

# 基于机器学习的钙钛矿锰氧化物材料设计

卢凯亮<sup>1</sup>, 畅东平<sup>1</sup>, 纪晓波<sup>2</sup>, 陆文聪<sup>1,2</sup>

(1. 上海大学 材料基因组工程研究院, 上海 200444)

(2. 上海大学理学院, 上海 200444)

**摘要:** ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物因成本低廉和稳定性好, 已成为反铁磁体中最热门的存储器材料。提高 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物的奈尔温度(Néel temperature,  $T_N$ ), 使之在室温下呈现反铁磁性, 具有重要的意义。利用超多面体方法对特征变量的重要性进行排序, 进而结合机器学习算法来筛选特征变量, 并构建了极端梯度回归(XGBoost)机器学习模型, 搭建了 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物的  $T_N$  在线预报平台。利用高通量筛选找到了  $T_N$  预测值高于室温的候选材料( $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{Sm}_{0.2}\text{MnO}_3$ , 308.5 K), 其  $T_N$  比已知最高的样本还高 6.37%。该研究方法有助于实验工作者选择最有希望的材料来做实验, 可以加快新材料的研发和性能突破。

**关键词:** ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物; 奈尔温度; 机器学习; 高通量筛选; 在线预报

**中图分类号:** TP181; O482.52<sup>+</sup>5; TQ137.1<sup>+</sup>2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)08-0625-06

**引用格式:** 卢凯亮, 畅东平, 纪晓波, 等. 基于机器学习的钙钛矿锰氧化物材料设计[J]. 中国材料进展, 2023, 42(8): 625-630.

LU K L, CHANG D P, JI X B, *et al.* Materials Design of Perovskite Manganates Based on Machine Learning[J]. Materials China, 2023, 42(8): 625-630.

## Materials Design of Perovskite Manganates Based on Machine Learning

LU Kailiang<sup>1</sup>, CHANG Dongping<sup>1</sup>, JI Xiaobo<sup>2</sup>, LU Wencong<sup>1,2</sup>

(1. Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(2. Department of Chemistry, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** ABO<sub>3</sub> perovskite manganates has become the most popular memory material in anti-ferromagnets due to its low cost and good stability. It is of great significance to improve the Néel temperature ( $T_N$ ) of ABO<sub>3</sub> perovskite manganates to make it antiferromagnetic at room temperature. In this work, hyper-polyhedron method is used to rank the importance of characteristic variables, and the machine learning algorithm is integrated to screen features. The online prediction platform was built for  $T_N$  of ABO<sub>3</sub> perovskite manganates. The XGBoost machine learning model was established to screen out the potential material( $\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.1}\text{Sm}_{0.2}\text{MnO}_3$ , 308.5 K) with the predicted  $T_N$  higher than room temperature based on high-throughput screening. The  $T_N$  of the potential material is 6.37% higher than the highest one known. This research method is helpful for experimental workers to select the most promising materials, which can be used to speed up the research and development of new materials with targeted performances.

**Key words:** ABO<sub>3</sub> perovskite manganates; Néel temperature; machine learning; high-throughput screening; online prediction

## 1 前言

ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物(perovskite manganites)是一种含锰的钙钛矿材料, 它的通式为  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , 其中 A 位和 R 位分别为稀土金属(如 La, Nd, Sm 等)和碱土金属(如 Ca, Sr, Ba 等)掺杂。ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物的结构如图 1 所示, 其中 A 位原子与 12 个氧配位, 形成最密立方堆积, 主要起稳定钙钛矿结构的作用; B 位原子与 6

收稿日期: 2021-07-30 修回日期: 2022-08-04

基金项目: 云南省重大科技专项(202002AB080001-1); 之江实验室科研攻关项目(2021PE0AC02)

第一作者: 卢凯亮, 男, 1991 年生, 博士

通讯作者: 陆文聪, 男, 1964 年生, 教授, 博士生导师,

Email: wclu@shu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202107065

个氧配位, 占据立方密堆积中的八面体中心<sup>[1-3]</sup>。稀土掺杂的多样性导致锰离子价态发生相应的变化, 这对  $ABO_3$  钙钛矿锰氧化物的磁性能产生重要影响。Wollan 等合成了一系列稀土掺杂的  $ABO_3$  钙钛矿锰氧化物, 研究发现它们呈现反铁磁性<sup>[4]</sup>。

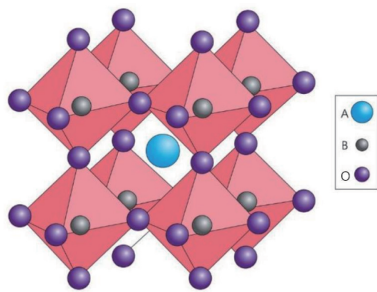


图 1  $ABO_3$  钙钛矿锰氧化物的结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of  $ABO_3$  perovskite manganites

当前, 传统铁磁体已广泛应用于包括磁随机存储器 (magnetic random access memory, MRAM) 在内的各种现代存储技术中。与传统铁磁体特性不同的是, 反铁磁体中相邻原子上的电子自旋彼此相反, 从而有效地相互抵消自旋磁矩, 因此不表现为宏观的磁矩。反铁磁体作为存储器材料, 具有以下优势: ① 高度稳定性: 反铁磁体不表现出宏观磁矩, 因而对外界扰动不敏感; ② 适用于高密度信息存储: 反铁磁中自旋反向平行, 没有杂散场, 因而信息存储单元可以非常小; ③ 快速信息处理: 反铁磁体中的自旋动力学响应在太赫兹数量级, 远高于铁磁体中的响应频率 (GHz 范畴)。因此, 反铁磁体有望取代传统铁磁体, 成为更理想的存储器材料<sup>[5-7]</sup>。

反铁磁材料一个最重要的性质就是它的奈尔温度 (Néel temperature,  $T_N$ ),  $T_N$  是指反铁磁材料从反铁磁性转变为顺磁性的临界温度。 $ABO_3$  钙钛矿锰氧化物在其  $T_N$  以下才呈现反铁磁性。从文献中得知<sup>[8]</sup>, 目前  $ABO_3$  钙钛矿锰氧化物中  $T_N$  最高的材料为  $Sr_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$  ( $T_N = 290$  K), 它在室温下 (298 K) 并不呈现反铁磁性。因此, 研发  $T_N$  高于室温的  $ABO_3$  钙钛矿锰氧化物用于存储器材料具有重要意义。

自从“材料基因组计划”提出以来, 机器学习 (machine learning, ML) 在材料设计中的应用工作层出不穷<sup>[9]</sup>。例如, Gaultois 等利用机器学习结合第一性原理计算, 开发了热电材料性质预测平台, 可预测的性质包括塞贝克系数、电阻率、导热系数及带隙等, 用以快速筛选潜在的新型热电材料<sup>[10]</sup>。西安交通大学薛德顿等提出自适应设计 (adaptive design) 策略, 设计了更低热滞效应 (thermal hysteresis) 的镍钛记忆合金。自适应设计策略在

实验反馈和模型更新的迭代过程中最大化材料性能的“预期改进”, 加速了材料设计和性能优化的进程<sup>[11]</sup>。东南大学王金兰课题组开发了一种基于机器学习和密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的目标驱动方法, 通过机器学习模型预测了 5158 个无铅的有机-无机杂化钙钛矿 (hybrid organic-inorganic perovskites, HOIP) 的带隙, 同时考虑其热稳定性和环保性, 成功筛选出 3 种结构稳定、带隙合适的无铅有机-无机杂化钙钛矿光伏材料<sup>[12]</sup>。王向东等通过机器学习结合模式识别逆投影方法, 设计出电阻率更低的三元合金材料, 该研究方法作为材料逆向设计的参考方法, 有助于从有限的实验数据中挖掘统计规律, 用以加快新材料设计<sup>[13]</sup>。

在本工作中, 为探索常温下应用的反铁磁材料, 建立了基于数据驱动的机器学习模型来搜索  $T_N$  更大的  $ABO_3$  钙钛矿锰氧化物。图 2 为本工作从数据采集到模型解释的材料机器学习流程。首先, 从 Web of Science 上的文献中收集  $ABO_3$  钙钛矿锰氧化物的  $T_N$ , 其特征描述符从 Villars 等的文章<sup>[14]</sup>中获取。然后, 利用超多面体方法对该材料的特征变量重要性进行排序, 并结合机器学习算法筛选出最佳的特征子集。接着, 建立预测  $ABO_3$  钙钛矿锰氧化物  $T_N$  的极端梯度回归 (XGBoost) 模型。最后, 将机器学习模型和高通量筛选相结合, 找到  $T_N$  预测值更高的  $ABO_3$  钙钛矿锰氧化物新材料, 并利用材料模式识别方法定性分析机器学习模型的结果。

## 2 实验

### 2.1 数据采集

$ABO_3$  钙钛矿锰氧化物的  $T_N$  数据来源于已发表的文献, 在 Web of Science 上, 以 perovskite 和 Néel temperature 或者  $T_N$  为关键词, 总共收集到 68 篇文献, 从这些文献里面收集到 178 个样本, 去除重复样本, 剩余样本为 159 个, 这些样本都来自于实验数据。这些样本的  $T_N$  分布范围为 38~290 K, 将 159 个样本随机分为 111 个样本 (70%) 的训练集和 48 个样本 (30%) 的测试集。

针对研究对象为  $ABO_3$  钙钛矿锰氧化物, 分子式为  $R_xA_{1-x}MnO_3$ , 其中 B 位原子固定为 Mn, 候选的特征变量为 A 位掺杂原子的 60 个原子参数加权平均值。所用 60 个原子参数来自 Villars 等的文献<sup>[14]</sup>, 见支撑材料中的表 S1。本工作的所有样本的分子式和  $T_N$  见支撑材料中的表 S2。

### 2.2 超多面体方法

本工作所用超多面体方法 (hyper-polyhedron method) 是作者原创的多维空间模式识别方法, 它的原理是在多维空间中直接进行主成分变换和聚类分析, 进而自动生成一个超多面体, 该超多面体将优类样本点完全包容在

其中, 而将其他样本点尽可能排除在超多面体之外, 由超多面体方法生成的超多面体在三维以上的抽象空间内用一系列不等式方程表示。本工作特征变量的重要性排序的原理是依据特征变量对超多面体模型的模式识别正确率的贡献, 即一个特征变量对超多面体模型的模式识别正确率的贡献越大, 则其重要性越大, 具体计算原理可参见文献[15]。

## 2.3 机器学习方法

本工作所用机器学习方法包括 XGBoost<sup>[16]</sup>、相关向量机(relevance vector machine, RVM)<sup>[17]</sup>、随机森林回归(random forest regression, RFR)<sup>[18]</sup>、最佳投影回归(optimal projection regression, OPR)<sup>[19]</sup>方法。通过评价上述4种机器学习方法对排序后特征变量子集的交叉验证结果, 可以筛选出上述4种机器学习模型的最佳特征变量子集。

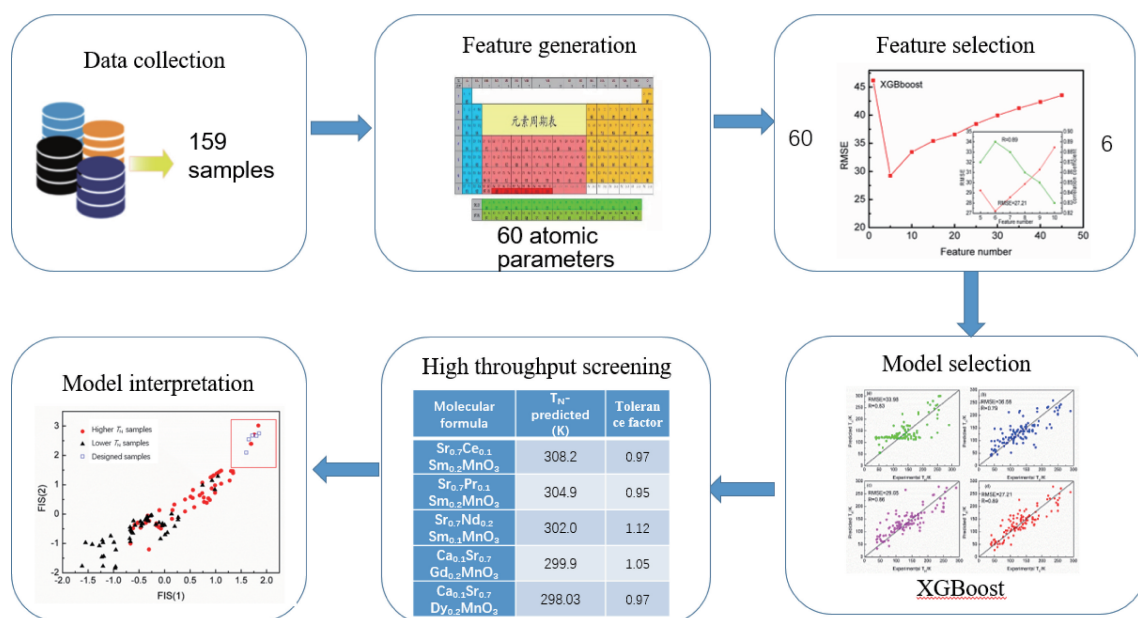


图2 从数据采集到模型解释的材料机器学习(ML)流程

Fig. 2 Material machine learning (ML) process from data collection to model interpretation

## 2.4 计算软件

本工作所用的数据挖掘软件为本实验室开发的材料数据挖掘在线计算平台(online computation platform for materials data mining, OCPMDM)<sup>[20]</sup>和数据挖掘离线软件包(ExpMiner)。OCPMDM 访问地址: <http://materials-data-mining.com/ocpmdm>。ExpMiner 的试用版可以在上海大学材料数据挖掘实验室网站上下载: <http://materials-data-mining.com/home>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 特征筛选

首先采用皮尔逊(Pearson)相关系数来筛选候选的60个特征变量中高相关性的特征变量对, 当2个特征变量之间的Pearson相关系数大于0.9时, 删除其中一个与目标变量相关性较小的特征变量, 最后筛选出来的特征变量数为45个。然后利用超多面体法对特征变量进行重要性排序, 并结合4种机器学习算法筛选出最佳的特征子集。

为了评估特征筛选的结果, 使用机器学习模型留一

法交叉验证(leave one out cross-validation, LOOCV)的均方根误差(root mean squared error, RMSE)作为评估指标。图3为XGBoost算法结合特征变量重要性排序进行变量筛选的结果。从图中3可以看出, XGBoost模型的RMSE随着变量数的增加先减小后增大, RMSE的最小

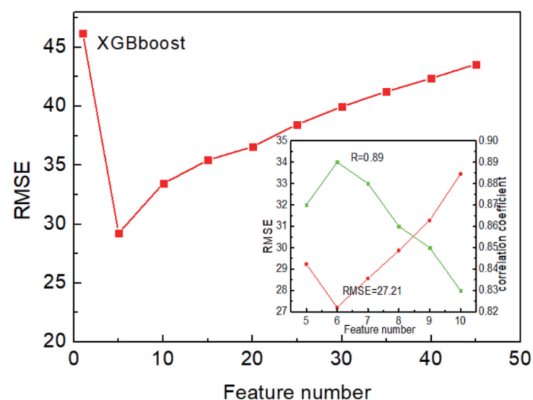


图3 极端梯度回归(XGBoost)算法结合特征变量重要性排序进行变量筛选的结果

Fig. 3 The results of feature selection via XGBoost algorithm combined with feature importance ranking

值应该出现在拐点附近, 然后计算 5~10 个特征变量所对应模型的 RMSE 值。结果表明, 当特征变量的个数为 6 时, 模型的 RMSE 取得最小值 27.21, 对应的特征变量分别为: 价电子云密度(反映了电子在离原子核一定距离的地方出现的概率), 中心原子距离( $\text{\AA}$ ), 原子环境个数, 质量衰减系数(Fe-Kalpha,  $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), 刚性模量(GPa), 离子半径(Yagoda,  $\text{\AA}$ )。类似地, RVM、RFR、OPR 方法分别结合特征变量重要性排序进行变量筛选的结果可参见支撑材料中的图 S1, S2 和 S3。

3.2 模型选择

利用训练集 LOOCV 的结果对机器学习模型进行评估, 以选择最优的回归模型。本文采用 RVM、RFR、OPR 和 XGBoost 等机器学习算法分别构建了 4 个  $\text{ABO}_3$  钙钛矿锰氧化物  $T_N$  的预测模型。图 4 为不同机器学习算法下钙钛矿锰氧化物  $T_N$  的实验值和预测值。表 1 列出了 RVM、RFR、OPR 和 XGBoost 模型 LOOCV 的 RMSE、平均相对误差(mean relative error, MRE)、相关系数(correlation coefficient,  $R$ )结果显示, XGBoost 模型的 RMSE 和 MRE 最小而  $R$  最大, 优于其它 3 个模型。

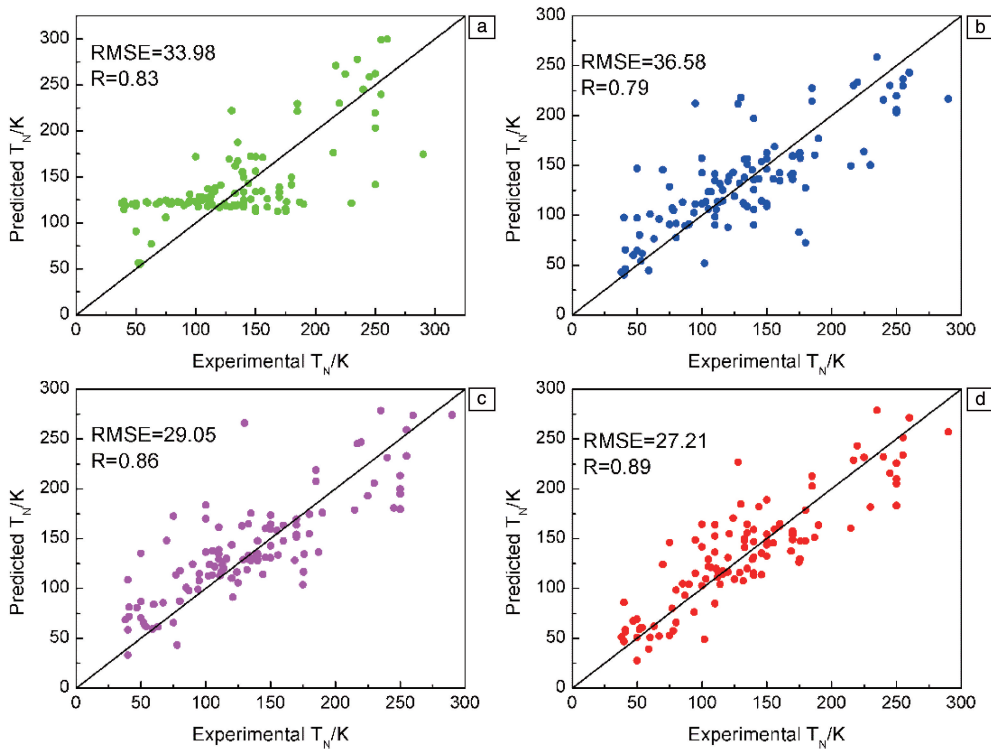


图 4 采用不同机器学习算法的  $\text{ABO}_3$  钙钛矿锰氧化物  $T_N$  的实验值和预测值: (a) 相关向量机(RVM), (b) 随机森林回归(RFR), (c) 最佳投影回归(OPR), (d) XGBoost

Fig. 4 Experimental and predicted  $T_N$  of  $\text{ABO}_3$  perovskite manganates using different ML algorithms: (a) relevance vector machine (RVM), (b) random forest regression (RFR), (c) optimal projection regression (OPR), (d) XGBoost

表 1 不同机器学习算法下的均方根误差 (RMSE)、平均相对误差 (MRE) 和相关系数 ( $R$ )

Table 1 Root mean squared error (RMSE), mean relative error (MRE) and correlation coefficient ( $R$ ) via different ML algorithms

Algorithms	RVM	RFR	OPR	XGBoost
RMSE	33.98	36.58	29.05	27.21
MRE	19.01	21.61	18.93	17.86
$R$	0.83	0.79	0.86	0.89

3.3 超参数优化

机器学习模型的超参数不是通过训练得到的参数, 而是需要在建模前设置的参数, 以控制学习过程。一般来说, 一组最优的超参数有助于提高机器学习模型的预测能力和防止过拟合<sup>[21]</sup>。为此, 本工作对所用 XGBoost 模型中的超参数进行了搜索优化。常用的超参数优化算法有网格搜索、随机搜索、遗传算法优化和贝叶斯优化<sup>[22]</sup>。贝叶斯优化采用高斯过程, 在考虑先验参数信息的基础上不断迭代更新先验值。因此, 它有着更少的迭代次数和更快的计算速度。本工作采用贝叶斯优化后的 XGBoost 模型最佳超参数值如表 2 所示。



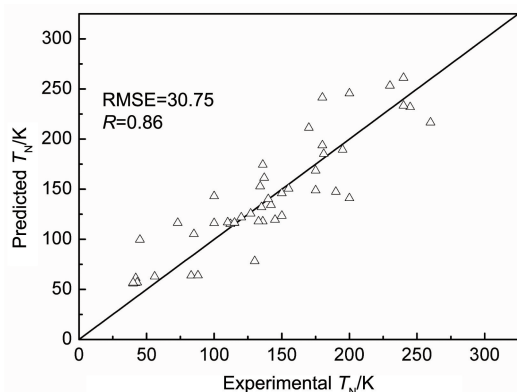
表 2 贝叶斯优化后的 XGBoost 模型最佳超参数值

Table 2 The best hyperparameters of XGBoost model after Bayesian optimization

Hyperparameter of XGBoost	Section	Step size	Optimum hyperparameter
The number of decision trees	[40,100]	10	50
The maximum depth of the decision tree	[3,8]	1	4
Minimum sample number of leaf nodes	[2,10]	1	4
Minimum sample number of child nodes	[2,20]	1	8
Learning rate	[0.05,0.4]	0.05	0.25

### 3.4 模型验证

用独立测试集的预报结果来评价超参数优化后的 XGBoost 模型的泛化能力。图 5 是 XGBoost 模型对独立测试集的  $T_N$  预测值与  $T_N$  实验值的对比图。计算表明, 独立测试集的 RMSE、MRE、 $R$  分别为 30.75, 19.58%, 0.86。由此可见, 独立测试集和训练集的结果较接近, 模型没有过拟合, 具有较好的推广能力。

图 5 XGBoost 模型对独立测试集的  $T_N$  预测值与  $T_N$  实验值对比Fig. 5 Predicted  $T_N$  versus experimental  $T_N$  of independent testing set via XGBoost

### 3.5 模型应用

#### 3.5.1 虚拟筛选

将上述的 XGBoost 模型集成在本实验室开发的材料数据挖掘在线计算平台 OCPMDM 上<sup>[20]</sup>, 可以从大量候选 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物中筛选出  $T_N$  预测值更高的材料。根据钙钛矿锰氧化物分子式  $R_{1-x}A_xMnO_3$ , A 位原子中可选元素有: Na, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Bi, Sn。因此, 采用上述原子, 考虑元素的二元和三元掺

杂, 掺杂比例为 0.1~1.0, 步长为 0.1, 共有 53 000 个候选 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物。

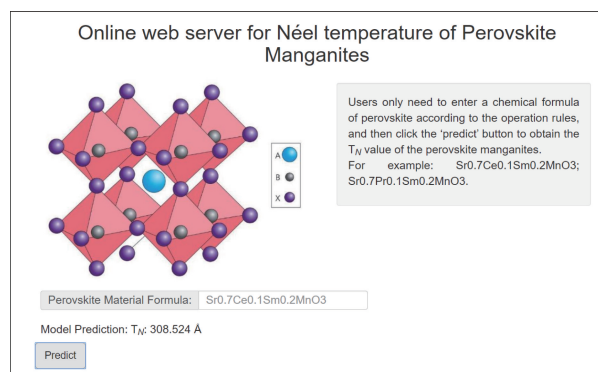
表 3 列出了 5 种  $T_N$  预测值较大的虚拟 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物, 其中 Sr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.1</sub>Sm<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 的  $T_N$  预测值为 308.5 K, 比目前文献报道的最大  $T_N$  的 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物(Sr<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>, 290 K)还高了 6.37%。作者还计算了虚拟 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物的容忍因子, 结果表明它们的容忍因子介于 0.95~1.12, 可以形成钙钛矿结构。

表 3  $T_N > 290$  K 的虚拟 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物的  $T_N$  预报值Table 3  $T_N$  prediction values for virtual ABO<sub>3</sub> perovskite manganites with  $T_N$  exceeding 290 K

Molecular formula	$T_N$ -Predicted/K	Tolerance factor
Sr <sub>0.7</sub> Ce <sub>0.1</sub> Sm <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	308.5	0.97
Sr <sub>0.7</sub> Pr <sub>0.1</sub> Sm <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	304.9	0.95
Sr <sub>0.7</sub> Nd <sub>0.2</sub> Sm <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	302.0	1.12
Ca <sub>0.1</sub> Sr <sub>0.7</sub> Gd <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	299.9	1.05
Ca <sub>0.1</sub> Sr <sub>0.7</sub> Dy <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	298.03	0.97

#### 3.5.2 在线预报

基于 XGBoost 模型的在线预报平台可以帮助实验研究者设计合适  $T_N$  的 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物。图 6 是 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物的奈尔温度在线预报平台。用户只需输入 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物的分子式, 点击“predict”按钮, 即可获得该 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物的  $T_N$  预测值。在线预报平台的网址: [http://materials-data-mining.com/online\\_model/Perovskite\\_N% C3%A9el\\_temperature](http://materials-data-mining.com/online_model/Perovskite_N% C3%A9el_temperature)。

图 6 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物的  $T_N$  在线预报平台Fig. 6 The online prediction platform for the  $T_N$  of ABO<sub>3</sub> perovskite manganites

### 3.6 模型解释

在本工作中, 利用 Fisher 模式识别法对上述 XGBoost 模型进行了解释<sup>[23]</sup>。图 7 显示了 Fisher 法对不同类型样品的材料模式识别投影图。将全部的 159 个样本中  $T_N$  大

于 130 K 的样品标记为圆形(红色), 其余样品标记为三角形(黑色), 同时将 5 个虚拟样本标记为正方形(蓝色)。从图中可以看出, 建模所用的 2 类样本的投影点有一定的区分度(方框内为  $T_N$  较大的样本分布区), 从左下角一直到右上角, 样本的  $T_N$  有慢慢增大的趋势, 并且设计的 5 个虚拟样本刚好投影在右上角, 说明虚拟样本的  $T_N$  预报值是较大的, 与 XGBoost 模型的预报结果相吻合。

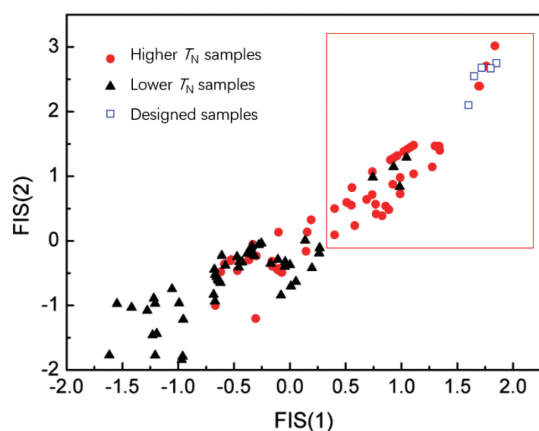


图 7 Fisher 法对不同类型样本的模式识别投影图

Fig. 7 Pattern recognition projection diagram of Fisher method for different types of samples

## 4 结 论

本工作以设计奈尔温度 ( $T_N$ ) 高于室温 (298 K) 的反铁磁材料 ( $ABO_3$  钙钛矿锰氧化物) 为目标, 利用文献数据构建该材料  $T_N$  与其特征变量关系的机器学习模型, 用于该材料的高通量筛选, 找到了  $T_N$  预测值高达 308.5 K 的  $Sr_{0.7}Ce_{0.1}Sm_{0.2}MnO_3$ , 有望作为室温下应用的反铁磁存储器材料。与目前已知  $T_N$  最大的  $ABO_3$  钙钛矿锰氧化物材料 ( $Sr_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$ , 290 K) 相比, 机器学习模型筛选出的新材料的  $T_N$  增大了 6.37%。本工作的研究方法可用于指导新材料的理论设计, 有助于实验数据的统计规律挖掘, 用以加快新材料设计。



支撑材料: <http://www.mat-china.com/oa/darticle.aspx?type=view&id=202107065>

## 参考文献 References

- [1] XIA W R, PEI Z P, LENG K H, *et al.* Nanoscale Research Letters [J], 2020, 15(1): 1–55.
- [2] YAMADA S, ABE N, SAGAYAMA H, *et al.* Physical Review Letters [J], 2019, 123(12): 1–6.

- [3] FAN J, XIE Y, YANG Y E, *et al.* Ceramics International [J], 2019, 45(7): 9179–9184.
- [4] WOLLAN E O, KOEHLER W C. Physical Review [J], 1955, 100(2): 545–563.
- [5] MORALES R, KOVYLINA M, SCHULLER I K, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2014, 104(3): 101–105.
- [6] BODNAR S Y, ŠMEJKAL L, TUREK I, *et al.* Nature Communications [J], 2018, 9(1): 1–7.
- [7] ZELEZNY J, WADLEY P, OLEJNIK K, *et al.* Nature Physics [J], 2018, 14(3): 220–228.
- [8] WU H, ZHU K, XU G, *et al.* Physica B-Condensed Matter [J], 2012, 407(3): 770–773.
- [9] 赵凤媛, 叶益聪, 张周然, 等. 稀有金属材料与工程 [J], 2023, 52(4): 1192–1200.
- ZHAO F Y, YE Y C, ZHANG Z R, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering [J], 2023, 52(4): 1192–1200.
- [10] GAULTOIS M W, OLIYNYK A O, MAR A, *et al.* APL Materials [J], 2016, 4(5): 11–17.
- [11] XUE D Z, BALACHANDRAN P V, HOGDEN J, *et al.* Nature Communications [J], 2016, 7(5): 1–9.
- [12] LU S H, ZHOU Q H, OUYANG Y X, *et al.* Nature Communications [J], 2018, 9(3): 1–8.
- [13] 王向东, 徐鹏程, 卢天, 等. 中国材料进展 [J], 2021, 40(4): 251–256.
- WANG X D, XU P C, LU T, *et al.* Materials China [J], 2021, 40(4): 251–256.
- [14] VILLARS P, BRANDENBURG K, BERNDT M, *et al.* Engineering Applications of Artificial Intelligence [J], 2000, 13(5): 497–505.
- [15] BAO X H, LU W C, LIU L, *et al.* Acta Pharmacologica Sinica [J], 2003(5): 90–94+98.
- [16] CHEN T, HE T, BENESTY M. XGBoost: Extreme Gradient Boosting [J], 2016(11): 57–62.
- [17] TIPPING M E. Journal of Machine Learning Research [J], 2001, 1(3): 211–244.
- [18] OSTMANN A, ARBIZU P M. Marine Biodiversity [J], 2018, 48(2): 719–735.
- [19] 徐潇, 卢凯亮, 蒋若宁, 等. 上海大学学报 (自然科学版) [J], 2019, 25(1): 95–100.
- XU X, LU K L, JIANG R N, *et al.* Journal of Shanghai University (Natural Science) [J], 2019, 25(1): 95–100.
- [20] ZHANG Q, CHANG D P, ZHAI X Y, *et al.* Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems [J], 2018, 177(3): 26–34.
- [21] DONG H, HE D, WANG F. Powder Technology [J], 2020, 375: 174–181.
- [22] SEKO A, TOGO A, HAYASHI H, *et al.* Physical Review Letters [J], 2015, 115(20): 205901.
- [23] MULLER K R, MIKA S, RATSCH G, *et al.* IEEE Transactions on Neural Networks [J], 2001, 12(2): 181–201.

(编辑 张雨明)

# 【支撑材料】

## 基于机器学习的钙钛矿锰氧化物材料设计

卢凯亮<sup>1</sup>, 畅东平<sup>1</sup>, 纪晓波<sup>2</sup>, 陆文聪<sup>1,2,\*</sup>

1. 上海大学, 材料基因组工程研究院, 上海 200444

2. 上海大学, 理学院化学系, 上海 200444

图注:

表 S1. 本工作要用到的 60 个原子参数

表 S2 本工作所有样本的分子式和  $T_N$

图 S1 RVM 算法结合特征变量重要性排序进行变量筛选的结果

图 S2 RFR 算法结合特征变量重要性排序进行变量筛选的结果

图 S3 OPR 算法结合特征变量重要性排序进行变量筛选的结果

链接 1 材料数据挖掘在线计算平台 (OCPMDM, online computation platform for materials data mining): <http://materials-data-mining.com/ocpmdm>

链接 2 数据挖掘离线软件包 (ExpMiner): <http://materials-data-mining.com/home>

链接 3 在线预报平台的网址:

[http://materials-data-mining.com/online\\_model/Perovskite\\_N%C3%A9el\\_temperature](http://materials-data-mining.com/online_model/Perovskite_N%C3%A9el_temperature)

表 S1. 本工作要用到的 60 个原子参数

Table S1. A total of 60 atomic parameters used in this work

No	P.vallars's atomic parameters
1	atomic number start counting left top, left-right sequence
2	periodic number start counting left bottom, left-right sequence
3	periodic number start counting top right, right-left sequence
4	periodic number start counting bottom right, right-left sequence
5	quantum number (/)
6	atomic weight ( $10^{-3}$ kg)
7	mass attenuation coefficient for MoKalpha ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ )
8	mass attenuation coefficient CrKalpha ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ )
9	mass attenuation coefficient for CuKalpha ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ )
10	mass attenuation coefficient FeKalpha ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ )
11	atomic electron scattering factor at 0.5 (/)
12	electronegativity (Martynov&Batsanov) (/)
13	electronegativity (Pauling) (/)
14	electronegativity (Alfred-Rochow) (/)
15	electronegativity absolute (/)
16	energy ionization first ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
17	energy ionization second ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
18	energy ionization third ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
19	chemical potential Miedema (/)
20	work function (eV)

续表

No	P.vallars's atomic parameters
21	$nWS^{1/3}$ Miedema (a.u. <sup>-1/3</sup> )
22	nuclear charge effective Slater (/)
23	charge nuclear effective (Clementi) (/)
24	group number (/)
25	valence electron number (/)
26	temperature melting (K)
27	temperature boiling (K)
28	enthalpy vaporization (kJ mol <sup>-1</sup> )
29	enthalpy melting (kJ mol <sup>-1</sup> )
30	enthalpy atomization (kJ mol <sup>-1</sup> )
31	enthalpy surface Miedema (kJ mol <sup>-1</sup> )
32	enthalpy vacancies Miedema (kJ mol <sup>-1</sup> )
33	energy cohesive Brewer (J mol <sup>-1</sup> )
34	modulus compression (GPa)
35	modulus bulk (GPa)
36	modulus rigidity (GPa)
37	modulus Young (GPa)
38	Mendeleev Number(Number Periodic Table start counting left top, top 4 down sequence)
39	Mendeleev Number(Number Periodic Table start counting right top, top 4 down sequence)
40	Mendeleev Number(Number Periodic Table start counting left down, down 4 top sequence)
41	Mendeleev Number(Number Periodic Table start counting right down, down 4 top sequence)
42	Mendeleev Pettifor
43	Mendeleev Pettifor regular
44	Mendeleev chemists sequence
45	Mendeleev t-d start left
46	Mendeleev t-d start right
47	Mendeleev d-t start left
48	Mendeleev d-t start right
49	Mendeleev H,Li,Na,Be,Mg as block t-d start left
50	Mendeleev H,Be,Mg t-d start left
51	Mendeleev H,Li,Na,Be,Mg t-d start left
52	radii pseudo-potential (Zunger) (a.u.)
53	radii ionic (Yagoda) (Å)
54	radii covalent (pm)
55	radii metal (Waber) (Å)
56	distance valence electron (Schubert) (Å)
57	distance core electron (Schubert) (Å)
58	volume atom (Villars, Daams) (10 <sup>-2</sup> nm <sup>3</sup> )
59	V <sup>2/3</sup> Miedema (cm <sup>2</sup> )
60	atomic environment number (Villars, Daams)



表 S2 本工作所有样本的分子式和  $T_N$ Table S2. The  $T_N$  data for all samples in this work

No	formula	Néel Temperature( $T_N$ ) (K)
1	Ba0.1Pr0.9MnO3	77
2	Ba0.2Sr0.78La0.02MnO3	200
3	Ba0.3Sr0.68La0.02MnO3	220
4	Ba0.3Sr0.7MnO3	217
5	Ba0.4Sr0.58La0.02MnO3	250
6	Ba0.5Sr0.5MnO3	185
7	Ca0.02La0.98MnO3	139
8	Ca0.04La0.96MnO3	133
9	Ca0.05Nd0.95MnO3	80
10	Ca0.06La0.94MnO3	135
11	Ca0.08La0.92MnO3	137
12	Ca0.12La0.88MnO3	176
13	Ca0.12Sr0.38Pr0.5MnO3	190
14	Ca0.14La0.86MnO3	187
15	Ca0.1La0.9MnO3	156
16	Ca0.1Pr0.9MnO3	73
17	Ca0.1Sr0.4La0.5MnO3	200
18	Ca0.1Sr0.82Gd0.08MnO3	235
19	Ca0.25La0.75MnO3	150
20	Ca0.25Sr0.25Pr0.5MnO3	175
21	Ca0.2Sr0.3La0.5MnO3	75
22	Ca0.2Sr0.3Pr0.5MnO3	170
23	Ca0.2Sr0.72Gd0.08MnO3	255
24	Ca0.33Nd0.67MnO3	133
25	Ca0.33Pr0.22Sm0.45MnO3	150
26	Ca0.33Y0.067Nd0.603MnO3	110
27	Ca0.35La0.195Pr0.455MnO3	175
28	Ca0.35Sr0.15Pr0.5MnO3	155
29	Ca0.375Pr0.625MnO3	160
30	Ca0.3Pr0.7MnO3	140
31	Ca0.3Sr0.2La0.5MnO3	100
32	Ca0.3Sr0.62Gd0.08MnO3	255
33	Ca0.3Sr0.6Sm0.1MnO3	240
34	Ca0.43Ba0.07Bi0.5MnO3	70
35	Ca0.45Bi0.55MnO3	132.8
36	Ca0.4Bi0.1Pr0.5MnO3	144
37	Ca0.4Bi0.2Pr0.4MnO3	134
38	Ca0.4Bi0.3Pr0.3MnO3	121
39	Ca0.4Bi0.4Nd0.2MnO3	124
40	Ca0.4Bi0.4Pr0.2MnO3	127
41	Ca0.4Bi0.5Pr0.1MnO3	129

续表

No	formula	Néel Temperature( $T_N$ ) (K)
42	Ca <sub>0.4</sub> Bi <sub>0.6</sub> MnO <sub>3</sub>	136
43	Ca <sub>0.4</sub> Nd <sub>0.6</sub> MnO <sub>3</sub>	136
44	Ca <sub>0.4</sub> Pr <sub>0.6</sub> MnO <sub>3</sub>	170
45	Ca <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.1</sub> Bi <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	140
46	Ca <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.1</sub> La <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	150
47	Ca <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.52</sub> Gd <sub>0.08</sub> MnO <sub>3</sub>	185
48	Ca <sub>0.55</sub> Tb <sub>0.45</sub> MnO <sub>3</sub>	110
49	Ca <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	120
50	Ca <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.03</sub> Pr <sub>0.47</sub> MnO <sub>3</sub>	150
51	Ca <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.45</sub> MnO <sub>3</sub>	133
52	Ca <sub>0.5</sub> Ho <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	110
53	Ca <sub>0.5</sub> Lu <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	40
54	Ca <sub>0.5</sub> Nd <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	160
55	Ca <sub>0.5</sub> Pr <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	170
56	Ca <sub>0.5</sub> Sm <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	180
57	Ca <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.42</sub> Gd <sub>0.08</sub> MnO <sub>3</sub>	150
58	Ca <sub>0.5</sub> Tb <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	135
59	Ca <sub>0.5</sub> Tm <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	102
60	Ca <sub>0.5</sub> Yb <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	90
61	Ca <sub>0.6</sub> Bi <sub>0.4</sub> MnO <sub>3</sub>	100
62	Ca <sub>0.6</sub> Gd <sub>0.05</sub> Y <sub>0.35</sub> MnO <sub>3</sub>	245
63	Ca <sub>0.6</sub> La <sub>0.05</sub> Y <sub>0.35</sub> MnO <sub>3</sub>	225
64	Ca <sub>0.6</sub> Nd <sub>0.05</sub> Y <sub>0.35</sub> MnO <sub>3</sub>	240
65	Ca <sub>0.6</sub> Pr <sub>0.05</sub> Y <sub>0.35</sub> MnO <sub>3</sub>	245
66	Ca <sub>0.6</sub> Sm <sub>0.05</sub> Y <sub>0.35</sub> MnO <sub>3</sub>	250
67	Ca <sub>0.6</sub> Tb <sub>0.4</sub> MnO <sub>3</sub>	100
68	Ca <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	140
69	Ca <sub>0.82</sub> La <sub>0.18</sub> MnO <sub>3</sub>	140
70	Ca <sub>0.82</sub> Y <sub>0.18</sub> MnO <sub>3</sub>	142
71	Ca <sub>0.84</sub> Pr <sub>0.16</sub> MnO <sub>3</sub>	146
72	Ca <sub>0.84</sub> Sr <sub>0.06</sub> Sm <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	105
73	Ca <sub>0.85</sub> Eu <sub>0.15</sub> MnO <sub>3</sub>	135
74	Ca <sub>0.85</sub> Sm <sub>0.15</sub> MnO <sub>3</sub>	110
75	Ca <sub>0.8</sub> Ho <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	146
76	Ca <sub>0.8</sub> Tb <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	145
77	Ca <sub>0.925</sub> Ce <sub>0.075</sub> MnO <sub>3</sub>	112
78	Ca <sub>0.94</sub> La <sub>0.06</sub> MnO <sub>3</sub>	105
79	Ca <sub>0.94</sub> Y <sub>0.06</sub> MnO <sub>3</sub>	103
80	Ca <sub>0.95</sub> Ce <sub>0.05</sub> MnO <sub>3</sub>	111
81	Ca <sub>0.96</sub> Ce <sub>0.04</sub> MnO <sub>3</sub>	95
82	Ca <sub>0.9</sub> Ce <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	132
83	Ca <sub>0.9</sub> Dy <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	116

续表

No	formula	Néel Temperature( $T_N$ ) (K)
84	Ca <sub>0.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	114
85	Ca <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	115
86	Ca <sub>0.9</sub> Ho <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	115
87	Ca <sub>0.9</sub> La <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	100
88	Ca <sub>0.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	110
89	Ca <sub>0.9</sub> Pr <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	107
90	Ca <sub>0.9</sub> Sm <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	113
91	Ca <sub>0.9</sub> Tb <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	116
92	Ca <sub>0.9</sub> Yb <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	112
93	CaMnO <sub>3</sub>	125
94	Ce <sub>0.45</sub> Bi <sub>0.55</sub> MnO <sub>3</sub>	175.5
95	DyMnO <sub>3</sub>	40
96	ErMnO <sub>3</sub>	40
97	Eu <sub>0.5</sub> Tb <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	50
98	EuMnO <sub>3</sub>	50
99	GdMnO <sub>3</sub>	42
100	HoMnO <sub>3</sub>	40
101	La <sub>0.32</sub> Eu <sub>0.68</sub> MnO <sub>3</sub>	78
102	LaMnO <sub>3</sub>	140
103	LuMnO <sub>3</sub>	40
104	Na <sub>0.025</sub> Pr <sub>0.975</sub> MnO <sub>3</sub>	87
105	Na <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.95</sub> MnO <sub>3</sub>	85
106	Na <sub>0.075</sub> Pr <sub>0.925</sub> MnO <sub>3</sub>	80
107	Na <sub>0.25</sub> Nd <sub>0.75</sub> MnO <sub>3</sub>	120
108	Na <sub>0.25</sub> Pr <sub>0.75</sub> MnO <sub>3</sub>	181
109	Na <sub>0.2</sub> Pr <sub>0.8</sub> MnO <sub>3</sub>	175
110	Nd <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	60
111	NdMnO <sub>3</sub>	88
112	Pr <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	67
113	PrMnO <sub>3</sub>	94
114	ScMnO <sub>3</sub>	130
115	Sm <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	41
116	SmMnO <sub>3</sub>	59
117	Sr <sub>0.1</sub> Pr <sub>0.9</sub> MnO <sub>3</sub>	85
118	Sr <sub>0.3</sub> Ba <sub>0.2</sub> Bi <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	140
119	Sr <sub>0.3</sub> Bi <sub>0.7</sub> MnO <sub>3</sub>	120
120	Sr <sub>0.45</sub> Bi <sub>0.55</sub> MnO <sub>3</sub>	168.7
121	Sr <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.6</sub> MnO <sub>3</sub>	95
122	Sr <sub>0.55</sub> La <sub>0.45</sub> MnO <sub>3</sub>	195
123	Sr <sub>0.55</sub> Nd <sub>0.45</sub> MnO <sub>3</sub>	180
124	Sr <sub>0.55</sub> Sm <sub>0.45</sub> MnO <sub>3</sub>	180
125	Sr <sub>0.56</sub> Pr <sub>0.44</sub> MnO <sub>3</sub>	215

续表

No	formula	Néel Temperature( $T_N$ ) (K)
126	$\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MnO}_3$	150
127	$\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$	150
128	$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.3}\text{MnO}_3$	100
129	$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.35}\text{Gd}_{0.15}\text{MnO}_3$	170
130	$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$	190
131	$\text{Sr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_3$	155
132	$\text{Sr}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MnO}_3$	135
133	$\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{MnO}_3$	128
134	$\text{Sr}_{0.63}\text{Sm}_{0.37}\text{MnO}_3$	250
135	$\text{Sr}_{0.65}\text{Nd}_{0.35}\text{MnO}_3$	260
136	$\text{Sr}_{0.65}\text{Pr}_{0.35}\text{MnO}_3$	250
137	$\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$	230
138	$\text{Sr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{MnO}_3$	170
139	$\text{Sr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$	130
140	$\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{MnO}_3$	230
141	$\text{Sr}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{MnO}_3$	260
142	$\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$	180
143	$\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{MnO}_3$	290
144	$\text{SrMnO}_3$	240
145	$\text{Tb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{MnO}_3$	38
146	$\text{TbMnO}_3$	40
147	$\text{TmMnO}_3$	41
148	$\text{Y}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{MnO}_3$	83
149	$\text{Y}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}\text{MnO}_3$	47
150	$\text{Y}_{0.2}\text{Nd}_{0.8}\text{MnO}_3$	75
151	$\text{Y}_{0.35}\text{Nd}_{0.65}\text{MnO}_3$	56
152	$\text{Y}_{0.3}\text{Nd}_{0.7}\text{MnO}_3$	63
153	$\text{Y}_{0.45}\text{Nd}_{0.55}\text{MnO}_3$	53
154	$\text{Y}_{0.4}\text{Nd}_{0.6}\text{MnO}_3$	54
155	$\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MnO}_3$	45
156	$\text{Y}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_3$	52
157	$\text{Y}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{MnO}_3$	50
158	$\text{YbMnO}_3$	43
159	$\text{YMnO}_3$	42

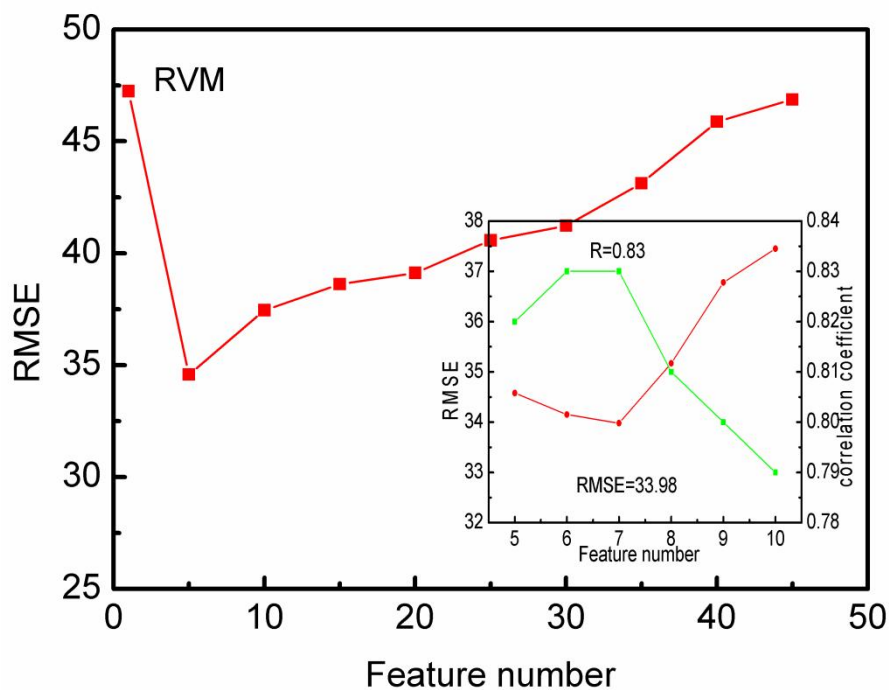


图 S1 RVM 算法结合特征变量重要性排序进行变量筛选的结果

Fig. S1 RVM integrated with feature importance for feature selection

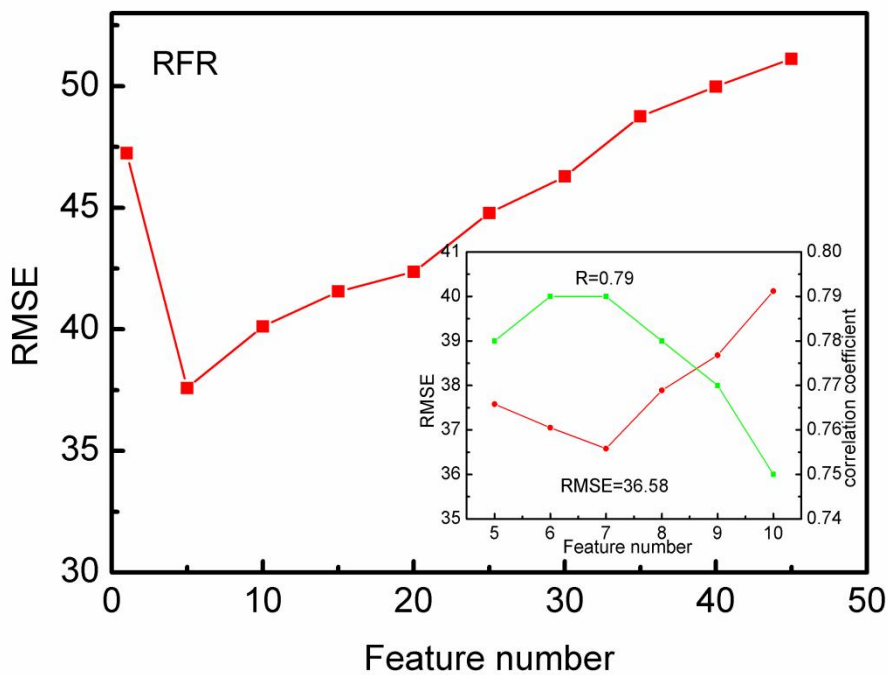


图 S2 RFR 算法结合特征变量重要性排序进行变量筛选的结果

Fig. S2 RFR integrated with feature importance for feature selection



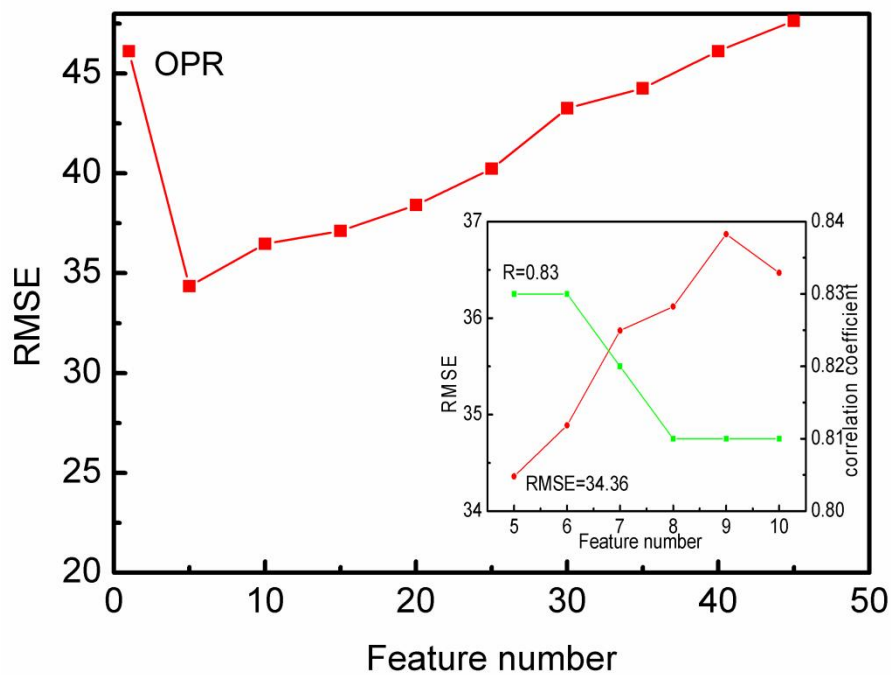


图 S3 OPR 算法结合特征变量重要性排序进行变量筛选的结果

Fig. S3 OPR integrated with feature importance for feature selection

文章信息：

卢凯亮, 畅东平, 纪晓波, 等. 基于机器学习的钙钛矿锰氧化物材料设计[J]. 中国材料进展, 2023, 42 (8): 625-630.

LU K L, CHANG D P, JI X B, *et al.* Materials Design of Perovskite Manganates Based on Machine Learning[J]. Materials China, 2023, 42(8):625-630.