

Прогнозирование халькошпинелей состава $ABCX_4$ (X — S или Se)

Н. Н. Киселева, В. А. Дударев, В. В. Рязанов,
О. В. Сенько, А. А. Докукин

Проведено прогнозирование новых халькошпинелей наиболее распространенных составов: $A^I B^{III} C^{IV} X_4$ (X — S или Se) и $A^I B^{III} C^{III} S_4$ (A, B и C — разные химические элементы), перспективных для поиска новых материалов для магнитооптических элементов памяти, сенсоров и анодов в натрий-ионных батареях, и оценены значения параметра их кристаллической решетки “a”. При прогнозировании использовали только значения свойств химических элементов, входящих в состав еще не полученных соединений. Расчеты проведены с применением программ машинного обучения, входящих в состав разработанной авторами информационно-аналитической системы (различных комитетов алгоритмов бинарных решающих деревьев, линейной машины, формирования логических закономерностей, опорных векторов, линейного дискриминанта Фишера, k-ближайших соседей, обучения многослойного перцептрона и нейронной сети), — для прогнозирования еще не полученных халькошпинелей, а также обширного семейства регрессионных методов, представленных в пакете scikit-learn для языка Python, и предложенных авторами многоуровневых методов машинного обучения — для оценки значения параметра кристаллической решетки новых халькошпинелей. Точность прогнозов новых халькошпинелей по результатам скользящего контроля не ниже 80 %, а точность прогнозов параметра их кристаллической решетки (по результатам расчета средней абсолютной ошибки при скользящем контроле в режиме leave-one-out) — $\pm 0,1 \text{ \AA}$. Показана эффективность использования многоуровневых методов машинного обучения для прогнозирования физических свойств веществ.

Ключевые слова: халькошпинель, параметр кристаллической решетки, прогнозирование, обучение ЭВМ.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-7-5-18

Введение

Уникальное сочетание магнитных, оптических и полупроводниковых свойств делают халькогенидные шпинели перспективными материалами для создания магнитооптических элементов памяти и сенсоров [1 – 7]. Показана возможность использования этих веществ в качестве анодов в натрий-ионных батареях [8]. Применение простых трехкомпонентных халькошпинелей уже не удовлетворяет потребности современной электроники, поэтому ведутся работы, посвященные получению и исследованию свойств более сложных по составу шпинелей [1, 3, 9, 10]. Однако в литературе имеются сведения о небольшом круге синтезированных многокомпонентных шпинелей. В частности, наиболее полная информация о них содержится в

разработанной нами базе данных “Фазы” по свойствам неорганических соединений [11], в которой отражена информация о менее 80 четверных шпинелях с серой и селеном разного состава.

Цель настоящей работы — прогнозирование новых шпинелей состава $ABCX_4$, где A, B и C — разные химические элементы, а X — S или Se.

Анализ существующих методов прогноза новых шпинелей

В базе данных “Фазы” [11] хранится информация о 28 шпинелях состава $ABCX_4$ и 5 — состава $ABCSe_4$ (табл. 1). Во многих случаях эти составы соответствует твердым растворам.

Учитывая практическую важность халькошпинелей, были предприняты многочисленные попыт-

Таблица 1

Известные халькошпинели

Table 1

Known chalcospinels

Состав	Ссылка	Состав	Ссылка	Состав	Ссылка
LiInSn ₄	10	CuInSnS ₄	13	CuCoRhS ₄	15
CuVTiS ₄	12, 13	AgCrSnS ₄	15	CdSbInS ₄	18
CuCrSnS ₄	12 – 14	AgInZrS ₄	14	ZnCrGaS ₄	19
CuCrTiS ₄	13, 14	AgInSnS ₄	3	HgCrGaS ₄	19
CuCoTiS ₄	13	CuCrVS ₄	3	CdCrInS ₄	20
CuTiZrS ₄	13	CuCrRhS ₄	14, 16	ZnCrInS ₄	20
CuTiSnS ₄	13	MnCrInS ₄	16	CuCrSnSe ₄	14
CuVZrS ₄	13	FeCrInS ₄	16	CuCrTiSe ₄	14
CuVSnS ₄	13	CoCrInS ₄	16	CuCrZrSe ₄	14
CuCrZrS ₄	12-14	NiCrInS ₄	17	CuCrHfSe ₄	14
CuCrHfS ₄	14	CdCrGaS ₄	17	AgCrSnSe ₄	14

ки найти критерии их образования, включающие свойства химических элементов, входящих в их состав [21 – 32]. В подавляющем большинстве случаев эти критерии относились к трехкомпонентным халькошпинелям состава AB₂X₄.

В работах [21, 22] предложено использовать для разделения областей существования различных кристаллических структур соединений состава AB₂X₄ проекции в координатах $K_{AB} = \frac{\chi_A \cdot \chi_B}{r_e^2} - \frac{r_A}{r_B}$, где χ_A и χ_B — электроотрицательности элементов А и В, $r_e^2 = (r_A + r_X)^2 + (r_B + r_X)^2 + 1,155(r_A + r_X) \times (r_B + r_X)$, где r_A , r_B и r_X — ионные радиусы соответствующих ионов элементов А, В и X. В статье [23] предложено использовать для этих целей проекции в координатах ионных радиусов r_A и r_B , проекции в координатах псевдопотенциальных радиусов — в работах [24, 25] и ионных радиусов по Шеннону – Превитту элементов А и В применили для разделения инверсных и нормальных халькошпинелей в [24]. В [26 – 28] использованы диаграммы в координатах псевдопотенциальных орбитальных радиусов также для определения областей устойчивости халькошпинелей. Проекция в координатах “сумма ионных радиусов по Шеннону – Превитту – сумма электроотрицательностей А, В и X” была применена в [29] для классификации халькогенидных соединений состава AB₂X₄ с различными типами кристаллической структуры. Ионные радиусы по Шеннону – Превитту [30] и отношения ионных радиусов [31] использованы для поиска границ существования основных струк-

турных семейств соединений вышеуказанного состава.

В [32] для прогноза новых халькогенидных соединений состава AB₂X₄ с различными типами кристаллической структуры были применены квантовомеханические расчеты.

Проанализировав различные проекции точек, соответствующих разным классам соединений состава ABCX₄, можно сделать вывод, что использование только размерных факторов и электроотрицательностей недостаточно для формирования критериев, позволяющих надежно предсказывать новые халькошпинели вышеуказанного состава. Необходимо включать в искомые критерии и другие свойства химических элементов. Именно такой подход был предложен нами для прогноза новых халькошпинелей состава AB₂X₄ [33, 34]. Использование метода обучения ЭВМ [35] позволило сформировать критерии, включающие множество параметров компонентов (электроотрицательности, потенциалы ионизации, ковалентные радиусы и другие свойства элементов, а также термодинамические свойства простых халькогенидов). Эти критерии дали возможность прогнозировать еще не полученные халькогенидные соединения состава AB₂X₄ и предсказать тип их кристаллической структуры при комнатной температуре и атмосферном давлении [33, 34]. Экспериментальная проверка полученных прогнозов показала, что их средняя точность выше 78 %. Менее удачной была попытка в работе [36] использовать программу обучения ЭВМ, основанную на методе потенци-

альных функций. Экспериментальная проверка показала, что точность прогнозов ниже 37 %.

Методы расчета

Для решения поставленной задачи была использована разработанная нами информационно-аналитическая система (ИАС) [37], которая объединяет базы данных по свойствам неорганических веществ и материалов и подсистему анализа информации и поиска многомерных закономерностей, основанную на методах обучения ЭВМ. Процедура использования ИАС для поиска сложных закономерностей в химической информации и прогнозирования новых неорганических фаз и оценки их свойств включала следующие этапы:

1. Отбор примеров для компьютерного анализа;
2. Выбор исходного набора свойств элементов для формирования искомого критериев;
3. Поиск свойств элементов и простых алгебраических функций от этих свойств, которые обеспечивали бы наибольшее разделение различных классов фаз вышеуказанного состава;
4. Компьютерный анализ отобранной информации с дальнейшим отбором алгоритмов машинного обучения, которые позволили бы сформировать критерии, обеспечивающие наилучшее разделение разных классов веществ;
5. Использование найденных многомерных критериев для прогнозирования еще не полученных фаз и оценки их свойств.

Рассмотрим подробнее методику использования ИАС для прогнозирования халькошпинелей состава $ABCX_4$ на разных этапах.

I. Отбор примеров для компьютерного анализа

Основным источником исходной информации для компьютерного анализа была БД “Фазы” [11], входящая в состав ИАС. Были выбраны наиболее распространенные составы: $A^I B^{III} C^{IV} X_4$ ($X — S$ или Se) и $A^{II} B^{III} C^{III} S_4$. Во втором случае при обучении ЭВМ в выборку для анализа были добавлены данные о тройных соединениях состава $A^{II} B^{III} S_4$, что позволило увеличить точность последующего прогнозирования.

II. Выбор исходного набора свойств компонентов для формирования искомого критериев

Информация о веществах представлена в памяти ЭВМ в виде матрицы, строки которой включали набор значений параметров элементов, входящих в состав конкретного вещества с указанием, к како-

му классу оно относится. Выбор исходных свойств элементов основан на существующих представлениях о физической и химической природе исследуемых веществ. Информация о свойствах элементов получена из разработанной нами БД “Elements” (<http://phases.imet-db.ru/elements>). Результатом проведения первых двух этапов была выборка для последующего компьютерного анализа (обучающая выборка).

III. Нахождение наиболее важных для классификации свойств элементов и простых алгебраических функций от этих свойств

Для отбора свойств элементов и автоматически сгенерированных алгебраических функций от этих свойств, наиболее важных для разделения разных классов веществ, использована специальная программа [38], включенная в ИАС. Использование алгебраических функций от свойств элементов упрощает последующее формирование искомого критериев. Следует отметить, что добавление таких функций значительно увеличивает количество параметров компонентов (до сотен и даже тысяч), повышая размерность признакового пространства. В связи с этим отбор только наиболее важных для классификации алгебраических функций для последующего их включения в искомый критерий, значительно ускоряет процесс его формирования и часто способствует повышению точности прогнозирования. Результат работы программы [38] — нахождение параметров компонентов, наиболее хорошо разделяющих заданные классы веществ.

IV. Компьютерный анализ отобранной информации

Для поиска критериев, позволяющих прогнозировать новые халькошпинели, был использован комплекс из 15 программ обучения ЭВМ [35, 39], включенный в ИАС [37]. Используемые программы позволили выделить в многомерном пространстве свойств компонентов области, которые соответствуют известным соединениям со структурой шпинели. Для оценки точности прогнозирования с применением сформированных критериев использована широко применяемая для этих целей процедура скользящего контроля, подробно описанная в [39]. В результате отобраны наиболее точные алгоритмы обучения ЭВМ для решения данной задачи. Для того, чтобы компенсировать ошибки отдельных алгоритмов обучения ЭВМ и получить в итоге более точное решение задачи применена процедура принятия коллективного решения на основе специальных программ [39], включенных в

ИАС. Для оценки точности обобщенных критериев, полученных с использованием этих программ, применяли экзаменационное распознавание информации о заданном количестве веществ, данные о которых были случайно выбраны из обучающих выборок и не использованы при обучении ЭВМ (на завершающем этапе прогнозирования эти контрольные примеры возвращали в выборку для обучения ЭВМ). Следует отметить, что использование коллективных методов является хорошим способом увеличения точности прогнозирования и широко применяется в различных областях [40].

V. Прогнозирование еще не полученных халькошпинелей

При прогнозировании новых халькошпинелей использовали только данные о свойствах элементов. Все прогнозы приведены для атмосферного давления и комнатной температуры. Процедура прогнозирования и формирования таблицы прогнозов осуществляется в ИАС автоматически. Пользователь указывает только наборы символов элементов.

Все указанные процедуры обучения ЭВМ и прогнозирования проводили отдельно для составов $A^I B^{III} C^{IV} X_4$ ($X - S$ или Se) и $A^{II} B^{III} C^{III} S_4$.

Расчетная часть

Состав $A^I B^{III} C^{IV} X_4$ ($X - S$ или Se)

После экспертной оценки в выборку для компьютерного анализа включена информация о 20-ти халькошпинелях состава $A^I B^{III} C^{IV} X_4$, и 103-х соединениях с кристаллической структурой, отличной от шпинельной при обычных условиях, а также 10-ти системах $A_2 X - B_2 X_3 - C X_2$, в которых не образуются соединения состава $ABCX_4$.

Состав $A^{II} B^{III} C^{III} S_4$

В выборке для обучения ЭВМ отображена информация о 13-ти халькошпинелях состава $A^{II} B^{III} C^{III} S_4$, и 20-ти соединениях с кристаллической структурой, отличной от шпинельной при обычных условиях. В обучающую выборку также добавлены примеры 48 шпинелей состава $A^{II} B^{III} S_4$, 90 соединений этого состава, имеющих кристаллическую структуру, отличную от шпинельной, и 18 системах $AS - B_2 S_3$, в которых не образуются соединения состава $AB_2 S_4$.

В обеих задачах в исходный набор параметров компонентов включены следующие свойства химических элементов: ковалентный радиус

(по Бокио – Белову), псевдопотенциальный радиус (по Цангеру), ионный радиус (по Шеннону – Превитту), расстояния до внутренних (S_6) и до валентных электронов (S_5) (по Шуберту), первые, вторые и третьи потенциалы ионизации атомов (E_5, E_6 и E_7), номера (по Менделееву – Петтифору) ($M_1 - M_{11}$), квантовый номер (A_5), электроотрицательность (по Полингу), химический потенциал Мидемы, температуры плавления и кипения, стандартные энтропия, энтальпия атомизации, теплопроводность, молярная теплоемкость (Π_{10}) и т.д. — всего 123 значений для каждой системы $A - B - C - X$ (состав $A^I B^{III} C^{IV} X_4$) и 96 значений для каждой системы $A - B - C - S$ (состав $A^{II} B^{III} C^{III} S_4$). Значения этих свойств элементов были получены из разработанной нами БД “Elements” (<http://phases.imet-db.ru/elements>).

Результаты и их обсуждение

Прогнозирование халькошпинелей состава $A^I B^{III} C^{IV} X_4$ ($X - S$ или Se)

Анализ обучающей выборки с использованием программы [38] показал, что наибольшей разделяющей способностью обладают функции $S_5(B) * S_5(X)$ и $M_2(B)/A_5(A)$, где $M_2(B)$ — номер по Менделееву – Петтифору (H t-d start right) элемента B . Однако анализ расположения точек на проекции (координаты которой — определенные таким образом вышеуказанные наиболее важные алгебраические функции), показывает, что наблюдается значительное пересечение областей, соответствующих халькошпинелям, соединениям с кристаллическими структурами, отличными от шпинельной, и системам без образования соединений прогнозируемого состава. Тем не менее, добавление значений этих алгебраических функций к исходным свойствам химических элементов позволило достичь 96 %-й точности экзаменационного прогнозирования с использованием программ обучения ЭВМ, основанных на методах “бинарных решающих деревьев”, “линейной машины” и “формирования логических закономерностей” [39], и применением голосования по большинству для принятия коллективного решения.

С помощью сформированных в процессе обучения ЭВМ критериев было проведено прогнозирование новых халькошпинелей. Табл. 2 содержит часть полученных результатов. Здесь и далее приняты следующие обозначения: S — прогноз шпинелей; A — прогноз соединений с кристаллической структурой, отличной от шпинели; пустые ячейки

Таблица 2

Прогноз кристаллической структуры типа шпинели у соединений состава $A^I B^{III} C^{IV} X_4$

Table 2

Prediction of a spinel crystal structure type in compounds of composition $A^I B^{III} C^{IV} X_4$

X	S								Se							
	Cu				Ag				Cu				Ag			
A^I	Ti	Zr	Sn	Hf	Ti	Zr	Sn	Hf	Ti	Zr	Sn	Hf	Ti	Zr	Sn	Hf
Ti	#S	#S	S		#A	A	A		A	A	A		A	A	A	
V	#S	#S	#S	S	A	S	S	S	A	S	S	S	A	A	A	A
Cr	#S	#S	#S	#S	#A	#A	#S	S	#S	#S	#S	#S	#A		#S	S
Co	#S	S	S	S	A	S	S	S	S	S	S	S	A	S		S
In	S	S	#S	S	S	#S	#S	S		A	#A			A	#A	

Таблица 3

Прогноз кристаллической структуры типа шпинели у соединений состава $A^{II} B^{III} C^{III} S_4$

Table 3

Prediction of a spinel crystal structure type in compounds of composition $A^{II} B^{III} C^{III} S_4$

C	Ga								In							
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg
Cr	A	A	A	A	S	#S	#S	#S	#S	#S	#S	#S	S	#S	#S	S
Mn		A	A	A	S	A	S	S		S	S	S	S	S	S	S
Co		S		S	S	S	S	S		S		S	S	S	S	S
Rh	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
Ir	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S

— неопределенный результат. Значком “#” обозначены ранее изученные системы, информация о которых использована при формировании многомерных критериев. Все прогнозы даны для комнатной температуры и атмосферного давления.

Прогнозирование сульфшпинелей состава $A^{II} B^{III} C^{III} S_4$

Анализ проекций точек в координатах алгебраических функций от свойств химических элементов: $(E6(A)*E7(B))$ и $I10(A)+I10(B)$, наиболее важных для выделения области устойчивости шпинельной структуры, найденных по программе [38], показал, что их недостаточно для хорошего разделения веществ разных классов. Более того, добавление этих функций к исходным параметрам химических элементов не изменило точность экзаменационного прогнозирования (81 %). В связи с этим при формировании классификационного критерия использовали только исходные свойства элементов.

При прогнозировании новых халькошпинелей был применен коллектив программ обучения ЭВМ [39], основанных на методах опорных векторов, линейного дискриминанта Фишера, k -ближайших соседей, обучения многослойного перцептрона и нейронной сети с применением комплексного комитетного метода — усреднение. Табл. 3 содержит часть полученных результатов прогноза. Обозначения — см. табл. 2.

Прогнозирование параметра кристаллической решетки халькошпинелей

В настоящее время для прогнозирования параметров кристаллической решетки соединений широко используют методы обучения ЭВМ [41 – 43].

Оценка параметров кристаллической решетки предсказанных халькошпинелей включала несколько этапов:

1) Выбор исходного набора свойств элементов для формирования обучающих выборок.

Обучающая выборка с информацией об известных халькошпинелях представлена в виде матрицы, строки которой включают набор значений параметров элементов конкретного вещества с указанием значения параметра “*a*” кубической кристаллической решетки шпинелей. Набор свойств элементов включал размерные факторы (ковалентный радиус (по Бокию – Белову), псевдопотенциальный радиус (по Цангеру), ионный радиус (по Шеннону – Превитту), расстояния до внутренних и до валентных электронов (по Шуберту)), электроотрицательность (по Полингу), температуры плавления и кипения, первые, вторые и третьи потенциалы ионизации атомов — всего 11 значений свойств для каждого элемента, входящего в состав халькошпинели. Результатами проведения этого этапа были две обучающие выборки для последующего компьютерного анализа для разных составов: $A^I B^{III} C^{IV} X_4$ (*X* — S или Se) (19 примеров) и $A^{II} B^{III} C^{III} S_4$ (53 примера, включая информацию о шпинелях состава $A^{II} B^{III} S_4$).

2) Компьютерный анализ отобранной информации с дальнейшим отбором наилучших алгоритмов.

Для прогнозирования значений параметров кристаллической решетки был выбран широко распространенный пакет программ scikit-learn [44], а также многоуровневые методы машинного обучения [45]. Точность прогнозирования определяли по результатам расчета средней абсолютной ошибки (MAPE) и среднеквадратичной ошибки (MSE) (в режиме скользящего контроля leave-one-out).

В табл. 4 для иллюстрации возможностей используемых методов (с наименьшими значениями ошибок) приведены результаты прогноза параметра кристаллической решетки изученных халькошпинелей состава $A^I B^{III} C^{IV} X_4$. Лучшие результаты были получены с использованием гребневой регрессии (Ridge Regression), Байесовской гребневой регрессии [46] и регрессии автоматического определения релевантности (Automatic Relevance Determination) [47], а также с применением мно-

Таблица 4

Результаты экзаменационного прогноза параметра кристаллической решетки халькошпинелей состава $A^I B^{III} C^{IV} X_4$

Table 4

The results of the examination prediction of the crystal lattice parameter of chalcospinel with composition $A^I B^{III} C^{IV} X_4$

Состав	MAPE	0,10	0,10	0,11	0,09
	MSE	0,02	0,02	0,02	0,01
	Метод	Ridge Regression	Bayesian Ridge Regression	ARD Regression	Random Forest + Elastic Net
	<i>a</i> , Å эксперимент	<i>a</i> , Å прогноз			
LiInSnS ₄	10,629	10,63	10,63	10,61	10,63
CuVTiS ₄	9,902	9,91	9,91	9,91	9,91
CuCrSnS ₄	10,2	10,17	10,17	10,17	10,21
CuCrTiS ₄	9,9	9,90	9,90	9,90	9,89
CuCoTiS ₄	9,744	9,75	9,75	9,75	9,750
CuTiZrS ₄	10,236	10,22	10,22	10,21	10,24
CuTiSnS ₄	10,244	10,25	10,25	10,24	10,24
CuVZrS ₄	10,209	10,15	10,15	10,15	10,19
CuVSnS ₄	10,124	10,19	10,19	10,19	10,14
CuCrZrS ₄	10,1	10,13	10,13	10,14	10,11
CuCrHfS ₄	10,1	10,10	10,10	10,10	10,10
CuInSnS ₄	10,4938	10,48	10,48	10,49	10,48
CuCrSnSe ₄	10,7	10,67	10,67	10,68	10,71
CuCrTiSe ₄	10,4	10,40	10,40	10,40	10,40
CuCrZrSe ₄	10,6	10,64	10,64	10,64	10,60
CuCrHfSe ₄	10,6	10,60	10,60	10,60	10,60
AgCrSnS ₄	10,44	10,44	10,44	10,44	10,43
AgInSnS ₄	10,74	10,75	10,75	10,76	10,75
AgCrSnSe ₄	10,97	10,95	10,95	10,95	10,96

Таблица 5

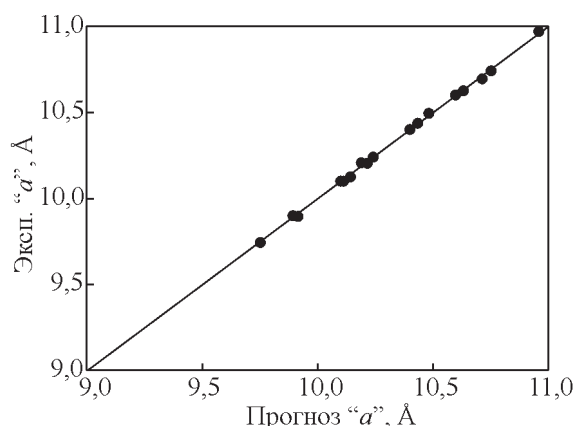


Рис. 1. Сравнение прогнозируемых с использованием многоуровневого прогнозирования (“случайный лес” + “эластичная сеть”) значений параметра кристаллической решетки халькошпинелей состава $A^I B^III C^IV X_4$ с экспериментальными.

Fig. 1. Comparison of the predicted using multilevel prediction (“random forest” + “elastic net”) values of the crystal lattice parameter of chalcospinel with composition $A^I B^III C^IV X_4$ with experimental data.

гоуровневого подхода, представляющего собой комбинацию методов обучения ЭВМ с использованием алгоритмов построения “случайного леса” (Random Forest) [48] и “эластичной сети” (Elastic Net) [49]. На рис. 1 результаты прогнозирования с использованием последнего комбинированного подхода представлены в графической форме.

Прогноз параметра кристаллической решетки халькошпинелей состава $A^I B^III C^IV X_4$

Table 5

Prediction of the crystal lattice parameter of chalcospinel with composition $A^I B^III C^IV X_4$

Состав	$a, \text{Å}$	Состав	$a, \text{Å}$	Состав	$a, \text{Å}$
CuInTiS ₄	10,10	AgCoZrS ₄	10,19	CuCoZrSe ₄	10,46
CuCoZrS ₄	9,99	AgInZrS ₄	10,62	CuVSnSe ₄	10,48
CuInZrS ₄	10,41	AgVSnS ₄	10,40	CuCoSnSe ₄	10,43
CuCoSnS ₄	9,95	AgCoSnS ₄	10,22	CuVHfSe ₄	10,52
CuTiHfS ₄	10,23	AgVHfS ₄	10,37	CuCoHfSe ₄	10,46
CuVHfS ₄	10,17	AgCrHfS ₄	10,25	AgCoZrSe ₄	10,71
CuCoHfS ₄	9,98	AgCoHfS ₄	10,17	AgCrHfSe ₄	10,79
CuInHfS ₄	10,39	AgInHfS ₄	10,59	AgCoHfSe ₄	10,70
AgInTiS ₄	10,35	CuCoTiSe ₄	10,26		
AgVZrS ₄	10,40	CuVZrSe ₄	10,53		

Следует отметить, что такой многоуровневый метод обеспечил наименьшие ошибки прогнозирования (табл. 4). В табл. 5 даны результаты прогноза с использованием этого метода.

Приведенные в табл. 6 результаты прогноза параметра решетки сульфоспинелей состава $A^II B^III C^III S_4$ и графическая иллюстрация этих результатов (рис. 2) дают основание для выбора многоуровневого метода, представляющего собой комбинацию методов обучения ЭВМ по программам построения “случайного леса” и “эластичной

Таблица 6

Результаты экзаменационного прогноза параметра кристаллической решетки сульфоспинелей состава $A^II B^III C^III S_4$

Table 6

The results of the examination prediction of the crystal lattice parameter of chalcospinel with composition $A^II B^III C^III S_4$

Состав	MAPE	0,18	0,17	0,18	0,10
	MSE	0,05	0,04	0,05	0,02
	Метод	Ridge Regression	Bayesian Ridge Regression	ARD Regression	Random Forest + Elastic Net
	$a, \text{Å}$ эксперимент	$a, \text{Å}$ прогноз			
MnCrInS ₄	10,4297	10,42	10,42	10,42	10,41
FeCrInS ₄	10,323	10,30	10,30	10,30	10,31
CoCrInS ₄	10,31	10,26	10,25	10,29	10,31
NiCrInS ₄	10,22	10,15	10,16	10,20	10,31
CdCrGaS ₄	10,1784	10,22	10,24	10,24	10,18
CuCoRhS ₄	9,64	9,65	9,66	9,67	9,66
CdSbInS ₄	10,8	10,78	10,77	10,783	10,77
CdCrInS ₄	10,54	10,51	10,51	10,49	10,44

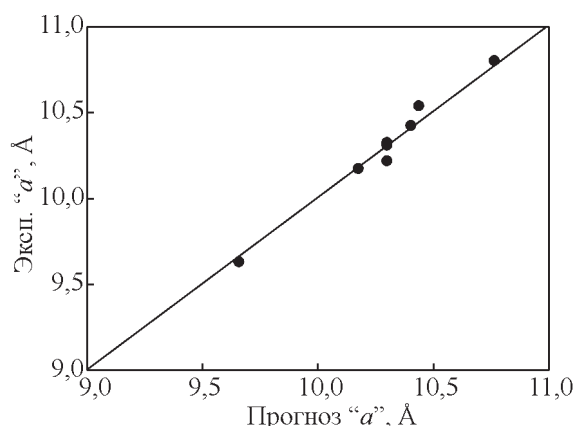


Рис. 2. Сравнение прогнозируемых с использованием многоуровневого прогнозирования (“случайный лес” + “эластичная сеть”) значений параметра кристаллической решетки халькошпинелей состава $A^{II}B^{III}C^{III}X_4$ с экспериментальными.

Fig. 2. Comparison of the predicted using multilevel prediction (“random forest” + “elastic net”) values of the crystal lattice parameter of chalcospinel with composition $A^{II}B^{III}C^{III}X_4$ with experimental data.

Таблица 7

Прогноз параметра кристаллической решетки сульфшпинелей состава $A^{II}B^{III}C^{III}S_4$

Table 7

Prediction of the crystal lattice parameter of chalcospinel with composition $A^{II}B^{III}C^{III}S_4$

Состав	a , Å	Состав	a , Å	Состав	a , Å
CuCrVS ₄	9,92	ZnRhGaS ₄	9,96	NiRhInS ₄	10,22
CuCrRhS ₄	9,90	ZnIrGaS ₄	9,96	NiIrInS ₄	10,23
ZnCrGaS ₄	10,12	CdMnGaS ₄	10,19	CuCrInS ₄	10,35
HgCrGaS ₄	10,19	CdCoGaS ₄	9,94	CuMnInS ₄	10,37
ZnCrInS ₄	10,40	CdRhGaS ₄	10,02	CuCoInS ₄	10,22
MnRhGaS ₄	9,91	CdIrGaS ₄	10,02	CuRhInS ₄	10,23
MnIrGaS ₄	9,92	HgMnGaS ₄	10,18	CuIrInS ₄	10,24
FeCoGaS ₄	9,78	HgCoGaS ₄	9,94	ZnMnInS ₄	10,41
FeRhGaS ₄	9,89	HgRhGaS ₄	10,03	ZnCoInS ₄	10,27
FeIrGaS ₄	9,90	HgIrGaS ₄	10,03	ZnRhInS ₄	10,28
CoRhGaS ₄	9,83	MnRhInS ₄	10,29	ZnIrInS ₄	10,29
CoIrGaS ₄	9,84	MnIrInS ₄	10,33	CdMnInS ₄	10,46
NiCoGaS ₄	9,75	FeMnInS ₄	10,33	CdCoInS ₄	10,32
NiRhGaS ₄	9,85	FeCoInS ₄	10,21	CdRhInS ₄	10,32
NiIrGaS ₄	9,86	FeRhInS ₄	10,21	CdIrInS ₄	10,36
CuCrGaS ₄	9,97	FeIrInS ₄	10,24	HgCrInS ₄	10,43
CuMnGaS ₄	9,93	CoMnInS ₄	10,33	HgMnInS ₄	10,44
CuCoGaS ₄	9,73	CoRhInS ₄	10,21	HgCoInS ₄	10,30
CuRhGaS ₄	9,83	CoIrInS ₄	10,23	HgRhInS ₄	10,31
CuIrGaS ₄	9,84	NiMnInS ₄	10,34	HgIrInS ₄	10,34
ZnCoGaS ₄	9,88	NiCoInS ₄	10,22		

сети”, для прогноза неизвестных значений параметра “ a ” (табл. 7).

Выводы

Показана эффективность использования методов обучения ЭВМ при конструировании новых неорганических веществ.

С использованием этих методов успешно проведено прогнозирование еще не полученных халькошпинелей состава $ABCX_4$ и оценены значения параметра “ a ” их кристаллической решетки. При прогнозировании использовали только значения свойств химических элементов. Расчеты проведены с применением информационно-аналитической системы, основанной на методах машинного обучения, и программ системы scikit-learn.

По данным экзаменационного прогнозирования с применением скользящего контроля точность прогнозов новых халькошпинелей была не ниже 80 %, а точность прогнозов параметра их кристаллической решетки — $\pm 0,1$ Å.

Показана эффективность использования многоуровневых методов машинного обучения для прогнозирования физических свойств веществ.

Прогнозируемые халькошпинели перспективны для поиска новых материалов для создания магнитооптических элементов памяти и сенсоров, а также анодов в натрий-ионных батареях.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проекты 20-01-00609 и 18-07-00080. Работа выполнялась по государственным заданиям № 007-00129-18-00 и 0063-2020-0003.

Литература

1. Велиев Р.К., Джаббаров А.И., Гусейнов Г.Г., Сеидов Ф.М., Абуталыбова З.М. Синтез и электропроводность слоистого антиферромагнетика $CoGaInS_4$. Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1991, т. 27, № 6, с. 1169 – 1171.
2. Белов К.П., Третьяков Ю.Д., Гордеев И.В., Королева Л.И., Кеслер Я.А. Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели. М.: МГУ, 1981, 260 с.
3. Fedorov V. A., Kesler Ya. A., Zhukov E. G. Magnetic Semiconducting Chalcogenide Spinels: Preparation and Physical Chemistry. Inorganic Materials, 2003, v. 39, Suppl. 2, pp. S68 – S88. DOI: 10.1023/B:INMA.0000008887.85985.6b.
4. Myoung B.R., Lim J.T., Kim C.S. Investigation of magnetic properties on spin-ordering effects of $FeGa_2S_4$ and $FeIn_2S_4$. Journal of Magnetism and Magnetic

- Materials, 2017, v. 438, pp. 121 – 125. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.04.056.
5. Сухоруков Ю.П., Бебенин Н.Г., Телегин А.В., Носов А.П. Магнитооптические свойства ферро- и ферримагнитных шпинелей. Физика металлов и металловедение, 2018, т. 119, № 12, с. 1229 – 1235. DOI: 10.1134/S0015323018120215.
 6. Telegin A.V., Sukhorukov Yu.P., Loshkareva N.N., Mostovshchikova E.V., Bebenin N.G., Gan'shina E.A., Granovsky A.B. Giant magnetotransmission and magnetoreflexion in ferromagnetic materials. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, v. 383, pp. 104 – 109. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.11.080.
 7. Kregel M., Hansen A.-L., Kaus M., Indris S., Wolff N., Kienle L., Westfal D., Bensch W. CuV_2S_4 : A high rate capacity and stable anode material for sodium ion batteries. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, v. 9, no. 25, pp. 21283 – 21291. DOI: 10.1021/acsami.7b04739.
 8. Редин В.В., Никифоров К.Г., Бондаренко Г.Г. Магнитные нанокластеры в разбавленных магнитных полупроводниках на основе $CdIn_2S_4$ и $CuInSe_2$. Перспективные материалы, 2008, № 4, с. 29 – 33.
 9. Bolzoni F., Delgado G.E., Sagredo V. Structural characterization and magnetic properties of the spinel compound $CoIn_{0.5}Cr_{1.5}S_4$. Crystal Research and Technology, 2008, v. 43, no. 2, pp. 141 – 144. DOI: 10.1002/crat.200711037.
 10. Yohannan J.P., Vidyasagar K. Syntheses, structural variants and characterization of $AlnM'S_4$ (A = alkali metals, Tl; M' = Ge, Sn) compounds; facile ion-exchange reactions of layered $NaInSnS_4$ and $KInSnS_4$ compounds. Journal of Solid State Chemistry, 2016, v. 238, pp. 291 – 302. DOI: 10.1016/j.jssc.2016.03.045.
 11. Киселева Н.Н., Дударев В.А., Столяренко А.В. Интегрированная система баз данных по свойствам неорганических веществ и материалов. Теплофизика высоких температур, 2016, т. 54, № 2, с. 228 – 236. DOI: 10.7868/S0040364416020083.
 12. Mauhl D., Pickardt J., Reuter B. Züchtung und Untersuchung von Einkristallen einiger Ternärer und quaternärer Kupferthiospinelle. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1982, v. 491, no. 1, pp. 203 – 207. DOI: 10.1002/zaac.19824910126.
 13. Padiou J., Bideau D., Troadec J.P. Propriétés magnétiques et électriques de thiospinelles quaternaires. Journal of Solid State Chemistry, 1980, v. 31, no. 3, pp. 401 – 405. DOI: 10.1016/0022-4596(80)90105-X.
 14. Strick G., Eulenberger G., Hahn H. Über einige quaternäre Chalkogenide mit Spinellstruktur. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1968, v. 357, no. 4 – 6, pp. 338 – 344. DOI: 10.1002/zaac.19683570421.
 15. Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New series, Group III: Crystal and solid state physics, v. 14B1. Structure data of elements and intermetallic phases. Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo: Springer-Verlag, 1986, 492 p. ISBN 3-540-15411-6.
 16. Lutz H.D., Jung M., Wussow K. Phase relationships in the quaternary systems $MS-Cr_2S_3-In_2S_3$ (M = Mn, Fe, Co, Ni), miscibility gaps in spinel solid solutions. Materials Research Bulletin, 1986, v. 21, no. 2, pp. 161 – 167. DOI: 10.1016/0025-5408(86)90202-3.
 17. Delgado G.E., Mora A.J., Betancourt L., Sagredo V. Rietveld refinement of the semiconducting compound $CdGaCrS_4$ from X-ray powder diffraction. Physica status solidi, 2003, v. A199, no. 3, pp. 373 – 377. DOI: 1002/pssa.200306665.
 18. Азизов Т.Х., Гусейнов Г.Г., Кулиев А.С., Нагиев Р.А. Выращивание и свойства монокристаллов $CdInSbS_4$. Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1986, т. 22, № 5, с. 726 – 728.
 19. Haeuseler H., Kwarteng-Acheampong W. Structural studies in the systems $CoS-Cr_2S_3-Ga_2S_3$ and $MGa_2S_4-MCr_2S_4$ (M = Zn, Cd, Hg). Journal of Solid State Chemistry, 1988, v. 72, no. 2, pp. 324 – 329. DOI: 10.1016/0022-4596(88)90036-9.
 20. Lutz H. D., Haeuseler H. IR-Spektroskopische und Röntgenographische Untersuchungen an Thiospinellmischkristallen. Journal of Solid State Chemistry, 1975, v. 13, no. 3, pp. 215 – 222. DOI: 10.1016/0022-4596(75)90122-X.
 21. Kugimiya K., Steinfink H. The influence of crystal radii and electronegativities on the crystallization of AB_2X_4 stoichiometries. Inorganic Chemistry, 1968, v. 7, no. 9, pp. 1762 – 1770. DOI: 10.1021/ic50067a015.
 22. Iglesias J.E., Steinfink H. Crystal chemistry of AB_2X_4 (X = S, Se, Te) compounds. Journal of Solid State Chemistry, 1973, v. 6, no. 1, pp. 119 – 125. DOI: 10.1016/0022-4596(73)90211-9.
 23. Hill R.J., Craig J.R., Gibbs G.V. Systematic of the spinel structure type. Physics and Chemistry of Minerals, 1979, v. 4, no. 4, pp. 317 - 339. DOI: 10.1007/BF00307535.
 24. Burdett J.K., Price G.D., Price S.L. Role of the Crystal-Field Theory in Determining the Structures of Spinels. Journal of the American Chemical Society, 1982, v. 104, no. 1, pp. 92 – 95. DOI: 10.1021/ja00365a019.
 25. Meloni F., Shaukat A. Classification of the AB_2C_4 spinels: A pseudopotential orbital radii approach. Progress in Crystal Growth and Characterization, 1984, v. 10, pp. 37 – 43. DOI: 10.1016/0146-3535(84)90016-9.
 26. Haeuseler H. Structure field maps for sulfides of composition AB_2X_4 . Journal of Solid State Chemistry, 1990, v. 86, no. 2, pp. 275 – 278. DOI: 10.1016/0022-4596(90)90143-L.
 27. Haeuseler H., Stork H.J. Phase relationships in the systems $MGa_2S_4-MSc_2S_4$ (M = Co, Zn, Cd). Journal of Alloys and Compounds, 1992, v. 186, no. 1, pp. 147 – 151. DOI: 10.1016/0925-8388(92)90628-M.
 28. Haeuseler H., Srivastava S.K. Phase equilibria and layered phases in the systems $A_2X_3-M_2X_3-M'X$ (A = Ga, In; M = trivalent metal; M' = divalent metal; X = S, Se). Zeitschrift für Kristallographie —

- Crystalline Materials, 2000, v. 215, no. 4, pp. 141 – 153. DOI: 10.1524/zkri.2000.215.4.205.
29. Brik M.G., Suchocki A., Kaminska A. Lattice Parameters and Stability of the Spinel Compounds in Relation to the Ionic Radii and Electronegativities of Constituting Chemical Elements. *Inorganic Chemistry*, 2014, v. 53, no. 10, pp. 5088 – 5099. DOI: 10.1021/ic500200a.
30. Beznosikov B.V. Prognosis of crystals with phase transitions in the α - K_2SO_4 family. *Ferroelectrics*, 1993, v. 144, no. 1, pp. 179 – 183/ DOI: 10.1080/00150199308008641.
31. Безносиков Б.В., Александров К.С. Кристаллохимия и прогноз новых соединений типов $YbFe_2O_4$ и $Yb_2Fe_3O_7$. Перспективные материалы, 2007, № 1, с. 46 – 49.
32. Zhang X., Stevanovic V., d’Avezac M., Lany S., Zunger A. Prediction of A_2BX_4 metal-chalcogenide compounds via first-principles thermodynamics. *Physical Review*, 2012, v. B86, no. 1, pp. 014109/1-14. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.014109.
33. Киселева Н.Н., Савицкий Е.М. Прогнозирование халькогенидных шпинелей общей формулы AB_2X_4 с применением метода обучения ЭВМ. Журнал неорганической химии, 1979, т. 24, № 6, с. 1427 – 1429.
34. Савицкий Е.М., Грибуля В.Б., Киселева Н.Н., Ристич М., Николич З., Стойилькович З., Живкович М., Арсентьева И.П. Прогнозирование в материаловедении с применением ЭВМ. М.: Наука, 1990, 86 с. ISBN 5-02-006045-3.
35. Гладун В.П. Процессы формирования новых знаний. София: СД “Педагог-6”, 1995, 192 с.
36. Таланов В.М., Фролова Л.А. Исследование возможности образования халькогенидных шпинелей методом потенциальных функций. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 1981, т. 24, № 3, с. 274 – 276.
37. Kiselyova N.N., Stolyarenko A.V., Ryazanov V.V., Sen’ko 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, pp. 88 – 94. DOI: 10.1134/S1054661811010081.
38. Senko O.V. An Optimal Ensemble of Predictors in Convex Correcting Procedures. *Pattern Recognition and Image Analysis*, 2009, v. 19, no. 3, pp. 465 – 468. DOI: 10.1134/S1054661809030110.
39. Журавлев Ю.И., Рязанов В.В., Сенько О.В. “Распознавание”. Математические методы. Программная система. Практические применения. М.: ФАЗИС. 2006, 176 с.
40. Vochkaryov P.V., Guseva A.I. The use of clustering algorithms ensemble with variable distance metrics in solving problems of Web mining. *Proceedings – 2017 5th International Conference on Future Internet of Things and Cloud Workshops, W-FiCloud 2017. 21 – 23 August 2017, Prague, Czech Republic*, 2017, pp. 41 – 46. ISBN 978-1-5386-2075-5.
41. Majid A., Khan A., Javed G., Mirza A.M. Lattice constant prediction of cubic and monoclinic perovskites using neural networks and support vector regression. *Computational Materials Science*, 2010, v. 50, no. 2, pp. 363 – 372. DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.08.028.
42. Kockan U., Evis Z. Prediction of hexagonal lattice parameters of various apatites by artificial neural network. *Journal of Applied Crystallography*, 2010, v. 43, no. 4, pp. 769 – 779. DOI: 10.1107/S0021889810018133.
43. Oliynyk A.O., Adutwum L.A., Rudyk B.W., Pisavadia H., Lotfi S., Hlukhyy V., Harynyk J.J., Mar A., Brgoch J. Disentangling Structural Confusion through Machine Learning: Structure Prediction and Polymorphism of Equiatomic Ternary Phases ABC. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, v. 139, no. 49, pp. 17870 – 17881. DOI: 10.1021/jacs.7b08460.
44. Pedregosa F., Varoquaux G., Gramfort A., Michel V., Thirion B., Grisel O., Blondel M., Prettenhofer P., Weiss R., Dubourg V., Vanderplas J., Passos A., Cournapeau D., Brucher M., Perrot M., Duchesnay E. Scikit-learn: machine learning in python. *Journal of Machine Learning Research*, 2011, v. 12 (Oct.), pp. 2825 – 2830.
45. Сенько О.В., Докукин А.А., Киселева Н.Н., Хомутов Н.Ю. Двухуровневый метод построения линейных регрессий с использованием наборов оптимальных выпуклых комбинаций. Доклады Академии наук, 2018, т. 479, № 1, с. 11 – 13. DOI: 10.7868/S086956521801-0016.
46. Hoerl A.E., Kennard R.W. Ridge-Regression: biased estimation for nonorthogonal problems. *Technometrics*. 1970. v. 12, no. 1, pp. 55 – 67.
47. MacKay D.J.C. Bayesian interpolation. *Neural Computation*, 1992, v. 4, no. 3, pp. 415 – 447. DOI: 10.1162/neco.1992.4.3.415.
48. Breiman L. Random Forests. *Machine Learning*, 2001, v. 45, no. 1, pp. 5 – 32. DOI: 10.1023/A:1010933404324.
49. Zou H, Hastie T. Regularization and variable selection via the elastic net. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Statistical Methodology)*, 2005, v. 67, no. 2, pp. 301 – 320. DOI: 10.1111/j.1467-9868.2005.00503.x.

References

1. Veliev R.K., Dzhabbarov A.I., Guseinov G.G., Seidov F.M., Abutalybova Z.M. Synthesis and electrical-conductivity of the layered antiferromagnet $CoGaInS_4$. *Inorganic materials*, 1991, vol. 27, no. 6, pp. 984 – 986.
2. Belov K.P., Tret'yakov Yu.D., Gordeev I.V., Koroleva L.I., Kesler Ya.A. *Magnitnye poluprovodniki — khal'kogenidnye shpineli*. [Magnetic semiconductors — chalcogenide spinels]. Moscow, MSU Publ., 1981, 260 p.
3. Fedorov V.A., Kesler Ya.A., Zhukov E.G. Magnetic semiconducting chalcogenide spinels: preparation and

- physical chemistry. *Inorganic Materials*, 2003, vol. 39, pp. S68 – S88. DOI: 10.1023/B:INMA.0000008887.85985.6b.
4. Myoung B.R., Lim J.T., Kim C.S. Investigation of magnetic properties on spin-ordering effects of $FeGa_2S_4$ and $FeIn_2S_4$. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2017, vol. 438, pp. 121 – 125. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.04.056.
 5. Sukhorukov Yu.P., Bebenin N.G., Telegin A.V., Nosov A.P. Magneto-optical properties of ferro- and ferrimagnetic spinels. *Physics of Metals and Metallography*, 2018, vol. 119, no. 12, pp. 1167 – 1174. DOI: 10.1134/S0031918X18120219.
 6. Telegin A.V., Sukhorukov Yu.P., Loshkareva N.N., Mostovshchikova E.V., Bebenin N.G., Gan'shina E.A., Granovsky A.B. Giant magnetotransmission and magnetoreflection in ferromagnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, vol. 383, pp. 104 – 109. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.11.080.
 7. Krengel M., Hansen A.-L., Kaus M., Indris S., Wolff N., Kienle L., Westfal D., Bensch W. CuV_2S_4 : a high rate capacity and stable anode material for sodium ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9, no. 25, pp. 21283 – 21291. DOI: 10.1021/acsami.7b04739.
 8. Redin V.V., Nikiforov K.G., Bondarenko G.G. Magnitnyye nanoklastery v razbavlennykh magnitnykh poluprovodnikakh na osnove $CdIn_2S_4$ i $CuInSe_2$ [Magnetic nanoclusters in diluted magnetic semiconductors based on $CdIn_2S_4$ and $CuInSe_2$]. *Perspektivnye materialy — Advanced Materials* (in Russ.), 2008, no. 4, pp. 29 – 33.
 9. Bolzoni F., Delgado G.E., Sagredo V. Structural characterization and magnetic properties of the spinel compound $CoIn_{0.5}Cr_{1.5}S_4$. *Crystal Research and Technology*, 2008, vol. 43, no. 2, pp. 141 – 144. DOI: 10.1002/crat.200711037.
 10. Yohannan J.P., Vidyasagar K. Syntheses, structural variants and characterization of $AlnM'S_4$ (A = alkali metals, Tl; M' = Ge, Sn) compounds; facile ion-exchange reactions of layered $NaInSnS_4$ and $KInSnS_4$ compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, vol. 238, pp. 291 – 302. DOI: 10.1016/j.jssc.2016.03.045.
 11. Kiselyova N.N., Dudarev V.A., Stolyarenko A.V. Integrated system of databases on the properties of inorganic substances and materials. *High Temperature*, 2016, vol. 54, no. 2, pp. 215 – 222. DOI: 10.1134/S0018151X16020085.
 12. Mauhl D., Pickardt J., Reuter B. Züchtung und untersuchung von einkristallen einiger Ternärer und quaternärer Kupferthiospinelle. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1982, vol. 491, no. 1, pp. 203 – 207. DOI: 10.1002/zaac.19824910126.
 13. Padiou J., Bideau D., Troadec J.P. Propriétés magnétiques et électriques de thiospinelles quaternaires. *Journal of Solid State Chemistry*, 1980, vol. 31, no. 3, pp. 401 – 405. DOI: 10.1016/0022-4596(80)90105-X.
 14. Strick G., Eulenberger G., Hahn H. Über einige quaternäre chalcogenide mit spinellstruktur. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1968, vol. 357, no. 4 – 6, pp. 338 – 344. DOI: 10.1002/zaac.19683570421.
 15. Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New series, Group III: Crystal and solid state physics, vol. 14B1. Structure data of elements and intermetallic phases. Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo: Springer-Verlag, 1986, 492 p. ISBN 3-540-15411-6.
 16. Lutz H.D., Jung M., Wussow K. Phase relationships in the quaternary systems $MS-Cr_2S_3-In_2S_3$ (M = Mn, Fe, Co, Ni), miscibility gaps in spinel solid solutions. *Materials Research Bulletin*, 1986, vol. 21, no. 2, pp. 161 – 167. DOI: 10.1016/0025-5408(86)90202-3.
 17. Delgado G.E., Mora A.J., Betancourt L., Sagredo V. Rietveld refinement of the semiconducting compound $CdGaCrS_4$ from X-ray powder diffraction. *Physica Status Solidi*, 2003, vol. A199, no. 3, pp. 373 – 377. DOI: 10.1002/pssa.200306665.
 18. Azizov T.K., Guseinov G.G., Kuliev A.S., Nagiev R.A. Growth and properties of $CdInSbS_4$ single-crystals. *Inorganic materials*, 1986, vol. 22, no. 5, pp. 638 - 640.
 19. Haeuseler H., Kwarteng-Acheampong W. Structural studies in the systems $CoS-Cr_2S_3-Ga_2S_3$ and $MGa_2S_4-MCr_2S_4$ (M = Zn, Cd, Hg). *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, vol. 72, no. 2, pp. 324 – 329. DOI: 10.1016/0022-4596(88)90036-9.
 20. Lutz H. D., Haeuseler H. IR-Spektroskopische und Röntgenographische Untersuchungen an Thiospinellmischkristallen. *Journal of Solid State Chemistry*, 1975, vol. 13, no. 3, pp. 215 – 222. DOI: 10.1016/0022-4596(75)90122-X.
 21. Kugimiya K., Steinfink H. The influence of crystal radii and electronegativities on the crystallization of AB_2X_4 stoichiometries. *Inorganic Chemistry*, 1968, vol. 7, no. 9, pp. 1762 – 1770. DOI: 10.1021/ic50067a015.
 22. Iglesias J.E., Steinfink H. Crystal chemistry of AB_2X_4 (X = S, Se, Te) compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 1973, vol. 6, no. 1, pp. 119 – 125. DOI: 10.1016/0022-4596(73)90211-9.
 23. Hill R.J., Craig J.R., Gibbs G.V. Systematic of the spinel structure type. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1979, vol. 4, no. 4, pp. 317 – 339. DOI: 10.1007/BF00307535.
 24. Burdett J.K., Price G.D., Price S.L. Role of the crystal-field theory in determining the structures of spinels. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, vol. 104, no. 1, pp. 92 – 95. DOI: 10.1021/ja00365a019.
 25. Meloni F., Shaikat A. Classification of the AB_2C_4 spinels: A pseudopotential orbital radii approach. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 1984, vol. 10, pp. 37 – 43. DOI: 10.1016/0146-3535(84)90016-9.
 26. Haeuseler H. Structure field maps for sulfides of composition AB_2X_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 1990, vol. 86, no. 2, pp. 275 – 278. DOI: 10.1016/0022-4596(90)90143-L.

27. Haueseler H., Stork H.J. Phase relationships in the systems $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4\text{-M}\text{Sc}_2\text{S}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$). *Journal of Alloys and Compounds*, 1992, vol. 186, no. 1, pp. 147 – 151. DOI: 10.1016/0925-8388(92)90628-M.
28. Haueseler H., Srivastava S.K. Phase equilibria and layered phases in the systems $\text{A}_2\text{X}_3\text{-M}_2\text{X}_3\text{-M}'\text{X}$ ($\text{A} = \text{Ga}, \text{In}$; $\text{M} =$ trivalent metal; $\text{M}' =$ divalent metal; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$). *Zeitschrift für Kristallographie — Crystalline Materials*, 2000, vol. 215, no. 4, pp. 141 – 153. DOI: 10.1524/zkri.2000.215.4.205.
29. Brik M.G., Suchocki A., Kaminska A. Lattice parameters and stability of the spinel compounds in relation to the ionic radii and electronegativities of constituting chemical elements. *Inorganic Chemistry*, 2014, vol. 53, no. 10, pp. 5088 – 5099. DOI: 10.1021/ic500200a.
30. Beznosikov B.V. Prognosis of crystals with phase transitions in the $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ family. *Ferroelectrics*, 1993, v. 144, no. 1, pp. 179 – 183/ DOI: 10.1080/00150199308008641.
31. Beznosikov B.V., Aleksandrov K.S. *Kristalloghimiya i prognoz novykh soedineniy tipov YbFe_2O_4 i $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$* . [Crystal chemistry and prediction of new compounds with YbFe_2O_4 and $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ types]: *Perspektivnye materialy – Advanced Materials* (in Russ.), 2007, no. 1, pp. 46 – 49.
32. Zhang X., Stevanovic V., d’Avezac M., Lany S., Zunger A. Prediction of A_2BX_4 metal-chalcogenide compounds via first-principles thermodynamics. *Physical Review*, 2012, vol. B86, no. 1, pp.014109/1-14. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.014109.
33. Kiselyova N.N., Savitskii E.M. Prognozirovaniye khal’kogenidnykh shpineley obshchey formuly AB_2X_4 s primeneniym metoda obucheniya EVM. [Prediction of chalcogenide spinels of the general formula AB_2X_4 using the machine learning method]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii — Russian Journal of Inorganic Chemistry* (in Russ.), 1979, vol. 24, no. 6, pp. 1427 – 1429.
34. Savitskii E.M., Gribulya V.B., Kiselyova N.N., Ristic M., Nikolich Z., Stoiilkovich Z., Zhivkovich M., Arsent’eva I.P. *Prognozirovaniye v materialovedenii s primeneniem EVM* [Prediction in materials science using computer]. Moscow, Nauka Publ., 1990, 86 p. ISBN 5-02-006045-3.
35. Gladun V.P. *Protsessy formirovaniya novykh znaniy* [The processes of the formation of new knowledge]. Sofia, SD “Pedagog-6”, 1995, 192 p. ISBN 954-8249-06-5.
36. Talanov V.M., Frolova L.A. Issledovaniye vozmozhnosti obrazovaniya khal’kogenidnykh shpineley metodom potentsial’nykh funktsiy. [Use of potential function methods for the studies of possible formation of chalcogenide spinels]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeny. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya — Chemistry and Chemical Technology* (in Russ.), 1981, v. 24, no. 3, pp. 274 – 276.
37. Kiselyova N.N., Stolyarenko A.V., Ryzanov V.V., Sen’ko 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, vol. 21, no. 1, pp. 88 – 94. DOI: 10.1134/S1054661811010081.
38. Senko O.V. An optimal ensemble of predictors in convex correcting procedures. *Pattern Recognition and Image Analysis*, 2009, vol. 19, no. 3, pp. 465 – 468. DOI: 10.1134/S1054661809030110.
39. Zhuravlev Yu.I., Ryzanov V.V., Sen’ko O.V. *RASPOZNAVANIYE. Matematicheskiye metody. Programmnaya sistema. Prakticheskiye primeneniya* [Recognition. Mathematical methods. Program system. Practical applications]. Moscow, FAZIS Publ., 2006, 176 p. ISBN 5-7036-0108-8.
40. Bochkaryov P.V., Guseva A.I. The use of clustering algorithms ensemble with variable distance metrics in solving problems of Web mining. *Proceedings - 2017 5th International Conference on Future Internet of Things and Cloud Workshops, W-FiCloud 2017, 21 – 23 August 2017, Prague, Czech Republic*, 2017, pp. 41 – 46. ISBN 978-1-5386-2075-5.
41. Majid A., Khan A., Javed G., Mirza A.M. Lattice constant prediction of cubic and monoclinic perovskites using neural networks and support vector regression. *Computational Materials Science*, 2010, vol. 50, no. 2, pp. 363 - 372. DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.08.028.
42. Kockan U., Evis Z. Prediction of hexagonal lattice parameters of various apatites by artificial neural network. *Journal of Applied Crystallography*, 2010, vol. 43, no. 4, pp. 769 – 779. DOI: 10.1107/S0021889810018133.
43. Oliynyk A.O., Adutwum L.A., Rudyk B.W., Pisavadia H., Lotfi S., Hlukhyy V., Harynyk J.J., Mar A., Brgoch J. Disentangling structural confusion through machine learning: Structure prediction and polymorphism of equiatomic ternary phases ABC. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, vol. 139, no. 49, pp. 17870 – 17881. DOI: 10.1021/jacs.7b08460.
44. Pedregosa F., Varoquaux G., Gramfort A., Michel V., Thirion B., Grisel O., Blondel M., Prettenhofer P., Weiss R., Dubourg V., Vanderplas J., Passos A., Cournapeau D., Brucher M., Perrot M., Duchesnay E. Scikit-learn: Machine learning in python. *Journal of Machine Learning Research*, 2011, vol. 12 (Oct.), pp. 2825 – 2830.
45. Senko O.V., Dokukin A.A., Kiselyova N.N., Khomutov N.Yu. Two-stage method for constructing linear regressions using optimal convex combinations. *Doklady Mathematics*, 2018, vol. 97, no. 2, pp. 113 – 114. DOI: 10.1134/S1064562418020035.
46. Hoerl A.E., Kennard R.W. Ridge-regression: biased estimation for nonorthogonal problems. *Technometrics*, 1970, vol. 12, no. 1, pp. 55 – 67.
47. MacKay D.J.C. Bayesian interpolation. *Neural Computation*, 1992, vol. 4, no. 3, pp. 415 – 447. DOI: 10.1162/neco.1992.4.3.415.
48. Breiman L. Random forests. *Machine Learning*, 2001, vol. 45, no. 1, pp. 5-32. DOI: 10.1023/A:1010933404324.

49. Zou H, Hastie T. Regularization and variable selection via the elastic net. Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Statistical Methodology), 2005, vol. 67, no. 2, pp. 301 – 320. DOI: 10.1111/j.1467-9868.2005.00503.x.

*Статья поступила в редакцию — 9.01.2020 г.
после доработки — 10.03.2020 г.
принята к публикации — 11.03.2020 г.*

Киселева Надежда Николаевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), доктор химических наук, главный научный сотрудник, специалист по применению информационных технологий в химии и материаловедении. E-mail: kis@imet.ac.ru.

Дударев Виктор Анатольевич — НИУ Высшая школа экономики (101000, Москва, ул. Мясницкая, 20), кандидат технических наук, доцент; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), ведущий научный сотрудник, специалист по информационным технологиям. E-mail: vic@imet.ac.ru.

Рязанов Владимир Васильевич — Федеральное государственное учреждение Федеральный исследовательский центр “Информатика и управление” Российской академии наук (119333, Москва, ул. Вавилова, 40), доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, специалист по методам обучения ЭВМ. E-mail: rvccas@mail.ru.

Сенько Олег Валентинович — Федеральное государственное учреждение Федеральный исследовательский центр “Информатика и управление” Российской академии наук (119333, Москва, ул. Вавилова, 40), доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, специалист по методам обучения ЭВМ. E-mail: senkoov@mail.ru.

Докукин Александр Александрович — Федеральное государственное учреждение Федеральный исследовательский центр “Информатика и управление” Российской академии наук 119333, Москва, ул. Вавилова, 40), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук (119334, Москва, Ленинский проспект, 49), ведущий научный сотрудник, специалист по методам обучения ЭВМ. E-mail: dalex@ccas.ru.

Predictions of chalcospinel with composition $ABCX_4$ (X – S or Se)

N. N. Kiselyova, V. A. Dudarev, V. V. Ryazanov, O. V. Sen'ko, A. A. Dokukin

New chalcospinel of the most common compositions were predicted: $A^I B^{III} C^V X_4$ (X — S or Se) and $A^I B^{III} C^{II} S_4$ (A, B, and C are various chemical elements). They are promising for the search for new materials for magneto-optical memory elements, sensors and anodes in sodium-ion batteries. The parameter "a" values of their crystal lattice are estimated. When predicting only the values of chemical elements properties were used. The calculations were carried out using machine learning programs that are part of the information-analytical system developed by the authors (various ensembles of algorithms of: the binary decision trees, the linear machine, the search for logical regularities of classes, the support vector machine, Fisher linear discriminant, the k-nearest neighbors, the learning a multilayer perceptron and a neural network), — for predicting chalcospinel not yet obtained, as well as an extensive family of regression methods, presented in the scikit-learn package for the Python language, and multilevel machine learning methods that were proposed by the authors — for estimation of the new chalcospinel lattice parameter value). The prediction accuracy of new chalcospinel according to the results of the cross-validation is not lower than 80%, and the prediction accuracy of the parameter of their crystal lattice (according to the results of calculating the mean absolute error (when cross-validation in the leave-one-out mode)) is ± 0.1 Å. The effectiveness of using multilevel machine learning methods to predict the physical properties of substances was shown.

Keywords: chalcospinel, crystal lattice parameter, prediction, machine learning.

Kiselyova Nadezhda — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences of Russian Academy of Sciences (119334 Moscow, Russia, Leninskii Prospect, 49), Dr Sci (Chem), chief researcher; specialist in the application of information technologies (IT) to chemistry and materials science. E-mail: kis@imet.ac.ru.

Dudarev Victor — Higher School of Economics (National Research University), (101000 Moscow, Russia, 20 Myasnitskaya Ulitsa), PhD (Eng), associate professor; Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences of Russian Academy of Sciences (119334 Moscow, Russia, Leninskii Prospect, 49), leading researcher, IT specialist. E-mail: vic@imet.ac.ru.

Ryazanov Vladimir — Federal Research Center Computer Science and Control of the Russian Academy of Sciences (119333 Moscow, Russia, ul. Vavilova, 40), Dr Sci (Phys-Math), professor; chief researcher; machine learning specialist. E-mail: rvccas@mail.ru.

Sen'ko Oleg — Federal Research Center Computer Science and Control of the Russian Academy of Sciences (119333 Moscow, Russia, ul. Vavilova, 40), Dr Sci (Phys-Math), professor; leading researcher; machine learning specialist. E-mail: senkoov@mail.ru.

Dokukin Aleksandr — Federal Research Center Computer Science and Control of the Russian Academy of Sciences (119333 Moscow, Russia, ul. Vavilova, 40), PhD (Phys-Math), senior researcher; Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences of Russian Academy of Sciences (119334 Moscow, Russia, Leninskii Prospect, 49), leading researcher; machine learning specialist. E-mail: alex_dok@mail.ru.