

# Utilizarea învățării automate pentru generarea computerizată a diagramelor de echilibru termic fazal din date de difractometrie de raze X

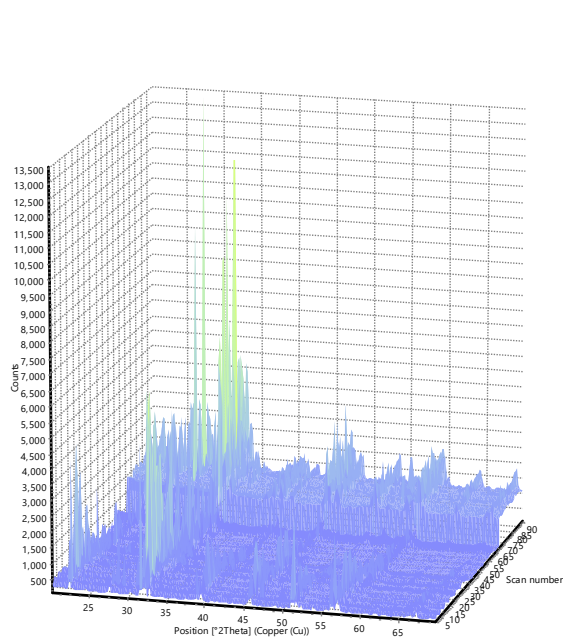
AOSR-TEAMS 2023-2024

Vasile–Adrian SURDU

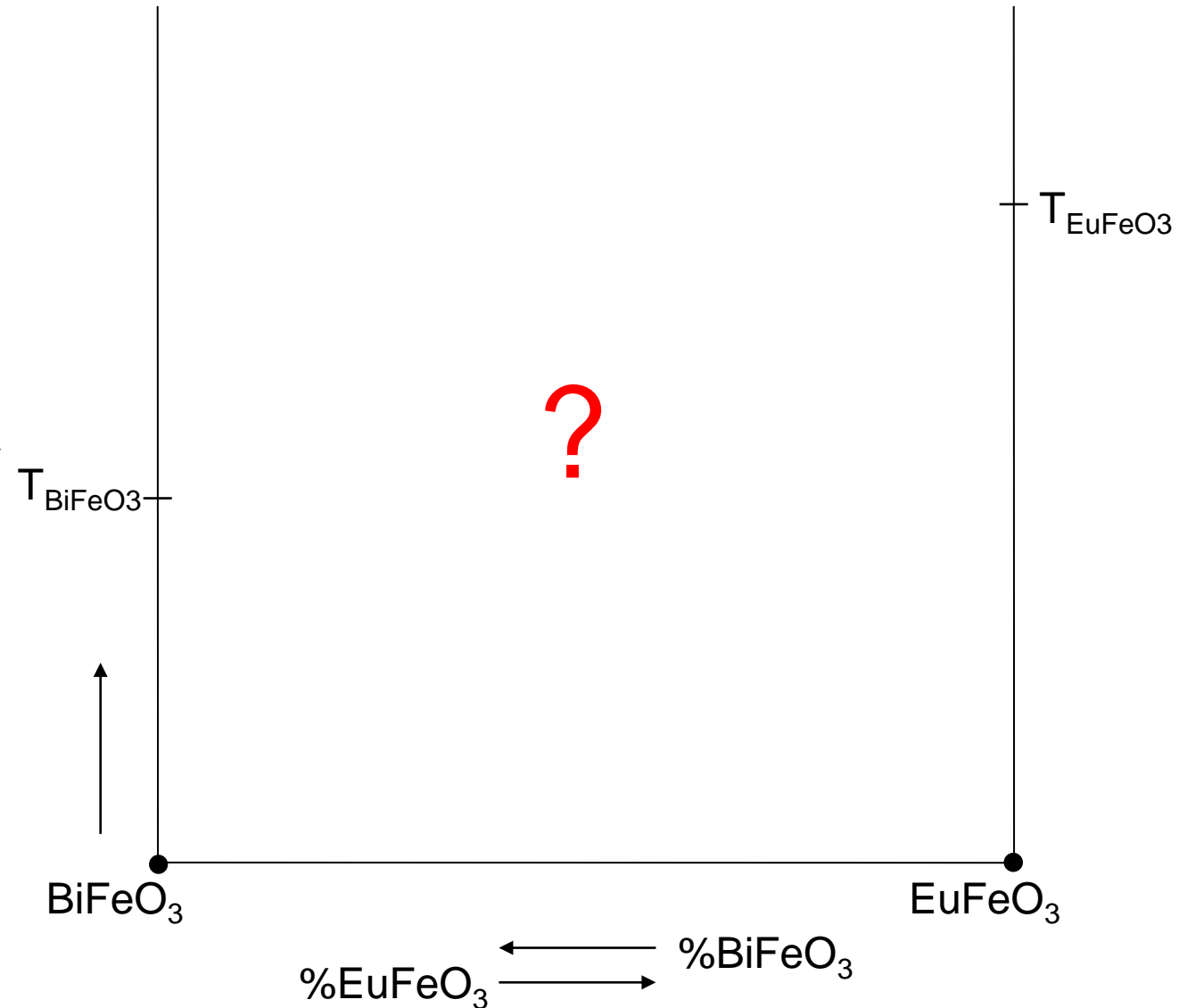
Romuald GYÖRGY



# Raport 3: Analiza cluster a difractogramelor de raze X aferente sistemului oxidic $\text{BiFeO}_3\text{-EuFeO}_3$



Counts
13,518.489
13,084.727
12,650.965
12,217.203
11,783.441
11,349.679
10,915.917
10,482.154
10,048.392
9,614.63
9,180.868
8,747.106
8,313.344
7,879.582
7,445.82
7,012.057
6,578.295
6,144.533
5,710.771
5,277.009
4,843.247
4,409.485
3,975.722
3,541.96
3,108.198
2,674.436
2,240.674
1,806.912
1,373.15
939.388
505.625
71.863



# Calendarul activităților

Plan de lucru	Luna																																			
	1	2	3	4	R1				5	6	7	8	L1				9	10	11	12	13	14	R3				15	16	17	18	19	20	R4			
Activități																																				
A1	■																																			
A2	■																																			
A3	■																																			
A4		■	■																																	
A5																	■																			
A6																		■	■	■																
A7																									■	■										
A8																										■	■	■								
A9				■					■	■	■	■															■	■	■	■	■	■				

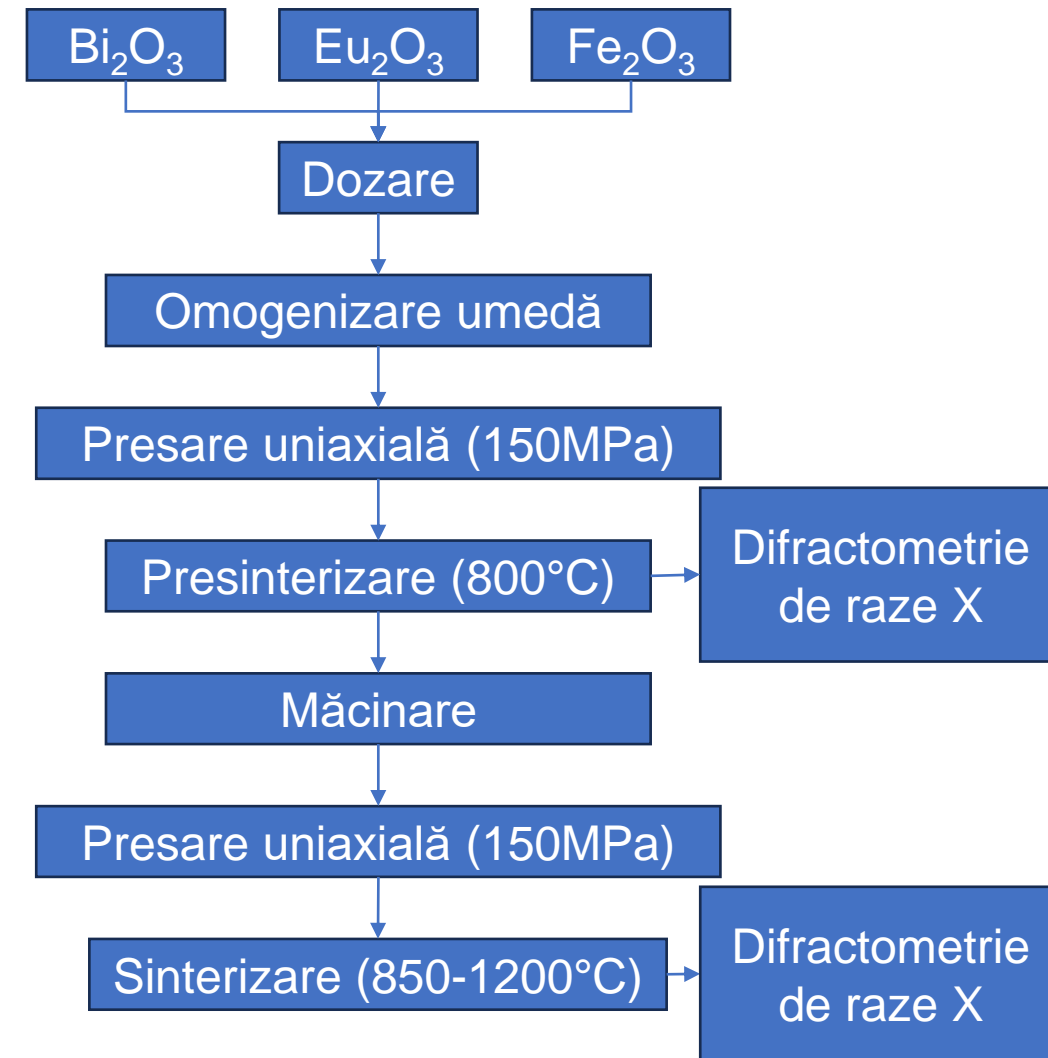
■ O. I.      ■ O. II.

# A5. Prepararea compozițiilor de tip $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0 - 1$ ) prin reacții în fază solidă

- Compozițiile definite de formula  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  aparțin sistemului ternar  $1/2\text{Bi}_2\text{O}_3-1/2\text{Fe}_2\text{O}_3-1/2\text{Eu}_2\text{O}_3$  și sunt plasate pe linia de compatibilitate în sistemul binar  $\text{BiFeO}_3-\text{EuFeO}_3$ .
- Au fost alese 13 compoziții corespunzătoare formulelor cu  $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90$  și 1

Compoziția maselor analizate în sistemul  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$

	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{BiFeO}_3$	11.6490 g	0.0000 g	3.9922 g
$\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{FeO}_3$	11.0665 g	0.4399 g	3.9922 g
$\text{Bi}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{FeO}_3$	10.4841 g	0.8798 g	3.9922 g
$\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{FeO}_3$	9.9016 g	1.3197 g	3.9922 g
$\text{Bi}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{FeO}_3$	9.3192 g	1.7596 g	3.9922 g
$\text{Bi}_{0,70}\text{Eu}_{0,30}\text{FeO}_3$	8.1543 g	2.6394 g	3.9922 g
$\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{FeO}_3$	6.9894 g	3.5193 g	3.9922 g
$\text{Bi}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{FeO}_3$	5.8245 g	4.3991 g	3.9922 g
$\text{Bi}_{0,40}\text{Eu}_{0,60}\text{FeO}_3$	4.6596 g	5.2789 g	3.9922 g
$\text{Bi}_{0,30}\text{Eu}_{0,70}\text{FeO}_3$	3.4947 g	6.1587 g	3.9922 g
$\text{Bi}_{0,20}\text{Eu}_{0,80}\text{FeO}_3$	2.3298 g	7.0385 g	3.9922 g
$\text{Bi}_{0,10}\text{Eu}_{0,90}\text{FeO}_3$	1.1649 g	7.9183 g	3.9922 g
$\text{EuFeO}_3$	0.0000 g	8.7982 g	3.9922 g



Flux tehnologic de procesare a maselor analizate în sistemul  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$

## A6. Analiza difractogramelor de raze X specifice compozițiilor nominale de tip $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0 - 1$ ) utilizând învățarea automată

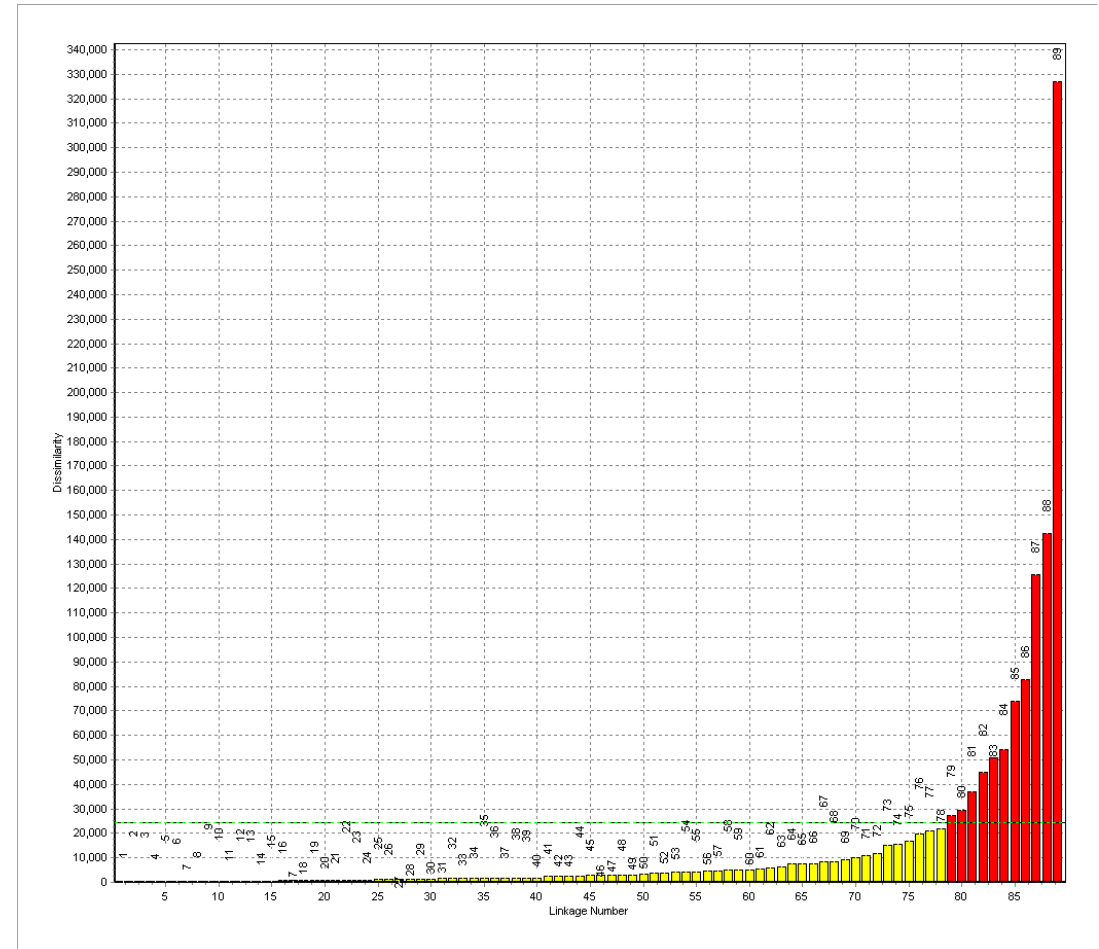
- Clasificarea maximelor de difracție de raze X a fost realizată utilizând criteriul pozițiilor maximelor și intensităților asociate
- Calitatea potrivirii dintre două seturi de date a fost indicată de figura de merit rezultată din comparație, utilizând figura de merit de tip „clasament general”. Această figură de merit este o combinație de coeficienți de corelație parametrici și nonparametrici a unei relații de tip liniar între două variabile, utilizată pentru cazul în care există posibilitatea identificării unor faze diferite, cu proporții diferite
- Matricea de corelație obținută, reprezentând o matrice  $90 \times 90$ , sintetizează rezultatele obținute pentru comparațiile individuale ale perechilor de date



# A6. Analiza difractogramelor de raze X specifice compozițiilor nominale de tip $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0 - 1$ ) utilizând învățarea automată

## Gruparea ierarhică aglomerativă

- Această metodă reprezintă fiecare set de date într-un cluster distinct
- La fiecare iterație, două clusteruri cu cel mai mare grad de similaritate sunt comasate într-un nou cluster
- Matricea de corelație  $\mathbf{p}$  reprezintă datele de intrare pentru această analiză, care este influențată de doi parametri:
  - Măsuri de distanță sau similaritate: pătratul distanței Euclidiene  $D_{i,j} = \sum_{k=1}^N (C_{k,i} - C_{k,j})^2$
  - Metoda de legare: legare medie – metodă care utilizează media similarității dintre observațiile dintre două grupuri ca măsură între cele două grupuri



# A6. Analiza difractogramelor de raze X specifice compozițiilor nominale de tip $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0 - 1$ ) utilizând învățarea automată

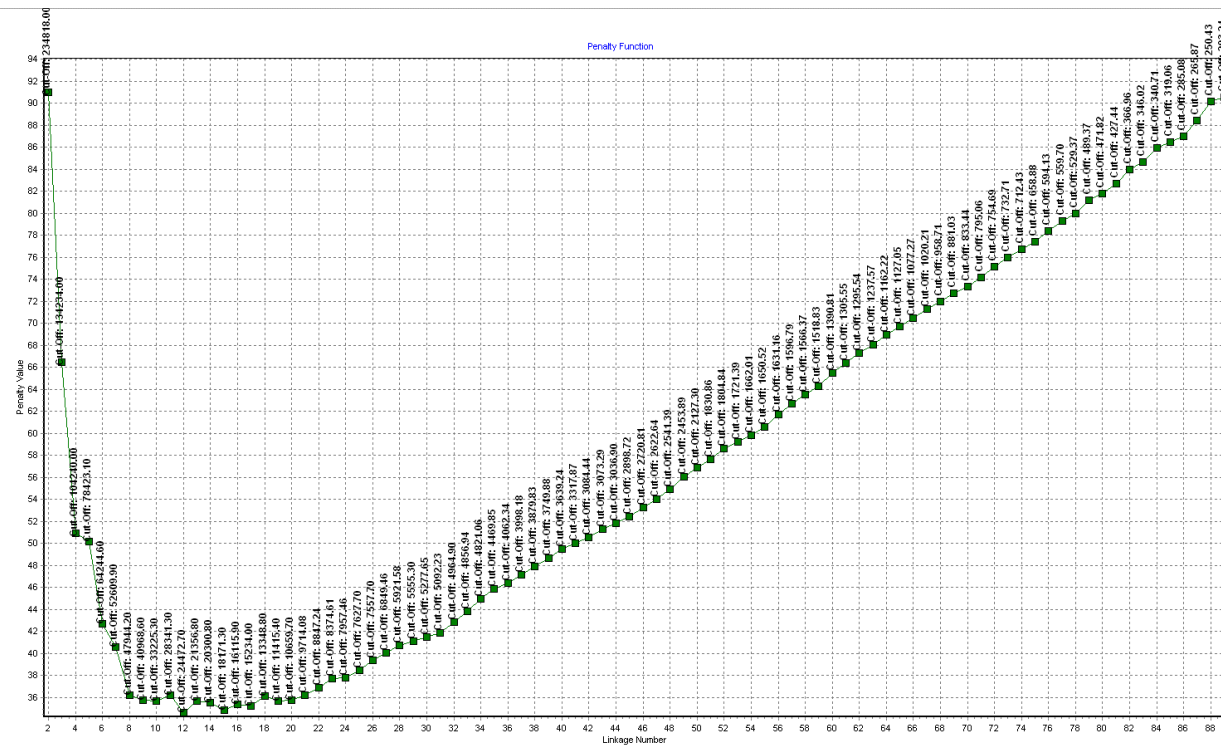
## Număr de clustere

- Numărul de clustere a fost determinat prin testul KGS, dezvoltat de Kelley și colaboratorii
- Testul caută starea **icut**, unde clusterelor sunt cât mai populate posibil, menținând în același timp cea mai mică răspândire în cadrul clusterelor
- Matricea distanțelor **d** este utilizată ca intrare pentru testul KGS
  - La fiecare iterație se calculează „răspândirea”:  $spread_m = \frac{(\sum_{k=1}^N \sum_{i=1, j>k}^N dist(i,k))}{N*(N-1)/2}$ , unde **k** și **i** sunt membrii clusterului **m**
  - Răspândirea medie este dată de relația  $AvSp_i = \frac{\sum_{m=1}^{cnum_i} spread_m}{cnum_i}$
  - Normalizarea se realizează cu funcția de penalizare:  $AvSp(norm)_i = \left( \frac{N-2}{Max(AvSp) - Min(AvSp)} \right) * (AvSp_i - Min(AvSp)) + 1$
  - Pentru fiecare etapă de clusterizare **i**, o valoare de penalizare se calculează ca:  $P_i = AvSp(norm)_i + nclus_i$ , unde **nclus<sub>i</sub>** este numărul total de clustere la iterația **i**
  - Valoarea penalizării minime din setul  $\{P_1, P_2, \dots, P_{N-1}\}$  este aleasă ca nivel „cut-off” pentru dendogramă:  $P_{icut} = Min(P)$

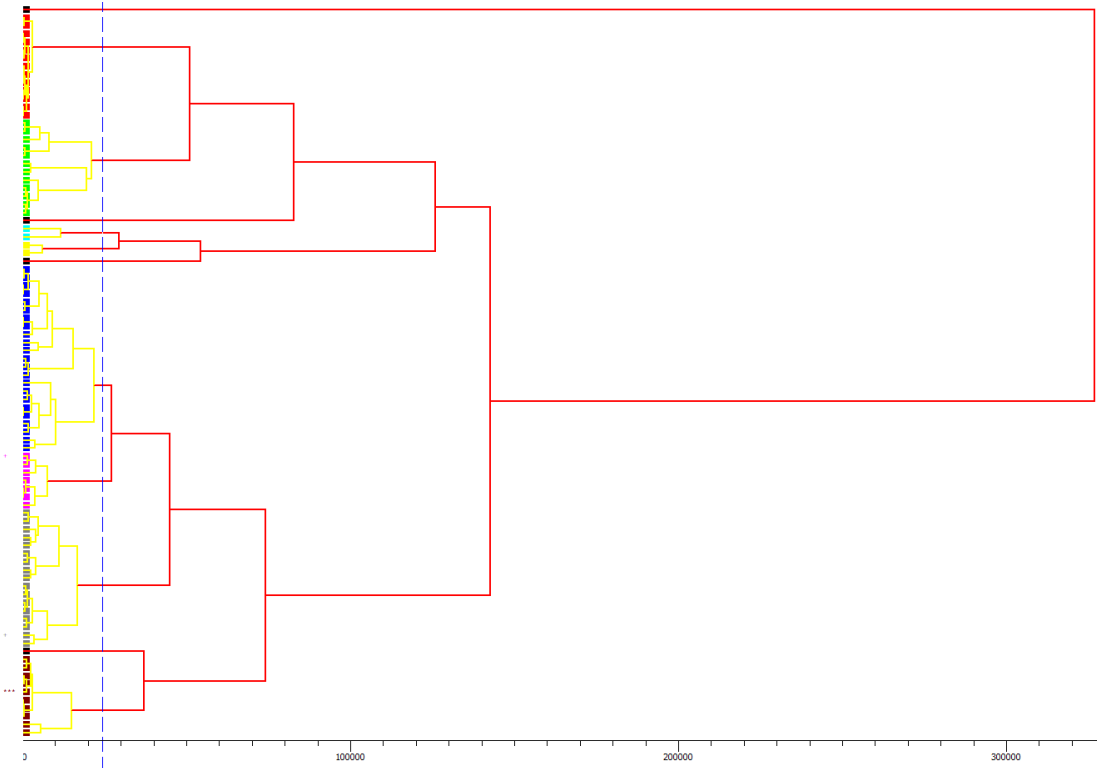


# A6. Analiza difractogramelor de raze X specifice compozițiilor nominale de tip $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0 - 1$ ) utilizând învățarea automată

## Testul KGS

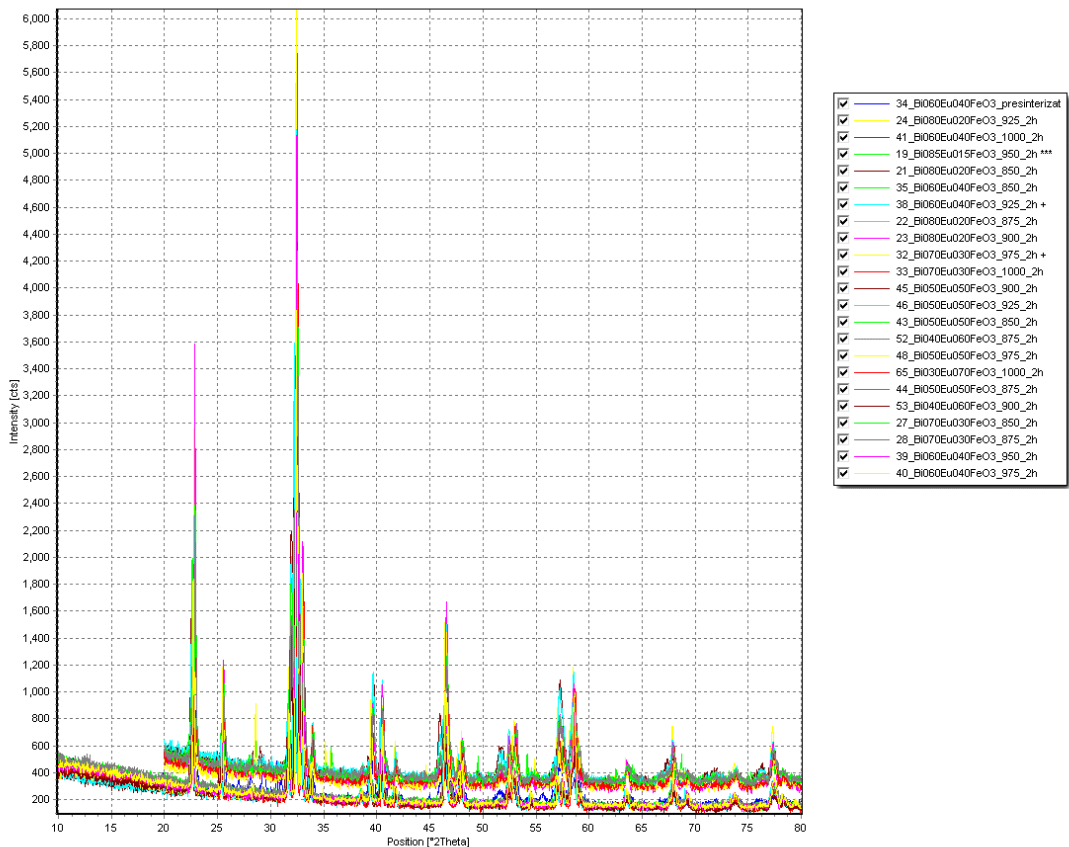


## Dendrogramă

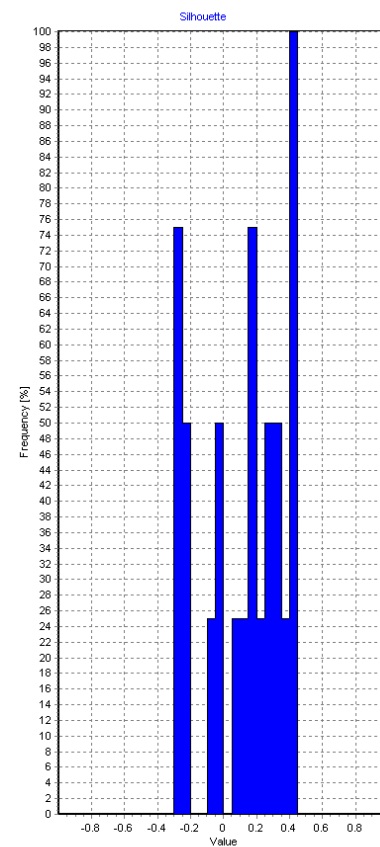


# A6. Analiza difractogramelor de raze X specifice compozițiilor nominale de tip $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0 - 1$ ) utilizând învățarea automată

## Cluster 1



## Silhouettes



- Siluețele arată coeficientul de apartenență pentru fiecare membru al grupului într-o histogramă. Matricea distanțelor  $d$  este convertită în matricea de disimilaritate  $\delta$ :

$$\delta = d_{ij}/d_{ij}^{max}$$

- Dacă difractograma  $i$  aparține clusterului  $C_r$ , care conține  $n_r$  difractograme, se definește disimilaritatea medie a difractogramei  $i$  în raport cu toate celelalte difractograme din clusterul  $C_r$ :

$$a_i = \sum_{j \in C_r, j \neq i} \delta_{ij} / (n_r - 1)$$

- Disimilaritatea minimă a clusterului  $C_r$  se definește ca:

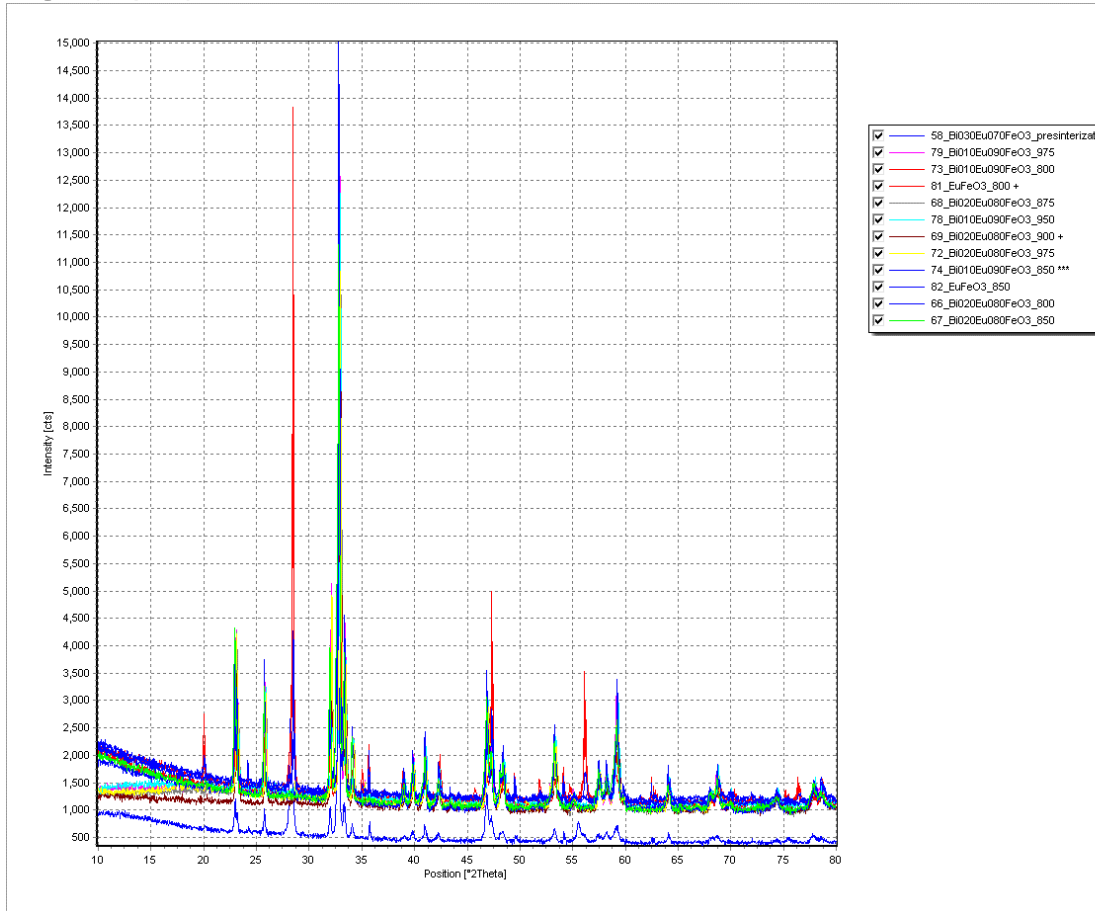
$$b_i = \min_{s \neq r} \left( \sum_{j \in C_s} \delta_{ij} / n_s \right)$$

- Silhouette pentru difractograma  $i$  este:

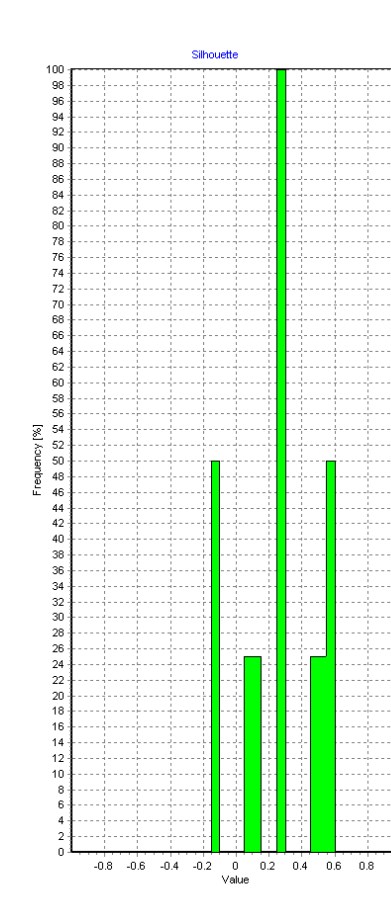
$$S(i) = \frac{(b(i) - a(i))}{\max\{a(i), b(i)\}}$$

# A6. Analiza difractogramelor de raze X specifice compozițiilor nominale de tip $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0 - 1$ ) utilizând învățarea automată

## Cluster 2

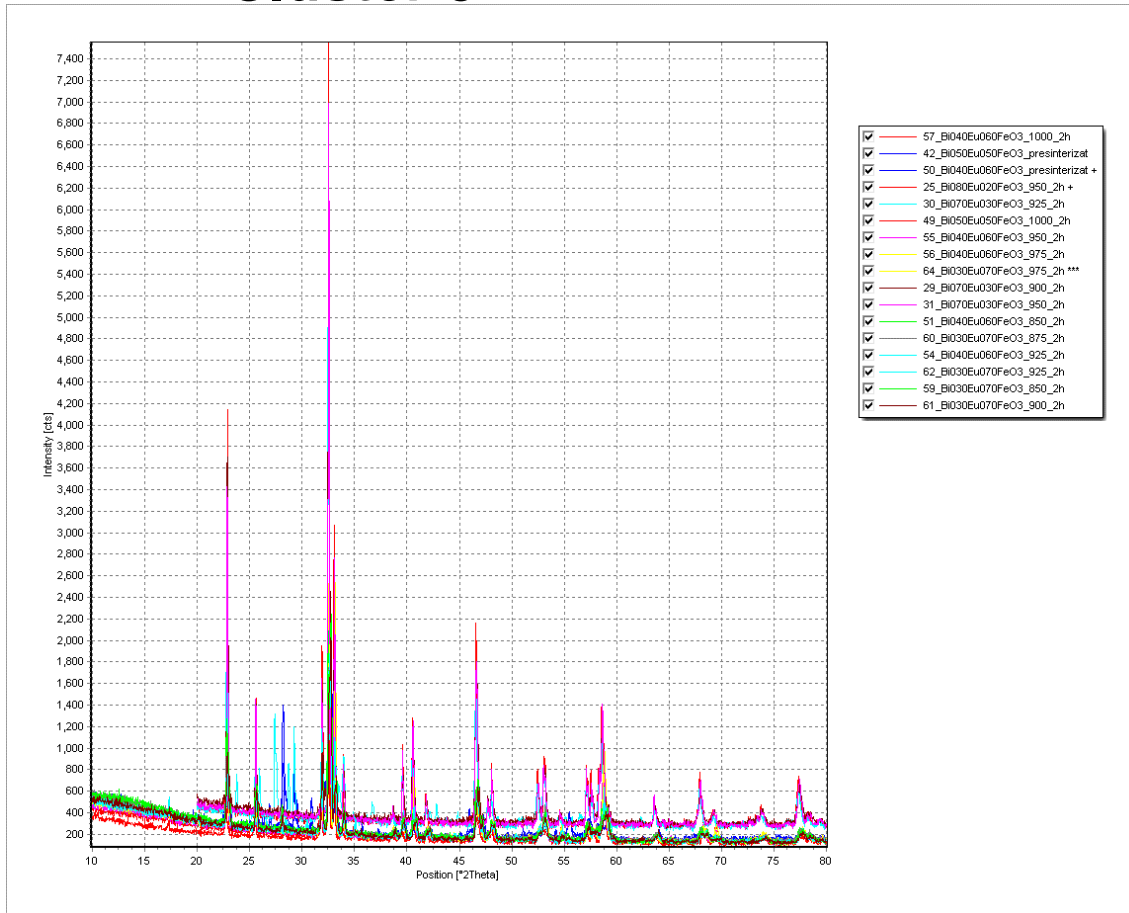


## Silhouettes

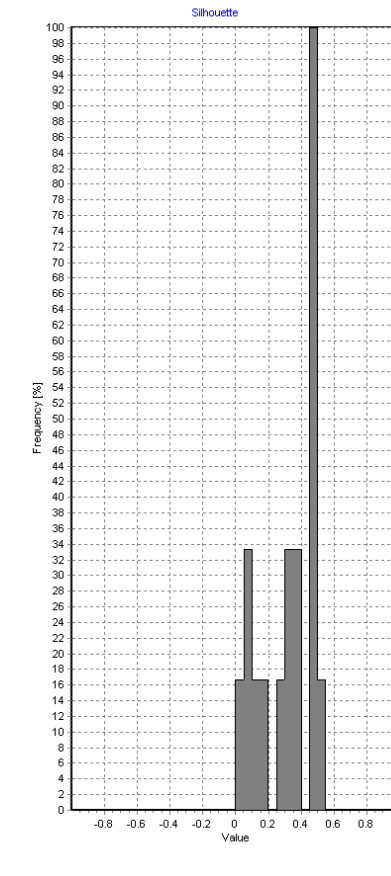


# A6. Analiza difractogramelor de raze X specifice compozițiilor nominale de tip $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0 - 1$ ) utilizând învățarea automată

## Cluster 3

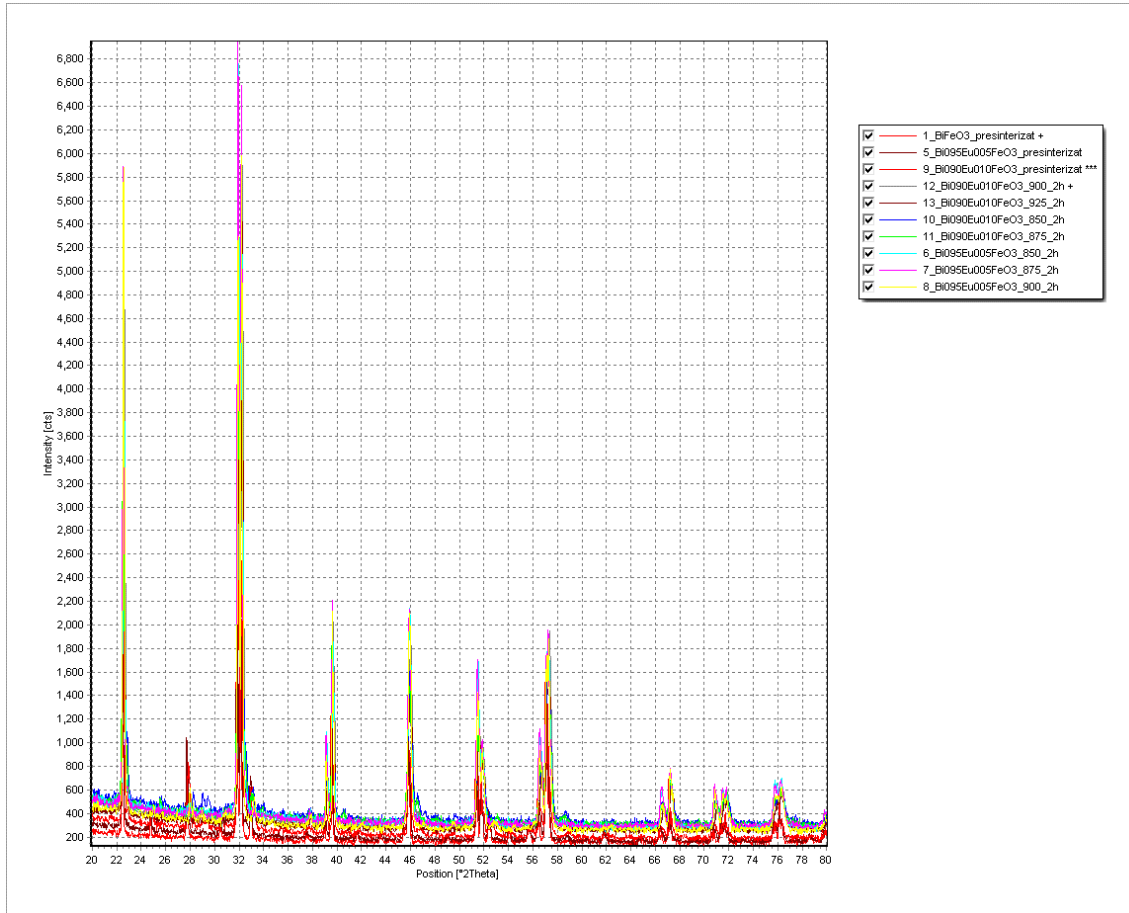


## Silhouettes

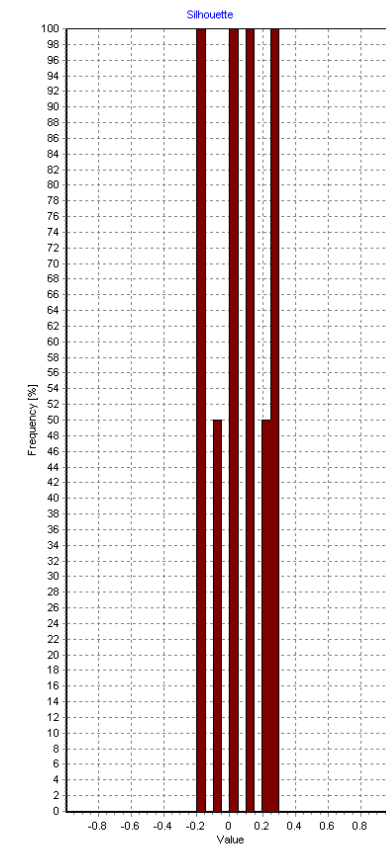


# A6. Analiza difractogramelor de raze X specifice compozițiilor nominale de tip $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0 - 1$ ) utilizând învățarea automată

## Cluster 4

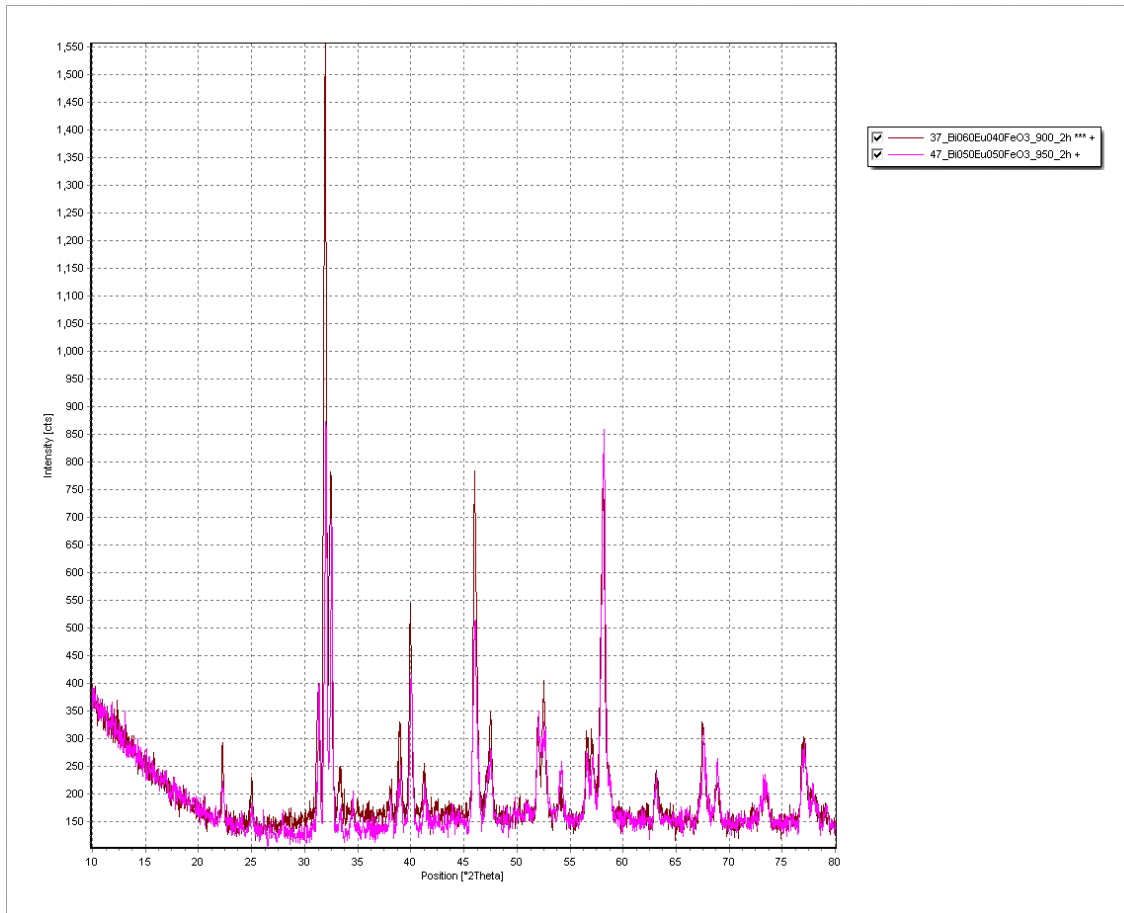


## Silhouettes

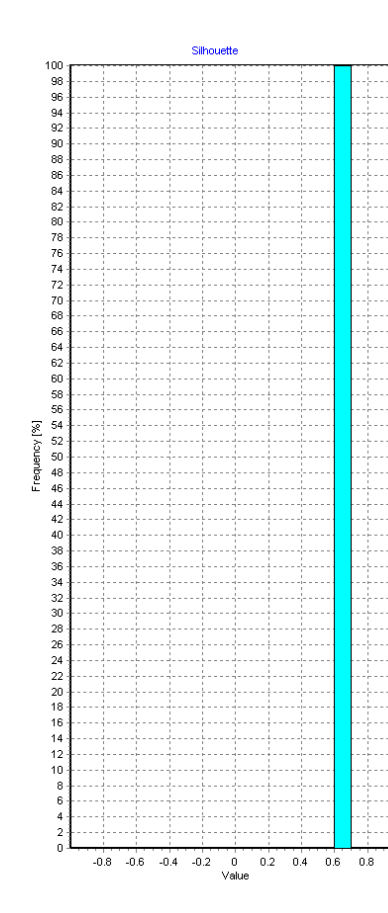


# A6. Analiza difractogramelor de raze X specifice compozițiilor nominale de tip $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0 - 1$ ) utilizând învățarea automată

## Cluster 5

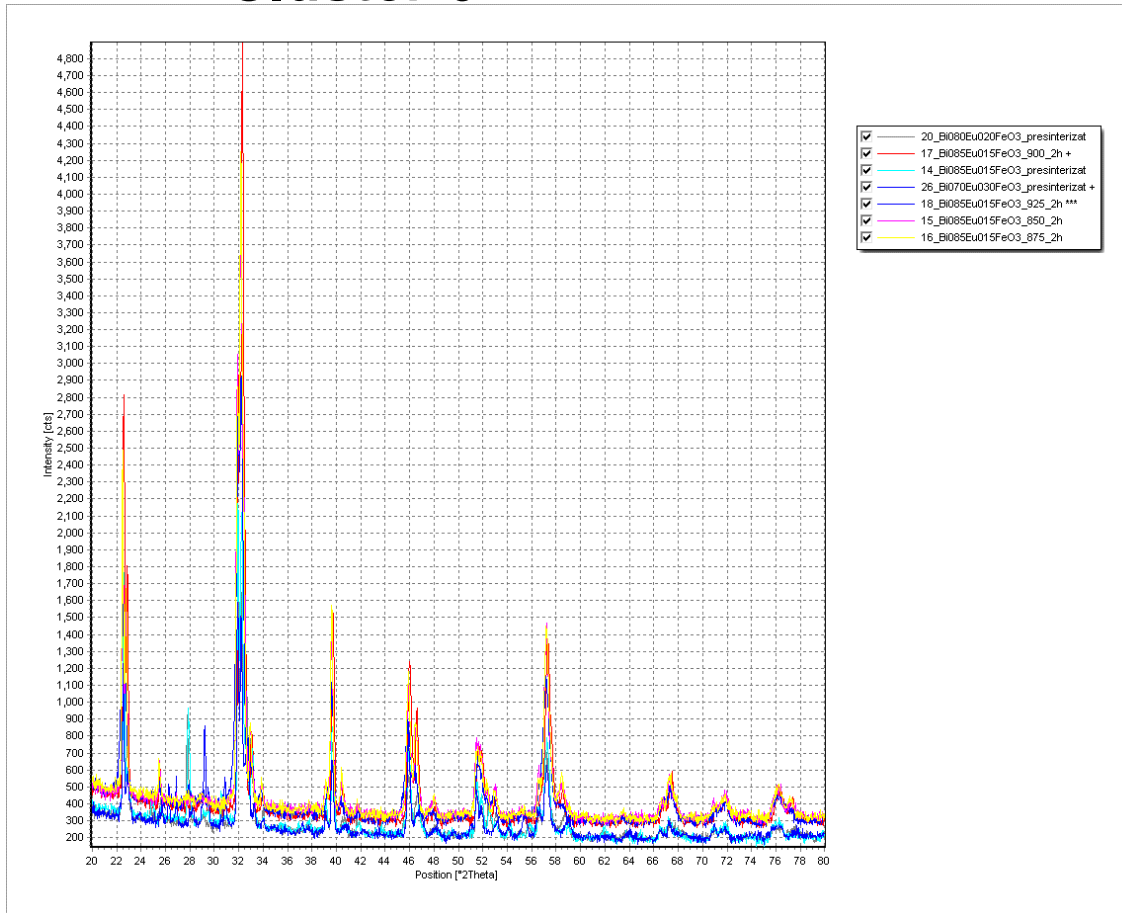


## Silhouettes

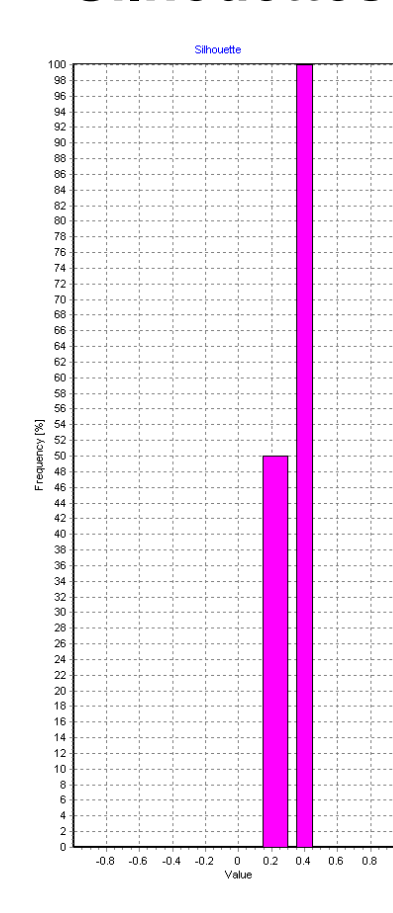


# A6. Analiza difractogramelor de raze X specifice compozițiilor nominale de tip $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0 - 1$ ) utilizând învățarea automată

## Cluster 6



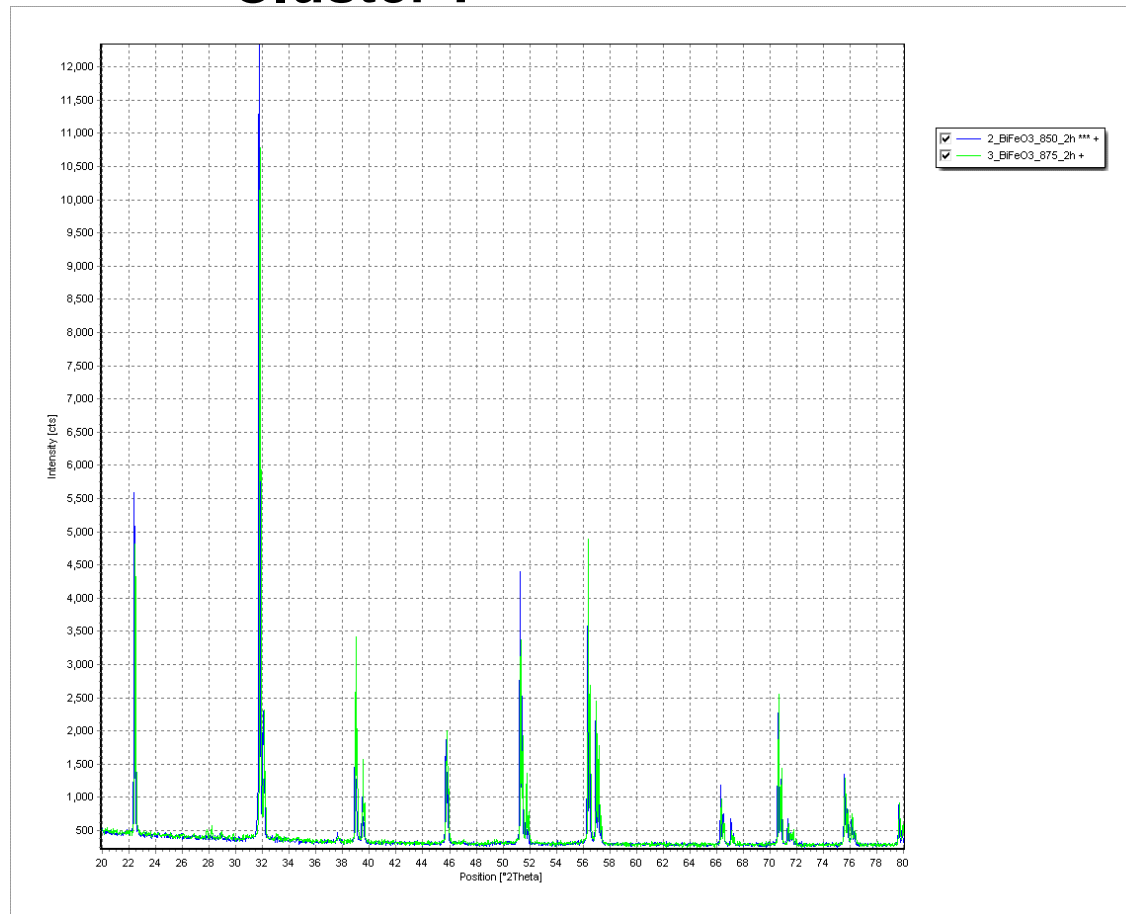
## Silhouettes



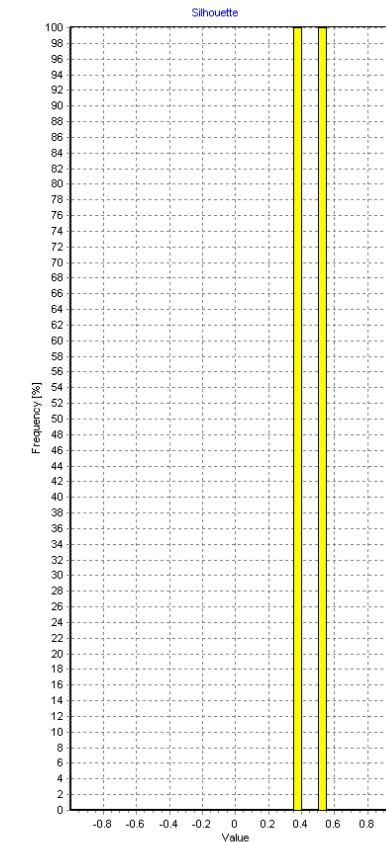


# A6. Analiza difractogramelor de raze X specifice compozițiilor nominale de tip $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0 - 1$ ) utilizând învățarea automată

## Cluster 7



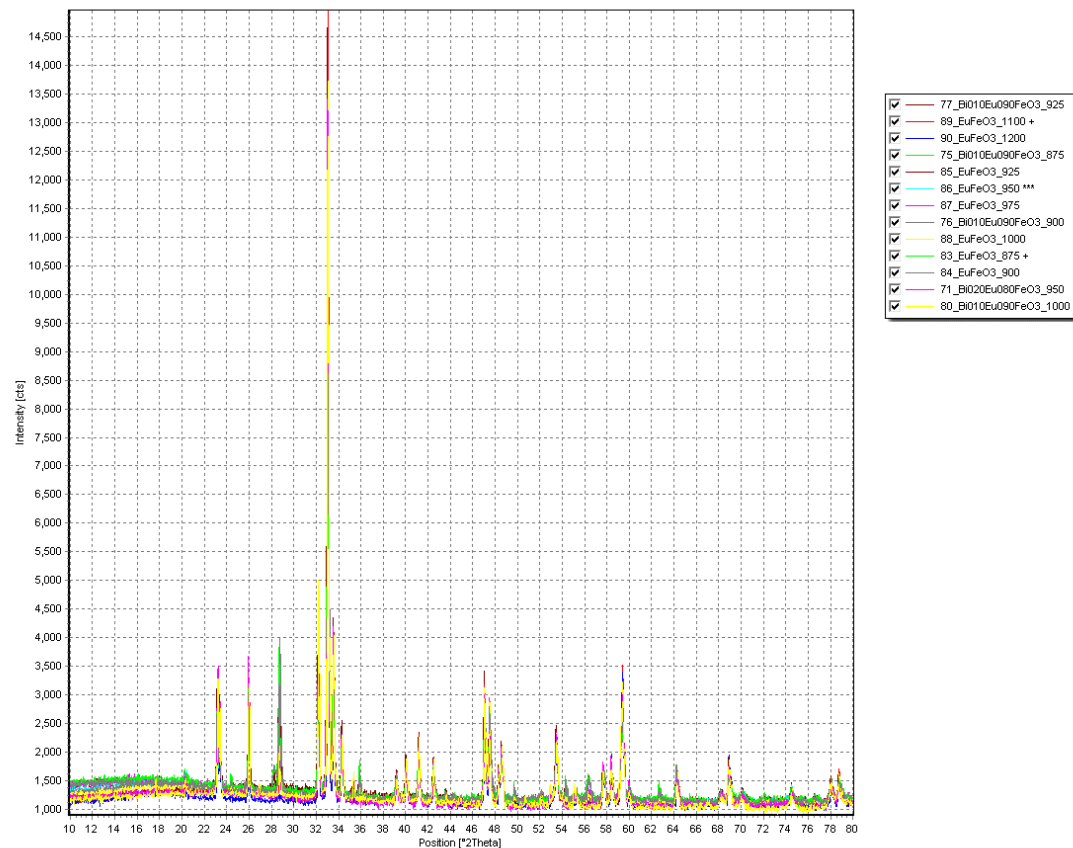
## Silhouettes



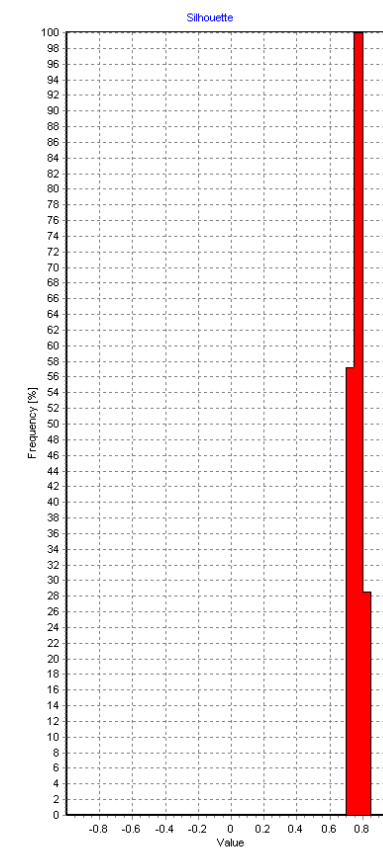


# A6. Analiza difractogramelor de raze X specifice compozițiilor nominale de tip $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0 - 1$ ) utilizând învățarea automată

## Cluster 8

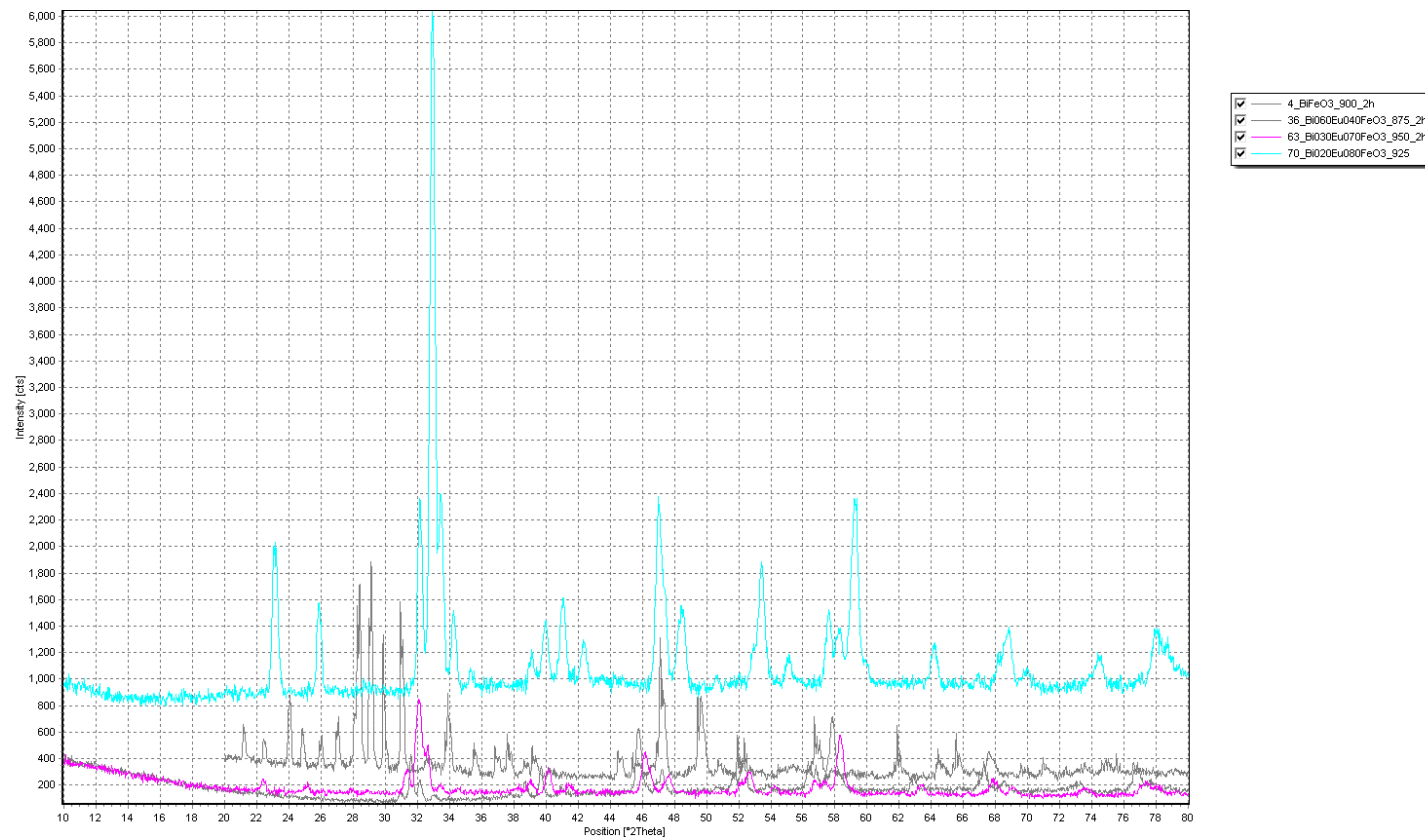


## Silhouettes



# A6. Analiza difractogramelor de raze X specifice compozițiilor nominale de tip $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0 - 1$ ) utilizând învățarea automată

## Difractograme negrupate



# Sumarul prezentării

- Au fost preparate și procesate prin reacții în fază solidă **90** de eșantioane ceramice din sistemul oxidic  $\text{BiFeO}_3\text{-EuFeO}_3$
- Eșantioanele preparate au fost analizate prin difractometrie de raze X
- Difractogramele obținute au fost supuse analizei cluster
- Analiza cluster a grupat **86** dintre difractogramele obținute în **8 cluster**, iar **4** difractograme nu au fost grupate

Vă mulțumesc pentru atenție!