

06.5;15.1

Изучение порошкообразных образцов LiFePO_4 дифракционными рентгеновскими методами с применением искусственных нейронных сетей

© М.Е. Бойко, М.Д. Шарков, А.М. Бойко, А.В. Бобыль, В.И. Николаев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: mischar@mail.ru, boikomix@gmail.com

Поступило в Редакцию 5 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 17 мая 2022 г.

Принято к публикации 30 мая 2022 г.

Серия образцов LiFePO_4 исследована с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Методом искусственных нейронных сетей восстановлен вид дифракционных кривых с учетом аппаратной функции. Получена оценка характерных размеров и формы однородностей в изучаемых образцах LiFePO_4 .

Ключевые слова: малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, искусственные нейронные сети, литий-ионные аккумуляторы, регуляризация некорректных задач.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.14.52863.19214

Одним из современных научных направлений с большой актуальностью и практической значимостью является изучение материалов для литий-ионных аккумуляторов, в число которых в качестве катодного материала входит фосфат лития-железа (LiFePO_4) — орторомбический кристалл группы *Pnma* (№ 62) [1] с параметрами $a = 10.328 \text{ \AA}$, $b = 6.007 \text{ \AA}$, $c = 4.694 \text{ \AA}$.

В настоящей работе исследуются размеры и геометрические особенности однородных фаз LiFePO_4 в серии из пяти образцов (далее образцы № 1–5), полученных химическими методами [2], с помощью методики малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР).

Как известно [3], метод МУРР позволяет оценивать размеры однородностей (гирационный радиус Гинье) и показатель затухания интенсивности кривой (показатель Порода), связанный с геометрией частиц. Для низко-размерных частиц показатель Порода примерно соответствует их размерности, а в 3D-порошке составляет около 4 [3,4].

Серия исследуемых порошков LiFePO_4 состоит из четырех промышленных образцов и одного экспериментального [2,5], созданного методом жидкофазного синтеза с термической обработкой [2]. В соответствии с публикациями [2,5] промышленные образцы обозначены как № 1–3, 5, экспериментальный — как № 4. Порошкообразные образцы LiFePO_4 были сформированы в виде таблеток толщиной не более 1 мм. Ранее для изучаемого набора образцов были получены и проанализированы данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифрактометрии (РД).

На рис. 1, *a* приведена ПЭМ-фотография, полученная в ФТИ им. А.Ф. Иоффе на электронном микроскопе JEM-2100F Jeol (рисунок предоставлен В.Н. Неведомским). На рис. 1, *b* показана гистограмма площади проекций частиц (в nm^2), видимых на рис. 1, *a*. Из гистограммы следует, что для образца LiFePO_4 № 1

характерны размеры однородных частиц 80–160 nm, а чаще всего на фотографии проекции частиц имеют размер около 150 nm. При этом оказывается, что разброс зерен в образце очень велик и частицы могут различаться на порядки по размерам, наблюдаемым на ПЭМ-фотографии.

Данные РД от всех изучаемых образцов были получены на рентгеновском дифрактометре Bruker Discover D8 (СПбГУ) [6] в просвечивающем режиме при дублетном $\text{CoK}_{\alpha 1,2}$ -излучении. Полученные кривые были обработаны на основе подхода Уильямсона–Холла [7]. Анализ, проведенный для образцов № 1–5 по наборам рефлексов в кристаллографических направлениях [100], [101], [210], [011] матрицы LiFePO_4 , позволил получить следующие оценки размеров: 7–10 nm (для образца № 1), 8–23 nm (№ 2), 5–12 nm (№ 3), 10–30 nm (№ 4), 5–7 nm (№ 5). Поскольку анализ не учитывал других уширяющих факторов (например, аппаратной функции, а также тепловых колебаний решетки, усиливающих фоновые компоненты сигнала), перечисленные величины дают нижнюю оценку реальных размеров зерен LiFePO_4 .

Кривые МУРР от изучаемых образцов были зарегистрированы на рентгеновском дифрактометре Bruker Discover D8 (СПбГУ) в просвечивающем режиме при $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении. Для учета аппаратной ошибки вместе с кривыми МУРР в тех же условиях была измерена кривая рассеяния в отсутствие образца (сигнал от прямого пучка) при $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении. Кривая МУРР от образца № 1 и кривая от прямого пучка показаны на рис. 2.

Кривые МУРР сильно подвержены искажениям, обусловленным особенностями как исследуемого материала, так и анализирующего пучка, т.е. зависят от аппаратной функции. Из-за этого вычисляемые результаты обработки кривых МУРР могут оказаться существенно искажены (например, радиус Гинье может быть силь-

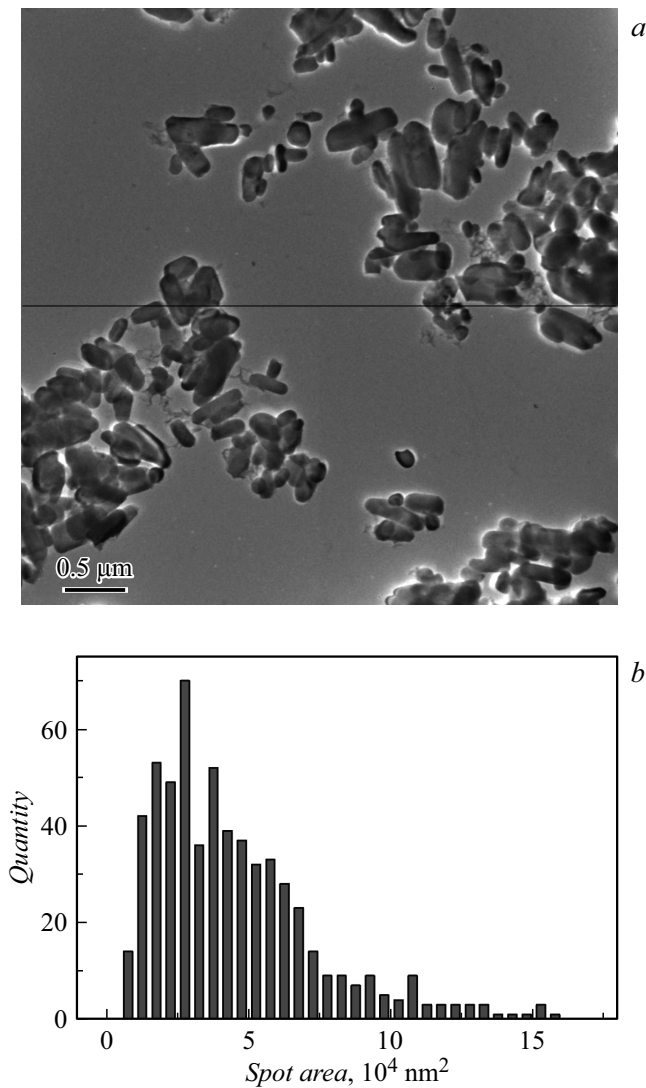


Рис. 1. *a* — данные ПЭМ от образца LiFePO_4 № 1 (рисунок предоставлен В.Н. Неведомским, ФТИ им. А.Ф. Иоффе); *b* — гистограмма размеров частиц образца LiFePO_4 № 1.

но занижен из-за уширения пучка). Для надежного определения формы и размеров рассеивающих объектов может потребоваться восстановление такого вида кривой МУРР, как если бы пространственная форма и энергетический спектр пучка описывались дельта-функцией. В настоящей работе предложено восстановление кривой МУРР методом искусственных нейронных сетей (ИНС) [8,9].

Кривую МУРР можно рассматривать как свертку функции рассеяния прямого пучка относительно волнового вектора с гипотетической кривой МУРР, которая могла бы быть получена при идеальном (нерасходящемся и абсолютно монохроматическом) пучке. Свертка формально обращается через отношение фурье-образов входной и выходной функций, но такое решение неустойчиво из-за того, что зашумленные сигналы могут давать нули в фурье-образе и приводить к ошибке „деления

на нуль“ [10]. Эту сложность можно преодолеть через аналитическую регуляризацию, дающую устойчивые решения для мощных сигналов [10]. При относительно высоких шумах регуляризация подавляет полезный сигнал вместе с шумами. На рис. 3, *a* приведена кривая, полученная путем регуляризации по Тихонову [10] обратной свертки из кривой МУРР от образца и функции рассеяния прямого пучка. Кривая содержит большое количество сингулярностей.

Метод прямого восстановления состоит в поиске такой модельной кривой рассеяния, которая минимизирует ошибку между измеренной кривой рассеяния и кривой, полученной при свертке первичного пучка с искомой модельной кривой. Этот метод эквивалентен по сути процедуре обучения однослойной ИНС на 320 точках [8], при этом вычисление кривой пропускания сводится к задаче обучения однослойной ИНС с линейной функцией активации, где набор исходных данных состоит из интервала величин первичного пучка и соответствующего этому интервалу одного значения выходного сигнала.

Для запуска процесса обучения ИНС нужно выбрать конкретный вид нормировочного функционала, характеризующего рассогласование результатов, и общий метод оптимизации. Поскольку для исходных данных характерен сильный разброс (большинство значений на порядки ниже максимума), среднеквадратичная ошибка не давала хорошей оценки модели, и использовался модуль относительной ошибки. Тем не менее в этом случае применение метода градиентного спуска и аналогов вело к тому, что чем более дельтообразной была функция прошедшего сигнала, тем чаще возникали сингулярности у искомой функции. Для образца № 1 функция прохождения оказалась достаточно широкой, чтобы по крайней мере один из задействованных методов обучения ИНС привел к отсутствию сингулярностей.

Помимо оптимизатора с методом градиентного спуска был применен метод координатного спуска, который в отличие от первого не давал сингулярностей, а ос-

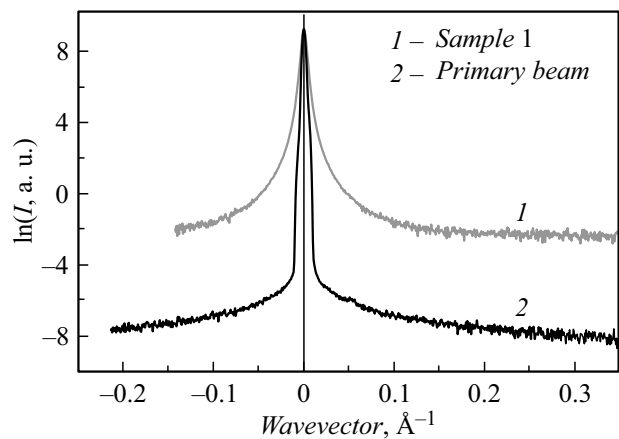


Рис. 2. Кривые МУРР от образца LiFePO_4 № 1 и прямого пучка.

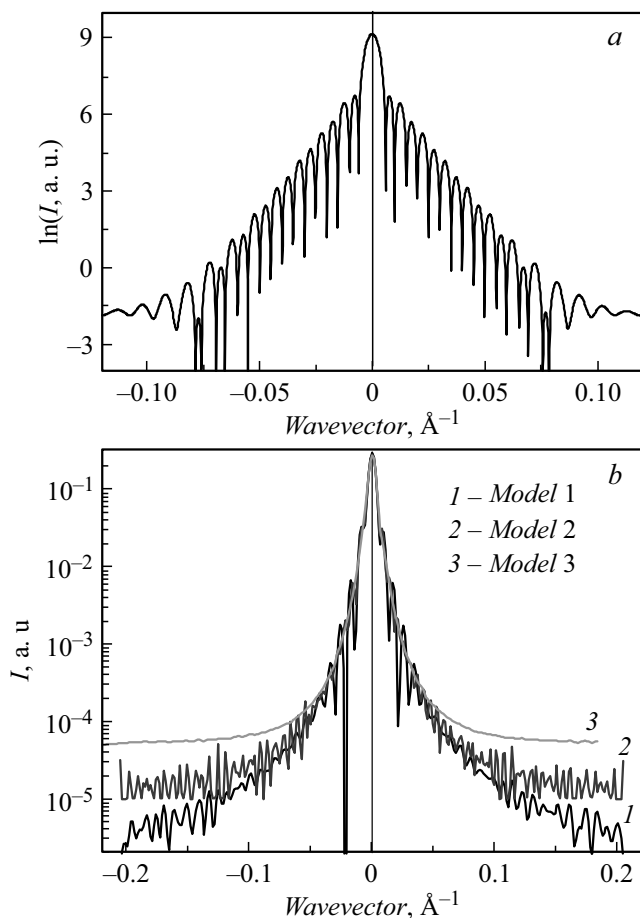


Рис. 3. *a* — кривая МУРР (полученная путем регуляризации обратной задачи) от образца № 1 после извлечения из нее сигнала интенсивности прямого пучка посредством обратной свертки с использованием метода регуляризации по [10]; *b* — три модели восстановления формы кривой МУРР от образца № 1 с применением методики ИНС: 1 — с градиентным спуском и среднеквадратичной ошибкой, 2 — с оптимизатором Адамара и модулем относительной ошибки, 3 — с координатным спуском, модулем относительной ошибки и усреднением по 50 вариантам расчета.

циллировал вблизи минимума ошибки. Такой подход позволил получить несколько сотен наборов весов с равными ошибками, а затем эти значения были усреднены (с учетом линейности задачи). Суммарная ошибка усредненной модели не превосходила ошибки каждой расчетной модели, полученной методом координатного спуска, но при этом обработанная дифракционная кривая была лишена сингулярностей.

На рис. 3, *b* показаны результаты восстановления кривой МУРР от образца № 1 с помощью трех различных методик, основанных на применении ИНС. Кривая 1 получена при использовании градиентного спуска и среднеквадратичной ошибки, при этом уже вблизи нулевого пика появляются сингулярности, а в области Порода восстановленная кривая разрушается, приобретая визуальное сходство с зашумленными сиг-

налами. Кривая 2 рассчитана на основе оптимизатора Адамара (Hadamard) и модуля относительной ошибки. В этом случае сингулярности отдаляются от области Гинье в сторону областей Порода, внутри которых, однако, восстановленная кривая разрушается аналогично кривой 1. Наконец, кривая 3 является результатом расчетов с координатным спуском, модулем относительной ошибки и усреднением по 50 вариантам процедуры калькуляции. В этом случае восстановленная кривая МУРР приобретает сглаженный вид и допускает анализ по обеим моделям: Гинье и Порода. Как видно из рис. 3, *b*, вблизи максимума функции пропускания все три способа расчета совпадают, поскольку для этой области задача достаточно хорошо обусловлена, а по мере уменьшения весов (коэффициентов прохождения) возникают особенности.

Таким образом, для решения задачи восстановления формы кривой МУРР предложены два пути: через процедуру регуляризации обратной свертки и с использованием математического аппарата ИНС.

Для всех образцов (образцы № 1–5) при анализе кривых МУРР, восстановленных с помощью регуляризованной обратной свертки, получены величины диаметра однородностей (удвоенного радиуса Гинье) в диапазоне 85–90 nm. Анализ сингулярностей на рис. 3, *a* при обратной регуляризации показал, что они связаны с крупным шагом сканирования и шумами эксперимента, их провалы совпадают со скачками локальной производной на пиках шумов.

В свою очередь кривая МУРР, восстановленная методом ИНС с координатным спуском, модулем относительной ошибки и усреднением по 50 вариантам расчета (кривая 3 на рис. 3, *b*), т.е. восстановленная кривая, не имеющая сингулярностей, дала по итогам обработки следующие результаты. Удвоенный гирационный радиус оказался примерно равен 55 nm, т.е. меньше, чем при применении регуляризованной обратной свертки. При этом в обоих направлениях относительно пика прямого пучка показатель Порода составлял около 3. Существует теоретическое исследование [11,12], которое связывает показатель Порода 3 с так называемыми логарифмическими фракталами. Так названы структуры, в которых однородные фрагменты сильно (на порядки) различаются по размерам, при этом к крупным зернам непосредственно примыкают более мелкие и более многочисленные однородности, которые в свою очередь тоже могут быть окружены еще более многочисленными и меньшими по размеру соседями.

Концепция размерной иерархии устраняет противоречие между ПЭМ-фотографиями, показывающими преобладание в образце частиц с габаритами более 100 nm, данными МУРР, приводящими к усредненным размерам менее 100 nm, и результатами РД, дающими размеры фаз порядка 10 nm. ПЭМ-фотографии отражают проекции агломератов зерен, которые могут друг на друга накладываться. Данные МУРР формируются областями, однородными по электронной плотности, т.е. на них

влияет усредненный по разным направлениям размер (гирационный радиус) агломератов. Наконец, РД дает размеры отдельных кристаллитов, присутствующих в составе агломератов.

Таким образом, показано, что применение ИНС может приводить к восстановлению формы кривой МУРР, лишенной сингулярностей. В результате применения методики ИНС уточнены основные характеристики кривых МУРР (показатель затухания, гирационный радиус частиц) от образца LiFePO_4 № 1. Разработанный подход является универсальным и применимым для исследования широкого круга твердотельных материалов.

Благодарности

Авторы благодарят В.Н. Неведомского (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) и И.А. Касаткина (СПбГУ) за плодотворное сотрудничество.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Liang, K. Park, J. Li, R.E. Benson, D. Vaknin, J.T. Markert, M.C. Croft, *Phys. Rev. B*, **77** (6), 064414 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.064414
- [2] A. Churikov, A. Gribov, A. Bobyl, A. Kamzin, E. Terukov, *Ionics*, **20** (1), 1 (2014). DOI: 10.1007/s11581-013-0948-4
- [3] *Small-angle X-ray scattering*, ed by O. Glatter, O. Kratky (Academic Press, London, 1982).
- [4] М.Е. Бойко, М.Д. Шарков, А.М. Бойко, С.Г. Конников, А.В. Бобыль, Н.С. Будкина, *ЖТФ*, **85** (11), 1 (2015). [M.E. Boiko, M.D. Sharkov, A.M. Boiko, S.G. Konnikov, A.V. Bobyl, N.S. Budkina, *Tech. Phys.*, **60** (11), 1575 (2015). DOI: 10.1134/S1063784215110067].
- [5] E. Ershenko, A. Bobyl, M. Boiko, Y. Zubavichus, V. Runov, M. Trenikhin, M. Sharkov, *Ionics*, **23** (9), 2293 (2017). DOI: 10.1007/s11581-017-2068-z
- [6] *Bruker D8 Series: User Manual, Version 6* (Bruker Corporation, Karlsruhe, 2018).
- [7] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Met.*, **1** (1), 22 (1953). DOI: 10.1016/0001-6160(53)90006-6
- [8] S.S. Haykin, *Neural networks and learning machines* (Pearson Education, N.Y., 2009).
- [9] Y.H. Hu, J.N. Hwang, *Handbook of neural network signal processing* (CRC Press, Boca Raton, 2002).
- [10] А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин, *Методы решения некорректных задач* (Наука, М., 1979).
- [11] E.G. Iashina, E.V. Velichko, M.V. Filatov, W.G. Bouwman, C.P. Duif, A. Brulet, S.V. Grigoriev, *Phys. Rev. E.*, **96** (1), 012411 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevE.96.012411
- [12] Е.Г. Яшина, С.В. Григорьев, *ЖЭТФ*, **156** (3), 540 (2019). DOI: 10.1134/S0044451019090177 [E.G. Iashina, S.V. Grigoriev, *JETP*, **129** (3), 455 (2019). DOI: 10.1134/S106377611908017X].