

10. Wu K., Morral J. E., Wang Y. (2006) Horns on diffusion paths in multiphase diffusion couples, *Acta Mater.* 54, 5501-5507.

11. Morral J. E., Pan X., Zhou N., Larsson H., Wang Y. (2008) Singularities in multiphase diffusion couples, *Scripta Mater.* 58, 970-972.

**Анотація.** А. Гусак, Г. Лецинський, М. Данілевський, В. Клочай. Нульова стійкість двофазних систем і випадкові блукання у просторі концентрацій. Розглянуті можливості нестабільності та випадкових блукань вздовж коноди всередині двофазних областей простору концентрацій для бінарних і потрійних систем. Запропоновані деякі прості моделі вказаного випадкового блукання.

**Ключові слова:** дифузія, флуктуації, двофазний сплав, конода, випадкові блукання

Одержано редакцією 28.09.2015

Прийнято до друку 20.11.2015

УДК 53.09

PACS 34, 61, 77, 81, 88

Н.О. Микитенко, А.Ю. Ків, Д. Фукс

## АВТОМАТИЗАЦІЯ МЕТОДУ КОРЕЛЯЦІЙНОЇ СЕЛЕКЦІЇ ПЕРОВСКІТІВ

Запропоновано підхід, який дозволяє автоматизувати відбір перовскітних сполук  $ABO_3$ , які не мають необхідних властивостей. Спочатку здійснюється процедура визначення кореляційних залежностей «властивість – склад сполуки». У цій роботі досліджувались сполуки з високим рівнем іонної провідності ( $\sigma$ ). Обговорюються особливості відомих дескрипторів в оптимізації параметрів перовскітів  $ABO_3$ . В розрахунках кореляційних залежностей ми використали дескриптор, який містить в собі співвідношення іонних радіусів  $R_A/R_B$  та потенціалів іонізації  $V_A/V_B$  для катіонів  $A$  і  $B$ . Кореляційні залежності між дескриптором і величиною  $\sigma$  аналізували за допомогою спеціальної комп'ютерної програми, яка була розроблена для селекції перовскітів, що забезпечують відповідні коефіцієнти кореляції, тобто достатньо високі значення іонної провідності.

**Ключові слова:** перовскіти, іонна провідність, дескриптор, кореляційна залежність, регресійний аналіз, комп'ютерне моделювання.

### 1. Вступ

Фізичні та хімічні властивості, а також функціональні характеристики перовскітних матеріалів дуже чутливі до їх елементного складу. Тому для вдосконалення і модифікації перовскітних матеріалів потрібні тривалі експериментальні та теоретичні дослідження. В останній час при дослідженні

перовскітів широко використовується метод так званих «дескрипторів», що значно спрощує процедуру оптимізації параметрів цих сполук.

Як правило, до практично корисних результатів призводять напівемпіричні та емпіричні методи побудови дескрипторів. Відомі емпіричні методи засновані на концепціях фактора толерантності Гольдшмідта [1], критичного радіусу [2, 3] та правил Паулінга [4]. Вибір дескриптора завжди зумовлений необхідністю наявності високої чутливості параметрів, які обрані для побудови дескриптора, до властивостей матеріалу. У низці робіт використана структурно-карткова технологія побудови дескриптора, наприклад, при отриманні критеріїв для поліпшення якості оксидів зі структурним типом перовскіта [5]. Карта будується на основі двох геометричних параметрів: октаедричного фактора ( $r_B/r_O$ ) та фактора толерантності  $t$  [1] ( $r_B$  і  $r_O$  – іонні радіуси атома В та атома кисню в атомній ґратці перовскіту). При розробці цієї методики було використано 173 перовскітні сполуки  $ABO_3$ . Було встановлено, що використання октаедричного фактору при формуванні перовскітів є не менш важливим, ніж використання фактора толерантності.

В [6] був розроблений дескриптор для пошуку перовскітних сполук  $ABO_3$  з високим значенням іонної провідності. Іонна провідність в перовскітах з перехідними металами на місці катіона В була розглянута в термінах теорії координаційних сполук. Було показано, що структура цих матеріалів є чутливою до значень ефективного заряду іонів перехідних металів ( $Z^*$ ) та електронегативності ( $\chi$ ) оточуючих катіонів. У типових перовскітах з перехідними металами була знайдена кореляційна залежність між значеннями іонної провідності та розрахунковими значеннями  $Z^*$  та  $\chi$ . Таким чином, був знайдений дескриптор для отримання високої іонної провідності в перовскітах з перехідними металами у вигляді  $Z^* \cdot \chi$ . Отримані результати приводять до припущення, що енергетичні  $d$ -рівні в перехідних металах відіграють значну роль у визначенні функціональних параметрів перовскітів.

У роботі [7], на відміну від [6], розглядаються перовскіти  $ABO_3$ , в яких В катіони не є перехідними елементами.

## 2. Постановка задачі

Завданням цього дослідження є створення автоматизованої процедури кореляційної селекції перовскітів при використанні геометрично-енергетичного дескриптора, який дозволяє визначити сполуки з великим значенням іонної провідності.

## 3. Геометрично-енергетичний дескриптор

У роботі [7] запропоновано новий комбінований дескриптор, виходячи з того, що геометричні параметри (розміри А і В катіонів, міжатомні відстані) у поєднанні з енергетичними характеристиками (потенціалами іонізації А і В катіонів, параметрами зонної структури) визначають основні властивості перовскітів.

При побудові цього дескриптора основними параметрами були вибрані іонні радіуси ( $R_A$  та  $R_B$ ) і середнє значення потенціалів іонізації валентних електронів ( $V_A$  та  $V_B$ ) для катіонів А і В. У разі змішаних перовскітів (в яких більше одного катіона типу А або В) значення радіусів і потенціали іонізації беруться у вигляді середньої суми з урахуванням атомних фракцій. Дескриптор складається з двох частин:  $R_A/R_B$  і  $V_A/V_B$ . Створена та проаналізована база даних, що включає 100 перовскітних сполук. Було відмічено, що найбільше значення іонної провідності ( $\sigma$ ) відповідає співвідношенням:  $R_A/R_B = 1.5$  та  $V_A/V_B = 2$ . На цій підставі були введені параметри відхилення від цих оптимальних значень  $\Delta_1$  і  $\Delta_2$ :

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= |1.5 - R_A/R_B| \\ \Delta_2 &= |2 - V_A/V_B| \end{aligned} \quad (1)$$

а дескриптор записаний у вигляді:

$$\Delta = k\Delta_1 + \Delta_2, \quad (2)$$

де підгоночний параметр  $k$  враховує неоднакову роль геометричного та енергетичного факторів у формуванні властивостей перовскітних сполук.

Усі розглянуті сполуки, частина з яких представлена у табл. 1, були проаналізовані з точки зору кореляційного взаємозв'язку іонної провідності та значення дескриптора  $\Delta$ .

Звісно, для того, щоб поліпшити кореляції, необхідно виключити деякі сполуки. У табл. 2, як приклад, наведено список сполук, які були виключені, щоб збільшити коефіцієнт кореляції. Видно, що ці сполуки відрізняються більшою кількістю елементів: два А-елементи і три В-елементи. Можна припустити, що у цих випадках усереднення параметрів ( $R_A$ ,  $R_B$ ,  $V_A$  і  $V_B$ ) у розрахунок дескриптора є менш коректним.

#### 4. Автоматизація методу кореляційної селекції

При використанні геометрично-енергетичного дескриптора був застосований метод кореляційної селекції, який полягає у тому, що з загального набору значень величин, що розглядаються, шляхом перебору виключаються точки, які погіршують кореляцію. Таким чином коефіцієнт кореляції  $R^2$  збільшується. Селекцію проводимо до тих пір, доки одержимо бажаний коефіцієнт кореляції. Далі можна проаналізувати характерні особливості виключених сполук і виявити необхідні зміни структури та елементного складу матеріалу для покращення його характеристик.

Процедура кореляційної селекції вимагає тривалих обчислень через пошук «найгірших» точок шляхом їх повного перебору. Ми розробили комп'ютерну програму, яка реалізує алгоритм лінійного регресійного аналізу, що дозволяє автоматизувати процедуру кореляційної селекції матеріалів.

**Таблиця 1**

Значення дескриптору  $\Delta$  та його компонентів,  
а також іонної провідності перовскітів

No	Сполука	$R_A$ , pm	$V_A$ , eV	$R_B$ , pm	$V_B$ , eV	Log $\sigma$	$\Delta$
1	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	195	802	134	1736.4	-0.5[8]	0.24
2	$(\text{La}_{0.72}\text{Nd}_{0.08})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	199	802	134	1736.4	-0.6[9]	0.2
3	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	184.5	794.6	125	1662.1	-1.0[8]	0.16
4	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_3$	196	723.1	134	1417.6	-1.0[8]	0.12
5	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Be}_{0.1}\text{O}_3$	196	750	133	1552.3	-1.0[8]	0.13
6	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	195.5	803	134	1736.4	-1.0[8]	0.24
7	$(\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	195.2	765.8	134	1656.4	-1.1[9]	0.24
8	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$	184.5	794.6	126	1673.6	-1.2[8]	0.23
9	$(\text{La}_{0.9}\text{Cd}_{0.1})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	194.8	762	134	1656.4	-1.3[9]	0.27
10	$(\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	194.8	753	134	1656.4	-1.4[9]	0.27
11	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3$	195.5	823	132.5	1783.4	-1.4[8]	0.21
12	$\text{BaTb}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3$	235	635	160	1127.3	-1.4[8]	0.29
13	$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$	184.5	813.3	125	1813	-1.5[10]	0.27
14	$\text{Yb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$	175.5	887	125	1713	-1.5[10]	0.27
15	$\text{Gd}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{AlO}_3$	180	879.6	125	1713	-1.5[11]	0.23
16	$(\text{La}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	194.4	767	134	1656.4	-1.6[10]	0.36



$$a_0 = \frac{\Delta_0}{\Delta}, \quad a_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta}, \quad (12)$$

де  $\Delta$  – визначник системи (10):

$$\Delta = \begin{vmatrix} g_{00} & g_{01} \\ g_{10} & g_{11} \end{vmatrix} = g_{00} g_{11} - g_{10} g_{01} \quad (13)$$

Визначники  $\Delta_0$  та  $\Delta_1$ :

$$\Delta_0 = \begin{vmatrix} h_0 & g_{01} \\ h_1 & g_{11} \end{vmatrix} = h_0 g_{11} - h_1 g_{01}, \quad \Delta_1 = \begin{vmatrix} g_{00} & h_0 \\ g_{10} & h_1 \end{vmatrix} = g_{00} h_1 - g_{10} h_0 \quad (14)$$

Коефіцієнт кореляції обчислюється:

$$R^2 = \frac{\left| m \cdot \sum_{k=1}^m x_k y_k - \sum_{k=1}^m x_k \cdot \sum_{k=1}^m y_k \right|}{\sqrt{\Delta \cdot \left[ m \cdot \sum_{k=1}^m y_k^2 - \left( \sum_{k=1}^m y_k \right)^2 \right]}} \quad (15)$$

Таким чином, програма здійснює автоматично процедуру кореляційної селекції перовскітів, виконуючи послідовно наступні операції:

1. Лінійна апроксимація повного набору точок на основі регресійного аналізу.
2. Обчислення коефіцієнта кореляції.
3. Пошук «найгіршої» точки з повного набору точок методом їх перебору та видалення цієї точки:
  - 3.1. Для кожної видаленої точки повторюється лінійна апроксимація точок на основі регресійного аналізу і обчислюється коефіцієнт кореляції для набору точок, що залишився.
  - 3.2. На основі знайденого набору коефіцієнтів кореляції заходиться «найгірша» точка.



Рис. 1. Схема алгоритму роботи методу кореляційної селекції.

4. «Найгірші» точки послідовно видаляються до тих пір, поки коефіцієнт кореляції досягає бажаної величини.

На рис.1 приведена схема алгоритму методу кореляційної селекції.

### **Висновки**

У роботі використано дескриптор, який дозволяє виявити перовскіти з великими значеннями іонної провідності. Цей дескриптор містить в собі відношення іонних радіусів і потенціалів іонізації А і В катіонів у  $ABO_3$  перовскітах.

Запропонована кореляційна селекція перовскітних сполук для поліпшення кореляційного ряду і виявлення сполук з параметрами, що відхиляються від оптимальних. Метод полягає у тому, що з загального набору значень величини, що розглядається, шляхом перебору виключаються точки, які погіршують кореляцію.

Таким чином коефіцієнт кореляції збільшується. Селекцію проводимо до тих пір, доки одержимо бажаний коефіцієнт кореляції. Далі можна проаналізувати характерні особливості виключених сполук і виявити необхідні зміни структури та елементного складу матеріалу для покращення його характеристик.

### **Список використаної літератури**

1. Muller O. Crystal chemistry of non-metallic materials. Vol. 4. The major ternary structural families / O. Muller, R. Roy // *Acta Cryst. B.* – 1975. – Vol. 31. – P. 2944.
2. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Cryst. A.* – 1976. – Vol. 32. – P. 751-767.
3. Pauling L. The sizes of ions and the structure of ionic crystals / L. Pauling // *J. Am. Chem. Soc.* – 1927. – Vol. 49. – P. 765-790.
4. Kumar A. Prediction of formability in perovskite-type oxides / A. Kumar, A.S. Verma, S.R. Bhardwaj // *Open Applied Physics Journal.* – 2008. – Vol. 1. – P. 11-19.
5. Reaney I.M. Dielectric and structural characteristics of perovskites and related materials as a function of tolerance factor / I.M. Reaney, R. Uvic // *Ferroelectrics.* – 1999. – Vol. 228, №1. – P. 23-38.
6. Fuks D.L. Correlation between the composition and the rate of ionic transport in perovskites / D. L. Fuks, A. E. Kiv // *Adv. Mat. Lett.* – 2013. – Vol. 4, №5. – P. 328-331.
7. Mykytenko N. Correlation Selection of Perovskites with Optimal Parameters / N. Mykytenko, A. Kiv, D. Fuks // *Adv. Mat. Lett.* – 2016. – Vol. 7, №4. – P. 10-14.
8. Kendall K.R. Recent developments in perovskite-based oxide ion conductors / K.R. Kendall, C. Navas, J.K. Thomas, H. Loye // *Solid State Ionics.* – 1995. – Vol. 82, №3. – P. 215-223.
9. Sinha A. Study on ionic and electronic transport properties of calcium-doped  $GdAlO_3$  / A. Sinha, H. Nāfe, B.P. Sharma, P. Gopalan // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – Vol. 155, №3. – P. 309-314.
10. Mitchell R. H. Perovskites: Modern and Ancient / R. H. Mitchell. – Thunder Bay, Ontario: Almaz Press, 2002. – 318 p.
11. Ishihara T. Doped  $LaGaO_3$  perovskite-type oxide as a new oxide ionic conductor / T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – Vol. 116, №9. – P.3801-3803.
12. Draper N.R. Applied regression analysis, 3rd edition / N.R. Draper, H. Smith. – New York: John Wiley & Sons Inc., 1998. – 736 p.

## References

1. Müller J., Roy R. (1975), Crystal chemistry of non-metallic materials. vol. 4. The major ternary structural families, *Acta Cryst. B*, 31, 2944.
2. Shannon R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst. A*, 32, 751-767.
3. Pauling, L. (1927), The sizes of ions and the structure of ionic crystals, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 765-790.
4. Kumar A., Verma A.S., Bhardwaj S.R. (2008). Prediction of Formability in Perovskite-Type Oxides, *Open Applied Physics Journal*, 1, 11-19.
5. Reaney I.M., Uby R. (1999). Dielectric and structural characteristics of perovskites and related materials as a function of tolerance factor, *Ferroelectrics*, 228(1), 23-38.
6. Fuks D.L., Kiv A.E. (2013), Correlation between the composition and the rate of ionic transport in perovskites, *Adv. Mat. Lett.*, 4(5), 328-331.
7. Mykytenko N., Kiv A., Fuks D. (2016). Correlation Selection of Perovskites with Optimal Parameters, *Adv. Mat. Lett*, Vol. 7(4), 10-14.
8. Kendall K.R., Navas C., Thomas J.K., Loye H. (1995), Recent developments in perovskite-based oxide ion conductors. *Solid State Ionics*, 82(3), 215-223.
9. Sinha A., Näfe H., Sharma B.P., Gopalan P. (2008). Study on ionic and electronic transport properties of calcium-doped GdAlO<sub>3</sub>. *J. Electrochem. Soc.*, 155 (3), 309-314.
10. Mitchell R. H. (2002). *Perovskites: Modern and Ancient*. Thunder Bay, Ontario: Almaz Press.
11. Ishihara T., Matsuda H., Takida Y. (1994), Doped LaGaO<sub>3</sub> perovskite-type oxide as a new oxide ionic conductor. *J. Am. Chem. Soc.*, 116(9), 3801-3803.
12. Draper N.R., Smith H. (1998), *Applied regression analysis, 3rd edition*. New York: John Wiley & Sons Inc.

**Summary.** *N. Mykytenko, A. Kiv, D. Fuks. Automating the method for correlation selection of perovskites.* In this paper it is proposed a new approach which allows automating the selection of perovskites ABO<sub>3</sub>, which do not exhibit the required properties. First of all we use the procedure for determining the correlation «the descriptor - composition of the perovskite compound» and investigate compounds with high ionic conductivity ( $\sigma$ ). The features of known descriptors that allow optimizing the parameters of perovskites ABO<sub>3</sub> are also discussed. While calculating the correlations we used a descriptor that consists of the ratio of ionic radii  $R_A/R_B$  and potentials of ionization of valence electrons  $V_A/V_B$  of A and B cations. Special attention is given to determination of correlation between the descriptor and  $\sigma$  by using a special computer program, which has been developed for the selection of perovskites that provide the large correlation coefficients and hence high ionic conductivity.

The computer program automatically performs correlation selection procedure for perovskites by consistent realizing the following steps:

1. The linear approximation of the full set of points based on the regression analysis.
2. Calculation of the correlation coefficient.
3. To search for "worst" point from the full set of points by sorting them and removing the "worst" point.
  - 3.1. For each remote point repeated linear approximation of points is performed and the correlation coefficient for a set of remaining points is calculated.
  - 3.2. Based on the found set of correlation coefficients the

"worst" point is determined. 4. The "worst" points are sequentially removed as long as the correlation coefficient reaches the desired magnitude.

More over there have been analyzed the features of remote compounds that distinguish them from the main array.

**Keywords:** perovskites, ionic conductivity, descriptor, correlation, regression analysis, computer modeling.

Одержано редакцією 21.10.2015

Прийнято до друку 18.11.2015

УДК 517.94

PACS 02, 03, 05, 06 07

**K.O. Buryachenko**

## **SOLVABILITY OF THE NEUMANN PROBLEM FOR SOME CLASSES OF IMPROPERLY ELLIPTIC FOURTH ORDER EQUATIONS**

*There have been explored and established the sufficient conditions of solvability of the Neumann problem for one class of improperly elliptic fourth-order general equations in a disk  $K$  in space  $C^4(K) \cap C^{3,\alpha}(\bar{K})$ . With the help of Chebyshev's polynomials we build solutions of the Neumann problem.*

**Key words:** improperly elliptic equations, properly elliptic equations, fourth order partial differential equations, Neumann problem, Dirichlet problem, kernel, Chebyshev's polynomials.

### **1. Introduction**

This paper is devoted to the existence of a solution of the Neumann problem in a disk for fourth-order improperly elliptic differential equations of general form. The range of problems of our work belongs to fairly important questions of the correctness of the so-called general boundary-value problems for high-order differential equations, which spring from the works by Hormander and Wischik, who, with the help of extension theory, proved the existence of a correct boundary problem for linear differential equations of arbitrary order with constant complex coefficients in a bounded domain with a smooth boundary. For high-order equations, in particular, for fourth-order equations and later for equations of arbitrary even order  $2m$ ,  $m > 1$ , the Dirichlet problem was studied by Babayan [1, 9] and Buryachenko [2, 4, 5]. As to the Neumann problem, some conditions of its solvability in a disk for second-order equations without the lowest terms were obtained in the recent work by Burskii and Lesina [3], and for equations containing the lowest part by Bonanno [10]. For equations of general form with a homogeneous symbol of the fourth order and higher, the Neumann