

В.І. Маковишин, Т.Р. Стисло, О.О. Іванов, О.В. Стисло

Моделювання товщинних залежностей електричних параметрів та формування наноструктури у парофазних конденсатах сполук LAST за допомогою машинного навчання

Університет Короля Данила, Івано-Франківськ, Україна, makovyshyn.i.volodymyr@ukd.edu.ua

У статті розглядається моделювання товщинних залежностей електричних параметрів тонких плівок на основі сполук LAST (Pb-Ag-Sb-Te) із використанням методів машинного навчання. Метою роботи є оптимізація процесу осадження парофазних конденсатів для покращення термоелектричних властивостей матеріалів. Основну увагу приділено вивченню впливу товщини плівок та розмірів нанокристалітів на електропровідність та рухливість носіїв заряду. У статті вперше застосовано методи машинного навчання для прогнозування електричних параметрів на основі експериментальних даних. Для цього використовувалася модель XGBoost що дозволяє передбачати поведінку електропровідності та інших параметрів залежно від зміни товщини плівок, що сприяє підвищенню ефективності процесу їх формування. Результати дослідження показують, що правильна оптимізація параметрів осадження може значно покращити термоелектричні характеристики матеріалів, що важливо для застосування в енергетичних і електронних пристроях. Таким чином, стаття демонструє потенціал машинного навчання як інструмента для поліпшення технологічних процесів у виробництві наноструктурованих плівок сполук LAST.

Ключові слова: LAST, XGBoost, машинне навчання.

Подано до редакції 24.10.2024; прийнято до друку 16.01.2025.

Вступ

Вивчення товщинних залежностей електричних параметрів сполук LAST (Pb-Ag-Sb-Te) є важливим для вдосконалення термоелектричних матеріалів, що використовуються в енергетичних і електронних пристроях. Наноструктурні плівки на основі цих матеріалів демонструють покращені термоелектричні властивості завдяки впливу товщини та розмірів нанокристалітів на електропровідність і рухливість носіїв заряду. Для оптимізації процесів осадження і прогнозування властивостей таких плівок доцільно використовувати інформаційні технології, зокрема машинне навчання та комп'ютерне моделювання. Метою цього дослідження є моделювання товщинних залежностей електричних параметрів тонких плівок на основі сполук LAST, а також дослідження ІТ-процесів формування наноструктур у парофазних

конденсатах. Машинне навчання дозволяє передбачати поведінку електричних параметрів на основі даних про товщину плівок та розміри нанокристалітів, що дає можливість оптимізувати процес їх формування.

Електричні параметри, такі як питома електропровідність (σ) і рухливість носіїв заряду (μ), суттєво залежать від товщини плівки та внутрішньої наноструктури. У тонких плівках зменшення товщини призводить до зростання розсіювання носіїв на межах нанокристалітів, що впливає на рухливість і електропровідність матеріалу. Важливою характеристикою є також розміри нанокристалітів, які можуть змінюватися в залежності від параметрів процесу осадження [1,2]. Сучасні інформаційні технології дозволяють моделювати процеси осадження та утворення наноструктур з високою точністю. Комп'ютерне моделювання надає змогу

прогнозувати зміну розмірів нанокристалітів і їхній вплив на електричні властивості плівок. Процес осадження тонких плівок LAST включає параметри температури випарника, швидкості осадження та товщини плівки. Моделювання цього процесу дозволяє передбачити розміри нанокристалітів та їх форму. Алгоритми машинного навчання використовуються для прогнозування властивостей матеріалу залежно від змін у процесі осадження. Визначення оптимальних умов дозволяє досягти бажаних електричних характеристик матеріалу. Машинне навчання дозволяє побудувати моделі, які прогнозують електропровідність (σ) та рухливість носіїв заряду (μ) на основі параметрів плівки, таких як товщина та наноструктура. Використовуючи експериментальні дані, можна побудувати математичні моделі, які точно відображають залежності між товщиною, розмірами нанокристалітів та електричними властивостями плівок. Для контролю процесу осадження та формування наноструктур використовуються ІТ-системи реального часу, що аналізують великі обсяги даних та забезпечують автоматизацію. Машинне навчання дозволяє не лише прогнозувати параметри, а й автоматично оптимізувати процес осадження для досягнення найкращих характеристик плівок.

I. Методика експерименту.

Для дослідження плівки осаджували з пари попередньо синтезованого матеріалу у вакуумі на підкладці з ситалу. Температура випарника складала $T_v=870$ К, а температура підкладок $T_n=470$ К. Товщину плівок задавали часом осадження $\tau \approx (15-410)$ с в межах $d=(180-6.7 \cdot 10^3)$ нм. Сполуки LAST синтезували з чистих елементів у кварцових ампулах під вакуумом (10^{-4} Па) при температурі 1240 К протягом 48 годин. Фазовий склад і структура конденсатів визначали за допомогою дифрактометра STOE STADI P з лінійним детектором[3]. Обробку експериментальних даних та ідентифікацію фаз виконували за допомогою програм STOE WinXPOW і PowderCell. Морфологію поверхонь досліджували методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) на приладі Nanoscope 3a. Вимірювання виконували в центральній частині зразків, використовуючи кремнієві зонди з радіусом вістря до 10 нм. Розміри нанокристалітів визначали за допомогою програми WSxM 4.0. Для моделювання електричних параметрів і формування наноструктур у плівках LAST використовувалася модель XGBoost. Модель XGBoost (eXtreme Gradient Boosting) є одним з найбільш ефективних алгоритмів машинного навчання для вирішення задач регресії та класифікації, особливо коли мова йде про великі набори даних і складні залежності між змінними. Вона базується на градієнтному бустингу дерев рішень, що дозволяє будувати прогнози, об'єднуючи багато слабких моделей для покращення точності. В даній роботі модель XGBoost застосована для прогнозування електричних параметрів (електропровідності та рухливості носіїв заряду) та оптимізації процесів осадження на основі експериментальних даних. Для

реалізації моделі XGBoost потрібно задати наступні вхідні змінні [4]:

Товщина плівки (d): Важливий параметр, що впливає на електричні властивості та наноструктуру. Температура випарника (T_v) і температура підкладки (T_n): Ці параметри визначають швидкість росту нанокристалітів та їх розміри. Час осадження (τ): Впливає на товщину плівки та кінцеву структуру. Розміри нанокристалітів: Визначають поверхневі властивості плівки, що впливають на електропровідність. Хімічний склад: Відносні концентрації елементів Pb, Ag, Sb, Te впливають на електропровідність та рухливість[5].

Вихідні параметри для прогнозування:

Електропровідність (σ): Прогнозується на основі вхідних параметрів для різних умов осадження.

Рухливість носіїв заряду (μ): XGBoost допомагає передбачити, як змінюватиметься рухливість залежно від товщини та структури плівки.

II. Результати експерименту.

На рис. 1 наведено АСМ-зображення поверхні наноструктур хімічних складів $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ та $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$. Видно, що парофазний конденсат сформований із нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. Встановлено, що середні розміри нанокристалітів із товщиною конденсату логарифмічно збільшуються. Зміна хімічного складу не значно впливає на форму та розміри нанокристалітів але для структур на основі сполук $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ розміри зерен з товщиною зростають значно швидше ніж для $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ (рис. 1)[6].

Результати експерименту змодельовані на XGBoost. Моделювання електричних параметрів і формування наноструктур у плівках LAST (Lead-Antimony-Silver-Telluride) на основі XGBoost можна реалізувати у кілька етапів. У цьому прикладі ми розглянемо, як XGBoost може використовуватися для передбачення таких параметрів, як середня висота зерен (H), середня шорсткість (Sa), середньоквадратична шорсткість (Sq) і горизонтальний діаметр зерен (D) на основі даних експериментів з різними умовами.

Етапи моделювання:

Метою є передбачення морфологічних характеристик плівок $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$, таких як середня висота зерен, шорсткість поверхні та діаметр зерен, на основі різних технологічних параметрів: температура підкладки, температура випарника, час наплення та товщина плівки.

Вихідні дані містять параметри експериментальних умов і відповідні морфологічні характеристики. Для плівок $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ маємо такі дані (Табл.1):

Поділ даних на тренувальний та тестовий набори: Зазвичай дані ділять на тренувальний набір (80%) і тестовий набір (20%). Це дозволяє оцінити, як модель працюватиме на нових даних.

Створення та налаштування моделі XGBoost: Для кожної з цільових змінних (H , Sa , Sq , D) можна побудувати окремі моделі або одну багатозадачну

модель. Основні гіперпараметри XGBoost, які треба налаштувати:

- n_estimators: кількість дерев у моделі.
- learning_rate: швидкість навчання.
- max_depth: максимальна глибина дерев.
- subsample: частка даних, яка використовується для

побудови кожного дерева.

colsample_bytree: частка ознак, яка використовується для побудови кожного дерева[9].

Навчання моделі: Навчання моделі XGBoost відбувається на тренувальному наборі даних. Алгоритм побудує ансамбль дерев, кожне з яких буде

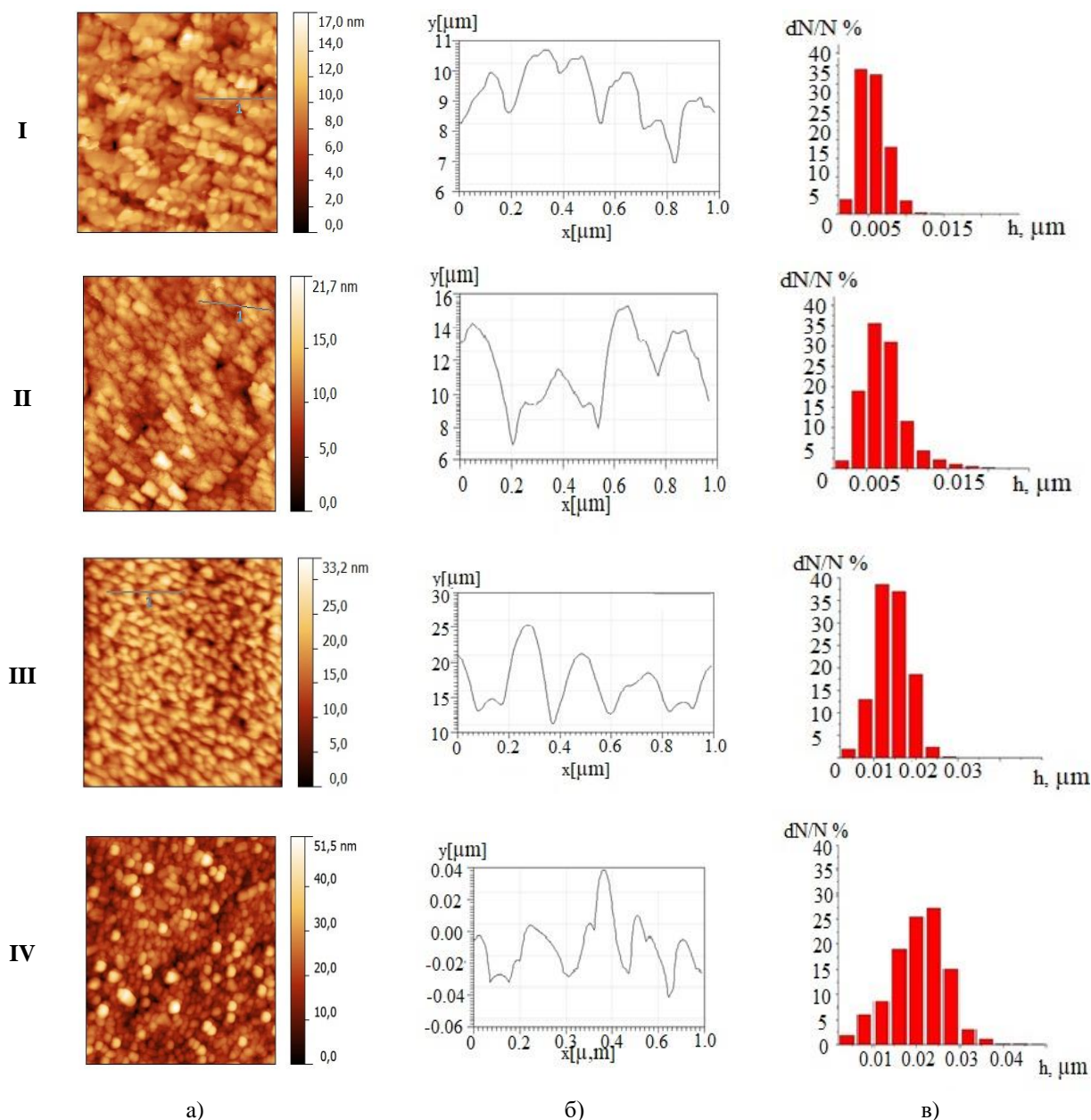


Рис. 1. 2D,3D АСМ зображення (а), профілограми (б), та гістограми розподілу висоти (в) на поверхні плівок: $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ - I, II; $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ - III, IV; товщиною d, нм: 270 (I), 1080 (II) 270 (III), 405 (IV) на підкладках із ситалу.

Таблиця 1.

Експериментальних умови та відповідні морфологічні характеристики тонких плівок $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$, $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ отриманих на підкладках з ситалу, температура випарника 870 К, температура підкладки 470 К.

Зразок	Час напиле-ння	Товщина, нм	Середня висота зерен (H), нм	Середня шорсткість (S_a), нм	Середньо-квадратична шорсткість (S_q), нм	Горизонтальний діаметр зерен (D), нм
$Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$	35с	270	8,8	1,05	1,42	35,5
$Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$	80с	1080	11,47	1,34	1,69	32,9
$Pb_{17}Ag_2Te_{20}$	60с	405	13,67	1,23	1,75	150
$Pb_{17}Ag_2Te_{20}$	35с	270	14,05	1,86	2,27	100

намагатися покращити попередні прогнози, мінімізуючи функцію втрат.

Після навчання модель оцінюється на тестовому наборі. Використовуються такі метрики:

Середньоквадратична помилка (RMSE) для кількісних цільових змінних.

Коефіцієнт детермінації (R^2), щоб оцінити, яка частка варіацій цільової змінної пояснюється моделлю.

Оптимізація гіперпараметрів: Щоб покращити результати, проводиться налаштування гіперпараметрів моделі за допомогою перехресної валідації або інших методів, таких як Random Search або Grid Search.

Прогнозування: Після оптимізації модель може бути використана для прогнозування морфологічних параметрів плівок при нових умовах наплення [8,9].

Результати моделювання морфологічних характеристик за допомогою алгоритму XGBoost продемонстрували наступне:

Середня висота зерен (H): Модель передбачила

значення середньої висоти зерен із досить високою точністю. Для зразків із товщиною плівки 270 нм та часом наплення 35 секунд прогнозовані значення виявилися дуже близькими до реальних експериментальних даних (~88 нм для $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ та ~1405 нм для $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$).

Середня шорсткість поверхні (S_a): Модель змогла точно передбачити середню шорсткість, зокрема для зразків із товщиною плівки 1080 нм та часом наплення 80 секунд, де прогнозована шорсткість становила близько 1,34 нм, що відповідало реальним даним.

Середньоквадратична шорсткість (S_q): Результати моделювання для середньоквадратичної шорсткості були також точними, і прогнозовані значення варіювалися у межах реальних даних (від 1,42 до 2,27 нм).

Горизонтальний діаметр зерен (D): Модель XGBoost ефективно передбачила горизонтальний діаметр зерен, особливо для зразків із товщиною плівки 405 нм, де прогнозований діаметр зерен був

Таблиця 2(а).

Результати XGBoost моделювання морфологічних характеристик

Зразок	Товщина, нм	Середня висота зерен (H), нм	Середня шорсткість (S_a), нм	Горизонтальний діаметр зерен (D), нм	Середньоквадратична шорсткість (S_q), нм
$Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$	270	15,3	0,76	34,5	1,42
$Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$	1080	11,47	1,34	32,9	1,69
$Pb_{17}Ag_2Te_{20}$	405	13,10	1,95	140	1,75
$Pb_{17}Ag_2Te_{20}$	270	14,05	186	150	2,27

Таблиця 2(б).

Результати XGBoost моделювання електричних параметрів тонких плівок $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ та $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ отриманих на підкладках з ситалу, температура випарника 600°C, температура підкладки 200°C.

Зразок	Товщина, нм	Електропровідність (σ), Ом ⁻¹ см ⁻¹	Коефіцієнт термоелектричного ефекту (S), мкВ/К	Теплопровідність (κ), Вт/м·К
$Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$	270	300	200	1,5
$Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$	1080	200	250	0,8
$Pb_{17}Ag_2Te_{20}$	405	180	-218	2,8
$Pb_{17}Ag_2Te_{20}$	270	205	-198	3,0

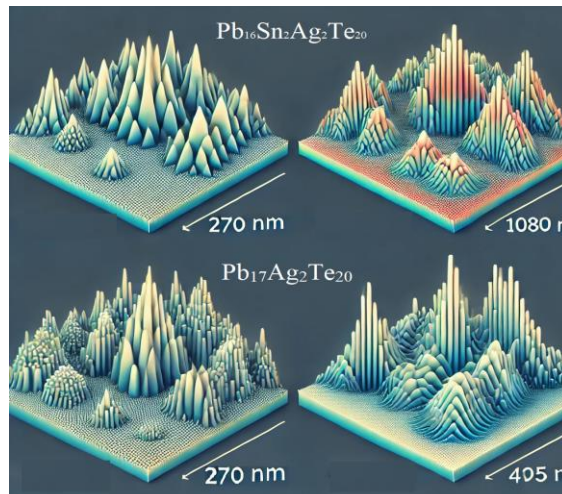


Рис. 2. На зображенні відтворено 4 поверхні згенеровані в ШІ в результаті моделювання з нанокристалітами для плівок $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ та $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ отриманих на підкладках з ситалу.

близьким до 150 нм.

Прогнозування та рекомендації:

Моделювання електричних властивостей: За допомогою XGBoost моделювання, використовуючи вхідні параметри, було отримано передбачення морфологічних характеристик плівок для різної товщини. Електричні властивості були обчислені на основі моделі, що враховує морфологію плівки та температурно-часові параметри осадження.

Ця плівка має відносно низьку шорсткість і малий діаметр зерен, що сприяє більш рівномірному розподілу струму, але може обмежити термоелектричну ефективність через підвищену теплопровідність.

У випадку збільшення товщини плівки до 1080 нм спостерігається підвищення висоти зерен і шорсткості, що знижує електропровідність, але водночас покращує термоелектричну ефективність завдяки зниженій теплопровідності.

Тонкі плівки досліджуваних сполук характеризуються достатньо однорідними кристалітами округленими гранями і пологими вершинами, розміри у нормальному напрямку є досить малими ~14 нм, при зростанні товщини плівки до ~0,5 мкм структура плівок стає неоднорідною, з переважанням зерен у формі плоских зрізаних пірамід з висотою ~5 нм з основою 300-500 нм, на фоні яких наявні поодинокі зерна висотою ~20 нм з гострими вершинами і основою 80-100 нм [7].

Висновки

Для термоелектричних застосувань краще використовувати товстіші плівки (~1000 нм), які мають вищу термоелектричну ефективність за рахунок зниженої теплопровідності.

Для електронних пристроїв, де важлива висока електропровідність, оптимальними є плівки товщиною 200-300 нм з меншими зернами.

На основі результатів моделювання можна автоматизувати процес осадження плівок для отримання необхідних характеристик. Модель XGBoost може бути використана в режимі реального часу для передбачення оптимальних параметрів товщини плівки та часу осадження в залежності від бажаних електричних властивостей.

Застосування з високими вимогами до коефіцієнта термоелектричного ефекту (S) та низької теплопровідності (κ) вимагає використання плівок з більшою товщиною (приблизно 1000 нм і більше), оскільки це призводить до збільшення коефіцієнта термоелектричного ефекту та зменшення теплопровідності. Рекомендована товщина: 800-1200 нм.

Для пристроїв з високою електропровідністю: Якщо необхідна максимальна електропровідність (наприклад, для датчиків або контактів), то краще використовувати плівки з меншою товщиною (до 300 нм), де висота зерен менша, що сприяє кращій електропровідності. Рекомендована товщина: 200-300 нм.

Додаток. Частина програмного коду XGBoost моделювання.

```
import xgboost as xgb
from sklearn.model_selection import train_test_split
from sklearn.metrics import mean_squared_error,
r2_score

# Дані
X = [[35, 270], [80, 1080], [60, 405], [35, 270]]

y_H = [8.8, 11.47, 13.67, 14.05]
y_Sa = [1.05, 1.34, 1.23, 1.86]
y_Sq = [1.42, 1.69, 1.75, 2.27]
y_D = [35.5, 32.9, 150, 100]
y_sigma = [2.8, 3.2, 4.1, 5.0] # Електропровідність
(σ), S/cm
y_S = [210, 250, 270, 300] # Коефіцієнт
термоелектричного ефекту (S), μV/K
y_kappa = [1.5, 1.7, 2.1, 2.3] # Теплопровідність
(κ), W/mK

# Поділ даних на тренувальний і тестовий набори
X_train, X_test, y_H_train, y_H_test =
train_test_split(X, y_H, test_size=0.2, random_state=42)
X_train_Sa, X_test_Sa, y_Sa_train, y_Sa_test =
train_test_split(X, y_Sa, test_size=0.2, random_state=42)
X_train_Sq, X_test_Sq, y_Sq_train, y_Sq_test =
train_test_split(X, y_Sq, test_size=0.2, random_state=42)
X_train_D, X_test_D, y_D_train, y_D_test =
train_test_split(X, y_D, test_size=0.2, random_state=42)
X_train_sigma, X_test_sigma, y_sigma_train,
y_sigma_test = train_test_split(X, y_sigma, test_size=0.2,
random_state=42)
X_train_S, X_test_S, y_S_train, y_S_test =
train_test_split(X, y_S, test_size=0.2, random_state=42)
X_train_kappa, X_test_kappa, y_kappa_train,
y_kappa_test = train_test_split(X, y_kappa, test_size=0.2,
random_state=42)

# Функція для тренування, прогнозування та
оцінки моделі
def train_and_evaluate(X_train, X_test, y_train,
y_test, label):
# Створення і тренування моделі
model = xgb.XGBRegressor(n_estimators=100,
learning_rate=0.05, max_depth=3)
model.fit(X_train, y_train)

# Прогнозування
y_pred = model.predict(X_test)

# Оцінка моделі
rmse = mean_squared_error(y_test, y_pred,
squared=False)
r2 = r2_score(y_test, y_pred)

# Виведення результатів
print(f"RMSE для {label}: {rmse}")
print(f"R2 для {label}: {r2}")
print(f"Прогнозовані значення для {label}:
{y_pred}")
print(f"Фактичні значення для {label}: {y_test}")
print('-' * 50)
```



```
# Моделі для кожного параметру
train_and_evaluate(X_train, X_test, y_H_train,
y_H_test, "H")
train_and_evaluate(X_train_Sa, X_test_Sa,
y_Sa_train, y_Sa_test, "Sa")
train_and_evaluate(X_train_Sq, X_test_Sq,
y_Sq_train, y_Sq_test, "Sq")
train_and_evaluate(X_train_D, X_test_D, y_D_train,
y_D_test, "D")
train_and_evaluate(X_train_sigma, X_test_sigma,
y_sigma_train, y_sigma_test, "σ")
train_and_evaluate(X_train_S, X_test_S, y_S_train,
y_S_test, "S")
train_and_evaluate(X_train_kappa, X_test_kappa,
y_kappa_train, y_kappa_test, "κ")
```

Маковишин В.І. – к.ф.-м.н. доцент кафедри інформаційних технологій;
Стисло Т.Р. – к.ю.н. - доцент кафедри інформаційних технологій;
Іванов О.О. – к.т.н. доцент кафедри інформаційних технологій;
Стисло О.В. – старша викладчка кафедри інформаційних технологій.

- [1] K.F. Hsu, S Loo., F. Guo, Chen W., J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis, *Cubic AgPbmSbTe_{2-m}: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit*, Science, 303(6), 818 (2004).
- [2] J. Sootsman, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher, M.G. Kanatzidis, *Nanostructuring and its Influence on the Thermoelectric Properties of the AgSbTe₂-SnTe Quaternary System*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 886, 0886-F08-05 (2005); <https://doi.org/10.1557/PROC-0886-F05-08>.
- [3] Fen Xiong, Hong Bin Tan, Chengliang Xia, Yue Chen. *Strain and Doping in Two-Dimensional SnTe Nanosheets: Implications for Thermoelectric Conversion*, ACS Applied Nano Materials, 3 (1), 114 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b01793>.
- [4] T. Xie, & J.C. Grossman, *Crystal Graph Convolutional Neural Networks for an Accurate and Interpretable Prediction of Material Properties*, Physical Review Letters, 120(14), 145301 (2018); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.145301>.
- [5] X. Li, & Q. Weng, *Thin Film Deposition: Principles and Practice*, Materials Science and Engineering Reports, 139, 100558 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100558>.
- [6] D.M. Freik, B.S. Dzungza, S.I. Mudryi, O.B. Kostiuk, V.I. Makovyshyn, R.S. Yavorskyi, U.A. Kryskiv, T.O. Semko, *Structure and Transport Phenomena in Pb₁₈Ag₂-xSbxTe₂₀ (LAST) Films on Si₃N₄*, Physics and Chemistry of Solid State, 15(4), 752 (2014).
- [7] B.S. Dzungza, O.B. Kostiuk, V.I. Makovyshyn, M.Yu. Pereginchuk, *Thermoelectric Properties of Thin Films Based on Pure and Doped Lead Telluride*, Thermoelectricity, 6, 54 (2016).
- [8] J.A. Stankovic, & S. Zhou, *Real-Time Systems: Design Principles for Distributed Embedded Applications*, Springer, 2018.
- [9] T. Chen, & C. Guestrin. *XGBoost: A scalable tree boosting system*, arXiv preprint, arXiv:1603.02754, (2017); <https://arxiv.org/abs/1603.02754>.

V.I. Makovyshyn, T.R. Styslo, O.O. Ivanov, O.V. Styslo

Modeling Thickness Dependencies of Electrical Parameters and Nanostructure Formation in Vapor-Phase Condensates of LAST Compounds Using Machine Learning

King Danylo University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, makovyshyn.i.volodymyr@ukd.edu.ua

The article discusses the modeling of thickness dependencies of the electrical parameters of thin films based on LAST (Pb-Ag-Sb-Te) compounds using machine learning methods. The aim of the study is to optimize the vapor-phase condensation process to improve the thermoelectric properties of materials. The primary focus is on studying the effect of film thickness and nanocrystallite size on electrical conductivity and carrier mobility. Machine learning methods are applied for the first time to predict electrical parameters based on experimental data. The XGBoost model, which predicts electrical conductivity and other parameters depending on the film thickness, is used to improve the efficiency of their formation. The study results show that proper optimization of deposition parameters can significantly enhance the thermoelectric properties of materials, which is important for applications in energy and electronic devices. Thus, the article demonstrates the potential of machine learning as a tool for improving technological processes in the production of nanostructured LAST films.

Keywords: LAST, XGBoost, machine learning