областях субмікронних зерен кристала. Незважаючи на варіативність відхилення структури кристалів від стехіометрії, в обох дослідженнях розрахункова модель обмежується зв'язком тільки двох параметрів: концентрація носіїв - спектральна характеристика матеріалу.

У роботах [9, 10] встановлено, що неоднорідний розподіл дефектів (атомів домішки, комплексних центрів, дефектно-домішкових асоціацій та ін.) в об'ємі кристалів призводить до появи різноманітних макро-та-мікроскопічних електричних і пружних полів. В [9] вивчено, яким чином зовнішні електричні поля викликають формування локальних внутрішніх полів і відповідний перерозподіл точкових дефектів. У компенсованому матеріалі авторами [10] показано, що слабке електричне поле руйнує екситонні стани в тих областях кристала, де має місце флуктуація концентрації фонової домішки. Однак аналіз і статистична обробка експериментальних результатів у розглянутих роботах проводилися спрощеним чином - на підставі парних зв'язків параметрів матеріалу. Це знижує валідність висновків і фізичних моделей, запропонованих авторами. Попарний статистичний аналіз параметрів характерний і для вивчення розмірних ефектів.

Низькоефективний попарний статистичний аналіз параметрів £ характерним і для вивчення розмірних ефектів. Наприклад, в дослідженні [11] встановлено, що квантові точки в GaAs мають кристалічну структуру далекого порядку, аналогічну тій, що спостерігається в монокристалах і полікристалах. Однак обмеження статистичних розрахунків тільки двома параметрами (при чотирьох експериментальних) знижує вірогідність такого висновку. Так саме, в моделюванні квантово-механічних ефектів області роботі [12] В при просторового GaAs кореляціях заряду В парних присутня електролюмінесценція, але не враховано фотопоглинання. В результаті відкидається фактор, який впливає на характеристики квантових точок. В [1] констатується, що через багатофакторність структурних зв'язків матеріалу, складним завданням досі залишається отримання монокристалів арсеніду галію великого діаметру з достовірно передбачуваним розподілом фізичних параметрів в їх поперечному перерізі.

На цей момент існує досвід використання множинного кореляційного аналізу в рентгеноструктурних дослідженнях, в медицині, хімії, геології та ін. Наприклад, використання програм Minitab Software i SPSS Software в роботі [4] дозволило провести багатофакторне моделювання швидкості росту однокомпонентних монокристалів бури з водних розчинів. Використання кроскореляційних функцій при обробці даних рентгеноструктурного аналізу твердих колоїдних кристалів дало можливість авторам дослідження [13] отримати цінну структурну інформацію. Таким чином, метод множинної кореляції, який має високу потужність і ефективність, але до теперішнього часу вкрай обмежено реалізований програмно, слід застосовувати в якості оптимального методу створення точних макромоделей фізико-хімічних систем. На відміну від мікромоделей, що до теперішнього часу носять в металознавстві в основному концептуальний, словесно-графічний характер, математичні макромоделі (макромоделі не надають механізму протікання складних явищ) дозволяють швидко і з високою точністю розрахувати технологічні вимоги як до властивостей шихти, з якої одержують кристал, так і по його складу і параметрам термообробки. Вони також вирішують зворотні завдання: визначити параметри обробки для отримання заданих значень властивостей при заданому складі [14]. Відповідні розрахунки, проведені за допомогою множинного кореляційного аналізу для однокомпонентних кристалів і упорядкованих монодисперсних колоїдних систем, є передумовою ДЛЯ оптимізації моделювання властивостей бінарних кристалів, і сполук типу  $A^{III}B^{V}$ .

## 2. ФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИК КРІСТАЛІВ ТА ПРОГРАМНІ ЗАСОБИ ЇХ СТАТИСТИЧНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

# 2.1. Фізичні характеристики матеріалу, що використовувалися в дослідженні

Матеріалом для статистичного дослідження був комплекс фізичних характеристик монокристалу напівізолюючого нелегованого (НІН) арсеніду галію. Кристал було вирощено компанією "Чисті метали" (м Світловодськ, Україна) за методом Чохральського при рідинній герметизації в напрямку (100) з розплаву, склад якого був близьким до стехіометричного. Вимірювання всіх параметрів було проведено в поперечному перерізі кристала уздовж діаметра пластини, вирізаної перпендикулярно напрямку його зростання на середині довжини злитку. Діаметр пластини складав 6,5 см.

Досліджуваній матеріал при температурі 300 К має п-тип провідності, питомий опір  $\rho = 1,2 \times 10^8$  Ом × см і рухливість основних носіїв струму м<sub>n</sub> = 4850 см<sup>2</sup> / В × с. Середня щільність дислокацій на пластині становила N<sub>d</sub> = 8,4 × 104 см<sup>-2</sup>. Розподіл дислокацій вздовж діаметра пластини мав W-подібний характер, тобто їх найбільша щільність відповідала центральній області та периферії кристала.

Крім того у лабораторії 10-2 (Лабораторія технології матеріалів для оптоелектроніки) Інституту фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України за неруйнівними методиками були додатково встановлені наступні характеристики досліджуваної пластини НІН GaAs:

1). Інтенсивність крайової смуги фотолюмінесценції (ФЛ) з енергією максимуму  $hv_m = 1,51$  eB (I<sub>FL</sub>) вимірювали при 77 К. Вона визначалася за стандартною методикою з нормуванням на одиницю (вимірюється у відносних одиницях) [8]. Збудження ФЛ здійснювалося Не-Ne лазером з інтенсивністю випромінювання (2,5-3,0) × 1018 см<sup>-2</sup> × с<sup>-1</sup> і діаметром фокусування меншим ніж 0,5 мм. Реєстрація ФЛ в області до 800 нм здійснювалася ФЕУ-68, а вище 800 нм - германієвим фотодіодом ФД-9Г з додатковим охолодженням (порогова чутливість -  $10^{-10}$  лм).

2). Вакансійний склад кристала (показник Z - значення відношення концентрацій вакансій галію і миш'яку). Його знаходили по співвідношенню інтенсивностей крайової смуги ФЛ (T = 77 K) і смуги, обумовленої випромінювальним переходом із зони провідності на акцепторні рівень вуглецю в підгратці миш'яку [15].

3). Концентрація неконтрольованої фонової домішок вуглецю (N<sub>C</sub>). Її визначали за спектрами ФЛ при 77 К [10].

4). Концентрація неконтрольованої фонової домішки кремнію (N<sub>Si</sub>). Її знаходили за тією ж методикою, що і N<sub>C</sub>.

5). Концентрація глибоких центрів EL2 (N<sub>EL2</sub>), яку визначали по оптичному поглинанню квантів світла з енергією hv = 1,04 eB [8] з використанням монохроматора МДР-2. Джерелом збудження служила кварцова галогенна малогабаритна лампа суцільного спектра потужністю 60 Вт.

6). Величина залишкових механічних напружень σ. Величину σ визначали поляризаційно-оптичним методом з використанням компенсатора Сенармона [16]. Вимірювання проводилися на довжині хвилі λ= 1,15 мкм. Джерелом поляризованого монохроматичного світла був квантовий генератор ЛГ-126. Помилка вимірювання σ відповідно до параметрів використовуваної установки становила 2 × 10<sup>-2</sup> МПа.

7). Розподіл щільності дислокацій вздовж діаметру пластини (за ямками травлення).

Вимірювання всіх параметрів проводились по 32 точкам від краю до краю кристалічної пластини вздовж її діаметра, як вказано стрілкою на рисунку 1.



Рис. 1. Пластина арсеніду галію. Стрілкою вказаний напрям покрокового вимірювання фізичних параметрів

Крок зміщення точки вимірювання становив 2 мм (з похибкою 0,1 мм), що відповідає двом діаметрам робочого поля зору мікроскопа при визначенні щільності дислокацій. Такий крок зсуву забезпечив умову, за якої досліджувані зони кристала не перекривалися між собою. Всі отримані дані зведено до таблиці 1. Кожен стовпець таблиці 1 відповідає певному показникові (у статистичному аналізі характеристики, що розглядаються прийнято називати незалежними змінними).

N⁰	$N_d \cdot 10^{-4}$ ,	$I_{\mathrm{FL},}$	$Z \cdot 10^{-2}$ ,	$N_{\rm C} \ 10^{-16},$	$N_{\rm Si} \cdot 10^{-16}$ ,	$N_{\rm EL2} \cdot 10^{-16}$ ,	σ,
точки	см-2	B.O.	В.О.	см-3	см-3	см-3	МΠа
1	21,7	0,12	13,7	1,80	1,11	1,40	3,0
2	18,1	0,19	10,9	1,85	1,16	1,40	5,7
3	8,1	0,26	10,4	1,81	1,21	1,46	6,3
4	5,0	0,42	7,5	1,89	1,45	1,44	7,2
5	3,9	0,54	7,4	1,83	1,41	1,56	9,3
6	3,2	0,68	7,1	1,91	1,46	1,75	12,5
7	3,2	0,79	6,6	1,90	1,49	1,85	18,4
8	3,6	0,81	6,4	1,86	1,34	1,81	14,6
9	3,7	0,88	5,1	1,84	1,27	1,89	25,0
10	3,1	1,0	4,2	1,81	1,35	2,0	25,7
11	2,1	0,95	4,3	1,82	1,42	1,86	20,6
12	4,6	0,81	4,2	1,80	1,44	1,81	12,7
13	5,1	0,72	5,0	1,81	1,47	1,92	4,4
14	8,3	0,69	5,1	1,78	1,64	1,20	3,8
15	8,6	0,45	5,1	1,80	1,87	1,97	3,1
16	9,6	0,11	5,4	1,86	1,74	1,68	5,7
17	9,5	0,27	5,9	1,81	1,62	1,45	9,0
18	7,1	0,34	5,5	1,75	1,58	1,42	20,2

Таблиця 1. Значення фізичних параметрів вздовж діаметру пластини GaAs

N⁰	$N_d \cdot 10^{-4}$ ,	$I_{\mathrm{FL},}$	$Z \cdot 10^{-2}$ ,	$N_{\rm C} \ 10^{-16},$	$N_{\rm Si} \cdot 10^{-16}$ ,	$N_{\rm EL2} \cdot 10^{-16}$ ,	σ,
точки	см-2	B.O.	В.О.	см-3	см-3	см-3	МΠа
19	5,9	0,39	5,0	1,75	1,53	1,47	23,0
20	6,2	0,56	5,0	1,77	1,60	1,47	22,7
21	4,1	0,63	4,3	1,81	1,48	1,42	16,9
22	3,9	0,92	4,2	1,80	1,45	1,44	11,1
23	1,9	0,87	3,6	1,76	1,42	1,51	8,3
24	4,9	0,87	5,9	1,79	1,47	1,66	7,1
25	5,6	0,72	7,7	1,70	1,47	1,71	6,6
26	5,8	0,66	8,5	1,88	1,42	1,44	5,4
27	6,0	0,52	8,9	1,91	1,44	1,42	4,2
28	8,8	0,48	9,6	1,82	1,32	1,48	3,1
29	10,0	0,34	10,3	1,83	1,29	1,24	2,2
30	20,1	0,20	12,5	1,86	1,37	1,22	1,2
31	22,6	0,11	14,8	1,99	1,22	1,23	0,7
32	23,1	0,09	15,0	1,98	1,16	1,25	0,3

## 2.2. Програми для статистичної обробки даних

Для проведення статистичних розрахунків і побудови графічних залежностей в дослідженні було використано програму Excel, універсальний статистичний пакет STADIA 8.0 і програму SPSS Statistics 17.0. Слід зазначити, що SPSS для Windows є модульним, повністю інтегрованим програмним продуктом, що пристосований до більшості етапів аналітичного процесу: збирання та управління даними, їх аналізу. Ця програма дозволяє здійснювати описову статистику, кореляційний аналіз, дисперсійний аналіз, факторний і регресійний аналіз. Тому терміни і визначення, що використалися в дослідженні, відповідають програмі SPSS Statistic [17].

В роботі досліджується кореляція, тобто зв'язок між двома, а у багатофакторному випадку - декількома змінними. Розрахунки подібних дво-

та-багатовимірних критеріїв взаємозв'язку ґрунтуються на формуванні парних значень, які утворюються із залежних вибірок. Для графічного представлення подібного зв'язку використовувалася прямокутна систему координат з осями, що відповідають змінним. Графіки, так звані "діаграми розсіювання" (Scatterplot) для декількох залежних змінних також будувалися в програмі SPSS Statistics 17.0 шляхом виклику меню Graphs ... (Графіки) / Scatter plots ... (Діаграми розсіювання). Пакет STADIA 8.0 було використано задля побудови багатовимірних діаграм.

Статистика кореляції між двома змінними також вказує на силу зв'язку за допомогою деякого критерію взаємозв'язку, який отримав назву коефіцієнта кореляції. Цей коефіцієнт, що завжди позначається латинською буквою R, може приймати значення між -1 і +1, причому якщо значення знаходиться ближче до 1, то це означає наявність сильного зв'язку, а якщо ближче до 0, то слабкою. Якщо коефіцієнт кореляції негативний, це означає наявність протилежної зв'язку: чим вище значення однієї змінної, тим нижче значення іншої.

Загальне призначення множинної регресії (цей термін був вперше використаний в роботі Пірсона - Pearson, 1908) полягає в аналізі зв'язку між декількома незалежними змінними (предикторами) і залежною змінною. Слід відзначити, що чим менше розкид значень залишків близько лінії регресії по відношенню до загального розкиду значень, тим, очевидно, краще прогноз зв'язку параметрів. Наприклад, якщо зв'язок між двома змінними Х і Ү відсутній, то відношення залишкової мінливості змінної У до вихідної дисперсії складає 1,0. Якщо Х і У жорстко пов'язані, то залишкова мінливість відсутня, і відношення дисперсій складає 0,0. У більшості випадків відношення буде лежати десь між цими екстремальними значеннями, тобто між 0,0 і 1,0. «1,0 мінус» або відношення називається **R**-квадратом коефіцієнтом таке детермінації. Воно безпосередньо інтерпретується наступним чином. Якщо Rквадрат дорівнює 0,4, то мінливість значень змінної У біля лінії регресії становить 1 - 0.4 від вихідної дисперсії; іншими словами, 40% від вихідної мінливості можуть бути пояснені, а 60% залишкової мінливості залишаються

непоясненим. В ідеалі бажано мати пояснення, якщо не для всієї, то хоча б для більшої частини вихідної мінливості. Значення R-квадрата є індикатором ступеня відповідності моделі вихідним даним (значення R-квадрата близьке до 1,0 показує, що модель пояснює майже всю мінливість відповідних змінних) і використовується в дослідженні в ході регресійного аналізу.

У випадку багатофакторного аналізу в програмі SPSS нами застосовується розрахунок рангової кореляції по Спірмену [18]. Всі гіпотезі и висновки в роботі наведені з використанням рівня значущості 5%. Це означає, що ймовірність помилки під час прийняття різних статистичних гіпотез и формуванні висновків на підставі статистичного аналізу складає 5%. У деяких випадках було прийнято рівень значимості 10% (в цих випадках слід говорити про менш очевидні прояви статистичної залежності [17]).

## 3. ПРОВЕДЕННЯ КОРЕЛЯЦІЙНОГО АНАЛІЗУ ТА МОДЕЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ НІН GaAs

## 3. 1. Верифікація даних для кореляційного аналізу

Для коректного проведення статистичного аналізу була попередньо проведена верифікація отриманих даних. Графічним методом і методом тестування за критерієм Колмогорова-Смірнова було проведено аналіз розподілу змінних. Було встановлено, що всі досліджувані параметри розподілені відповідно до закону нормального розподілу. Перевірка масиву даних з використанням SPSS Statistic на однорідність за критерієм Ливиня показала, що всі фізичні характеристики однорідні. Аналіз діаграм розсіювання дав можливість встановити, що масив даних відноситься до єдиної генеральної сукупності.

При вивченні багатофакторних процесів також доцільно попередньо досліджувати ступінь зв'язку між окремими факторами попарно. Якщо всі попарні зв'язки наближаються в середньому до лінійних, то є всі підстави припускати, що і множинний зв'язок буде лінійним (лінійна регресійна модель

розглядається відповідно до роботи [19]).

При проведенні кореляційного аналізу був досліджений взаємозв'язок між усіма наведеними в таблиці 1 характеристиками НІН GaAs і для кожної пари відповідні коефіцієнти кореляції. параметрів знайдені Якшо значення коефіцієнта кореляції (по модулю) є близькими чи рівними до одиниці, то між двома змінними існує лінійна залежність. При від'ємному значенні існує зворотна лінійна залежність (наприклад, між показниками «величина щільності дислокацій» і «значення механічних напружень» уздовж діаметра кристала). Якщо коефіцієнт кореляції дорівнює нулю, то між двома характеристиками взаємозв'язок відсутній. При цьому коефіцієнти кореляції, що є близькими до одиниці спостерігаються рідко. Найчастіше мають місце проміжні значення. Відповідно до прийнятої в [19] класифікації значення коефіцієнтів нами трактуються наступним чином: при абсолютному значенні коефіцієнта кореляції 0,3-0,5 - як слабкий взаємозв'язок; в діапазоні значень між 0,5 і 0,7 як середній взаємозв'язок; при значеннях більше 0,7 - як високий взаємозв'язок. Для вибірки обсягом 32 параметра (невеликий обсяг вибірки) існує «порогове» значення коефіцієнта, що є істотним. Граничне значення коефіцієнта знаходилося на підставі t-критерію Стьюдента і склало 0,35. Отже, якщо коефіцієнт кореляції перевищує 0,35, то існує значний кореляційний зв'язок між двома параметрами.

За результатами статистичної обробки були отримані коефіцієнти для кожної пари параметрів, що наведені в таблиці 2 (при розрахунках знаходився коефіцієнт парної кореляції Пірсона [19]). В клітинках-перетинах наведені коефіцієнти кореляції для відповідних пар. Якщо значення коефіцієнта і рівень його значущості були нижче порогової величини, то в клітинці поставлено прочерк. В клітинках з «однойменним перетином» коефіцієнт дорівнює 1.

Показник	$N_d$	$I_{ m FL}$	Ζ	$N_{ m C}$	$N_{ m Si}$	$N_{\rm EL2}$	σ
N <sub>d</sub>	1	-0,91	0,87	_	0,18	_	-0,79
I <sub>FL</sub>	-0,91	1	-0,84	_	—	0,45	0,51
Ζ,	0,87	-0,84	1	0,66	-0,54	-0,86	-0,48
N <sub>C</sub>	—	_	0,66	1	—	0,38	-0,16
N <sub>Si</sub>	0,18	_	-0,54		1	0,62	0,44
N <sub>EL2</sub>	—	0,45	-0,86	0,38	0,62	1	0,22
σ	-0,79	0,51	-0,48	-0,16	0,44	0,22	1

Таблиця 2. Матриця кореляцій

У випадку, коли параметри корелюють між собою (коефіцієнт кореляції більше 0,35), графік розсіювання, побудований у відповідних координатах, є функціонально близьким до лінійної залежності, а точки на ньому групуються поблизу лінії регресії. Приклад такої залежності для інтенсивності крайової смуги фотолюмінесценції від щільності дислокацій наведено на рисунку 2.



Рис. 2. Залежність інтенсивності крайової смуги фотолюмінесценції (І<sub>FL</sub>, в. о.) від густини дислокацій (N<sub>d</sub>, см<sup>-2</sup>)

Розрахунки показали, що для залежності, що аналізується, кореляційні співвідношення складають: для лінійної форми - 0,516; для гіперболічної - 0,064; для параболи другого порядку - 0,085. Наведені значення, а також величина помилки апроксимації (A = 12%) дозволяють використовувати лінійну форму апроксимації [19]. Слід зазначити, що при цьому виявляється лише загальний факт кореляції двох параметрів, тобто при зміні одного з них змінюється іншою. Такий показник не завжди свідчить про взаємну залежність змінних. Це викликано тим, що на кореляцію двох факторів можуть впливати інші змінні, що спотворюють справжню картину залежності.

Наприклад, з таблиці 2 випливає, що між концентрацією центрів EL2 і інтенсивністю крайового випромінювання  $I_{FL}$  існує залежність, що є близькою до лінійної: із зростанням  $N_{EL2}$  значення  $I_{FL}$  збільшується (коефіцієнт кореляції дорівнює 0,45). Надалі, аналіз отриманих даних показав, що така кореляція класифікується як помилкова (тобто взаємозалежність не існує). Причина в тому, що інтенсивність крайового випромінювання корелює з концентрацією центрів EL2 за рахунок зміни вакансійного складу кристала (тобто за рахунок відхилення від стехіометрії). Сама по собі величина  $N_{EL2}$  для інтенсивності крайової люмінесценції  $I_{FL}$  не має значення.

Як наслідок, коефіцієнти парної кореляції в таблиці 2 не завжди відображає справжню ступінь взаємозв'язку. Тому в ході розрахунку проведено уточнення ступеня взаємозв'язку параметрів на підставі аналізу приватних коефіцієнтів кореляції. В таблиці 3 наведені відповідні коефіцієнти приватної кореляції, які показують ступінь лінійної залежності в кожній парі параметрів. Така залежність не спотворюється сумарним впливом інших параметрів.

Для врахування взаємної статистичної залежності більш ніж двох параметрів нами було застосовано метод множинної лінійної регресії [20].

Показник	$N_d$	$I_{\rm FL}$	Ζ	$N_{ m C}$	$N_{ m Si}$	$N_{\rm EL2}$	σ
N <sub>d</sub>	1	-0,84	0,71	_	_	—	-0,44
I <sub>FL</sub>	-0,84	1	-0,68	_	—	—	—
Ζ	0,71	-0,68	1	_	_	—	-0,41
N <sub>C</sub>	_	_	_	1	_	—	_
N <sub>Si</sub>	_	_	—	_	1	—	0,22
N <sub>EL2</sub>			_	_	_	1	_
σ	-0,44		-0,41	_	0,22	_	1

Таблиця 3. Матриця приватних кореляцій

# 3. 2. Побудова розрахункової моделі і розрахунок основних показників зв'язку параметрів

## Опис розрахункової моделі

Розрахункова модель множинної лінійної регресії реалізується в такий спосіб. Для розгляду вибирається одна з незалежних змінних і з усього масиву даних виділяються взаємопов'язані з нею параметри. На підставі обраних показників складається рівняння регресії [20]. Для інших параметрів проводиться дослідження, яке встановлює, що залежність відсутня або є статистично незначущою. З показників кореляції в статистичну модель включається ті параметри, що найбільш тісно взаємопов'язані з обраної для розгляду характеристикою.

Найбільший інтерес для аналізу в масиві даних представляє параметр, визначення якого є статистично найбільш трудомістким. Такий параметр вибирається як кінцева мета дослідження і називається відгук [20]. В ході аналізу досліджується вплив на нього всіх інших параметрів. Для розгляду методом покрокової регресії були обрані три параметра: концентрація фонової домішки кремнію; величина залишкових механічних напружень; концентрація фонової домішки вуглецю.

Покрокова регресія складається з двох етапів. Перший етап - backward

stepwise [17]. У статистичний аналіз включаються всі змінні: щільність дислокацій, інтенсивність крайового випромінювання, відносна концентрація вакансій галію і миш'яку, концентрація центрів EL2, атомів вуглецю, кремнію і залишкові механічні напруження. У регресійному рівнянні, з одного боку, присутні всі перераховані параметри, а з іншого боку - відгук. Кожне складова такого рівняння проходить тест на значимість. Якщо її значимість є меншою, ніж задана величина, то доданок виключається з рівняння і проводиться тест для наступного доданка. Процес триває до тих пір, поки вся решта складових не опиниться значущими. Як результат, в рівняння регресії залишаються тільки ті змінні, від яких насправді залежить відгук.

Другий етап - forward stepwise [17]. Задіюються тільки ті змінні, що були відібрані на першому етапі. Покроково складаються і аналізуються регресивні рівняння, в яких по черзі задіюються змінні, що мають максимальний коефіцієнт кореляції з відгуком. Такі змінні перевіряються на статистичну значущість. Ті змінні, що не пройшли перевірку, відкидаються.

Для коректного проведення регресійного аналізу не можуть бути використані параметри, коефіцієнт кореляція для яких є близьким до одиниці (0,8 і більше) [17]. Критерієм якості вибудуваної в результаті покрокової лінійної регресії статистичної моделі є коефіцієнт детермінації R- квадрат (R<sup>2</sup>). Як вже відмічалося, цей коефіцієнт показує, якою мірою обрані параметри пояснюють відгук [21].

Розглянемо розрахункову модель для кожного з обраних параметрів.

## Визначення концентрації фонової домішки кремнію

Для даного параметра результати другого етапу покрокової регресії збіглися з результатами першого етапу: була встановлена статистична залежність концентрації атомів кремнію N<sub>Si</sub> від концентрації центрів EL2 і показника вакансійного складу Z. Аналіз вибудуваної статистичної моделі свідчить про те, що обидва параметри однаково значущі для визначення N<sub>Si</sub>. Було отримано наступне регресійне рівняння:

$$N_{\rm Si} = 3,59 + 0,12N_{\rm EL2} - 5,15Z \text{ при } R^2 = 0,54.$$
(1)

На підставі величини коефіцієнта детермінації 0,54 можна зробити висновок про те, що вакансійний склад кристала і концентрація глибоких центрів EL2 пояснюють 54% змін концентрації атомів кремнію (тобто відгук визначається обраними показниками на 54%). Решта 46% зміни відгуку визначається іншими чинниками, неврахованими в даній моделі.

Відзначимо, що через обмеженість вибірки, значення R<sup>2</sup> = 0,54 для даної методики [21] є прийнятним для констатації хорошої якості моделі. Відповідний результат тривимірної графічної побудови залежності концентрації фонової домішки кремнію від концентрації глибоких центрів EL2 і показника вакансійного складу кристала показано на рисунку 3.



Рис. 3. Залежність концентрації фонової домішки ( $N_{\rm Si}$ , см<sup>-3</sup>) від концентрації глибоких центрів EL2 ( $N_{\rm EL2}$ , см<sup>-3</sup>) і показника вакансійного складу (Z, в. о.)

З таблиці 2 видно, що показник вакансійного складу Z корелює з механічними напруженнями о (коефіцієнт кореляції становить мінус 0,48).

Концентрація домішки кремнію також залежить від σ - коефіцієнт кореляції дорівнює 0,44 (табл. 2). Для уточнення істинного ступеня залежності концентрації домішки кремнію від залишкових механічних напружень знайдемо значення приватного коефіцієнта кореляції для пари «σ - N<sub>Si</sub>» без урахування впливу вакансійного складу.

На підставі відповідного статистичного аналізу встановлюється взаємозалежність обраних параметрів при «фіксованому» значенні Z. Розрахунковий приватний коефіцієнт кореляції є меншим, ніж 0,25 (табл. 3). Отже, концентрація домішки кремнію, насправді, не залежить від значення залишкових механічних напружень і змінюється при їх збільшенні тільки за рахунок зміни вакансиійного складу кристала.

#### Визначення залишкових механічних напружень

За результатами покрокової регресії встановлено, що значення залишкових механічних напружень о в представленій вибірці змінюється залежно від зміни концентрації дислокацій N<sub>d</sub> і показника вакансійного складу кристала Z. Спостерігається слабка кореляція величини о з концентрацією домішки кремнію (рівень значущості 10%). Інші параметри для визначення величини о є незначними.

Отримане регресійне рівняння має вид:

$$σ = 28,91 - 0,27 N_d - 0,18 Z$$
 при  $R^2 = 0,55.$  (2)

Відповідні результати тривимірної графічної побудови залежності залишкових механічних напружень від щільності дислокацій і показника вакансійного складу кристала показані на рисунку 4.



Рис. 4. Залежність залишкових механічних напружень від щільності дислокацій (*N<sub>d</sub>*, см<sup>-2</sup>) показника вакансійного складу кристала (*Z*, в. о.)

## Визначення концентрації неконтрольованої домішки вуглецю

Встановлений характер розподілу концентрації неконтрольованої домішки вуглецю  $N_C$  в розглянутій вибірці (табл. 1) є відмінним від нормального. Перевірка гіпотези нормальності розподілу значень цієї ознаки, за допомогою критеріїв Шапіро-Уілкі і Колмогорова-Смирнова відкинула нормальність розподілу. Наявність не нормального розподілу, зокрема розподілу асиметричного, свідчить про наявність додаткових залежностей даної кількісної ознаки від одного або декількох інших ознак. Особливістю цього розподілу також відзначити наявність двох значень моди (мода - найбільш часто зустрічається величина ознаки). Крім цього, має місце певна асиметрія дисперсії значення  $N_C$  по діаметру кристала. Отже, проведення регресійного і кореляційного аналізів, що базуються на методі найменших квадратів, є некоректним, а результуюче рівняння регресії може містити значну помилку. Тому замість покрокової регресії, на заміну, були використані загальні статистичні залежності. Реалізація такої методики

множинного аналізу дозволила встановити, що концентрація домішки вуглецю в межах рівня значущості 10% залежить тільки від вакансійного складу кристала. Вплив інших параметрів, в межах їх змін, що існують, на величину N<sub>C</sub> є незначним. На графіку на рисунку 5 зображено діаграму розсіювання в відповідних координатах.



Рис. 5. Залежність концентрації фонової домішки вуглецю (*N*<sub>C</sub>, см<sup>-3</sup>) від показника вакансійного складу кристала (*Z*, в. о.)

Розкид значень по параметру N<sub>C</sub> на рисунку 5 є дуже значним, що пов'язано, очевидно, з різницею статистичних залежностей для центру і периферії кристала. Такий ефект обумовлений вильотом миш'яку з бічної поверхні кристала GaAs при його охолодженні в процесі вирощування.

## 4. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ МНОЖИННОГО КОРЕЛЯЦІЙНОГО АНАЛІЗУ

На підставі узагальнення результатів здійснення регресійного аналізу та урахування аналізу приватних кореляцій можна визначити наступне. Крім відомих раніше результатів, а саме зв'язку механічних напружень, щільності дислокацій і показника вакансійного складу кристала, а також зв'язку між концентрації кремнію і вакансійним складом кристала, є і досить несподівані. Так з'ясовано, що концентрація кремнію N<sub>Si</sub> не залежить від значення механічних напружень, однак є пов'язаною з концентрацією центів EL2.

Відповідна залежність, що встановлена виразом (1), найбільш ймовірно, має наступну природу. Оскільки дефекти EL2 є антиструктурними, тобто атомами миш'яку на позиції атомів галію  $As_{Ga}$ , то їх концентрація зростає, коли на фронті кристалізації збільшується концентрація вакансій галію, які й займає більш рухливий миш'як. Незважаючи на те, що в арсеніді галію кремній більшістю досліджень вважається амфотерною домішкою, мабуть, в спеціально не легуємому матеріалі (при малій «фоновій» концентрації будь-якої домішки) відбувається його переважне осадження на вакансії галію. Тому умови його вбудовування в кристалічну гратку на фронті кристалізації аналогічні умовам формування центів EL2. При цьому залишкові механічні напруження формуються пізніше в процесі охолодження кристала і тому не впливають на перерозподіл цих дефектів.

З цієї ж самої причини механічні напруження не впливають на концентрацію домішки вуглецю, яка, як встановлено, у значному діапазоні для значень  $N_{si}$  визначається тільки вакансійним складом кристала (показано рівнянням (2)). Тому можна говорити про відсутність перерозподілу фонових домішок в процесі охолодження кристала нелегованого GaAs. У спеціально легованих кристалах, де концентрація домішок перевищує 1 × 1017 см<sup>-3</sup>, характер дефектно-домішкової взаємодії вимагає проведення додаткових статистичних досліджень.

Таким чином, має місце узгодженість розрахункових результатів методу множинного кореляційного аналізу з відомими характеристиками кристалів GaAs і виявлення нових, невідомих раніше властивостей кристалів арсеніду галію. Нові розрахунково-теоретичні дані доцільно верифікувати в умовах технологічного експерименту. Отриманий результат є передумовою для трансферу розглянутого методу на процес моделювання структурних властивостей всіх кристалів А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> та більш складних систем змінного складу.

#### ВИСНОВКИ

1. За аналізом науково-дослідницьких робіт встановлено, що існує значна кількість невирішених завдань багатофакторного структурного моделювання кристалів  $A^{III}B^{V}$  загалом, і арсеніду галію, зокрема, що можуть бути вирішеними в результаті застосування методу множинної кореляції, з урахуванням можливостей сучасних прикладних комп'ютерних програм.

2. Застосування множинного кореляційного аналізу з використанням комп'ютерних програм Excel, STADIA і SPSS Statistics 17.0 дозволяє створити багатофакторную модель кристала нелегованого GaAs із змінним вакансійним складом. Такий статистичний метод є ефективним для аналізу взаємного впливу кожного із з факторів (фізичних параметрів кристалу), що входять в отриману модель.

3. Реалізовано розрахункову модель множинної лінійної регресії за трьома параметрами: концентрацією фонової домішки кремнію; величиною залишкових механічних напружень; концентрацією фонової домішки вуглецю. Встановлено, що вакансійний склад кристала і концентрація глибоких центрів EL2 пояснюють 54% зміни концентрації атомів кремнію. Відсутній зв'язок концентрації кремнію з величиною залишкових механічних напружень. Зміна концентрації дислокацій і показника вакансійного складу кристала на 55% визначаються зміною залишкових механічних напружень. В межах рівня значущості концентрація домішки вуглецю залежить тільки від вакансійного

складу кристала.

4. Розрахункові дані, що отримані для напівізолюючого нелегованого арсеніду галію дозволили виявити і проаналізувати як відомі раніше, так і встановити нові кореляційні залежності та зв'язки між параметрами кристала. Встановлено відсутність перерозподілу фонових домішок під час охолодження кристала GaAs при його вирощуванні. Використана регресійна модель є перспективною для моделювання багатокомпонентних зв'язків не тільки в бінарних кристалах А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup>, а й для факторних систем змінного складу.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

 Bombicz P. A history and an industry perspective of crystallography [Text] / P. Bombicz // Crystallography Reviews. – 2019. – Vol. 25, Iss. 4. – P. 263. doi: 10.1080 / 0889311X.2019.1641098

2. Luo F. Ab initio calculation of lattice dynamics and thermodynamic properties of beryllium [Text] / F. Luo, L. C. Cai, X. R. Chen, F. Q. Jing, D. Alfe // J. of Applied Physics. – 2012. – Vol. 11. – P. 053503-1 – 053503-10.

3. Chen V. B. MolProbity: all-atom structure validation for macromolecular crystallography [Text] / V. B. Chen, W. B. Arendall-III, J.J. Headd et al. // Acta Crystallographica: Section D. – 2010. – Vol. 66. – P. 12–21. doi: 10.1107/S0907444909042073

4. Suharso S. Growth rate distribution of borax single crystals on the (001) face under varios flow rates [Text] / S. Suharso // Indonesian Journal of Chemistry. – 2010. – Vol. 6. – P. 16–19. doi: 10.22146/ijc.21766

Zlomanov V. Nonstoichiometric compounds [Text] / V. Zlomanov, A.
 Zavrazhnov. Intermetallics Research Progress / Pub. Inc. Editor Y. N. Berdovsky. –
 New York: Nova Science Publishers, 2008. – 290 p.

 Козловский Э. Ю. Малошумящие СВЧ полевые транзисторы на арсениде галлия для систем связи [Текст] / Э. Ю. Козловский, Б. И. Селезнев,
 В. А. Дмитриев, А. П. Штейнгарт // Системы и средства связи, телевидения и радиовещания. – 2011. – № 1, 2. – С.80-85.

Kovalenko V. F. Near band-edge luminescence of semi-insulating undoped gallium arsenide at high levels of excitation [Text] / V. F. Kovalenko, S. V. Shutov, Ye. A. Baganov, M. M. Smyikalo // Journal of Luminescence. – 2009. – Vol. 129, Iss. 9. – P. 1029-1031. doi: 10.1016/j.jlumin.2009.04.017

8. Zhukov N. Peculiarities of the Properties of III–V Semiconductors in a Multigrain Structure [Text] / N. Zhukov, V. Kabanov, A. Mihaylov, D. Mosiyash et al. // Semiconductors. – 2018. – Vol. 52, Iss. 1. – P. 78-83. doi: 10.1134/S1063782618010256.

9. Gabibov F. S. The Effect of Ultrasonic Treatment on the Energy Spectrum of Electron Traps in n-GaAs Single Crystals [Text] / F. S. Gabibov, E. M. Zobov, M. E. Zobov // Technical Physics Letters. – 2015. – Vol. 41, Iss. 4. – P. 362-365. doi:10.1134/S1063785015040239

10. Shtan'ko A. D. Decrease of exciton radiation intensity in compensated gallium arsenide single crystals under influence of low electric field [Text] / A. D. Shtan'ko, M. B. Litvinova, V. V. Kurak // Functional Materials. – 2010. – Vol. 17, N 1. - C. 46–51.

11. Shishkin M. I. On the Synthesis and Photoluminescence and Cathodoluminescence Properties of CdSe, CdTe, PbS, InSb, and GaAs Colloidal Quantum Dots [Text] / M. I. Shishkin, N. D. Zhukov, D. V. Kryl'skiy // Semiconductors. – 2019. – Vol. 53, Iss. 8. – P. 1082-1087.

12. Badea A. Quantum mechanical effects analysis of nanostructured solar cell models [Text] / A. Badea, F. Dragan, L. Fara, P. Sterian // Renew Energy and Environmental Sustainability. – 2016. – Vol. 1 (3). – P. 1–5. doi:10.1051/rees/2016003

 Lehmkühler F. Structure beyond pair correlations: X-ray crosscorrelation from colloidal crystals [Text] / F. Lehmkühler, B. Fischer, L. Müller, B. Ruta, G. Grübela // J Appl Crystallogr. – 2016. – Vol. 49(6). – P. 2046–2052. doi: 10.1107/S1600576716017313

14. Панич Гер. Г. Корреляционный анализ как метод генерации моделей в металловедении [Электронный ресурс] / Гер. Г. Панич, Н. А. Галынская, Г. Г. Панич, В. В. Мельниченко // Вестник БИТУ. – 2004. – №1. – С.39-41. doi:10.21122/2227-1031-2004-0-1-39-41

15. Litvinova M. B. The optical measurement technique of the definition of the GaAs structure deflection degree from stexiometry [Text] / M. B. Litvinova, N. Y. Hertcova, S. R. Seliverstova // Proceedings of CAOL'2003. 1st International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers., 16-20 Sept., 2003, Alushta, Crimea, Ukraine. – Vol. 2. – P. 278. URL: <a href="https://ieeexplore.ieee.org/xpl/conhome/8845/proceeding">https://ieeexplore.ieee.org/xpl/conhome/8845/proceeding</a>

29

16. Litvinova M. B. Influence of structural defects on the mechanical stress in the impurity diffusion zone of GaAs single crystals [Text] / M. B. Litvinova, A. D. Shtan'ko // Inorganic Materials. – 2005. – Vol. 41, N 4. – P. 903–906.

17. Elliott A. C. Statistical Analysis: Quick Reference Guidebook: With SPSS Examples [Text] / A. C. Elliott, A. W. Woodward. – London, New Delhi: SAGE Publication, 2007. – 259 p.

18. Розрахунок кореляції за допомогою пакета SPSS [Електронний pecypc] URL: https://lib.chmnu.edu.ua/pdf/posibnuku/210/38.pdf (дата звернення 03.10.2020).

 Cankaya S. A comparative study of estimation methods for parameters in multiple linear regression model [Text] / S. Cankaya, G.T. Kayaalp, L. Sangun, Y. Tahtali, M. Akar // Journal of Applied Animal Research. – 2006. – Vol. 29. – P. 43– 47. Available at: https://dx.org/10.1080/09712119.2006.9706568

20. Kleinbaum D. Applied Regression Analysis and Other Multivariable Methods [Text] / D. Kleinbaum, L.L. Kupper, K.E. Muller. – Boston, USA: PWS-Kent, 2nd edition, 1988. – 664 p.

21. Luke J. The Coefficient of Determination: What Determines a Useful R<sup>2</sup> Statistic? [Text] / J. Luke, J. Saunders, R. A. Russell, D. P. Crabb // Investigative Ophthalmology & Visual Science. – 2012. – Vol. 53, – P. 6830-6832. doi: 10.1167/iovs.12-10598