

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет електроніки та інформаційних технологій
Кафедра наноелектроніки та модифікації поверхні

Кваліфікаційна робота бакалавра
**МОДЕЛЮВАННЯ ЕФЕКТУ НАДПРОВІДНОСТІ У
ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВАХ З ВИКОРИСТАННЯМ
МАШИННОГО НАВЧАННЯ**

Студентка Гр. ФЕ-81

Шмакова С.С.

Старший викладач к.ф.-м.н.

Рогоз В.М.

Суми – 2022

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи бакалавра (дипломної роботи) є модель високоентропійного сплаву у стані надпровідності.

Мета роботи полягає у аналізі впливу електронної структури високоентропійних сплавів на температуру їх надпровідності.

Під час виконання роботи використовувалися графіки, таблиці, метод аналізу штучним інтелектом та персональний комп'ютер.

У результаті проведених досліджень встановлено, що електронегативність сплаву зменшується із зростанням температури надпровідності, та впливає на електрони на зовнішніх рівнях.

Робота викладена на 34 сторінках, зокрема містить 26 рисунків, 2 таблиці, список цитованої літератури із 10 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: Високоентропійні сплави, надпровідність, температура, табличний набір даних, Gradient Boosting.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ ТАЇХ НАДПРОВДНІСТЬ..	6
РОЗДІЛ 2. МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ.....	12
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ МОДЕЛЕЙ	20
ВИСНОВКИ.....	32
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	34

ВСТУП

З давніх часів людська цивілізація намагалася розробляти нові матеріали: відкриваючи нові метали та винаходячи нові сплави, які відіграють ключову роль протягом більше тисячі років. Сплави розвинулися від простих до складних композицій залежно від здатності людства розробляти матеріали. Покращені функції та експлуатаційні характеристики сплавів, що виникли в результаті, забезпечують розвиток цивілізацій.

Традиційно сплави розроблялися відповідно до парадигми «базового елемента»: речовина починається з одного і рідко двох основних елементів, таких як залізо в сталі або нікель в суперсплавах, а для отримання сплавів з підвищеними властивостями використовується підхід незначного легування. З початку століття були введені більш складні композиції з більшою ентропією змішування. Такі складні композиції не обов'язково гарантують складну структуру і мікроструктуру або супроводжувану крихкість. І навпаки, значно вища ентропія змішування від складних композицій може спростити структуру та мікроструктуру та надати сплавам привабливі властивості.[1]

Клас матеріалів, що складаються від 4 до 9 (а іноді до 20) елементів в близьких до еквімолярних співвідношеннях, у відносно високих концентраціях (5–35%) називають високо-ентропійними сплавами (HIGH-ENTROPY ALLOYS, надалі HEA).[2,3]

Поява HEA, які складаються з кількох основних елементів на відміну від звичайних сплавів призводять до змін у дизайні сучасних сплавів.

Чудова міцність на розрив (> 1 ГПа), твердість, стійкість до зносу, корозії та окислення (перевершує нержавіючу сталь марки 304), термічна та структурна стабільність HEA приваблюють вчених усіх країн світу. HEA мають великий потенціал для практичних застосувань у надпровідниках, їхні надпровідні

властивості покращуються за рахунок дизайну матеріалів та технологічного процесу.

Проте виклики пов'язані з фундаментальними проблемами, такими як в утворення різних фаз у HEAs. Крім того, завдяки надзвичайно великій кількості можливих комбінацій для HEA з яких лише деякі можуть виявитися корисними. Ідентифікація сплаву що буде мати практичне значення, традиційним методом проб і помилок є надзвичайно складною, що вимагає ефективного високопродуктивного методу скринінгу сплавів. [3,4] У свою чергу, це призвело до пошуку та розробки нових теорій, моделей і методів, які не застосовуються тільки для звичайних сплавів, але також і для HEA.

РОЗДІЛ 1 ВИСОКО-ЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ ТА ЇХ НАДПРОВІДНІСТЬ

Більшість досліджень покриттів було проведено на покриттях НЕА, нанесених методами напилення, термічного розпилення, дуги та наплавлення, а також покриттів на основі НЕА, нанесених методом напилення [1].

Утворення та стабільність фази НЕА визначаються вільною енергією Гіббса змішування:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1.1)$$

де ΔH_{mix} — ентальпія перемішування,

ΔS_{mix} — ентропія перемішування.

Мінімізація вільної енергії Гіббса і подальше утворення, стабільність і структура звичайної (неідеальної) суміші НЕА визначаються, як мінімізацією ентальпії перемішування, так і максимізацією ентропії змішування. В ідеальних розчинах міжатомні сили однакові між усіма парами атомів. Якщо розміри атомів однакові, спотворення ґратки є незначними, а пов'язана енергія деформації решітки зникає. [3] За цих умов ентальпія перемішування дорівнює нулю, $\Delta H_{mix} = 0$, тому вільна енергія Гіббса змішування містить лише ентропійний член $\Delta G_{mix} = -T\Delta S_{mix}$. Оскільки ΔG_{mix} є негативним при будь-якій температурі, відмінній від нуля, невпорядкований твердий розчин є термодинамічно стабільним до найнижчої температури, і компоненти змішуються в усіх пропорціях, при цьому змішування є повністю випадковим.

Фактичний рівноважний стан, досягнутий під час тривалого термічного відпалу за допомогою атомної дифузії, як правило, є частково впорядкованим, і отримана наноструктура є чутливою функцією кількості компонентів, що складають НЕА, їх концентрації, різниці в радіусах атомів і температури відпалу, і час.

В сплавах з великою кількістю основних елементів (скажімо, $n=5$), ентропійний внесок у вільну енергію ($-T_m\Delta S_{mix}$) при температурі плавлення T_m порівнювальний з ентальпією утворення (ΔH_f) сильних інтерметалідних сполук. [4]

Наноструктура визначає електронні властивості матеріалу НЕА. На даний момент вивчається надпровідність великої кількості комбінацій НЕА.

Надпровідні матеріали — є функціональними матеріалами з нульовим електричним опором нижче критичної температури переходу (T_t). [3,4]

Відкриття даного явища присуджують Г. Камерлінг-Оннесу у 1911 р і вже тоді вчені розуміли, що стан надпровідності може бути у будь-якої речовини. У періодичній системі елементів (рис.1), більшість металевих елементів стають надпровідними, якщо не мають магнітного порядку, як деякі 3d- та 4f-елементи. Навіть більшість ізоляторів, таких як S або O, якщо їх перевести в металевий стан під впливом високого тиску, зрештою переходять у надпровідний стан. [9]

Надпровідність в її найпростішому варіанті – стан речовини за якого s-хвилі, у синглетному паруванні електронів провідності, опосередкованому електрон-фононною взаємодією, – протидіють магнітні взаємодії. Це добре продемонстровано зниженням температури надпровідного переходу при введенні магнітних домішок. [9]

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Рис. 1.1. Періодична система елементів: \square магнітне упорядкування; \blacksquare надпровідний; ▨ надпровідний під тиском; \bigcirc досліджено при наднизьких температурах

Перший надпровідний НЕА, $\text{Ta}_{34}\text{Nb}_{33}\text{Hf}_8\text{Zr}_{14}\text{Ti}_{11}$, був повідомлений у 2014 році, цей сплав можна відносити до надпровідників II типу з об'ємноцентрованою кубічною структурою ($a = 3,36 \text{ \AA}$). [4] з сильним електрон-фононим зв'язком.

Для його розрахунку та підтвердження електронної структури, енергії пласта, переваги фази та магнітних властивостей вибраного НЕА засотували метод Коррінга–Кона–Ростокера з наближенням когерентного потенціалу (KKR-CPA). Цей метод використовується для обчислення електронного внеску в електрон-фононну взаємодію.[4]

Електронна частина λ – константа фононного зв'язку, була розрахована з використанням наближення жорсткого кексо-подібного (RMTA), а фононна частина була апроксимована за допомогою середньої атомної маси та експериментальної температури Дебая. Розрахункове значення $\lambda = 1,16$ близьке

до значення, визначеного за результатами вимірювань питомої теплоємності, $\lambda = 0,98$, що і стало доказом його властивостей.

Надпровідність у НЕА Ta-Nb-Hf-Zr-Ti є стійким явищем та проявляється у зразках з різним складом (еквімолярним та позаеквімолярним), кількістю компонентів (4 та 5) та термічною обробкою.

TNHZT не єдина група сплавів надпровідні властивості якої підтверджені, за останні роки.

Наприклад, Група НЕАs Nb-Mo-Ru-Rh-Pd ($a = 2,75 \text{ \AA}$) вони мають структуру ГПУ і є об'ємними надпровідниками, температура напівпровідності сплаву $T_c = 6,19 \text{ K}$. [7] При $x = 5$ спостерігають $B_{c2}(0) = 8,3 \text{ Тл}$. Відповідні значення вважаються найвищими серед гексагональних надпровідників НЕА. Результати питомої теплоємності свідчать про те, що ці НЕА мають розрив, не подібний до BCS. Крім того, залежність електронного питомого коефіцієнта від x відрізняється від залежності T_c , що означає, що густина станів на рівні Фермі не є домінуючим фактором при визначенні T_c .

Таблиця 1.1

**Хімічний склад, решітка та фізичні параметри НЕА
Nb10+2xMo35-xRu35-xRh10Pd10[7]**

Parameter	$x = 0$	$x = 2,5$	$x = 5$
Measured composition	Nb _{11,8} Mo _{31,3} Ru _{39,8} Rh _{7,1} Pd ₁₀	Nb _{13,9} Mo _{32,3} Ru _{34,7} Rh _{9,1} Pd ₁₀	Nb _{20,3} Mo _{28,2} Ru _{33,6} Rh _{7,6} Pd _{10,3}
a (Å)	2.749(1)	2.773(1)	2.773(1)
c (Å)	4.423(1)	4.474(1)	4.468(1)
R_{wp}	5.9%	5.6%	5.5%
R_p	4.6%	4.5%	4.4%
GOF	1.28	1.23	1.23
T_c (K)	5.58	6.19	6.10
γ (mJ molatom ⁻¹ K ⁻²)	3.35	3.27	2.68
Θ_D (K)	348	328	324
λ_{ep}	0.63	0.66	0.66
$B_{c2}(0)$ (T)	6.9	8.1	8.3
ξ_{GL} (nm)	6.9	6.4	6.3

Окремою групою напівпровідних матеріалів представляють пероскітові манганіти — це речовини, що мають загальну формулу, $RE_{1-x}AE_xMnO_3$ (де RE = рідкісноземельні елементи, AE = Ca, Sr, Ba тощо).

Дана група має цікаві магнітні властивості та потенціал у технології магнітного охолодження (MR). Порівняно з газовим компресійним охолодженням ця технологія має значні переваги, такі як висока ефективність та мінімальний вплив на навколишнє середовище, манганіти в свою чергу дешеві, прості у виготовленні, мають регульований T_c і високу хімічну стабільність.[7]

Досліди показали що слави цієї групи демонструють перехід від парамагніту до феромагніту. Знайдено, що температура Кюрі T_C становить 295,2, 314 і 296,4 К для $La_{0,5}Ca_{0,45}K_{0,05}MnO_3$, $Pr_{0,5}Sr_{0,45}K_{0,05}MnO_3$ і $Nd_{0,5}Sr_{0,45}K_{0,05}MnO_3$ зразків, відповідно, при низьких температурах, нижче T_c , намагніченість різко зростає. [7]

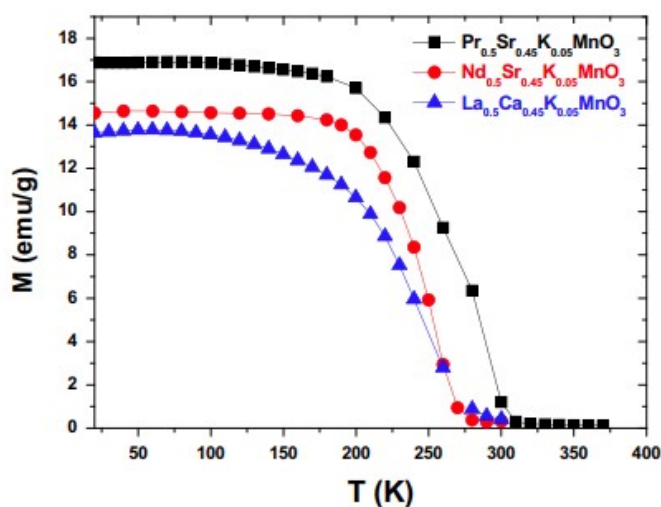


Рис. 1.2. Температурні залежності намагніченості $M(T)$ в прикладеному магнітному полі 0,05 Т для $La_{0,5}Ca_{0,45}K_{0,05}MnO_3$, $Pr_{0,5}Sr_{0,45}K_{0,05}MnO_3$ і $Nd_{0,5}Sr_{0,45}K_{0,05}MnO_3$ зразків.

Подібний перехід характерний не лише для п'ятикомпонентних сплавів, але і для трьох: Mn_2CrAl , Mn_2VAl є феримагнітними матеріалами, і вони можуть кристалізуватися в структурах двох типів відповідно до положень атомів Mn; Перший тип — структура типу L21 (структура Cu_2MnAl , просторова група $Fm\bar{3}m$ (225)), де експериментальні константи ґратки дорівнюють 5,71 Å для Mn_2CrAl і 5,92 Å для Mn_2VAl . [10]

РОЗДІЛ 2

МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ

Для дипломної роботи використовується вже готова програма, вона розраховує значення температури надпровідності, для сплавів різного складу та у різних стехіометричних відношеннях елементів.

Для розрахунку значень та параметрів, температури для різних варіантів сплавів, ми застосуємо програму, що використовує алгоритм Gradient Boosting. Gradient Boosting (Підсилення градієнта) — це метод машинного навчання для табличних наборів даних, що базується на об'єднанні кількох слабких моделей, для отримання кращої продуктивності в цілому.

Алгоритм роботи методу такий:

1. Для побудованого дерева регресії з підсиленням градієнта, який має нелінійний зв'язок між x та y , зробити дуже простий прогноз щодо цілі y . Наприклад, робимо початковий прогноз F_0 як загальне середнє значення y :
2. Прогноз буде покращуватися, додаючи до нього більше слабких моделей. Щоб покращити передбачення, ми зосередимося залишках - це помилки передбачення з першого кроку, тому що це те, що ми хочемо мінімізувати, щоб отримати кращий прогноз. Для мінімізації, будуємо модель дерева регресії, яка має x властивість, а залишки $r_1 = y - \text{mean}(y)$ — ціль.
3. Причина полягає в тому, що існують деякі закономірності між x і r_1 , побудувавши додаткову слабку модель, ми зможемо зменшити залишки, використовуючи її.
4. Зазвичай дерева мають 8-32 кінцевих вузлів.
5. Створюємо дерево, що прогнозує залишки з новим передбаченням γ_1 . Це передбачення γ_1 додається до нашого початкового прогнозу F_0 , щоб зменшити залишки.

6. Насправді, алгоритм не просто додає γ , F оскільки він робить модель переповненою навчальними даними. Натомість γ зменшується за швидкістю навчання, ν яка коливається від 0 до 1, а потім додається до F , наступним чином:.

$$F_1 = F_0 + \nu \cdot \gamma_1 \quad (2.1)$$

, де F_0 — початковий прогноз;

F_1 — Новий прогноз;

ν — швидкість навчання;

γ_1 — передбачення.

7. На наступному кроці ми знову створюємо дерево регресії, використовуючи те ж саме x , що й об'єкт, та оновлені залишки r_2 як його ціль.

8. Потім оновлюємо наш попередній комбінований прогноз F_1 новим прогнозом дерева γ_2 . Ці кроки, можна повторювати безліч разів поки прогноз, не набуде потрібного вигляду.

Програма працює наступним чином спочатку для побудови моделі використовувалась база даних на 9987 різних сплавів, надалі формуються п'ятикомпонентні комбінації сплавів із заданих елементів від 5 до 35 атомних відсотків з кроком 5 ат. %. Для отримання бажаної більшої кількості можна використовувати менші значення атомних відсотків, проте для високоентропійних сплавів значення 5-35% є загальноприйнятим.

Вважаючи, що властивості надпровідного високоентропійного сплаву пов'язані з кількістю електронів і температурами переходу в надпровіднику цих сплавів, сильно залежать від хімічного складу та складності, [4] то для окремих елементів, отримали 9987 комбінацій початкових сплавів. Для цієї бази алгоритм Gradient boosting regressor створює математичну-статистичну модель. При цьому відбувається збільшення кількості розрахункових даних. Параметри що застосовані зазначені далі:

1. `alpha`: Альфа-квантиль функції втрат Huber = 0,75.
2. `criterion`: «friedman_mse» для середньоквадратичної помилки з балом покращення за Фрідманом.
3. `learning_rate`: Наскільки зменшиться внесок кожного дерева. Для цього використане значення за замовчуванням = 0,1.
4. `loss`: функція втрат. "huber" - поєднання двох значень.
5. `max_depth`: обмежує кількість вузлів у дереві. Використане значення = 9.
6. `max_features`: Кількість функцій, які слід враховувати при пошуку найкращого спліту = 0.4
7. `min_samples_leaf`: Мінімальна кількість зразків, яка повинна бути у вузлі. Застосоване значення = 4.
8. `min_samples_split`: мінімальна кількість вибірок, необхідних для розділення внутрішнього вузла. Застосоване значення = 2.
9. `min_weight_fraction_leaf` float, за замовчуванням = 0,0. Мінімальна зважена частка загальної суми ваг (всіх вхідних вибірок), необхідна для лівого вузла.
10. `n_estimators`: = 150. Кількість етапів підвищення, які потрібно виконати, кількість зазвичай призводить до кращої продуктивності.
11. `n_iter_no_change` = None. використовується, щоб вирішити, чи використовуватиметься дострокова зупинка для припинення навчання, коли оцінка перевірки не покращується. В нашому випадку не застосовується.
12. `random_state` = None. Контролює випадкове початкове значення, інших параметрів.
13. `Subsample`: = 0,6. Частка зразків, які будуть використані для підбору індивідуальних нових значень. Взаємодіє з параметром `n_estimators`. Вибір призводить до зменшення дисперсії та збільшення упередженості.

```

rf = GradientBoostingRegressor(alpha=0.75, ccp_alpha=0.0,
                               criterion='friedman_mse', init=None,
                               learning_rate=0.1, loss='huber',
                               max_depth=9, max_features=0.4,
                               max_leaf_nodes=None,
                               min_impurity_decrease=0.0,
                               #min_impurity_split=None,
                               min_samples_leaf=4,
                               min_samples_split=2,
                               min_weight_fraction_leaf=0.0,
                               n_estimators=150,
                               n_iter_no_change=None,
                               #presort='deprecated',
                               random_state=None,
                               subsample=0.6,
                               tol=0.0001, validation_fraction=0.1,
                               verbose=0, warm_start=False)

```

Рис. 2.1. Фрагмент коду з параметрами навчання алгоритму

Алгоритм також розраховує значення дескрипторів - параметрів сплаву за якими буде сформована модель, та для яких будуть розраховані статистичні параметри.

```

df["composition"] = df['Composition'].map(lambda x: Composition(x))

#dataset = MagpieData()
descriptors = [
    # 'Number',
    # 'MendeleevNumber',
    'AtomicWeight',
    'MeltingT',
    # 'Column',
    # 'Row',
    'CovalentRadius',
    'Electronegativity', 'NsValence', 'NpValence',
    'NdValence', 'NfValence', 'NValence', 'NsUnfilled',
    'NpUnfilled', 'NdUnfilled', 'NfUnfilled', 'NUnfilled',
    'GSvolume_pa', 'GSbandgap', 'GSmagmom',
    'SpaceGroupNumber']

stats = ['minimum', 'maximum', 'range', 'mean', 'avg_dev',
        'mode']

```

Рис. 2.2. Фрагмент програмного коду з описом розрахункових параметрів

Загалом доступний широкий список дескрипторів, а також статистичних функцій: мінімальне та максимальне значення, діапазон, середнє значення, середнє відхилення.

Значення параметрів застосованих у програмі

Назва функції NValence	Її значення валентних електронів серед елементів
NUnfilled	незаповнених валентних орбіталей між елементами
Electronegativity	електронегативність між елементами складу
GSvolume_pa	DFT об'єм елементарного твердого тіла серед елементів у складі
NUnfilled	кількість незаповнених валентних орбіталей серед елементів
CovalentRadius	ковалентний радіус елементів у складі
MeltingT	температури плавлення між елементами складу
NpValence	кількість заповнених валентних р- орбіталей серед елементів у складі
GSbandgap	DFT забороненої зони елементарного твердого тіла серед елементів у складі
GSmagmom	Магнітний момент елементів у складі
spacegroup_num	Номер просторової групи кристалічної структури

Вони розраховуються спочатку з бази даних і вже на основі моделі, отриманої з бази даних - а потім для кожного згенерованого сплаву окремо. На основі цих значень розраховується температури надпровідності для кожного елемента та формується колонка pred.

Після того як всі ці параметри будуть розраховані, проводиться візуалізація розрахунку. Регресійна модель використовується для кількісної оцінки зв'язку між однією або кількома змінними.

Щоб зрозуміти, наскільки точно модель відповідає набору даних застосовується середньоквадратична помилка (RMSE) і R-квадрат (R²).

RMSE - який вказує, наскільки в середньому віддалені прогнозовані значення від спостережуваних значень у наборі даних. Чим нижче RMSE, тим краще модель відповідає набору даних. В нашому випадку він 4,028.

Він розраховується як:

$$RMSE = \sqrt{\sum (P_i - O_i)^2 / n} \quad (2.1)$$

де:

Σ — це символ, що означає «сума»;

P_i – прогнозоване значення для i -го спостереження;

O_i – спостережуване значення для i -го спостереження;

n — розмір вибірки.

R² - повідомляє нам частку дисперсії у змінній відповіді моделі, яку можна пояснити вхідними значеннями. Цей параметр коливається від 0 до 1. Чим вище значення R², тим краще модель відповідає набору даних. У нашому випадку він 0,98.

Він розраховується як:

$$R^2 = 1 - (RSS/TSS) \quad (2.2)$$

де:

RSS - являє собою суму квадратів залишків;

TSS - представляє загальну суму квадратів.

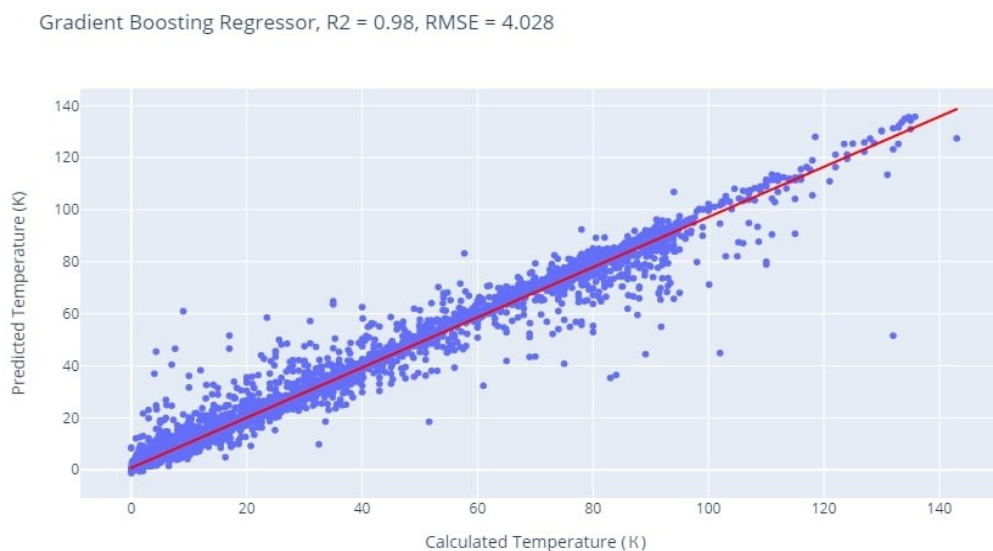


Рис. 2.3. Сформований графік відношень температур

Наступним кроком розраховуються вагові коефіцієнти параметрів. Значення ознак на основі домішок і перестановки визначають ті самі 2 сильно передбачувані ознаки, але не в тому ж порядку. Параметри вага яких менша за 0.01 відкидаються, щоб розглянути залежності, які при цьому виникають на окремому графіку(Рис. 2.4.).

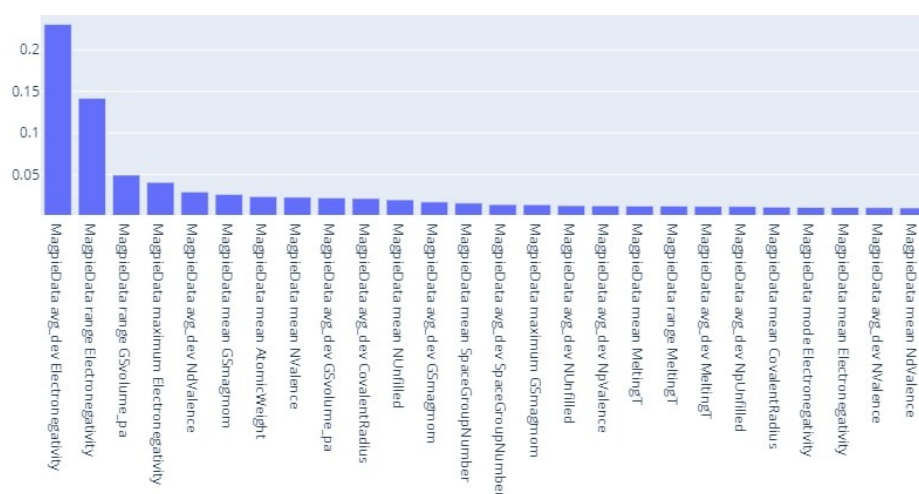


Рис. 2.4. Діаграма розподілу вагових коефіцієнтів параметрів.

Після цього програма виводить таблицю в яку занесені усі використані параметри. Завдяки даним таблиці з усіма параметрами ми складаємо графіки зв'язки між параметрами з найбільшою вагою та розрахованою алгоритмом температурою надпровідності — *pred*.

mode	Ta	range	mean	avg	delta	mod	range	mean	avg	delta	mode	max	range	G	mean	G	dev	H	mode	G	range	Space	Space	dev	Space	Space	pred	Proposition	
2	3	15	11.1	6.84	5	1	6.4	0.48	6	18.12	6.93	14.112	2.1222	13.01	0	229	0	2290.780544V30	Cr25	Mo5	Ta10	W30							
3	3	15	9.7	5.88	5	1	6.5	0.5	7	18.12	6.93	14.2705	2.1455	13.01	0	229	0	2290.7897251V35	Cr20	Mo15	Ta15	W15							
4	3	15	10.4	6.42	5	1	6.5	0.5	7	18.12	6.93	14.0635	2.1742	13.01	0	229	0	2290.8049279V35	Cr25	Mo5	Ta15	W20							
5	3	15	11.2	6.94	5	1	6.4	0.48	6	18.12	6.93	14.0995	1.92645	13.01	0	229	0	2290.8412288V35	Cr20	Mo5	Ta5	W35							
6	3	15	10.35	6.355	5	1	6.55	0.495	7	18.12	6.93	14.167	2.2984	13.01	0	229	0	2290.8678835V35	Cr25	Mo5	Ta20	W15							
7	3	15	11.1	6.72	5	1	6.5	0.5	7	18.12	6.93	14.319	2.3499	13.01	0	229	0	2290.8743302V30	Cr25	Mo5	Ta20	W20							
8	3	15	9.8	6.02	5	1	6.4	0.48	7	18.12	6.93	14.0635	1.88685	13.01	0	229	0	2290.8947553V35	Cr20	Mo15	Ta5	W25							
9	3	15	11.15	6.78	5	1	6.45	0.495	7	18.12	6.93	14.2155	2.23605	13.01	0	229	0	2290.9328191V30	Cr25	Mo5	Ta15	W25							
10	3	15	9.75	5.95	5	1	6.45	0.495	7	18.12	6.93	13.717	2.0111	13.01	0	229	0	2290.942064V35	Cr30	Mo5	Ta10	W20							
11	3	15	9.75	5.95	5	1	6.45	0.495	7	18.12	6.93	14.167	2.0007	13.01	0	229	0	2290.9650502V35	Cr20	Mo15	Ta10	W20							
12	3	15	10.5	6.55	5	1	6.4	0.48	7	18.12	6.93	13.8565	1.9258	13.01	0	229	0	2290.9654816V35	Cr25	Mo5	Ta5	W30							
13	3	15	10.45	6.485	5	1	6.45	0.495	7	18.12	6.93	13.96	2.05	13.01	0	229	0	2290.10066294V35	Cr25	Mo5	Ta10	W25							
14	3	15	11.2	6.94	5	1	6.4	0.48	6	18.12	6.93	14.3245	1.8665	13.01	0	229	0	2291.10085337V35	Cr15	Mo10	Ta5	W35							
15	3	15	10.55	6.515	5	1	6.35	0.455	6	18.12	6.93	13.9905	1.98855	13.01	0	229	0	2291.10296863V30	Cr25	Mo10	Ta5	W30							
16	3	15	9.75	5.95	5	1	6.45	0.495	7	18.12	6.93	13.942	2.0284	13.01	0	229	0	2291.10317787V35	Cr25	Mo10	Ta10	W20							
17	3	15	10.45	6.385	5	1	6.45	0.495	7	18.12	6.93	14.1975	2.21625	13.01	0	229	0	2291.10589245V30	Cr25	Mo5	Ta15	W20							
18	3	15	10.55	6.515	5	1	6.35	0.455	6	18.12	6.93	13.7655	1.9986	11.19	0	229	0	2291.10677142V30	Cr30	Mo5	Ta5	W30							
19	3	15	10.4	6.42	5	1	6.5	0.5	7	18.12	6.93	14.2885	2.13435	13.01	0	229	0	2291.10723069V35	Cr20	Mo10	Ta15	W20							
20	3	15	10.5	6.55	5	1	6.4	0.48	7	18.12	6.93	14.0815	1.90665	13.01	0	229	0	2291.10754816V35	Cr20	Mo10	Ta5	W30							
21	3	15	10.55	6.515	5	1	6.35	0.455	6	18.12	6.93	14.2155	1.9335	13.01	0	229	0	2291.1084024V30	Cr20	Mo15	Ta5	W30							
22	3	15	10.5	6.45	5	1	6.4	0.48	7	18.12	6.93	14.319	2.037	13.01	0	229	0	2291.1170003V30	Cr20	Mo15	Ta10	W25							
23	3	15	11.15	6.88	5	1	6.45	0.495	7	18.12	6.93	14.203	2.0403	13.01	0	229	0	2291.1170326V35	Cr20	Mo5	Ta10	W30							
24	3	15	10.5	6.45	5	1	6.4	0.48	7	18.12	6.93	14.094	2.1024	13.01	0	229	0	2291.1173646V30	Cr25	Mo5	Ta5	W25							
25	3	15	11.1	6.82	5	1	6.5	0.5	7	18.12	6.93	14.3065	2.1545	13.01	0	229	0	2291.1188804V35	Cr20	Mo5	Ta15	W25							
26	3	15	11.2	6.84	5	1	6.4	0.48	6	18.12	6.93	14.337	2.055	13.01	0	229	0	2291.12421778V30	Cr20	Mo10	Ta10	W30							
27	3	15	10.4	6.32	5	1	6.5	0.5	7	18.12	6.93	14.301	2.3301	13.01	0	229	0	2291.1464493V30	Cr25	Mo10	Ta20	W15							
28	3	15	9.8	6.02	5	1	6.4	0.48	7	18.12	6.93	13.6135	1.87655	13.01	0	229	0	2291.174027V35	Cr30	Mo5	Ta5	W25							
29	4	15	11.25	6.8	6	1	6.35	0.455	6	18.12	6.93	14.021	2.2041	11.19	0	229	0	2291.1748795V25	Cr30	Mo5	Ta10	W30							
30	3	15	13.05	6.945	19	1	6.65	0.455	7	18.12	6.93	15.3585	2.2428	18.12	0	229	0	2291.1205424V30	Cr10	Mo5	Ta35	W20							
31	3	15	9.8	6.02	5	1	6.4	0.48	7	18.12	6.93	14.2885	1.8245	13.01	0	229	0	2291.12073574V35	Cr15	Mo20	Ta5	W25							
32	3	15	10.45	6.485	5	1	6.45	0.495	7	18.12	6.93	14.185	2.0205	13.01	0	229	0	2291.1212994V35	Cr20	Mo10	Ta10	W25							
33	3	15	9.7	5.88	5	1	6.5	0.5	7	18.12	6.93	14.0455	2.1526	13.01	0	229	0	2291.1215899V35	Cr25	Mo10	Ta15	W15							
34	3	15	9.7	5.88	5	1	6.5	0.5	7	18.12	6.93	13.8205	2.14565	13.01	0	229	0	2291.12195899V35	Cr30	Mo5	Ta15	W15							
35	3	15	11.15	6.88	5	1	6.45	0.495	6	18.18	6.99	14.2365	2.25915	13.01	0	229	0	2291.12246702V30	Cr25	Nb5	Ta10	W30							
36	3	15	9.8	6.02	5	1	6.4	0.48	7	18.12	6.93	13.8385	1.9042	13.01	0	229	0	2291.1230334V35	Cr25	Mo10	Ta5	W25							
37	3	15	10.4	6.52	5	1	6.5	0.5	7	18.18	6.99	14.0845	2.1994	13.01	0	229	0	2291.12360611V35	Cr25	Nb5	Ta10	W25							
38	3	15	9.75	6.15	5	1	6.45	0.495	7	18.18	6.99	14.209	2.0469	13.01	0	229	0	2291.12437882V35	Cr20	Nb10	Mo5	W30							
39	3	15	10.5	6.65	5	1	6.4	0.48	6	18.18	6.99	14.1025	1.92975	13.01	0	229	0	2291.12588779V35	Cr20	Nb5	Mo5	W35							
40	3	15	9.65	5.81	5	1	6.55	0.495	7	18.12	6.93	14.149	2.2768	13.01	0	229	0	2291.12662522V35	Cr25	Mo10	Ta20	W10							
41	3	15	9.7	5.88	5	1	6.4	0.48	7	18.12	6.93	14.3065	1.8425	13.01	0	229	0	2291.12686574V35	Cr15	Mo15	Ta5	W30							
42	3	15	10.3	6.19	5	1	6.6	0.48	7	18.12	6.93	15.183	2.1024	13.01	0	229	0	2291.12773831V30	Cr10	Mo25	Ta30	W30							
43	3	15	9.8	6.12	5	1	6.4	0.48	7	18.18	6.99	14.0845	1.90995	13.01	0	229	0	2291.13022284V35	Cr20	Nb5	Mo10	W30							
44	3	15	11.1	6.82	5	1	6.5	0.5	7	18.18	6.99	14.34	2.373	13.01	0	229	0	2291.1318982V30	Cr25	Nb5	Ta15	W25							
45	3	15	13.1	6.89	19	1	6.6	0.48	7	18.12	6.93	15.2675	2.352	18.12	0	229	0	2291.1328477V25	Cr15	Mo5	Ta35	W20							
46	3	15	10.5	6.45	5	1	6.4	0.48	6	18.12	6.93	13.869	2.1228	11.19	0	229	0	2291.134368V30	Cr30	Mo5	Ta10	W25							
47	3	16	15.15	6.09	19	2	6.65	0.585	6	18.12	6.93	16.0485	1.5794	16.05	35	225.5	6.3	2291.13449802	Ti10	V10	Cr10	Ta35	W35						

Рис. 2.5. Зведена таблиця розрахунків компонентів

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Незважаючи на відносну простоту обраного методу, він має недоліки:

- Велика кількість повторень створює навантаження на систему.
- Отримана модель є обмежена готовими комбінаціями сплавів, і навіть якщо кожен із них можна створити, це не полегшує процес пошуку нових сплавів, так як частина з них є лише повтореннями існуючих у різних відношеннях.

Отримані розрахункові параметри хоча і є назвати достатньо точними, але обмежені попередніми пунктами.

Проте розраховані штучно параметри значно спрощують: процес реального експерименту, можна зробити припущення, що чим ближче до лінії тренду тим імовірніше, що отриманий сплав буде надпровідним.

Для дипломної роботи робимо припущення що всі сплави є надпровідниками.

За графіками утвореними під час першого розрахунку, та отриманою таблицею посортовано значення за отриманим P_{red} - розрахованої температура надпровідності. Найменше значення було отримано 0.728 для V30 Cr25 Mo5 Ta10 W30, та найбільше — 13.414 K - Ti25 V20 Cr5 Nb30 Ta20.

Після першого перерахунку різниця значень електронегативності на діаграмі (Рис. 2.3.) є порівняно значною, тому вирішено перевірити який вплив має дане значення на графік розподілу температур.

Електронегативність характеризує можливості атома до електронної взаємодії.

На діаграмі було виділено два параметри електронегативності - avg_dev Electronegativity (середнє відхилення електронегативності, Рис. 3.1.) та $range$ Electronegativity (Діапазон, Рис. 3.2.), порівнюючи з графіком максимальної електронегативності (Рис. 3.3.) та модою (Рис.3.4), слід зазначити, що зростання електронегативності призводить до збільшення розкиду температур

розрахованих сплавів, що формують фігуру що звужується із зростанням електронегативності.

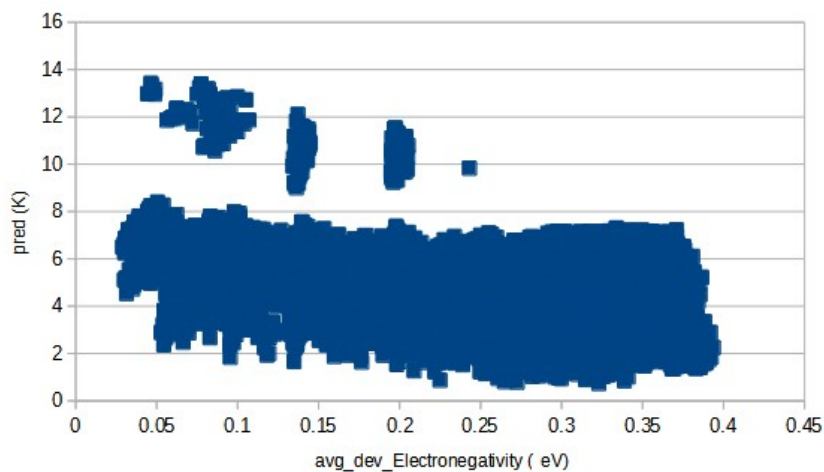


Рис. 3.1. Графік відношення середнього відхилення електронегативності до температури надпровідності

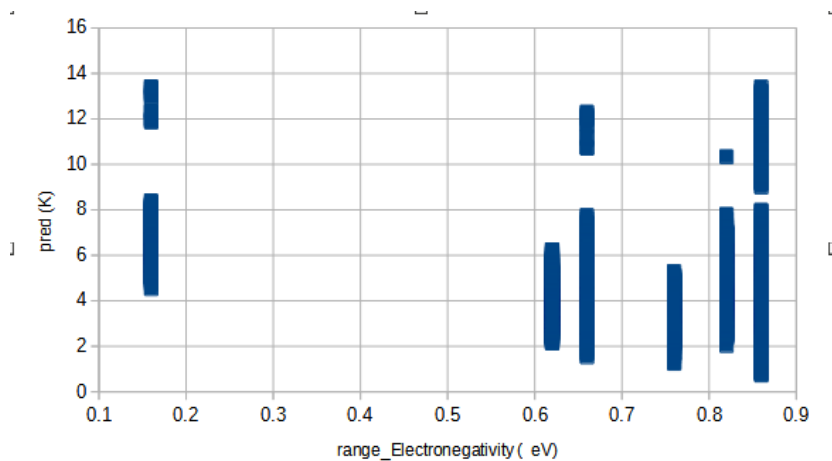


Рис. 3.2. Графік відношення діапазону електронегативності до температури надпровідності

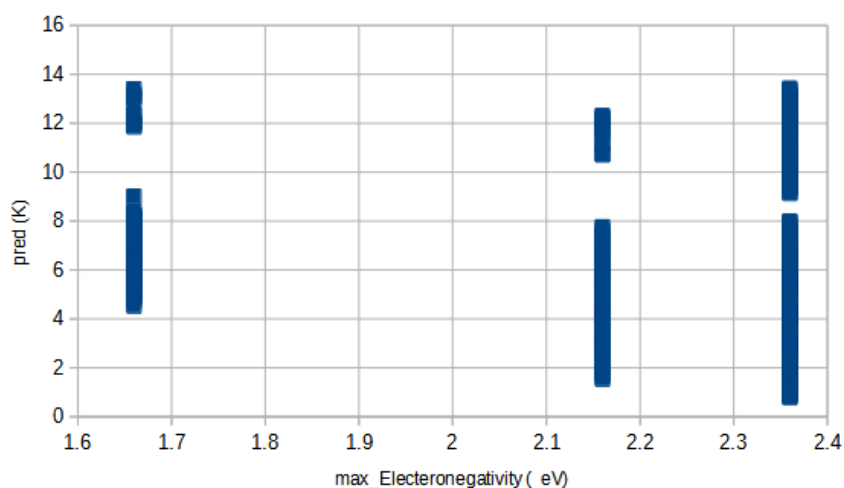


Рис. 3.3. Графік відношення максимальної електронегативності до температури надпровідності

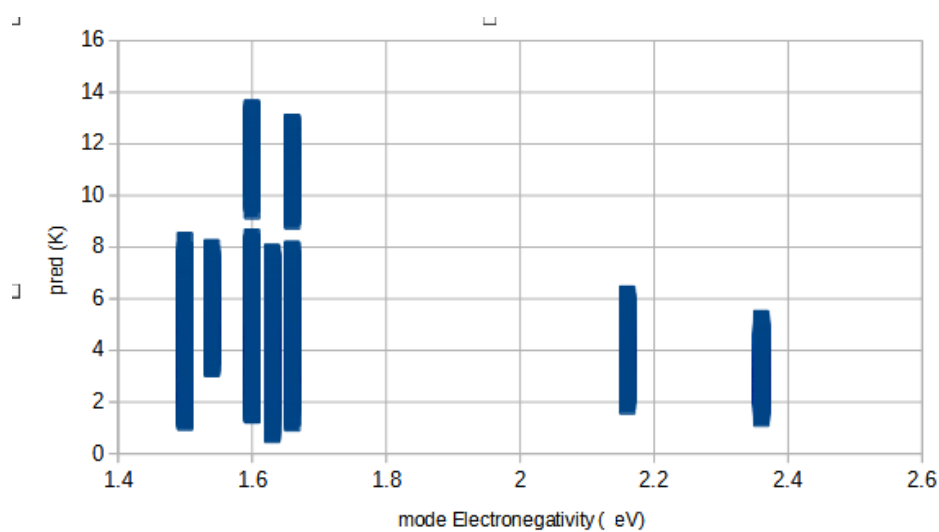


Рис. 3.4. Графік відношення моди електронегативності до температури надпровідності

Іншим параметром, що мав вплив на діаграмі range GSvolume_ра діапазон розрахованого DFT об'єм елементарного твердого тіла серед елементів у складі.

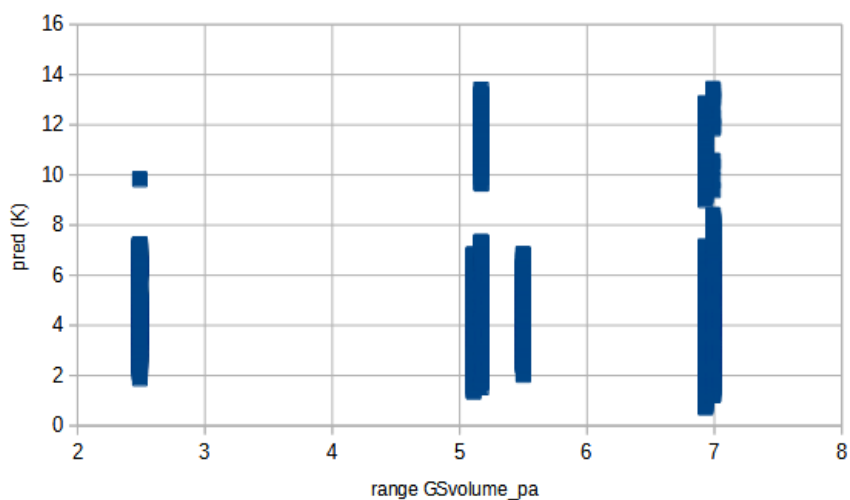


Рис. 3.5. Графік відношення температури надпровідності до діапазону розрахованого об'єму елементарного твердого тіла серед елементів у складі.

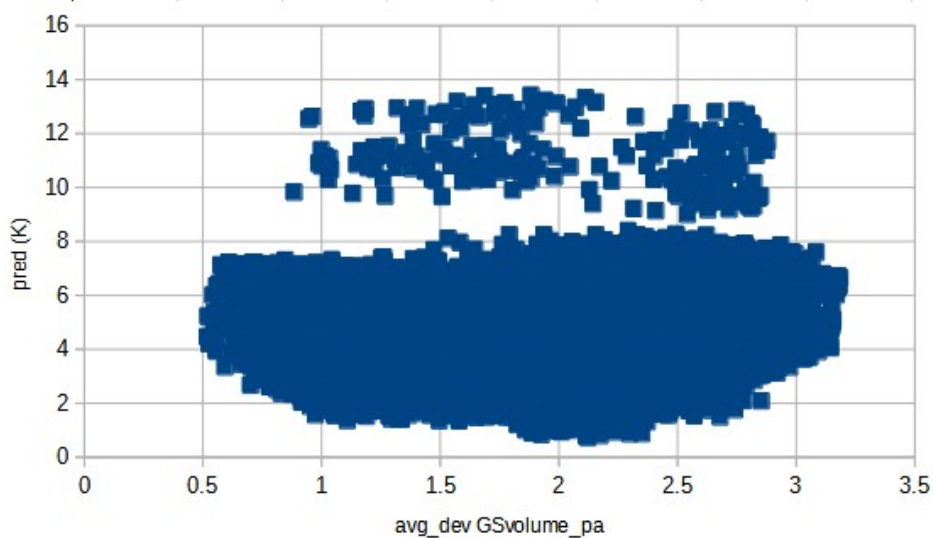


Рис. 3.6. Графік температури надпровідності до середнього відхилення розрахованого об'єму елементарного твердого тіла серед елементів у складі.

Порівнюючи данні графіки можна сказати, що прямої залежності між елементами немає, так як є участки як з зростанням так і падінням температури при зміні об'єму.

Окрім цих параметрів вплив, але порівняно не значний з указаними вище мають такі параметри: `avg_dev NdValence`; `avg_dev GSmagmom`; `avg_dev NUnfilled`. Середні відхилення за кількістю заповнених валентних d-орбіталей серед елементів у складі, розрахованого магнітного моменту, кількості незаповнених валентних орбіталей серед елементів, відповідно.

Також для зазначених вище порівняємо середні значення величин та `MeltingT` - температура плавлення елементів у складі. Додатково було перевірено взаємозв'язок між цим параметром та електронегативністю. Було виявлено пряму залежність між зростанням температури плавлення та електронегативність.

За графіком відношення середньої кількості заповнених валентних d-орбіталей, можна прийти до висновку зростання кількості валентних орбіталей зменшує температуру надпровідності.

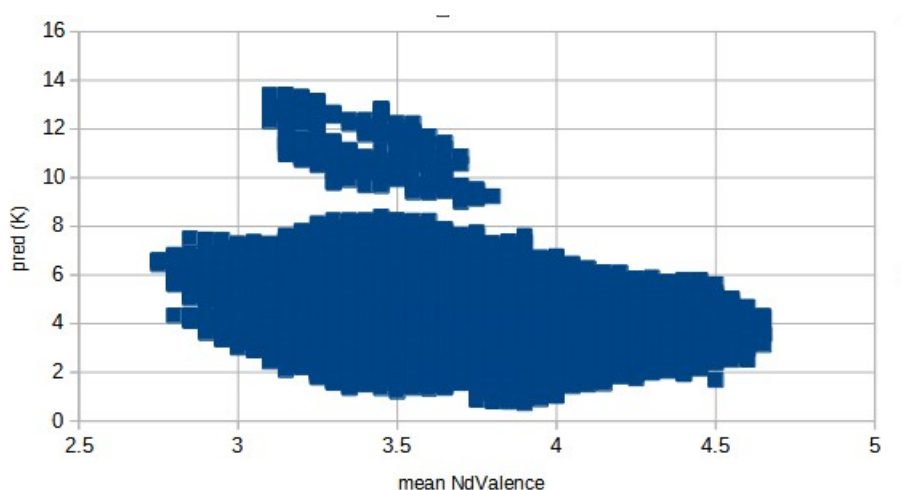


Рис. 3.7. Графік залежності середньої кількості заповнених валентних d-орбіталей до температури надпровідності

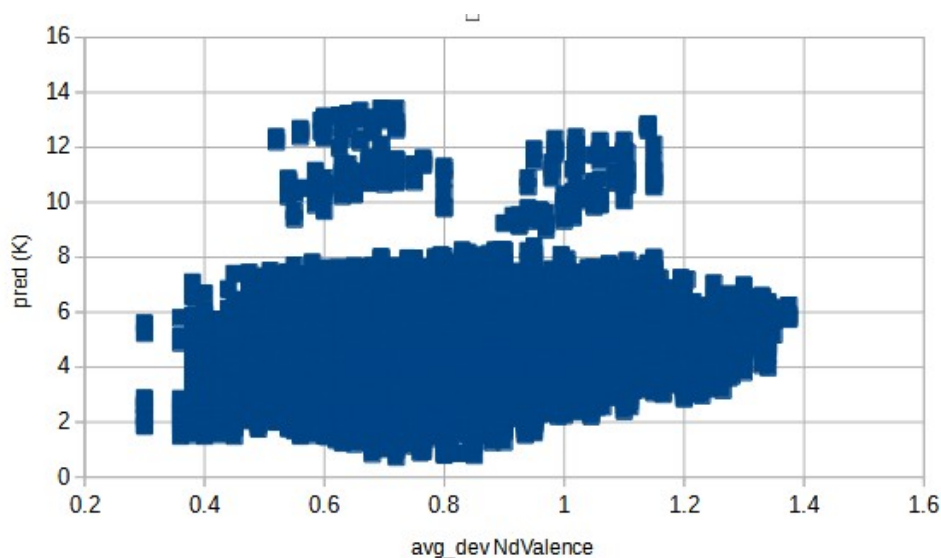


Рис. 3.8. Графік залежності середнього відхилення за кількістю заповнених валентних d-орбіталей серед елементів у складі до температури надпровідності.

Наступним параметром є кількість незаповнених валентних орбіталей серед елементів так, як на d-орбіталі знаходиться основний масив валентних електронів під час руху електронів на інші орбіталі в інших речовинах показують схожу поведінку: графік середньої кількості звужується із ростом кількості незаповнених валентних орбіталей серед елементів.

При цьому відбувається зростання відхилення, Так як положення електрону швидко змінюється.

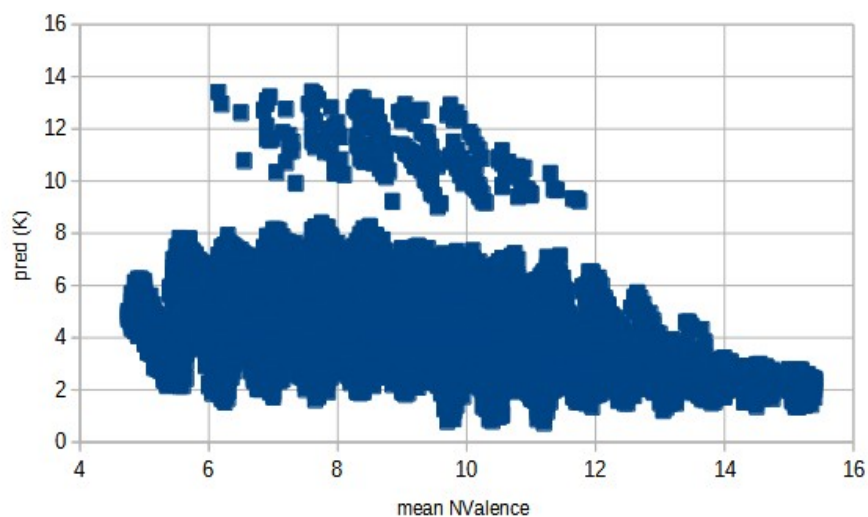


Рис. 3.9. Графік залежності середньої кількості незаповнених валентних орбіталей серед елементів до температури надпровідності.

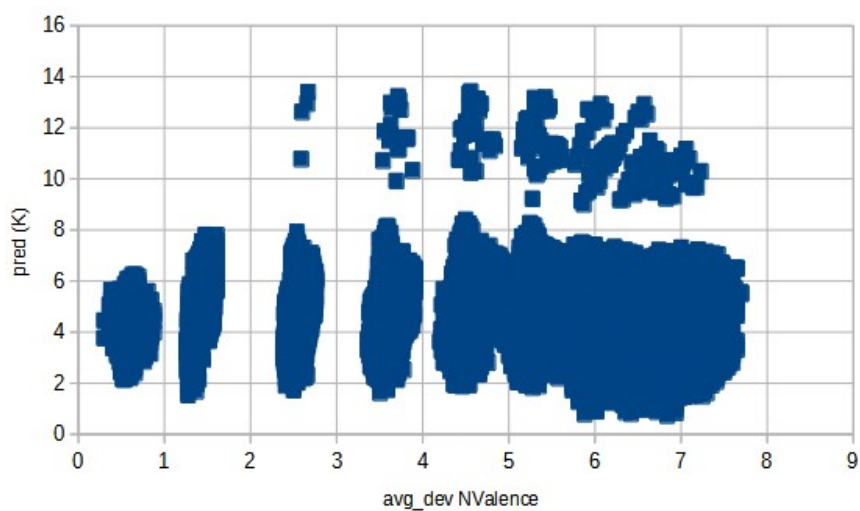


Рис. 3.10. Графік залежності середнього відхилення кількості незаповнених валентних орбіталей серед елементів до температури надпровідності.

Залишився невизначеним параметр магнітного моменту — $GSmagmom$. Наявність даного параметру може свідчити про процеси в середині атому.

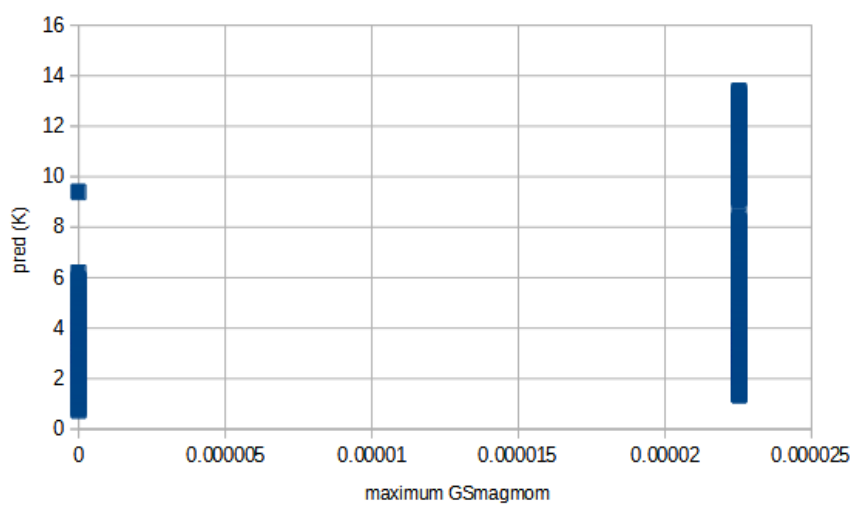


Рис. 3.11. Графік залежності максимального магнітного моменту від температури надпровідності

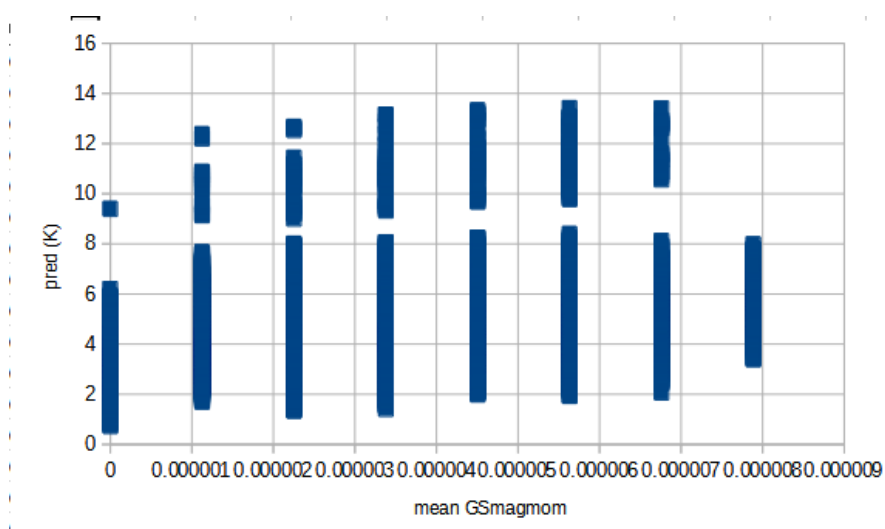


Рис. 3.12. Графік залежності середнього значення магнітного моменту від температури надпровідності

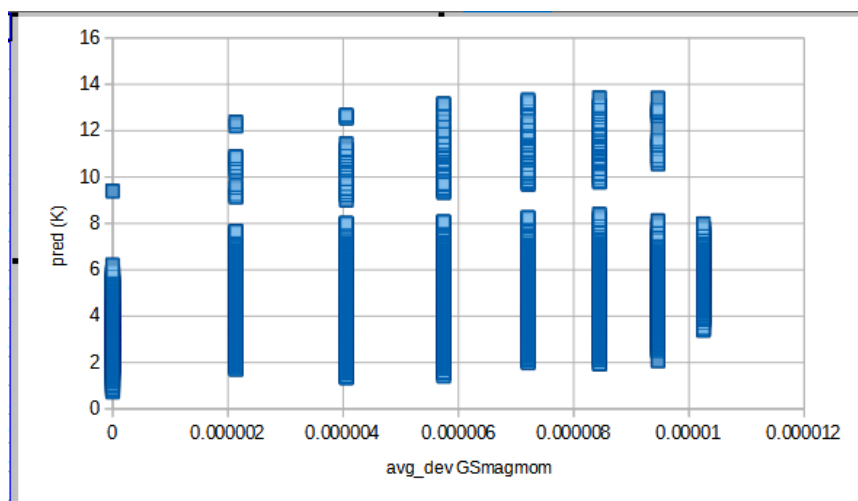


Рис. 3.13. Графік залежності середнього відхилення значення магнітного моменту від температури надпровідності

За графіками можна вважати, що магнітний момент зростає під впливом температури це може бути пов'язано як з процесами в середині атома так і впливом зовнішніх сил. Наприклад, електричний струм.

Наступний аналізований параметр - температура плавлення речовин сплаву.

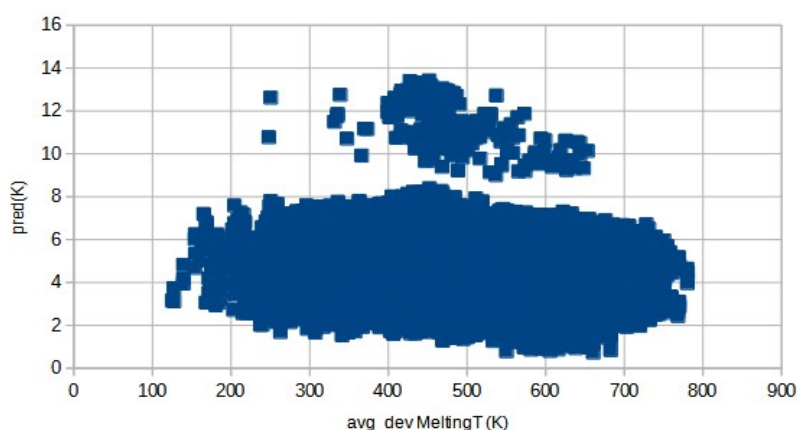


Рис. 3.14. Графік залежності температури надпровідності до середнього відхилення температури плавлення елементів

З даних, що були отримані можна вважати що зростання температури плавлення приводить до зменшення температури надпровідності. Для сплавів з високим T плавлення швидше наступає стан надпровідності. Зважаючи на ці данні було вирішено перевірити вплив температури плавлення на електронегативність, форма графіку направлена до гори може свідчити про зростання зростання електронегативності під час плавлення

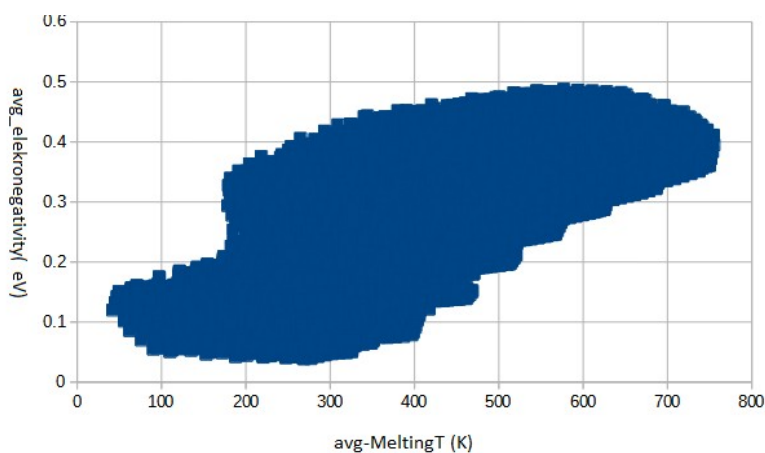


Рис. 3.15. Залежність середнього відхилення електронегативності від середнього відхилення температури плавлення елементів

Останні два параметри - Номер просторової групи кристалічної структури та ковалентний радіус.

Номер просторової групи показує на відносну будову речовини у тривимірному просторі для нашого графіку дані значення проходять межі у 215-220 та 221-230. На речовинах 6 груп відбувається зростання температури Для решти значень вона поступово падає із збільшенням параметру. І лише на крайніх значеннях (218-222) між групами є стабільною. Можливо, має місце поступова зміна структури славу.

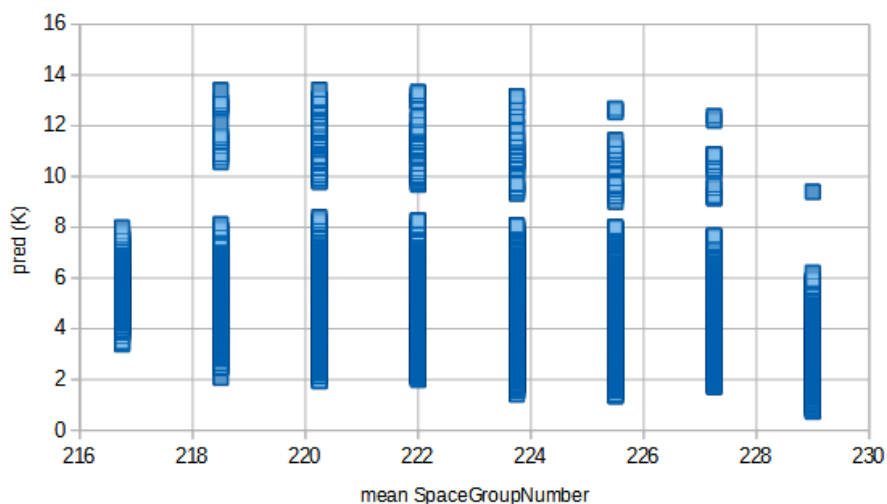


Рис 3.16. Графік відношення середнього значення номеру просторової до температури надпровідності

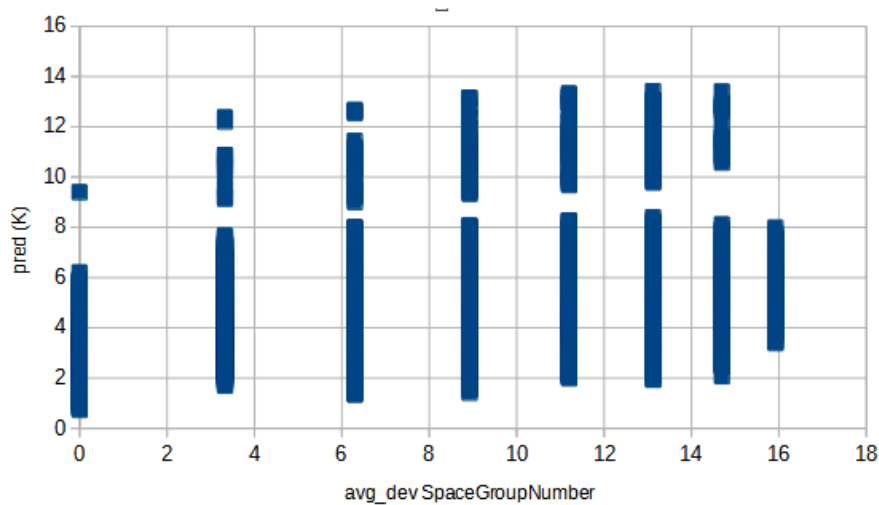


Рис 3.17. Графік відношення середнього відхилення номеру просторової до температури надпровідності

Для ковалентного радіусу видимого зв'язку немає: Радіуси залишаються незмінними або потрібна більша числова вибірка, для уточнення форми графіку.

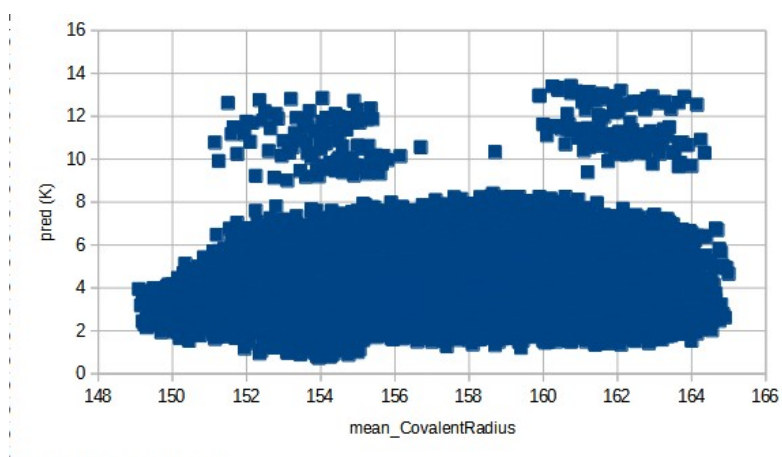


Рис 3.18. Графік залежності ковалентного радіусу та температури надпровідності

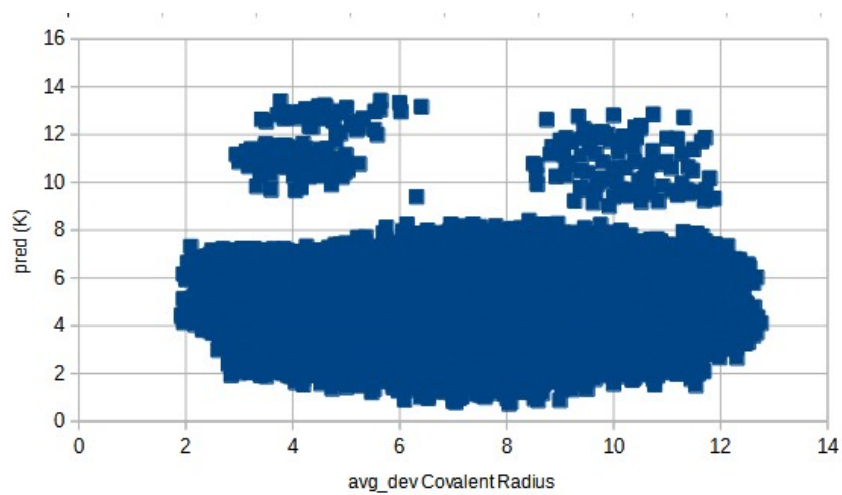


Рис 3.19. Графік середнього відхилення ковалентного радіусу та температури надпровідності.

ВИСНОВКИ

Під час написання дипломної роботи ми порівняли вплив температури надпровідності на різні показники сплаву. Аналізуючи розкид точок на графіку, можна зробити такі висновки:

1. Високі температури плавлення елементів пов'язані з високою електронегативністю (середнє відхилення зростає), При цьому з температурою надпровідності електронегативність має зворотній зв'язок (середнє відхилення та його мода звужуються).

2. Елементи, що досягають високих значень температури надпровідності мають низькі температури плавлення та в велику кількість доступних валентних орбіталей.

3. Електронегативність зовнішніх орбіталей змінюється стрибкоподібно — спочатку відбувається зростання, а потім зменшення.

4. Для розрахованої температури надпровідності, було отримано такі найменші значення: 0.728 К - V30 Cr25 Mo5 Ta10 W30, 0.789 К - V35 Cr20 Mo15 Ta15 W15, 0.804 К - V35 Cr25 Mo5 Ta15 W20, 0.841 К - V35 Cr20 Mo5 Ta5 W35, 0.867 К - V35 Cr25 Mo5 Ta20 W15, 0.874 К - V30 Cr25 Mo5 Ta20 W20, 0.894 К - V35 Cr20 Mo15 Ta5 W25, 0.932 К - V30 Cr25 Mo5 Ta15 W25 та найбільші — 12.970 К - Ti20 V25 Nb30 Ta20 W5, 13.044 К - Ti25 V15 Cr5 Nb30 Ta25, 13.070 К - Ti25 V25 Nb35 Ta10 W5, 13.119 К - Ti15 V30 Nb35 Ta15 W5, 13.132 К - Ti20 V25 Nb35 Ta15 W5, 13.159 К - Ti15 V25 Cr5 Nb30 Ta25, 13.184 К - Ti20 V20 Nb35 Ta20 W5, 13.225 К - Ti20 V30 Nb35 Ta10 W5, 13.326 К - Ti20 V25 Cr5 Nb30 Ta20, 13.399 К - Ti30 V25 Nb35 Ta5 W5,. Нульові значення формують елементи з низьким значенням температури надпровідності.

Для більш точних результатів аналізу потрібно: Використовувати більшу кількість розрахунків елементів або кроків для штучного інтелекту, глибше ознайомитися з будовою речовин та поведінкою їх атомів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. High-entropy alloys: Fundamentals and applications/ Gao, Michael C. Liaw, Peter K. Yeh, Jien Wei Zhang, Yong // M.C. Gao et al. (eds.), High-Entropy Alloys, DOI 10.1007/978-3-319-27013-5_11. -- Switzerland: Springer International Publishing. - 2016.
2. High-entropy alloy: challenges and prospects/ Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu and Y. Yang // Materials Today. - 2015, - Volume 00, Number 00. - c.14
3. Pressure effects on the electronic structure and superconductivity of (TaNb)_{0.67}(HfZrTi)_{0.33} high entropy alloy / K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, K. Górnicka, K. Gofryk, M. Gazda, T. Klimczuk and J. Tobola // American Physical Society. - 2019. - c.13
4. Superconductivity of Ta₃₄Nb₃₃Hf₈Zr₁₄Ti₁₁ high entropy alloy from first principles calculations / K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, P. Korbeń, S. Kaprzyk, and J. Tobola Phys.// Status Solidi RRL 10. - 2016. - No. 5. - c415–419 / DOI 10.1002/pssr.201600056
5. Effect of electron count and chemical complexity in the Ta-Nb-Hf-Zr-Ti high-entropy alloy superconductor / Fabian von Rohra, Michał J. Winiarski, Jing Tao, Tomasz Klimczuk, and Robert Joseph // Cavaa. - PNAS Early Edition. -2016. - c.7
6. Strongly correlated and strongly coupled s-wave superconductivity of the high entropy alloy Ta_{1/6}Nb_{2/6}Hf_{1/6}Zr_{1/6}Ti_{1/6} compound/ Gareoung Kim, Min-Ho Lee, Jae Hyun Yun, Soon-Gil Jung, Woongjin Choi, Tae-Soo You, Jong-Soo Rhyee // Acta Materialia. - 2020 doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.01.007>. - c.23

7. Superconductivity in hexagonal Nb-Mo-Ru-Rh-Pd high-entropy alloys/ Bin Liua, Jifeng Wua, Yanwei Cui, Qinqing Zhua, Guorui Xiao, Siqi Wud, Guanghan Cao, Zhi Ren// Scripta Materialia. - 2020 - Volume 182 , c.109-113
8. Supporting Information Gapped metals as thermoelectric materials revealed by high-throughput screening/ Francesco Ricci, Alexander Dunn, Anubhav Jain, Gian-Marco Rignanese, Geoffroy Hautier // Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials. - 2020.
9. SUPERCONDUCTIVITY AT ULTRALOW TEMPERATURES AND ITS INTERPLAY WITH NUCLEAR MAGNETISM/ T. Herrmannsdörfer and F. Pobell Forschungszentrum Rossendorf// D-01314 Dresden: Germany. - c.107
10. Electronic and Magnetic Structure and Elastic and Thermal Properties of Mn₂-Based Full Heusler Alloys/ Inshad Jum'h1, S. Sâad essaoud, H. Baaziz, Z. Charifi, Ahmad Telfah// Springer Science+Business Media, - 2019 - LLC, part of Springer Nature, c.12