

# POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA



## WYDZIAŁ ELEKTRONIKI I INFORMATYKI

por. mar. mgr inż. Marek Mateusz GAŚSIOROWSKI

*Zastosowanie spektroskopii klasy NIR SCAN do ekspresowych  
badań spektroskopowych obiektów ze zmieniającymi się w czasie  
parametrami optycznymi*

ROZPRAWA DOKTORSKA

Rozprawa doktorska napisana pod  
kierunkiem:

prof. dr hab. Aleksy PATRYN

dr hab. inż. Leszek BYCHTO

KOSZALIN 2023

<b>1.</b>	<b>WSTĘP</b> .....	<b>8</b>
<b>2.</b>	<b>CEL, TEZA ORAZ ZAKRES PRACY</b> .....	<b>10</b>
2.1.	CEL PRACY .....	10
2.2.	TEZA: .....	10
2.3.	ZAKRES PRACY .....	11
<b>3.</b>	<b>PRZEGLĄD STANU WIEDZY W OBSZARACH ZWIĄZANYCH Z TEMATYKĄ ROZPRAWY</b> .....	<b>13</b>
3.1.	SPEKTROSKOPIA - WYBRANE ZAGADNIENIA .....	14
3.2.	SPEKTROSKOPIA NIR .....	22
3.3.	ZMIENNOŚĆ WIDM NIR W CZASIE .....	26
3.4.	PRACA NA WIDMACH NIR – IDP .....	27
3.5.	PRZYKŁADY APLIKACJI SPEKTROMETRII.....	31
3.6.	WYBRANE METODY ANALIZY WIDM NIR .....	31
3.6.1.	ANALIZA ZA POMOCĄ TRANSFORMATY FOURIERA .....	32
3.6.2.	REGRESJA LINIOWA GŁÓWNYCH CZYNNIKÓW - PCA .....	33
3.6.3.	LINIOWA REGRESJA PLS .....	34
3.6.4.	WIELOKROTNA REGRESJA LINIOWA – MLR .....	35
3.6.5.	LINIOWA ANALIZA DYSKRYMINACYJNA LDA .....	35
3.6.6.	DWUWYMIAROWA ANALIZA KORELACYJNA – 2D COS.....	36
3.6.7.	SZTUCZNE SIECI NEURONOWE.....	38
3.7.	NOWOCZESNE MATERIAŁY PEROWSKITOWE – KONTEKST BADAŃ .....	42
3.7.1.	STABILNOŚĆ PM .....	45
3.7.2.	SPOSOBY ZAPOBIEGANIA DEGRADACJI PNC.....	47
3.8.	WYKORZYSTANIE ELEMENTÓW SI DO BADAŃ MATERIAŁÓW PM.....	48
<b>4.</b>	<b>WPROWADZENIE TECHNICZNE</b> .....	<b>51</b>
4.1.	WYBRANE ROZWIĄZANIA TECHNICZNE – URZĄDZENIA SPEKTROMETRYCZNE ORAZ METODA POMIAROWA .....	51
4.2.	SPEKTROMETR DLP NIRSCAN NANO EVM .....	52
4.2.1.	CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA URZĄDZENIA .....	53
4.2.2.	OPROGRAMOWANIE STERUJĄCE PRACĄ URZĄDZENIA .....	59
4.2.3.	MOŻLIWOŚCI ANALIZY POMIARÓW .....	61
4.2.4.	STRUKTURA DANYCH.....	61
4.2.5.	KALIBRACJA SPEKTROMETRU, POWTARZALNOŚĆ I SZYBKOŚĆ .....	63
4.3.	STANOWISKO BADAWCZE .....	68
<b>5.</b>	<b>BADANIA WŁASNE</b> .....	<b>70</b>
5.1.	CHARAKTERYSTYKA BADANYCH OBIEKTÓW .....	70
5.2.	METODA POMIARÓW ZASTOSOWANA W POSZCZEGÓLNYCH GRUPACH MATERIAŁÓW.....	70
5.3.	WYNIKI BEZPOŚREDNICH POMIARÓW WIDM NIR WYBRANYCH GRUP MATERIAŁÓW ..	72
5.3.1.	MATERIAŁY BIOLOGICZNE .....	72
5.3.2.	MATERIAŁY SMOLISTE (KLEJE) .....	75
5.3.3.	NOWOCZESNE MATERIAŁY STOSOWANE W OGNIWACH FOTOWOLTAICZNYCH (PEROWSKITY) .....	78
5.3.4.	ROZWINIĘCIE METODY ANALIZY WIDM .....	91
<b>6.</b>	<b>SZTUCZNE SIECI NEURONOWE - METODA ANALIZY WIDM NIR</b> .....	<b>92</b>
6.1.	MODEL SZTUCZNYCH SIECI NEURONOWYCH W PROGRAMIE MATLAB .....	93
6.2.	BADANIA SYMULACYJNE .....	96
6.3.	WYNIKI BADAŃ SSN .....	101
6.3.1.	ANALIZA SUROWYCH WIDM NIR.....	101
6.3.2.	ANALIZA WIDM PODANYCH IDP .....	105
6.3.3.	CZAS TRENOWANIA I TESTOWANIA .....	108
6.4.	ROZPOZNAWANIE PRÓBEK – IDEA PROGRAMU .....	109
6.5.	ROZPOZNAWANIE – BADANIA SYMULACYJNE .....	112
6.6.	OBSZAR DAJSZEGO ROZWOJU PRACY .....	116
<b>7.</b>	<b>PODSUMOWANIE</b> .....	<b>118</b>
<b>8.</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>121</b>

## *PODZIĘKOWANIA*

*Szczególne podziękowania dla rodziców za trud wychowania i dobre słowo.*

*Dziękuję również żonie Magdzie za codzienność życia i wyrozumiałość.*

*Dziękuję bardzo moim promotorom za pomoc, cierpliwość, wyrozumiałość oraz otwartość.*

#### WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

<i>c</i>	- prędkość światła w próżni
<i>λ</i>	- długość fali świetlnej
<i>v</i>	- częstotliwość drgań
<i>SI</i>	- Sztuczna Inteligencja (ang. <i>Artificial Intelligence</i> )
<i>COS 2D</i>	- Dwuwymiarowa spektroskopia korelacyjna
<i>DLP</i>	- <i>Digital Light Projection</i>
<i>IR</i>	- <i>Infrared</i>
<i>NIR</i>	- <i>Near Infrared</i>
<i>MIR</i>	- <i>Mid-Infrared</i>
<i>FIR</i>	- <i>Far-Infrared</i>
<i>EPR</i>	- <i>Electron Paramagnetic Resonance</i>
<i>NMR</i>	- <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
<i>MW</i>	- <i>Microwave</i>
<i>RF</i>	- <i>Radio Frequency</i>
<i>UV</i>	- <i>Unvisible</i>
<i>VIS</i>	- <i>Visible</i>
<i>.CSV</i>	- <i>Comma-Separated Values</i>
<i>.DAT</i>	- <i>generic DATA file</i>
<i>DMD</i>	- <i>Digital Micromirror Device</i>
<i>IDP</i>	- <i>Initial Data Preprocessing</i>
<i>A</i>	- <i>absorbancja</i>
<i>R</i>	- <i>refletancja</i>
<i>T</i>	- <i>transmitancja</i>
<i>EVM</i>	- <i>Evaluation Module</i>
<i>SSN</i>	- <i>Sztuczne Sieci Neuronowe (ang. Artificial Neural Network)</i>
<i>MSE</i>	- <i>Mean Square Error</i>
<i>MLR</i>	- <i>Multilinear Regression</i>
<i>MDS</i>	- <i>Multi-Dimensional Scaling</i>
<i>3D</i>	- <i>Trójwymiarowy</i>
<i>GUI</i>	- <i>Graphical User Interface</i>
<i>USB</i>	- <i>Universal Serial Bus</i>
<i>RAM</i>	- <i>Random Access Memory</i>

<i>PLS</i>	- <i>Partial Least Squares regression</i>
<i>PCA</i>	- <i>principal component analysis</i>
<i>LDA</i>	- <i>linear discriminant analysis</i>
<i>MDS</i>	- <i>MultiDimensional Scaling</i>
<i>PLA</i>	- <i>Polylactic Acid, polimer</i>
<i>PET</i>	- <i>politereftalan etylenu</i>
<i>ABS</i>	- <i>terpolimer akrylonitrylo-butadieno-styrenowy</i>
<i>PM</i>	- <i>Perovskite Materials</i>
<i>PSC</i>	- <i>Perovskite Solar Cells</i>
<i>PNC</i>	- <i>Perovskite Nano Cells</i>
<i>SNR</i>	- <i>Signal Noise Ratio</i>
<i>FTO</i>	- <i>fluorine-doped tin oxide</i>
<i>ITO</i>	- <i>indium tin oxide</i>
<i>HTL</i>	- <i>hole-transport layers</i>
<i>ETL</i>	- <i>electron transport layers</i>
<i>BIPV</i>	- <i>Building-Integrated Photovoltaics</i>
<i>FTIR</i>	- <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
<i>HOIP</i>	- <i>Hybrid Organic-Inorganic Perovskites</i>

## **STRESZCZENIE:**

Spektroskopia w podczerwieni bliskiej (NIR - Near-Infrared) jest techniką analizy chemicznej, która wykorzystuje absorpcję promieniowania podczerwonego w zakresie 800-2500 nm do określenia przybliżonego składu chemicznego badanej próbki. Technika ta umożliwia również śledzenie zmian widmowych w badanych materiałach. Analiza widm NIR pozwala na szybkie i nieinwazyjne określenie składu próbek w różnych dziedzinach, takich jak przemysł spożywczy, farmaceutyczny, medyczny czy rolniczy. Jedną z nowoczesnych metod analizy widm NIR, która może być zastosowana, są Sztuczne Sieci Neuronowe – matematyczne modele umożliwiające uczenie maszynowe, a ich zastosowanie w analizie widm NIR pozwala na automatyczne rozpoznawanie charakterystycznych wzorców i wykrywanie związków chemicznych w próbkach. Metoda ta jest szczególnie przydatna w przypadku skomplikowanych, wielowymiarowych widm NIR, które są trudne do analizy przy użyciu tradycyjnych metod statystycznych.

## **SŁOWA KLUCZOWE:**

*Spektroskopia NIR, Sztuczne Sieci Neuronowe, Metody Analizy NIR, refleksyjność optyczna, ogniwa perowskitowe, materiały stosowane w elektronice.*

## **SUMMARY**

Near-Infrared (NIR) spectroscopy is a chemical analysis technique that utilizes the absorption of infrared radiation in the 800-2500 nm range to determine the approximate chemical composition of the sample being studied. This technique also allows for the tracking of spectral changes in the materials being examined. NIR spectral analysis allows for quick and non-invasive determination of sample composition in various fields such as food, pharmaceutical, medical, and agricultural industries. One of the modern methods of analyzing NIR spectra is the use of artificial neural networks (ANNs). They are mathematical models that enable machine learning, and their application in NIR spectral analysis allows for automatic recognition of characteristic patterns and detection of chemical compounds in samples. This method is particularly useful for complicated, multi-dimensional NIR spectra that are difficult to analyze using traditional statistical methods.

## **KEY WORDS:**

Near-infrared spectroscopy (NIR), artificial neural networks (ANNs), NIR analysis methods, optical reflectance, perovskite solar cells, materials used in electronics.

## 1. WSTĘP

Analiza widm w bliskiej podczerwieni (NIR) stała się nieodzownym narzędziem w wielu dziedzinach nauki i przemysłu, oferując szybkie i nieinwazyjne metody badania różnych parametrów materiałów i procesów. Nie tyle, co optyczna spektrometria, w tym spektrometria NIR jak połączenie jej z określonymi metodami analizy, jest jednym z ważnych narzędzi analizy stosowanych w różnych dziedzinach (przemysł spożywczy, farmaceutyczny, przetwórczy tworzyw sztucznych, chemiczny, petrochemiczny, tekstylny, biomedycyna itd.) Może być zastosowana z powodzeniem zastosowań w procesie kontroli parametrów jakościowych, klasyfikacji czy rozpoznawania. O popularności tej dziedziny nauki, świadczą liczne publikacje opisujące zastosowanie spektroskopii NIR, (w połączeniu z odpowiednimi metodami analizy) wskazując na ogromny wachlarz aplikacji w różnych dziedzinach życia [1, 2, 3, 4, 5]

Spektrometryczne badania obiektów w bliskiej podczerwieni mają swoje początki w latach 60-tych ubiegłego wieku i cieszą się coraz większym zainteresowaniem, o czym świadczą liczne publikacje na ten temat. Rosnące zainteresowanie spektroskopią NIR jest spowodowane dostępnością coraz szybszych i bardziej zaawansowanych metod analiz widm. Badania widm różnych obiektów mogą być źródłem informacji na temat danego materiału. Można powiedzieć, że są swego rodzaju „odciskiem palca” [5]. Dodatkowo jest to metoda posiadająca dwie ogromne zalety: szybkość oraz niski koszt (nie stosuje się kosztownego i czasochłonnego przygotowania próbek). Postęp techniki spowodował, że urządzenia pomiarowe mają coraz mniejsze gabaryty, co pozwala z powodzeniem zastosować je w sposób mobilny i wykorzystać w badaniach poza laboratoryjnych. Na rynku dostępne są już „kieszonkowe spektrometry” nieodiegające od swoich dużych laboratoryjnych odpowiedników. Analiza uzyskanych widm pomiarowych w wielu przypadkach pozwala na dostarczenie sporej ilości informacji na temat badanego obiektu. W celu skuteczniejszego analizowania całych serii pomiarowych oraz rozpoznawania etapów procesów zmian widm można wykorzystywać różne metody, między innymi metody uczenia maszynowego, jakimi są sztuczne sieci neuronowe lub inne zaawansowane metody matematyczne. Zdolność SSN do uczenia się i identyfikowania złożonych wzorców pozwala na dogłębną analizę danych widmowych NIR. Widma uzyskane w podczerwieni są bardzo interesujące ze względu na ukrytą w nich informację, która nie jest widoczna na pierwszy „rzut oka”. Obserwacja obiektów, które wykazują zmienne właściwości optyczne w czasie, po zastosowaniu



odpowiedniej analizy, mogą dostarczyć sporo informacji na temat procesu oraz dynamiki zmian.

W pracy badano kilka różnego rodzaju materiałów wykazujących zmiany widmowe zachodzące w określonym przedziale czasowym. Dobór badanych materiałów przeprowadzony był w sposób logiczny. Pierwszą grupą były materiały pochodzenia organicznego, które były grupą materiałów testowych. Drugą grupą materiałów były materiały, które docelowo mogą być wykorzystane w elektronice jako kleje, bądź hermetyzacje. Badano procesy krzepnięcia. Docelową grupą materiałów, były nowoczesne materiały perowskitowe stosowane do budowy ogniw fotowoltaicznych. Stosując opracowaną metodę badawczą badano zmiany widmowe zachodzące w badanych materiałach.

## **2. CEL, TEZA ORAZ ZAKRES PRACY**

W tym rozdziale zostaną zdefiniowane fundamentalne założenia pracy, jej zakres, cele oraz zostanie sformułowana teza pracy.

### **2.1. CEL PRACY**

Celem pracy jest wykorzystanie spektroskopii NIR do błyskawicznych pomiarów materiałów wykazujących zmienne właściwości optyczne w dziedzinie czasu oraz zastosowanie skutecznych metod analizy w celu określania np. dynamiki zmian. Poprzez słowo „materiały” należy rozumieć grupy określonych materiałów stosowanych w elektronice oraz zbiór obiektów testowych. Należy również zaznaczyć, że skrót NIR (ang. Near infrared) definiowany jest jako zakres długości fali świetlnej od 800 do 2500 nm, jednak urządzenie zastosowane do rejestracji widm pracuje w zakresie od 900 nm do 1700 nm (niepełny zakres promieniowania NIR). Kolejnym celem pracy jest opracowanie skutecznego narzędzia do badania procesu zmian zachodzących w materiałach badawczych na skutek starzenia, zmiany stanu skupienia, krzepnięcia bądź monitorowania skutków oddziaływania czynników zewnętrznych. Mając na myśli słowo „narzędzie” należy rozumieć jako kompatybilne połączenie strony hardware ze stroną software. Jako urządzenie realizujące pomiary widm w zakresie NIR wykorzystanie zostanie małogabarytowy spektrometr DLP NIRScan Nano EVM. W kolejnych krokach zostanie zaprezentowane rozwinięcie metod badawczych materiałów na bazie cyklu badań obiektów testowych ze zmieniającymi się w czasie parametrami optycznymi. Jako kolejny cel zakłada się możliwość analizy dużej ilości danych widm reflektancji i absorpcji obiektów pomiarowych z zastosowaniem elementów sztucznej inteligencji w celu analizy procesu zmian (klasyfikacja, rozpoznawanie). Praca ta dąży do przedstawienia jak zastosować SSN do analizy widm NIR uzyskanych za pomocą małogabarytowego spektrometru, co może znacząco usprawnić monitorowanie procesów degradacji materiałów stosowanych w elektronice.

### **2.2. TEZA:**

W pracy udowodniona zostanie następująca teza:

„Wykorzystanie urządzenia klasy NIR Scan w połączeniu z metodami analizy jako skuteczne narzędzie badania materiałów wykazujących zmienne właściwości optyczne w dziedzinie czasu”.

### 2.3. ZAKRES PRACY

Jako zakres pracy należy wyróżnić następujące punkty:

- Przegląd literatury w zakresie tematyki związanej z zakresem pracy;
- Metodyka pomiarowa – określenie metody pomiarowej i stosowne wyjaśnienia;
- Badania własne - określenie procesu doboru obiektów ze zmiennymi właściwościami;
- Uzyskanie widm materiałów – utworzenie bazy danych;
- Utworzenie programu umożliwiającego implementację SSN do analizy widm;
- Przeprowadzenie badań wybranych grup materiałów wykazujących zmienne właściwości optyczne w dziedzinie czasu za pomocą określonych metod;
- Porównanie wyników analiz określenie efektywności oraz stopnia przydatności zastosowanych metod w kontekście analizy widm materiałów stosowanych w elektronice wykazujących zmienne w czasie właściwości optyczne w zakresie NIR.
- Wskazanie potencjalnego obszaru zastosowania metod analizy widm materiałów wykazujących zmienne w czasie właściwości optyczne.
- Zaproponowanie dalszego rozwoju pracy;

Niniejsza praca jest pracą multidyscyplinarną i porusza wiele wątków z zakresu różnych dziedzin naukowych. Poniżej opisano szczegółowo zakres poszczególnych rozdziałów pracy:

Pierwsza część pracy jest poświęcona wprowadzeniu w wybraną tematykę związaną z obszarami zainteresowań pracy. Poruszona jest również tematyka spektroskopii NIR, w celu odpowiedzi między innymi na pytanie skąd takie zainteresowanie spektroskopią podczerwieni oraz aspektem zmienności widm. Określono obszary pracy na widmach NIR w ujęciu zastosowania metod IDP. Pokazano kilka przykładów zastosowania spektrometrii w kilku wskazanych dziedzinach życia. W kolejnych częściach wstępu teoretycznego opisano wybrane metody analizy stosowanych do analizy widm spektrometrycznych zwłaszcza w kontekście widm NIR. Opis wybranych metod analizy ma na celu pokazanie różnego rodzaju aspektów analizy widm NIR oraz mnogość metod.

Przedstawiono również aspekt techniczny związany z wyborem urządzenia. Zaprezentowano i porównano wybrane rozwiązania techniczne stosowane do rejestracji widm NIR oraz sposoby przeprowadzania pomiarów. Dokonano przedstawienia parametrów wybranego urządzenia oraz oceny kompatybilności formy uzyskiwanych danych z oprogramowaniem komputera PC. Przedstawiono strukturę danych i możliwości implementacji ich w poszczególnych programach komputerowych. Przedstawiono koncepcję stanowiska

pomiarowego. Zaprezentowano możliwości oprogramowania sterującego wybranym urządzeniem.

W części badawczej pokazano, w jaki sposób dobierano obiekty pomiarowe ze zmiennymi właściwościami optycznymi. Oczywiście obszarem zainteresowań były widma uzyskane w zakresie NIR zgodnie z zakresem pomiarowym urządzenia DLP NIRScan Nano EVM (900 – 1700 nm). Droga doboru badanych obiektów składa się w spójną i logiczną całość. W zakresie wyboru testowych obiektów badawczych kierowano się kryterium obserwacji zmian widm NIR w czasie, spowodowanych procesami starzenia, wędnięcia bądź zmianami stanu skupienia materiałów. Badania spektroskopowe rozpoczęto od dostępnych materiałów w celu lepszego zapoznania się z urządzeniem. Były to głównie rośliny zielone, warzywa i owoce, które wykazywały zmienne właściwości optyczne w różnych przedziałach czasu. Kolejną grupą testową były materiały smoliste oraz kleje, które zastygały bądź zmieniały swój stan skupienia. Taka grupa materiałów zawiera w sobie powiązania z materiałami stosowanymi w elektronice jako elementy mocujące, izolacyjne lub hermetyzujące.

Docelową grupą materiałów były materiały elektroniczne stosowane w nowoczesnych ogniwach fotowoltaicznych PM. Przy współpracy z firmą SAULE Technologies, udało się pozyskać struktury PSC i przeprowadzić długoterminowe badania zmiany ich właściwości optycznych w dziedzinie czasu. Określanie charakteru oraz tempa zmian zachodzących w widmach próbek spowodowanych oddziaływaniem różnych czynników w powiązaniu z informacją na temat sprawności może być kluczowe w celu monitorowania wydajności ogniw. Wyniki uzyskanych badań zostały zaprezentowane w rozdziale V.

W rozdziale VI opisano zastosowany model SSN w środowisku Matlab, który posłużył do analizy ciągu wybranych widm PM. Przedstawiono uzyskane wyniki analizy za pomocą SSN widm na, których zastosowano metody IDP, celem sprawdzenia wpływu na czas pracy sieci oraz wartość błędu MSE na wyjściu. Określono najskuteczniejsze metody uczenia się i minimalną liczbę neuronów w warstwie ukrytej. Wykorzystano optymalną konfigurację SSN do rozpoznawania losowych widm. Przedstawiono rezultaty procesu rozpoznawania. Określono stopień podobieństwa danych serii względem pierwszego dnia pomiaru w celu określania dynamiki zmian widm materiałów PSC.

Podsumowanie jest poświęcone wskazaniu najistotniejszych elementów pracy wraz z opisem spostrzeżeń, które zaobserwowano podczas realizacji pracy oraz określa, w jakich aspektach połączenie spektrometrii z odpowiednimi metodami analizy jest innowacyjne i dało możliwość powstania pracy doktorskiej.

### **3. PRZEGLĄD STANU WIEDZY W OBSZARACH ZWIĄZANYCH Z TEMATYKĄ ROZPRAWY**

W pierwszej kolejności należy się zastanowić, czemu są potrzebne nowoczesne metody analizy widm NIR oraz dlaczego obiekty ze zmiennymi właściwościami optycznymi są interesujące z punktu widzenia naukowego. W przypadku widm NIR istnieje konieczność analizy danych z tego względu, iż widma zawierają bardzo dużo informacji, a nie wszystkie informacje oraz zmiany są widoczne „gołym okiem”. Surowe widma są trudne w interpretacji. Bez odpowiedniego narzędzia w postaci odpowiedniej metody analizy próba objaśniania uzyskanych rezultatów może być trudna w realizacji, wręcz niemożliwa. Dodatkowym problemem w przypadku widm NIR jest duże zaszumienie, często istnieje konieczność odszumienia widm, bądź wyeliminowania składowej stałej poprzez zastosowanie odpowiedniej metody przygotowania danych (IDP) do dalszego przetwarzania. Należy jednak pamiętać, aby wraz z filtracją danych i ich przetwarzaniem nie pozbyć się użytecznej informacji. Jeżeli chodzi o obiekty ze zmiennymi właściwościami optycznymi w dziedzinie czasu, z punktu widzenia naukowego możliwość określania, bądź rozpoznawania stopnia procesu degradacji materiału, bądź bardzo szeroko pojętych zmian zachodzących w badanych materiałach może być kluczowe w zrozumieniu zachodzących procesów. Dzięki procesowi śledzenia zmian zachodzących w badanym materiale istnieje możliwość opracowania modelu rozpoznającego stadium zmiany na podstawie wcześniej opracowanej bazy widmowej.

Pierwsza część rozdziału poświęcona jest zagadnieniom fizycznym związanym ze spektrometrią NIR, zmiennością widm oraz w jaki sposób można pracować na uzyskanych widmach z zastosowaniem metod IDP w celu optymalizacji procesów analizy. Wskazano kilka przykładów zastosowań metod analizy widm NIR w przemyśle, przetwórstwie żywności, rolnictwie oraz innych dziedzinach życia.

W dalszej części rozdziału przedstawiono stan wiedzy odnośnie metod analizy widm NIR. Metody analizy wymagają odpowiedniego narzędzia liczącego, dzisiejsze oprogramowania oraz komputery z dużą mocą obliczeniową i z dużymi zasobami pamięci są w stanie dokonywać bardzo skomplikowanych obliczeń, które finalnie mogą dostarczyć bardzo dużo informacji na temat badanych materiałów.

W ramach wstępu opisano również struktury PM oraz PSC, które na chwilę obecną cieszą się dużym zainteresowaniem naukowców ze względu na unikatowe właściwości, a które w niedalekiej przyszłości mogą zrewolucjonizować sektor energetyczny.

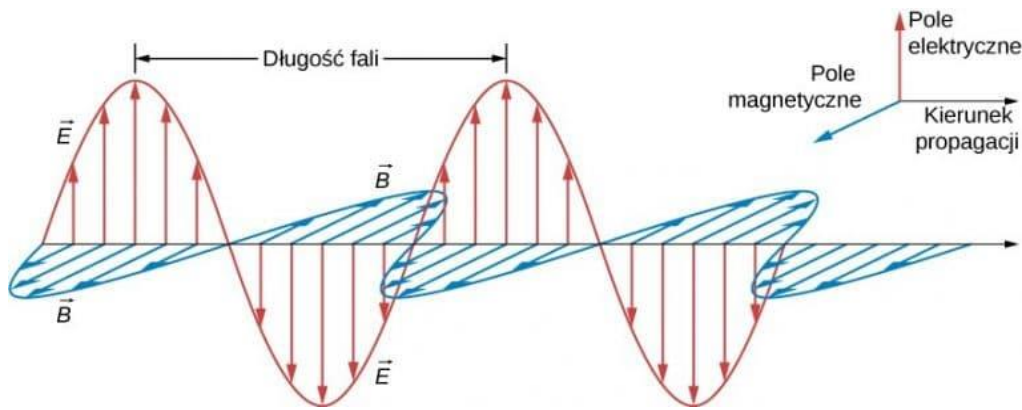
Ostatni rozdział poświęcony jest koncepcji połączenia AI oraz procesu badawczego PM, w celu przyspieszenia prac badawczych nad nowoczesnymi materiałami.

### 3.1. SPEKTROSKOPIA - WYBRANE ZAGADNIENIA

We wstępie poruszono istotną tematykę związaną ze spektroskopią w ujęciu fizyczno-chemicznym, gdyż te dziedziny ściśle się łączą w ujęciu tego zagadnienia. Omówiono również zagadnienia związane opisem technicznym oraz realizacją pomiarów za pomocą kieszonkowego spektrometru DLP NIR SCAN NANO EVM. Przedstawienie tych zagadnień jest konieczne w celu lepszego zrozumienia pracy.

Spektroskopia jest dziedziną nauki zajmującą się teorią i interpretacją widm, należy do tematyki z zakresu chemii jak i fizyki. Poprzez obserwację widm powstających na skutek absorpcji (pochłanianie części energii), emisji (oddawaniu części energii), rozpraszania i odbicia promieniowania elektromagnetycznego bada się budowę i właściwości atomów, cząsteczek i jąder atomowych, które oddziałują z promieniowaniem elektromagnetycznym z bardzo szerokiego zakresu – od radiowego aż do fal rentgenowskich (od  $10^3$  do  $10^{18}$  Hz) [6]. W zależności od różnych kryteriów istnieją różne podziały spektroskopii, o których będzie mowa w dalszej części pracy.

Prędkość rozchodzenia się drgającego pola magnetycznego  $\vec{B}$  oraz elektrycznego  $\vec{E}$  w próżni wynosi  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pole elektromagnetyczne zmienia się periodycznie i może być opisane za pomocą funkcji cosinus lub sinus. Obie składowe zmieniają się jednocześnie w kierunkach wzajemnie prostopadłych do kierunku propagacji. Długość fali jest definiowana jako odcinek drogi promieniowania, na jeden okres drgania pola, czyli jedno drganie. Z kolei częstość drgań jest definiowana jako liczba drgań przypadających na sekundę wyrażona w  $\text{s}^{-1}$  czyli w Hz [7].



Rys. 3.1.1 Falowy obraz promieniowania elektromagnetycznego [9]

Pomiędzy opisywanymi powyżej długością fali, prędkością rozchodzenia się i częstością pola E i B zachodzi bardzo ważna w spektroskopii zależność, która obowiązuje przy rozchodzeniu się promieniowania w próżni, dodatkowo te trzy wielkości nazywane są cechami jakościowymi promieniowania [7]:

$$\lambda v = c \quad (3.1.)$$

Częstość drgań może być wyrażona jako liczba drgań przypadającego na 1 cm drogi przebytej przez promieniowanie. Z zależności (3.1) wynika, że [7]:

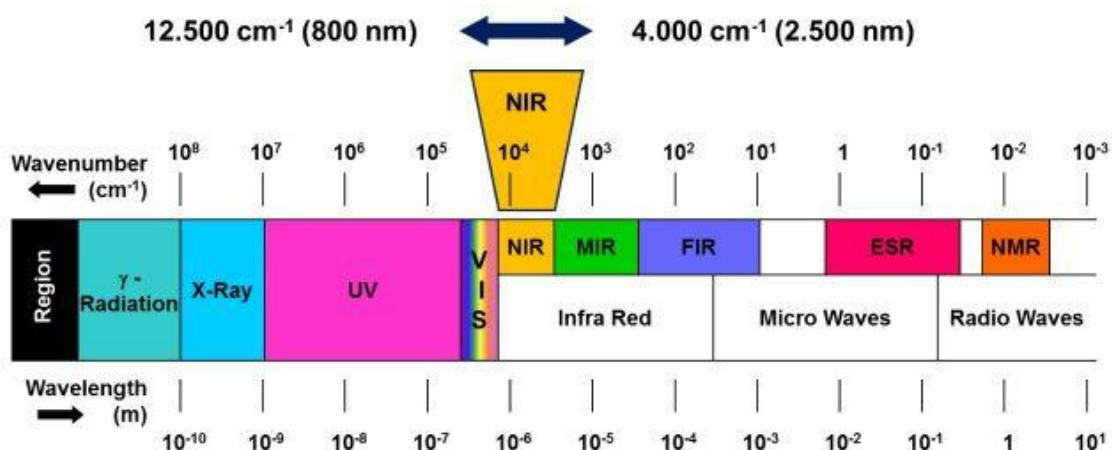
$$\frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.2.)$$

czyli,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} [cm^{-1}] \quad (3.3.)$$

Liczba drgań, która przypada na 1 cm drogi promieniowania elektromagnetycznego nazywa się liczbą falową wyrażoną w  $cm^{-1}$ , w spektroskopii bardzo często stosowana przy określaniu zakresu promieniowania. Promieniowanie bliskiej podczerwieni jest podzakresem promieniowania IR i mieści się w zakresie długości fali od 800 do 2500 nm, co przedstawiono na rysunku 3.1.2.

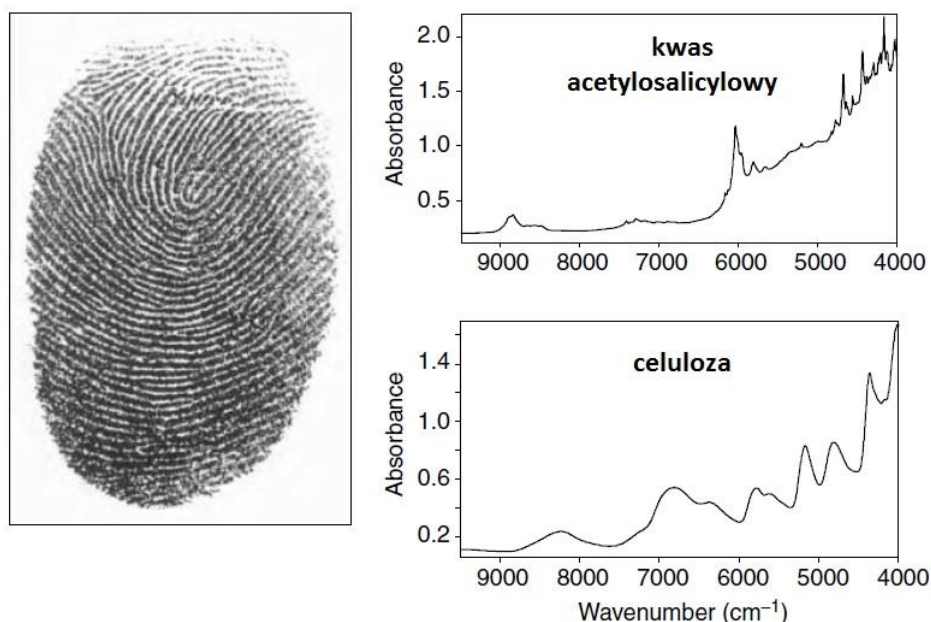
Najprościej rzecz ujmując, spektroskopia zajmuje się oddziaływaniem między promieniowaniem elektromagnetycznym a materią. Część energii promieniowania elektromagnetycznego może być pochłaniana przez materię, wtedy mówimy o absorpcji, zaś część energii potrafi być oddana w postaci promieniowania elektromagnetycznego wtedy mówimy o transmisji. Spektroskopia bliskiej podczerwieni NIR (powyżej  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) wchodzi w skład zakresu podczerwieni IR (zakres  $12800\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ), w którym można wyróżnić dodatkowo jeszcze dwa podzakresy tj: średnia podczerwień MIR ( $4000\text{ do }400\text{ cm}^{-1}$ ) oraz daleka podczerwień FIR ( $400\text{ do }10\text{ cm}^{-1}$ ). Jak podano powyżej, zakres promieniowania elektromagnetycznego wyraża się również za pomocą liczby falowej [6].



Rys. 3.1.2 Widmo fal elektromagnetycznych z wyszczególnieniem pasma NIR[10].

Za odkrywcę promieniowania podczerwonego uważa się brytyjskiego astronoma i fizyka, Williama Herschela. Odkrycia dokonał w 1800 roku. Herschel badał widma promieni słonecznych i zauważył, że jedna z kolumn spektralnych jest cieplejsza niż pozostałe, co świadczyło o obecności nieznanego dotąd zjawiska. W ten sposób odkrył promieniowanie podczerwone. [5].

Odpowiedź próbki w postaci zarejestrowanego widma dostarcza informacji na temat składu chemicznego oraz stanu fizycznego. Jak już wcześniej wspomniano, jest to swojego rodzaju „odcisk palca” próbki.



Rys. 3.1.3 Widma NIR kwasu acetylosalicylowego i celulozy – odciski palców składu chemicznego oraz stanu fizycznego [5].

Jako ojca spektroskopii NIR uważa się Karla Norrisa, który już w latach 50-tych ubiegłego wieku koncentrował się nad rozwojem i udoskonaleniem metod spektroskopii NIR,



jak również na zastosowaniu tej metody w różnych dziedzinach, takich jak analiza żywności, przemysł chemiczny i medycyna. Jego prace i osiągnięcia zostały docenione przez naukowców i praktyków na całym świecie i stanowią ważne wkłady w dalszy rozwój tej dziedziny [11].

Odpowiadając na pytanie skąd w ostatnich dekadach takie zainteresowanie spektroskopią NIR należy porównać bilans wad i zalet, aby uzyskać odpowiedź. Do wady należy zaliczyć sprawy związane z analizą widm - surowe widma są dosyć trudne w interpretacji i wymagają zastosowania IDP oraz zaawansowanych metod analizy, ponieważ użyteczna informacja nie jest bezpośrednio dostępna, a dane widmo może być opisywane wieloma parametrami i zmiennymi (uzyskane dane są wielowymiarowe), dodatkowo sama powtarzalność widm jest stosunkowo niska. Jednak korzyści wynikające ze spektrometrii NIR przemawiają w sposób przeważający nad wadami. Do głównych zalet należą [12]:

- a) Nieniszczący sposób badania próbek;
- b) Niewymagany proces przygotowania próbek do badań;
- c) Szybkość i prostota wykonania pomiarów;
- d) Możliwość wykonania dużej liczby pomiarów w krótkim czasie (duża ilość danych);
- e) Minimalizacja kosztów badań;
- f) Wysoka czułość;
- g) Mała ilość badanego materiału do realizacji pomiaru;

Spektroskopię możemy podzielić na trzy główne grupy, biorąc pod uwagę trzy podstawowe kryteria. Jest to najczęściej spotykany w literaturze podział. Pierwsze kryterium klasyfikacji polega na określeniu oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego na materię – pochłanianie lub emisja fotonów. Daje to kolejny podział na trzy potężne grupy, spektroskopię absorpcyjną, emisyjną oraz spektroskopię rozpraszania (Ramana). Drugim kryterium podziału są formy energii molekuł – na skutek skwantowania umożliwiają przejścia między poziomami energetycznymi. W tej grupie można wyróżnić takie rodzaje spektroskopii jak: elektronowy rezonans magnetyczny (EPR), magnetyczny rezonans jądrowy (NMR), spektroskopię elektronową, oscylacyjną oraz rotacyjną. Ostatnim przyjętym kryterium podziału jest wielkość fotonów pochłanianych, emitowanych bądź rozpraszanych – zakres częstotliwości i długości fal elektromagnetycznych. Uwzględniając to kryterium, możemy wskazać następujące rodzaje spektroskopii: mikrofalowa (MW), radiospektroskopia RF, podczerwieni (IR), zakresu ultrafioletowego (UV) oraz spektroskopia zakresu widzialnego

(VIS). Przedstawiony podział spektroskopii jest podstawowym podziałem, w literaturze są dostępne bardziej rozległe podziały [6, 7, 8].



Rys. 3.1.4 Podział spektroskopii [6, 7, 8].

Należałoby zastanowić się, co dzieje się z badanym materiałem po ekspozycji na falę elektromagnetyczną z zakresu bliskiej podczerwieni. Ze względu na zakres niniejszej pracy, zasadnym jest przedstawienie opisu głównie procesów fizycznych zachodzących w zakresie bliskiej podczerwieni. Promieniowanie elektromagnetyczne składa się z fotonów, kwantów (porcji) energii, fotony nie posiadają masy spoczynkowej ani ładunku elektrycznego. Charakterystyczną własnością fotonu jest posiadanie energii, które zostało opisane za pomocą równania Plancka [6]:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (3.4.)$$

gdzie:

$E$  – energia fotonu światła [J];

$h$  – stała Plancka –  $6,626 \cdot 10^{-34}$  [J·s];

$\nu$  – częstotliwość drgań [Hz]

$\lambda$  – długość fali [m];

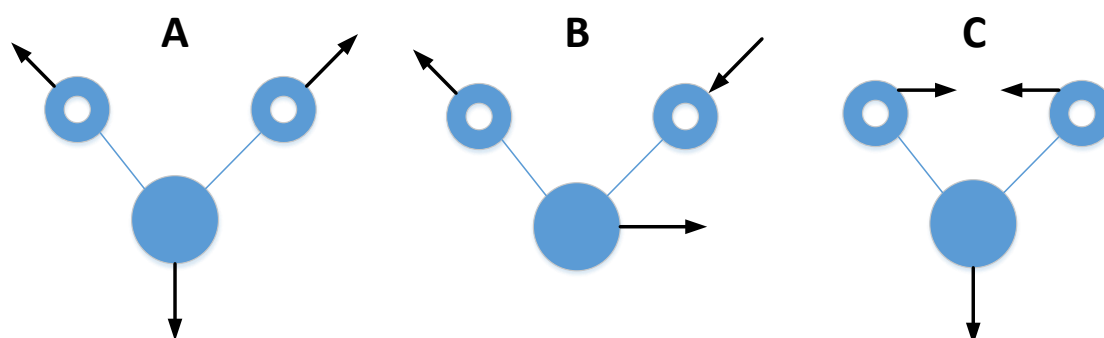
$c$  – prędkość światła -  $3 \cdot 10^8$  [m/s];

Z równania wynika zależność, im długość fali jest mniejsza, tym energia promieniowania jest większa – energia fotonu jest uzależniona wprost proporcjonalnie od częstotliwości drgań. Promieniowanie z zakresu IR ma energię mieszczącą się w przedziale od 48 do 4,8 kJ, absorpcja takiej ilości energii jest dostateczna aby spowodować oscylację wiązań ale nie wystarczającą do ich zerwania. Energia wewnątrz cząsteczek może występować w następujących formach [7]:

- a) energii translacji – związana z nieuporządkowanym ruchem molekuł;

- b) energii oscylacyjnej – pochodząca od drgań cząsteczek wokół własnego położenia równowagi;
- c) energii rotacyjnej – wynikającej z rotacji cząsteczek wokół własnej osi;
- d) energii elektronowej – jest ona składową dwóch rodzajów energii – energii kinetycznej ruchów elektronów w cząstce oraz energii potencjalnej oddziaływania elektronów z jądrami atomów oraz innymi sąsiadującymi elektronami

Absorpcja promieniowania w zakresie podczerwieni powoduje zmianę energii oscylacyjnej, jak i rotacyjnej. Kształt uzyskanych widm zależy głównie od rodzaju wzbudzeń – w przypadku ciał stałych i cieczy występują tam głównie wzbudzenia oscylacyjne, gdyż wzbudzenia rotacyjne są niwelowane przez oddziaływania międzycząsteczkowe. W przypadku materiałów w stanie skupienia gazowym wyróżnia się wzbudzenia rotacyjno-oscylacyjne – wynika to z dużej swobody cząsteczek [7]. Drgania cząsteczek składających się z wielu atomów mają bardzo skomplikowany charakter jednak można je przedstawić jako superpozycję pewnej liczby drgań, prostych, zgodnych co do fazy i jednakowej częstości. Ten rodzaj drgań został nazwany drganiami normalnymi. W obszarze wyżej wspomnianych drgań wyróżnia się głównie drgania związane ze zmianą kątów płaskich między wiązaniami – deformacyjne oraz drgania rozciągające polegające na zamianie długości wiązań. W obszarze tych dwóch rodzajów drgań możemy dodatkowo rozróżnić drgania symetryczne oraz asymetryczne. Poniżej przedstawiono na rysunku 3.1.5. drgania normalne izolowanej cząstki wody [13, 14].



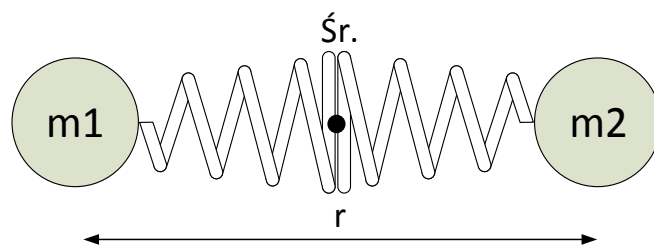
Rys. 3.1.5 Drgania izolowanej cząstki wody – odpowiednio [13, 14]:

- A) Drgania symetryczne rozciągające;
- B) Drgania asymetryczne rozciągające;
- C) Drgania deformacyjne nożycowe;

Liczba stopni swobody ruchu danej cząsteczki zależy bezpośrednio od ilości tworzących ją atomów, określa się ją jako sumę stopni swobody atomów wchodzących w skład

cząstki. Ruch całych molekuł w przestrzeni nazywany jest ruchem translacyjnym. Każdy atom ma trzy stopnie swobody, które odpowiadają współrzędnym kartezjańskim (x,y,z). Cząsteczka, która jest zbudowana z  $n$  atomów ma  $3n$  stopni swobody i gdyby nie wiązania między sobą każdy z nich miałby 3 stopnie swobody. Jednak atomy w cząsteczkach są ze sobą związane, przez co nie mają takiej możliwości wykonywania ruchu translacyjnego. W przypadku cząsteczek nieliniowych sprawa się komplikuje ponieważ, trzy stopnie swobody dotyczą translacji a trzy kolejne ruchu obrotowego. Pozostałe stopnie swobody  $3n-6$  opisują ruchy oscylacyjne i drgania normalne. Cząsteczki liniowe, zaś posiadają tylko dwa rotacyjne stopnie swobody, a więc ich drganiom odpowiadają  $3n-5$  drgań normalnych. Przykładem nieliniowej cząstki składającej się z 3 atomów jest woda, ma ona zatem  $3 \cdot 3 - 6 = 3$  – trzy stopnie swobody oscylacyjnej [7].

Do opisu oddziaływania cząsteczki dwuatomowej z promieniowaniem elektromagnetycznym stosuje się model oscylatora harmonicznego. Układ dwóch mas (atomów), drgając doskonale sprężysto wokół środka układu masy. Poniżej na rysunku zaprezentowano model oscylatora harmonicznego składającego się z dwóch mas  $m_1$  oraz  $m_2$  połączonych sprężyną.



Rys. 3.1.6 Model oscylatora harmonicznego [7].

Częstość drgań  $\nu_{osc}$  zaprezentowanego oscylatora można wyrazić wzorem [16]:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2} \pi \sqrt{\frac{f}{m_r}} \quad (3.5.)$$

gdzie:

$f$  – stała będąca miarą siły wiązań;

$m_r$  – masa zredukowana określana jako iloczyn dwóch mas atomów, podzielona przez ich sumę

gdzie  $m_1$  jest masą pierwszego atomu,  $m_2$  masa drugiego atomu.

$$m_r = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.6.)$$

Energia oscylatora  $E_{osc}$  jest skwantowana i dla poszczególnych poziomów energetycznych wynosi [16]:

$$E_{osc} = h\nu_{osc} \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (3.7.)$$

$n$  – oscylacyjna liczba kwantowa, która może przyjąć wartości – 0,1,2,3,...

Do oddziaływania oscylującej cząsteczki z promieniowaniem podczerwonym dojdzie tylko i wyłącznie gdy zostaną spełnione pewne warunki, nazwane regułami wyboru. Pierwsza reguła polega na tym, że energia fotonu promieniowania elektromagnetycznego, która może zostać pochłonięta przez cząsteczkę, musi odpowiadać różnicy poziomów energetycznych cząsteczki ( $\Delta E_{osc} = h\nu$ ). W przypadku oscylatora harmonicznego dozwolone są tylko przejścia absorpcyjne i emisyjne, dla których oscylacyjna liczba kwantowa zmienia się w przedziale  $\Delta n = \pm 1$ . Pasma podstawowe, czyli intensywne pasma absorpcyjne cząsteczek mogą być wyjaśnione za pomocą modelu oscylatora harmonicznego. W widmach cząsteczek heteroatomowych występują zmiany oscylacyjnej liczby kwantowej w zakresie  $\Delta n = 1$ . W widmach obserwowane są również pasma o niskiej intensywności i o częstościach zbliżonych do wielokrotności częstości pasma podstawowego, są to tzw. nadtony. Ich występowanie wyjaśnia model oscylatora anharmonicznego a energia potencjału jest wyrażona za pomocą poniższego wzoru [16]:

$$E_{osc AH} = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) - h\nu x \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3.8.)$$

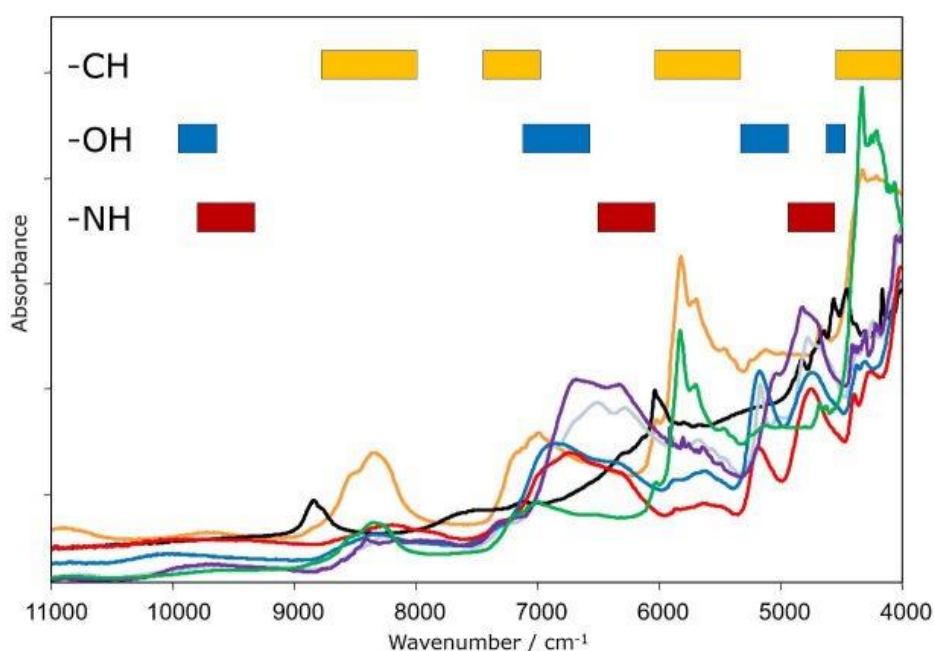
gdzie:

$x$  – współczynnik anharmoniczności – stopień odstępstwa oscylatora od modelu harmonicznego.

Należy również wyjaśnić dwa pokrewne pojęcia, a jednak różne – spektrometria odnosi się do pomiaru właściwości światła, w tym jego intensywności, długości fali i częstotliwości. Jest to ogólne pojęcie, które może odnosić się do każdej metody służącej do pomiaru właściwości światła i często jest używane do opisanie technik laboratoryjnych do pomiaru światła w widzialnej i ultrafioletowej części spektrum. Spektroskopia jest natomiast bardziej szczegółowym pojęciem, które odnosi się do badania interakcji światła z materią. Może to obejmować analizę pochłaniania, emisji lub rozproszenia światła w celu określenia składu chemicznego, właściwości fizycznych i struktury próbki. Spektroskopia jest używana w szerokim zakresie zastosowań, w tym w chemii analitycznej, astronomii i obrazowaniu medycznym. Spektrometria jest techniką pomiarową, podczas gdy spektroskopia jest badaniem interakcji światła z materią. Spektrometria dostarcza surowe dane do analizy spektroskopowej, która może być następnie wykorzystana do uzyskania wglądu w charakter próbki badanej [8].

### 3.2. SPEKTROSKOPIA NIR

Nadtony (drżania molekuli) powstają na skutek przejścia układu drżającego ze stanu podstawowego na 2, 3 lub wyższy wzbudzony poziom energetyczny. Drżania kombinacyjne powstają, gdy dwa lub kilka układów drżających oddziałuje ze sobą, co powoduje widoczną zmianę w postaci piku na widmie absorpcyjnym. Widma nadtonów i kombinacji drżań cząsteczek zawierają grupy CH, NH lub OH - służą jako sygnał do identyfikacji i pomiaru konkretnych składników chemicznych. [12, 14]. Widma nadtonów można wyjaśnić stosując model oscylatora anharmonicznego, jednak powoduje to rozszerzenie reguły wyboru dotyczącej zmiany kwantowej oscylacji – możliwe są przejścia, dla których liczba kwantowa zmienia się o kilka jednostek ( $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ ). Warunek ten stanowi drugą regułę wyboru obowiązującą w spektroskopii podczerwonej. Trzecią regułę stanowi warunek mówiący o tym, że w podczerwieni można obserwować tylko przejścia oscylacyjne, którym towarzyszy zmiana momentu dipolowego cząsteczki, nazywane drżaniami aktywnymi w podczerwieni. Konkretnie grupy wodorowe oraz ich pasma absorpcyjne przedstawiono na wykresach poniżej.



Rys. 3.2.1 Spektroskopia NIR zakres długości fali świetlnej oraz główne przedziały absorpcji molekularnej [10].

Położenie maksimum w paśmie widma podczerwonego jest najczęściej określane za pomocą [15]:

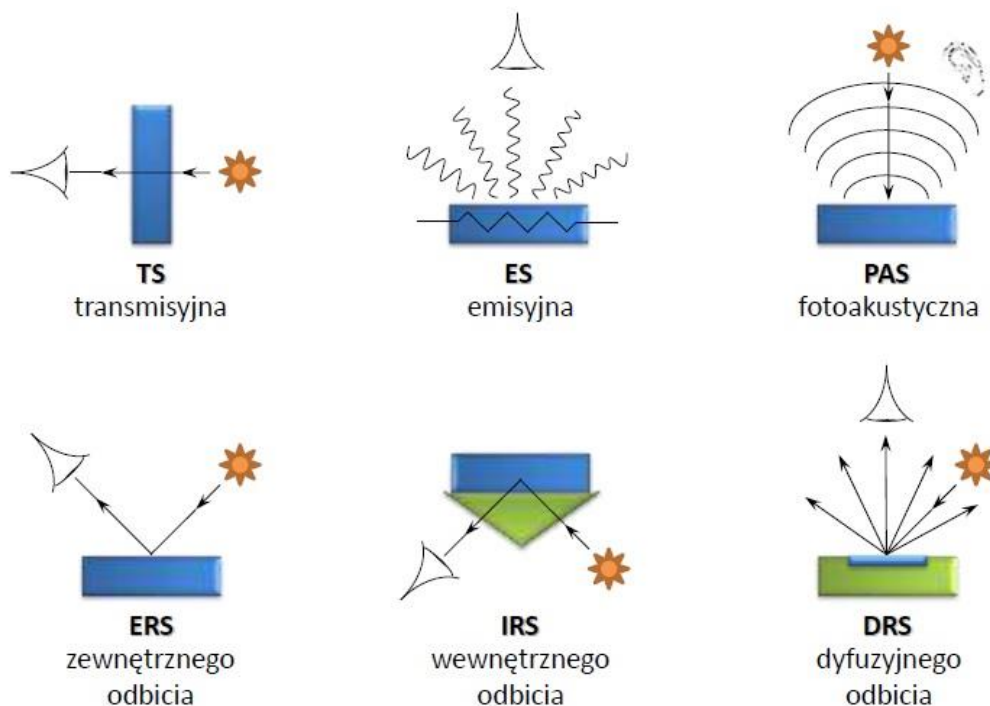
- liczb falowych – liczba drżań przypadająca na 1 cm drogi promieniowania ( $\bar{\nu} = 1/\lambda$ )  $cm^{-1}$ ;
- długość fali - ( $\lambda$ , mm);

c) częstość promieniowania ( $\nu, Hz$ ).

W spektroskopii podczerwieni można wyróżnić kilka technik badawczych wykorzystywanych w celu badania materiałów [15]:

- transmisyjna (TS);
- emisyjna (ES);
- fotoakustyczna (PAS - Photoacoustic Spectroscopy);
- zewnętrznego odbicia (ERS);
- wewnętrznego odbicia (IRS);
- dyfuzyjnego odbicia (DRS);

W zależności od metody wykorzystują się różne zjawiska fizyczne. Podstaw układu badawczego jest źródło światła w określonej postaci oraz detektor optyczny, bądź jak w przypadku fotoakustyki układ mikrofonowy. Poniżej na rysunku 3.2.2 zaprezentowano poszczególne techniki badawcze.



Rys. 3.2.2 Techniki badawcze wykorzystywane w bliskiej podczerwieni [15].

W spektroskopii wykorzystywane są pewne wielkości do opisu procesów fizyczno-chemicznych zachodzących w badanym materiale [8, 15, 16]:

- 1) Intensywność promieniowania padającego  $I$  jest to energia przechodząca w ciągu 1 sekundy przez  $1 \text{ m}^2$  powierzchni prostopadłej do kierunku biegu promieniowania. Intensywność pasm jest wyrażona w skali transmitancji (T), lub absorbancji (A).

2) Transmitancja definiowana jest jako stosunek natężenia światła, które przeszło przez próbkę (zostało przepuszczone), do natężenia światła padającego na próbkę. Transmitancja jest wielkością transmisji wyrażona w [%] i wyraża się wzorem [16]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.9)$$

gdzie:

$I$  – intensywność (natężenie) promieniowania padającego;

$I_0$  – intensywność (natężenie) promieniowania przechodzącego przez próbkę.

3) Absorpcja jest definiowana jako przekształcanie energii promieniowania na inne formy energii wskutek oddziaływania z materią (pochłanianie) jest to zjawisko fizyczne. Absorbancja ( $A$ ) jest wielkością absorpcji – nie posiada jednostki (bezwymiarowa wielkość, logarytm dziesiętny z odwrotności transmitancji) opisuje ją zależność [16]:

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (3.10.)$$

Wyróżnia się również reflektancję ( $R$ ), która związana jest z odbiciem części energii promieniowania elektromagnetycznego padającego na próbkę, wyrażona wzorem [16]:

$$R = \frac{I_R}{I_{R0}} \quad (3.11.)$$

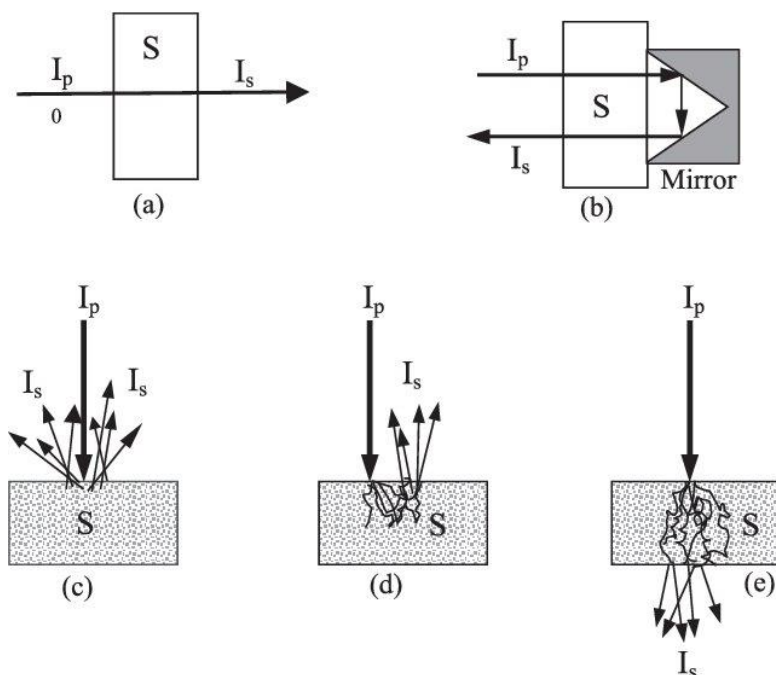
gdzie:

$I_R$  – natężenie promieniowania odbitego od próbki.

$I_{R0}$  – natężenie promieniowania padającego na próbkę

Poniżej na rysunku 3.2.3 zaprezentowano najczęściej wykorzystywane tryby pomiarowe stosowane w spektrometrii NIR.





Rys. 3.2.3 Metody wykorzystywane w pomiarach widm NIR a) transmitancja, b) transreflektancja, c) reflektancja rozproszona, d) interaktywność, e) transmitancja przez ośrodek rozpraszający [16].

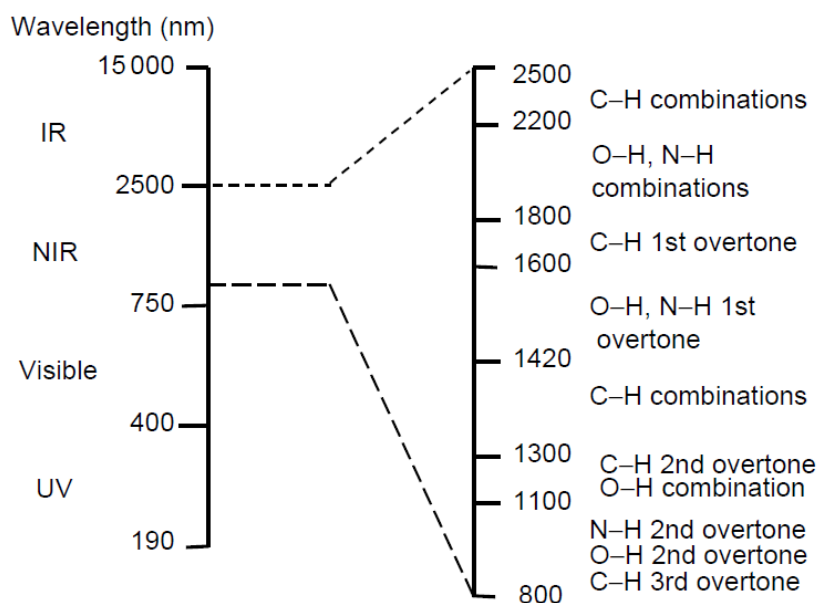
Aparatura spektroskopowa podczas realizacji pomiarów ma wykonać dwa zasadnicze zadania:

- przeprowadzić analizę jakościową – określenie wielkości  $\nu$ ,  $\bar{\nu}$ , lub  $\lambda$ ;
- przeprowadzić analizę ilościową promieniowania polegającą na określeniu liczby fotonów o danym  $\nu$ , które oddziaływały z molekułami.

Stwierdzone zmiany ilościowe i jakościowe w promieniowaniu są dobrym odwzorowaniem cech molekuł. Poniżej przedstawiono poszczególne pasma absorpcyjne dla określonych wiązań atomowych. W zakresie NIR wyróżniane są określone pod-pasma aktywności danych związków chemicznych (grup atomów). W tym regionie występują nadtony drgań rozciągających wiązań:

- OH (pomiar wilgotności w zakresie od 1 do 90 %);
- NH (organiczne azoty – amidy);
- CH (oleje).

Rysunek 3.2.4 przedstawia, które grupy wiązań atomów wykazują właściwości absorpcyjne dla określonych długości fali świetlnej. W innym ujęciu przedstawiono pasma absorpcji w tabeli nr 1 uwzględniając rodzaj drgań.



Rys. 3.2.4 Główne rodzaje pasm absorpcyjnych NIR i ich podzakresy [17].

Wiązanie	Typ drgania	Zakres absorpcji [cm <sup>-1</sup> ]
O-H <i>alkohole, fenole</i> (OH niezasocjowana)	rozciągające	3500 - 3700
O-H <i>alkohole, fenole</i> (OH tworząca wiązanie wodorowe)	rozciągające	3000 - 3500
O-H <i>kwasy</i> (OH niezasocjowana)	rozciągające	3500 - 3550
O-H <i>kwasy</i> (OH tworząca wiązanie wodorowe)	rozciągające	Szerokie pasmo 2500 - 3300
N-H <i>aminy</i>	rozciągające	3200 - 3600
C-H <i>aromat.</i>	rozciągające	3030
C-H <i>olefin.</i>	rozciągające	3010 - 3100
C-H <i>alifat.</i>	rozciągające	2850 - 3000
S-H <i>tiole</i>	rozciągające	2550 - 2600
C≡N <i>nitryle</i>	rozciągające	2200 - 2400
C≡C <i>alkiny</i>	rozciągające	2100 - 2270
C=O <i>aldehydy, ketony,</i> <i>kwasy,estry</i>	rozciągające	1600 - 1870
C=C <i>alkeny</i>	rozciągające	1600 - 1680
C=C <i>aromat.</i>	rozciągające	1500 - 1610
C=N <i>iminy, oksymy</i>	rozciągające	1500 - 1650
N-H	deformacyjne	1500-1650
O-H	deformacyjne	1200-1450
C-O	rozciągające	1050-1430
C-Cl	rozciągające	600-800

Tabela nr 1 - pasma absorpcji w podczerwieni [18].

### 3.3. ZMIENNOŚĆ WIDM NIR W CZASIE

Różnego rodzaju materiały wraz z upływem czasu bądź poprzez oddziaływanie niektórych określonych czynników zewnętrznych ulegają procesom chemicznym oraz

fizycznym, które z kolei przekładają się na zmiany obserwowanych widm. Do podstawowych czynników powodujących zmiany widmowe należą [19]:

- 1) Zmiany temperatury: Wprowadzenie zmian temperatury do systemu, takie jak szybki wzrost lub spadek;
- 2) Zmiany wilgotności: Wprowadzenie zmian wilgotności może również powodować zmiany w widmie NIR, ponieważ zmiany wilgotności powodują zmiany w interakcjach cząsteczek;
- 3) Zmiany składu: Zmiany w składzie próbki, takie jak dodanie lub usunięcie jakiejś substancji, może również powodować zmiany w widmie NIR;
- 4) Zmiany w warunkach pomiarowych: Zmiany w warunkach pomiarowych, takie jak zmiana położenia względem źródła światła, wpływa na zmiany widmowe NIR;
- 5) Oddziaływanie pola elektromagnetycznego (różnego rodzaju zakresy), również może spowodować zmiany właściwości optycznych badanej próbki.

Głównie interesującymi z punktu widzenia pracy są szeroko rozumiane procesy zmian właściwości optycznych materiałów oraz co za tym idzie zmiany zachodzące w widmach dla zakresu NIR. Proces i dynamika zmian widm NIR może być bardzo skorelowany z procesami zachodzącymi w badanym materiale. Może mówić o zmianie stanu skupienia lub procesach fizyczno-chemicznych zachodzących wraz z upływem czasu, w wyniku działania określonych czynników zewnętrznych, które opisano wcześniej. Z punktu widzenia pracy istotne jest identyfikowanie zmian, określanie ich stopnia oraz dynamika.

### **3.4. PRACA NA WIDMACH NIR – IDP**

Należy zastanowić się, jakie informacje użyteczną można pozyskać z widm uzyskanych za pomocą urządzenia spektroskopowego oraz w jaki sposób z nimi postępować, aby proces pozyskiwania informacji był szybki i maksymalizował pozyskaną informację. Ważnym procesem przetwarzania sygnałów jest wyeliminowanie niepotrzebnego tła, które nic nie wnosi do informacji użytecznej zawartej w widmie NIR, a powoduje komplikację i wydłużenie czasu przetwarzania (niwelacja szumu). Uzyskane dane w procesie badawczym mogą być obciążone wieloma błędami w postaci: niespójności, niedokładności oraz niepewności. To również powoduje trudności w ich przetwarzaniu. Do podstawowych zabiegów IDP należą między innymi metody [20, 21, 22, 23, 24]:

- a) Normalizacji – podstawowa metoda przetwarzania danych polegająca na przeskalowanie danych danego zbioru przez wartość maksymalną oraz minimalną. Tę metodę opisuje następujący wzór:

$$y_i = \frac{x_i - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \quad (3.12.)$$

gdzie:

$y = [y_1, y_2, y_3, \dots, y_n]$  – N elementowy wektor danych po normalizacji;

$x = [x_1, x_2, x_3, \dots, x_n]$  – N elementowy wektor danych po normalizacji;

$x_{max}$  – wartość maksymalna;

$x_{min}$  – wartość minimalna zbioru;

- b) Standaryzacja – stosowane również bardzo często w statystyce jako jedna z podstawowych metod wstępnej transformacji polegające na przeskalowaniu każdego elementu zbioru pomiarowego względem wartości średniej oraz odchyleniem standardowym zgodnie ze wzorem:

$$y_i = \frac{x_i - m}{\sigma} \quad (3.13.)$$

gdzie:

$y = [y_1, y_2, y_3, \dots, y_n]$  – N elementowy wektor danych po standaryzacji;

$x = [x_1, x_2, x_3, \dots, x_n]$  – N elementowy wektor danych początkowych;

$\sigma$  – odchylenie standardowe zbioru;

$m$  – wartość średnia zbioru;

- c) Skalowanie wielowymiarowe (MDS) – statystyczna technika używana w analizie danych do eksplorowania podobieństw i różnic między obiektami. Celem MDS jest reprezentowanie obiektów w przestrzeni o niskiej liczbie wymiarów, przy jednoczesnym zachowaniu dystansów między obiektami, jak to tylko możliwe.
- d) PCA – jest kolejna bardzo użyteczna metoda przetwarzania danych polegająca na obróceniu ortogonalnego układu współrzędnych tak, aby maksymalizować wariancję dla kolejnych współrzędnych: 1, 2, ... . Na podstawie macierzy kowariancji powstaje nowa przestrzeń obserwacji, w której największą zmiennością charakteryzują się najpierw wyznaczone dane – czynniki początkowe. Dzięki uzyskaniu większej zmienności danych możliwe jest uzyskanie dyskryminacji na wyższym poziomie. Możliwe jest zredukowanie zbioru danych o te czynniki, które charakteryzują się najmniejszą dynamiką zmian. Głównie chodzi o zapis użytecznej informacji za pomocą

zbioru o znacznie mniejszej liczbie składowej (przestrzeń o mniejszym wymiarze). Pierwsze składowe zawierają najwięcej informacji kolejne, już mniej. Zastosowanie metody PCA pozwala na zmniejszenie warstwy wejściowej SSN.

- e) ICA – metoda bardzo podobna do metody PCA, jej zadaniem jest wychwytywanie współrzędnych niezależnych opisujących dane o największej wariancji. Dzięki zastosowaniu tej metody również jest możliwa redukcja wymiaru danych. Metoda ICA uzyskuje przeważnie znacznie lepsze rezultaty niż metoda PCA;
- f) Średnia Winsora – stosowana głównie do niwelacji danych odstających, które w sposób znaczący odbiegają od pozostałych danych (nie pasują do danej serii pomiarowej). Metoda ta polega na zastępowaniu skrajnych pomiarów odpowiednio wartościami maksymalnymi oraz minimalnymi.
- g) Średnia arytmetyczna – spotykana dosyć często jako tzw. „przeciętna” – wyznaczana jako suma wszystkich obserwacji i dzielona przez liczbę tych obserwacji. Może być wykorzystana w celu poprawy jakości widm poprzez uśrednienie danej serii pomiarowej. Wyrażona wzorem:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (3.14.)$$

- h) Wariancja – definiowana jest jako średnia arytmetyczna kwadratów odchyłeń (różnic). Można ją nazwać miarą zmienności zbioru, zapisana w postaci wzoru:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N} \quad (3.15.)$$

- i) Odchylenie standardowe – pierwiastek kwadratowy z wariancji – również traktowane jako miara zmienności zbioru, zwłaszcza w statystyce. Odchylenie standardowe nazywane jest również odchyleniem typowym. Wzór do wyznaczenia odchylenia przy założeniu, że znana jest wariancja:

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} \quad (3.16.)$$

- j) Typowy klasyczny obszar zmienności cechy oraz pozycyjny – określa jakie wartości może przyjmować cecha, jest definiowany jako przedział, który zawiera 2/3 zbioru. Poszczególne typowe obszary cech opisane są wzorami:

$$\bar{x} - \sigma < X < \bar{x} + \sigma \quad (3.17.)$$

$$Me - Q < X < Me + Q \quad (3.18.)$$

gdzie:

$$Q = \frac{Q_3 - Q_1}{2} \quad (3.19.)$$

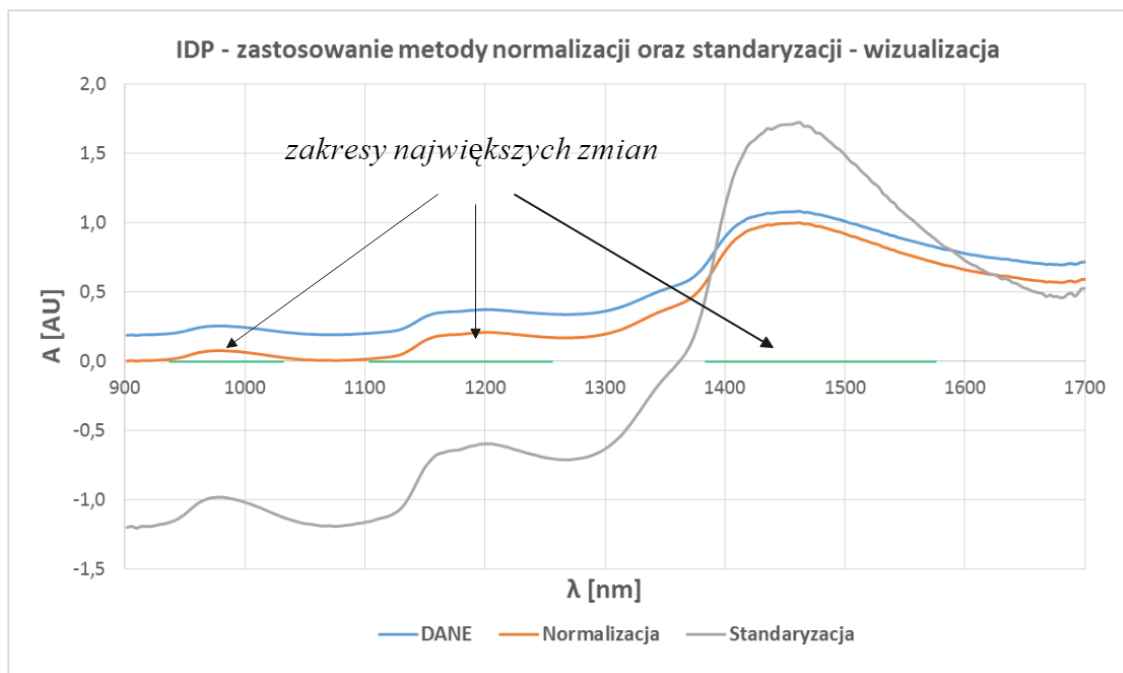
$Q$  – odchylenie ćwiartkowe;

$Q_3, Q_1$  – odpowiednio trzeci i pierwszy kwartył rozkładu;

$Me$  – mediana;

Zastosowanie metod IDP umożliwia przekształcenie zbioru danych w taki sposób, że ich dalsza analiza wymaga mniejszej mocy obliczeniowej, a przez to skraca się czas ich analizy. Dzieje się tak, ponieważ zbiór danych został zredukowany o nieistotne dane pomiarowe (pozbawienie szumu, pozbawienie składowej stałej, unormowanie, standaryzacja). Każdy dodatkowy 1 bajt danych przyczynia się do dłuższego czasu analizy zbioru za pomocą wybranych metod. Dąży się do tego, aby proces dalszej analizy był skupiony wyłącznie na pewnym zbiorze danych lub składowych, tzn. takim w którym zachodzą zmiany.

W kontekście SSN wstępna analiza danych również jest kluczowa w celu optymalizacji procesu, przez co dane wejściowe powinny być odpowiednio przygotowane. Kolejnym aspektem jest analiza wrażliwości, która jest prowadzona po procesie uczenia co pozwala na określenie, jakie dane wejściowe są najbardziej istotne w zbiorze. Eliminacja istotnych danych wejściowych prowadzi do wzrostu błędu MSE na wyjściu sieci. Z punktu widzenia SSN bardziej, mówi się o doborze danych wejściowych [21].



Rys. 3.4.1. Zastosowanie podstawowych metod IDP – wskazanie obszarów największych zmian.

### **3.5. PRZYKŁADY APLIKACJI SPEKTROMETRII**

Poniżej przedstawiono kilka dziedzin, w których spektroskopia NIR jest stosowana głównie do określenia jakości produktów oraz określania składu. Obserwuję się tendencję wzrostu aplikacji tej metody badawczej w dużej liczbie dziedzin życia, oto kilka przykładów [1, 2, 3, 4, 5, 25, 26, 27]:

- a) Kontrola jakości żywności - spektroskopia NIR jest stosowana do szybkiej i nieinwazyjnej kontroli jakości żywności i napojów, w tym do określania zawartości tłuszczu, białka, wody, cukru, składników mineralnych i innych składników odżywczych. Znalazła między innymi zastosowanie w określaniu rodzaju i jakości miodu pszczelego a w przemyśle masarskim do określania wartości odżywczych – zawartość składników takich jak: białko, tłuszcze, węglowodany oraz woda mięsa garmazeryjnego, wołowego, drobiowego oraz makaronów.
- b) Przemysł farmaceutyczny - wykorzystywana do jakościowej i ilościowej analizy surowców, produktów pośrednich i końcowych w przemyśle farmaceutycznym. Może być również wykorzystywana do monitorowania procesów produkcyjnych, takich jak suszenie, mieszanie, granulacja i tabletkowanie.
- c) Chemia - ocena jakości surowców, produktów pośrednich i końcowych w przemyśle chemicznym. Może być również wykorzystywana do monitorowania procesów, takich jak reakcje chemiczne, mieszanie i separacja.
- d) Rolnictwo - określanie zawartości składników odżywczych w produktach rolnych takich jak zboża, oceny jakości plonów.
- e) Kosmetologia - analizy składników kosmetyków, takich jak emulgatory, stabilizatory, barwniki i konserwanty. Może być również stosowana do analizy jakości składników aktywnych w produktach do pielęgnacji skóry.
- f) Medycyna – do określania składu tkanek i płynów ustrojowych, takich jak krew i mocz. Może być również stosowana do diagnostyki chorób, takich jak nowotwory i choroby serca.

### **3.6. WYBRANE METODY ANALIZY WIDM NIR**

W pierwszej kolejności należy odpowiedzieć na pytanie dlaczego spektroskopia NIR jest tak szeroko stosowana do analizy materiałów chemicznych i biologicznych, a zwłaszcza w przemyśle farmaceutycznym, rolniczym, spożywczym, chemicznym oraz dlaczego przez tak długi okres czasu była jakby „odstawiona na boczny tor”. W poprzednich podrozdziałach

przedstawiono zalety i wady spektroskopii NIR i wykazano, że bilans jest korzystniejszy na rzecz zalet. Nerozwijanie tej metody do badania materiałów było bezpośrednio związane z brakiem skutecznych narzędzi analizy widm, które mogą w sposób skuteczny wydobyć informację użyteczną dla badaczy. Aktualnie dysponujemy znacznie potężniejszymi mocami obliczeniowymi oraz oprogramowaniem umożliwiającym skuteczną implementację metod uczenia maszynowego. W poniższym rozdziale zostaną krótko opisane metody analizy widm NIR oraz pomocne metody statystyczne w IDP widm NIR.

### **3.6.1. ANALIZA ZA POMOCĄ TRANSFORMATY FOURIERA**

Transformacja widm podczerwonych z wykorzystaniem przekształcenia Fouriera (FTIR) jest bardzo ugruntowana i znana [5], jednak dopiero w roku 1981 wykorzystano transformatę Fouriera do analizy widm NIR uzyskanych z urządzeń dyspersyjnych. Przesłanki do stawiania transformaty Fouriera w kontekście widm NIR jest również redukcja zbioru danych. Podobnie jak w przypadku dźwięku, ograniczenie zbioru danych do kilku kolejnych wyrazów szeregu Fouriera, tak aby ponownym przekształceniu uzyskać zrozumiałą informację. W przypadku pracy na widmach, metoda ta polega na pomiarze absorpcji promieniowania podczerwonego (IR) przez próbkę i przetworzeniu otrzymanego sygnału w dziedzinie częstotliwości. Metoda ta jest wykorzystywana w analizie jakościowej i ilościowej różnego rodzaju substancji organicznych i nieorganicznych. W spektroskopii FTIR wykorzystuje się interferometr Michelsona do pomiaru absorpcji promieniowania IR przez próbkę. Otrzymany sygnał interferencyjny, zawierający informacje o absorpcji przez próbkę, jest następnie poddawany transformacie Fouriera, co pozwala na uzyskanie widma absorpcji w dziedzinie częstotliwości [5].

Metoda FTIR jest szybka, precyzyjna i nieinwazyjna, co sprawia, że jest powszechnie wykorzystywana w analizie różnego rodzaju próbek. Metoda została zastosowana z powodzeniem do widm NIR uzyskując przy tym redukcję zbioru, co z kolei pozwoliło na szybsze, bardziej stabilne kalibracje oraz z powodzeniem może skrócić czas analizy widm inną metodą. Okazuje się, że wykorzystanie zaledwie sześciu par współczynników (zaledwie 12 liczb z  $\log(1/R)$ ) wystarczy do oszacowania składu chemicznego np. suszonego tytoniu bez utraty dokładności oraz precyzji [28].

Przy analizie widm NIR za pomocą transformaty Fouriera bardzo ważne jest, wykonanie poprawnej kalibracji spektrometru oraz poprawne przygotowanie badanej próbki. Odpowiednie przygotowanie próbki polega na umieszczeniu jej na tle o niskiej absorbancji, tak aby nie wprowadzać zakłóceń do widma. W przypadku analizy składu chemicznego próbki za pomocą



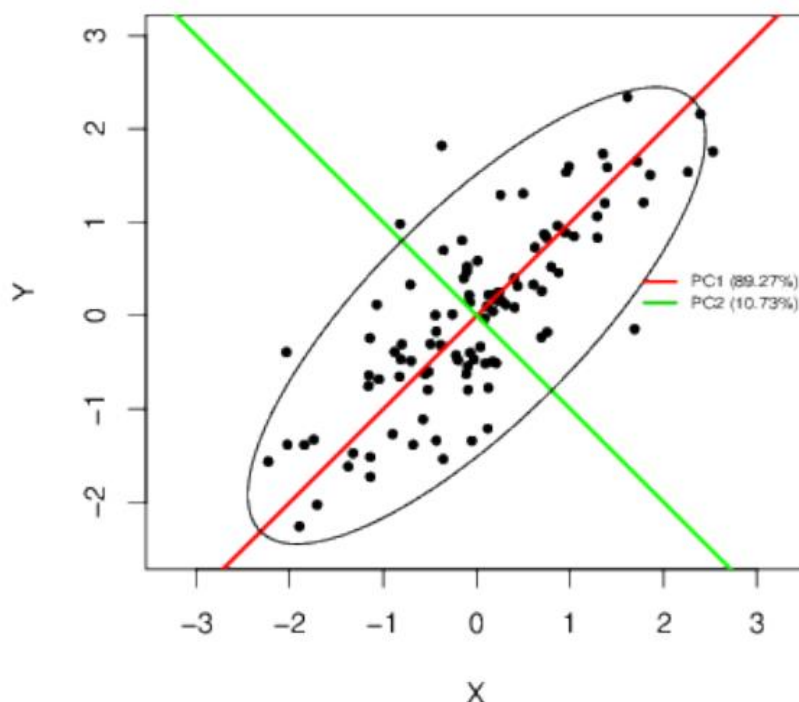
spektroskopii NIR i transformaty Fouriera, należy także zwrócić uwagę na odpowiednie przetwarzanie danych, takie jak redukcja szumu [5].

### **3.6.2. REGRESJA LINIOWA GŁÓWNYCH CZYNNIKÓW - PCA**

We wcześniejszym podrozdziale krótko opisano zastosowanie metody PCA. W tym rozdziale zostanie szerzej zaprezentowany opis tej metody, której stawia się dwa główne cele [29, 30]:

- 1) Redukcja liczby wymiarowości zmiennych (liczby cech) – jak wspomniano w rozdziale 3.4.;
- 2) Wykrywanie struktur w związkach między zmiennymi, czyli klasyfikacja zmiennych.

Wyodrębnianie składowych głównych jest ściśle związane z rotacją maksymalizującą wariancję wyjściowej przestrzeni zmiennych. Najprościej wyjaśniając, na wykresie rozrzutu możemy linię regresji potraktować tak, jak gdyby to była pierwotna oś X, która została obrócona w sposób umożliwiający, aproksymując linię regresji. Ten typ rotacji nazywa się maksymalizującym wariancję, ponieważ kryterium (celem) rotacji jest maksymalizacja wariancji (tj. zmienności) "nowej" zmiennej (czynnika) przy jednoczesnej minimalizacji wariancji wokół tej nowej zmiennej. Celem metody PCA jest taki obrót układu współrzędnych, aby maksymalizować w pierwszej kolejności wariancję pierwszej współrzędnej, następnie wariancję drugiej współrzędnej itd. W taki sposób uzyskujemy nową przestrzeń obserwacji, w której to największą wariancję przedstawiają początkowe czynniki. Zastępowany jest zbiór cech skorelowanych przez mały zbiór nieskorelowanych - czynników głównych, które w bardzo dużym stopniu opisują zmienność danych. Jeżeli cechy zbioru nie są skorelowane, to metoda PCA nie osiągnie redukcji danych. Pierwsza składowa jest tak dobierana, aby wyjaśniała największą zmienność, druga natomiast nie powinna być skorelowana z pierwszą i wyjaśniała najwięcej z pozostałej zmienności cech zbioru. Jest to metoda nieparametryczna, co oznacza, że nie ma założeń odnośnie rozkładu [5, 31].



Rys. 3.6.1. Kierunki składowych dla metody PCA w dwóch nieskorelowanych wymiarach [31].

Metoda ta wykorzystywana jest jako narzędzie wstępnej eksploracji danych oraz w połączeniu z metodą PLS jako narzędzie do rozpoznawania wzorców i klasyfikowania różnych materiałów np. polimerowych (PLA, ABS itp.). Uzyskano bardzo obiecujące rezultaty w zakresie poprawy wydajności i niezawodności sortowania odpadów polimerowych [32].

### 3.6.3. LINIOWA REGRESJA PLS

Metoda regresji PLS (ang. Partial Least Squares) to metoda statystyczna, która polega na znalezieniu liniowych zależności między zmiennymi objaśniającymi (predictor variables) a zmienną objaśnianą (predicted variable). PLS jest przeznaczona do analizy danych, w których liczba zmiennych jest znacznie większa niż liczba próbek. Metoda ta pozwala na znalezienie najważniejszych składowych, które odpowiadają za zmienność danych, a także na zredukowanie liczby zmiennych do rozmiarów, które są porównywalne z liczbą próbek. PLS jest podobna do analiza składowych głównych (PCA), ale ma kilka ważnych różnic. PCA polega na znalezieniu składowych, które mają największy wpływ na zmienność danych, ale nie uwzględnia zależności między zmiennymi. Natomiast PLS jest zorientowana na zależności między zmiennymi i umożliwia na przewidywanie wartości zmiennej objaśnianej na podstawie zmiennych objaśniających. W skrócie PLS jest metodą, która pozwala na znalezienie składowych odpowiadających za zmienność danych, a także na przewidywanie wartości

zmiennej objaśnianej na podstawie zmiennych objaśniających. Metoda ta ma zastosowanie w chemometrii, bioinformatyce, chemii analitycznej, chemii materiałów, farmaceutyce, medycynie, ekonomii i innych dziedzinach, gdzie istnieje potrzeba przewidywania wartości zmiennej objaśnianej na podstawie zmiennych objaśniających [33].

#### **3.6.4. WIELOKROTNA REGRESJA LINIOWA – MLR**

W przypadku pomiarów spektroskopowych dane zawierają setki a nawet tysiące punktów pomiarowych (zmiennych), które często nie wnoszą istotnej informacji poza szumem. W związku z tym MLR, mimo że jest metodą prostszą i nie nastawioną bezpośrednio na szukanie korelacji pomiędzy strukturą zmiennych niezależnych i zależnych, może prowadzić do lepszych wyników niż PLS. Metoda ta tworzy liniową zależność między zbiorem kilku zmiennych objaśniających „X” a pojedynczą zmienną „Y”, i jest stosowana głównie wtedy gdy liczba zmiennych jest relatywnie niewielka oraz gdy między zmiennymi zachodzi bardzo duża korelacja między zmienną zależną, a kilkoma zmiennymi niezależnymi. W MLR zakłada się, że istnieje liniowa zależność między zmienną zależną a zmiennymi niezależnymi. MLR umożliwia estymację wpływu każdej zmiennej niezależnej na zmienną zależną, a także pozwala na kontrolowanie wpływu innych zmiennych. W MLR, model regresji liniowej jest dopasowywany do danych, a parametry modelu są szacowane w oparciu o analizę kowariancji między zmiennymi. Model MLR może być używany do prognozowania wartości zmiennej zależnej na podstawie wartości kilku zmiennych niezależnych. [34].

#### **3.6.5. LINIOWA ANALIZA DYSKRYMINACYJNA LDA**

Analiza dyskryminacyjna liniowa (LDA, ang. Linear Discriminant Analysis) to również metoda statystyczna, która polega na znalezieniu liniowych zależności między zmiennymi opisującymi dane a zmienną celu, która określa kategorię, do której dane należą. LDA jest często stosowana (podobnie jak poprzednio opisywane metody) w chemometrii, bioinformatyce, chemii analitycznej, chemii materiałów, farmaceutyce, medycynie, ekonomii, inżynierii i innych dziedzinach, gdzie istnieje potrzeba rozróżnienia między różnymi kategoriami na podstawie danych. LDA jest przeznaczona do analizy danych, w których liczba próbek jest znacznie większa niż liczba zmiennych. Metoda ta pozwala na znalezienie najważniejszych zmiennych, które odpowiadają za różnice między kategoriami, a także na zredukowanie liczby zmiennych do rozmiarów, które są porównywalne z liczbą próbek. LDA jest podobna do innej metody, takiej jak analiza głównych składowych (PCA), ale ma kilka ważnych różnic. PCA polega na znalezieniu składowych, które mają największy wpływ na

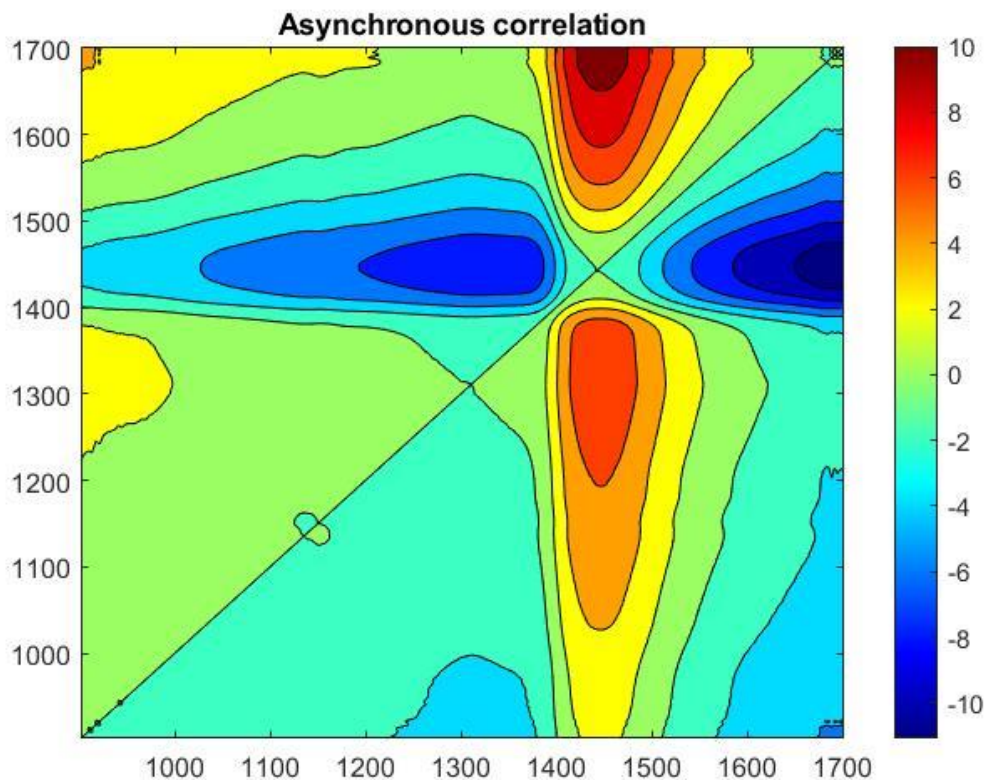
zmiennosc danych, ale nie uwzględnia zależności między zmiennymi a kategorią. Natomiast LDA jest zorientowana na zależności między zmiennymi a kategorią i pozwala na rozróżnienie między różnymi kategoriami na podstawie zmiennych opisujących dane. LDA jest często stosowana w połączeniu z analizą widm NIR, aby rozróżnić różne kategorie próbek na podstawie ich widma NIR. Metoda ta umożliwia znalezienie najważniejszych zmiennych (częstotliwości NIR), które odpowiadają za różnice między kategoriami i na zredukowanie liczby zmiennych do rozmiarów, które są porównywalne z liczbą próbek. LDA pozwala na skuteczną klasyfikację próbek na podstawie ich widma NIR. Jest to szczególnie przydatne w przypadku skomplikowanych mieszanin składników, gdzie tradycyjne metody mogą być trudne do stosowania. LDA jest często stosowana w połączeniu z innymi metodami chemometrii, takimi jak PCA i PLS, aby uzyskać jeszcze lepsze rezultaty. Ogólnie rzecz biorąc, LDA jest ważną metodą w analizie widm NIR, ponieważ pozwala na skuteczne rozróżnienie różnych kategorii próbek na podstawie ich widma NIR – oraz na znalezienie zmiennych odpowiadających za różnice między kategoriami. Możliwe jest rozróżnienie między różnymi kategoriami na podstawie zmiennych opisujących dane [35, 36].

### **3.6.6. DWUWYMIAROWA ANALIZA KORELACYJNA – 2D COS**

Dwuwymiarowa analiza korelacyjna (ang. Two-Dimensional Correlation Analysis, 2D COS) to metoda statystyczna służąca do badania korelacji między dwoma zmiennymi losowymi. Polega na przeprowadzeniu analizy korelacji dwuwymiarowej, w której jedna zmienna losowa jest reprezentowana na osi x, a druga na osi y. Metoda pozwala na wykrycie potencjalnych powiązań między dwoma zmiennymi, które mogłyby nie być widoczne w przypadku analizy jednowymiarowej. Umożliwia przedstawienie danych w postaci mapy korelacyjnej, która umożliwia łatwe rozpoznanie potencjalnych zależności między zmiennymi. 2D COS jest także często używana jako narzędzie analizy w spektroskopii, gdzie pozwala na przedstawienie danych spektralnych w postaci mapy korelacyjnej, co ułatwia identyfikację składników mieszaniny i ich relacji. Jest stosunkowo młodą metodą analizy opracowaną w 1989, jednak od samego początku miała spory zakres zastosowania w dziedzinach jak farmacja, biotechnologia czy badanie materiałów polimerowych oraz nanomateriałów. Aktualnie ma jeszcze szersze zastosowanie: chemia analityczna, biologia, fizyka, chemia materiałowa, chemia fizyczna, chemia farmaceutyczna, chemia biomedyczna i medycyna [37, 38]. Ostatnie dwie dekady przyniosły gwałtowny rozwój tej metody. Wykorzystywana z dużym powodzeniem w analizie widm IR oraz w spektroskopii Ramana. Analiza 2D-COS została opracowana do badania procesów dynamicznych, w których sonda spektroskopowa jest stosowana do monitorowania

wpływu zewnętrznych zaburzeń na dany układ. System reaguje na zakłócenia poprzez charakterystyczne zmiany, które są monitorowane spektroskopowo, na przykład poprzez ciągłą akwizycję szeregów czasowych. Głównym przedmiotem badań z 2D-COS jest badanie korelacji, które mogą istnieć między odpowiedziami widmowymi zaburzeniami. W niektórych sytuacjach technika analizy 2D-COS jest przydatna nie tylko do wykrywania i wizualizacji takich korelacji, ale także do rozszyfrowania sekwencji tych zmian widmowych. Źródłami perturbacji mogą być między innymi zmiany: temperatury, odczynu, ciśnienia, stężenia. Zastosowanie metody 2D-COS okazało się niezwykle przydatnym narzędziem analizy w wielu różnych zastosowaniach spektroskopii molekularnej, opartych na spektroskopii: (IR), (NIR), ramanowskiej, (NMR) oraz fluorescencji i spektroskopii w świetle widzialnym, w obserwacji sekwencji zmian poszczególnych widm. Jest nieocenionym narzędziem analizy widm różnego rodzaju, zwłaszcza w ujęciu procesu zmian – dynamiki oraz sekwencji [39].

Takie właściwości tej metody stwarzają doskonały potencjał zastosowania jej do materiałów spektrometrycznych wykazujących dynamiczne zmiany widm wywołane czynnikami zewnętrznymi, co jest podstawowym założeniem wykorzystania metody 2D COS. Analiza jest zazwyczaj przeprowadzana za pomocą specjalnego oprogramowania, które umożliwia automatyczne generowanie map korelacyjnych i ich interpretację. Do implementacji tej metody można wykorzystać m. in. środowisko Matlab. Poniżej na rysunku 3.6.2. przedstawiono przykładową mapę korelacyjną uzyskaną przy użyciu programu Matlab2021a wykorzystując autorskie badania widm NIR.



Rys. 3.6.2. Mapa korelacyjna źdźbła trawy – proces wędnięcia, badania autorskie.

Mapa korelacyjna 2D przedstawia dane w postaci mapy dwuwymiarowej, gdzie jedna zmienna jest reprezentowana na osi x, a druga na osi y. Na mapie tej, kolory oraz ich intensywność reprezentują poziom korelacji między dwiema zmiennymi. Punkty o ciemniejszym kolorze lub większej jasności oznaczają silniejszą korelację, natomiast punkty o jaśniejszym kolorze lub mniejszej jasności oznaczają słabszą korelację.

Jest to doskonała metoda reprezentująca wielowymiarowość widm NIR, która jest na pierwszy rzut oka jest kłopotliwa w interpretacji, jednak po zagłębieniu się w tematykę można wiele się dowiedzieć odnośnie zmian widmowych.

### 3.6.7. SZTUCZNE SIECI NEURONOWE

Mają swoje początki w latach czterdziestych ubiegłego wieku, kiedy to próbowano za pomocą matematycznego opisu zdefiniować działanie komórki neuronowej oraz powiązać opis wraz z procesem przetwarzania informacji. Podjęte działania miały na celu sformalizowanie opisu procesów zachodzących w komórkach nerwowych oraz mózgu [40, 41].

Interesujące jest porównanie własności systemów komputerowych z mózgiem. Mimo iż komputery przewyższają szybkością obliczeniową oraz dokładnością o rzędy wielkości ludzki mózg, to i tak ten drugi znacznie lepiej radzi sobie z rozpoznawaniem dźwięków lub

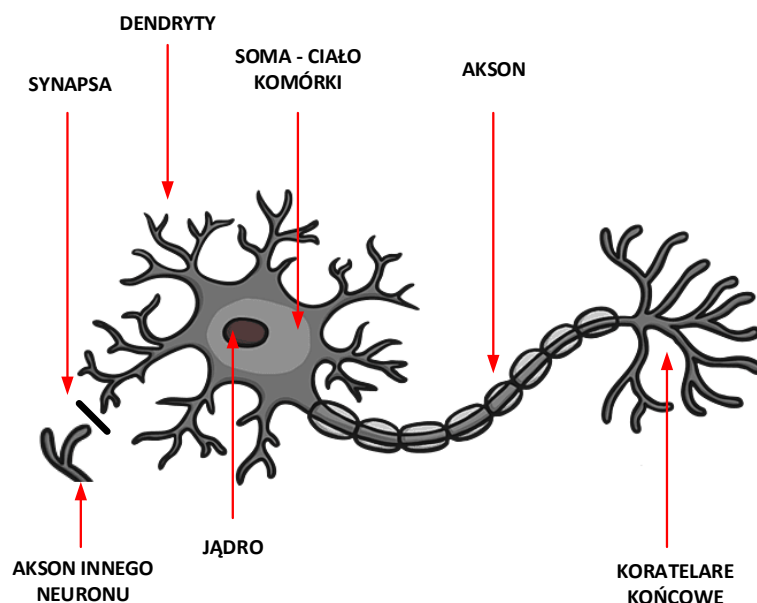
obrazów. Co do zasady działania konwencjonalnych komputerów oraz mózgu, realizacja funkcji przebiega w podobny sposób, czyli przetwarzają, gromadzą (pamiętają) oraz odzyskują informacje. Różnica polega głównie na odmienny sposobie gromadzenia i przetwarzania informacji. Warto się zastanowić na, czym polega fenomen sieci neuronowych istniejących w mózgu w stosunku do maszyn liczących. Zwykły komputer posiada jeden bądź w obecnych czasach kilka super szybkich procesorów, które działają szeregowo a pamięć jest gromadzona i pozyskiwana z komórek pamięci (np. RAM). Natomiast biologiczna sieć neuronowa składa się z miliardów prostych procesorów (ich działanie jest bardzo powolne w porównaniu do działania procesorów komputerowych). Szacuję się, że w ludzkim mózgu może być nawet  $10^{11}$  neuronów. Informacja w biologicznej sieci neuronowej zapamiętywana jest przez połączenia synaptyczne łączące proste procesory w postaci neuronów. Dzięki temu proces przetwarzania informacji jest realizowany w sposób równoległy, co pozwala na dokonywanie skomplikowanych obliczeń, mimo że cała sieć jest stworzona z elementów działających w sposób powolny. Jak podaje literatura, biologiczna sieć neuronowa znajdująca się w mózgu człowieka, jest w stanie rozpoznać twarz innego człowieka w czasie poniżej jednej sekundy [40, 41].

Układ nerwowy zwierząt i ludzi można podzielić na trzy podstawowe grupy:

- centralny ośrodek nerwowy;
- obwodowy system nerwowy;
- autonomiczny system nerwowy;

Te układy są bardzo ściśle związane ze sobą, różnią się jedynie zasadą funkcjonowania. Z punktu widzenia sieci neuronowych, w dalszej części pracy opisany zostanie jedynie centralny ośrodek nerwowy, w którym występują bardzo rozbudowane sieci neuronowe. W ludzkim organizmie w jego skład wchodzi mózg oraz rdzeń kręgowy, który jest skupiskiem gęsto umiejscowionych komórek nerwowych. Tworzą one liczne jądra, węzły oraz sieci. Zasadniczą funkcją tego podsystemu układu nerwowego jest zbieranie informacji za pomocą magistrali danych (rdzeń kręgowy) oraz przetwarzanie, a następnie analiza w mózgu oraz wysyłanie odpowiednich dyspozycji do neuronów ruchowych. Łącznie system nerwowy zawiera około trylionu neuronów, z czego około 100 miliardów stanowią sieć neuronową, dzięki czemu możliwa jest realizacja tak skomplikowanych funkcji cechujących daną osobę jak: inteligencja, emocje, pamięć, zdolności twórcze oraz wiele innych [40, 41].

Poniżej na rysunku 3.6.3. przedstawiono schemat podstawowej jednostki układu nerwowego, jakim jest neuron.



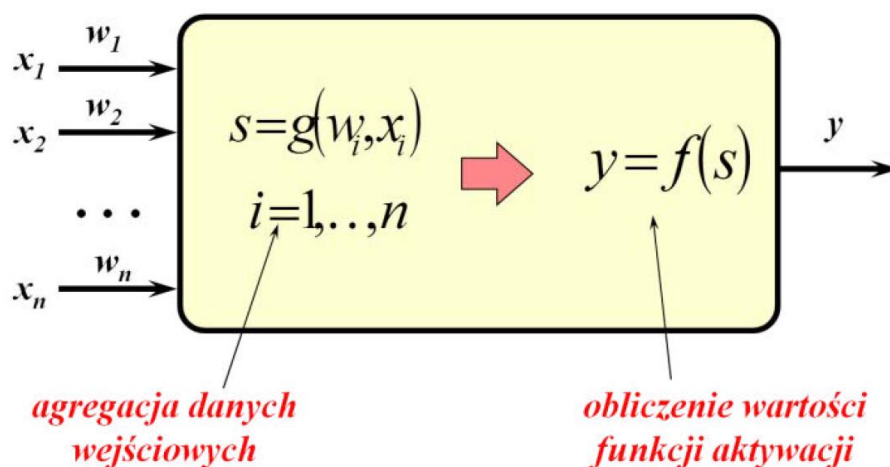
Rys. 3.6.3. Uproszczony schemat rzeczywisty neuronu [21].

Komórka nerwowa nie wyróżnia się znacząco od komórek innych tkanek, poza ilością wypustek w postaci rozkrzewionych gałązek, które są nazywane dendrytami – wejściami komórki. Mogą one stanowić nawet 90% powierzchni neuronu i pokryte są tysiącami synaps. Jak każda inna komórka, neuron posiada jądro, a dookoła niego znajduje się ciało komórki zwane somą. Miejsce połączenia dwóch dendrytów różnych komórek nerwowych nazywa się synapsą, tam dochodzi do przekazywania sygnałów między komórkami. Akson jest wyjściem neuronu, poprzez który sygnał wędruje do kolejnych neuronów, gdzie za pomocą koratell końcowe łączy się z dendrytami innych neuronów. Informacja poprzez aksony oraz dendryty jest przekazywana za pomocą impulsów elektrycznych, nazywanych potencjałami czynnościowymi, których amplituda wynosi około 100 mV, czas trwania wynosi około 1 sekundy. Z punktu widzenia przetwarzania sygnałów neuron może być traktowany jako przetwornik sygnałów, posiadający kilka wejść (dendryty), przetwornik (ciało komórki) oraz wyjście (akson).

Warto postawić pytanie, po co ten cały opis struktur występujących w układzie nerwowym człowieka, czy zwierząt? Po raz kolejny okazało się, że człowiek próbuje odwzorować pewien proces za pomocą zaobserwowanych inspiracji biologicznych. Implementacja istniejących struktur w mózgu w opracowanych modelach jest realizowana w celu odzwierciedlenia procesu uczenia się zachodzącego w ludzkim mózgu. Pierwszą cegiełką całej struktury jest model pojedynczego neuronu, kolejno neurony tworzą sieć, która przejawia



pewne właściwości. Poniżej, rysunek 3.6.4. przedstawia model neuronu jako podstawowego elementu SSN.



Rys. 3.6.4. Model neuronu [21].

gdzie:

$x_1, x_2, \dots, x_n$  – kolejne wejścia neuronu;

$w_1, w_2, \dots, w_n$  – kolejne wagi sygnałów;

$y$  – wyjście neuronu;

Aktualnie sieci neuronowe nie są już tak awangardowe i fascynujące, a wielu pracowników naukowych nie rozmyśla intensywnie nad zasadą działania sieci, dziś podejście do SSN jest bardziej pragmatyczne – mam problem i chcę go rozwiązać za pomocą sieci neuronowej. Wyraźnie widać, że SSN stały się narzędziem do uzyskania rozwiązania problemu, a nie jest tak istotna ich zasada działania. Traktowane są jak czarne pudełka, do których wprowadza się pewne dane wejściowe i uzyskuje pewne rozwiązanie na wyjściu sieci. Rozwój sieci neuronowych jest ściśle skorelowany z postępem technologicznym w postaci komputerów z coraz to większymi zasobami mocy obliczeniowej oraz pamięci. W Polsce lawinowe zainteresowanie sieciami neuronowymi pojawiło się pod koniec lat 90-tych, kiedy wzrosła liczba publikacji poświęconych tej tematyce. Okazują się, że SSN przeszły do codziennego życia, z czego wielu ludzi nie zdaje sobie nawet sprawy [21]. Mając na uwadze powyższe uważam, że nadmierne opisywanie teorii sieci neuronowych nie ma już większego sensu. Jednak zaznaczam, że w ostatnim czasie obserwujemy bardzo duży postęp w rozwoju uczenia maszynowego i SI.

Sztuczna inteligencja jest wykorzystywana coraz częściej do rozpoznawania związków chemicznych na podstawie uzyskanych widm, modelowania oraz opisu zjawisk chemicznych.

Jej zastosowanie umożliwia uzyskanie bardzo dobrych rezultatów, o czym świadczą liczne publikacje na ten temat [42, 43, 44, 45].

### **3.7. NOWOCZESNE MATERIAŁY PEROWSKITOWE – KONTEKST BADAŃ**

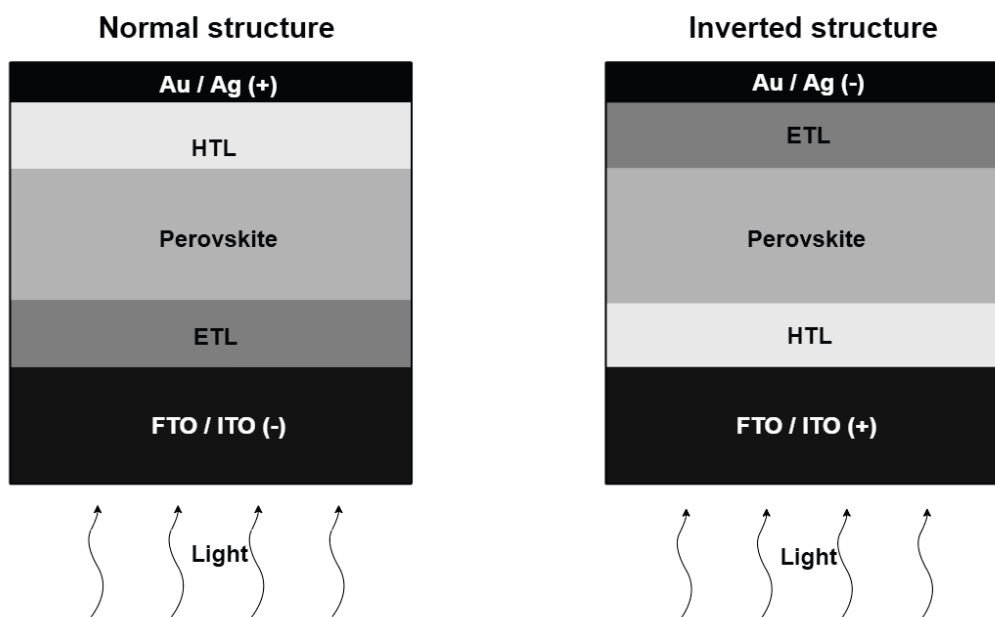
Perowskity to grupa minerałów półprzewodnikowych o krystalicznej strukturze występujących w środowisku naturalnym, jednak obecnie można je również pozyskiwać w warunkach laboratoryjnych [46]. Minerale swoją nazwę wzięły od nazwiska ich odkrywcy, rosyjskiego naukowca Lwa Perowskiego, który dokonał ich odkrycia w latach 30-tych XIX wieku. Mimo że odkryto je 200 lat temu, dopiero niedawno technologia umożliwiła wykorzystywanie PM do produkcji energii elektrycznej w wydajny sposób. W 2009 roku japoński badacz Tsutomu Miyasaka odkrył, że perowskity mogłyby być wykorzystywane do tworzenia fotowoltaicznych ogniw słonecznych [47]. Materiały perowskitowe używane są nie tylko do budowy PSC, ale także w innych sektorach związanych z energetyką, elektroniką itd. Tego typu ogniwo zbudowane z dwóch warstw - jednej zewnętrznej z dwutlenku metalu i wewnętrznej z tlenku metalu. Charakteryzuje się ono szybkimi i efektywnymi procesami transferu elektronów, co pozwala na uzyskanie wysokiej wydajności w wielu aplikacjach, takich jak magazynowanie energii, konwersja energii słonecznej czy też produkcja katalityczna. W ostatnich latach zauważalny jest wzrost zainteresowania perowskitami przez co coraz więcej badań jest ukierunkowanych na opracowanie nowych i lepszych sposobów ich produkcji oraz na ulepszenie ich właściwości [48].

Materiały PM znajdują zastosowanie w fotokatalizatorach, fotoogniwach PSC oraz nowoczesnych bateriach. Zainteresowanie badaczy naukowych spowodowane jest nowo odkrywanymi właściwościami optoelektronicznymi, obecnie panującym kryzysem energetycznym oraz trendem odchodzenia od paliw kopalnych [49]. Ogniwa PSC odnotowały spory wzrost współczynnika efektywności (PCE) na przestrzeni kilku lat (w roku 2009 ogniwa PSC osiągnęły współczynnik PCE na poziomie 3,8 % natomiast po ponad dekadzie, czyli w 2020 roku osiągnięto PCE = 25,2 %) [50]. Ostatnie doniesienia mówią nawet o współczynnik PCE = 29,6% dla preowskitowych ogniw tandemowych [51].

Kolejną zaletą powodującą zainteresowanie nowoczesnymi ogniwami fotowoltaicznymi na bazie materiałów perowskitowych jest zdolność do absorpcji większego spektrum światła słonecznego w porównaniu do ich krzemowych odpowiedników. Koszt produkcji oraz ślad węglowy są również znacznie niższe niż w stosunku do popularnie stosowanych ogniw fotowoltaicznych na bazie krzemu, wynika to z technologii INKJET (proces podobny do technologii druku drukarek atramentowych) ogniw na arkuszach folii

polimerowej w stosunkowo niskiej temperaturze (zaledwie 100 °C) Taka technologia została opracowana przez polską firmę SAULE. Zastosowane materiały w budowie ogniw PSC są strukturami cienko-warstwowymi o kilku warstwowej budowie, co jest ich kolejną zaletą, ponieważ można je umieścić na folii polimerowej, dzięki czemu uzyskuje się ogniwa elastyczne cienko-warstwowe, co bezpośrednio przekłada się na ich mniejszą wagę [46, 52]. Ograniczenie masy oraz elastyczność w połączeniu z cienkowarstwowością stwarza ogromny obszar potencjalnego zastosowania ogniw PSC. Przykładem koncepcji zastosowania ogniw w pomieszczeniach jest ich wykorzystanie jako rolety, zasłony bądź żaluzje. Tego typu ogniwa można umieścić na dowolnej powierzchni o zróżnicowanym kształcie. Istnieją, również plany budowy całych budynków wykorzystujących nowoczesne ogniwa tzw. BIPV (Buildings Integrated Photovoltaics) [46].

Stosowane są w zasadzie dwie koncepcje rodzaju konstrukcji ogniw PSC tj. tzw. struktura normalna oraz odwrócona co zaprezentowano na rysunku nr 3.7.1. Wyróżniane są następujące warstwy ogniw [52]:



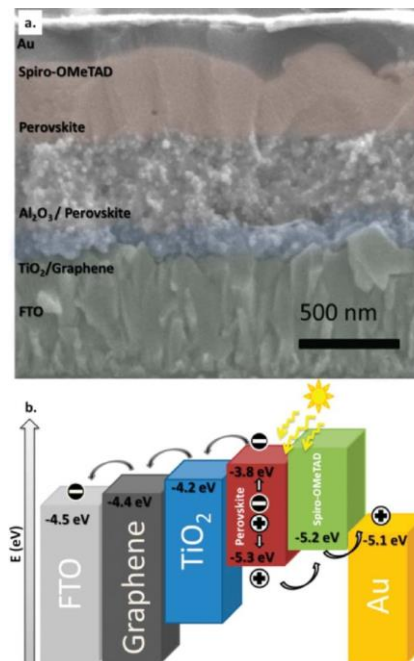
Rys. 3.7.1. Koncepcja budowy ogniw PCS (na lewo struktura normalna (n-i-p), na prawo odwrócona (p-i-n)) [52].

- a) warstwa perowskitu (absorber),
- b) FTO/ITO– przezroczyste elektrody wykonane z materiałów przewodzących zazwyczaj tlenek cynku domieszkowany fluorem lub tlenek cynku indu;
- c) HTL – warstwa transportująca dziury – (przykładowo wykonana z materiałów: NiOx, CuI, Cu<sub>2</sub>O, CuSCN);

- d) ETL – warstwa transportująca elektrony – (przykładowo wykonana z materiałów:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ );
- e) Katoda Au/Ag – katoda wykonana z złota lub srebra.

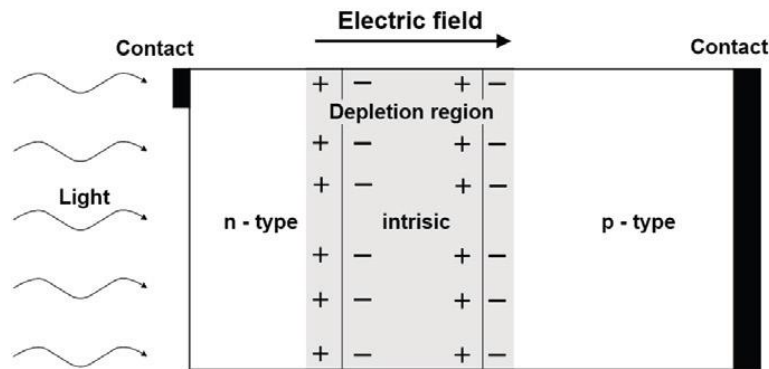
Ogniwo PSC jest wielowarstwową, cienką strukturą, gdzie każda warstwa ma inne zadanie i w obrębie wprowadzania modernizacji tych warstw w dalszym ciągu dąży się ulepszenia poszczególnych parametrów.

Zasada działania ogniw fotowoltaicznych (PV) oparta jest na wykorzystaniu właściwości materiałów półprzewodnikowych, które absorbują kwanty światła (fotony), powodując generację nośników większościowych, poprzez przejścia elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. W procesie tym światło wprowadza elektrony do perowskitu, powodując powstanie nadmiarowych elektronów. Elektrony te są następnie przemieszczane do warstwy elektrody i zbierane przez nią, tworząc prąd elektryczny. W ten sposób perowskitowe komórki słoneczne przekształcają światło słoneczne w energię elektryczną.



Rys. 3.7.2 Przykładowe ogniwo PCS przekrój (a) oraz zasada działania (b) [53].

W przypadku PSC, w strukturze odwróconej czy też normalnej, w obu przypadkach w środku znajdują się PM. Taka konfiguracja umożliwia wytworzenie pola elektrycznego w całym regionie oznaczonym na rysunku nr 3.7.3., co umożliwia skuteczny odpływ ładunków w urządzeniu fotowoltaicznym [52].



Rys. 3.7.3. Zasada działania ogniwa PCS [52].

### 3.7.1. STABILNOŚĆ PM

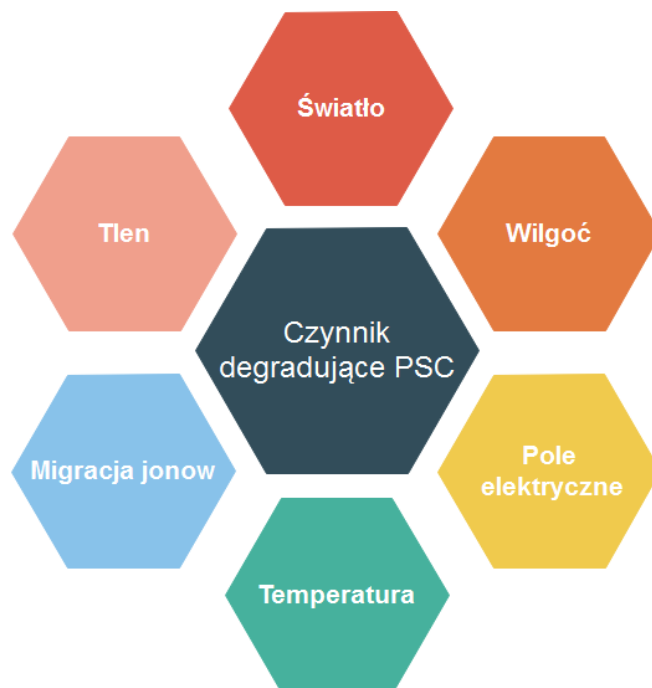
Po mimo wykazanych zalet, w dalszym ciągu istnieją ogromne problemy z implementacją tego typu rozwiązań na rynku komercyjnym. Głównymi powodami opóźniającymi wdrożenie ogniw PSC do przemysłu są [54]:

- brak wielkogabarytowych ogniw PSC o wysokiej sprawności;
- stabilność (należy ulepszać współczynnik trwałości ogniw, gdyż ulegają one procesowi degradacji, obniżeniu sprawności wraz z upływem czasu spowodowanym czynnikami zewnętrznymi);
- toksyczność (wykorzystanie ołowiu oraz cezu do produkcji PSC);

W dalszym ciągu naukowcy pracują nad ulepszeniem poszczególnych parametrów i eliminacją ograniczeń. Ze względu na temat pracy, głównym aspektem rozważań oraz dalszych badań będą parametry związane ze stabilnością ogniw PSC. Należy wyróżnić dwa zasadnicze źródła czynników powodujących degradację nowoczesnych ogniw, tj. czynniki wewnętrzne związane z strukturą (oddziaływanie na styku warstw) oraz czynniki zewnętrzne związane z oddziaływaniem środowiska na ogniwo. Do czynników zewnętrznych zaliczamy: wilgoć, światło, ciepło oraz pole elektryczne [55]. W celu minimalizacji wpływu czynników degradujących stosuje się szereg zabiegów, m.in. tzw. enkapsulację ogniw w odpowiednim materiale ochronnym.

W roku 2019 International Electrotechnical Commission (IEC) przeprowadziła test stabilności ogniw PSC. Wykazano, że ogniwa pozostają stabilne przez ok. rok. Obecnie stabilność ogniw PSC jest znacznie większa, jednak w dalszym ciągu długoterminowa stabilność ogniw pozostaje głównym problemem dla wykorzystania tej technologii na dużą skalę [54, 56, 57]. Prowadzone są intensywne prace w celu poprawy tego parametru. Aktualnie uzyskane są ogniwa perowskitowe osiągające PCE = 15,18 % odporne na działanie temperatury do 85°C oraz stabilne przez ponad 1000h pracy [58]. Niektóre ogniwa z PM wykazują

stabilność energetyczną przez 3000h, co jest już pewnym osiągnięciem jednak, w dalszym ciągu jest to niewystarczająca wartość [59]. Poniżej w sposób graficzny przedstawiono główne czynniki zewnętrzne i wewnętrzne mające największy wpływ na gradację nowoczesnych ogniw (stabilność) [60]:



Rys. 3.7.4. Czynniki degradujące PSC.

Głównych czynników degradujących zaliczane są [61, 62, 63, 64, 65, 66]:

- a) Niestabilność struktury - głównie jest spowodowana wewnętrzną niestabilnością struktury krystalicznej perowskitu, obecnością defektów i zanieczyszczeń, stabilnością wynikającą z połączenia kryształów-ligand oraz oddziaływaniem ze środowiskiem. Idealna struktura szkieletowa perowskitów składa się z centralnego kationu koordynowanego przez sześć anionów halogenków znajdujących się wokół niego, tworząc konfigurację oktaedryczną BX<sub>6</sub>. Trudno jest uzyskać wysoce symetryczną strukturę oktaedryczną, a to zniekształcenie może powodować, że właściwości optyczne lub elektroniczne odbiegają od pierwotnego celu w różnym stopniu.
- b) Niestabilność powierzchni – PNC są połączone z ligandami za pomocą oddziaływań jonowych (ligandy to cząsteczki organiczne, które wiążą się z powierzchniami PNC). Ligandy odgrywają kluczową rolę w stabilizowaniu PNC i zapobieganiu ich skupianiu - aglomeracji. Jednak połączenie między PNC a ligandami jest właściwe

niestabilne, co może prowadzić do odłączenia ligandów od nanokryształów (mogą nie być ściśle związane z powierzchnią nanokryształu).

- c) Czynniki zewnętrzne – do głównych czynników zewnętrznych degradujących należą: wilgoć, tlen, światło oraz wysoka temperatura. Gdy PNC wystawione są na działanie wilgotnych warunków, kolor perowskitu zmienia się z czarnego na żółty. Tego typu zmiany zaobserwowano na badanych próbkach, które z czasem zmieniły kolor na żółty. Faza ziaren perowskitu ulega rozkładowi z fazy  $\alpha$  na fazę  $\delta$ . Wynika to z faktu, że gdy cząsteczki wody przedostają się do perowskitu przez powierzchnię dochodzi do dysocjacji wiązań między składnikami kryształu, co może powodować przekształcenie struktury perowskitu. Tlen w powietrzu również powoduje oddziaływanie na stabilność perowskitów. Perowskit na bazie ołowiu wykazuje dobrą stabilność w kontakcie z tlenem. Jednak problemem jest stosowanie toksycznego dla środowiska ołowiu oraz ekspozycja urządzenia na bazie perowskitu na długotrwałe naświetlanie. Przykładem jest nanokryształ  $\text{CsPbBr}_3$ , który zmienia kolor z zielonego na żółty, co wskazuje na rozkład struktury ziaren perowskitu. Poprzez eksperymenty i obliczenia, naukowcy wykazali, że w kryształach perowskitowych, fotostymulacja perowskitu prowadzi do generacji elektronów i dziur, a gdy tlen dyfunduje do siatki ziaren, tworzy nadtlenuk i reaguje z perowskitem, powodując degradację.

### **3.7.2. SPOSOBY ZAPOBIEGANIA DEGRADACJI PNC**

Mając na uwadze powyższe, uzasadnione jest badanie degradacji ogniw oraz wpływ czynników powodujących ten proces. Ważnym aspektem może być również określanie dynamiki procesu zmian. Z punktu widzenia pracy monitorowanie procesu degradacji oraz jej stopnia w zależności od czynnika powodującego degradację może być bardzo potrzebne w dalszej pracy nad ulepszaniem stabilności ogniw. Uzyskanie lepszej stabilności ogniw PNC/PSC jest konieczne, jeżeli chcemy myśleć o pomyślnej komercjalizacji tego typu rozwiązań na rynkach światowych. Należy również zaznaczyć, że żadna z poniżej opisanych metod nie eliminuje wszystkich czynników degradujących tylko pewną ich grupę. Oto kilka technik stosowanych w celu zwiększenia stabilności [67, 68, 69, 70, 71]:

- a) Enkapsulacja – obecnie jest najbardziej popularną i skuteczną metodą stosowaną w celu zwiększenia stabilności. Technika polega na zamknięciu PM w warstwie ochronnej z odpowiednio dobranego materiału. Od ubiegłego wieku stosowanie

polimerów organicznych do enkapsulacji nanomateriałów w celu zwiększenia wydajności stopniowo staje się technologią głównego nurtu. Ostatnio tzw. wykorzystanie materiałów nieorganicznych, takich jak dwutlenek krzemu, do kapsułkowania nanomateriałów perowskitowych stopniowo wyłania się jako obiecująca technologia gotowa do komercjalizacji. Enkapsulacja ma swoje zalety w postaci ochrony PM przed oddziaływaniem tlenu z atmosfery i wilgoci jednak problemem może być nadal oddziaływanie światła lub temperatury.

- b) Stosowanie ligandów- inżynieria ligandów to podejście stosowane w naukach materiałowych, szczególnie w dziedzinie nanotechnologii, polegające na modyfikacji chemicznej cząsteczek zwanych ligandami, które wiążą się z powierzchnią nanocząstek PNC. Celem inżynierii ligandów jest sterowanie właściwościami fizykochemicznymi, w tym przypadku zwiększenie stabilności.
- c) Domieszkowanie kationami metali – krótko mówiąc, technika koncentruje się na wprowadzeniu do struktur PNC domieszek kationów metali, które optymalizują siatkę perowskitu, redukując wady i zwiększając stabilność PNC, jednocześnie poprawiając ich wydajność, zwłaszcza zmniejszając prawdopodobieństwo autodegradacji.

### **3.8. WYKORZYSTANIE ELEMENTÓW SI DO BADAŃ MATERIAŁÓW PM**

Proces tradycyjnych badań laboratoryjnych w celu polepszenia pewnych właściwości PM jest procesem powolnym i ograniczonym. W ostatnim czasie SI przyciągnęła sporą uwagę, jeżeli chodzi o jej zastosowanie w celu przewidywania właściwości nowych materiałów oraz w funkcjonalnych badaniach. Wraz z pojawieniem się sztucznej inteligencji, metody badań PM uległy zmianie, z korzyścią dla branży energetycznej. Do gałęzi SI należą między innymi uczenie maszynowe (ML) oraz sztuczne sieci neuronowe (SSN). Zastosowanie uczenia maszynowego pozwala na głębsze zrozumienie wielowymiarowości cech dostarczonego zbioru danych [72].

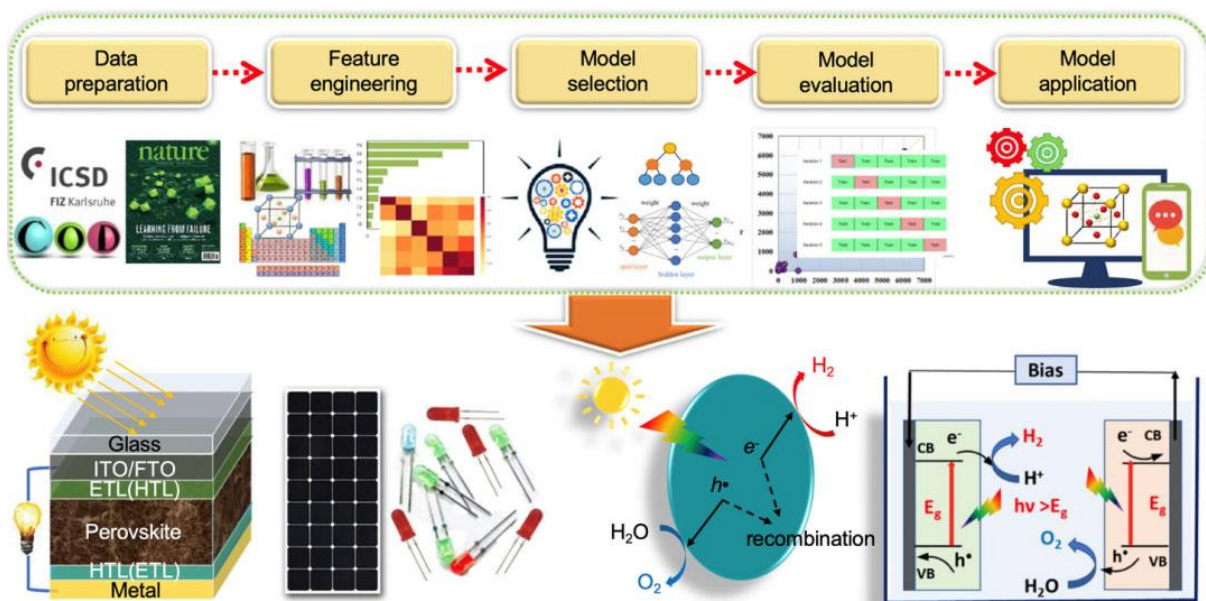
PM są unikatowymi materiałami ze względu na swoją dowolność w łączeniu się ich z innymi substancjami (atomami). Przez to między innymi uważane są za obiecujące materiały, których wykorzystanie jest korzystne dla przetwarzania i przechowywania energii, np. dla ogniw PSC. Zastosowanie szerokiego spektrum pierwiastków pozwala na uzyskanie bardzo dużej gamy różnego rodzaju ogniw PSC o różnych właściwościach [73]. Ciekawym rozwiązaniem są również struktury hybrydowych perowskitów, które powstają w wyniku połączenia materii organicznej z nieorganiczną, tzw. HOIP-sy (hybrid organic-inorganic



perovskites). W przypadku rozwoju tych struktur również istnieją wyzwania związane z badaniami i dalszą eksploatacją przestrzeni tych materiałów [74].

W związku z komercjalizacją materiałów fotowoltaicznych rosną nowe wymagania dotyczące wydajności perowskitów oraz ich stabilności. Pojawiają się nowe wyzwania związane z dalszym ulepszaniem PSC. Tradycyjne podejścia prób i błędów do badań i rozwoju PM, np. badania przesiewowe oraz stabilności dla ogniw fotowoltaicznych, są pracochłonne i kosztowne. Tu z pomocą mogą przyjść metody ML oraz SSN, które na podstawie wcześniej przygotowanej bazy danych mogą sugerować skuteczny kierunek rozwoju wskazanych kombinacji materiałowych. Jednak zastosowanie powyższych metod może spowodować zapotrzebowanie na ogromną moc obliczeniową urządzeń dokonujących analizy za pomocą metod SI. Wysoki koszt obliczeniowy jest spowodowany ogromną wielowymiarowością przestrzeni parametrów PM, mnogością czynników środowiskowych (przedstawionych wcześniej) wpływających na ogniwa, wielu możliwych kombinacji składów związków i obliczaniem ich właściwości fizycznych [72].

Badania usuwają ciężar sprawdzania każdej możliwej kombinacji i przyspieszają postęp poprzez podejście oparte na odpowiednio przygotowanych danych, co w ostatnim czasie stało się wyjątkowym kierunkiem. Istnieją już ogromne bazy danych, do których dostęp jest otwarty, zawierające informacje na temat właściwości materiałów obliczeniowych, rejestrujące informacje o strukturze elektronicznej, właściwościach termodynamicznych i strukturalnych. Możliwe jest znalezienie efektywnych sposobów pozyskiwania wiedzy dla nauki o materiałach z baz danych. Dlatego też, ML stopniowo wkracza do nauki o materiałach, gdzie można przewidywać właściwości materiałów skutecznie i dokładnie. SI pozwala maszynom na rozwijanie wiedzy i wykonywanie zadań ludzkich, takich jak badania symulacyjne a w rezultacie badania naukowe z zakresu nauki o materiałach. Jeżeli mówimy o SI, to mamy na myśli interdyscyplinarny przedmiot obejmujący informatykę, statystykę i matematykę. Celem SI jest skonstruowanie modelu w celu rozwijania wiedzy na podstawie danych uzyskanych w przeszłości, a zatem SI może dokonywać oceny lub przewidywać występowanie nowych cech obiektów [72].



Rys. 3.8.1. SI przyspieszająca odkrywanie struktury perowskitu za pomocą odpowiednich danych. Rysunek przedstawia ogólny przepływ pracy ML w materiałoznawstwie [75].

## 4. WPROWADZENIE TECHNICZNE

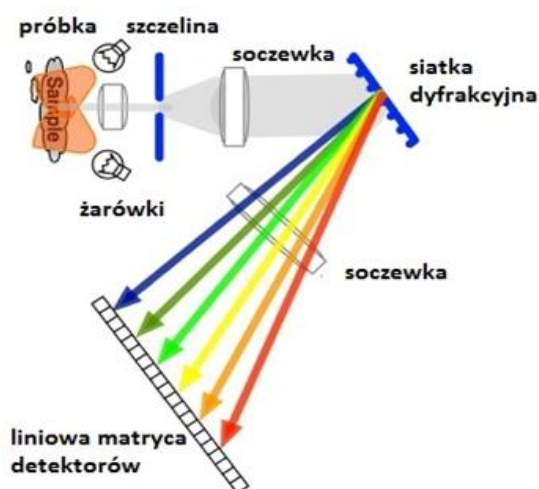
Rozdział jest poświęcony aparaturze pomiarowej, zastosowanej do realizacji pomiarów widm. Opisana została koncepcja wykorzystania urządzenia, dane techniczne oraz przepływ informacji między urządzeniem a oprogramowaniem końcowym, wykorzystanym do analizy.

### 4.1. WYBRANE ROZWIĄZANIA TECHNICZNE – URZĄDZENIA SPEKTROMETRYCZNE ORAZ METODA POMIAROWA

Podrozdział poświęcony jest przedstawieniu dwóch wybranych rozwiązań technicznych stosowanych w urządzeniach spektrometrycznych oraz porównania ich ze sobą w celu określenia najistotniejszych wad i zalet danego rozwiązania.

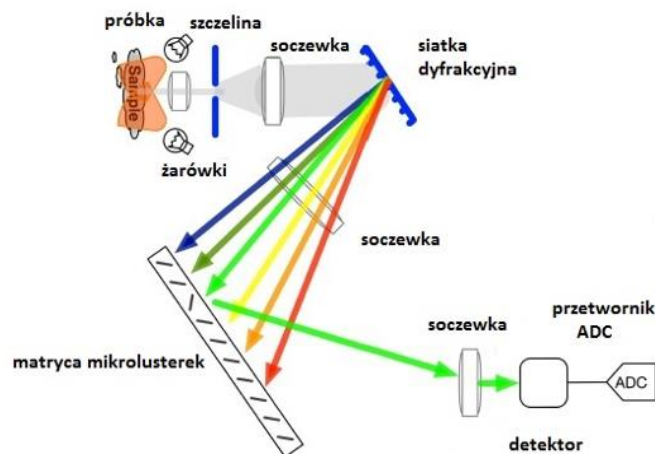
W niniejszej pracy porównano dwa podstawowe rodzaje budowy urządzeń spektrometrycznych, które zostały ze sobą porównane. Główną różnicą jest sposób pozyskiwania sygnałów przez linię detektorów lub pojedynczy detektor w zależności od wybranej koncepcji technicznej. Poniżej zaprezentowano poszczególne rozwiązania techniczne [76]:

- a) Spektrometr z liniową matrycą detektorów – po rozszczepieniu wiązki światła z siatki dyfrakcyjnej poszczególne podpasma promieniowania świetlnego są kierowane na odpowiednie detektory w matrycy. Liniowa matryca detektorów pracująca w paśmie NIR jest na obecną chwilę drogim podzespołem, przez to urządzenia tego typu odznaczają się wysoką ceną. Zastosowanie liniowej matrycy również przekłada się na ograniczenia możliwości miniaturyzacji urządzenia. Zaletą tego rozwiązania jest bardzo duża prędkość przetwarzania sygnału (wszystkie podpasma jednocześnie).



Rys. 4.1.1. Spektrometr z liniową matrycą detektorów [76].

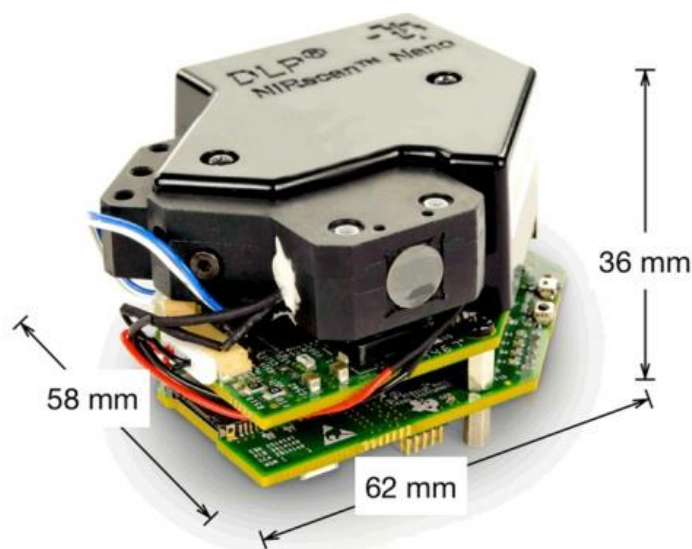
- b) Jednym z nowatorskich rozwiązań stosowanych w spektrometrach jest zastosowanie matrycy mikro-lusterek (DMD) do kierowania odpowiedniej wiązki pod pasma promieniowania świetlnego do pojedynczego detektora poprzez odpowiednią soczewkę. Zastosowanie DMD umożliwia osiągnięcie wyższej wydajności względem spektrometrów z liniową matrycą oraz znaczne obniżenia kosztów produkcji urządzenia (zastosowano pojedynczy detektor oraz prostszy układ optyczny). Dodatkowo istnieje możliwość ustawienia odpowiednich filtrów w celu obserwacji wybranych zakresów długości fali świetlnej. Takie rozwiązanie charakteryzuje się wyższą rozdzielczością, co daje możliwość na zastosowanie niestandardowych wzorów w celu kompensacji zniekształceń optycznych każdego indywidualnego systemu.



Rys. 4.1.2. Nowatorska metoda z zastosowaniem DMD [76].

#### 4.2. SPEKTROMETR DLP NIRSCAN NANO EVM

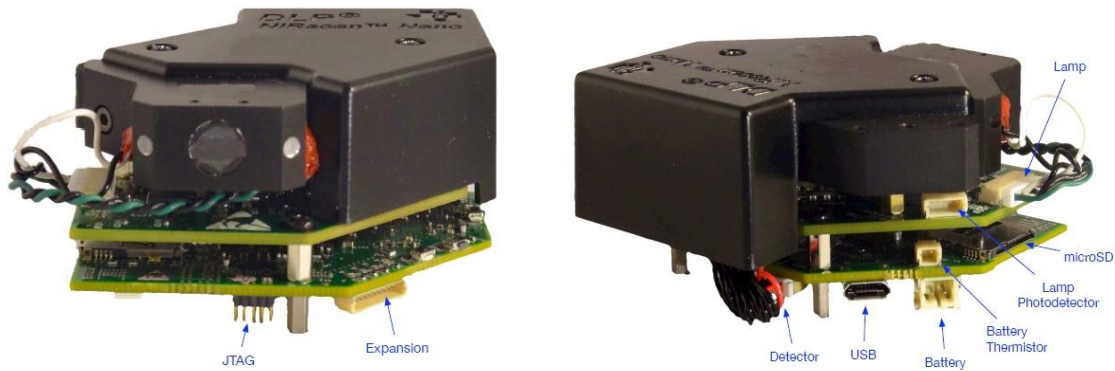
W pracy do realizacji pomiarów widm różnego rodzaju obiektów wykorzystano spektrometr DLP Nirscan Nano EVM firmy Texas Instruments (USA, Dallas), który pracuje w zakresie długości fali świetlnej od 900nm do 1700 nm. Urządzenie jest stosunkowo niewielkich rozmiarów, co zaprezentowano na rysunku nr 4.2.1.



Rys. 4.2.1. Spektrometr DLP Nirscan EVM – uwzględnienie wymiarów urządzenia [76].

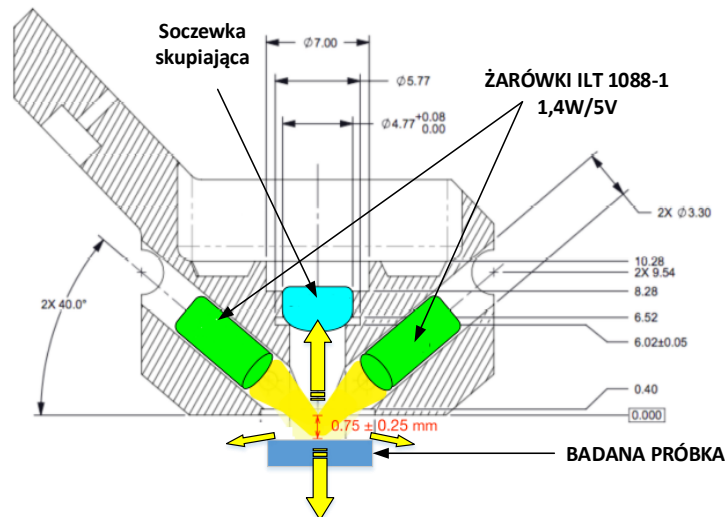
#### 4.2.1. CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA URZĄDZENIA

Rozmiary urządzenia przytoczone w poprzednim rozdziale są wielkim atutem, ponieważ umożliwiają wykonywanie mobilnych pomiarów. Spektrometr pracuje w trybie odbiciowym, przez co może wykonywać pomiary absorpcji oraz reflektancji. Spektrometr zasilany jest napięciem 5 V DC pochodzącym z przewodu USB podłączonego do komputera bądź z zewnętrznej baterii. Sterowanie pracą urządzenia odbywa się za pomocą programu komputerowego zainstalowanego na sprzęcie komputerowym poprzez przewód USB lub z aplikacji na smartfonie, używając bezprzewodowego standardu komunikacji Bluetooth. Wyniki pomiarów mogą być zapisywane w pamięci komputera sterującego urządzeniem w formatach .CSV lub .DAT. Istnieje możliwość zapisu wyników w aplikacji sterującej na urządzeniu mobilnym lub na karcie microSD, którą można umieścić w spektroskopie DLP. Oświetlanie badanych obiektów odbywa się za pomocą modułu oświetleniowo-odbiciowego (rys. nr 4.2.3.). Urządzenie jest kalibrowane za pomocą charakterystyki materiału wzorcowego wgranej w pamięć, bądź za pomocą widma uzyskanego podczas danego pomiaru [76]. Spektrometr ma sporo zewnętrznych złączy, do których możliwe jest podłączenie dodatkowego osprzętu co zaprezentowano na rysunku 4.2.2.



Rys. 4.2.2. Dodatkowe zewnętrzne złącza [76].

Moduł oświetleniowo-odbiciowy jest wyposażony w dwie żarówki ILT 1088-1 o mocy 1,4W każda zasilane napięciem 5V. Źródłem światła tak naprawdę jest żarzące się włókno żarnika. Żarówki są sterowane za pomocą wzmacniaczy operacyjnych [76].



Rys. 4.2.3. Budowa modułu oświetleniowo-odbiciowego [77].

Przesłona toru optycznego ma wymiary  $1,8 \times 25 \mu\text{m}$ , liczba falowa „f” przesłony wynosi 2,5. Zastosowano detektor półprzewodnikowy oparty na arsenku indy-galu (InGaAs), niechłodzony, o średnicy okna 1 mm. Powyższe parametry oraz inne wybrane przedstawiono w tabelach poniżej:

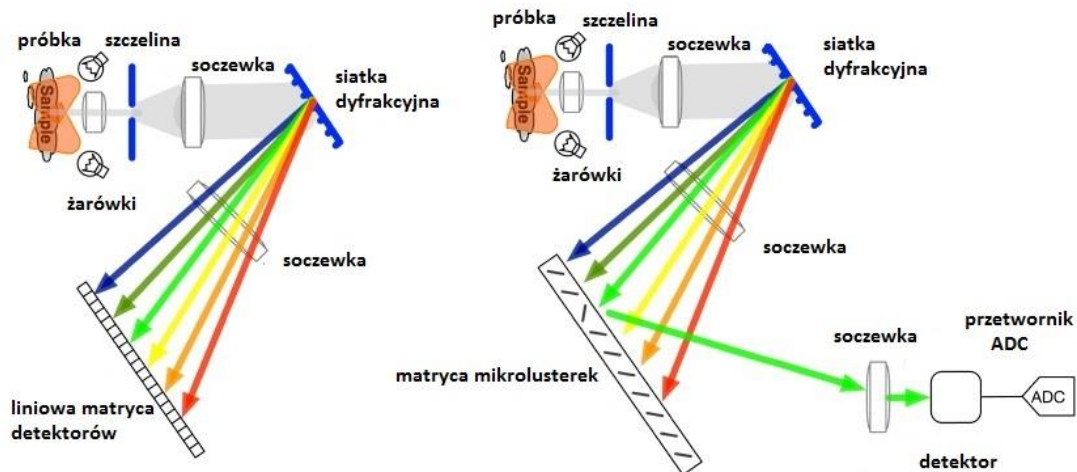
PARAMETER	DESIGN VALUE
Slit <i>f</i> -number	2.5
Slit dimensions	1.8 × 0.025 mm
DMD	DLP2010NIR
DMD <i>f</i> -number	3.8
Spectral range	900 to 1700 nm
Spectral resolution	10 nm
Detector diameter	1 mm
Detector type	Uncooled InGaAs
Optical engine dimensions	33 × 29 × 10 mm

Tabela nr 2 – Specyfikacja urządzenia DLP NIRscan Nano EVM część I [76].

PARAMETER	MIN	TYP	MAX	UNIT
Supported wavelengths	900		1700	nm
Optical resolution		10	12	nm
Lamp power		1.4		W
Temperature <sup>(1)</sup>	0	25	50	°C

Tabela nr 3 – Specyfikacja urządzenia DLP NIRscan EVM część II [76].

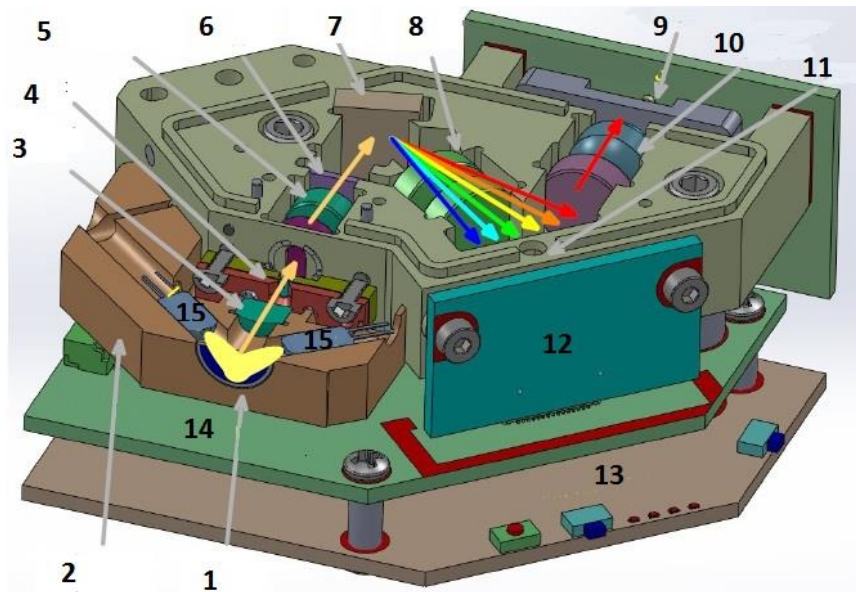
W przedstawionym urządzeniu zastosowano nowatorską metodę wykorzystującą tzw. matrycę mikro-lusterek (DMD), które pozwoliły na wykorzystanie pojedynczego detektora, zamiast całej liniowej matrycy detektorów. Takie rozwiązanie jest znacznie tańsze oraz daje możliwość miniaturyzacji spektrometru. W przypadku obu opisywanych rozwiązań, początkowa budowa toru optycznego jest taka sama. Różnica występuje za siatką dyfrakcyjną. Po rozczepieniu światło z siatki dyfrakcyjnej trafia na matrycę DMD, która w odpowiedniej sekwencji kieruje poszczególne składowe widma do soczewki sprzężonej z pojedynczym detektorem, po czym sygnał trafia do przetwornika ADC o rozdzielczość 24 bity. W urządzeniu DLP czas sześciokrotnego pomiaru danej próbki wraz z uśrednieniem dla metody „Column” trwa zaledwie 2,67 s [76]. Rysunek 4.2.4. prezentuje ideę pracy klasycznego spektrometru działającego w oparciu o liniową matrycę detektorów w porównaniu do rozwiązania zastosowanego w urządzeniu DLP.



Rys. 4.2.4 Zasada działania „klasycznego” spektroskopu (z lewej) oraz urządzenia pracującego z wykorzystaniem DMD [76].

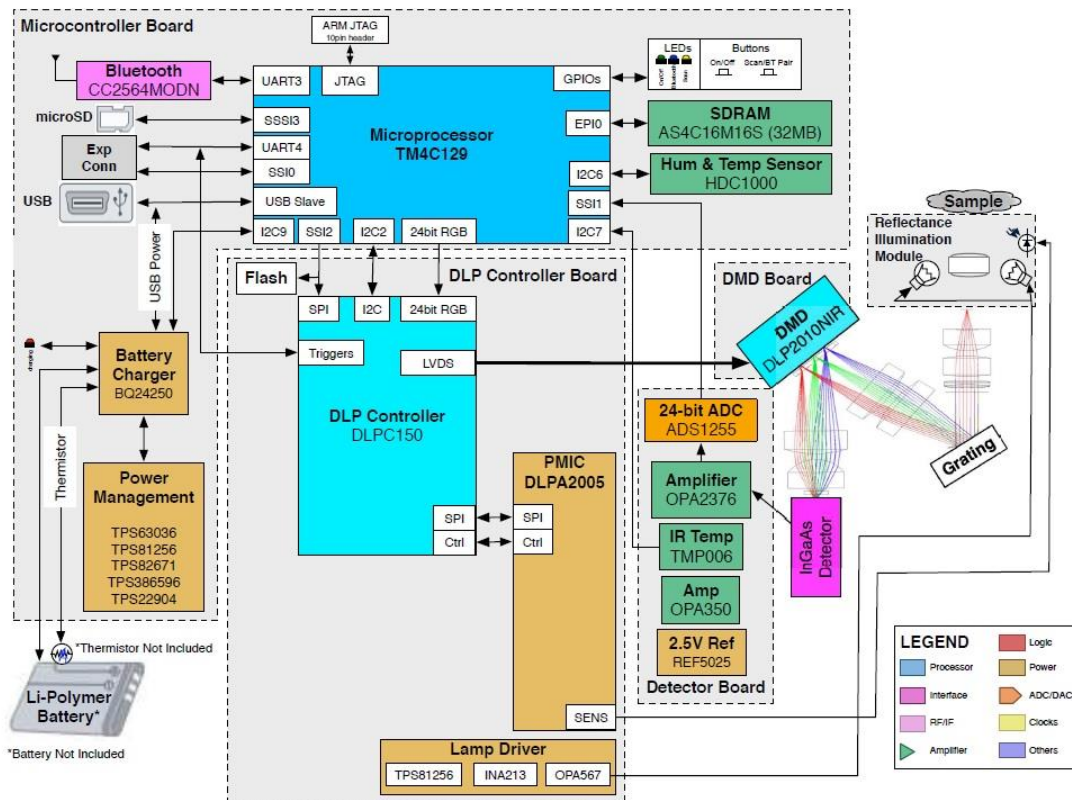
W wybranym rozwiązaniu droga światła w torze optycznym przebiega w następujący sposób: światło jest wypromieniowane przez źródła światła w postaci żarówek, następnie oświetla próbkę po czym pewna część promieniowania elektromagnetycznego powraca do urządzenia przez soczewkę trafiając na szczelinę, z której kierowane jest na siatkę dyfrakcyjną za pomocą soczewki. Kolejnym etapem jest przekierowanie światła za pośrednictwem kolejnej soczewki na matrycę DMD, która w odpowiedniej kolejności kieruje poszczególne zakresy widm do detektora poprzez soczewkę. Rozszczepione światło jest „przemiatane” kolejno przez odpowiednie lusterka. Następnie po przetworzeniu fali elektromagnetycznej na napięcie w przetworniku ADC w mikroprocesorze urządzenia następuje „złożenie” wszystkich uzyskanych składowych widma w jedno widmo w przedziale od 900 do 1700 nm. Uzyskiwana jest rozdzielczość pomiarów rzędu 3,5 nm, co daje 228 punktów pomiarowych (przy domyślnej konfiguracji) w zakresie 800 nm [76]. Na rysunku nr 4.2.5. przedstawiono umiejscowienie podstawowych elementów składowych urządzenia.





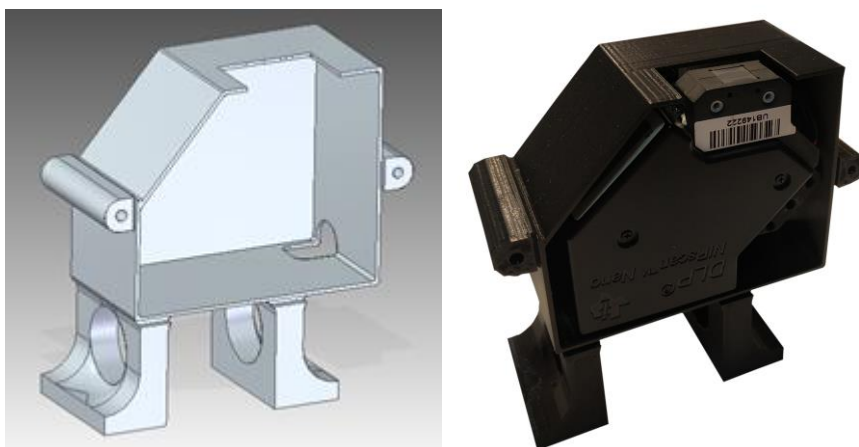
Rys. 4.2.5. Budowa spektroskopu DLP Nirscan z zaznaczeniem toru optycznego. Podczas realizacji pomiarów światło w torze optycznym przemieszcza się zgodnie z kierunkiem oznaczonym strzałkami powyżej. Opis elementów: 1 – okno spektrometru; 2 – moduł oświetleniowo-odbiciowy; 3 – soczewka skupiająca; 4 – szczelina; 5 – soczewki kolimacyjne; 6 – filtr szerokopasmowy; 7 – siatka dyfrakcyjna; 8 – soczewki skupiające; 9 – detektor, 10 – soczewki kondensujące; 11 – DMD; 12 – płytka DMD; 13 – płytka mikrokontrolera; 14 – płytka sterownika spektrometru DLP; 15 – żarówki oświetlające. [77].

Na rysunku 4.2.6. przedstawiono schemat blokowy urządzenia. Podzespołami i peryferiami steruje mikroprocesor TM4C129, który bezpośrednio współpracuje z DLP Controller. Wyróżnić możemy układy odpowiedzialne za zasilanie, tor optyczny urządzenia, wzmacniacze operacyjne, porty komunikacyjne oraz magistrale danych [76]. Z punktu widzenia pracy szczegółowy opis nie jest potrzebny.

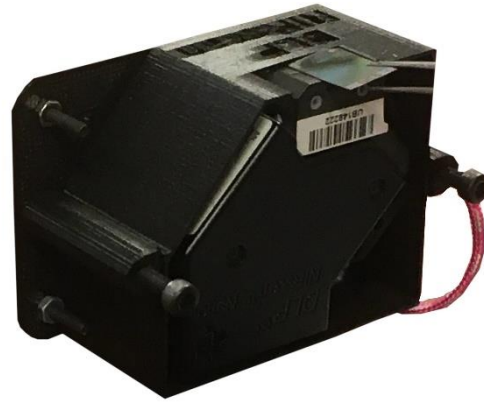
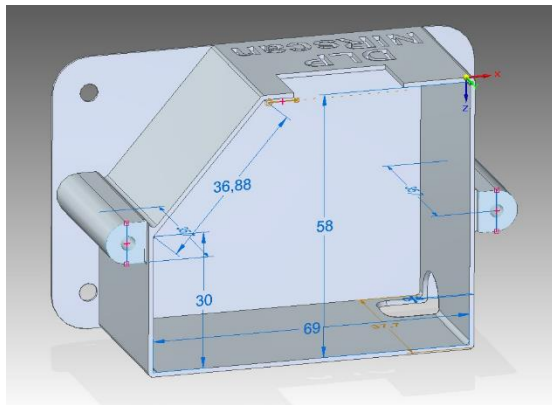


Rys. 4.2.6. Schemat blokowy urządzenia [76].

W celu uproszczenia obsługi urządzenia i większej ergonomii wykonywanych pomiarów zaprojektowano oraz wykonano w technice druku 3D specjalne obudowy, które pozwalają na umieszczanie próbek w pozycji horyzontalnej. Ponadto wykonana obudowa zabezpiecza obwody elektryczne przed dotknięciem, co mogłoby skutkować przepięciem uszkadzającym urządzenie. Na rysunkach 4.2.7. oraz 4.2.8. przedstawiono w/w obudowy – projekt oraz realizację, które są autorskim rozwiązaniem [78].



Rys. 4.2.7. Projekt obudowy z podstawką (z prawej) oraz urządzenie DLP NIRscan EVM w obudowie wykonanej w technice druku 3D (z lewej) [78].

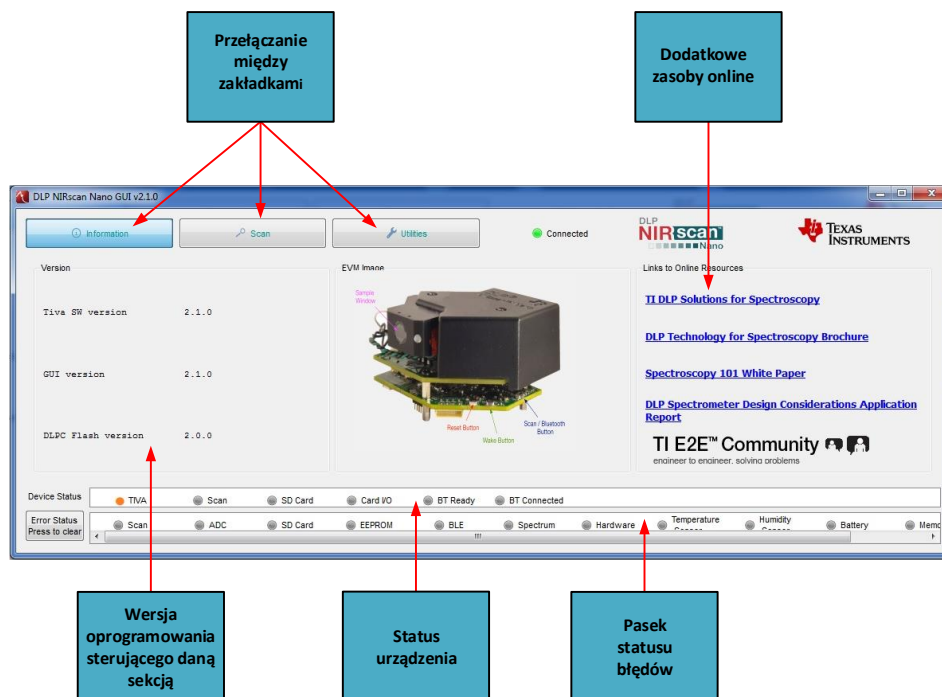


Rys. 4.2.8. Projekt obudowy do montażu na stojaku (z prawej) oraz urządzenie DLP umieszczone w wykonanej obudowie (z lewej) [78].

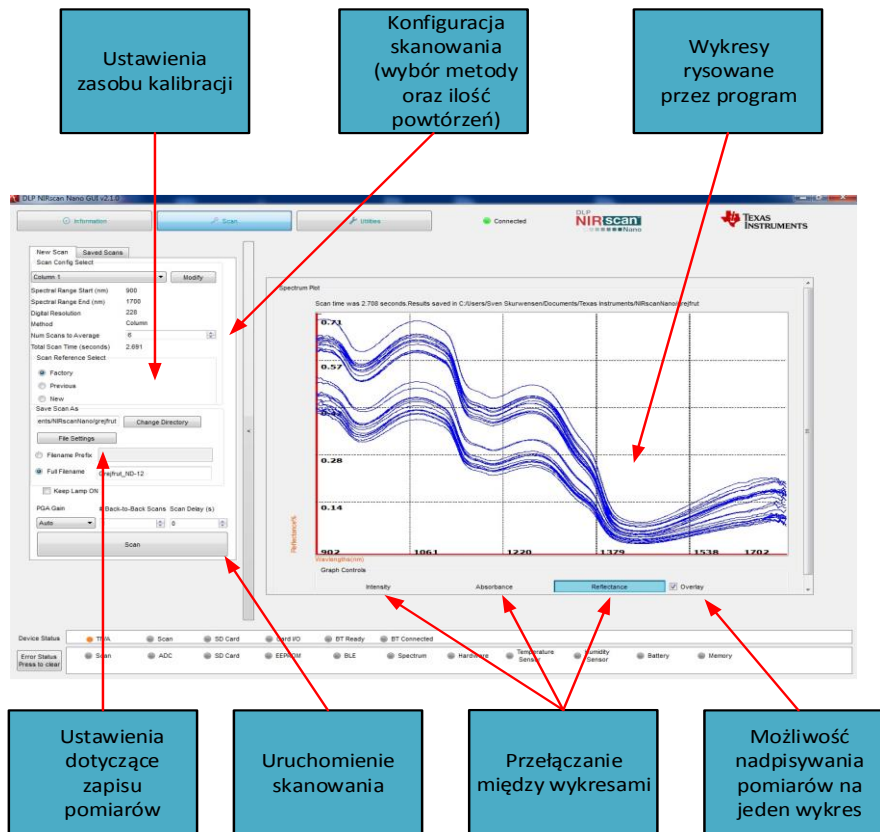
#### 4.2.2. OPROGRAMOWANIE STERUJĄCE PRACĄ URZĄDZENIA

Oprogramowanie sterujące spektrometrem DLP NIRscan Nano GUI współpracujące z popularnym systemem operacyjnym jest dostarczane przez producenta urządzenia i umożliwia sterowanie nim, zapis oraz podstawową wizualizację uzyskanych pomiarów. Spektrometr jest podłączony do komputera za pomocą przewodu micro-USB. Prosty interfejs GUI pozwala użytkownikowi na szybką i bezproblemową realizację pomiarów. W programie wyróżnione są trzy zakładki: Information, Scan, Utilities.

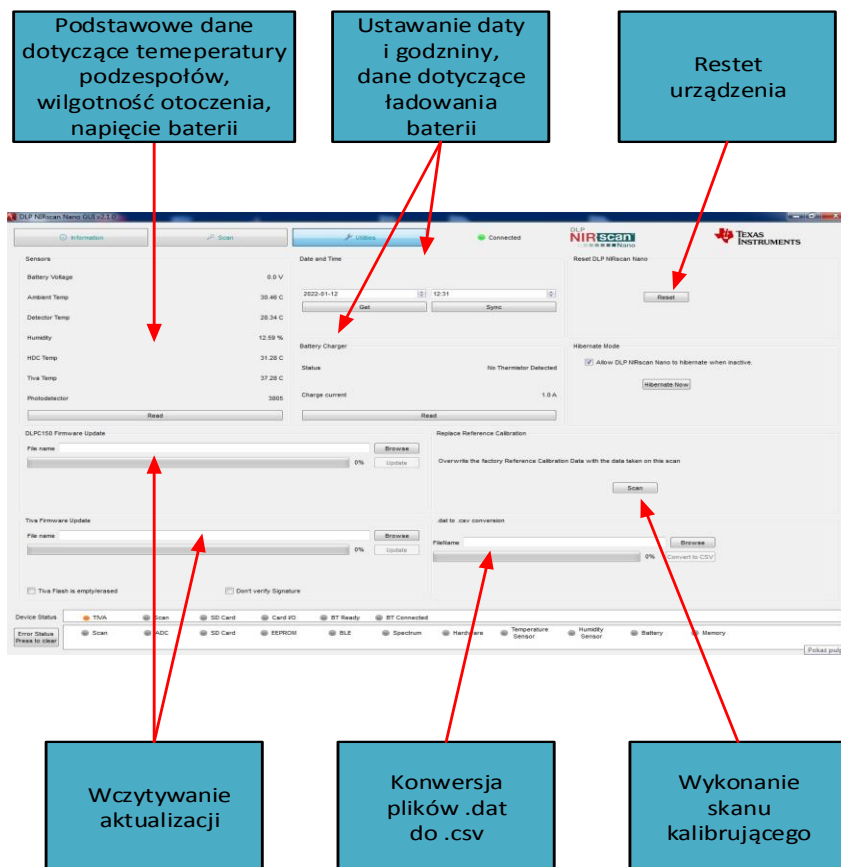
Poniżej na rysunkach nr 4.2.9-11. zaprezentowano kolejno wszystkie zakładki programu wraz z opisem działania poszczególnych opcji w programie.



Rys. 4.2.9. Opis okna dialogowego „Information” programu DLP NIRscan Nano GUI v2.1.0.



Rys. 4.2.10. Opis okna dialogowego „Scan” programu DLP NIRscan Nano GUI v2.1.0.



Rys. 4.2.11. Opis okna dialogowego „Utiliteis” programu DLP NIRscan Nano GUI v2.1.0.

### **4.2.3. MOŻLIWOŚCI ANALIZY POMIARÓW**

Program sterujący pracą urządzenia DLP NIRscan Nano GUI pozwala na wizualizację uzyskanych widm oraz nakładanie kolejnych na jeden wykres, jest podstawowy sposób wyświetlania widm. Opcja „Graph Control” daje możliwość przełączania wyświetlanych wykresów między absorbancją a reflektancją. Dzięki zapisowi widm pomiarowych w postaci plików CSV oraz DAT istnieje możliwość dalszej analizy, wizualizacji oraz przetwarzania uzyskanych widm w innych programach oferujących wiele narzędzi do przetwarzania danych. Istnieje wiele programów komputerowych obsługujących powyższe formaty np. MatCad, Matlab, Oirgin, Excel oraz inne programy służące do przetwarzania danych na użyteczną informację. Mnogość programów mogących przetwarzać uzyskane wyniki, przekłada się na ogromne możliwości analizy całych serii pomiarowych, określania procesu zmian w czasie próbek, dynamiki i charakteru zmian. Zastosowanie odpowiedniego narzędzia analizy jest konieczne ze względu na wielowymiarowość widm NIR.

### **4.2.4. STRUKTURA DANYCH**

Jak podano w poprzednim podrozdziale 4.2.1. urządzenie DLP dostarcza dane pomiarowe w dwóch formatach - .dat oraz .csv. Należy również podkreślić, że uzyskane dane pomiarowe mają charakter dyskretny, czyli zakres pomiarowy jest podzielony z odpowiednią rozdzielczością na określoną liczbę punktów pomiarowych, w których rejestrowane są poszczególne parametry.

Dane dotyczące pojedynczej serii zapisywane są w oddzielnych plikach, które mogą być oznaczone indywidualnym stemplem czasowym określającym datę, godzinę oraz metodę pomiarową. Po otwarciu pliku .csv z danymi pomiarowymi, wygenerowanego przez spektroskop DLP w programie Excel możemy wyróżnić dwie części składowe – część nagłówkową (zawierającą dane dotyczące parametrów pracy urządzenia, metody, warunków podczas wykonywania pomiaru) oraz część zawierającą dane pomiarowe w odpowiednim porządku:

- a) Wavelength (nm) – długość fali świetlnej wyrażona w (nm);
- b) Absorbance (AU) – absorbancja wyrażona w jednostce znormalizowanej
- c) Reference Signal (unitless) – sygnał referencyjny wyrażony w wartościach bez jednostkowych;
- d) Sample Signal (unitless) – sygnał próbki wyrażony w wartościach bez jednostkowych.

Strukturę danych pomiarowych przedstawiono na rysunku numer 4.2.12.

Z powodu wykonania urządzenia w standardzie jednostkowym zgodnym z obowiązującym w Stanach Zjednoczonych ciąg danych zapisany w jednym wierszu oddzielony jest od kolejnych wartości przecinkiem a dane zmiennoprzecinkowe oddzielone są od siebie kropką co dodatkowo na pierwszy rzut oka może być kłopotliwe jednak nie stanowi problemu dla podprogramu w środowisku Matlab, a nawet jest zaletą. Przepisanie danych na zgodne z europejskim standardem można dokonać również ręcznie w programie Excel. Dodatkowo dostępne jest narzędzie NIR\_Data\_Extraction\_Tool, które pozwala na ekstrakcję danego parametru (Absorbance lub Reference) z dużej liczby różnych plików .CSV i zapisać w postaci jednego pliku.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Method:	Column 1,,							
2	Host Date-Time:	23/2/20 @ 7:26:5,,							
3	Header Version:	1,,							
4	System Temp (C):	24.09,,							
5	Detector Temp (C):	22.87,,							
6	Humidity (%):	40.15,,							
7	Lamp PD:	3816,,							
8	Shift Vector Coefficients:	-8.9588,0.0591607,-9.09683e-05,,							
9	Pixel to Wavelength Coefficients:	1829.34,-0.91869,-0.000238801,,							
10	Serial Number:	5490222,,							
11	Scan Config Name:	Column 1,,							
12	Scan Config Type:	Slew,,							
13	Section 1,								
14	Start wavelength (nm):	900,,							
15	End wavelength (nm):	1700,,							
16	Pattern Pixel Width (nm):	7.03,,							
17	Exposure (ms):	0.635,,							
18	Digital Resolution:	228,,							
19	Num Repeats:	6,,							
20	PGA Gain:	64,,							
21	Total Measurement Time in sec:	2.707,,							
22	Wavelength (nm),Absorbance (AU),Reference Signal (unitless),Sample Signal (unitless)								
23	901.656444,0.081223,77831.000000,64555.000000								
24	905.600312,0.081306,86070.000000,71375.000000								
25	909.539881,0.077693,92994.000000,77761.000000								
26	913.475151,0.075751,101176.000000,84982.000000								
27	917.406124,0.072194,110629.000000,93686.000000								
28	921.332798,0.073407,122672.000000,103595.000000								
29	925.255173,0.071431,137035.000000,116252.000000								
30	929.173250,0.068847,153636.000000,131113.000000								
31	933.087029,0.069722,171881.000000,146388.000000								
32	936.996509,0.072080,189885.000000,160846.000000								

Rys. 4.2.12. struktura danych pomiarowych.

Urządzenie prezentuje bardzo duży potencjał, jak wspomniano wcześniej może być z powodzeniem użyte do realizacji pomiarów mobilnych. W takim przypadku stanowiskiem pomiarowym jest zestaw obejmujący tylko komputer oraz urządzenie DLP rozmiarów kieszonkowych połączone za pomocą przewodu USB. Dodatkowo realizacja pomiarów przebiega bardzo szybko, co pozwala na zebranie dużej ilości danych w krótkim przedziale

czasu. Wadą urządzenia jest zdecydowanie zakres pomiarowy, który mógłby być szerszy oraz brak możliwości pracy w trudnych warunkach (urządzenie posiada tylko obudowę toru optycznego, obwody elektroniczne spektroskopu są niezabezpieczone, co czyni go nieodpornym na wilgoć, brud oraz możliwe przepięcia).

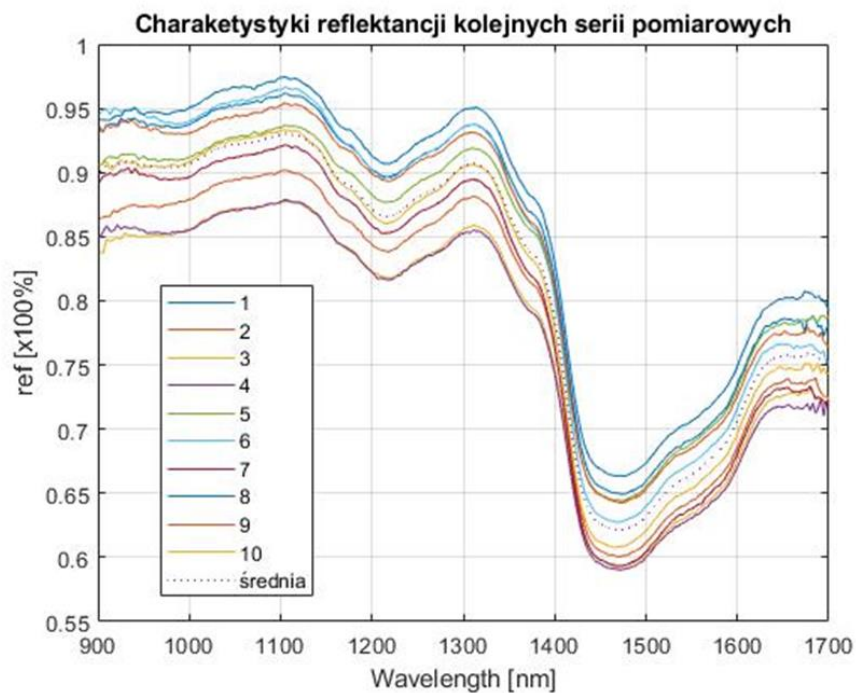
#### **4.2.5. KALIBRACJA SPEKTROMETRU, POWTARZALNOŚĆ I SZYBKOŚĆ**

Ważnym aspektem pracy urządzenia spektrometrycznego jest jego kalibracja w celu minimalizacji błędu pomiarowego. W urządzeniu DLP NIRSCAN EVM zastosowano dwa możliwe scenariusze zastosowania danych reflektancyjnych urządzenia:

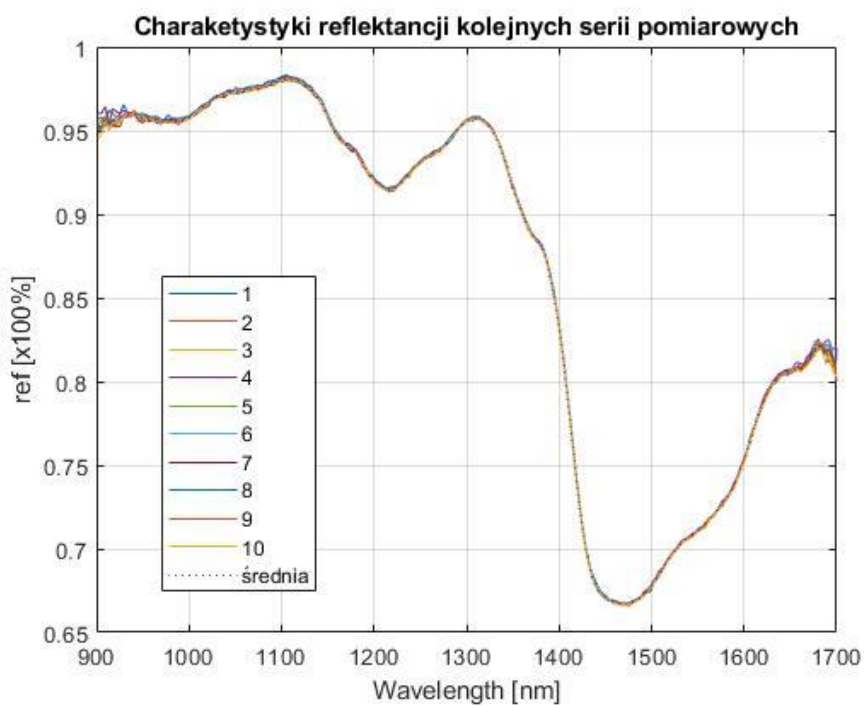
- 1) Zastosowanie wzorca fabrycznego – „factory REFLECTANCE CALIBRATION DATA” – dane dotyczące kalibracji urządzenia dostarczone przez producenta urządzenia, zapisane w pamięci spektrometru;
- 2) Zmasowanie własnego wzorca danych reflektancji – poprzez umieszczenie w oknie kawałka metalu pomalowanego np. za pomocą płynnego korektora do papieru, tak aby powierzchnia maksymalnie odbijała promieniowanie. Zmiana wzorca kalibracyjnego może być spowodowana starzeniem się lamp lub zmiennymi warunkami zewnętrznymi np. duża wilgotność otoczenia wpływająca na wykresy absorbancji [76].

Wykorzystanie poprzednio wspomnianej metody spowoduje trwałą zmianę wzorca kalibrującego. Możliwe jest również odniesienie do poprzednio wykonanego pomiaru w oknie dialogowym programu: Scan>New Scan>Scan Reflectance Select>New. Za pomocą tej opcji wprowadzamy pomiar, do którego będą odnoszone kolejne pomiary jako wzorca.

Urządzenie odznacza się wyjątkową powtarzalnością pomiarów. Świadczy to o wysokiej stabilności pomiarów. W celu ukazania tej zalety zaprezentowane zostaną dwie serie pomiarowe dla tego samego materiału – jednorodny materiał w dwóch wariantach pomiarowych. Pierwszy wariant polegał na 10 pomiarach w różnych punktach tego samego, jednorodnego materiału. Drugi polegał na 10-krotnym pomiarze tego samego punktu na badanym materiale. Obliczono średnią arytmetyczną serii, odchylenia standardowe oraz wariancję. Wyniki pomiarów oraz prezentację graficzną obliczonych parametrów przedstawiono na rys. nr: 4.2.13. – 4.2.18.

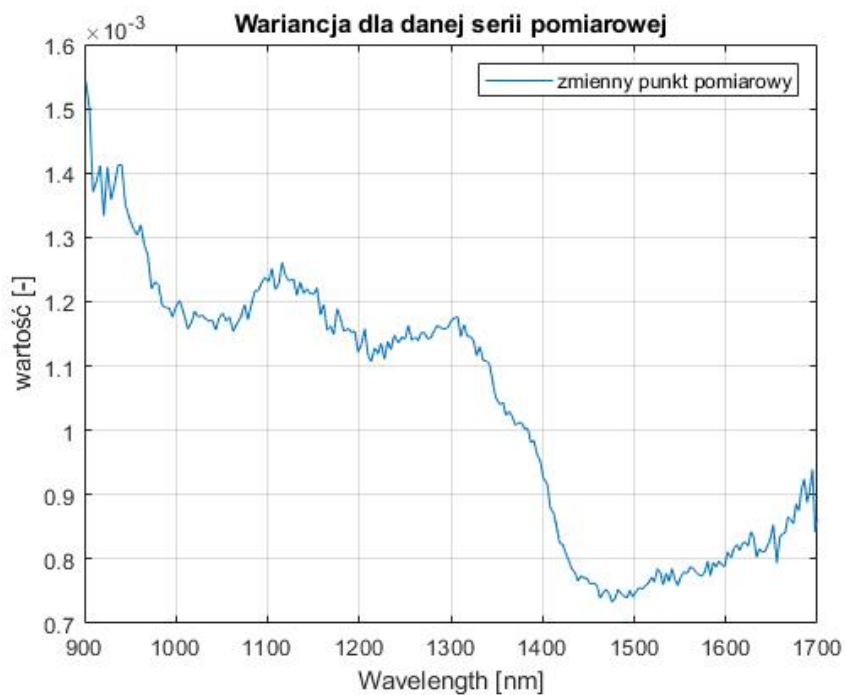


Rys. 4.2.13. Seria pomiarowa jednolitego materiału - zmienny punkt pomiarowy.

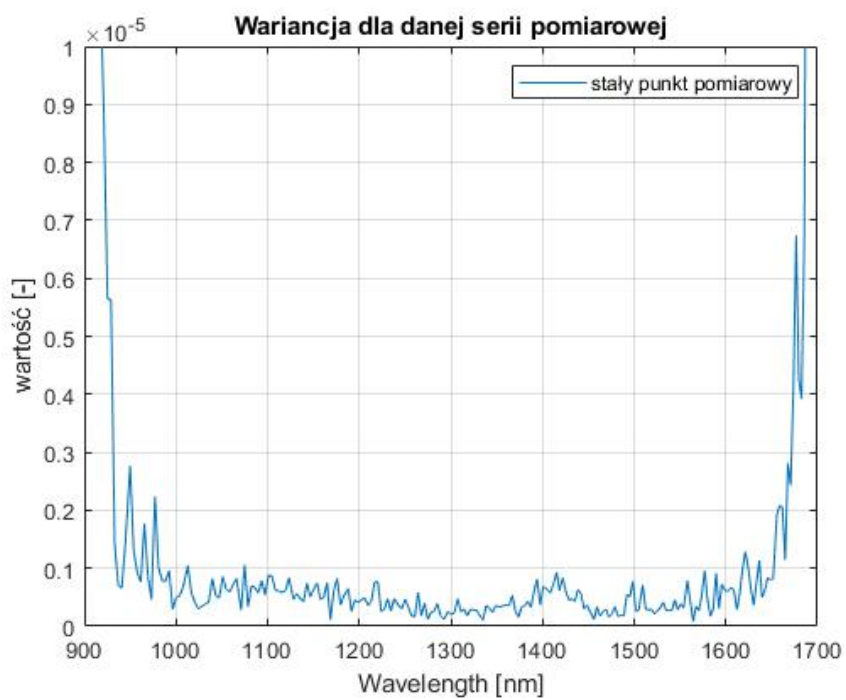


Rys. 4.2.14. Seria pomiarowa – stały punkt pomiarowy

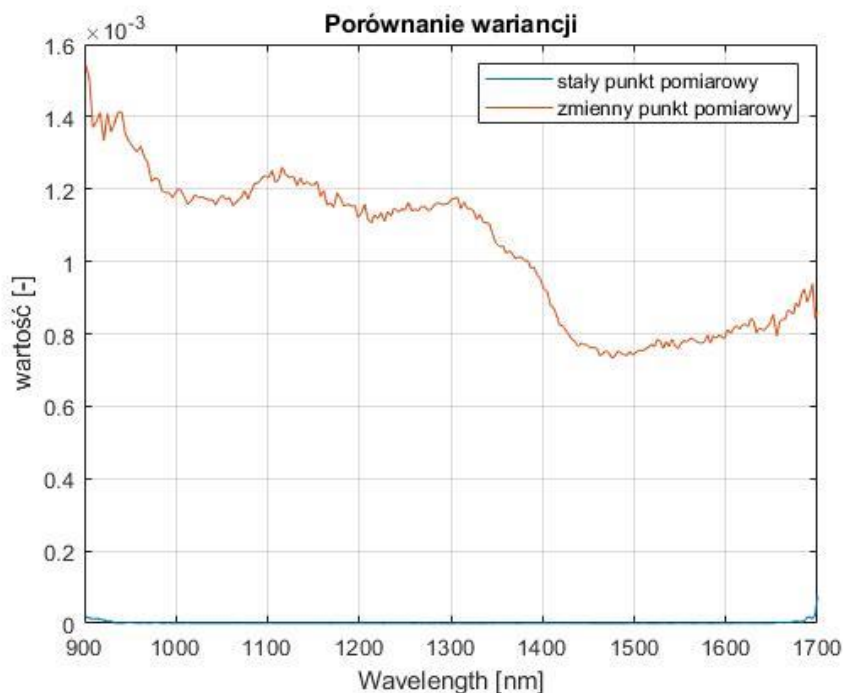




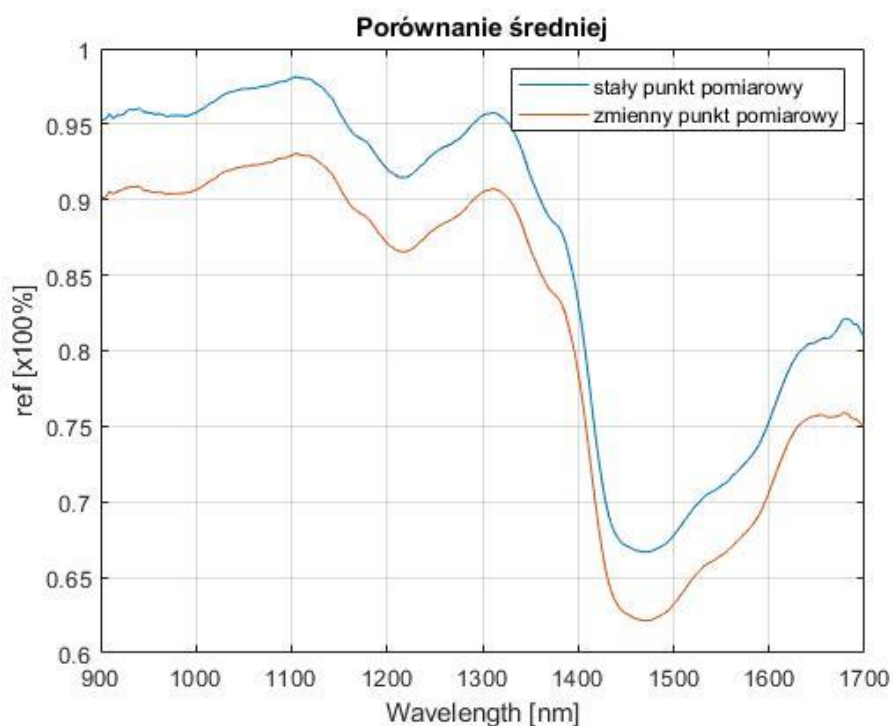
Rys. 4.2.15. Wariancja – zmienny punkt pomiarowy



Rys. 4.2.16. Wariancja – stały punkt pomiarowy



Rys. 4.2.17. Porównanie wartości wariancji dwóch serii pomiarowych.



Rys. 4.2.18. Porównanie średnich dwóch serii pomiarowych.

Można zaobserwować, że spektrometr zachowuje dużą stabilność w przypadku stałego punktu pomiarowego, jednak na skraju zakresu pomiarowego urządzenia obserwujemy duży wzrost wartości wariancji, co może świadczyć o tym, że urządzenie nie utrzymuje żadnej dokładności na granicach zakresu pomiarowego. Z punktu widzenia IDP jest to istotna

informacja, ponieważ dane z granic zakresów pomiarowych mogą wprowadzać duży błąd do analizy SSN, poprzez dużą zmienność (wariancję). Pozostaje również kwestia czy usunięcie tych danych nie spowoduje utraty informacji użytecznej oraz jak duży zakres ma zostać usunięty. Z analizy wykresów wynika również, że wartości wariancji w rozpatrywanych dwóch przypadkach różnią się od siebie o dwa rzędy wielkości ( $10^{-5}$  oraz  $10^{-3}$ ). Oznacza to, że w przypadku serii ze zmiennym punktem urządzenie nie zachowuje takiej powtarzalności. Dokładnie widać tę przypadłość na wykresach rys. nr 4.2.13. oraz nr 4.2.14. Wariant ze zmiennym punktem pomiarowym charakteryzuje się sporym rozrzutem uzyskanych widm, co świadczy o mniejszej powtarzalności.

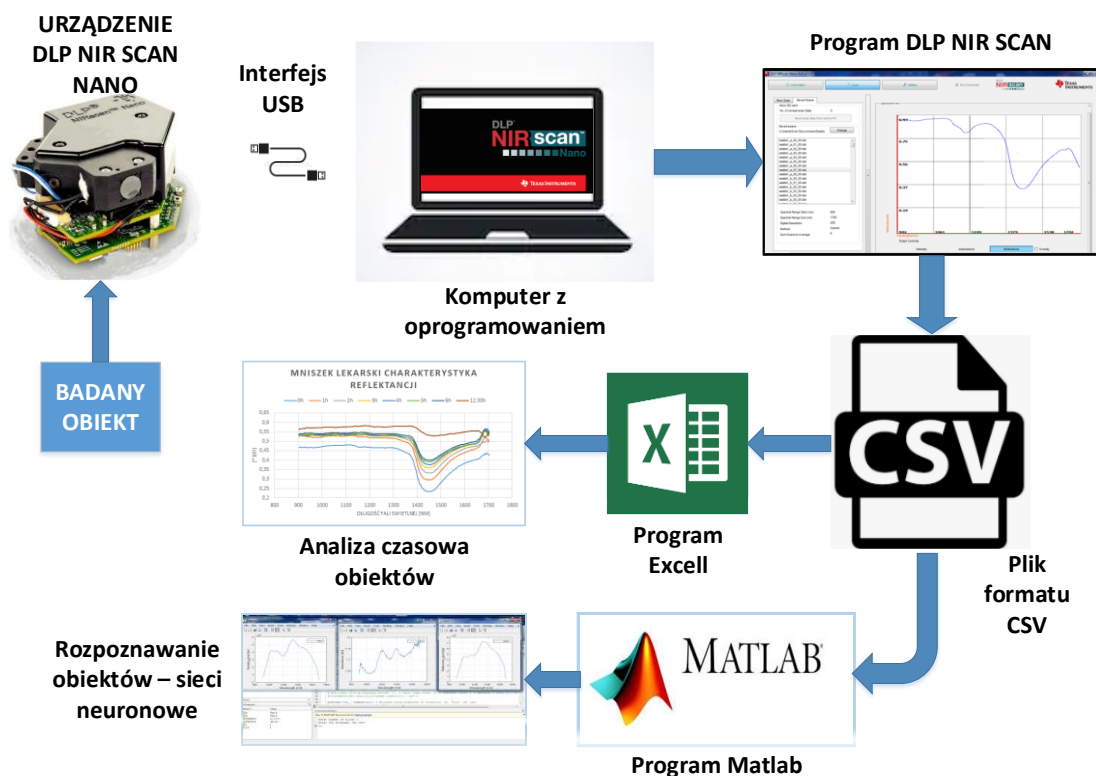
Drugą zaletą urządzenia jest ekspresowy tryb wykonywania pomiarów oraz krótki czas przygotowania urządzenia do pracy. Wystarczy do uruchomionego komputera podłączyć urządzenie za pomocą przewodu USB, a następnie uruchomić program DLP NIRscan Nano GUI – już można rozpocząć pracę. Jeżeli chodzi o prędkość oraz ilość pomiarów wykonywanych w odpowiedniej rozdzielczości dla określonej metody, poniżej w formie tabeli przedstawiono możliwości urządzenia [76].

<i>Ilość uśrednień</i>	<i>Metoda</i>	<i>Czas pomiaru [s]</i>	<i>Ilość punktów pomiarowych</i>
1	<i>Column</i>	1,607	228
	<i>Hadamard</i>	1,624	228
3	<i>Column</i>	2,041	228
	<i>Hadamard</i>	2,058	228
6	<i>Column</i>	2,691	228
	<i>Hadamard</i>	2,708	228
8	<i>Column</i>	3,124	228
	<i>Hadamard</i>	3,141	228
10	<i>Column</i>	3,557	228
	<i>Hadamard</i>	3,574	228
20	<i>Column</i>	5,724	228
	<i>Hadamard</i>	5,741	228
40	<i>Column</i>	10,057	228
	<i>Hadamard</i>	10,074	228
80	<i>Column</i>	18,724	228
	<i>Hadamard</i>	18,741	228
99	<i>Column</i>	22,841	228
	<i>Hadamard</i>	22,858	228

*Tabela nr 4 – Prędkość pracy urządzenia w zależności od metody i uśrednień.*

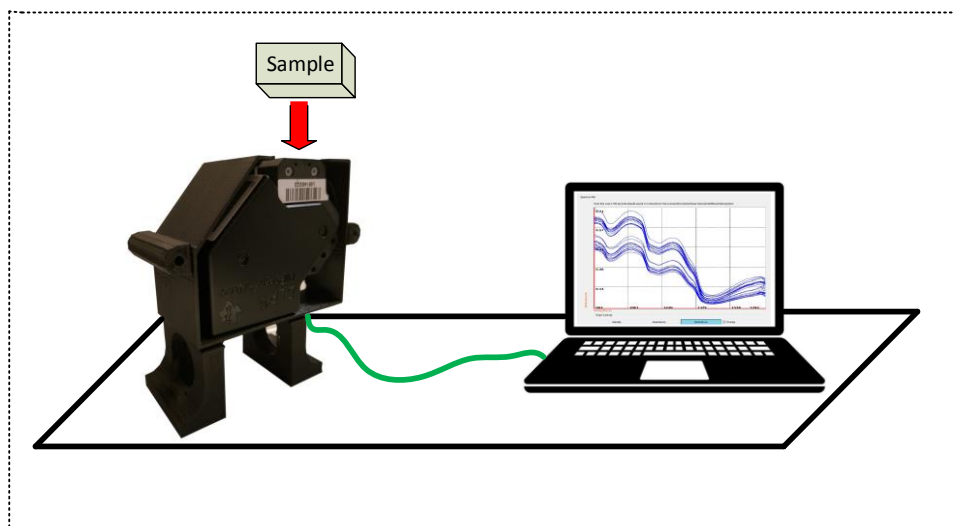
### 4.3.STANOWISKO BADAWCZE

Na rysunku nr 4.3.1. przedstawiono zastosowany w pracy schemat przepływu danych pomiarowych pozyskanych z urządzenia. Można tu wyróżnić stronę hardware, czyli urządzenie DLP NIRscan EVM oraz jednostkę komputerową, natomiast jako software można wskazać oprogramowania: DLP NIRscan Nano GUI (sterujące pracą spektrometru), Excel (podstawowa wizualizacja, proste obliczenie, pliki do wczytywania np. w Matlabie) oraz program Matlab (analiza serii pomiarowych z wykorzystaniem np. SSN).

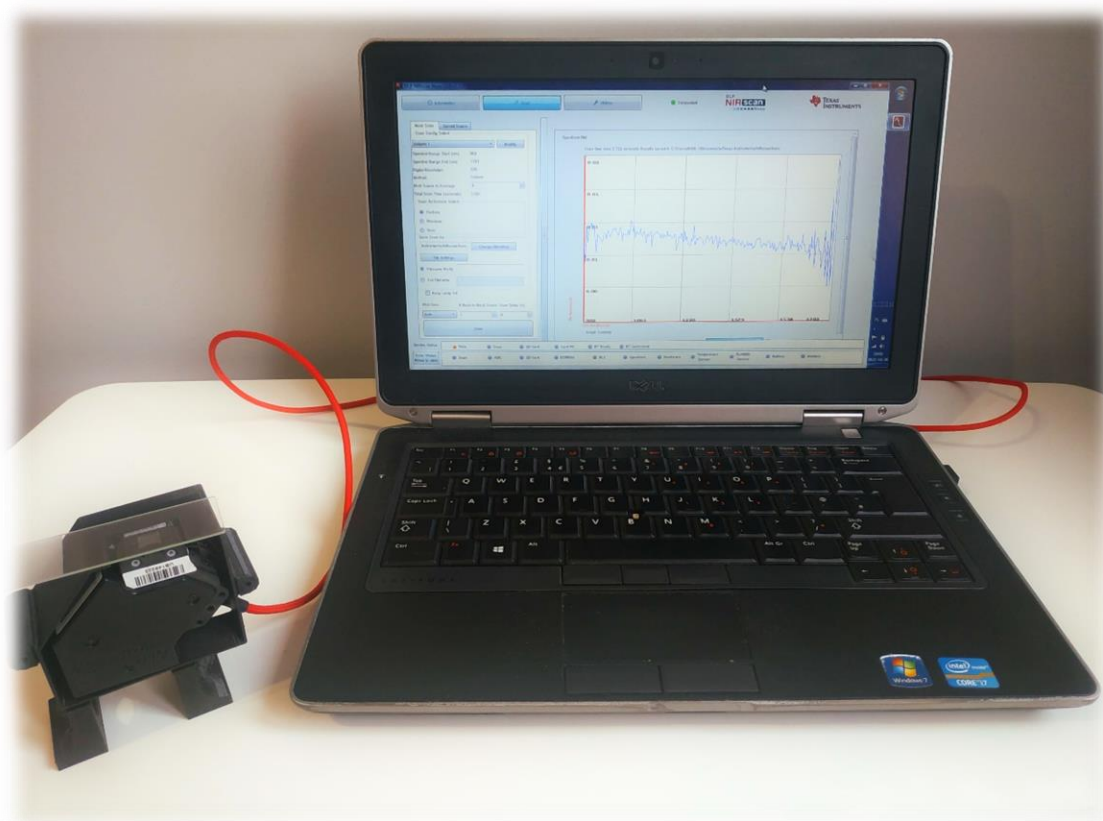


Rys. 4.3.1. Schemat przepływu danych w stanowisku badawczym [77].

Sam schemat przepływu danych może być stosunkowo nie tak prosty, jak stanowisko pomiarowe, które jak wcześniej wspomniano opiera się tylko na dwóch urządzeniach, połączonych przewodem USB. Jest to względnie proste stanowisko pomiarowe odznaczające się mobilnością, co jest dużą zaletą w porównaniu do klasycznych spektrometrów. Na rysunku 4.3.2. zaprezentowano stronę hardware, a na rysunku 4.3.3. rzeczywisty wygląd stanowiska pomiarowego.



*Rys. 4.3.2. Poglądowy widok stanowiska pomiarowego – hardware [79].*



*Rys. 4.3.3. Rzeczywisty wygląd stanowiska badawczego.*

## **5. BADANIA WŁASNE**

Rozdział poświęcony jest przedstawieniu drogi badawczej oraz rezultatów od materiałów docelowych do stosowanych w elektronice. Zaprezentowane zostały wyniki przeprowadzonych badań, wstępne ich opracowania oraz pewne wnioski. Badane materiały można podzielić na trzy podgrupy: materiały pochodzenia biologicznego, materiały smolisto-kleiste oraz materiały stosowane w PSC. Rozdział zawiera uzyskane rezultaty.

### **5.1. CHARAKTERYSTYKA BADANYCH OBIEKTÓW**

Dobór obiektów pomiarowych był w pełni świadomy i ściśle podyktowany cechami zmienności właściwości optycznych. Początkowo rozpoczęto badania roślin oraz innych materiałów biologicznych. Następnie skupiono się na materiałach używanych do spoinowania, łączenia bądź klejenia – obszar tych materiałów był bliżej związany z materiałami stosowanymi w elektronice. Proces realizacji pomiarów na obiektach testowych był konieczny do realizacji kolejnych etapów pracy, posłużył on w celu zdobycia doświadczenia związanego z analizą pomiarów (uśrednianie, eliminacja składowej stałej, charakter zmian zakresy, w których wraz z upływem czasu zachodzi duża dynamika zmian poziomów sygnałów). Ostatnią grupą obiektów, które zostały przebadane były materiały wykorzystywane w elektronice takie jak nowoczesne materiały stosowane w PSC – jest to grupa docelowa, do której analizy wykorzystano SSN. Określenie procesów starzenia materiałów może być bardzo przydatne w ocenie stadium zmiany tj. etapu degradacji. Mając już doświadczenie oraz pierwsze spostrzeżenia związane realizacją pomiarów, można było wprowadzić elementy SSN, w celu określenia czy sieci są w stanie „nauczyć” się danych serii pomiarowych, co z kolei może być przydatne w odwrotnym procesie wykorzystania SSN do rozpoznawania etapu zmiany – określania czasu realizacji pomiaru. Wykorzystanie SSN może być kluczowe w celu rozpoznawania oraz określania procesów zachodzących w obiektach charakteryzujących się zmiennymi w czasie właściwościami optycznymi. Śledzenie zmian i określanie ich dynamiki może być przydatną informacją w odniesieniu do konkretnej grupy badanych obiektów.

### **5.2. METODA POMIARÓW ZASTOSOWANA W POSZCZEGÓLNYCH GRUPACH MATERIAŁÓW**

Urządzenie badawcze zastosowane do realizacji pomiarów zawiera dwie zaprogramowane metody pomiarowe:

- A) *Column* – wybierana i skanowana jest jedna długość fali w określonym czasie (kolejne skanowanie punktów pomiarowych dla określonych długości fali);
- B) *Hadamard* – metoda tworzy skany z wielu zakresów długości fali świetlnej i mnoży w czasie, następnie dekoduje na poszczególne punkty pomiarowe dla odpowiednich długości fali świetlnej. Ta metoda pozwala na rejestrowanie większej ilości światła co wpływa na polepszenie stosunku SNR w porównaniu do metody „*Column*” [76].

Konfiguracje skanowania	Mod 20 nm	Mod 15 nm	Mod 10 nm	Mod 8 nm	
Zakres długości fali świetlnej [nm]	900 - 1700	900 - 1700	900 - 1700	900 - 1700	900 - 1700
Cyfrowa rozdzielczość	80	108	160	225	248
Oversampling	2	2	2	2,25	2,48
Liczba skanów na średnią	18	12	8-9	6	5
szerokość	20 nm	15 nm	10 nm	8 nm	8 nm

*Tabela nr 5 – parametry pomiarów.*

Użytkownik ma możliwość opracowania własnej metody skanowania na podstawie powyższych dwóch metod, określając większą bądź mniejszą rozdzielczość w danym pod zakresie zgodnie z tabelą powyżej oraz możliwości zawężenia zakresu pomiarowego. Ważnym parametrem determinującym zastosowanie metody skanowania jest liczba skanów na średnią, której zwiększanie powoduje dokładniejszy pomiar (większe uśrednienie), jednak wydłuża czas realizacji pojedynczego pomiaru. W przypadku obiektów, których widmo zmienia się w ciągu sekund należy minimalizować liczbę skanów na średnią, aby czas pojedynczego pomiaru był minimalny, co z kolei jest realizowane kosztem braku uśredniania. Poniżej w tabeli nr 6 przedstawiono ustawienia poszczególnych parametrów w zależności od badanych materiałów zaprezentowanych w pracy, które wykazywały zmienne właściwości optyczne wraz z upływem czasu. W sposób empiryczny określono częstotliwość pomiarów oraz czas obserwacji.

LP	Badany obiekt	Metoda	Czas pojedynczego pomiaru [s]	Liczba uśrednień na pomiar	Czas obserwacji	interwał
1	rośliny zielone	Column	2,691	6	do 12 h	0,5 lub 1 h
2	warzywa	Column	2,691	6	kilka dni	24 h
3	owoce	Column	2,691	6	kilka dni	24 h
4	kleje	Column	2,041 lub 2,691	3 lub 6	600 s	10 - 60 s

5	wosk/parafina	Column	1,607	1	30 s	1,607 s
6	PSC	Column	2,691	6	30 dni	24 h

*Tabela nr 6 – tabela parametrów pomiarów konkretnych obiektów.*

### **5.3. WYNIKI BEZPOŚREDNICH POMIARÓW WIDM NIR WYBRANYCH GRUP MATERIAŁÓW**

Rozdział opisuje uzyskane rezultaty pomiarowe określonych grup materiałów wykazujących zmienne właściwości optyczne. Określano prawdopodobne przyczyny zmian zachodzących w widmach.

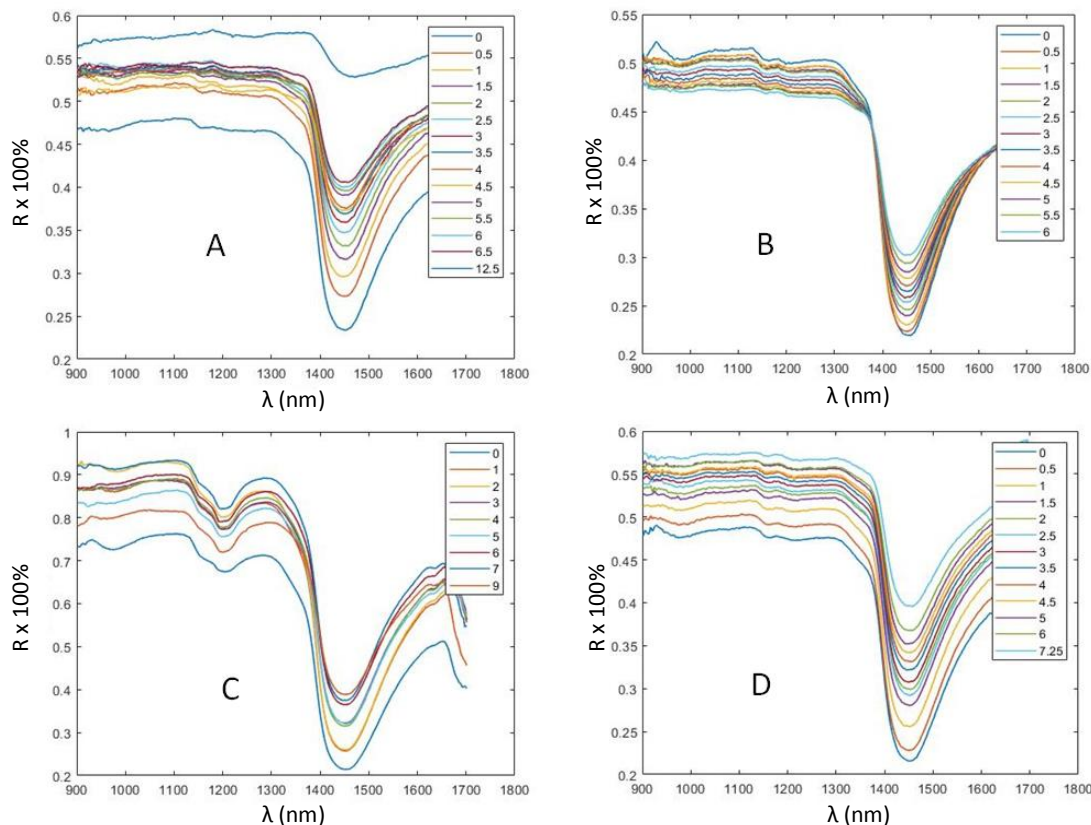
#### **5.3.1. MATERIAŁY BIOLOGICZNE**

Specyficzną grupą są obiekty biologiczne takie jak rośliny zielone. Po oddzieleniu np. fragmentu liścia od żywej rośliny dochodzi do powolnego procesu obumierania liścia (nie jest on już odżywiany przez roślinę w potrzebne do życia składniki i wodę). Zachodzą zmiany wizualne oraz poziomu zawartości wody w badanym obiekcie poprzez parowanie. Wraz z upływem czasu, wody w liściu jest coraz mniej (proces więdnienia). Zmiany te są obserwowalne w widmach zarejestrowanych w przedziale od 1400 do 1500 nm, jest to tzw. ślad wody w roślinie. Największy wpływ na kształt widma badanej rośliny mają trzy podstawowe czynniki [80]:

- 1) Barwa liści (zawartość pigmentu) – zawartość chlorofilu widoczne zmiany poziomu refleksyjności w widmach w okolicy długości fali 400 nm oraz 600 nm;
- 2) Struktura komórkowa;
- 3) Zawartość wody – widoczne zmiany poziomu refleksyjności w widmach w okolicach poszczególnych długości fali świetlnej: 1400 nm, 1900 nm, 2500 nm.

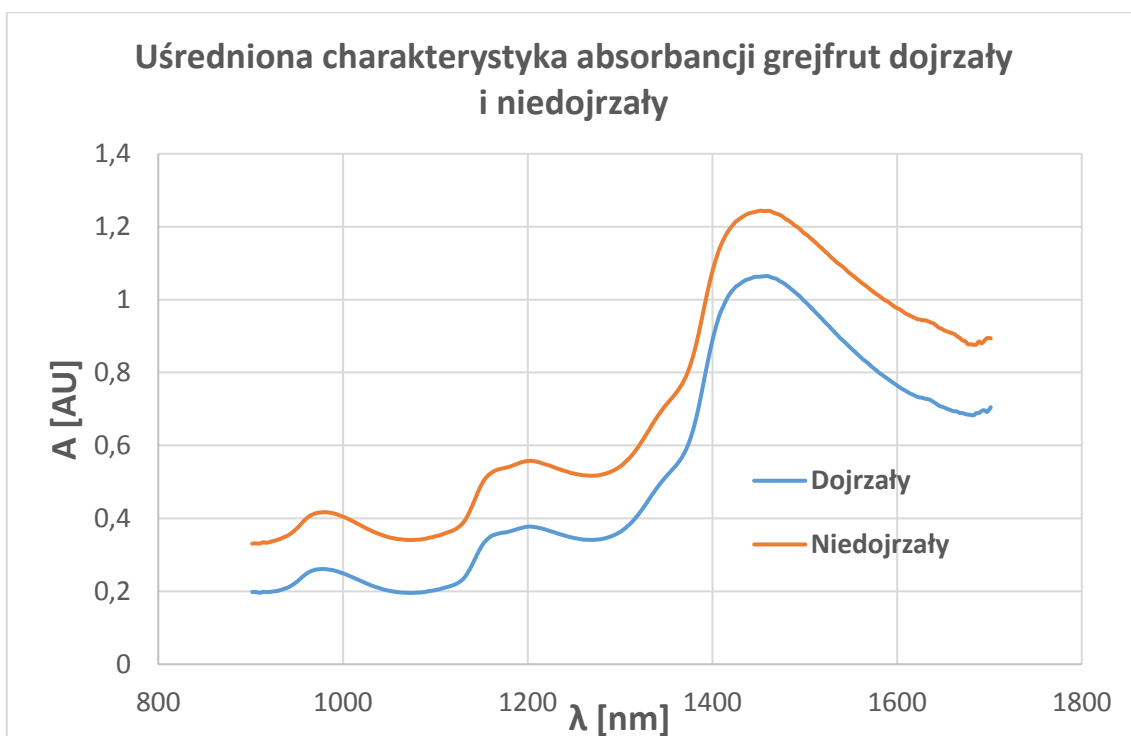
Poniżej na rysunku 5.3.1. przedstawiono cztery obiekty oraz ich widma zmieniające się w czasie zarejestrowane przez urządzenie DLP, na których widoczne są zmiany zawartości wody w badanej próbce. Badane obiekty to rośliny zielone. Odpowiednimi kolorami oznaczono kolejne godziny pomiarów – odpowiadają im adekwatne widma na wykresie. Jak widać na poniższych wykresach, jest to reguła dotycząca roślin zielonych. Wiedza o tym, że zmienia się poziom zawartości wody w próbce na skutek obumierania, nie jest niczym nowym, ponieważ już w latach 50-tych Karl Norris prowadził zaawansowane badania nad produktami spożywczymi z użyciem spektrometrii NIR [11]. Jednak z punktu widzenia innowacji warto się skupić nad charakterem tych zmian dynamiką i możliwością rozpoznawania stadium zmian zachodzących w próbce.



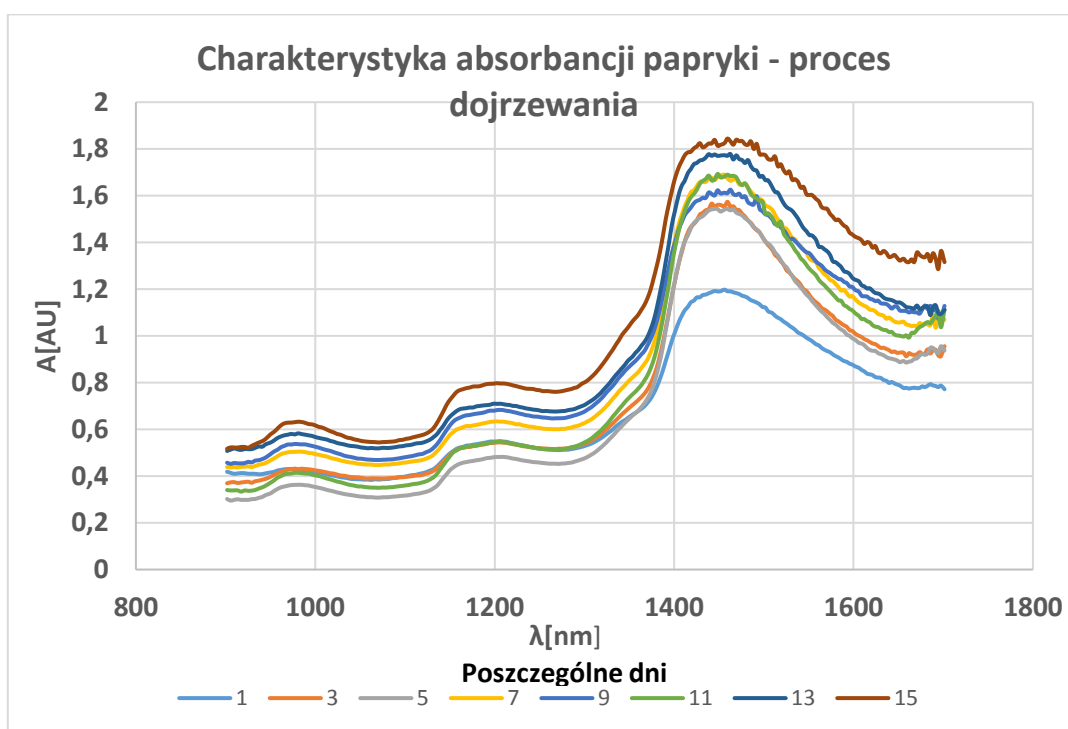


Rys. 5.3.1. Zmieniające się w czasie widma refleksyjności ( $R$ ) roślin zielonych – przedział czasowy wyrażony w godzinach [h] - (A-liść mniszka lekarskiego, B-liść koniczyny, C-liść sałaty, D- źdźbło trawy [77, 82]).

Istnieją również inne materiały, które posiadają zmienne w czasie widma na skutek innych zmian zachodzących w próbkach. Również w tym przypadku możliwość określania dynamiki i charakteru zmiany widm w różnego rodzaju procesach zachodzących w wielorakich obiektach badawczych może być bardzo przydatna. Jeżeli chodzi o rośliny, informacja zawarta w widmach mówiąca o poziomie wody w liściach rośliny, może być użyteczna w celu określania świeżości a w przypadku warzyw i owoców do określania dojrzałości. W celu potwierdzenia zjawiska dojrzewania owoców i warzyw na wykresach poniżej (rys. nr 5.3.2 oraz rys. nr 5.3.3.) przedstawiono wyniki badania ukazujące proces dojrzewania. Obserwujemy tu znaczne różnice między widmami dojrzałego owocu a niedojrzałego. Również podczas dojrzewania warzyw obserwowany jest podobny proces zmian zachodzących w uzyskiwanych widmach, na przykładzie papryki zmiana zawartości wody, ale i barwy samego warzywa z zielonej do czerwonej. Nieistotne jest co wywołuje zmianę parametrów optycznych, istotne jest czy ten proces może zostać uchwycony w metodzie analizy i w sposób powtarzalny opisywać ilościowo zmiany. Oczywiście nie wszystkie warzywa i owoce wykazują zmienność widm w takiej skali jak przytoczone przykłady.



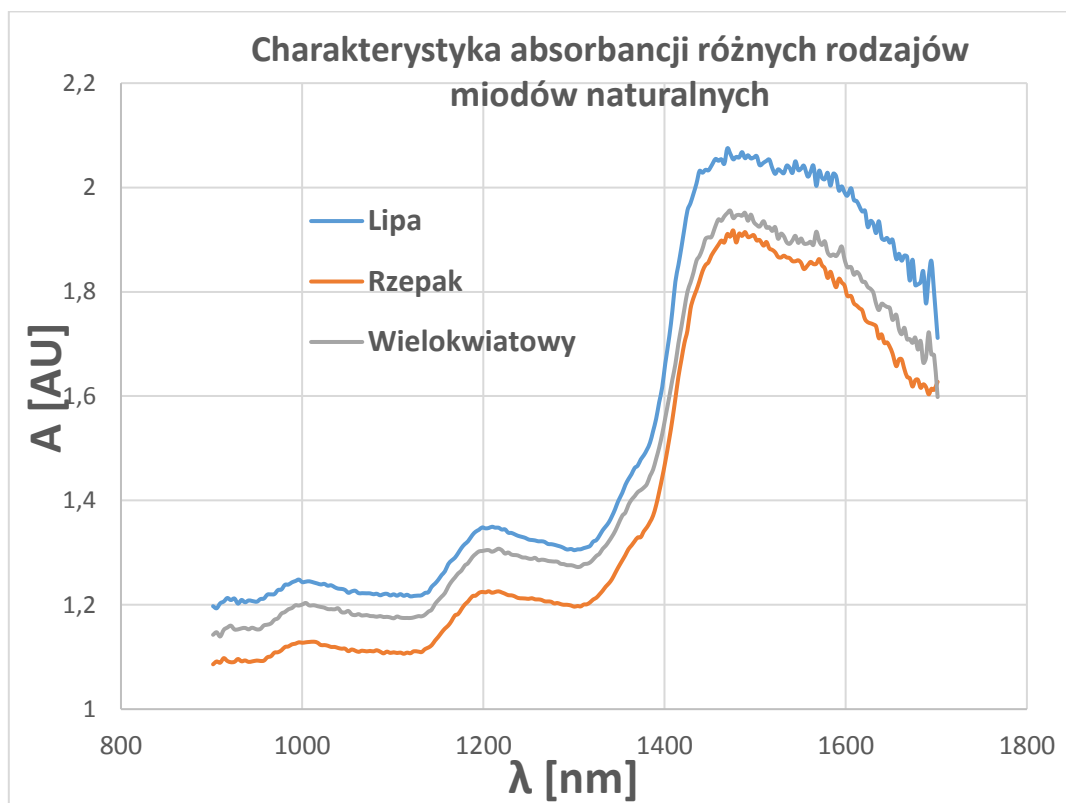
Rys. 5.3.2. Różnice między dojrzałym a niedojrzałym owocem (widoczna zmiana koloru skórki owocu).



Rys. 5.3.3. Proces dojrzewania papryki.

Znane są także prace, w których badano rośliny pod kątem różnego rodzaju zmian chorobowych w celu wczesnego określania stadium zmian [81].

Jak wcześniej pisano, znane są prace gdzie za pomocą badań spektrometrycznych określano rodzaj miodu oraz jego pochodzenie. Poniżej przedstawiono autorskie badania trzech rodzajów miodów naturalnych. Każda próbka danego rodzaju została przebadana 30-krotnie w różnych punktach próbki umieszczonej na szkle laboratoryjnym. Widoczne są różnice pomiędzy poszczególnymi rodzajami w poziomach absorbancji, jednak charakterystyki mają bardzo podobny kształt.

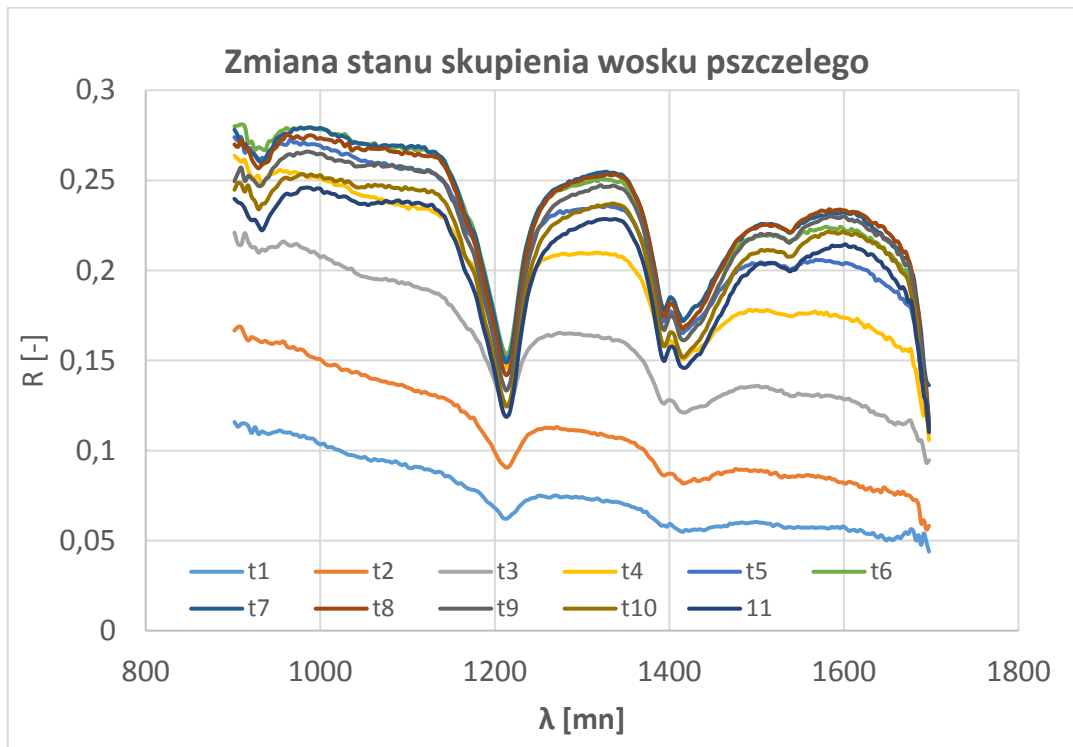


Rys. 5.3.4. Charakterystyki absorbancji różnych rodzajów miodów naturalnych – uśrednienie 30 pomiarów na dany rodzaj.

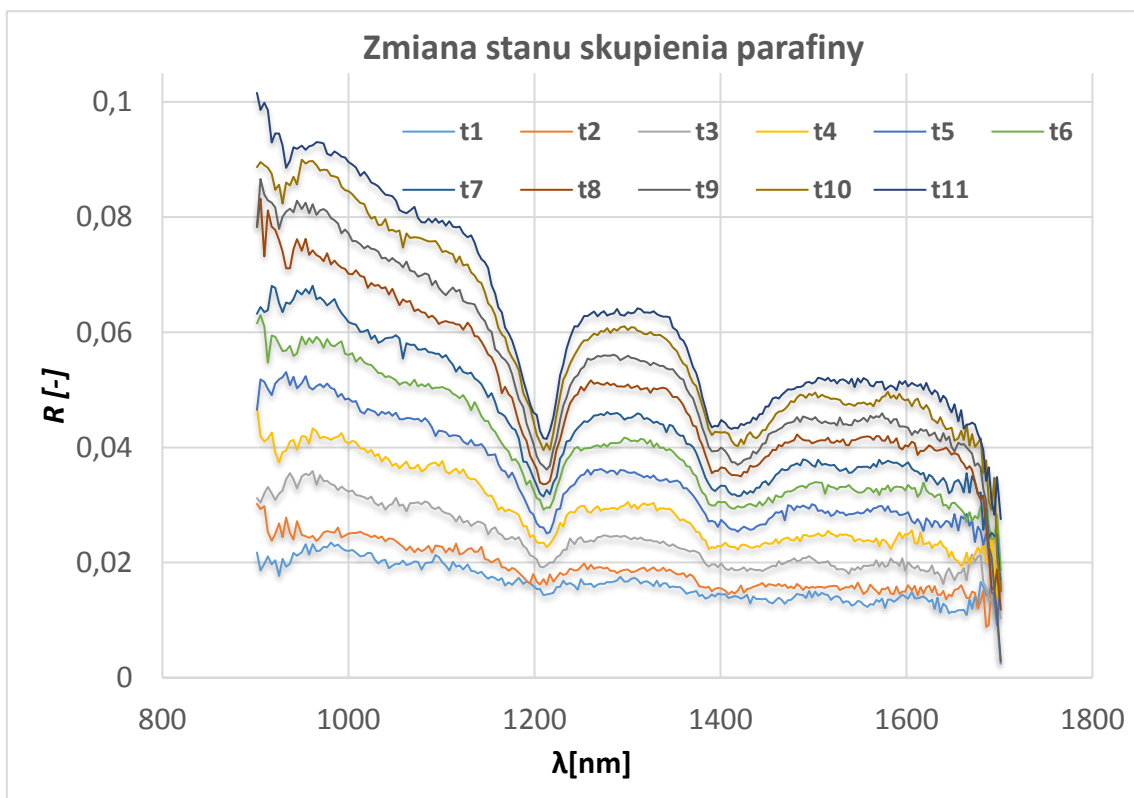
### 5.3.2. MATERIAŁY SMOLISTE (KLEJE)

Obserwacja widm, na których widoczne są zmiany stanu skupienia w przypadku materiałów smolistych (wosk, parafina oraz inne materiały hermetyzujące) mogą przynieść przydatną informację w procesie przetwarzania tych materiałów – np. w procesach technologicznych. Odpowiednio na rysunkach 5.3.5. oraz 5.3.6. zaprezentowano widma odbiciowe procesu zmiany stanu skupienia z ciekłego na stały wosku oraz parafiny [79]. Mimo że są to materiały na pierwszy rzut oka podobne okazuje się, że poziomy refleksyjności są znacząco różne, jednak kształt charakterystyk jest zbliżony. Wraz z procesem krzepnięcia obu materiałów poziomy refleksyjności rośnie. Obserwacji trwała przez stosunkowo krótki przedział czasu (około 18 s - od  $t_1$  do  $t_{11}$ ), z interwałem czasowym pomiędzy kolejnymi pomiarami

wynoszącym  $\Delta t = 1,6 s$  – wynika to bezpośrednio z budowy i ograniczeń urządzenia pomiarowego.

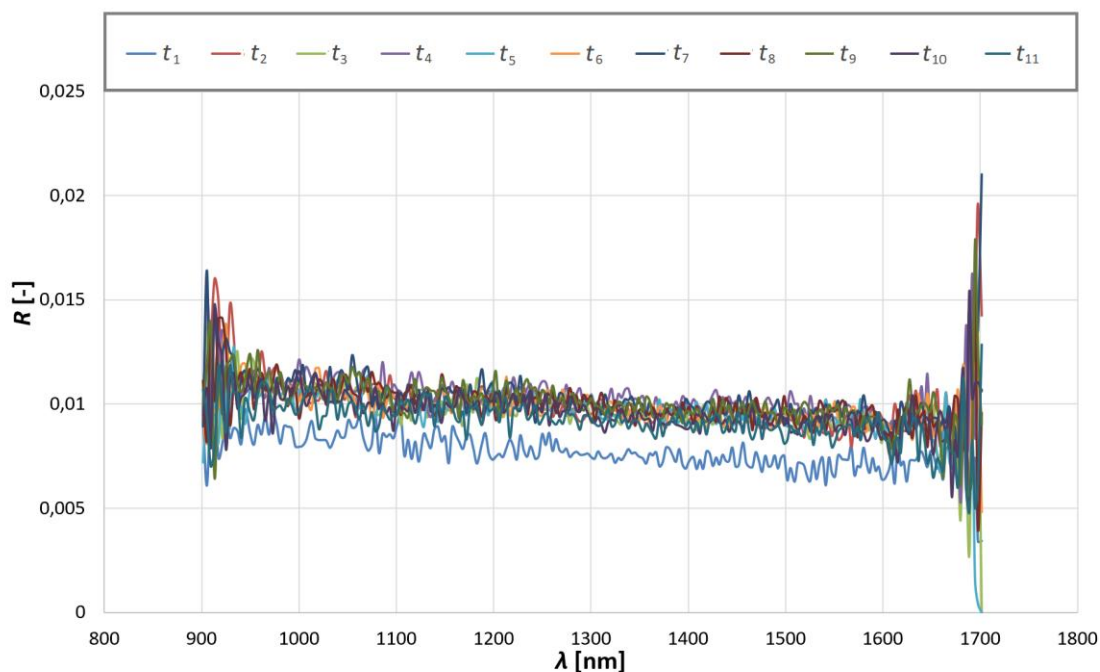


Rys. 5.3.5. Zmieniające się widmo odbiciowe wosku pszczelego [79].

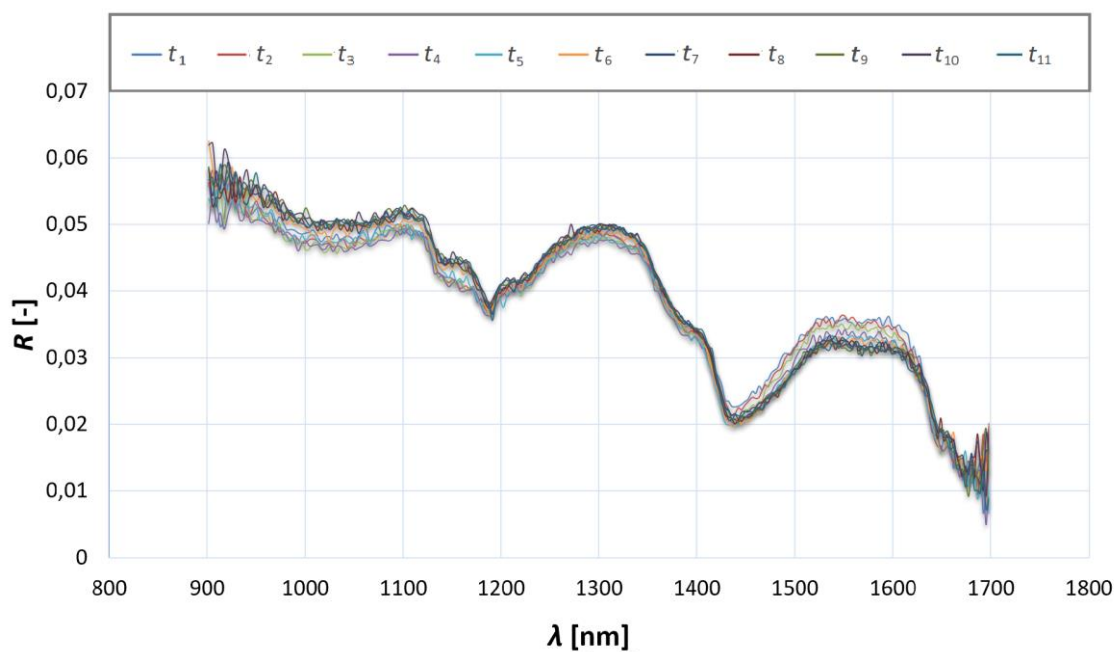


Rys. 5.3.6. Zmieniające się w czasie widmo odbiciowe parafiny [79].

Kolejną klasą obiektów testowych były kleje używane w gospodarstwach domowych do łączenia elementów ze sobą – był to klej epoksydowy dwuskładnikowy oraz cyjanowodorowy klej błyskawiczny. Przed utwardzeniem pierwszy z nich miał konsystencję koloidu, drugi zaś był ciekły. Badano jak zmienia się widmo tych dwóch klei, wraz z upływem czasu (proces krzepnięcia bądź zastygania). Wyznaczono przedział czasowy od 0 do 10 min. Poniżej na rysunkach nr 5.3.7. i 5.3.8. przedstawiono uzyskane rezultaty [79].



Rys. 5.3.7. Widma krzepnięcia kleju cyjanowodorowego „superglue” [79].



Rys. 5.3.8. Widma krzepnięcia kleju epoksydowego dwuskładnikowego [79].

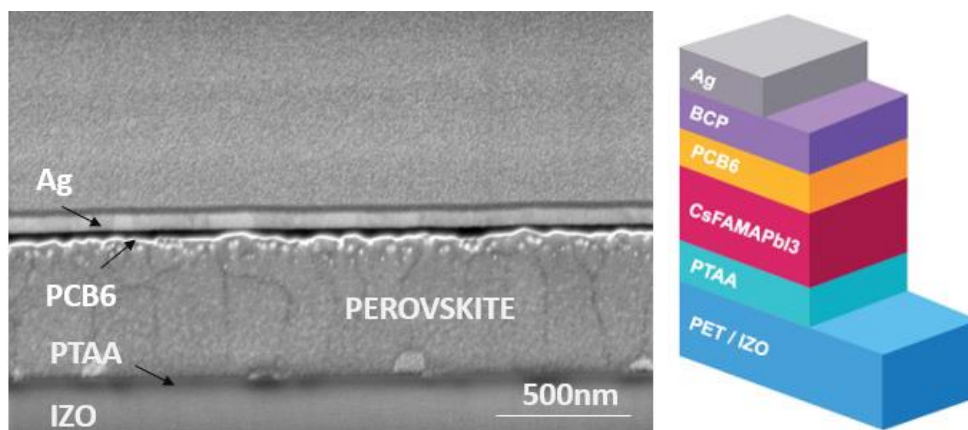
Okazało się że widma NIR w tym przedziale długości fali świetlnej nie wykazują żadnych istotnych zmian, widocznych „na pierwszy rzut oka”. Z punktu widzenia zmian widm optycznych w czasie obserwujemy pewne zmiany w obszarze zakresów pomiarowych urządzenia jednak może być to spowodowane błędami pomiarowymi występującymi w tych granicznych przedziałach długości fali świetlnej. Możliwe, że istnieją innego rodzaju kleje, które wykazują zmiany w przedziale pomiarowym urządzenia DLP wraz z procesem krzepnięcia [79].

### **5.3.3. NOWOCZESNE MATERIAŁY STOSOWANE W OGNIWACH FOTOWOLTAICZNYCH (PEROWSKITY)**

W dalszym ciągu rozwój ogniw fotowoltaicznych jest kosztowny, jednak tego typu instalacje stały się bardzo popularne i w dalszym ciągu cieszą się sporym zainteresowaniem także w naszym kraju. Zgodnie z doniesieniami raportu Fraunhofer Institute of Solar Energy Systems ISE [83] opublikowanego z dniem 24 lutego 2022, rynek ogniw fotowoltaicznych wzrósł w ciągu jednego roku od końca 2020 do końca 2021 roku o około 27% co przekłada się na szacunkowy wzrost mocy od 144 do 183 GW. Tak więc całkowita suma wyprodukowanej energii elektrycznej wszystkich instalacji fotowoltaicznych na świecie pod koniec 2021 roku wyniosła 855,7 TWh.

W porównaniu do innych materiałów cienkowarstwowych materiały perowskitowe (PM) uzyskały bardzo duże zainteresowanie w związku z gwałtowną poprawą parametru Power Conversion Efficiencies (PCE), który wzrastał od poziomu 3,8% w 2003 roku do 25,5% w 2021 roku [84].

Badane w pracy materiały PM zostały zbudowane w odpowiedniej technologii z wybranych cienkowarstwowych materiałów. Rysunek 5.3.9. ukazuje uzyskane ogniwo w przekroju poprzecznym oraz graficznie zaprezentowano strukturę. Poszczególne komponenty pozyskano od odpowiednich firm. Granulki srebra do produkcji elektrody zostały otrzymane od Kurt Lesker Company Ltd. (Drezno, Niemcy); podłoża PET pokryte IZO (Indium Zinc Oxide - rezystancja powierzchniowa wynosiła  $15 \Omega\text{cm}^{-1}$ ) zostały otrzymane od Eastman Chemical B.V. (Rotterdam, Holandia), jodek formamidyny został otrzymany od Ajay North America (Powder Springs, GA, USA), a politriaryloamina (PTAA) od Ossila BV (Leiden, Holandia). Składnik chemiczny – PCB6 ([6,6]-phenyl-C61-butyrac acid n-hexyl ester) został otrzymany od Nano-C [84].



Rys. 5.3.9. Przekrój poprzeczny struktury materiału zastosowanego w PSC – strona „elektrody” oznacza ułożenie próbki w bezpośredniej bliskości okna spektrometru srebrnej elektrody [84].

Poniżej przedstawiono uzyskane wyniki badań materiałów perowskitowych. Ich zestawienie tabelaryczne zostało zaprezentowane w tabeli nr 7. Przez okres 30 dni z odstępem 24 godzin mierzono widma odbiciowe oraz absorbancji materiałów za pomocą urządzenia DLP NIR SCAN EVM.

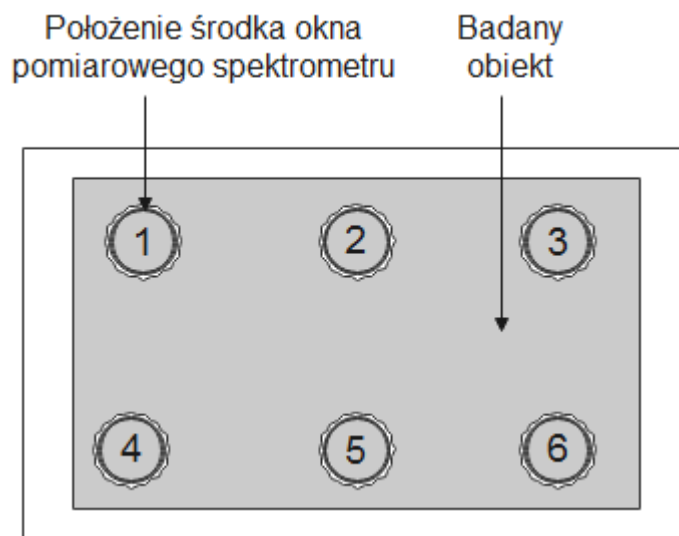
L.P.	Nazwa próbki	strona	Czas cyklu pomiarowego [dni]	Okres [h]	Ilość pomiarów na okres	UWAGI
1.	104B	E	30	24	6	elektroda Ag
		F	30	24	6	
2.	104D	E	30	24	6	brak elektrody Ag
		F	30	24	6	
3.	PCB6B	E	30	24	6	brak elektrody
		F	30	24	6	
4.	PCB6C	E	26	24	6	elektroda Ag
		F	26	24	6	
5.	112B	E	30	24	6	brak elektrody Ag
		F	30	24	6	
6.	112C	E	26	24	6	elektroda Ag
		F	26	24	6	
7.	105B	E	30	24	6	elektroda Ag
		F	30	24	6	
8.	105D	E	30	24	6	brak elektrody Ag
		F	30	24	6	

Tabela nr 7 – zestawienie tabelaryczne badanych obiektów PSC.

Każda próbka była przebadana 6-krotnie w innym miejscu z dwóch stron. Pojedynczy pomiar jest uśrednieniem sześciu pomiarów, więc zgodnie z tym każda strona próbki była przebadana 36 razy (sześć pomiarów z sześcioma uśrednieniami każdy). Strony próbek posiadają odpowiedni opis – strona elektrody „E” oraz strona folii „F” – rysunek 5.3.9. wyjaśnia

budowę strukturalną materiałów PSC. Wymiary badanych próbek wynosiły 13x18 mm oraz 0,18 mm grubości.

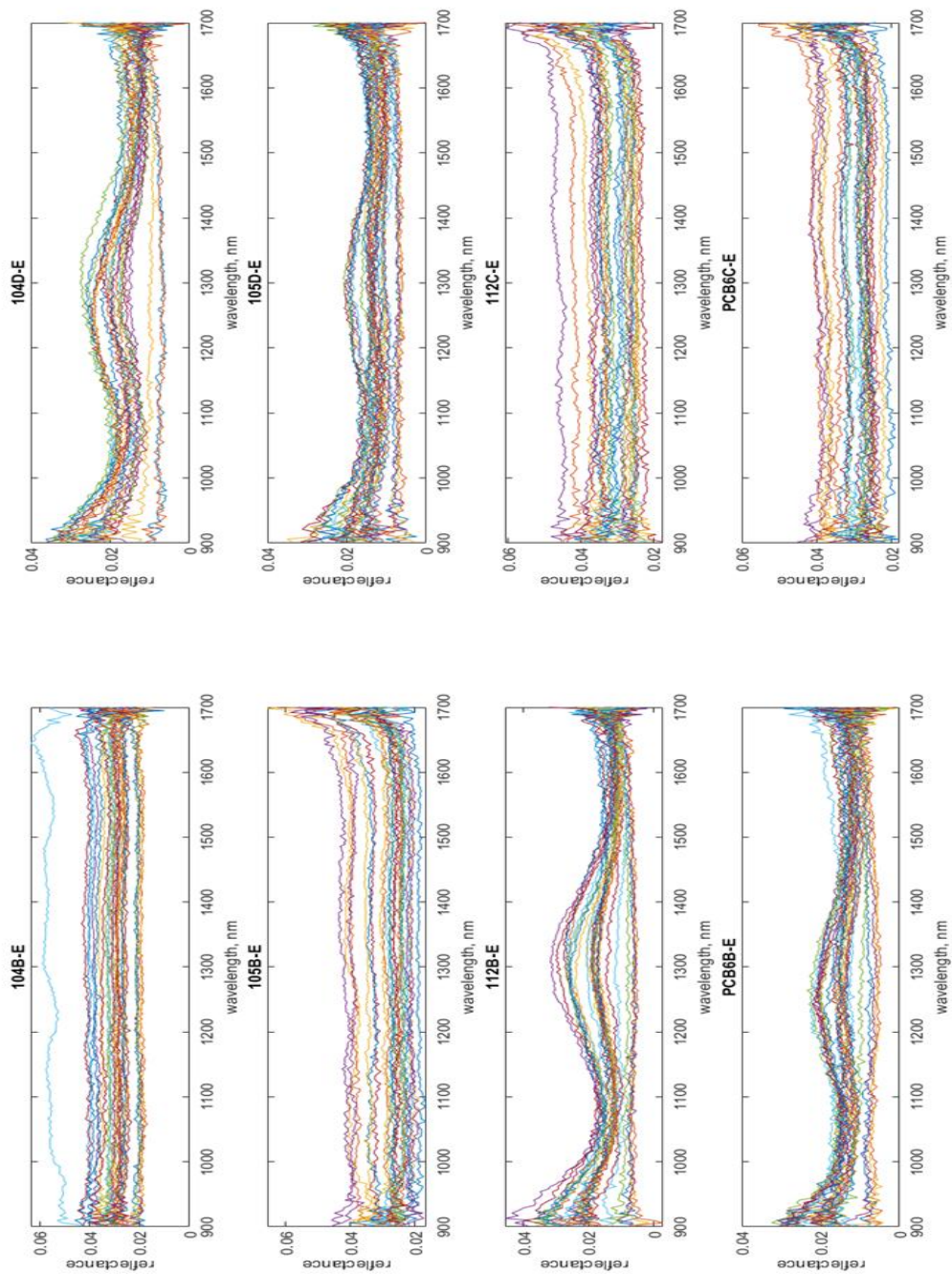
Na uzyskanych wykresach możemy obserwować uśredniony proces zmian widm reflektancji danego materiału. Wykresy powstały za pomocą programu Matlab. Proces pomiaru próbki oraz doboru miejsca pomiarowego został przedstawiony na rysunku nr 5.3.10. Jak wcześniej ustalono, pomiar tego samego materiału w różnych punktach pomiarowych wprowadza wzrost wariacji danej serii, wyniki mają większy rozrzut niż w przypadku stałego punktu pomiarowego. Taki stan rzezy również może płynąć negatywnie na dalszy proces analizy uzyskanych pomiarów, zwłaszcza pod kątem analizy SSN.



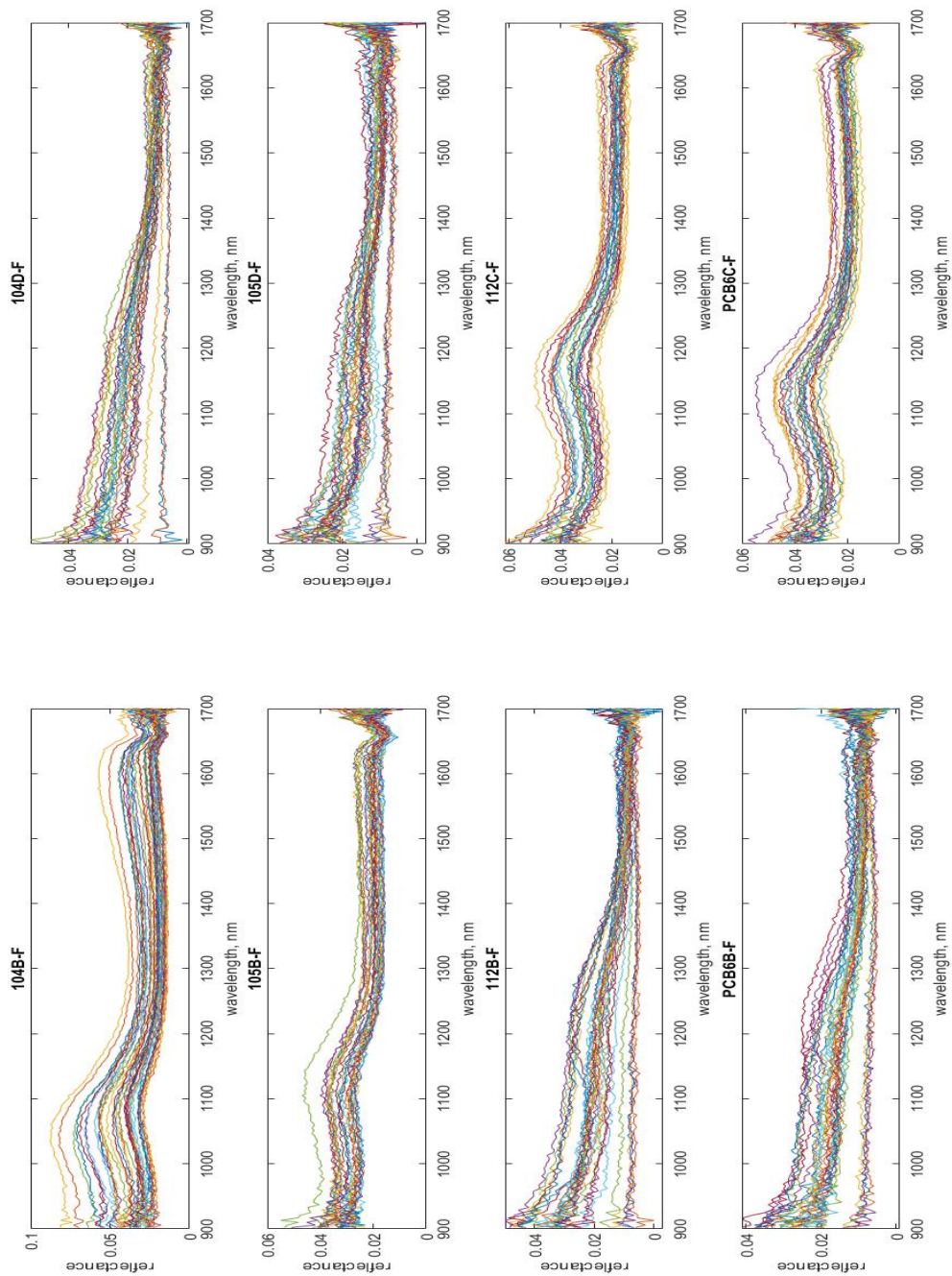
Rys. 5.3.10. Proces pojedynczego pomiaru próbki.

Ze względu na dużą liczbę wykonanych pomiarów wyniki zostaną przedstawione w formie uśrednionej sześciu pomiarów z każdego dnia.

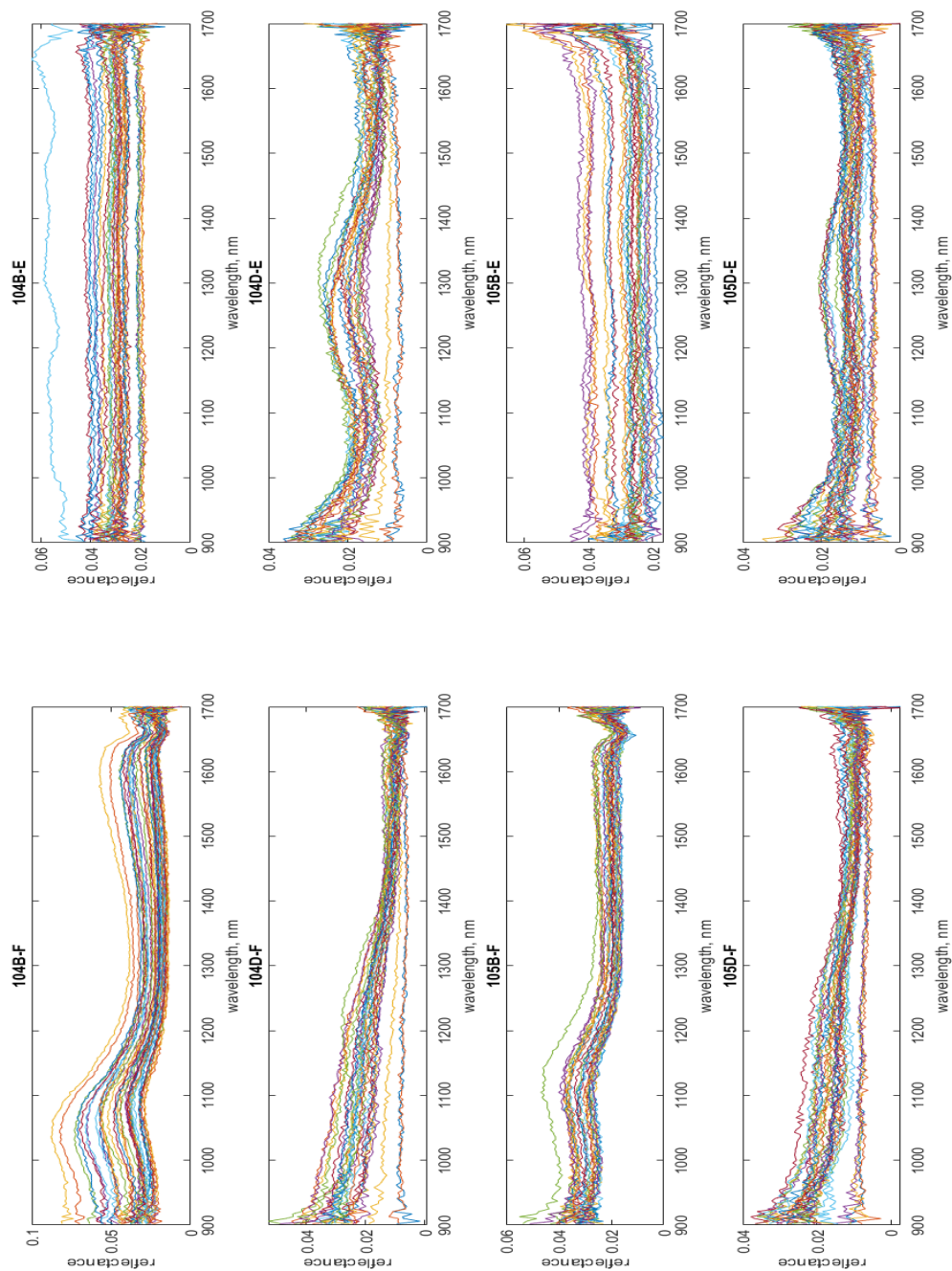




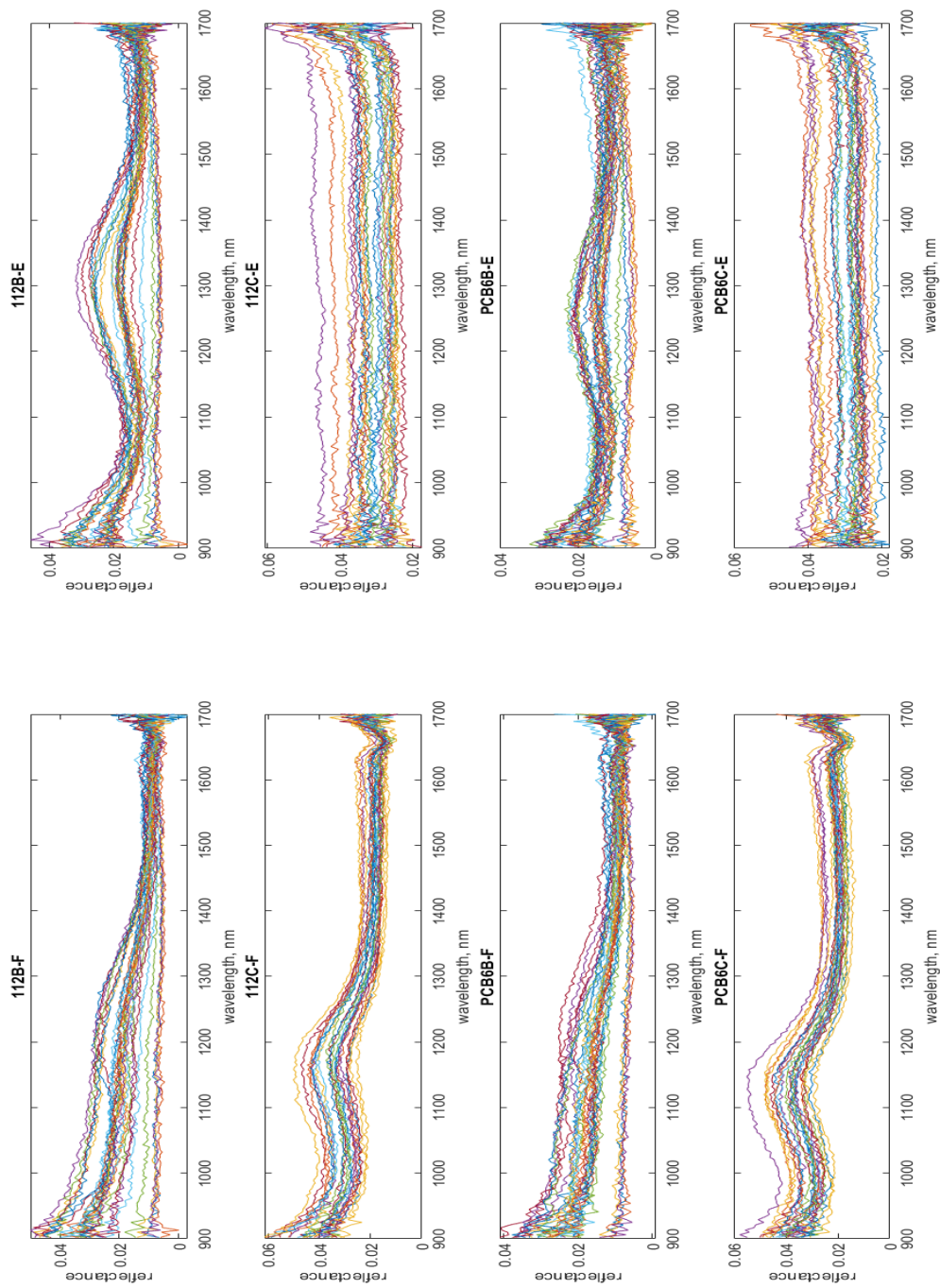
Rys. 5.3.11. Porównanie charakterystyk pomiarów próbek od strony „elektrody”.



Rys. 5.3.12. Porównanie charakterystyk pomiarów próbek od strony „folii”.



Rys. 5.3.13. Porównanie charakterystyk stron folia vs elektroda (część I).



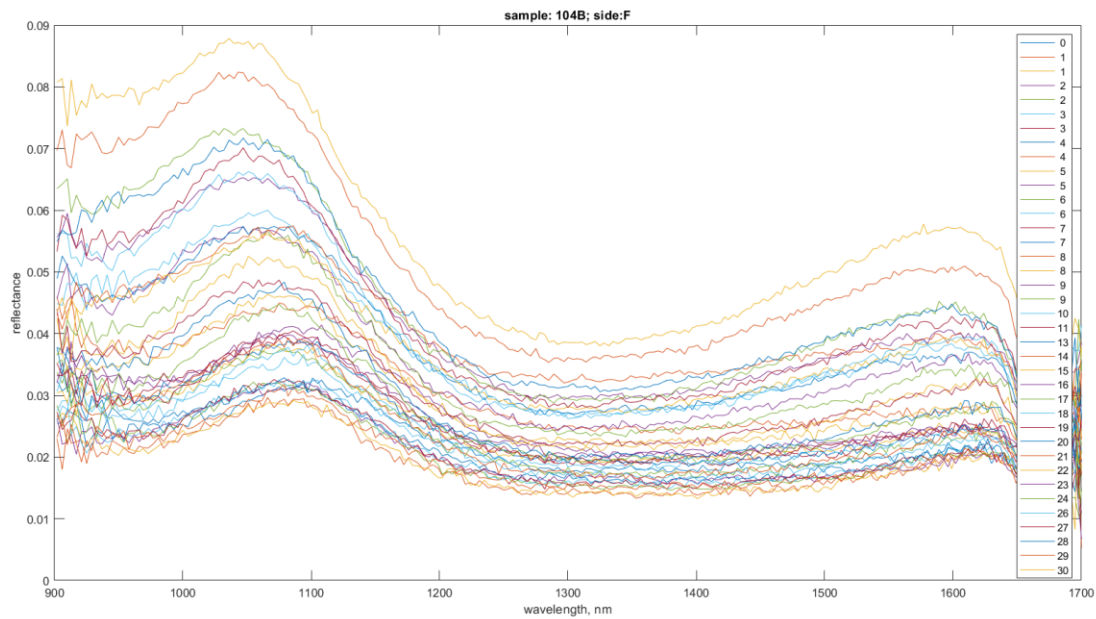
Rys. 5.3.14. Porównanie charakterystyk stron folia vs elektroda (część II).

Opis uzyskanych wyników zaprezentowano w formie tabelarycznej, wraz z krótkim opisem z obserwacji, poszczególnych próbek. Uwzględniano kształty zmian charakterystyk widmowych – w sposób ogólny opisując czy występują widoczne zmiany widm, czy też charakterystyki nie wykazują znaczących zmian – („płasko”). Warto zauważyć, że widoczne zmiany w postaci wyraźnego piku w okolicach  $\lambda = 1050-1200$  nm występują głównie dla próbek od strony „folii” – istnieje podejrzenie, że właśnie zastosowana folia polimerowa wpływa na kształty charakterystyk. Natomiast dla części próbek od strony elektrody, obserwujemy wyraźne zmiany w okolicy  $\lambda = 1300$  nm. W obu przypadkach obserwowana jest tendencja do wzrostu poziomu „piku” wraz z upływem czasu.

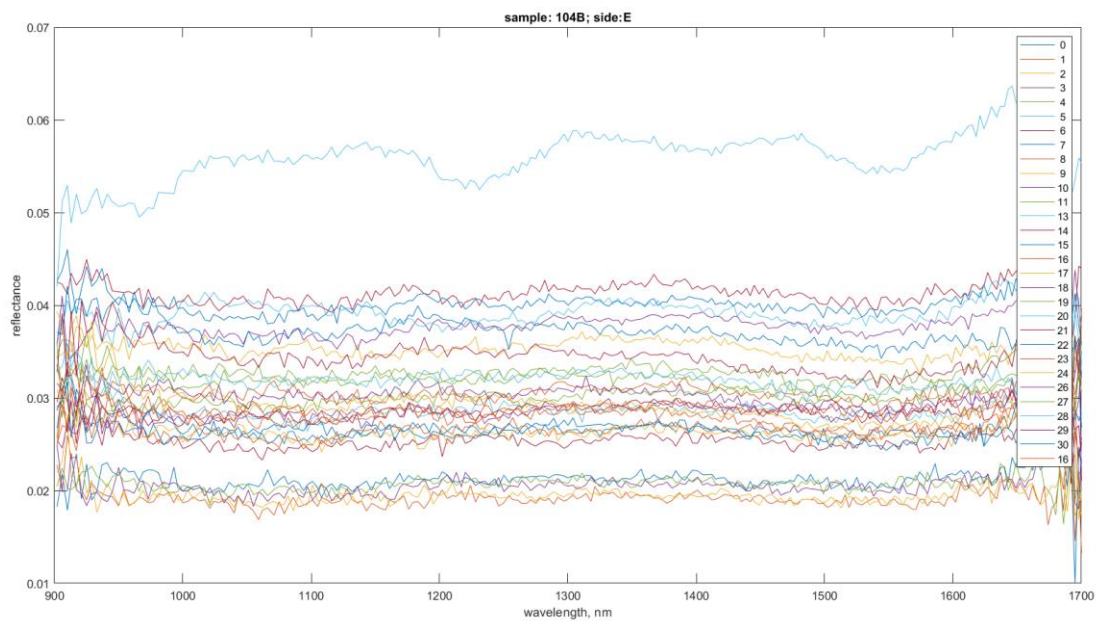
<i>próbka</i>	<i>Strona</i>	
	<i>elektroda</i>	<i>folia</i>
<i>104B</i>	<i>płasko</i>	<i>Pik przesuwa się od 1100 nm do 1050 nm</i>
<i>104D</i>	<i>Pik 1300 nm</i>	<i>Liniowy spadek, od 1250 nm zmiana nachylenia, od 1450 płasko</i>
<i>105B</i>	<i>płasko</i>	<i>Pik ok. 1010 nm</i>
<i>105D</i>	<i>Pik 1300 nm</i>	<i>Liniowy spadek, od 1250 nm zmiana nachylenia, od 1450 płasko</i>
<i>112B</i>	<i>Pik 1300 nm</i>	<i>Liniowy spadek, od 1250 nm zmiana nachylenia, od 1450 płasko</i>
<i>112C</i>	<i>płasko</i>	<i>Pik ok. 1170 nm</i>
<i>PCB6B</i>	<i>Pik 1250 nm</i>	<i>Liniowy spadek, od 1250 nm zmiana nachylenia, od 1450 płasko</i>
<i>PCB6C</i>	<i>płasko</i>	<i>Pik ok. 1170 nm</i>

*Tabela nr 8 – opis uzyskanych charakterystyk materiałów PSC*

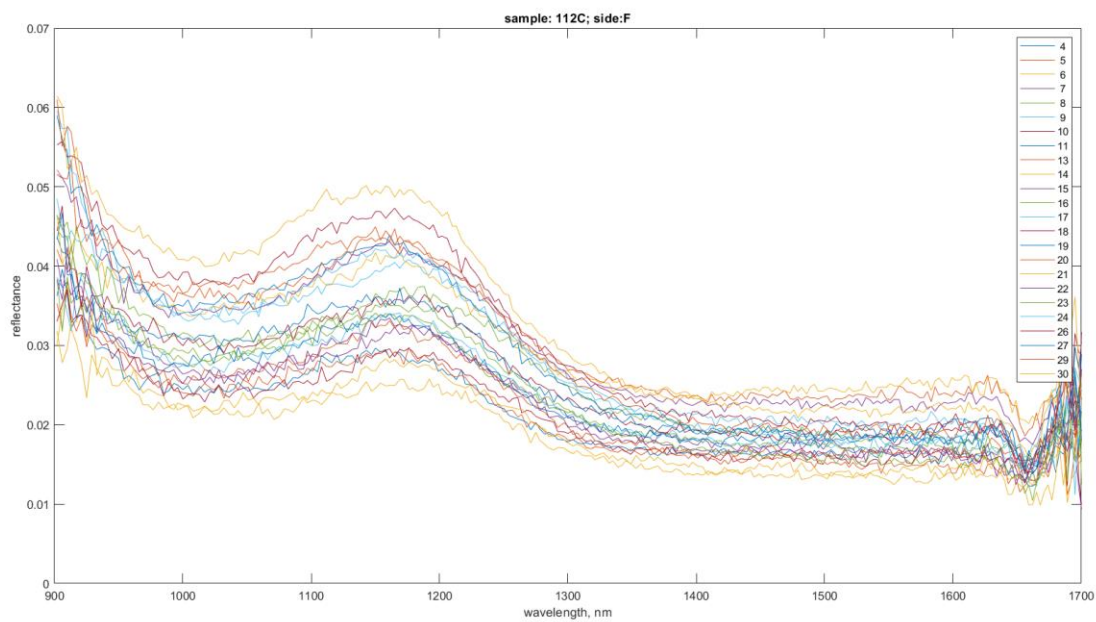
W dalszej części pracy związanej z analizą widm NIR, ze względu na dużą liczbę badanych materiałów PSC uwaga zostanie skupiona na trzech określonych próbkach i ich poszczególnych stronach (104B, 112C, PCB6C) – rysunki 5.3.15-20. Analizując wykresy umieszczone poniżej, można od razu zaobserwować, iż widma poszczególnych materiałów wykazują dużą zmienność (wariancję) na początku zakresu pomiarowego urządzenia DLP NIRscan EVM oraz na końcu (900-1000 nm oraz 1600-1700 nm). Z punktu widzenia analizy danych za pomocą SSN należy rozważyć zastosowanie IDP w celu wyeliminowania tych zakresów, co może przełożyć się bezpośrednio na lepsze osiągi sieci – tzn. zmniejszenie wartości MSE oraz skrócenie czasu analizy danej serii pomiarowej.



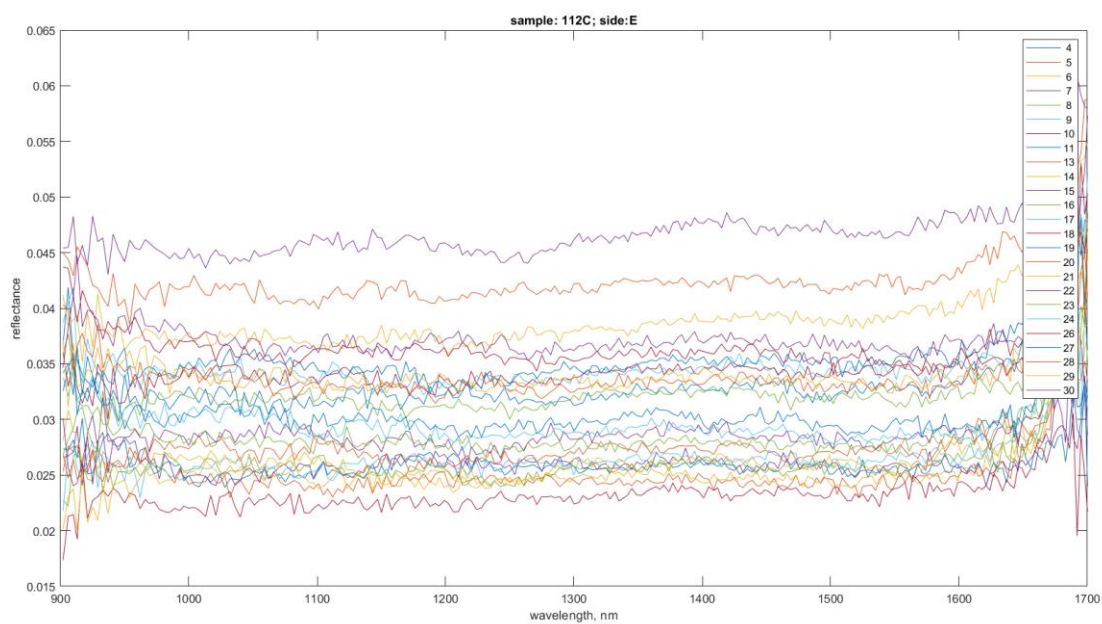
Rys. 5.3.15. Charakterystyki zmian reflektancji próbki 104B, strona folii – czas obserwacji - 30 dni.



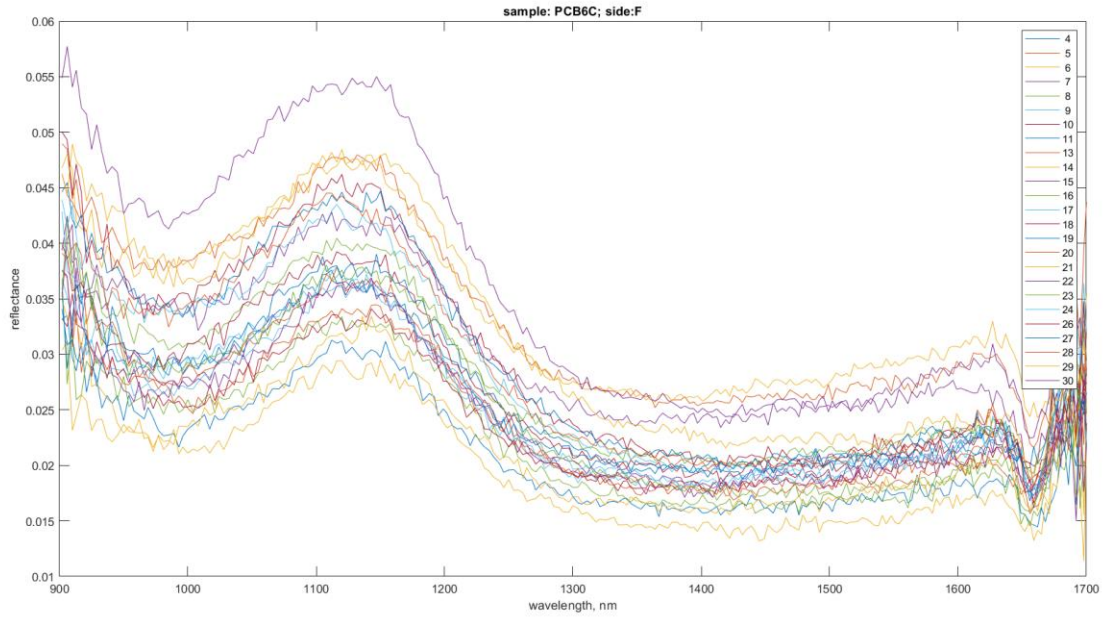
Rys. 5.3.16. Charakterystyki zmian reflektancji próbki 104B, strona elektrody – czas obserwacji - 30 dni.



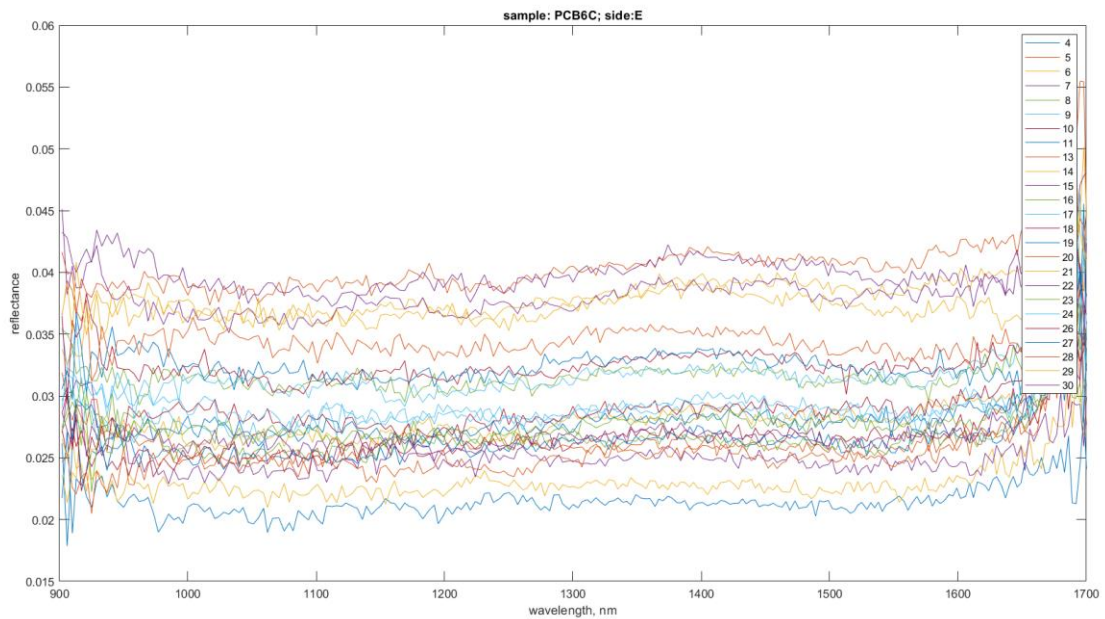
Rys. 5.3.17. Charakterystyki zmian reflektancji próbki 112C, strona folii – czas obserwacji - 30 dni



Rys. 5.3.18. Charakterystyki zmian reflektancji próbki 112C, strona elektrody – czas obserwacji - 30 dni.



Rys. 5.3.19. Charakterystyki zmian refleksyjności próbki PCB6C, strona folii – czas obserwacji - 30 dni.

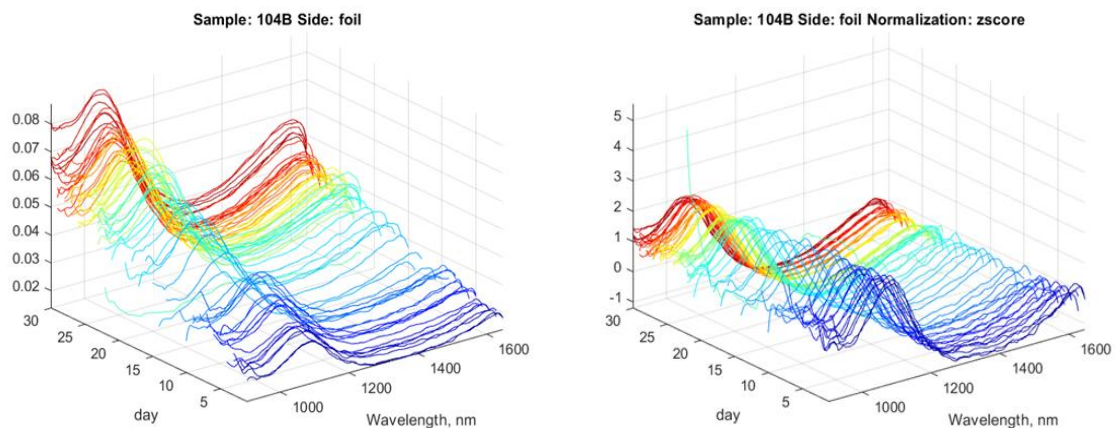


Rys. 5.3.20. Charakterystyki zmian refleksyjności próbki PCB6C, strona elektrody – czas obserwacji - 30 dni.

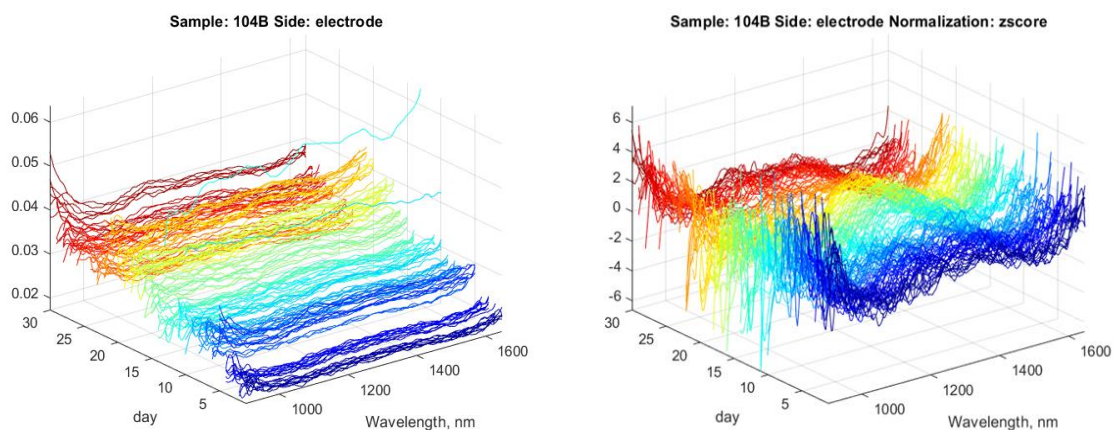
Poniżej (rysunki 5.3.21 – 26) ponownie przedstawiono otrzymane wyniki badań jednak w postaci wykresów 3D wygenerowanych za pomocą programu Matlab. Doskonale przedstawiają jak zmieniały się widma, są bardziej czytelne. Poszczególne osie wykresów 3D oznaczają – na osi X umieszczono zakres pomiarowy w [nm], na osi Y poszczególne dni pomiarowe (upływ czasu) oraz na osi Z wartość refleksyjności.



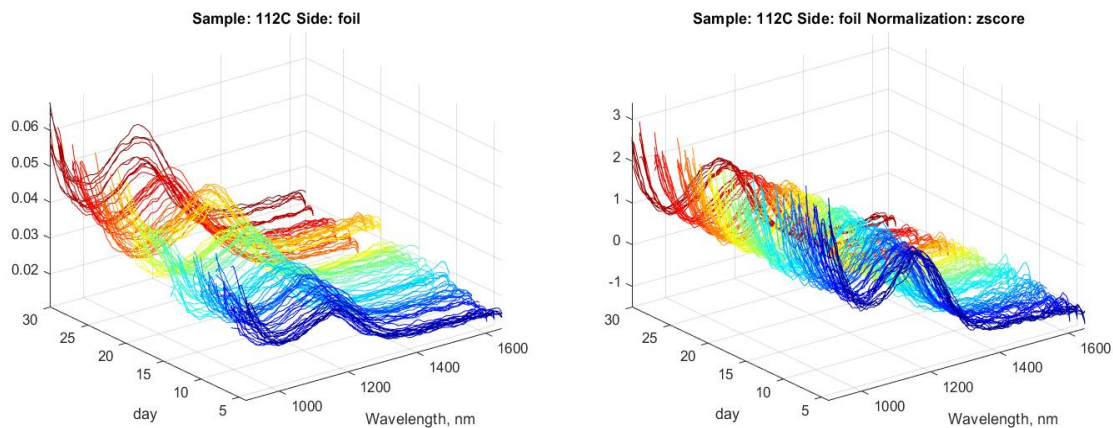
Dodatkowo przeprowadzono standaryzację uzyskanych wyników za pomocą funkcji *zscore* dostępnej w programie Matlab, zgodnie ze wzorem podanym we wcześniejszej części pracy. W próbkach: 104BE, PCB6CE, można zaobserwować, bardzo nieoczekiwany przebieg zmiany widm, odbiegający od pozostałych i logicznie niepasujący do pozostałej serii (kilka widm w określonych dniach wykazuje odbijający przebieg charakterystyk widmowych). Z dużym prawdopodobieństwem mamy tu do czynienia z błędem pomiarowym, bądź błędem zapisu czasu pomiaru. Mogło również dojść do pomyłki podczas zapisywania nazwy badanego materiału, co skutkowało błędną klasyfikacją. Te błędy są bardziej widoczne po zastawianiu wizualizacji wykresów w 3D i dotyczą pojedynczych widm.



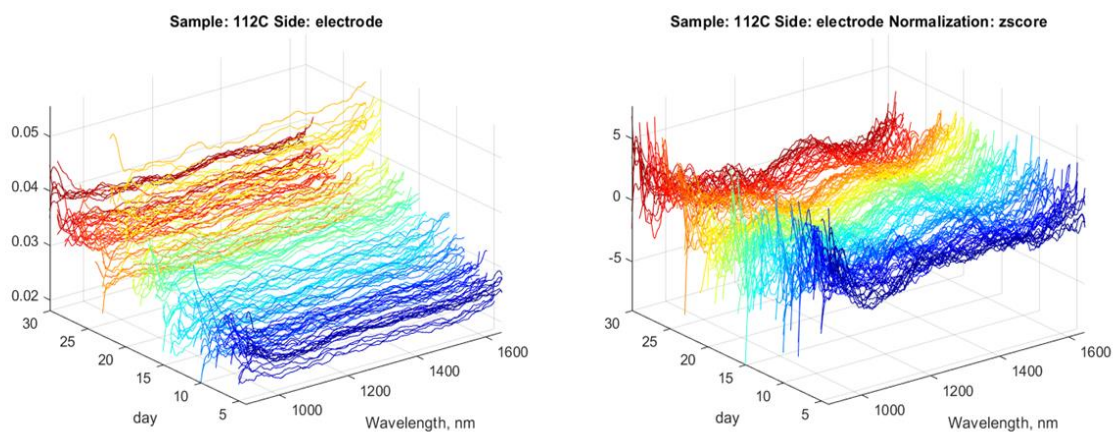
Rys. 5.3.21. Wykresy 3D charakterystyk refleksyjności próbki 104B, strona folii (bez normalizacji i z normalizacją funkcją *zscore*).



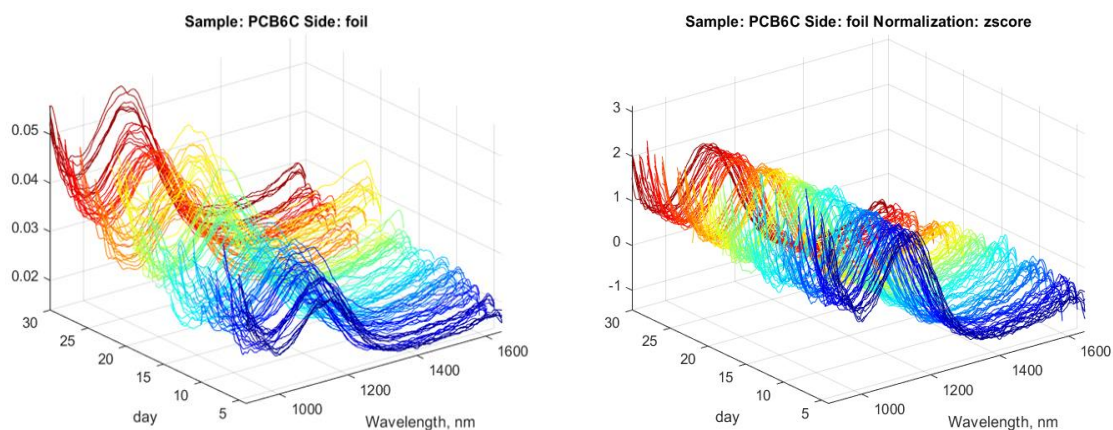
Rys. 5.3.22. Wykresy 3D charakterystyk refleksyjności próbki 104B, strona elektrody (bez normalizacji i z normalizacją funkcją *zscore*).



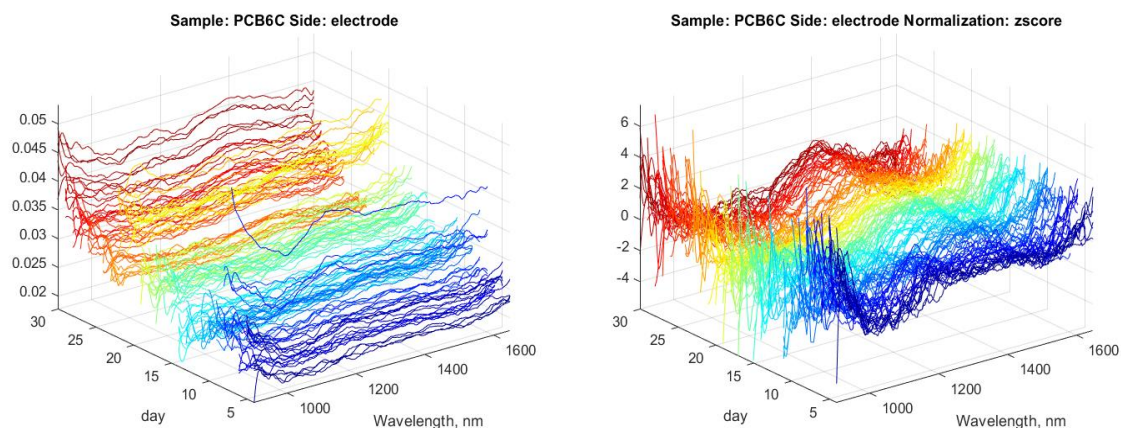
Rys. 5.3.23. Wykresy 3D charakterystyk refleksyjności próbki 112C, strona folii (bez normalizacji i z normalizacją funkcją zscore).



Rys. 5.3.24. Wykresy 3D charakterystyk refleksyjności próbki 112C, strona elektrody (bez normalizacji i z normalizacją funkcją zscore).



Rys. 5.3.25. Wykresy 3D charakterystyk refleksyjności próbki PCB6C, strona folii (bez normalizacji i z normalizacją funkcją zscore).



Rys. 5.3.26. Wykresy 3D charakterystyk refleksyjności próbki PCB6C, strona elektrody (bez normalizacji i z normalizacją funkcją zscore).

### 5.3.4. ROZWINIĘCIE METODY ANALIZY WIDM

Jeżeli chodzi o rozpoznawanie obiektów i ich klasyfikację za pomocą uzyskanych widm można by było się ograniczyć do podstawowych funkcji matematycznych określających korelację danych serii pomiarowych. Jednak istnieje podejrzenie, że wraz z rozbudową bazy danych o kolejne obiekty, każde kolejne szukanie korelacji byłoby wydłużone w czasie w przeciwieństwie do SSN, które stosunkowo szybko się uczy i są idealnym narzędziem do opisywania zjawisk mających charakter nieliniowy. Dodatkowo funkcje obliczające korelację nie są wystarczająco „odporne” na błędy w przeciwieństwie do sieci. Kolejną sprawą jest wielowymiarowość widm NIR, które są stosunkowo trudne w interpretacji bez zastosowania odpowiednich metod przetwarzania danych. W zdecydowany sposób zalety przemawiają na korzyść SSN, które z łatwością mogą być tworzone i testowane w takim środowisku jak Matlab. Dzięki rosnącej mocy obliczeniowej komputerów oraz większym zasobom pamięci RAM, istnieje możliwość skuteczniejszego wykorzystania SSN. Dalsze rozwinięcie metody, będzie polegało na wykorzystaniu SSN, w celu uzyskania skutecznej metody analizy.

## 6. SZTUCZNE SIECI NEURONOWE - METODA ANALIZY WIDM NIR

Warto zastanowić się, dlaczego SSN mogą być nieocenionym narzędziem analizy w kontekście analizy widm NIR. Ich szerokie zastosowanie wynika z posiadanych pewnych cech, które pozwalają na modelowanie i prognozowanie zjawisk. Dlaczego akurat należy wykorzystać SSN jako metodę analizy, skoro istnieją prostsze metody porównywania i rozpoznawania pewnych cech widm. Odpowiedź na to pytanie zamieszczono poniżej – oto kilka kluczowych cech, które charakteryzują SSN i powodują, że są tak unikatową metodą [85, 86]:

- 1) Jednokierunkowe sieci neuronowe są idealnym narzędziem do opisu nieliniowych zjawisk. Inne techniki budowy nieliniowych modeli nie są tak skuteczne w porównaniu do SSN, które nie wymagają odwoływania się do żadnych trudno sprawdzalnych założeń i hipotez. Użycie SSN nie jest obwarowane sprawdzeniami poprawności założeń. Na podstawie opisu użycia na przykładach wykazano, że sztuczne sieci neuronowe posiadają zdolność do aproksymacji dowolnych zależności nieliniowych, jak również charakteryzują się zdolnościami do generalizacji wyników uczenia z danych treningowych na dane, które są sieci pokazywane po raz pierwszy dopiero na etapie jej roboczej eksploatacji.
- 2) Całkowity proces budowy pewnego modelu sieci polega na nauce dostępnych zbiorów danych (nauka oraz weryfikacja nauki) prowadząc do automatycznego oszacowania modelu opisującego zachodzące zależności i współzależności. Mając na uwadze powyższe, stosowanie sieci nie wymaga znajomości postaci funkcji, która opisuje istniejącą prawidłowość. SSN można również z powodzeniem zastosować tam gdzie znana jest formuła, bądź zależności opisujące dane zjawisko, jednak potrzebne moce obliczeniowe znacznie przewyższają nakłady związane z rozwiązaniem danej formuły matematycznej w stosunku do SSN. Właśnie dlatego SSN znajdują zastosowanie wszędzie tam, gdzie nie są znane funkcje matematyczne opisujące dane zjawisko. Jest to ogromna zaleta, ponieważ SSN mogą znaleźć bardzo duży wachlarz możliwości implementacji.
- 3) Modele neuronowe mają charakter adaptacyjny, więc mogą służyć do opisu zależności i systemów zmieniających się w czasie. Z punktu widzenia analizy widm NIR materiałów ulegających procesowi starzenia polegających na zmianie w czasie właściwości optycznych materiałów, jest to bardzo pożądana cecha. Wraz z pojawieniem się nowych danych można wykonać proces douczenia sztucznej sieci

neuronowej, co umożliwia zawarcie nowych informacji w aktualnym modelu. Proces ten może być traktowany jako niewielka korekta, która ma na celu uwzględnienie zmian w modelu neuronowym powstałych w rzeczywistym systemie.

- 4) SSN może również mieć inne zastosowanie niż opisywane wcześniej. Okazuje się że jest również doskonałym narzędziem wszechstronnej analizy badanego fragmentu rzeczywistości. Wykorzystanie modelu neuronowego pozwala w sposób szczegółowy analizować zjawiska we wszelkich wybranych przez badacza układach. Jest to kolejna zaleta, jednak ze względu na obszar pracy ta właściwość nie będzie wykorzystywana.
- 5) W celu zapewnienia optymalizacji metod analizy procesów, bardzo często dokonuje się pewnego rodzaju uproszczenia, pomijając mało znaczące czynniki. W momencie, gdy model danego procesu ma być bardzo dokładny, uwzględnia się wcześniej pomijane czynniki oraz eliminuje uproszczenia, co doprowadza do skokowego zapotrzebowania na moc obliczeniową w celu opracowania skomplikowanego modelu. Tylko w taki sposób dalszy postęp może być osiągnięty. W przypadku SSN kwestia większego zapotrzebowania na moc obliczeniową w związku z rozbudową modelu nie jest tak krytyczna, jednak jak wcześniej wspomniano pewne uproszczenia danych związane z IDP pozwalają na zaoszczędzenie mocy obliczeniowej komputerów, a co z tym idzie ograniczyć czas analizy.

## **6.1.MODEL SZTUCZNYCH SIECI NEURONOWYCH W PROGRAMIE MATLAB**

Jako środowisko programistyczne do modelowania SSN wykorzystano program Matlab w wersji 2021b, posiadający gotowe rozwiązania w postaci implementacji bibliotek „deep learning” zawierających sieci o określonej strukturze oraz zdefiniowanych jedenaście metod uczenia się sieci. Jednak cały program, związany z wczytywaniem danych, obsługą zdefiniowanych metod oraz konfiguracją oprogramowania jest własną koncepcją - autora pracy. Program przeprowadza trening i testowanie SSN z użyciem danych ze spektrometru. Skrypt rozpoczyna się wyborem domyślnego katalogu dla aplikacji i daje możliwość użytkownikowi na zmianę katalogu, z którego odczytywane są dane. Następnie program przegląda wszystkie podfoldery w określonym katalogu, wczytując pliki danych w każdym folderze katalogu i dokonuje procesu uczenia - 80 % zbioru danych, a na pozostałych danych proces testowania sieci. Kolejnym krokiem jest zdefiniowanie liczby neuronów ukrytych i metody treningu dla sieci neuronowej. Program trenuje sieć neuronową i przeprowadza weryfikację pozostałych danych. Ostatnim etapem jest zapisanie wyniki w pliku .mat, który

zawiera informację o błędzie MSE dla danych konfiguracji. Wyświetlany jest komunikat informujący o zakończeniu symulacji. Poniżej w tabeli nr 8 przedstawiono zestawienie zastosowanych metod uczenia się [87]. Ze względu na długość nazw, w pracy zastosowane zostanie nazewnictwo wykorzystywane w programie Matlab (wersja skrócona).

Metody uczenia się SSN			
LP	Nazwa programowa	Nazwa angielskojęzyczna	Nazwa w języku polskim
1	<b>trainbr</b>	Bayesian regularization backpropagation	Propagacja wsteczna regularyzacji bayesowskiej
2	<b>trainlm</b>	Levenberg-Marquardt backpropagation	Propagacja wsteczna Levenberga-Marquardta
3	<b>trainbfg</b>	BFGS quasi-Newton backpropagation	Propagacja wsteczna BFGS quasi-Newtona
4	<b>traincgb</b>	Conjugate gradient backpropagation with Powell-Beale restarts	Sprężona wsteczna propagacja gradientu z restartami Powella-Beale'a
5	<b>traincgf</b>	Conjugate gradient backpropagation with Fletcher-Reeves updates	Sprężona wsteczna propagacja gradientu z aktualizacjami Fletchera-Reevesa
6	<b>traincgp</b>	Conjugate gradient backpropagation with Polak-Ribière updates	Sprężona wsteczna propagacja gradientu z aktualizacjami Polaka-Ribière'a
7	<b>traingda</b>	Gradient descent with adaptive learning rate backpropagation	Gradientowe zejście z adaptacyjną wsteczną propagacją szybkości uczenia się
8	<b>traingdm</b>	Gradient descent with momentum backpropagation	Gradientowe opadanie z wsteczną propagacją
9	<b>traingdx</b>	Gradient descent with momentum and adaptive learning rate backpropagation	Gradientowe zejście z rozpędem i adaptacyjną propagacją wsteczną tempa uczenia się
10	<b>trainrp</b>	Resilient backpropagation	Odporna propagacja wsteczna
11	<b>trainscg</b>	Scaled conjugate gradient backpropagation	Skalowana wsteczna propagacja gradientu sprzężonego

Tabela nr 9 – wykaz skrótów nazw metod uczenia maszynowego [87].

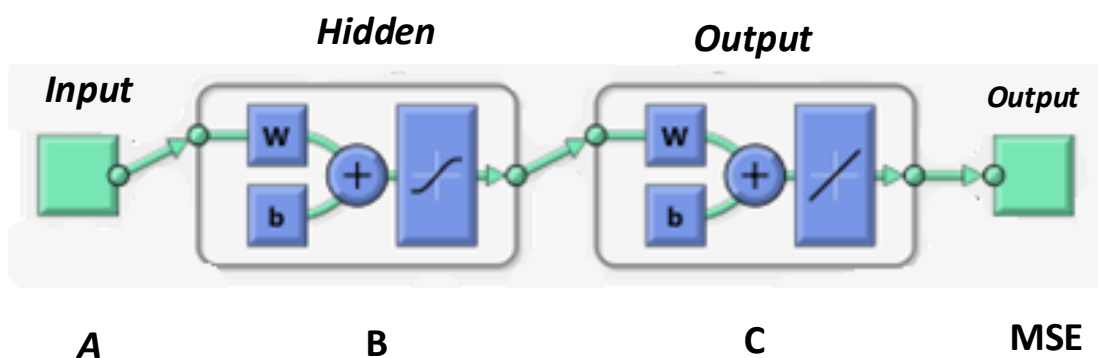
W programie zastosowano sieci o budowie „*feedforward*”, które określają przepływ danych od ustalonego wejścia, na którym determinowane są zadania do rozwiązania - do wyjścia (brak sprzężenia zwrotnego). Są to sieci jednokierunkowe, które są częściej stosowane i wykazują większą skuteczność niż sieci rekurencyjne (ze względu na sprzężenie

zwrotne sieci tworzą liczne i skomplikowane pętle, w których sygnały krążą między wyjściem a wejściem, każde kolejne pojawienie się sygnału na wejściu powoduje kolejne wzbudzenia sieci, przez co sieć nie może osiągnąć stanu ustalonego) [21]. Odpowiedni dobór odpowiedniej struktury, metody może w istotny sposób wpłynąć na czas uczenia się sieci oraz uzyskane wyniki końcowe [88].

Program główny wykorzystuje kilka dodatkowych podprogramów, których zadaniami jest: wczytanie danych wejściowych w odpowiednim formacie, utworzenie odpowiedniej macierzy danych wejściowych, utworzenie ciągu uczącego. Po wczytaniu i odpowiednim przygotowaniu danych program główny rozpoczyna proces uczenia. Wykorzystuje kolejno jednaścizie zaimplementowanych metod uczenia. Dana metoda uczenia przyjmuje w kolejnych etapach różne wartości neuronów ukrytych. Dla poszczególnej liczby neuronów obliczany i zapisywany jest błąd sieci (MSE). Program działa w pętli, do osiągnięcia liczby 200 neuronów ukrytych. Następnie wykorzystywana jest kolejna metoda uczenia na tych samych danych wejściowych. Jako dane przyjmowane na wejściu są trzy parametry:

- a) długość fali świetlnej w [nm];
- b) wartość refleksyjności obliczana jako:
 
$$R = \frac{d.\text{Sample\_Signal}}{d.\text{Reference\_Signal}}$$
- c) czas realizacji pomiaru;

Informacja o czasie zawarta jest w nazwie danej próbki, np. – XXX3\_01-30 – oznacza to, że jest to trzeci pomiar próbki XXX zrealizowany 1,5 godziny od rozpoczęcia procesu badawczego. W taki sposób program interpretuje nazwę każdej próbki w ciągu pomiarowym, dzięki czemu, również czas badania jest przekazywany na wejście sieci. Poniżej na rysunku 6.1.1. przedstawiono strukturę SSN zastosowanej w programie Matlab.



Rys. 6.1.1. Struktura modelowanych sieci neuronowych w programie Matlab [82].

Poszczególne warstwy mają ściśle określone zadania [21, 82]:

- A) Warstwa wejściowa – w tym określonym przypadku dane wejściowe są w postaci macierzy ( $228 \times 3$ ) – zadaniem tej warstwy jest doprowadzenie w odpowiedni sposób danych wejściowych w postaci sygnałów do warstwy ukrytej;
- B) Warstwa ukryta – Zadaniem warstwy ukrytej jest przetwarzanie danych wejściowych, aby uzyskane dane wyjściowe były przydatne do rozwiązania problemu w warstwie wyjściowej. Zwykle nie jest wiadome ile należy zastosować elementów w warstwie ukrytej, dlatego stosuje się metodę empiryczną polegającą na obserwacji wartości błędu na wyjściu sieci w zależności od liczby elementów w warstwie ukrytej. Im mniej elementów w warstwie ukrytej tym sieć jest mniej skuteczna i nie może rozwiązać danego problemu. Za duża ilość neuronów powoduje z kolei problemy z nauką sieci i wydłuża czas rozwiązania problemu. Ważne jest, aby osiągnąć rozwiązanie optymalne. Dlatego stosuję się zmienną ilość neuronów, aby ocenić jaka ich liczba jest wystarczająca. Zastosowano dobór zmienności ilości neuronów w warstwie ukrytej od 10 do 200 z krokiem zmiany o 10.
- C) Warstwa wyjściowa – można określić jako zbiór neuronów, których sygnały wyjściowe są traktowane jako wyjście całej sieci;
- D) Wyjście - przekazywana jest informacja o błędzie MSE w formie macierzy  $20 \times 11$  – wymiary są spowodowane liczbą metod (11) oraz liczbą wartości neuronów w warstwie ukrytej (10-200) – dwadzieścia wartości. Dla ułatwienia zobrazowania wyniki są przedstawione w postaci wykresów. Wartość błędu jest oceną jakości działania sieci.

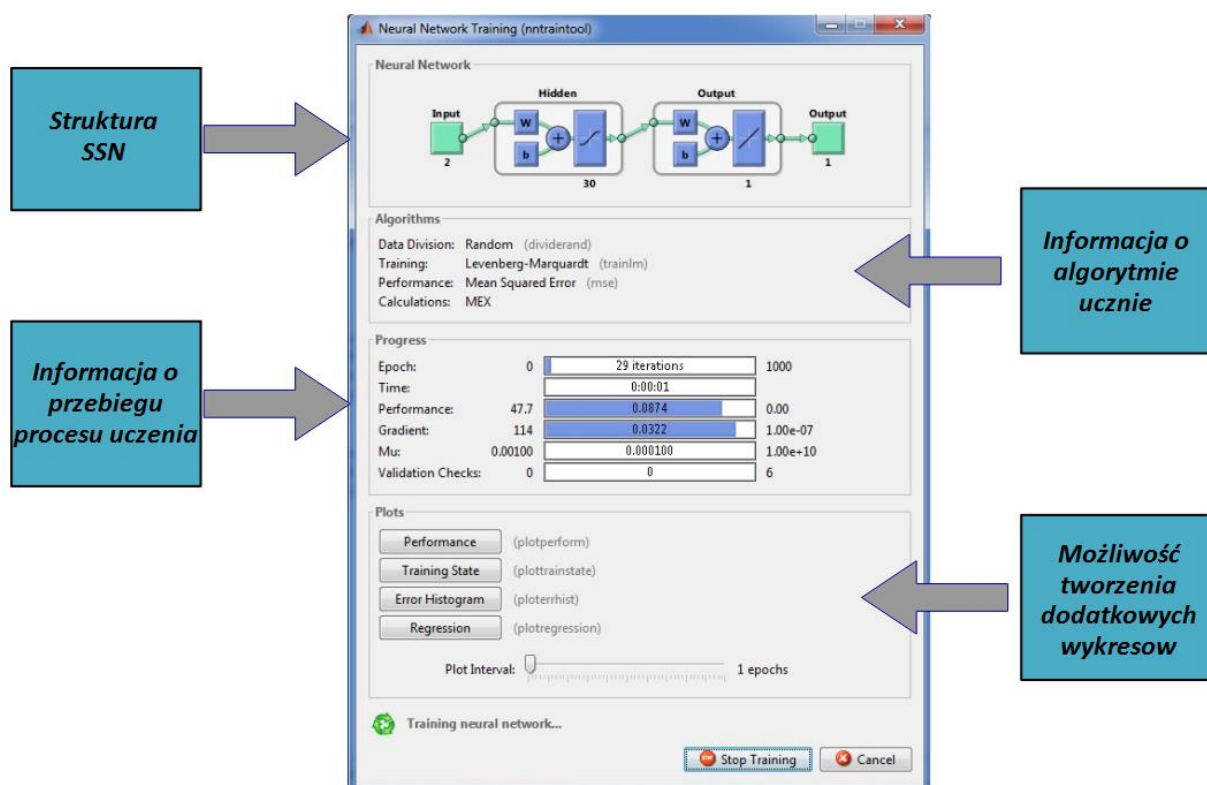
## 6.2. BADANIA SYMULACYJNE

Badania symulacyjne miały posłużyć określeniu czy zmiany widm, mogą być śledzone za pomocą SSN. Wyznacznikiem poprawności pracy sieci jest wartość MSE, która w sposób bezpośredni oznacza, czy proces uczenia przebiegł pomyślnie. MSE jest miarą różnicy między wartością prognozowaną przez sieć neuronową a wartością rzeczywistą dla danego zestawu danych uczących. MSE mówi nam o tym, jak bardzo sieć neuronowa się myli dla danego zestawu danych. Im niższy jest błąd MSE, tym lepiej sieć neuronowa radzi sobie z prognozowaniem. Błąd MSE jest obliczany jako średnia kwadratów różnicy między wartością prognozowaną a wartością rzeczywistą dla każdego przypadku w zestawie danych uczących. Jeśli błąd MSE jest niski, oznacza to że sieć neuronowa dobrze nauczyła się na danych uczących i będzie dobrze radzić sobie z prognozowaniem na danych testowych. Natomiast jeśli błąd jest wysoki, oznacza to że sieć neuronowa nie nauczyła się na danych uczących i będzie słabo radzić sobie z prognozowaniem na danych testowych.



Kolejnym krokiem w założeniach było określenie metod uczenia, które są najbardziej skuteczne dla danej grupy materiałów. Skuteczne metody uczenia również są określane na podstawie wyniku błędu na wyjściu sieci. Ostatnim parametrem, pożądanym do optymalizacji jest ilość neuronów w warstwie ukrytej. Dąży się do minimalizacji tej liczby, ponieważ zbyt duża ilość neuronów nie wpływa znacząco na obniżenie wartości MSE a jedynie znacząco wydłuża czas analizy danej serii. Istnieje ryzyko przeuczenia sieci. Prawdopodobieństwo przeuczenia sieci nie jest zależne tylko od liczby parametrów i wielkości danych, ale także od adekwatności struktury zastosowanego modelu. Jednak z kolei zbyt mała ilość neuronów powoduje, że sieć jest zbyt prosta i nie radzi sobie z procesem uczenia.

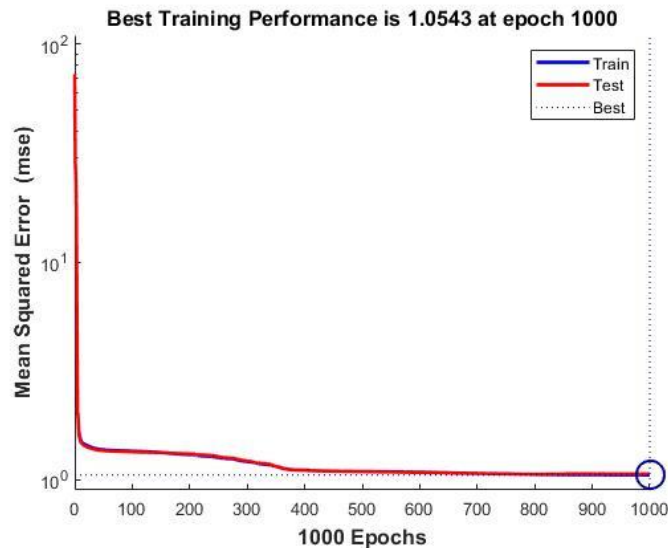
Podczas pracy sieci wyświetlane jest okno dialogowe, zawierające kilka informacji dotyczących procesu uczenia. Poniżej na rysunku nr 6.2.1. zaprezentowano widok okna. Widoczne są cztery pola, zawierające strukturę sieci, informację o metodzie uczenia (algorytm), dane dotyczące procesu uczenia się sieci oraz istnieje możliwość generowania wykresów, które zmieniają się w zależności od kolejnych epok.



Rys. 6.2.1. Okno procesu uczenia się SSN w programie Matlab.

Generowane wykresy przedstawiają w sposób dynamiczny:

- a) „Performance” – osiągi – dynamicznie kreowany wykres przedstawia jak zmienia się wartość błędu MSE w funkcji epok dla danej metody uczenia przy określonej liczbie neuronów w warstwie ukrytej. Przebieg linii niebieskiej określa jak zmienia się wartość błędu dla grupy danych uczących. Czerwona linia mówi jak zmienia się wartość błędu dla grupy danych testowych.



Rys. 6.2.2. Wykres osiągu SSN.

- b) Training State – status uczenia się – są to wykresy przedstawiające dynamiczną zmianę parametrów opisujących sieć, takie jak [89]:

- wartości gradientu - w sieciach neuronowych oznaczają kierunek i wielkość zmian, jakie należy wprowadzić do parametrów sieci, aby poprawić jakość predykcji.

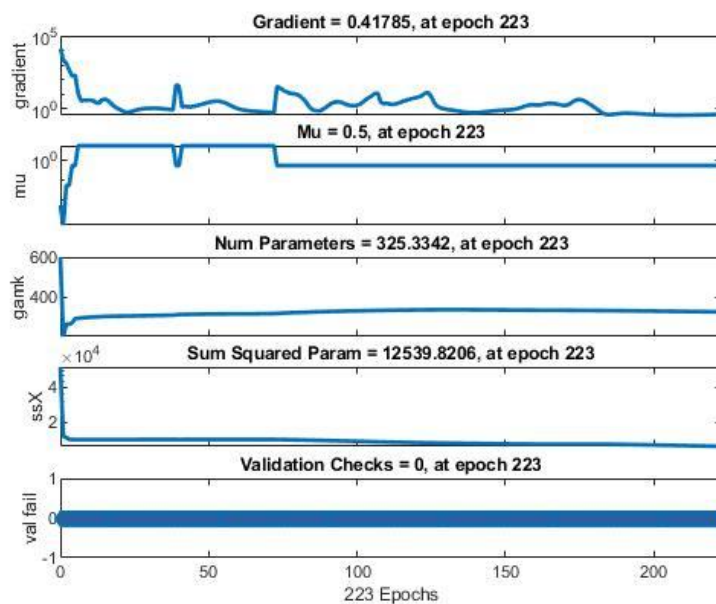
- współczynnik „ $\mu$ ” - jest to wartość, która określa wielkość kroku uczenia. W Matlabie współczynnik  $\mu$  jest ustawiany podczas tworzenia obiektu sieci neuronowej, a następnie jest używany przez algorytm uczenia, taki jak algorytm backpropagation, do aktualizowania wag sieci w trakcie treningu. Wartość współczynnika „ $\mu$ ” jest ważna, ponieważ ma wpływ na szybkość i skuteczność uczenia się sieci. Jeśli jest zbyt mała, uczenie może być powolne, a jeśli jest zbyt duża, może prowadzić do niestabilności i niekoniecznie poprawić wyniki.,

- współczynnik gamma - „ $\gamma$ ” - parametr ten jest używanym w algorytmie uczenia backpropagation w sieciach neuronowych do kontrolowania tempa uczenia się sieci. Wartość tego parametru jest zwykle ustawiana na początku treningu sieci i może mieć wpływ na jakość i szybkość nauki sieci. W przypadku wartości gamma zbyt małej sieć będzie uczyć się wolniej, ale będzie mniej podatna na przeuczenie. Natomiast, jeśli wartość gamma jest zbyt duża, sieć będzie uczyć się szybciej, ale może przeuczyć się

na danych treningowych. W Matlabie parametr gamma jest zwykle ustawiany w konstruktorze sieci neuronowej lub jako parametr algorytmu uczenia.

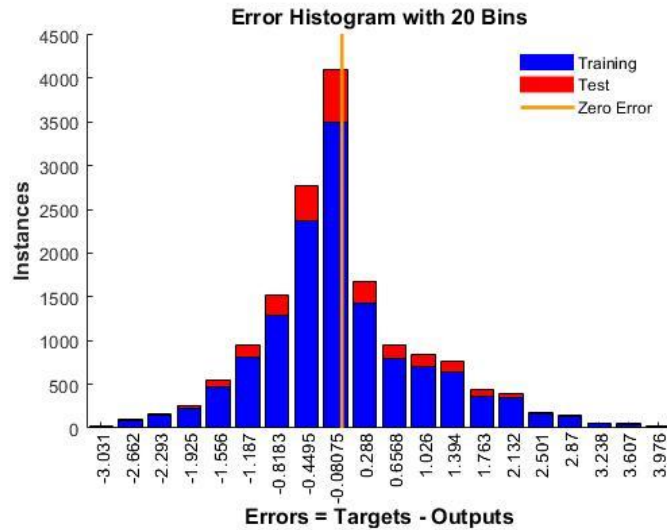
- współczynnik „ssX” – oznacza sumę kwadratów odchyleń danych od średniej. W przypadku sieci neuronowej SSN w Matlab, ssX jest używany do określenia błędu treningu sieci.

- współczynnik „val fail” - oznacza błąd walidacji sieci neuronowej SNN. W Matlabie jest to wskaźnik jakości modelu, który mierzy jak dobrze model generalizuje się na danych testowych.



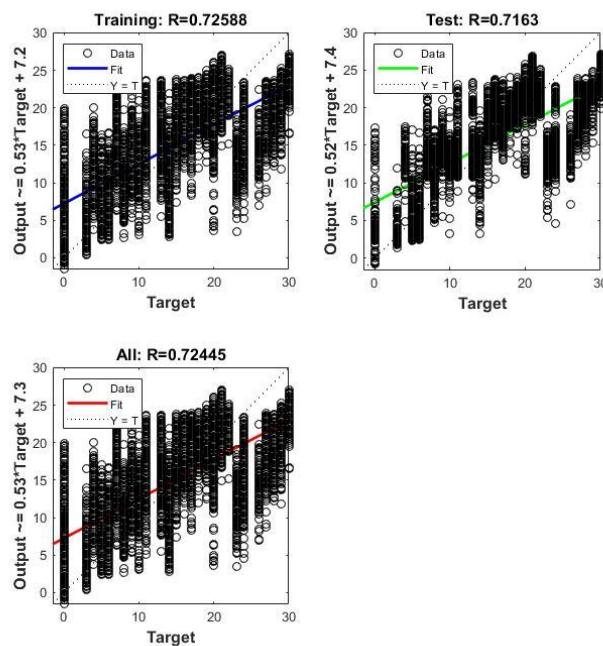
Rys. 6.2.3. Status uczenia się sieci (parametry opisujące proces uczenia).

- c) Error Histogram – dynamiczny wykres pozwala na wizualizację błędów predykcji sieci neuronowej dla zbioru danych testowych. Histogram błędów pokazuje liczbę przypadków, w których sieć neuronowa popełniła określony błąd, gdzie oś X oznacza zakres błędów, a oś Y - liczbę przypadków błędów w tym zakresie. Im mniejsza liczba przypadków błędów na histogramie, tym lepiej działa sieć. Dogłębna analiza wykresu może być przydatna do oceny predykcji sieci. Ponadto histogram może pomóc zidentyfikować obszary, w których sieć popełnia większe błędy, co może wskazywać na potrzebę dalszej optymalizacji sieci, dodatkowej obróbki danych lub zmiany parametrów uczenia sieci.



Rys. 6.2.4. Wykres predykcji błędów SSN.

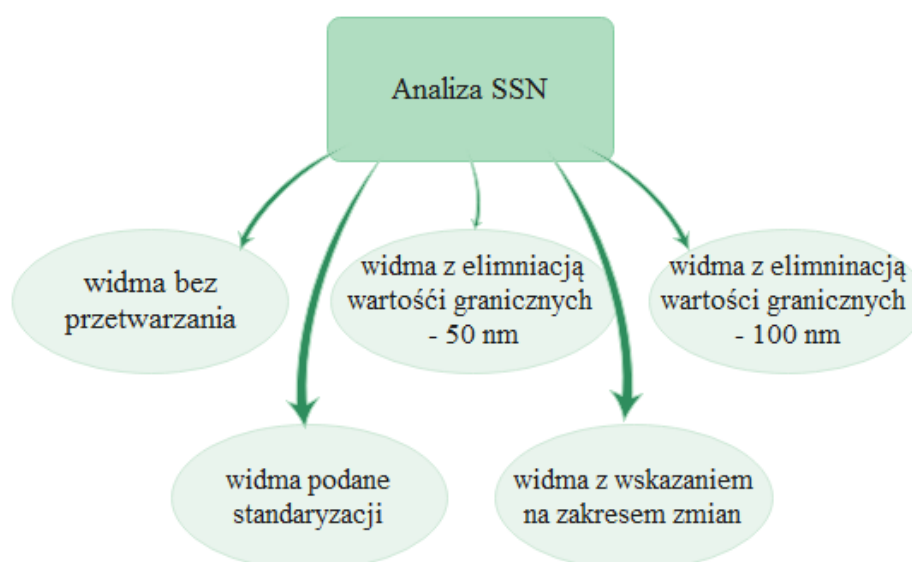
d) Regression – regresja – te dynamicznie kreowane wykresy pozwalają na porównanie wartości rzeczywistych z wartościami przewidywanymi przez sieć neuronową. Dzięki temu można ocenić skuteczność sieci w przewidywaniu wartości na podstawie dostarczonych danych. Poniższe wykresy regresji przedstawiają wartości rzeczywiste na osi y i wartości przewidywane na osi x. Zależność jest taka, że im bliżej linii prostej o równaniu  $y = x$  znajdują się punkty na wykresie, tym bardziej dokładne są przewidywania sieci neuronowej. W poniższych przypadkach rozrzut danych względem prostej jest spory.



Rys. 6.2.5. Wykresy regresji dla trzech zbiorów danych.

### 6.3. WYNIKI BADAŃ SSN

Wyniki przedstawiają rezultaty analizy widm NIR trzech próbek (112C, PCB6, 104B). Jako rezultat, miarą dostosowania sieci do danej serii pomiarowej jest określenie wartości błędu MSE na wyjściu. Testowano działanie SSN przetwarzając surowe widma NIR, niepoddane IDP oraz widma, które zostały przetworzone z zamysłem minimalizacji błędu na wyjściu sieci MSE. Badano, jakie metody uczenia dla danej liczby neuronów ukrytych są najskuteczniejsze oraz jak przygotowanie danych wpływa na wartości MSE oraz czas analizy. Poprawa jakości danych na wejściu sieci z pewnością poprawi jej osiągi. Kwestia, jaka ilość informacji może być utracona i jak wpłynie na proces analizy. Poniżej na rysunku 6.3.1. przedstawiono graficzny zamysł przeprowadzonej analizy za pomocą SSN.

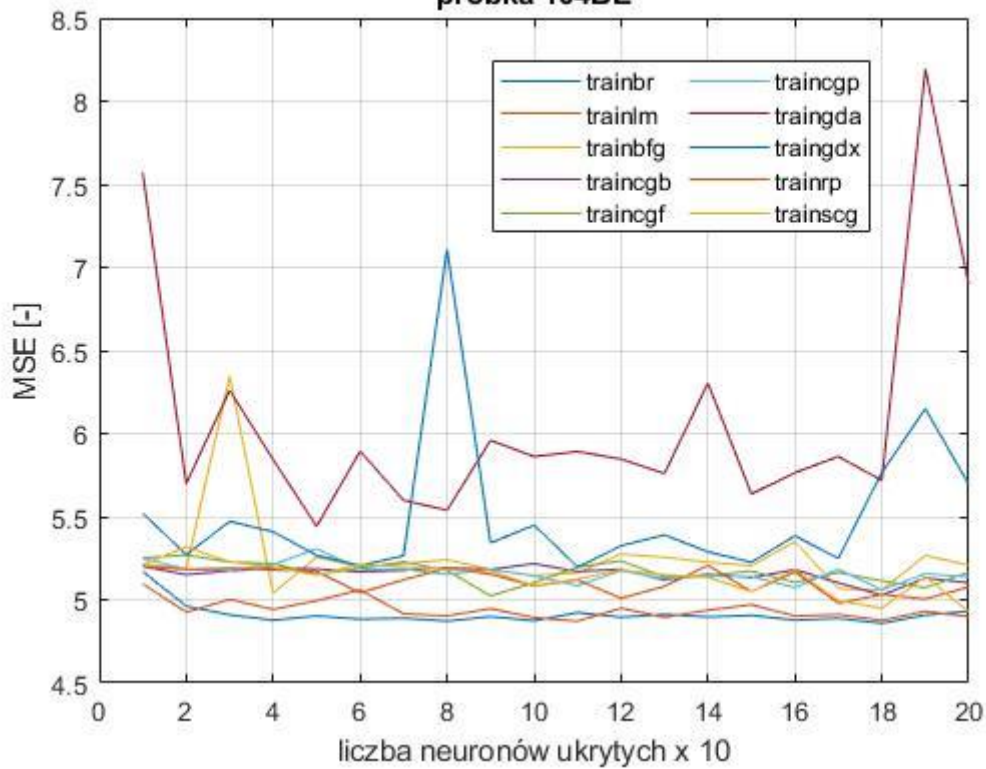


Rys. 6.3.1. Warianty zastosowanego IDP na widmach materiałów PSC.

#### 6.3.1. ANALIZA SUROWYCH WIDM NIR

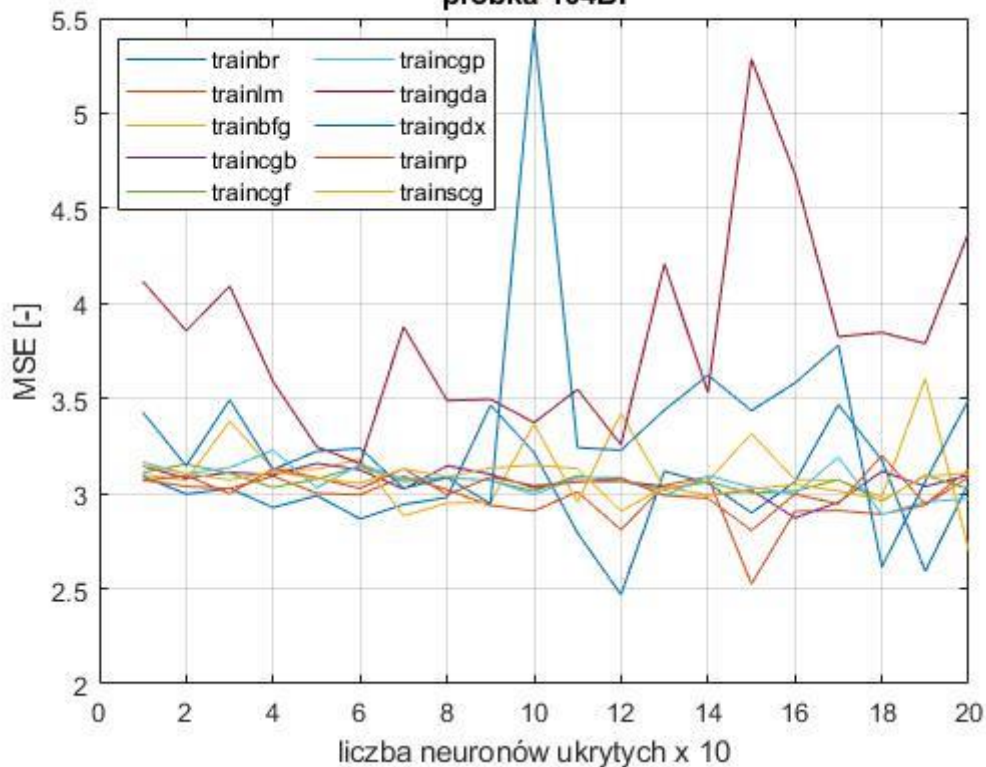
We wszystkich sześciu przypadkach na wykresach umieszczono jedynie dziesięć metod uczenia z dostępnych jedenastu, ponieważ metoda „traingdm” (gradientowe opadanie ze wsteczną propagacją) zupełnie nie radziła sobie z procesem uczenia i testowania, ponieważ błąd na wyjściu sieci był o dwa rzędy wielkości większy od pozostałych rezultatów. Na wykresach poniżej (rysunki 6.3.2-7) przedstawiono uzyskane rezultaty działania SSN na surowych widmach. Uzyskano sześć wykresów, ponieważ każda z trzech próbek występuje w dwóch wariantach – strona folii oraz elektrody.

**Zależność MSE od ilości neuronów ukrytych dla określonej metody, próbka 104BE**

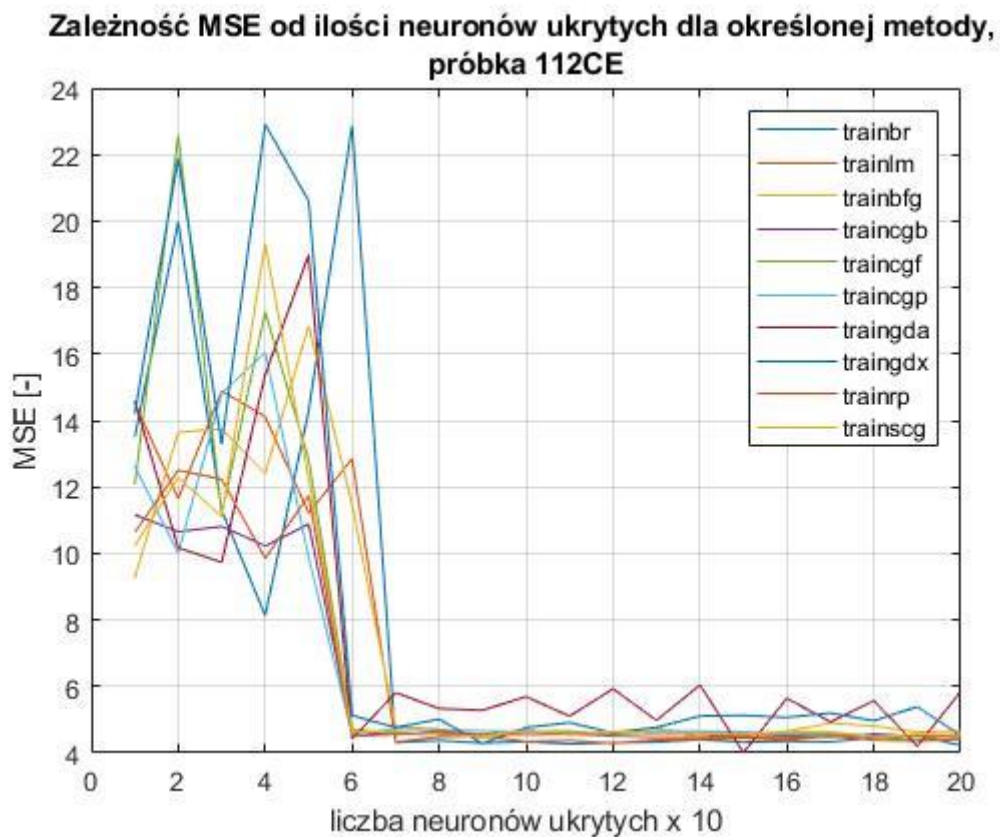


*Rys. 6.3.2. Zależność MSE od ilości neuronów w warstwie ukrytej próbka 104BE.*

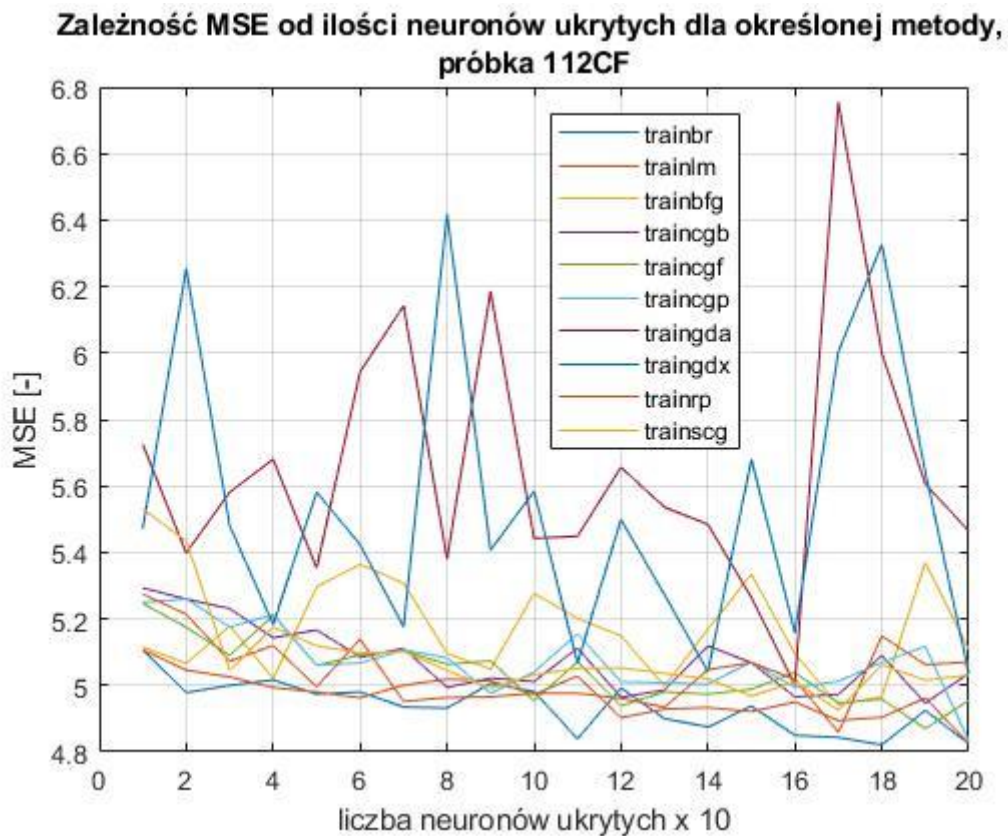
**Zależność MSE od ilości neuronów ukrytych dla określonej metody, próbka 104BF**



*Rys. 6.3.3. Zależność MSE od ilości neuronów w warstwie ukrytej próbka 104BF.*

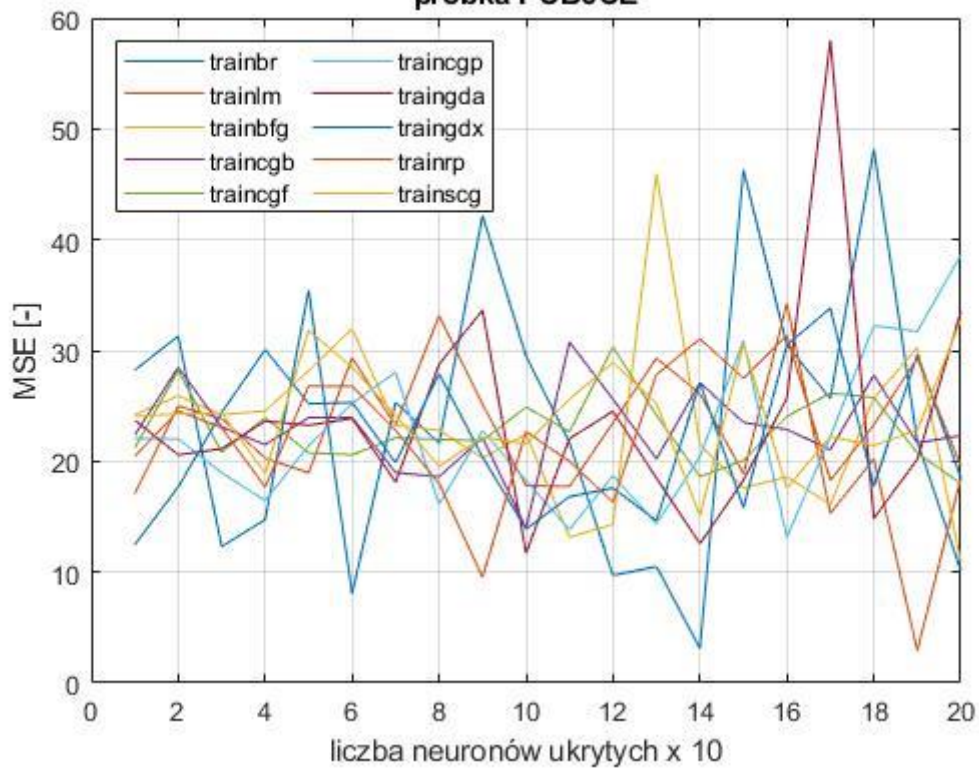


Rys. 6.3.4. Zależność MSE od ilości neuronów w warstwie ukrytej próbka 112CE.



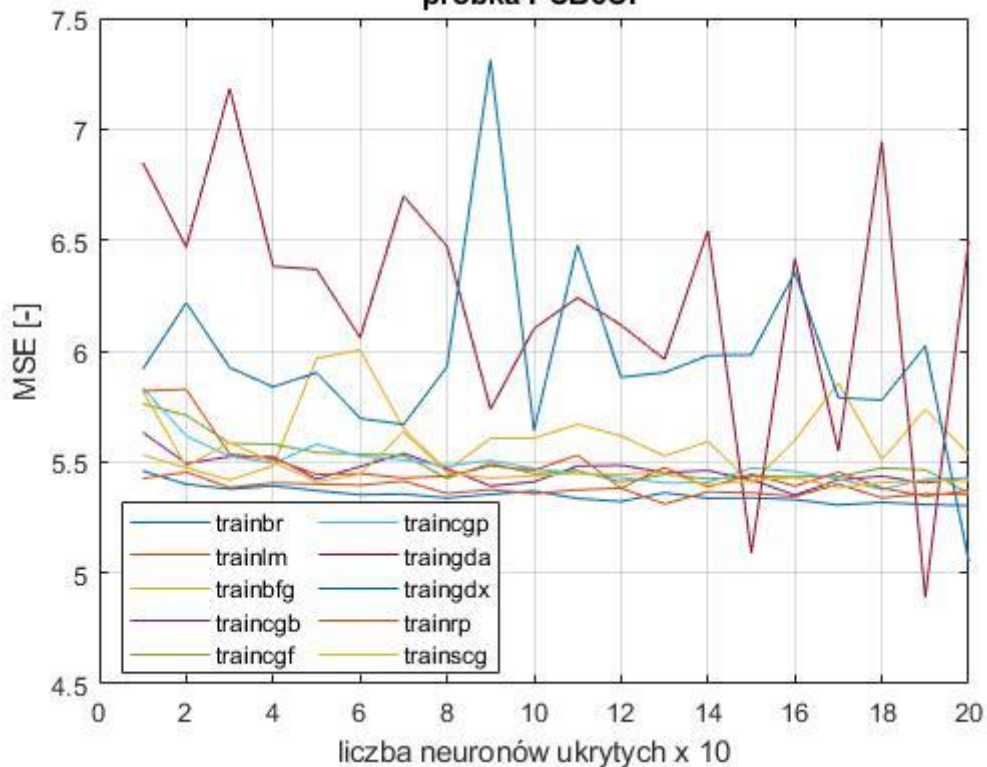
Rys. 6.3.5. Zależność MSE od ilości neuronów w warstwie ukrytej próbka 112CF.

**Zależność MSE od ilości neuronów ukrytych dla określonej metody, próbka PCB6CE**



*Rys. 6.3.6. Zależność MSE od ilości neuronów w warstwie ukrytej próbka PCB6CE.*

**Zależność MSE od ilości neuronów ukrytych dla określonej metody, próbka PCB6CF**



*Rys. 6.3.7. Zależność MSE od ilości neuronów w warstwie ukrytej próbka PCB6CF.*



Możemy zaobserwować, że w przypadkach 112CE, 112CF, 104BE oraz PCB6CF metody uczenia uzyskują zakres błędu MSE od wartości 4,5 do 5,5 z wyjątkiem próbki 104BF gdzie błąd oscyluje w okolicy wartości MSE = 3, co jest jeszcze lepszym rezultatem. Największy błąd MSE uzyskany został dla próbki PCB6CE (wartość oscyluje w przedziale od 10 do 60). Najmniej skutecznymi metodami uczenia okazały się „traingda” oraz „traingdx”, ponieważ wykazują duże wahania wartości błędu wraz ze zmianą neuronów w warstwie ukrytej (mało stabilne metody uczenia). Pozostałe metody uczenia, wykazują podobne wartości błędu w procesie uczenia. Wraz ze wzrostem liczby neuronów w warstwie ukrytej nie stwierdzono gwałtownego zmniejszenia wartości błędu, wręcz przeciwnie wartość błędu zmienia się nieznacznie, wyjątkiem jest próbka 112CE, gdzie obserwuje się gwałtowny spadek błędu MSE dla wszystkich metod uczenia po przekroczeniu liczby 60 neuronów w warstwie ukrytej. Można przyjąć, że zadowalające rezultaty uzyskuje się dla 60-80 neuronów w warstwie ukrytej, bezcelowe jest dalsze zwiększanie ich liczby – powodują jedynie wydłużenie czasu przetwarzania danych wejściowych przez sieć. Tego typu analizy mogą być wstępem do dalszej pracy na widmach tak, aby w przyszłości stworzyć narzędzie do rozpoznawania. Reasumując, do najważniejszych ogólnych spostrzeżeń należą:

- Dla wszystkich badanych materiałów liczba z zakresu od 60 do 80 neuronów w warstwie jest wystarczająca, aby zapewnić odpowiedni proces uczenia, dalsze zwiększanie tej liczby powoduje nieznaczny spadek MSE, kosztem czasu;
- Metoda, która nie sprawdza się całkowicie w procesie uczenia to traingdm. Dodatkowo dwie metody uczenia (traingda oraz traingdx) wykazują znacznie większe wartości błędów w procesie uczenia;
- W zależności od analizowanej próbki błąd MSE dla pozostałych metod ustala się na podobnym poziomie;
- Należy pamiętać, że proces uczenia i testowania nie jest powtarzalny, jednak można również obserwować powtarzające się zależności.

### **6.3.2. ANALIZA WIDM PODANYCH IDP**

W tym podrozdziale zostanie zaprezentowany wpływ IDP na działanie SSN – głównym celem jest redukcja wartości MSE, który może być traktowany jako wyznacznik jakości działania sieci. Zastosowano ograniczanie zakresu analizowanych próbek odpowiednio o 50 i 100 nm na granicach zakresu pomiarowego dla całej serii pomiarowej, ograniczenie w zakresie widocznych zmian – typowy zakres zmian cechy oraz podstawowe przetwarzanie danych w postaci standaryzacji. Zaprezentowano w formie tabelarycznej porównanie średnich wartości

błędu MSE oraz wariancji dla całej serii od 10 do 200 neuronów ukrytych następujących próbek: 104 BF, 112CF oraz PCB6CF – próbki te wykazywały największą zmienność widmową w trakcie obserwacji.

104BF [MSE]											
widma	parametry	trainbr	trainlm	trainbfg	traincgb	traincgf	traincgp	traingda	traingdx	trainrp	trainscg
Bez IDP	$\bar{\chi}$	2,9364	2,9247	3,0346	3,0305	3,0213	3,0242	3,7487	3,2222	2,9800	3,0071
	$\sigma^2$	0,0356	0,0097	0,0121	0,0042	0,0054	0,0045	0,3081	0,0396	0,0100	0,0032
ogr. 50 nm	$\bar{\chi}$	3,0232	2,8755	3,0869	3,0020	3,0156	2,9979	3,9912	3,3477	2,9894	2,9999
	$\sigma^2$	0,0382	0,0227	0,0385	0,0038	0,0075	0,0024	0,9061	0,2726	0,0154	0,0022
ogr. 100 nm	$\bar{\chi}$	3,1713	3,0196	3,1460	3,0463	3,0632	3,0639	3,6543	3,2971	3,0743	3,0626
	$\sigma^2$	0,1827	0,0115	0,0142	0,0025	0,0029	0,0047	0,1962	0,2906	0,0169	0,0035
zakres zmian	$\bar{\chi}$	2,9090	2,7466	3,0478	2,9175	2,9220	2,9121	3,7973	3,6170	2,9748	2,9175
	$\sigma^2$	0,3412	0,0230	0,0459	0,0121	0,0105	0,0325	0,5154	3,2330	0,0712	0,0118
stand.	$\bar{\chi}$	7,0235	5,8739	6,7952	6,0846	6,3004	6,3624	11,8559	8,1811	6,3202	6,2159
	$\sigma^2$	0,7376	0,1244	0,4249	0,0942	0,3629	0,5455	216,9533	0,4142	0,2194	0,2520

Tabela nr 10 – Próbką 104BF wartości błędu MSE w zależności od IDP.

112CF [MSE]											
widma	parametry	trainbr	trainlm	trainbfg	traincgb	traincgf	traincgp	traingda	traingdx	trainrp	trainscg
Bez IDP	$\bar{\chi}$	4,9358	4,9685	5,1550	5,0788	5,0394	5,0753	5,6524	5,5352	5,0409	5,0872
	$\sigma^2$	0,0059	0,0041	0,0177	0,0104	0,0096	0,0104	0,1539	0,1785	0,0104	0,0214
ogr. 50 nm	$\bar{\chi}$	19,5628	9,7716	8,7705	7,1416	7,3555	7,4381	12,0884	9,5299	8,8736	6,7703
	$\sigma^2$	182,6371	17,3174	10,5945	3,3952	2,3145	3,8403	42,4190	13,0843	19,5333	2,5471
ogr. 100 nm	$\bar{\chi}$	4,8372	4,9013	4,9800	4,9257	4,9886	4,9399	5,4010	5,2497	4,9036	4,9710
	$\sigma^2$	0,0024	0,0024	0,0179	0,0061	0,0899	0,0117	0,5292	0,2109	0,0092	0,0126

zakres zmian	$\bar{x}$	9,2094	6,7198	7,1238	6,7790	7,2042	6,5880	10,5593	8,0652	8,7013	6,7370
	$\sigma^2$	24,0372	5,4316	3,8420	4,6837	12,2013	3,2343	29,8713	12,7201	18,1526	3,8373
stand.	$\bar{x}$	11,1005	12,3513	9,2225	9,9790	9,7365	9,9790	9,2147	9,7321	10,1890	10,2608
	$\sigma^2$	16,1213	10,7150	1,7295	2,1477	2,0853	2,2630	2,9087	6,1654	3,0360	2,7373

Tabela nr 11 - Próbką 112CF wartości błędu MSE w zależności od IDP.

PCB6CF [MSE]											
widma	parametry	trainbr	trainlm	trainbfg	traincgb	traincgf	traincgp	traingda	traingdx	trainrp	trainscg
Bez IDP	$\bar{x}$	8,6412	8,3671	8,8141	8,5229	8,5579	8,6436	9,8787	8,9965	8,8649	8,6835
	$\sigma^2$	0,2900	0,4757	0,3128	0,3223	0,4536	0,2342	2,0370	1,4127	0,3885	0,3352
ogr. 50 nm	$\bar{x}$	10,5650	7,2386	6,7317	6,5358	6,6062	6,3390	9,2746	8,2467	7,5491	6,5485
	$\sigma^2$	17,9304	5,0408	2,8441	1,8237	1,6749	1,9099	12,4157	9,3403	7,1944	1,7587
ogr. 100 nm	$\bar{x}$	5,1281	5,1175	5,1436	5,1573	5,1316	5,1777	5,9240	5,3902	5,1344	5,1529
	$\sigma^2$	0,0004	0,0005	0,0069	0,0063	0,0038	0,0142	0,2032	0,0332	0,0034	0,0077
zakres zmian	$\bar{x}$	11,6685	6,6044	6,8524	6,0396	5,3382	5,7338	10,0971	8,3058	6,7298	5,9365
	$\sigma^2$	40,8348	6,5593	5,5866	2,7811	0,5418	1,4869	32,2904	26,0681	7,0621	1,7332
stand.	$\bar{x}$	8,3896	9,2626	9,3855	9,0966	8,6973	9,0493	11,8272	8,8641	8,6834	9,0452
	$\sigma^2$	0,5503	1,8964	0,6339	0,2900	0,2753	0,7057	196,7680	1,4444	0,6265	0,3861

Tabela nr 12 - Próbką PCB6CF wartości błędu MSE w zależności od IDP.

Zaobserwować można, że we wszystkich trzech przypadkach proces standaryzacji prowadzi do zwiększania średniej wartości MSE oraz zwiększania wariancji. Jest to raczej zrozumiałe, ponieważ standaryzacja „uwypukla” zmiany. Pozostałe skutki IDP należy już rozważać indywidualnie dla każdej próbki oddzielnie. Porównywana jest wartość średnia MSE pracy sieci dla poszczególnej metody uczenia bez IDP z poszczególnymi wariantami przetwarzania, ograniczania danych:

- a) Ograniczenie widm o 50 nm - dla próbki 104BF nie ma znaczącego wpływu, natomiast dla próbki 112CF powoduje wzrost wartości średniej oraz wariancji. Nie prowadzi do

polepszenia procesu działania sieci, wręcz przeciwnie prowadzi do zwiększenia wariancji oraz średniej wartości błędu.

- b) Ograniczenie widm o 100 nm – w tym przypadku dla próbki 104BF również zastosowanie tych metod nie ma wpływu znacząco na wartości MSE. Natomiast dla próbki 112CF można zaobserwować delikatny spadek średniej wartości MSE, wartość wariancji bez istotnych zmian. Jeżeli chodzi o próbkę PCB6CF, tutaj możemy zaobserwować spory spadek średniej wartości błędu oraz wariancji;
- c) Obserwacja zakresu zmian – próbka 104BF – w zależności od metody obserwuje się niewielki wzrost lub spadek wartości średniej, natomiast wartości wariancji nieznacznie wzrosły. Dla próbki 112CF ta metoda doprowadziła do wzrostu obu z przytoczonych wartości dla wszystkich metod. Jeżeli chodzi o próbkę PCB6CF dla różnych metod uzyskano odpowiednio wzrost lub spadek wartości średniej MSE, natomiast wartości wariancji znacznie wzrosły dla wszystkich metod.

Wniosek jest następujący: zastosowanie IDP musi być odpowiednio dopasowane do potrzeb. Nie każda metoda jest odpowiednia dla danej serii pomiarowej. Należy również pamiętać o tym, aby na skutek zastosowanych metod IDP nie doprowadzić do utraty informacji zawartej w danej serii. Dla danej próbki materiału należy opracować empirycznie koncepcje zastosowania przetwarzania danych w celu optymalizacji wartości MSE. Próby ograniczenia widma w związku z fluktuacją wartości refleksyjności na granicach zakresu pomiarowego urządzenia DLP NIRscan EVM nie zawsze miała zamierzony skutek, co pokazały przykłady powyżej. Jak wcześniej wspomniano, proces uczenia i testowania sieci nie jest procesem 100% powtarzalnym, jednak obserwuje się zależności. Wartości średnie błędów MSE w kolejnych próbach mogą się różnić od poprzednich w granicy do około +/- 3.

### **6.3.3. CZAS TRENOWANIA I TESTOWANIA**

W zależności od zastosowanej metody IDP zmienia się czas potrzebny na proces nauczania SSN. Jeżeli mówimy o czasie przetwarzania danych przez sieć, należy również wspomnieć o zasobach jednostki z oprogramowaniem Matlab2021b, ponieważ procesor, pamięć RAM oraz system operacyjny mają wpływ na symulowanie działania sieci. Komputer, na którym zaimplementowano sieci w programie Matlab2021b miał następujące parametry:

- a) System operacyjny: Windows 7 Professional Service Pack 2, 64-bitowy system operacyjny;
- b) Procesor: Intel(R) Core (™) i-7-3520M CPU 2,90 GHz;

c) Pamięć RAM: 8 GB;

W zależności od możliwości sprzętowych czas potrzebny do analizy może być różny. W tym przypadku sieci były symulowane na jednym urządzeniu o stałych parametrach. Zaobserwować możemy, że ograniczanie zakresu widmowego o 50 nm lub 100 nm powoduje skrócenie czasu analizy. Znacznie krótszy czas analizy można wskazać podczas śledzenia jedynie zmian zachodzących w próbce, czyli zakres 1000-1300 nm. Jest to logiczne, ponieważ zmniejszamy zbiór danych wejściowych sieci, co bezpośrednio przekłada się na krótszy czas trenowania i testowania, jednak prowadzi to z pewnością do utraty informacji. Proces standaryzacji jedynie wydłużył czas analizy danych.

Próbka	Widmo bez IDP	Ograniczenie 50 nm	Ograniczenie 100 nm	Zmiany	Standaryzacja
112CF	6h27'	6h09'	4h39'	2h49'	6h43'
104BF	7h05'	6h42'	5h54'	2h55'	7h22'
PCB6CF	6h45'	5h59'	5h32'	2h43'	6h47'

*Tabela nr 13 – Czas analizy sieci dla określonych przypadków.*

#### **6.4. ROZPOZNAWANIE PRÓBEK – IDEA PROGRAMU**

Wykorzystując wytrenowane i przetestowane wcześniej SSN opracowano dalszą część programu pozwalającą na rozpoznawanie próbek w danej serii określając dokładny indeks próbki oraz dzień pomiaru. W utworzonym programie, rola sztucznej sieci neuronowej polega na przetwarzaniu próbek danych w celu uzyskania ich reprezentacji w przestrzeni cech. SSN jest używana jako narzędzie do redukcji wymiarowości danych wejściowych, które są wczytywane jako widma (długości fali i wartości refleksyjności). Program działa następująco:

- 1) Wczytywanie losowej próbki z pliku CSV np. (dane\_80\_104BE.csv) i przechowywanie długości fal oraz wartości refleksyjności w odpowiednich zmiennych (wavelengths, reflectance\_values). Informacja o indeksie próbki zawarta jest w nazwie jednak dla programu nie jest on znany. Jest to ułatwienie dla sprawdzenia poprawności działania programu.
- 2) Przygotowanie danej próbki do przetwarzania przez sieć neuronową (sample\_input). Użycie sieci neuronowej (net) do uzyskania wyniku dla próbki (sample\_output).
- 3) Obliczenie odległości między wynikami sieci SSN dla wszystkich próbek z pliku "data". Odległość ta jest obliczana jako norma euklidesowa między wynikami sieci neuronowej dla próbki (sample\_output) oraz dla każdej próbki z pliku "data" (data\_output). Wynik jest przechowywany w zmiennej "distances".

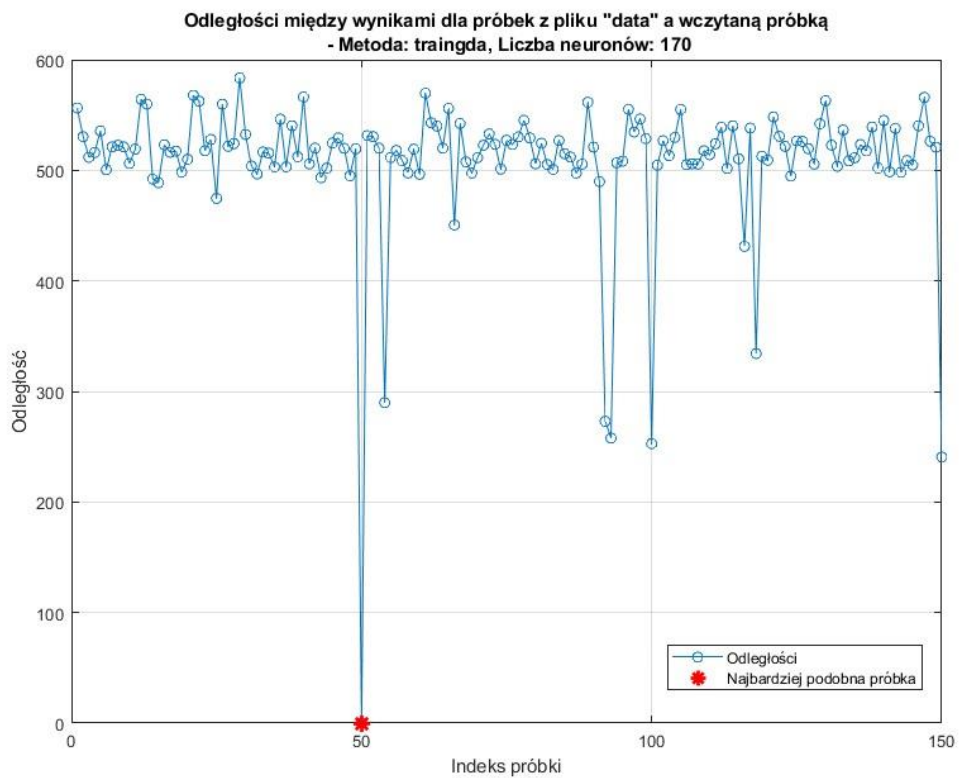
- 4) Znalezienie indeksu próbki o najmniejszej odległości (największym podobieństwie) tj. próbki, która według sieci SSN jest najbardziej zbliżona do wczytanej próbki. Na podstawie indeksu określony zostaje dzień pomiaru.
- 5) Wyświetlenie wyniku w formie tekstu w „Command Window”, który wskazuje numer indeksu próbki z pliku "data", która jest najbardziej zbliżona do wczytanej próbki. Dodatkowo program generuje dwa wykresy, pierwszy ukazuje odległości (zmienna distances) między poszczególnymi próbkami oraz wskazuje rozpoznany indeks próbki. Drugi wykres ukazuje procentowe podobieństwo w procentach poszczególnych próbek względem wczytanej losowej próbki. Poniżej na rysunku 6.4.1-3. przedstawiono przykład reprezentacji wyników.

Zmienna "distances" przechowuje odległości między wynikami SSN dla wczytanej próbki oraz dla każdej próbki z pliku "data". Wartość odległości reprezentuje różnicę między wektorami wyjściowymi sieci neuronowej dla tych próbek. Im mniejsza odległość, tym większe podobieństwo między próbkami.

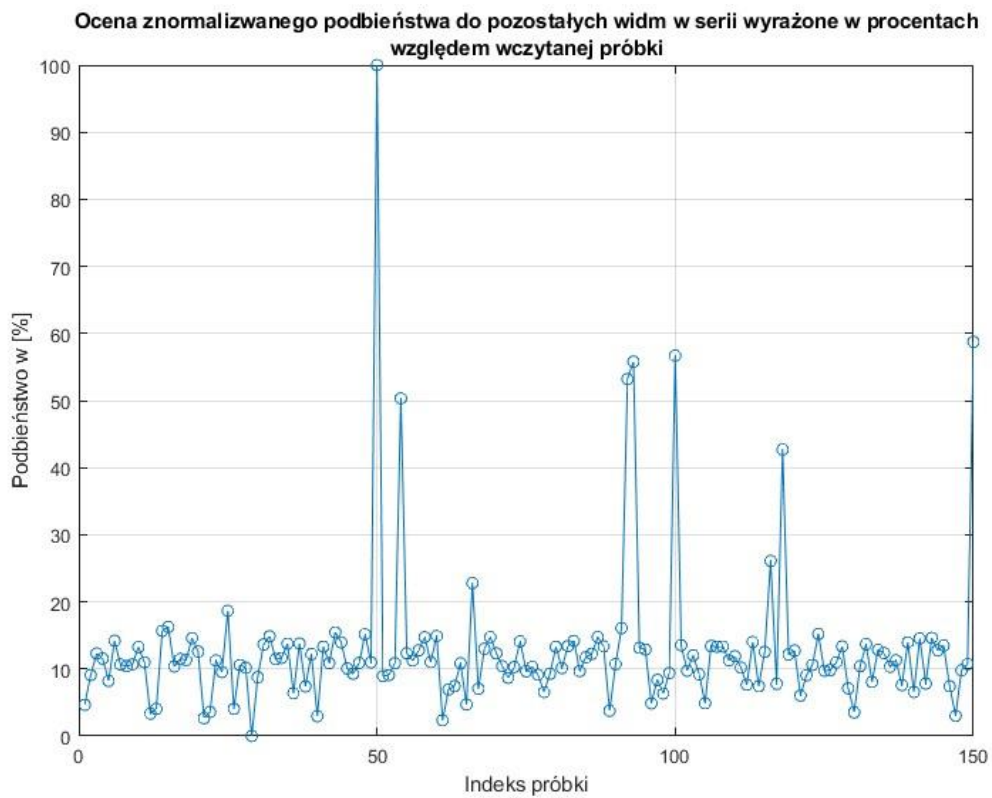


```
Command Window
New to MATLAB? See resources for Getting Started.
>> astart21_komentarze5
Pętla dla 170 neuronów ukrytych (1/1)
Zakończono symulacje w dniu 2023.03.31 g.04.44
Zapisano plik z danymi dla materiału: PCB6CE
>> reko_SSN
Wczytana próbka to próbka nr 50 z pliku data.
Wczytana próbka to próbka z dnia 30.
fx >>
```

Rys. 6.3.1. Komunikaty wyświetlane przez „Command Window”.



Rys. 6.3.2. Określanie odległości euklidesowej z bazy próbek danej serii pomiarowej – wskazanie indeksu rozpoznawanej próbki.



Rys. 6.3.3. Ocena podobieństwa wczytanej próbki względem pozostałych z serii.

## 6.5. ROZPOZNAWANIE – BADANIA SYMULACYJNE

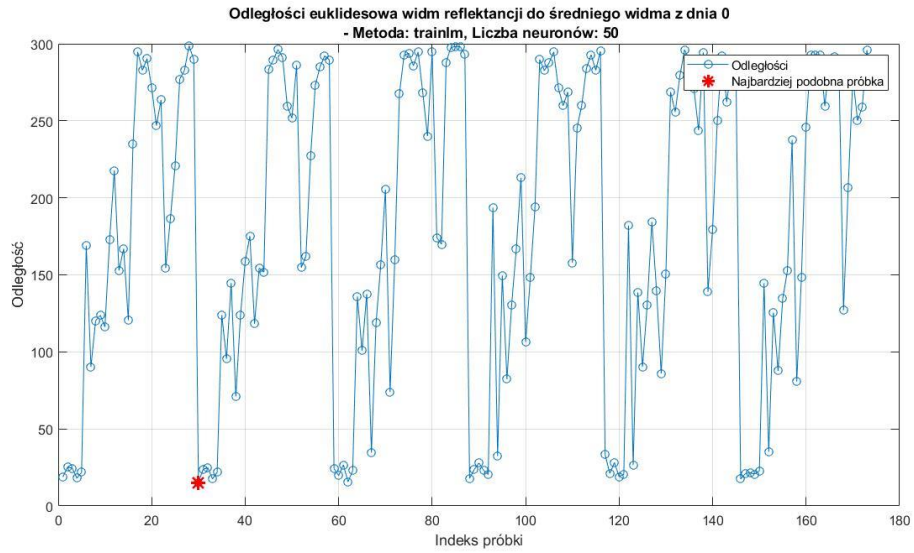
Znając najlepsze metody uczenia sieci oraz optymalną ilość neuronów można skonstruować odpowiedni model SSN w celu skutecznego rozpoznawania losowych widm. Konfiguracji modelu SSN wykorzystano metodę „trainlm” oraz 50 neuronów w warstwie ukrytej. Testy przeprowadzono dla trzech rodzajów próbek (104B, 112C, PCB6C), dwóch typów (strona „folia” oraz „elektroda”). W tabeli nr 14 przedstawiono zestawienie uzyskanych rezultatów rozpoznawania losowo wybranych widm.

seria	losowe widmo		rozpoznanie jako:		odległość distances	$\sigma^2$ zmiennej distances
	indeks	dzień	indeks	dzień		
104BE	80	22	80	22	$3,896 \cdot 10^{-13}$	$1,034 \cdot 10^3$
104BF	107	20	107	20	$7,687 \cdot 10^{-13}$	$5,623 \cdot 10^3$
112CE	9	13	9	13	$9,088 \cdot 10^{-13}$	$1,236 \cdot 10^3$
112CF	124	7	124	7	$7,973 \cdot 10^{-13}$	124
PCB6CE	50	30	50	30	$1,065 \cdot 10^{-12}$	$5,503 \cdot 10^3$
PCB6CF	138	17	138	17	$7,475 \cdot 10^{-12}$	$3,207 \cdot 10^3$

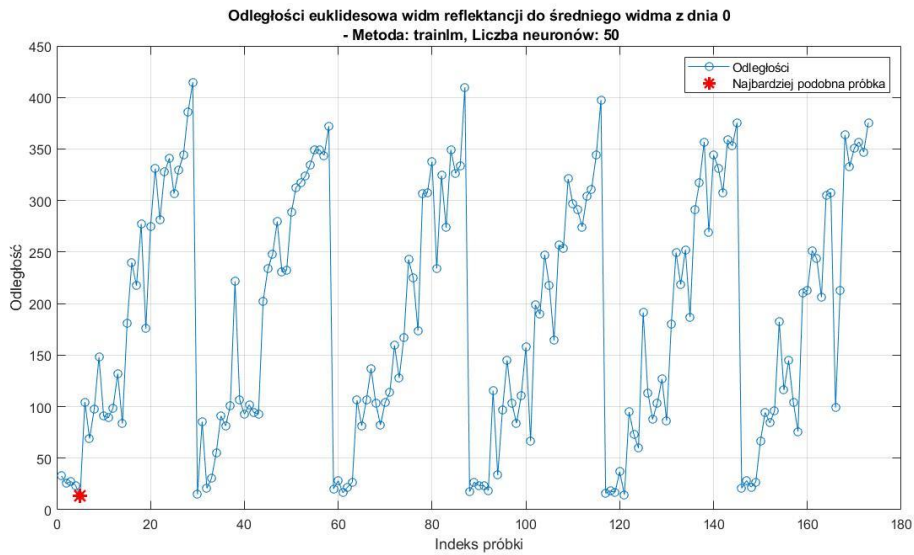
*Tabela nr 14 – wyniki programu rozpoznającego losowe widmo z danej serii.*

Z przeprowadzonych sprawdzeń wynika, że program za każdym razem dobrze określa indeks oraz dzień pomiaru. Odległość determinująca poprawne widmo za każdym razem jest o 12-13 rzędów wielkości mniejsza od pozostałych, więc nie można mówić tu o błędnym rozpoznaniu. Dodatkowo taki wynik świadczy o tym, że nie ma problemów związanych z niejednoznacznością i SSN są bardzo skuteczne w rozpoznawaniu. Również wariancja ma dużą wartość co świadczy o dużej zmienności zmiennej „distances”. Poniżej na rysunkach 6.5.1-2. umieszczono uzyskane wykresy dla serii pomiarowej próbki 104B występującej w dwóch wariantach „E” oraz „F”. Obserwowana jest pewna powtarzalność na wykresach, która spowodowana jest tym że kolejne pomiary segregowane są w programie względem indeksu próbki a nie dnia pomiaru. W tym wariantcie programu określana jest odległość euklidesowa względem średniego widma z dnia zerowego do pozostałych widm. Program za pomocą czerwonego markera wskazuje widmo najbardziej pasujące do średniego widma z dnia zerowego. Należy wspomnieć, że czas trenowania i testowania wynosi około 20 sekund w tej konfiguracji SSN, a proces rozpoznawania około 5 sekund. Całkowity czas określenia indeksu widma oraz dnia wynosi około 25 sekund. Zdarza się również, że całkowity czas jest mniejszy niż 25 sekund, zależy to od serii pomiarowej, którą analizuje SSN.

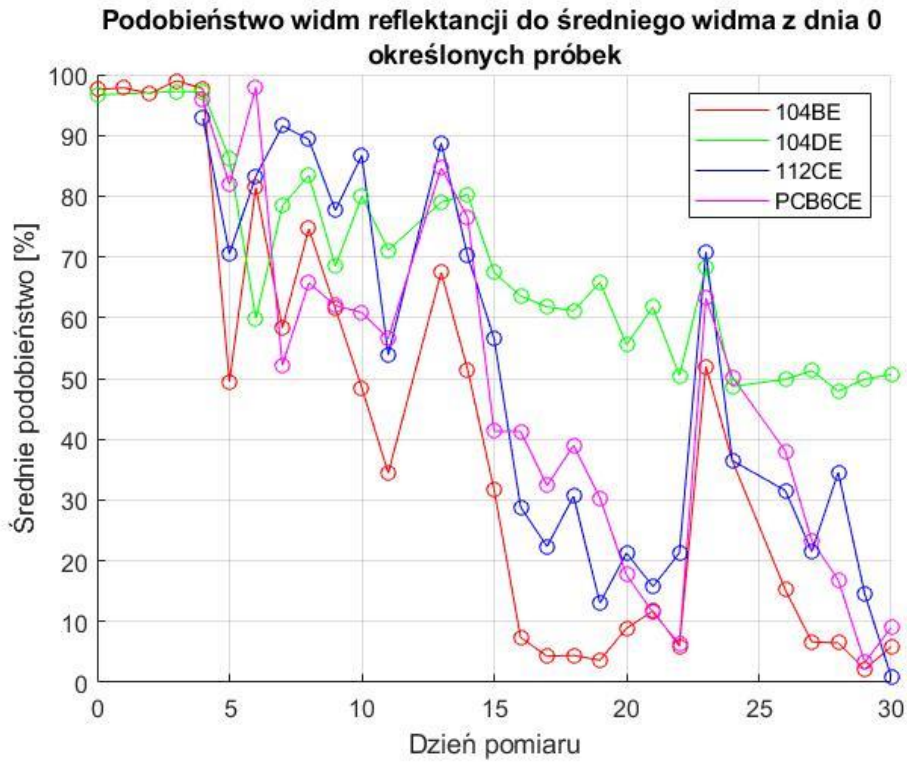




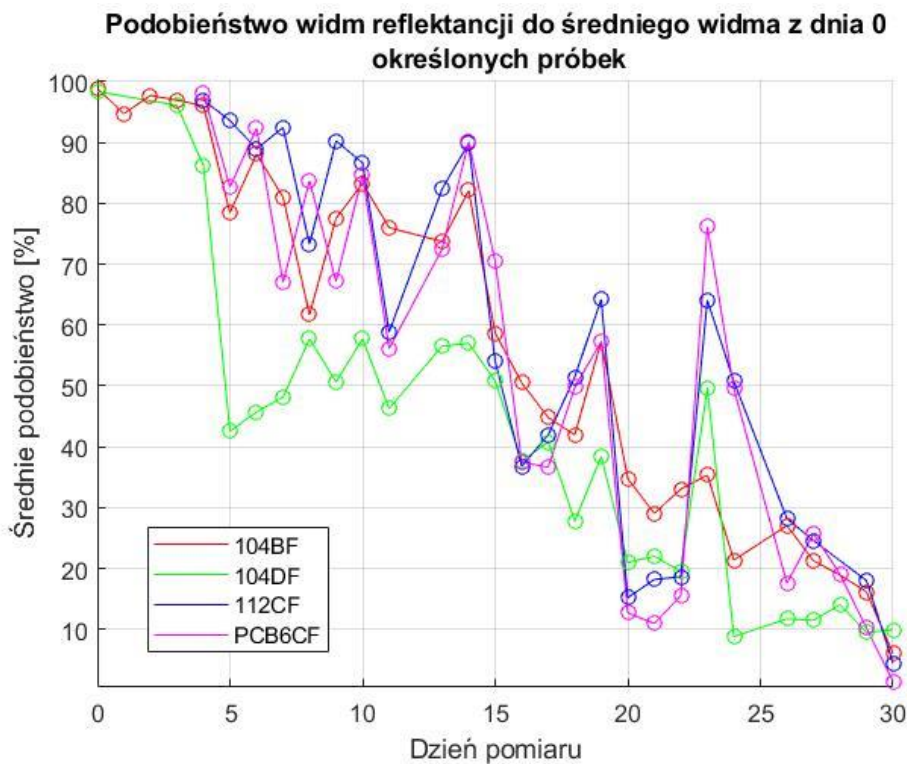
Rys. 6.5.1. Określenie indeksu oraz dnia względem średniego zerowego widma próbki 104BE do pozostałych widm z danej serii.



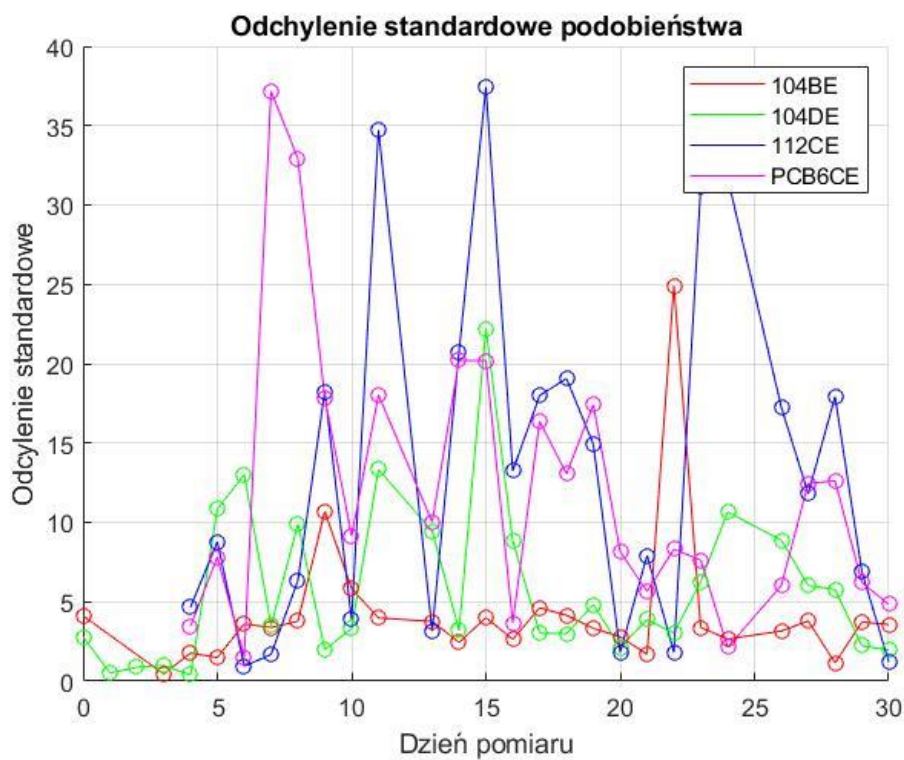
Rys. 6.5.2. Określenie indeksu oraz dnia względem średniego zerowego widma próbki 104BF do pozostałych widm z danej serii.



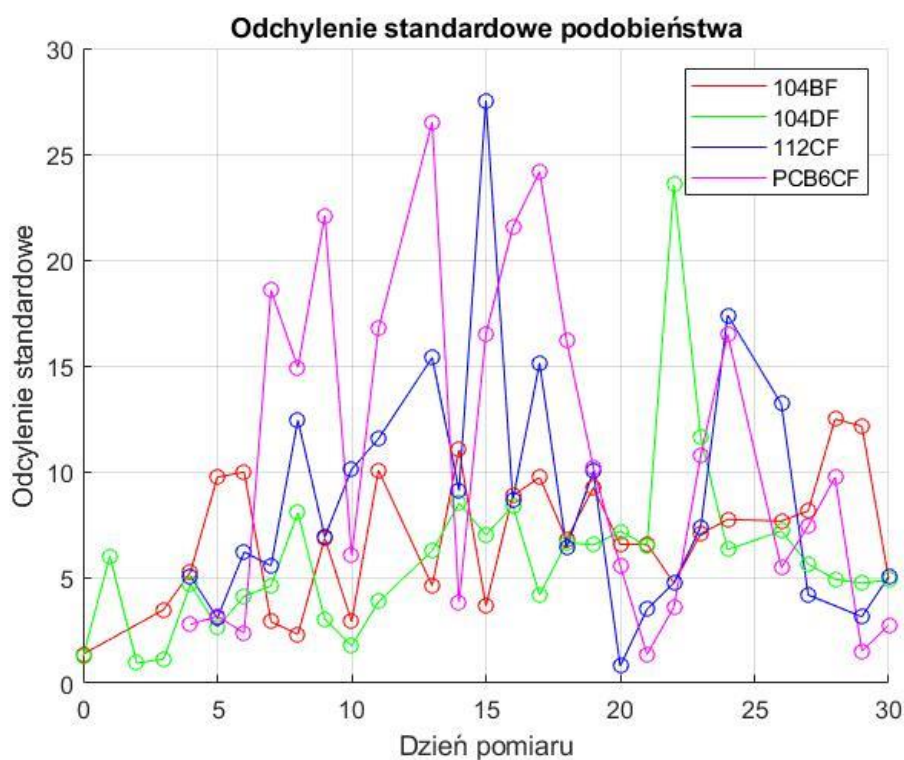
Rys. 6.5.3. Wykresy znormalizowanego średniego podobieństwa względem średniego widma zerowego do pozostałych widm z danej serii, strona elektrody.



Rys. 6.5.4. Wykresy znormalizowanego średniego podobieństwa względem średniego widma zerowego do pozostałych widm z danej serii, strona folii.



Rys. 6.5.5. Odchylenie standardowe podobieństwa danej serii, strona elektrody.



Rys. 6.5.6. Odchylenie standardowe podobieństwa danej serii, strona folii.

Rysunki 6.5.3-4. przedstawiają wykres podobieństwa średniej z 6 pomiarów wykonanych w dniu zerowym względem pozostałych widm z danej serii. Dla każdego dnia pomiarowego obliczono średnie podobieństwo, które było wyznaczone dla 6 pomiarów z danego dnia. Podobieństwa natomiast zostały obliczone na podstawie odległości euklidesowej. Można zaobserwować, że pomiary wykonane w dniach 1-5 wykazują podobieństwo powyżej 95%, w większości przypadków. W kolejnych dniach widma sukcesywnie się zmieniają, ponieważ podobieństwo wyraźnie spada. We wszystkich ośmiu przypadkach zastanawiający jest wzrost podobieństwa w okolicy 23 dnia, gdzie oczekiwano konsekwentnego spadku miary podobieństwa. Zakładając, że parametry przezroczystego filmu się nie zmieniały, można stwierdzić, że zmiany podobieństwa mogą być bezpośrednio związane ze zmianami właściwości optycznych warstwy perowskitowej i w pewnym sensie reprezentować jej tak zwane starzenie [84]. Rysunki 6.5.5-6. przedstawiają wartości odchylenia standardowego podobieństwa danych serii.

## **6.6.OBSZAR DALSZEGO ROZWOJU PRACY**

Uzyskane powyżej wyniki i obserwacje mogą być w sposób skuteczny wykorzystane do kolejnego kroku, jakim będzie rozbudowa programu do rozpoznawania losowych próbek badanych materiałów PSC. Jest to pewnego rodzaju wstęp do kontynuacji prac nad tą metodą analizy i jej rozbudową. Na podstawie wytrenowanej i przetestowanej SSN, stosując odpowiedni IDP możliwe jest opracowanie program do rozpoznawania czasu realizacji pomiaru danej próbki celem określenia procesu jej degradacji. Potrzeba jednak większej bazy danych pomiarowych w celu opracowania bardziej skutecznych schematów postępowania z określonymi rodzajami widm. Jeżeli udałoby się połączyć rozpoznawanie stadium degradacji ogniwa za pomocą analizy widm i połączyć to z informacją o jego sprawności można uzyskać potężne narzędzie do określania parametru jakościowego ogniwa, jakim jest sprawność w funkcji upływu czasu na podstawie uzyskanego widma. Metoda ta mogłaby być przydatna w procesie diagnozowania i monitorowania sprawności ogniw PSC, co w sposób znaczący mogła by przyspieszyć prace nad ogniwami. Również możliwe byłoby monitorowanie sprawności ogniw na podstawie zmian widmowych istniejących już instalacji, co pozwoliło by na prowadzenie eksploatacji nadzorowanej. W dalszej perspektywie możliwe byłoby prognozowanie trwałości ogniw lub innych materiałów stosowanych w elektronice w zależności od czynników powodujących degradację.

Opracowane programy mogą zostać rozbudowane i testowane w innym kierunku zastosowania np. do określania świeżości warzyw, owoców bądź innych produktów

spożywczych. Dysponując bazami danych wzorców widm procesów starzenia możliwe jest bardzo precyzyjnie rozpoznawanie czasu jaki upłynął od dostarczenia produktów np. do sklepu. Możliwość wykorzystania SSN w połączeniu z małogabarytowym, przenośnym urządzeniem DLP NIRscan EVM Nano jako skuteczne narzędzie rozpoznawania widm jest bardzo wiele.

## 7. PODSUMOWANIE

Odnosząc się do materiału pracy oraz jej zakresu w sposób krótki i zwięzły zaprezentowane zostaną główne osiągnięcia pracy. W ostatniej części podsumowania opisane zostanie rozwiązanie problemu naukowego, który praca podejmowała, wnioski oraz cele, które udało się zrealizować. Opisana zostanie również koncepcja dalszego rozwoju pracy.

W pracy zrealizowano następujące osiągnięcia:

- 1) Dokonano oceny możliwości zastosowania urządzenia NIR do ekspresowych, mobilnych pomiarów obiektów wykazujących zmiany widmowe;
- 2) Przygotowano wstęp teoretyczny oraz analizę literatury;
- 3) Zaprojektowano i wykonano w technice druku 3D specjalną obudowę poprawiającą znacząco ergonomię pracy oraz zabezpieczającą obwody elektroniczne urządzenia DLP przed dotknięciem;
- 4) Dokonano szeregu pomiarów na obiektach testowych w celu zapoznania się z możliwościami urządzenia DLP NIR Scan oraz opracowania koncepcji cyfrowego przetwarzania widm za pomocą odpowiednich metod analizy. Zastosowano urządzenie DLP NIR Scan do pomiaru widm obiektów wykazujących zmienne widma w czasie;
- 5) Przeprowadzono badania kilku rodzajów nowoczesnych materiałów perowskitowych za pomocą spektrometru DLP NIR Scan (okres obserwacji zmian – 30 dni);
- 6) Przedstawiono i opisano uzyskane wyniki pomiarowe;
- 7) Utworzono zbiór serii pomiarowych materiałów PM;
- 8) Opracowano model SSN w celu analizy widm PM (określenie najmniejszej liczby neuronów w warstwie ukrytej, dobór metody oraz wpływ IDP na rezultaty uczenia się sieci oraz czas analizy);
- 9) Przygotowano i przeprowadzono symulację SSN w programie Matlab na wybranych seriach widm materiałów PM, zastosowano różne warianty IDP w celu optymalizacji procesu uczenia, opisano spostrzeżenia;
- 10) Opracowano program do rozpoznawania widm za pomocą SSN wykorzystując środowisko Matlab.
- 11) Zastosowano, a następnie sprawdzono działanie SSN mające na celu rozpoznawanie losowej próbki z danej serii pomiarowej i uzyskano pozytywne rezultaty;
- 12) Wskazano obszar dalszego rozwoju pracy (w rozdziale 6.5. oraz w dalszej części podsumowania);

## **TEZA:**

„Wykorzystanie urządzenia klasy NIR Scan w połączeniu z metodami analizy jako skuteczne narzędzie badania materiałów wykazujących zmienne właściwości optyczne w dziedzinie czasu”.

Konfrontując tezę z rezultatami pracy – wykorzystano urządzenie klasy NIR Scan do badania materiałów wykazujących zmiany widmowe w dziedzinie czasu. Utworzono program umożliwiający wczytywanie uzyskanych danych do programu Matlab. Przeprowadzono proces symulacji SSN, którego rezultatem był błąd MSE dla określonych konfiguracji sieci – wskaźnik skuteczności pracy sieci. Zastosowano metody IDP z zamysłem zmniejszania wartości błędu, z różnym skutkiem. Wykorzystano SSN do rozpoznawania próbek z danych serii pomiarowych, opracowano program określający podobieństwo względem wczytanej próbki i uzyskano zadowalające wyniki.

Te rezultaty stanowią dobrą podstawę do rozbudowania skutecznego narzędzia badawczego np. poprzez rozpoznawanie etapu zmiany (czas pomiaru – degradacja ogniwa PCS). Jako autor pracy uważam, że postawiona teza została udowodniona i zrealizowana. Dodatkowo określono wpływ technik IDP na rezultaty pracy SSN.

Proces pracy pozwolił na wyłonienie odpowiedniej procedury postępowania z widmami NIR uzyskanymi za pomocą urządzenia DLP NIR Scan. Analiza uzyskanych widm za pomocą SSN w różnych wariantach IDP umożliwia zaobserwowanie, że każda metoda przygotowania danych musi być adekwatna do danej serii pomiarowej. Zastosowano proste metody IDP, które niejednakowo były skuteczne do redukcji średniej wartości MSE. W pracy często odwoływano się do błędu średniokwadratowego – ponieważ jest to wyznacznik działania sieci, który pozwala ocenić proces uczenia. Na podstawie uzyskanych wyników możliwe jest stwierdzenie, iż SSN z powodzeniem są w stanie przeprowadzić proces uczenia i testowania widm NIR materiałów PSC uzyskanych za pomocą spektrometru DLP NIR Scan (wskazano trzy metody, które należy odrzucić oraz kilka najlepiej radzących sobie). Skuteczny model sieci można budować w oparciu o 60 – 80 neuronów w warstwie ukrytej. Pewne błędy do serii pomiarowej zostały wprowadzone przez sposób realizacji pomiarów polegający na zmianie punktu pomiarowego na badanych próbkach. Jak wykazano w pracy, mimo jednorodności materiału zmiana punktu pomiarowego nie gwarantuje powtarzalności pomiaru co powoduje zwiększenie wariancji, tym samym wprowadzenia większego rozrzutu pomiarów, co nie sprzyja minimalizacji czasu obliczeń oraz powoduje wzrost błędu analizy sieci. Mimo większego rozrzutu pomiarowego udało się przeprowadzić skuteczny proces rozpoznawania indeksu próbki oraz określanie dnia pomiaru.

Jeżeli chodzi o obserwowane zmiany w różnego rodzaju materiałach testowych, ich przyczyny są różne, podobnie jak charakter i dynamika. Jeżeli chodzi o materiały pochodzenia roślinnego, mamy tu do czynienia ze śladem wodnym widocznym w paśmie NIR – 1400 nm. Zmiany widmowe również zachodzą w procesie dojrzewania owoców i warzyw. Tu dynamika zmian jest stosunkowo powolna – godziny, dni. W przypadku materiałów z grupy „smoliste” (wosk i parafina), proces zmiany widm jest spowodowany zmianą stanu skupienia – (proces fizyczny), dynamika jest duża, ponieważ widmo zmienia się diametralnie w ciągu ok. 30 sekund. W przypadku materiałów PSC, zaobserwowany proces zmian widmowych zachodził w sposób powolny, na przestrzeni dni. Jednak, nie udało się wskazać jednoznacznie przyczyny zmian (materiały badawcze były przechowywane w warunkach pokojowych bez szczególnej ekspozycji na czynniki zewnętrzne). Natomiast określono pewne zależności między badanymi próbkami i prawdopodobną przyczynę zmian widm. Zaobserwowano pewien szablon zmian zachodzących w badanych próbkach od strony „F” (strona foli). Prawdopodobnie zmiany są spowodowane procesami zachodzącymi w próbce na pograniczu struktury ogniwa a materiału użytego do enkapsulacji tj. tworzywa polimerowego. Również praca nie jest w stanie odpowiedzieć (nie było to tematem) jak obserwowane zmiany widmowe przekładają się na sprawność, możemy jedynie domniemywać że są skorelowane. Wymagane byłyby dalsze badania w tym kierunku. Finalnie została opracowana metoda badawcza pozwalająca na skuteczną analizę widm NIR materiałów PSC – określanie podobieństwa wskazanego widma do pozostałych widm oraz wariant programu pozwalający na rozpoznawanie losowego widma z serii (określenie indeksu próbki oraz dnia pomiarowego).

W dalszej części potencjalnego rozwoju pracy planowane jest w dalszym ciągu wykorzystanie SSN oraz odpowiednich metod IDP do ulepszenia procesu rozpoznawania stadium zmian oraz ich dynamiki. Możliwość powiązania zmian widmowych z informacją o sprawności ogniw PSC mogłoby być potężnym narzędziem przydatnym w procesach badawczych czynników degradujących ogniwa. Rozpoznawanie stadium procesu starzenia się PSC może być kluczowe w procesie określania ich sprawności oraz eliminacji czynników powodujących ich degradacji. Pracę należy traktować jako wstęp do dalszej analizy materiałów PSC za pomocą SSN.



## 8. LITERATURA

1. Piekut J.; *Zastosowanie spektroskopii w bliskiej podczerwieni (NIR) do analizy wybranych parametrów jakościowych naturalnych miodów pszczelich*. Zakład Chemii, Białystok Politechnika Białostocka 2011.
2. Dulkiwicz D.; Kóźniewski B.; Szymańska A.; *Zastosowanie spektroskopii bliskiej podczerwieni do analizy wartości odżywczej produktów garmazeryjnych i makaronów dostępnych na polskim rynku*. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2020, 27, 2 (123), 96 – 106, DOI: 10.15193/zntj/2020/123/337
3. Wang, W.; Paliwal, J. *Near-infrared spectroscopy and imaging in food quality and safety*. *Sens. Instrum. Food Qual. Saf.* 2007, 1, 193–198
4. Półtorak A.; Wyrwisz J.; Ulanicka U.; Żontała K.; Stelmasiak A.; Łopacka J.; Moczowska M.; Zalewska M.; Wierzbicka A.; *Analiza możliwości wykorzystania spektrometrii w bliskiej podczerwieni (NIR) jako metody wyznaczania składu podstawowego mięsa wołowego*. *Samodzielny Zakład Techniki w Żywieniu Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie* 2013, s. 319-329.
5. Burns D.; A.; Ciurczak E. W.; *Handbook of Near-Infrared Analysis*. 3 Ed, CRC Press 2008.
6. Cygański A.; *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*. Wydanie IV rozszerzone, Warszawa 2009.
7. Kęcki Z.; *Podstawy spektroskopii molekularnej*. Wydanie III, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1992.
8. Kurzak K.; *Spektroskopowe metody analityczne*. Wykład, IV Chemia Uniwersytet Polski.
9. <https://fows.pwr.edu.pl/fale-i-anteny-cz-1/>
10. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-nir-spectrometers/what-is-ft-nir-spectroscopy.html>
11. Williams P.; Karl H. Norris, *the Father of Near-Infrared Spectroscopy*. *NIR news* 2019, Vol. 30(7–8) 25–27.
12. Wrosz, P.; *Application of near infrared and classical infrared spectroscopy in qualitative and quantitative analysis of raw materials in the pharmaceutical and cosmetic industries*. PhD thesis, Gdansk University of Technology, Faculty of Chemistry, Gdańsk 2012.
13. [https://chem.pg.edu.pl/documents/175361/28234368/cwicz\\_05.pdf](https://chem.pg.edu.pl/documents/175361/28234368/cwicz_05.pdf)
14. Adamczyk H.; *Przegląd optycznych metod spektroskopowych*. Wykład – Politechnika Łódzka.  
<http://www.mitr.p.lodz.pl/raman/wiki-1A.pdf>
15. Król M.; *Spektroskopia w podczerwieni*. *Metody badań strukturalnych ciała stałego*. Wykład 3/15/2019.
16. Pasquini C.; *Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications*. *Journal of the Brazilian Chemical Society* · March 2003
17. Osborne B. G.; *Near-infrared Spectroscopy in Food Analysis*. BRI Australia Ltd, North Ryde, Australia 2006, DOI: 10.1002/9780470027318.a1018.
18. Zieliński W.; *A Rajcy (praca zbiorowa)-Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, WNT (1995).
19. Park Y.; Noda I.; Jung Y. M.; *Two-dimensional correlation spectroscopy in polymer study*. *Front. Chem.* 3:14. 2015, doi: 10.3389/fchem.2015.00014
20. Starzyńska W.; *Statystyka praktyczna*. Wydawnictwo PWN, Warszawa 2006.
21. Tadeusiewicz R.; Szaleniec M.; *Leksykon sieci neuronowych*. Wydanie I, Wrocław 2015.

22. Daszykowski M.; Walczak B.; *Analiza czynników głównych i inne metody eksploracji danych. Zakład Chemometrii, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice.*
23. Kornacki J.; Ćwik J.; *Statystyczne systemy uczące się. Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT Andrzej Lang Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2015.*
24. Horzyk A.; *Transformacja i jakość danych. Wykład, Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Inżynierii Biomedycznej Katedra Automatyki i Inżynierii Biomedycznej.*
25. Wang W.; Paliwa J.; *Near-infrared spectroscopy and imaging in food quality and safety. Springer Science+Business Media 2007.*
26. Ciurczak E. W.; Igne B.; *Pharmaceutical and Medical Applications of Near-Infrared Spectroscopy. Second edition, ISBN 9780367377977, 2019.*
27. Ozaki Y.; Huck C.; Tsuchikawa S.; *Near-Infrared Spectroscopy: Theory, Spectral Analysis, Instrumentation, and Applications. Springer Nature 2020.*
28. McClure W. F.; Hamid A.; Giesbrecht F. G.; Weeks W. W.; *Fourier Analysis Enhances NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy. Applied Spectroscopy 38: 322–328, 1984.*
29. Górniak J.; *Analiza czynnikowa analiza głównych składowych. UJ ASK, 1998, nr 7, strony 83-102.*
30. *StatSoft Electronic Statistic Tekstbox - [www.statsoft.pl](http://www.statsoft.pl)  
[https://www.statsoft.pl/textbook/stathome\\_stat.html?https%3A%2F%2Fwww.statsoft.pl%2Ftextbook%2Freferenc.html](https://www.statsoft.pl/textbook/stathome_stat.html?https%3A%2F%2Fwww.statsoft.pl%2Ftextbook%2Freferenc.html)*
31. Górecki T.; *Analiza danych. Wykład – Redukcja wymiaru, Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu.  
[http://drizzt.home.amu.edu.pl/images/DADA\\_AIPD/W1.pdf](http://drizzt.home.amu.edu.pl/images/DADA_AIPD/W1.pdf)*
32. Rani M.; Marchesi C.; Federici S.; Rovelli G.; Alessandri I.; Vassalini I.; Ducoli S.; Borgese L.; Zacco A.; Bilo F.; Bontempi E.; Depero L. E.; *Miniaturized Near-Infrared (MicroNIR) Spectrometer in Plastic Waste Sorting. Materials, 27 sierpnia 2019.*
33. Gelaid P.; Kowalski R. B.; *Partial least-squares regression: a tutorial. Analytica Chimica Acta Volume 185, 1986, Pages 1-17*
34. *Statystyczne systemy uczące się. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2005,*
35. Wood N. S.; *Fisher's linear discriminant analysis. The Encyclopedia of Statistical Sciences.*
36. Khuwijitjaru, P.; Boonyapisompan, K.; Huck, C.; *W Near-infrared spectroscopy with linear discriminant analysis for green 'Robusta' coffee bean sorting. International Food Research Journal 27(2): 287 - 294 (April 2020)*
37. Noda I.; *Frontiers of Two-Dimensional Correlation Spectroscopy. Part 2. Perturbation Methods, Fields of Applications, and Types of Analytical Probes. J. Mol. Struct. 2014. 1069: 23–49.*
38. Park Y.; Noda I.; Jung Y.M.; *Novel Developments and Applications of Two-Dimensional Correlation Spectroscopy. J. Mol. Struct. 2016. 1124: 11–28.*
39. Lasch P.; Noda I.; *Two-Dimensional Correlation Spectroscopy (2D-COS) for Analysis of Spatially Resolved Vibrational Spectra. Applied Spectroscopy 2019, Vol. 73(4) 359–379.*
40. Korbicz J.; Obuchowicz A.; Uciński D.; *Sztuczne sieci neuronowe. Podstawy i zastosowania. Akademicja Oficyna Wydawnicza PJJ, Warszawa 1994*

41. Osowski S.; *Sieci neuronowe do przetwarzania informacji*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2020.
42. Meyer M., Weigelt T., *Interpretation of infrared spectra by artificial neural networks*, *Analytica Chimica Acta*, Volume 265, s.183–190, 1992.
43. Markiewicz T., *Sieci neuronowe SVM w zastosowaniu do klasyfikacji obrazów komórek szpiku kostnego*. Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 2005.
44. Macek-Kamińska K., Sudoł M., Stemplewski S., *Mixtures identification of chemical compounds on the basis of their ir spectra by artificial intelligence*. *Ecological Chemistry and Engineering. A*, Opole 2012.
45. Wróbel M.; *Zastosowanie neuronowych systemów rozmytych w chemii*. Rozprawa doktorska, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Katowice, 2011.
46. <https://sauletech.com/>
47. Kojima A.; Teshima K.; Shirai Y.; *Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells*. In: *Journal of the American Chemical Society*. Band 131, 2009, S. 6050–6051
48. Liang Zhu, Ran Ran, Moses Tadé, Wei Wang, Zongping Shao *Perovskite materials in energy storage and conversion*. 02 May 2016 s. 338-369
49. Jiechun Liangl, Tingting Wu, Ziwei Wang, Yunduo Yu, Linfeng Hu, Huamei Li, Xiaohong Zhang, Xi Zhu1, Yu Zhao, *Accelerating perovskite materials discovery and correlated energy applications through artificial intelligence* *Energy Materials* DOI: 10.20517/energymater.2022.14.
50. Sang-Won Lee, Soohyun Bae, Donghwan Kim, Hae-Seok Lee; *Historical Analysis of High-Efficiency, Large-Area Solar Cells: Toward Upscaling of Perovskite Solar Cells* *Advanced Materials* 09 October 2020.
51. Al-Ashouri, A.; Köhnen, E.; Bor, L.; Magomedov, A.; Hempel, H.; Caprioglio, P.; Márquez, J.; Morales Vilches, A.B.; Kasparavicius, E.; Smith, J.A.; et.al. *Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction*. *Science* 2020, 370, 1300–1309.
52. Łuszczek M.; Łuszczek G.; Świsulski D.; *May Simulation investigation of perovskite-based solar cells*. 2021 *Przegląd Elektrotechniczny* 97(5):99-102 DOI: 10.15199/48.2021.05.17.
53. Muge Acik Seth B.; *Darling Graphene in perovskite solar cells: Device design, characterization and implementation* *Journal of Materials Chemistry A* DOI: 10.1039/c5ta09911k 8th March 2016.
54. Lee S-W.; Bae S.; Kim D.; Lee H-S.; *Historical Analysis of High-Efficiency, Large-Area Solar Cells: Toward Upscaling of Perovskite Solar Cells*. *Advanced Materials* 2020, DOI: 10.1002/adma.202002202
55. Jena K.; Kulkarni A.; Tsutomu; *Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects*, Ajay Miyasak *Chemical Reviews* 2019
56. Huang, F.; Li, M.; Siffalovic, P.; Cao, G.; Tian, J. *From Scalable Solution Fabrication of Perovskite Films towards Commercialization of Solar Cells*. *Energy Environ. Sci.* 2019, 12, 518–549.
57. Wang, R.; Mujahid, M.; Duan, Y.; Wang, Z. K.; Xue, J.; Yang, Y. *A Review of Perovskites Solar Cell Stability*. *Adv. Funct. Mater.* 2019, 29, 1808843.
58. Vivek Babu, Rosinda Feuntes Pineda, Taimoor Ahmad and +9 innych *Improved Stability of Inverted and Flexible Perovskite Solar Cells with Carbon Electrode* DOI: 10.1021/acsaem.0c00702 czerwiec 2020 *ACS Applied Energy Materials*
59. Wang Q.; Phung N.; Di Girolamo D.; Vivo P.; Abate A.; *Enhancement in lifespan of halide perovskite solar cells*. *Energy Environ Sci* 2019;12:865-86. DOI

60. Yihua Chen; Huanping Zhou; *Defects chemistry in high-efficiency and stable perovskite solar cells - Journal of Applied Physics* 128, 060903 (2020).
61. Oku T.; *Crystal Structures of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells. In Solar Cells - New Approaches and Reviews; 2015.*
62. Huang, Y.; Yin, W.-J.; He, Y. *Intrinsic Point Defects in Inorganic Cesium Lead Iodide Perovskite CsPbI<sub>3</sub>. J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 1345-1350
63. Sutton, R.J.; Filip, M.R.; Haghighirad, A.A.; Sakai, N.; Wenger, B.; Giustino, F.; Snaith, H.J.; *Cubic or Orthorhombic? Revealing the Crystal Structure of Metastable Black-Phase CsPbI<sub>3</sub> by Theory and Experiment. ACS Energy Lett.* 2018, 3, 1787-1794.
64. Habisreutinger, S.N.; Leijtens, T.; Eperon, G.E.; Stranks, S.D.; Nicholas, R.J.; Snaith, H.J. *Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells. Nano Lett.* 2014, 14, 5561-5568
65. Huang, S.; Li, Z.; Wang, B.; Zhu, N.; Zhang, C.; Kong, L.; Zhang, Q.; Shan, A.; Li, L. *Morphology evolution and degradation of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals under blue light-emitting diode illumination. ACS applied materials & interfaces* 2017, 9, 7249-7258.
66. Aristidou, N.; Eames, C.; Sanchez-Molina, I.; Bu, X.; Kosco, J.; Islam, M.S.; Haque, S.A. *Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells. Nat. Commun.* 2017, 8, 15218.
67. Yang, R.X.; Tan, L.Z. *Understanding size dependence of phase stability and band gap in CsPbI<sub>3</sub> perovskite nanocrystals. J. Chem. Phys.* 2020, 152, 034702
68. De Roo, J.; Ibáñez, M.; Geiregat, P.; Nedelcu, G.; Walravens, W.; Maes, J.; Martins, J.C.; Van Driessche, I.; Kovalenko, M.V.; Hens, Z. *Highly dynamic ligand binding and light absorption coefficient of cesium lead bromide perovskite nanocrystals. ACS nano* 2016, 10, 2071-2081.
69. Balazs, A.C.; Emrick, T.; Russell, T.P. *Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet. Science* 2006, 314, 1107-1110.
70. Dirin, D.N.; Protesescu, L.; Trummer, D.; Kochetygov, I.V.; Yakunin, S.; Krumeich, F.; Stadie, N.P.; Kovalenko, M.V. *Harnessing defect-tolerance at the nanoscale: highly luminescent lead halide perovskite nanocrystals in mesoporous silica matrixes. Nano Lett.* 2016, 16, 5866-5874.
71. Pan, G.; Bai, X.; Yang, D.; Chen, X.; Jing, P.; Qu, S.; Zhang, L.; Zhou, D.; Zhu, J.; Xu, W. *Doping lanthanide into perovskite nanocrystals: highly improved and expanded optical properties. Nano Lett.* 2017, 17, 8005-8011
72. Jiechun L.; Tingting W.; Ziwei W.; Yunduo Y.; Linfeng Hu.; Huamei L.; Xiaohong Z.; Xi Z.; Yu Z.; *Accelerating perovskite materials discovery and correlated energy applications through artificial intelligence. Energy Mater* 2022;2:200016. DOI: 10.20517.
73. Roger H. Mitchell.; *Perovskites modern and ancient. Almaz Press, 2002, ISBN 0-9689411-0-9.*
74. Zhang L, Chen Y. *Electrolyte solvation structure as a stabilization mechanism for electrodes. Energy Mater* 2021;1:100004. DOI
75. Tao Q, Xu P, Li M, Lu W. *Machine learning for perovskite materials design and discovery. npj Comput Mater* 2021;7. DOI: 10.1038/s41524-021-00495-8.
76. Texas Instruments. *DLP NIRScan Nano EVM User's Guide; Texas instruments: Dallas, TX, USA, 2017; Volume 10–15*
77. Gasiorowski M.; Patryn A.; Szymak P.; *Zastosowanie sztucznych sieci neuronowych w analizie zmiennych w czasie widm reflektancji optycznej w spektroskopii DLP. Materiały konferencyjne KKE 2021, 193-196.*

78. Gąsiorowski M.; Patryn, A.; Bychto, L.; *Possibilities and Area of Application of the Small Size DLP NIRSCAN NANO Spectrometer for Instant Spectral Measurements; Research Notes of Faculty of Electronics and Computer Science; Koszalin University of Technology; Koszalin, Poland, 2020; pp. 57–70. (In Polish)*
79. Gąsiorowski M.; Szymak P.; Patryn A.; Naus K.; *Monitoring Time-Non-Stable Surfaces Using Mobile NIR DLP Spectroscopy. Electronics 2022, 11(13), 1945.*
80. Szopa M., Zygmunt M., Mierczyk J., *Metoda korekcji charakterystyk odbiciowych wybranych materiałów naturalnych i sztucznych w skanerze laserowym średniego zasięgu. Biuletyn WAT Vol. 58, nr 1 (653), (2009), s. 99-122.*
81. A. Y. Khaled; S. Abd Aziz; S. K. Bejo; N. M. Nawi; I. A. Seman; D. I. Onwude; *Early detection of diseases in plant tissue using spectroscopy – applications and limitations. Applied Spectroscopy Reviews 2017, DOI: 10.1080/05704928.2017.1352510*
82. Gąsiorowski, M.; Szymak, P.; Bychto, L.; Patryn, A. *Application of Artificial Neural Networks in Analysis of Time-Variable Optical Reflectance Spectra in Digital Light Projection Spectroscopy. Coatings 2022, 12, 37.*
83. *Photovoltaic Report. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems Freiburg. 24 February 2022. Available online: <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf> (accessed on 26 July 2022).*
84. Gąsiorowski, M.; Dasgupta, S.; Bychto, L.; Ahmad, T.; Szymak, P.; Wojciechowski, K.; Patryn, A.; *Analysis of Perovskite Solar Cell Degradation over Time Using NIR Spectroscopy—A Novel Approach. Energies 2022, 15, 5397. <https://doi.org/10.3390/en15155397>*
85. Stemplewski S.; *Zastosowanie Sztucznych Sieci Neuronowych do diagnostyki związków chemicznych. Rozprawa doktorska, Politechnika Opolska Wydział Elektrotechniki, Automatyki i Informatyki, Opole 2014.*
86. Drapała J.; Świątek J.; *Dynamiczne sieci neuronowe jako globalnie optymalny model systemu złożonego - zbieżność algorytmu uczenia. Sterowanie i automatyzacja: aktualne problemy i ich rozwiązania. Pod red. Krzysztofa Malinowskiego, Leszka Rutkowskiego, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Szczyrk, Maj 2008. 155–164.*
87. Demund H.; Beale M.; *Neural Network Toolbox for use with Matlab – User’s guide Version 4, MathWorks Inc, (2001).*
88. Tadeusiewicz R.; *Elementarne wprowadzenie do techniki sieci neuronowych z przykładowymi programami. Warszawa: Akademicka Oficyna Wydawnicza PLJ; 1998.*
89. MathWorks Inc. (2021). *MATLAB (Version 2021b) [Software]. Available from <https://www.mathworks.com/products/matlab.html>.*