

МАТЕРИАЛЫ БУДУЩЕГО

УДК 546.8:004.855.5

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА ABX (X = As, Sn, Sb, Pb или Bi)*

Н.Н. КИСЕЛЕВА¹, д-р хим. наук, А.В. СТОЛЯРЕНКО¹, канд. техн. наук, О.В. СЕНЬКО² д-р физ.-мат. наук, В.В. РЯЗАНОВ², д-р физ.-мат. наук, проф., А.А. ДОКУКИН², канд. физ.-мат. наук

¹Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва,

e-mail: kis@imet.ac.ru

²Учреждение Российской академии наук Вычислительный Центр им. А.А. Дородницына РАН,

г. Москва,

e-mail: senkoov@mail.ru

С использованием методов распознавания образов по прецедентам проведено компьютерное конструирование сотен новых соединений состава ABX (A и B — разные химические элементы, X = As, Sn, Sb, Pb или Bi) и предсказан тип их кристаллической структуры при обычных условиях. Установлено, что параметры элементов в позициях A и B (номера по Менделееву — Петтифору и температуры плавления, а также их алгебраические функции) во многом определяют возможность образования этих соединений и тип их кристаллической структуры.

Ключевые слова: эквиатомные соединения с мышьяком, сурьмой, висмутом, оловом, свинцом; тип кристаллической структуры; прогнозирование; компьютерное конструирование неорганических соединений; обучение ЭВМ по прецедентам.

Введение

В настоящее время синтезировано свыше семисот соединений состава ABX, где X = As, Sn, Sb, Pb или Bi, а A и B — разные химические элементы (рис. 1). Эквиатомные соединения вышеуказанных составов представляют интерес для поиска новых полупроводниковых термоэлектрических [1—6] и магнитных материалов [6—9].

■ Количество соединений

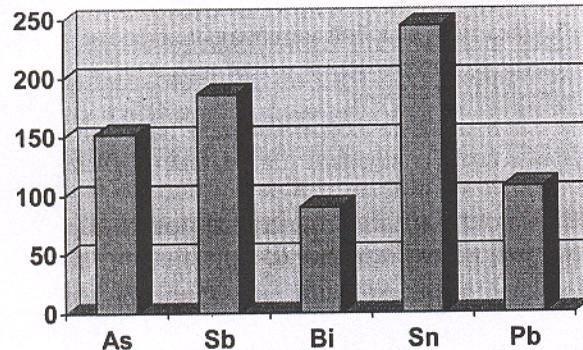


Рис. 1. Распределение известных соединений ABX по составу

* Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 11-07-00715 и 09-07-00194).

Для соединений состава ABX, где X = As, Sn, Sb, Pb или Bi, наиболее характерны кристаллические структуры типа MgAgAs, TiNiSi и ZrNiAl (рис. 2).

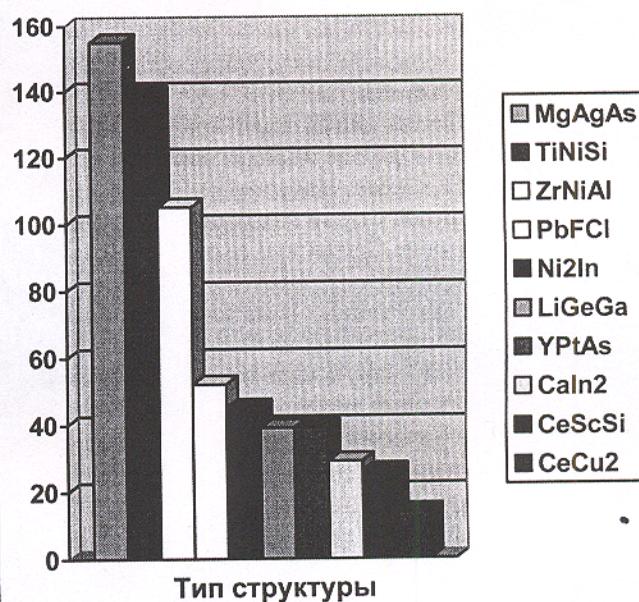


Рис. 2. Распределение изученных соединений ABX по типам кристаллической структуры

В многочисленных статьях, посвященных расчету электронной структуры вышеуказанных соединений с использованием различных квантовомеханических методов, например [3, 10–14], объектом исследования были только хорошо изученные вещества. Ранее для эквивалентных соединений вышеуказанных составов также неоднократно предпринимались попытки найти области устойчивости различных структурных типов (т.е. компактные группы точек, каждая из которых соответствует неорганическому соединению с определенным типом кристаллической структуры, на графике, координатами которого являются свойства компонентов или алгебраические функции от этих свойств). Для прогноза типа структуры соединений ABX ($X = \text{Sn}, \text{Pb}$ и другие p -металлы) предлагалось использовать зависимости отношений средних атомных объемов $V_A/V_B - V_X/V_B$ [15]. Авторам [15] удалось выделить частично пересекающиеся области устойчивости соединений со структурой типа MgAgAs, CaIn₂ и AlB₂. Мы попытались использовать отношения объемов атомов для разделения областей устойчивости соединений ABX ($X = \text{As}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Pb}$ или Bi) с различными типами кристаллической структуры, но отмеченных в [15] компактных групп точек выявить не удалось.

Авторы статьи [16] полагали, что наиболее важными параметрами, определяющими тип кристаллической структуры соединений состава ABX ($B = \text{Zn}, \text{Cd}$ и $X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$), являются номер периода в Периодической системе для элемента X и комбинация атомных радиусов $r_A/(r_B + r_X)$. Однако даже на графике, приведенном в статье [16], наблюдается сильное пересечение областей устойчивости различных кристаллических структур.

Гипотеза авторов [15, 16], согласно которой только размерные факторы и положение компонентов в Периодической системе определяют тип кристаллической структуры, явилась основной причиной, по которой не удалось найти параметры химических элементов, позволяющие однозначно прогнозировать тип структуры эквивалентных соединений. В работе [17] нами была выдвинута гипотеза, что тип кристаллической структуры эквивалентных пниктидов ABX ($X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ или Bi) зависит не только от размеров и номеров периода образующих их элементов, но и от широкого набора параметров компонентов, включающего энергетические, термохимические, электронные и прочие свойства

химических элементов. Многолетняя экспериментальная проверка показала, что только 27% прогнозов, полученных с использованием десятков свойств химических элементов, оказались неверными [18].

Настоящая статья посвящена поиску областей устойчивости различных типов кристаллической структуры соединений ABX ($X = \text{As}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Pb}$ или Bi) в пространстве свойств элементов A, B и X, прогнозированию еще не полученных эквивалентных фаз в системах A–B–X и оценке типа их кристаллической структуры при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Методика компьютерного эксперимента

Для решения поставленной задачи использовали специально разработанную информационно-аналитическую систему (ИАС), объединяющую базы данных (БД) по свойствам неорганических веществ и материалов и комплекс программ компьютерного анализа данных, основанных на методах распознавания образов [19]. Для компьютерного анализа из БД «Фазы» (<http://phases.imet-db.ru>), входящей в состав ИАС, были отобраны 156 примеров соединений состава ABX ($X = \text{As}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Pb}$ или Bi) с кристаллической структурой типа MgAgAs (пр. гр. F4 (-) 3m), 107 примеров соединений со структурой типа ZrNiAl (пр. гр. P6(-)2m), 139 примеров соединений со структурой типа TiNiSi (пр. гр. Pnma), 39 примеров соединений со структурой типа LiGeGa (пр. гр. P6₃mc), 52 примера соединений со структурой типа PbFCI (пр. гр. P4/nmm), 26 примеров соединений со структурой типа CeScSi (пр. гр. I4/mmm), 29 примеров соединений со структурой типа CaIn₂ (пр. гр. P6₃/mmc), 44 примера соединений со структурой типа InNi₂ (пр. гр. P6₃/mmc), 14 примеров соединений со структурой типа CeCu₂ (пр. гр. Imm), 39 примеров соединений со структурой типа YPtAs (пр. гр. P6₃/mmc), 22 примера соединений со структурой, отличной от приведенных выше, и 249 примеров отсутствия эквивалентных соединений в системах A–B–X при обычных условиях.

Поиск областей устойчивости различных типов кристаллической структуры соединений ABX проводили в пространстве, включающем для каждого элемента A, B и X следующие свойства: псевдопотенциальный радиус (по Цангеру), температуру плавления, кипения и Дебая, первые три потенциала ио-

низации, расстояния до внутренних и до валентных электронов (по Шуберту), номера элементов (по Менделееву — Петтифору), электроотрицательность (по Полингу), химический потенциал Мидемы, квантовый номер, теплопроводность, молярную теплоемкость, номер группы в Периодической системе, энталпии испарения и атомизации, энтропию твердого тела, металлический (по Веберу) и ковалентный (по Бокио и Белову) радиусы, число валентных электронов, а также сумму номеров групп элементов А, В и X в Периодической системе (всего 97 значений для каждой системы). Данные о значениях свойств элементов были взяты из разработанной нами базы данных «Elements» (<http://phases.imet-db.ru/elements>). Информацию о химических системах представляли в памяти ЭВМ в виде набора значений свойств элементов А, В и X с указанием класса (тип кристаллической структуры или образование/отсутствие эквиатомного соединения), к которому относится данная система. Таким образом, исходная информация для компьютерного анализа имела форму матрицы (обучающей выборки), число строк которой было равно количеству уже изученных химических систем А—В—Х (X = As, Sn, Sb, Pb или Bi).

Для выяснения, какие свойства элементов наиболее важны для классификации соединений АВХ по типу кристаллической структуры, была использована программа отбора информативных параметров [20], включенная в ИАС. Сначала с использованием специальной программы автоматически формировались дополнительные функции от исходных параметров элементов в виде набора элементарных алгебраических операций (сложение, вычитание, умножение, деление) над значениями однотипных по физическому смыслу и размерности параметров компонентов прогнозируемых неорганических соединений. Из тысяч сформированных таким образом параметров компонентов программа [20] отбирала те, в пространстве которых наблюдалось наилучшее разделение областей устойчивости различных кристаллоструктурных типов соединений АВХ.

Процедура прогнозирования типа кристаллической структуры соединений АВХ включала три этапа:

- 1) поиск областей устойчивости соединений состава АВХ (X = As, Sn, Sb, Pb или Bi) в пространстве вышеуказанных свойств элементов А, В и X и прогнозирование химических систем

- 2) поиск областей устойчивости соединений АВХ с образованием или отсутствием эквиатомных соединений при обычных условиях;

- 3) поиск областей устойчивости определенного типа кристаллической структуры для соединений АВХ и последовательное разделение систем на три класса, например, класс 1 — соединения со структурой MgAgAs, класс 2 — соединения со структурой, отличной от MgAgAs, и класс 3 — отсутствие соединений состава АВХ;

- 4) поиск области устойчивости определенного типа кристаллической структуры для соединений АВХ и последовательное разделение систем на три класса, например, класс 1 — соединения со структурой MgAgAs, класс 2 — соединения со структурой, отличной от MgAgAs, и класс 3 — отсутствие соединений состава АВХ в системе А—В—Х.

Для поиска областей устойчивости использовали следующие программы распознавания образов по прецедентам [21, 22], включенные в подсистему анализа данных разработанной нами ИАС: алгоритм вычисления оценок, линейная машина, линейный дискриминант Фишера, логические закономерности, многослойный перцептрон (метод обратного распространения ошибки), мультиплексивная нейронная сеть, нейронная сеть, Q-ближайших соседей, метод опорных векторов, метод бинарных решающих деревьев, метод двумерных линейных разделителей, голосование по туриковым тестам и метод индуктивного формирования понятий ConFor, основанный на использовании растущих пирамидальных сетей, и т.д.

На любом из трех этапов поиска областей устойчивости каждая используемая программа распознавания образов строила классифицирующую закономерность, переменными которой были свойства химических элементов — компонентов химических систем А—В—Х. Если рассматривать области устойчивости различных типов кристаллических фаз как гиперобразы в многомерном пространстве, координатами которого являются свойства элементов, то классифицирующие закономерности описывают гиперповерхности (или набор гиперповерхностей), разделяющие искомые гиперобразы устойчивости.

Для оценки качества обучения ЭВМ с целью отбора наиболее точных программ распознава-

ния образов для последующего прогнозирования еще не полученных соединений была использована процедура скользящего контроля [21]. Она заключается в том, что заданная часть (f) объектов — описаний систем А—В—Х в виде набора значений свойств компонентов — изымается из обучающей выборки, проводится обучение ЭВМ на оставшихся объектах с использованием каждой программы из приведенных выше, а изъятые объекты предъявляются для экзаменационного распознавания. Фиксируется количество ошибок. Затем «контрольные» объекты возвращаются в обучающую выборку и из нее изымаются следующие f объектов, и процедура повторяется до тех пор, пока все объекты обучающей выборки не попадают в роли контрольных. Такая процедура позволяет достаточно объективно оценить точность алгоритмов обучения ЭВМ для конкретной обучающей выборки, особенно в случае методов распознавания образов, для которых наблюдается нежелательный эффект «перебучивания», когда алгоритм «настраивается» только на точное распознавание обучающей выборки и впоследствии дает плохие результаты для новых объектов. По завершении обучения со скользящим контролем рассчитывается средняя ошибка экзаменационного распознавания, которая далее используется для выбора наилучших алгоритмов для принятия коллективного решения с целью повышения точности прогнозирования. Коллективы алгоритмов функционируют следующим образом. Сначала независимо применяются разные алгоритмы обучения ЭВМ. Далее результаты работы отдельных алгоритмов специальным образом обрабатываются [21], и формируется окончательное коллективное решение об отнесении химических систем к тому или иному из классов. Такая процедура позволяет чаще всего взаимно компенсировать ошибки прогнозов, полученные с использованием отдельных алгоритмов, за счет чего в большинстве случаев удается получить более точный результат.

Простейшим коллективным методом является голосование прогнозов, в котором выбирается результат, наиболее часто выдаваемый различными алгоритмами. Однако такой метод не всегда позволяет улучшить достоверность прогнозирования для очень сложных задач, особенно в случаях слабого выполнения основной гипотезы распознавания образов — гипотезы компактности объектов в про-

странстве признаков [21]. Более сложные методы принятия коллективных решений, такие как динамический метод Вудса, метод Байеса, алгебраическая или логическая коррекция множеств распознающих алгоритмов, области компетенции, шаблоны принятия решений, выпуклый стабилизатор и т.д. [21], предназначены для решения очень сложных задач распознавания образов и были использованы в расчетах.

Наилучший алгоритм принятия коллективного решения выбирался на основе распознавания 100 объектов, выбранных по таблице случайных чисел (равномерное распределение), которые исключались из обучающей выборки и в процессе обучения, и в процессе принятия коллективного решения. На завершающем этапе объекты, использованные для оценки качества распознавания, добавлялись в обучающую выборку, и заново инициировался процесс построения коллективного решения с использованием выбранного лучшего алгоритма. Для прогнозирования использовались наиболее «точные» алгоритмы обучения и принятия коллективного решения. Принадлежность еще неизученной химической системы к тому или иному заданному классу прогнозировалась путем подстановки в найденные закономерности только значений свойств элементов, входящих в состав неисследованной химической системы. Окончательный результат прогнозирования формировался на основе сравнения прогнозов для всех трех этапов. Если результаты разных этапов противоречили друг другу, то прогноз считался неопределенным, и в соответствующей таблице прогнозов проставлялась пустая ячейка.

Результаты исследований и их обсуждение

Среди отобранных с помощью программы [20] свойств химических элементов, которые наиболее важны для классификации изучаемых эквиатомных соединений, нет параметров компонента Х. Наиболее информативными являются номера Менделеева — Петтифора (M) [23, 24] и температуры плавления (T) компонентов А и В, а также их алгебраические функции ($M_A \cdot M_B$ или $T_A + T_B$). Следует отметить, что разделение систем А—В—Х на системы с образованием и отсутствием эквиатомных соединений на проекциях, координатами которых являются отобранные параметры элементов, визуально лучше, чем в случае разделения

1. Часть результатов прогноза типа кристаллической структуры соединений состава AB₂

2 Частота позитивных результатов прогноза типа криптоаптической структуры соединений состава AB_{Sp}

3. Часть результатов прогноза типа кристаллической структуры соединений состава ABSb

4. Часть результатов прогноза типа кристаллической структуры соединений состава АВРb

5. Часть результатов прогноза типа кристаллической структуры соединений состава АВ₂

соединений по типам кристаллической структуры, на которых наблюдается пересечение областей устойчивости различных структурных типов. Последнее обстоятельство явилось причиной того, что для описания соединений, помимо отобранных программой [20] параметров, были использованы и другие свойства элементов, указанные выше.

Оценка точности экзаменационного распознавания методом скользящего контроля показала, что наиболее эффективными алгоритмами обучения ЭВМ при решении задач этапов (1)–(3) чаще всего были: линейная машина, нейронная сеть, Q-ближайших соседей и ConFor. Наиболее точными коллективными методами принятия решения при решении большинства задач были комплексный комитетный метод (алгоритм усреднения), метод Байеса и динамический метод Вудса. Отобранные наиболее точные методы обучения ЭВМ и принятия коллективного решения использовались для прогнозирования новых соединений и оценки типа их кристаллической структуры при нормальных условиях (комнатной температуре и атмосферном давлении). Использование методов построения оптимальных коллективных прогностических решений позволило повысить точность прогнозов с 97 до 99% (прогноз возможности образования соединений состава ABX), с 74 до 81% (многоклассовый прогноз типа кристаллической структуры), а также точность прогнозов при последовательном разделении систем на три класса, например с 90 до 93% (прогноз типа кристаллической структуры MgAgAs).

В табл. 1–5 дана часть результатов прогноза типа кристаллической структуры соединений состава ABX

($X = \text{As}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Pb}$ или Bi). Приняты следующие обозначения: 1 — соединения с кристаллической структурой типа MgAgAs, 2 — соединения со структурой ZrNiAl, 3 — соединения со структурой TiNiSi, 4 — соединения со структурой LiGeGa, 5 — соединения со структурой PbFCI, 6 — соединения со структурой CeScSi, 7 — соединения со структурой CaIn₂, 8 — соединения со структурой InNi₂, 9 — соединения со структурой CeCu₂, 10 — соединения со структурой YPtAs, 11 — соединения со структурой, отличной от приведенных выше, и 12 — отсутствие эквивалентных соединений в системах A–B–X при нормальных условиях. Пустые ячейки и 0 соответствуют неопределенным прогнозам. Знаком # отмечены известные системы, информация о которых была использована для обучения ЭВМ.

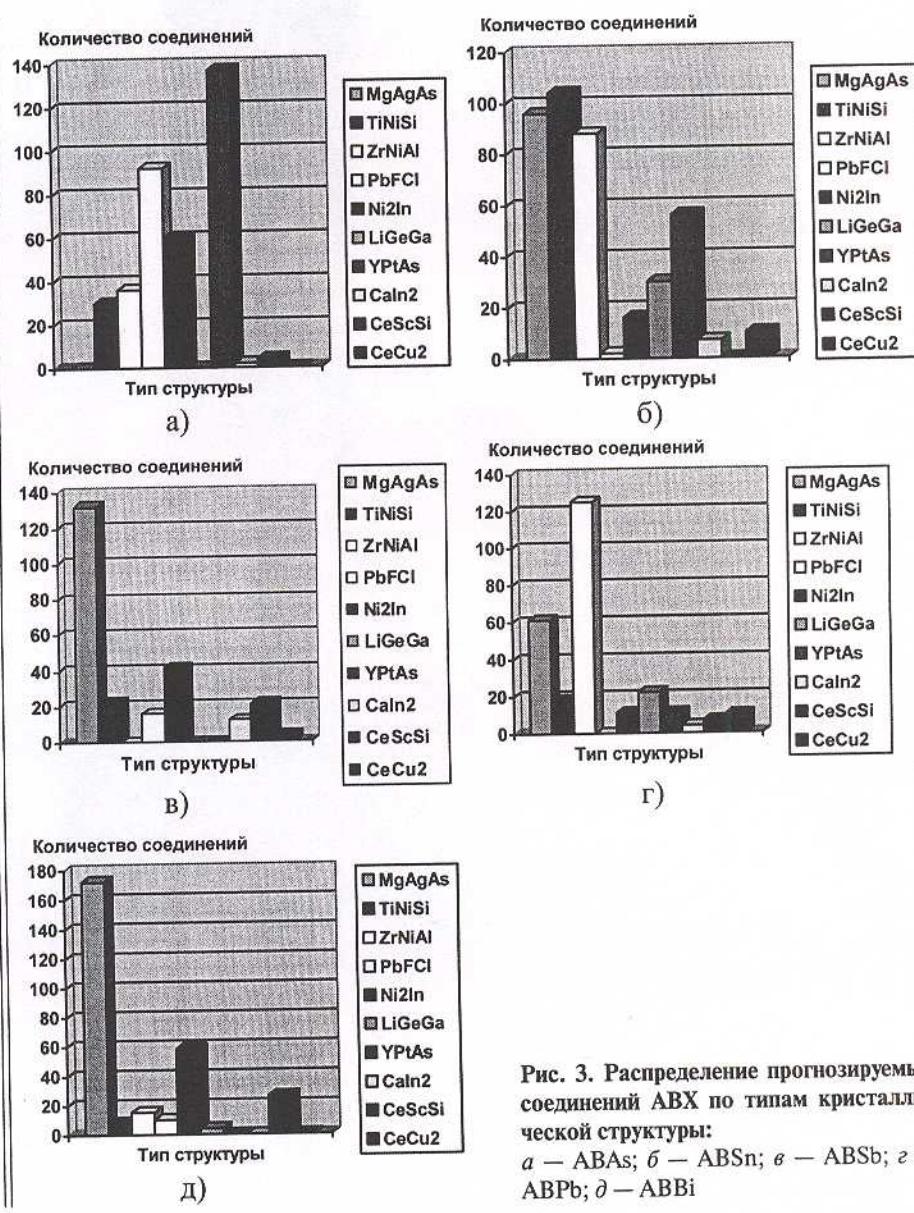


Рис. 3. Распределение прогнозируемых соединений ABX по типам кристаллической структуры:
а — ABAs; б — ABSn; в — ABSb; г — ABPb; д — ABBi

Соединения с кристаллической структурой типа MgAgAs, наиболее перспективные для поиска новых полупроводниковых термоэлектрических материалов, чаще всего прогнозируются в системах с сурьмой (132 новых соединения) и висмутом (172 еще не полученных соединения). Не прогнозируется ни одного нового соединения со структурой MgAgAs с мышьяком. Для эквиатомных соединений с оловом и свинцом кристаллическая структура типа MgAgAs менее характерна, чем для их соседей по периоду из пятой группы Периодической системы (96 новых соединений ABSn и 61 соединение ABPb со структурой MgAgAs).

На рис. 3 показано распределение прогнозируемых соединений ABX по типам кристаллической структуры для различных элементов X. Следует отметить, что не прогнозируется ни одного нового соединения со структурой ZrNiAl для соединений ABSb, структура типа LiGeGa не прогнозируется для новых соединений в системах с мышьяком и сурьмой. Среди новых соединений ABPb не предсказаны фазы со структурой PbFCI. Для новых эквиатомных соединений с висмутом не прогнозируется кристаллическая структура типов CaIn₂, CeCu₂ и YPtAs. В системах A—B—Sn не прогнозируются еще не полученные эквиатомные соединения со структурой типа CeScSi, в системах A—B—As — со структурой CeCu₂, а в системах с сурьмой — со структурой YPtAs.

Выводы

Установлено, что параметры элементов в позициях А и В (номера по Менделееву — Петтифору и температуры плавления, а также их алгебраические функции) во многом определяют возможность образования соединений состава ABX и тип их кристаллической структуры.

С использованием методов распознавания образов по прецедентам получены прогнозы сотен новых эквиатомных соединений в системах A—B—X, где X = As, Sn, Sb, Pb или Bi, а А и В — разные химические элементы, и предсказан тип их кристаллической структуры при обычных условиях. Использование методов построения оптимальных коллективных прогностических решений позволило повысить точность прогнозирования.

Прогнозируемые эквиатомные соединения перспективны для поиска новых полупроводниковых и магнитных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cook B.A., Harringa J.L. Electrical properties of some (1, 1, 1) intermetallic compounds // *J. Mater. Sci.* 1999. V. 34. No. 2. P. 323—327.
- Jung M.H., Yoshino T., Kawasaki S., et al. Thermoelectric and transport properties of CeBiPt and LaBiPt // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. No. 11. P. 7631—7633.
- Larson P., Mahanti S.P., Sportouch S., Kanatzidis M.G. Electronic structure of rare-earth nickel pnictides: Narrow-gap thermoelectric materials // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. No. 24. P. 15660—15668.
- Oestreich J., Probst U., Richardt F., Bucher E. Thermoelectrical properties of the compounds ScM^{VIII}Sb and YM^{VIII}Sb (M^{VIII} = Ni, Pd, Pt) // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003. V. 15. No. 4. P. 635—640.
- Takabatake T., Sasakawa T., Kitagawa J., et al. Thermoelectric properties of Ce-based Kondo semimetals and semiconductors // *Physica B*. 2003. V. 328. No. 1—2. P. 53—57.
- Graf T., Felser C., Parkin S.S. P. Simple rules for the understanding of Heusler compounds // *Progress in Solid State Chemistry*. 2011. V. 39. No. 1. P. 1—50.
- Baran S., Leciejewicz J., Stusser N., et al. Magnetic properties of PrPdSb and NdPdSb compounds // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1996. V. 8. No. 43. P. 8397—8405.
- Karla I., Pierre J., Ouladdiaf B. Magnetic structures of RNiSb compounds (R = rare earths) investigated by neutron diffraction // *Physica B*. 1998. V. 253. No. 3—4. P. 215—221.
- Pierre J., Karla I. Giant magnetoresistance in RENiSb semiconductors (RE = Tb, Dy, Ho) // *J. Magn. and Magn. Mater.* 2000. V. 217. No. 1—3. P. 74—82.
- Eriksson P., Wills J.M., Boring A.M. Electronic structure of the RBiPt compounds (R = Y and Yb) // *J. Alloys and Compounds*. 1992. V. 185. No. 1. P. 145—149.
- Hermes W., Rodewald U.C., Chevalier B., Matar S.F., Evert V., Pottgen R. The plumbide CeZnPb — Structure, magnetism, and chemical bonding // *Solid State Sci.* 2010. V. 12. No. 5. P. 929—937.
- Lee C., Whangbo M.-H., Kohjer J. Stuffed graphite-like vs. stuffed diamond-like structures of the 18 valence electron compounds REAuSn (RE = Sc, Y, La — Nd, Sm, Gd — Lu) // *Z. anorg. und allg. Chem.* 2007. V. 633. No. 15. P. 2631—2634.
- Offernes L., Ravindran P., Kjekshus A. Electronic structure and chemical bonding in half-Heusler phases // *J. Alloys and Compounds*. 2007. V. 439. No. 1—2. P. 37—54.
- Li J., Li Y., Dai X., Xu X. Band structure calculations for Heusler phase Co³YBi and half-Heusler phase CoYBi (Y = Mn, Cr) // *J. Magn. and Magn. Mater.* 2009. V. 321. No. 5. P. 365—372.
- Marazza R., Rossi P., Ferro R. On the ternary rare earth alloys: RAuPb compounds // *J. Less-Common Metals*. 1988. V. 138. No. 2. P. 189—193.
- Merlo F., Pani M., Fornasini M.L. RMX compounds formed by Alkaline earths, europium and ytterbium. II: Ternary phases with M = Zn, Cd and X = Si, Ge, Sn, Pb // *J. Less-Common Metals*. 1991. V. 171. No. 2. P. 329—336.
- Киселева Н.Н., Бурханов Г.С. Прогноз кристаллических фаз в тройных системах с элементами V группы с применением методов обучения ЭВМ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 12. С. 2006—2011.
- Киселева Н.Н. Компьютерное конструирование неорганических соединений. Использование баз данных и методов искусственного интеллекта. М.: Наука, 2005. 288 с.
- Kiselyova N.N., Stolyarenko A.V., Ryazanov V.V., Senko O.V., Dokukin A.A., Podbel'skii V.V. A system for computer-assisted design of inorganic compounds based on computer training // *Pattern Recognition and Image Analysis*. 2011. V. 21. No. 1. P. 88—94.
- Senko P., Dokukin A. Optimal forecasting based convex correcting procedures. In book «New trends in classification and data mining». Sofia, Bulgaria: ITHEA, 2010. P. 62—72.
- Журавлев Ю.И., Рязанов В.В., Сенько О.В. «Распознавание». Математические методы. Программная система. Практические применения. М.: ФАЗИС, 2006. 176 с.
- Гладун В.Л. Процессы формирования новых знаний. София: СД «Педагог 6», 1995. 192 с.
- Pettifor D.G. A chemical scale for crystal-structure maps // *Solid State Commun.* 1984. V. 51. No. 1. P. 31—34.
- Pettifor D.G. Structure maps revisited // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003. V. 15. No. 25. P. V13—V16.