



ZESZYTY NAUKOWE WYDZIAŁU

ELEKTRONIKI I INFORMATYKI

POLITECHNIKI KOSZALIŃSKIEJ NR 6



POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA

**Zeszyty Naukowe
Wydziału Elektroniki i Informatyki**

Nr 6

KOSZALIN 2014

Zeszyty Naukowe Wydziału Elektroniki i Informatyki Nr 6

ISSN 1897-7421
ISBN 978-83-7365-361-0

Przewodniczący Uczelnianej Rady Wydawniczej
Mirosław Maliński

Przewodniczący Komitetu Redakcyjnego
Aleksy Patryn

Komitet Redakcyjny
Mirosław Maliński
Volodymyr Khadzhynov
Piotr Ratuszniak
Mirosław Ślosarski

Projekt okładki
Tadeusz Walczak

Skład, łamanie
Maciej Bączek

© Copyright by Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej
Koszalin 2014

Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej
75-620 Koszalin, ul. Raławicka 15-17

Koszalin 2014, wyd. I, ark. wyd. 5, format B-5, nakład 100 egz.
Druk: EXPOL, Włocławek

Spis treści

<i>Bohdan Andriyevskyy, Aleksy Patryn, Vasyl' Kurlyak, Mykola Romanyuk, Vasyl' Stadnyk</i>	5
Struktura elektronowa pasmowa i właściwości ferroelektryczne kryształów grupy TGS	
<i>Wiesław Madej</i>	15
Analogowo-cyfrowy rejestrator szybkich obiektów	
<i>Lukasz Bartłomiej Chrobak, Wiesław Ryszard Madej, Mirosław Andrzej Maliński</i>	25
Realizacja stanowiska badawczego do mapowania wydajności prądowej ogniw fotowoltaicznych metodą LBIC	
<i>Dariusz Jacek Jakóbczak</i>	35
The Method of Probabilistic Nodes Combination in Handwriting Recognition	
<i>Igor Troyanchuk, Maxim Bushinsky, Nina Tereshko, Vera Fedotova</i>	51
Antiferromagnet-ferromagnet transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ induced by pressure and magnetic field	
<i>L. Bliznyuk, T. Petrochenko, V. Fedotova, V. Rubanik, V. Shilin, V. Rubanik jr</i>	61
Influence of ultrasonic mechanoactivation on phase formation in dielectric ceramic material based on $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	
<i>Mikhail Tivanov, Aleksy Patryn</i>	69
Determination of space charge region width and diffusion length in $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ absorber from solar cell spectral characteristics	
<i>Dariusz Bernatowicz, Anna Bernatowicz</i>	77
Application of correlation in the vertical fragmentation based on statistic of queries	
<i>Robert Świta, Zbigniew Suszyński</i>	89
Inicjalizacja segmentacji k-means uwzględniająca rozkład gęstości pikseli	

Bohdan Andriyevskyy
Aleksy Patryn
Katedra Podstaw Elektroniki
Wydział Elektroniki i Informatyki
Politechnika Koszalińska, Polska

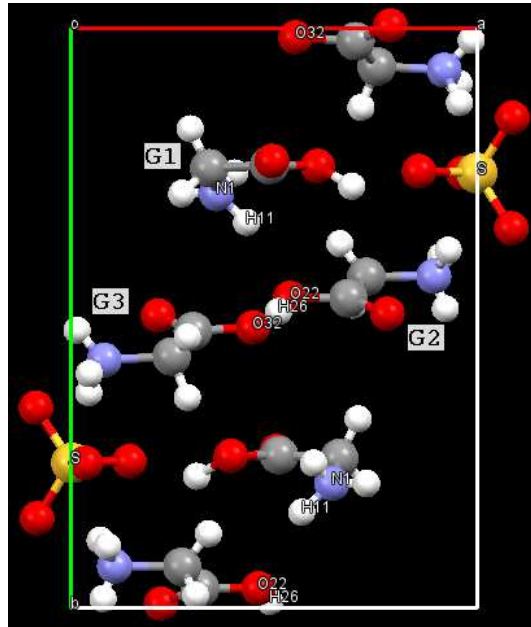
Vasyl' Yu. Kurlyak
Mykola O. Romanyuk
Katedra Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Lwowski Uniwersytet Narodowy
im. Iwana Franki, Ukraina
Vasyl' Yo. Stadnyk
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Wydział Fizyki
Lwowski Uniwersytet Narodowy
im. Iwana Franki, Ukraina

Struktura elektronowa pasmowa i właściwości ferroelektryczne kryształów grupy TGS

Słowa kluczowe: kryształy ferroelektryczne, struktura elektronowa pasmowa, temperatura Curie

1. Wstęp

Ferroelektryczne kryształy siarczanu trójglicyny (*TriGlycine Sulfate*, TGS), $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, selenianu trójglicyny (*TriGlycine Selenate*, TGSe), $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SeO}_4$, oraz fluoroberylanu trójglicyny (*TriGlycine FluoroBeryllate*, TGFB), $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{BeF}_4$ należą do jednej grupy (TGS) i cechują się podobnymi właściwościami. TGS jest już od 50 lat intensywnie badanym kryształem, co jest po części związane z jego właściwościami piroelektrycznymi, znajdującymi zastosowanie w piroelektrycznych detektorach promieniowania podczerwonego. W temperaturze pokojowej, TGS jest w stanie elektrycznie polarnym o strukturze krystalicznej, należącej do jednoskośnej grupy symetrii $P2_1$. Kryształ, przy podwyższeniu temperatury powyżej temperatury Curie $T_C = 322$ K przechodzi do stanu elektrycznie niepolarnego o symetrii jednoskośnej $P2_1/m$ [1, 2]. Komórka elementarna TGS zawiera dwie jednostki formułowe ($Z = 2$). Cechą charakterystyczną kryształu TGS są silne wiązania jonowo-kowalencyjne w grupach glicyny i siarczanu oraz słabe (typu van-der-Waalsa i wodorowych) pomiędzy tymi grupami. Wektor polaryzacji spontanicznej P_s kryształu jest skierowany wzdłuż osi symetrii drugiego rzędu (oś y kryształu TGS). Główny wniosek w polaryzację spontaniczną TGS pochodzi od orientacji podgrupy NH_3^+ grupy glicyny-1 (Rys. 1).



Rys. 1. Rzut struktury krystalicznej TGS na płaszczyznę prostą do krystalograficznej osi c . Grupy glicyny oznaczone przez G1, G2, i G3

Ferroelektryczne właściwości kryształów grupy TGS były przedmiotem intensywnych badań z zastosowaniem fal elektromagnetycznych głównie w zakresie częstotliwości od 10 Hz do 100 MHz, w którym obserwują się wyraźne maksima zależności częstotliwościowych przenikalności dielektrycznej $\epsilon(\omega)$ w zakresie temperatur $T = T_C \pm 30$ K. Ten zakres częstotliwości odpowiada częstotliwościom drgań własnych elementów struktury domenowej ferroelektrycznych kryształów grupy TGS. Z kolei przenikalność dielektryczna tych kryształów w zakresie częstotliwości optycznych (od 10^{13} Hz do 10^{15} Hz) oraz relacje pomiędzy właściwościami ferroelektrycznymi a strukturą elektronową kryształów grupy TGS nie są przedstawione w literaturze naukowej w stopniu wystarczającym. Z tego względu, jednym z ciekawych zadań jest wyjaśnienie relacji pomiędzy temperaturą Curie T_C ferroelektrycznego przejścia fazowego a osobliwościami struktury elektronowej pasmowej kryształów grupy TGS.

Niektóre porównawcze charakterystyki kryształów TGS, TGSe, i TGFB są przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Porównawcze charakterystyki kryształów TGS, TGSe, i TGFB

Parametr	Kryształ	TGS	TGSe	TGFB
Temperatura Curie, T_C /K [3]		322	295	346
Polaryzacja spontaniczna P_s / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [3]		2.8	3.8	3.7
Współczynniki załamania dla długości fali $\lambda = 300$ nm ($T = 293$ K) [4]	n_x	1.6398	1.6576	1.5770
	n_y	1.5228	1.5413	1.4583
	n_z	1.6057	1.6194	1.5469

Intensywne badania właściwości optycznych kryształów TGS, TGSe, i TGFB (współczynników załamania n i dwójłomności Δn) w zakresie ich przezroczystości 1 eV do 5 eV były rozpoczęte w pracach [4, 5]. Szereg teoretycznych i doświadczalnych badań struktury elektronowej i właściwości optycznych kryształów TGS i TGSe zostały wykonane niedawno [6 - 10].

W niniejszej pracy, są przedstawione porównawcze wyniki obliczeń typu *ab initio* struktur elektronowych kryształów TGS, TGSe i TGFB, wykonanych w ramach teorii funkcjonału gęstości z uwzględnieniem międzyatomowych oddziaływań dyspersyjnych.

2. Metoda badawcza

Obliczenia struktur elektronowych i właściwości pokrewnych kryształów badanych zostały przeprowadzone za pomocą programu komputerowego CASTEP (*C*Ambridge *S*erial *T*otal *E*nergy *P*ackage) [11] z pakietu „Materials Studio 7.0” dostępnego w ramach licencji krajowej. Program CASTEP działa na bazie teorii funkcjonału gęstości (*D*ensity *F*unctional *T*heory, DFT), pseudopotencjałów i fal płaskich. W niniejszych obliczeniach zastosowano funkcjonał Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) do uwzględnienia efektów wymiany i korelacji [12] oraz ultra miękkie pseudopotencjały o energii odcięcia 340 eV [13]. Kryteria zbieżności elektronowej energii całkowitej były wybrane następujące: $2.4 \cdot 10^{-7}$ eV przy optymalizacji układu elektronowego oraz $1.0 \cdot 10^{-5}$ eV przy optymalizacji struktury atomowej. Odpowiednie przyjęte wartości tolerancji były: dla sił międzyjonowych - $3 \cdot 10^{-2}$ eV/Å oraz dla naprężeń - $5 \cdot 10^{-2}$ GPa. Optymalizacja (relaksacja) położeń atomów oraz wymiarów komórki elementarnej kryształów została wykonana dla różnych wartości zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego. Po optymalizacji były liczone energia całkowita E , entalpia H ,

dyspersja pasmowa $E(K)$, gęstość stanów elektronowych (DOS) oraz funkcje dielektryczne $\epsilon(E)$ kryształu dla geometrii zrelaksowanej. Obliczenia struktury pasmowej $E(k)$ zostały wykonane z wykorzystaniem ośmiu K -punktów nieredukowalnej strefy Brillouina (ze względu na stosunkowo duże wymiary komórki elementarnej kryształu TGS, $a = 9.42 \text{ \AA}$, $b = 12.65 \text{ \AA}$, $c = 5.73 \text{ \AA}$, $\beta = 110^\circ 23'$ [2]) oraz rozmycia energii 0.1 eV .

Obliczenia zostały wykonane z uwzględnieniem pól empirycznym międzyatomowych oddziaływań dyspersyjnych [14], które są istotne dla średnich i stosunkowo dużych wymiarów komórki elementarnej i uwzględnienie których jest możliwe w wersji „Materials Studio 7.0” pakietu (BIOVIA). Uwzględnienie oddziaływań dyspersyjnych wydaje się być ważnym dla kryształów grupy TGS także ze względu na ich molekularny typ, w których zachodzą oddziaływania międzyatomowe typu van-der-Waalsa oraz wodorowe pomiędzy jonami z grup glicyny, SO_4 , SeO_4 , i BeF_4 .

3. Wyniki badań

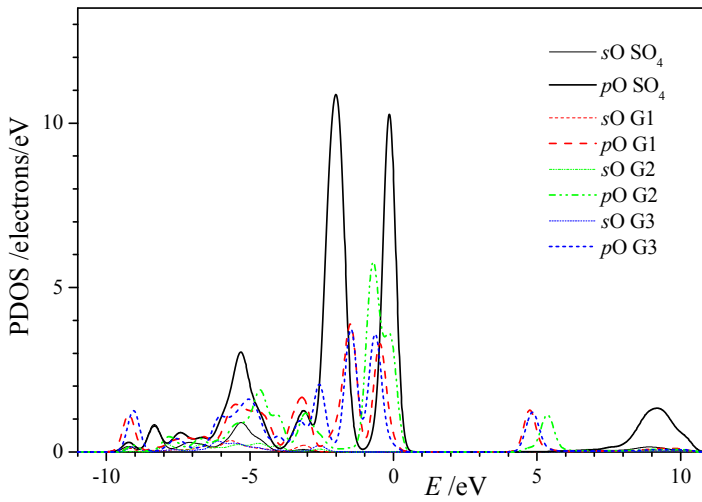
Otrzymane struktury pasmowe dla kryształów TGS, TGSe, i TGFB są bardzo podobne do siebie i są podobne do struktury pasmowej TGS, otrzymanej w naszych wcześniejszych pracach [6, 10]. W TGS i TGFB, przerwa międzypasmowa E_g jest skośna, typu $\Gamma - D$, a w TGSe jest prosta, typu $\Gamma - \Gamma$ (Γ i D są punkty strefy Brillouina). W celu ilustracji wpływu wspomnianych wyżej oddziaływań dyspersyjnych [14] na strukturę pasmową kryształów badanych w pracy obliczono odpowiednie wielkości dla przypadków nieuwzględnienia i uwzględnienia (OD) tych oddziaływań. Ustalono następujące wartości przerwy międzypasmowej E_g kryształów: TGS ($E_g = 4.638 \text{ eV}$; $E_g^{(OD)} = 4.653 \text{ eV}$), TGSe ($E_g = 4.186 \text{ eV}$; $E_g^{(OD)} = 4.175 \text{ eV}$), TGFB ($E_g = 4.639 \text{ eV}$; $E_g^{(OD)} = 4.640 \text{ eV}$). Z tych danych wynika brak wyraźnego wpływu oddziaływań dyspersyjnych na przerwę międzypasmową E_g kryształów grupy TGS. Jednak wpływ oddziaływań dyspersyjnych na wymiary komórki elementarnej kryształów okazał się być wyraźnym (Tabela 2). Im większy jest wymiar liniowy komórki elementarnej (wymiar b) tym większe jest skrócenie tego wymiaru, spowodowane uwzględnieniem oddziaływań dyspersyjnych. Najmniejsze takie skrócenie obserwuje się dla TGSe w porównaniu do kryształów TGS i TGFB. Przyczyną tego są prawdopodobnie pewne osobliwości struktury elektronowej atomów selenu w TGSe w porównaniu do atomów siarki w TGS. Dla trzech kryształów badanych uwzględnienie oddziaływań dyspersyjnych prowadzi do zmniejszenia energii całkowitej E o wielkość $(4.3 - 4.4) \text{ eV}$ (Tabela 2), odpowiadającego dodatkowemu oddziaływaniu przyciągającemu międzyatomowemu. W przypadku nieuwzględnienia oddziaływań dyspersyjnych, niewielka różnica odległości międzyatomowych $d_{\text{Se-O}} = 1.65 \text{ \AA}$ i $d_{\text{S-O}} = 1.50 \text{ \AA}$ nie koreluje ze stosunkowo dużą różnicą wymiaru b komórek elementarnych TGSe ($b_{\text{TGSe}} = 13.86 \text{ \AA}$) i TGS ($b_{\text{TGS}} = 15.85 \text{ \AA}$) (Tabela 2). Właściwe wytłumaczenie tych

obserwowanych relacji można znaleźć przyglądając się osobliwościom struktur elektronowych atomów tlenu, zawierających izolowane pary elektronowe. W przypadku TGSe, izolowane pary elektronowe atomu tlenu przy anionie SeO_4 prawdopodobnie są wciągnięte do wiązań z innymi atomami więcej niż w przypadku par elektronowych tlenu przy anionie SO_4 w TGS.

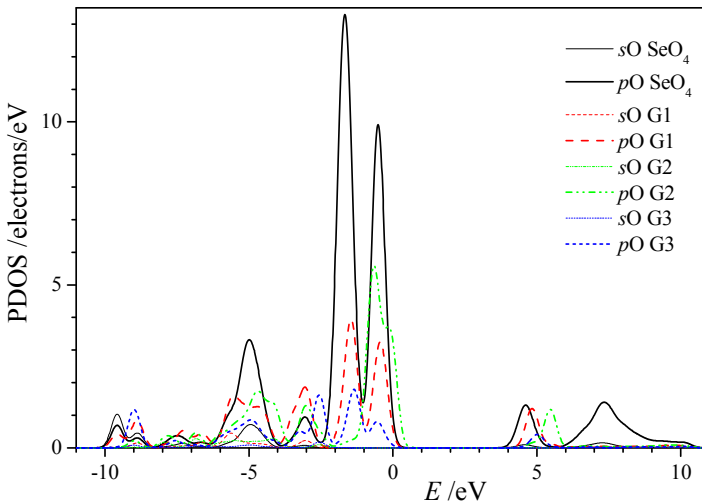
Tabela 2. Energia całkowita E , wymiary liniowe a , b , c oraz objętość V komórki elementarnej TGS, TGSe, i TGFB otrzymane dla przypadków nieuwzględnienia (a) i uwzględnienia (b) oddziaływań dyspersyjnych

	E/eV	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
TGS (a)	-13327.15	9.60	15.85	5.76	800.38
TGS (b)	-13331.47	9.57	12.88	5.67	650.88
TGSe (a)	-13285.15	9.86	13.86	5.98	752.74
TGSe (b)	-13289.55	9.65	13.04	5.79	678.44
TGFB (a)	-14650.15	9.62	15.71	5.80	795.73
TGFB (b)	-14654.53	9.51	12.79	5.68	645.11

Cząstkowe gęstości stanów elektronowych (PDOS) dla izolowanych par elektronowych (p -elektrony) tlenu grup SO_4 i SeO_4 w zakresie energii -3 eV do 0 eV są różne dla TGS i TGSe (Rys. 2, 3). Tutaj jest widoczny większy stopień hybrydyzacji p -stanów tlenu w TGSe niż w TGS. Prawdopodobnie, jest to spowodowane większym ekranowaniem dodatniego potencjału jądra atomu selenu przez wewnętrzne elektrony selenu w miejscu znajdowania się zewnętrznych p -elektronów tlenu. To z kolei sprzyja większej hybrydyzacji p -elektronów tlenu w TGSe niż w TGS. Podobny komentarz można także przytoczyć do opisu większego stopnia hybrydyzacji p -stanów tlenu pasma przewodnictwa w TGSe niż w TGS (Rys. 2, 3). Prawdopodobnie, opisane różnice stanów p -elektronów tlenu w TGSe i TGS są także związane z różnym charakterem i wielkością przerwy międzypasmowej E_g w TGSe (prosta przerwa $E_g^{\text{TGSe}} = 4.186$ eV) i TGS (skośna przerwa $E_g^{\text{TGS}} = 4.638$ eV). Po analizie danych na rysunkach 2 i 3 została także ujawniona korelacja między różnicą energii walencyjnych p -elektronów w grupach glicyny G1 i G3 w zakresie -1 eV do 0 eV a temperaturą Curie T_C ferroelektrycznych przejść fazowych kryształów TGS, TGSe i TGFB. Ta różnica energii $E_{pO}^{\text{G3}} - E_{pO}^{\text{G1}}$ okazała się być wprost proporcjonalna do temperatury Curie T_C kryształów ze współczynnikiem determinacji $R = 0.988$. Otrzymany wynik wskazuje na korelację pomiędzy parametrami elektronowej struktury pasmowej a temperaturą ferroelektrycznego przejścia fazowego kryształów grupy TGS.



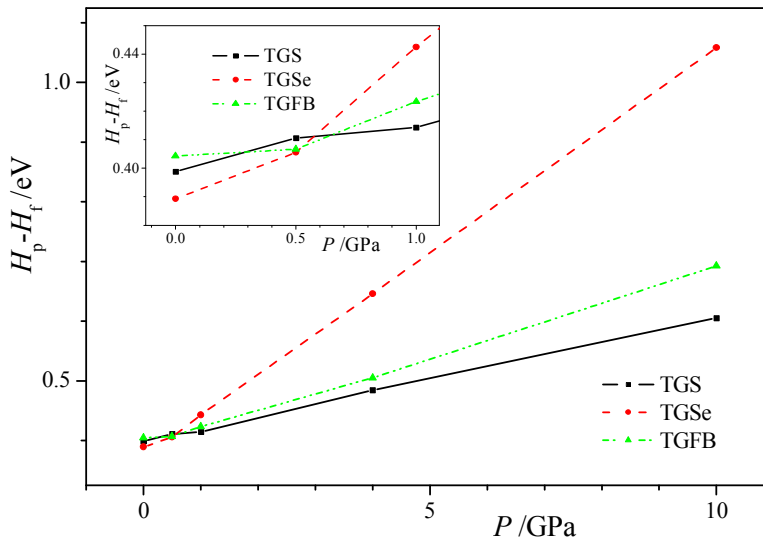
Rys. 2. Częstkowe gęstości stanów elektronowych (PDOS) tlenu w grupach SO_4 , glicyny-1 (G1), glicyny-2 (G2), i glicyny-3 (G3) kryształu TGS



Rys. 3. Częstkowe gęstości stanów elektronowych (PDOS) tlenu w grupach SeO_4 , glicyny-1 (G1), glicyny-2 (G2), i glicyny-3 (G3) kryształu TGSe

W związku z tym, że energia całkowita E odzwierciedla wszystkie główne oddziaływania w kryształach, rozsądnym jest sprawdzenie korelacji różnicy energii całkowitych faz para- i ferroelektrycznej $E_p - E_f$ a odpowiednich temperatur Curie T_C kryształów TGS, TGSe i TGFB. Obliczone wielkości $E_p - E_f$ dla TGS, TGSe

i TGFB okazały się być proporcjonalnymi do odpowiednich temperatur Curie T_C przy zewnętrznym ciśnieniu hydrostatycznym $P = 0$ (Rys. 4, wstawka). Na rysunku 4, entalpia H jest równa energii całkowitej E kryształu przy ciśnieniu hydrostatycznym $P = 0$, zgodnie z definicją tej wielkości, $H = E + PV$. Otrzymaliśmy także wyraźne podobieństwo między barycznymi zależnościami wspomnianej wyżej różnicy entalpii $H_p - H_f = \varphi(P)$ w zakresie do 10 GPa (Rys. 4) a doświadczalnie obserwowanymi zależnościami barycznymi temperatury Curie kryształów badanych $T_C = \psi(P)$ w zakresie do 0.7 GPa [15, 16]. Zadowalająca korelacja obserwuje się także między obliczonymi wielkościami nachylenia dH_p/dP (Rys. 4) a doświadczalnymi wartościami współczynnika barycznej zależności temperatury Curie dT_C/dP : $dT_C^{\text{TGS}}/dP = 26$ K/GPa [15], $dT_C^{\text{TGSe}}/dP = 37$ K/GPa [15, 17], i $dT_C^{\text{TGFB}}/dP = 25$ K/GPa [16]. Podobna proporcjonalność zachodzi pomiędzy różnicami energii całkowitych $E_p - E_f$ kryształów grupy TGS a ciśnieniem hydrostatycznym P , co, z uwzględnieniem rezultatów prac [15 - 17], wskazuje na korelację pomiędzy wielkościami $E_p - E_f$ i T_C . Opisanie wyżej wyniki badań kryształów grupy TGS za pomocą obliczeń w ramach DFT otrzymane po raz pierwszy. Otrzymany tutaj wniosek o korelacji wielkości $E_p - E_f$ i T_C generalnie jest oczekiwany, biorąc pod uwagę mechanizm typu „porządek – błąd” ferroelektrycznego przejścia fazowego kryształów grupy TGS. Według tego mechanizmu, temperatura Curie T_C kryształów grupy TGS zależy od bariery energii między dwoma możliwymi orientacjami grupy glicyny-1 o przeciwnym znaku momentu dipolowego w strukturze kryształów [18].



Rys. 4. Baryczne zależności różnicy entalpii w fazie paraelektrycznej i ferroelektrycznej $H_p - H_f = f(P)$ kryształów TGS, TGSe i TGFB. Na wstawce są zależności $H_p - H_f = f(P)$ w zakresie 0 GPa do 1,1 GPa

4. Podsumowanie

Uwzględnienie międzyatomowych oddziaływań dyspersyjnych w obliczeniach struktury elektronowej pasmowej z pierwszych zasad (*ab initio*) ferroelektrycznych kryształów TGS, TGSe i TGFB, cechujących się stosunkowo dużymi komórkami elementarnymi, wyraźnie ulepsza pokrywanie się wartości obliczonych i doświadczalnych wymiarów geometrycznych komórek. Wpływ oddziaływań dyspersyjnych na wartości przerwy międzypasmowej E_g kryształów jest stosunkowo niewielki.

Ujawniono po raz pierwszy wyraźną korelację między parametrami struktury elektronowej (gęstości stanów elektronowych, energii całkowitej, entalpii) a temperaturą Curie ferroelektrycznych przejść fazowych kryształów TGS, TGSe i TGFB. Otrzymana korelacja wskazuje na ważność układu elektronowego kryształów badanych w kształtowaniu ich właściwości ferroelektrycznych.

Różnice właściwości elektronowych kryształów TGSe i TGS pochodzą głównie z różnicy stanów izolowanych par elektronów atomów tlenu anionów SeO_4 (TGSe) i SO_4 (TGS), spowodowanej większym ekranowaniem pola elektrycznego jądra jonu selenu w porównaniu do takiego ekranowania jądra jonu siarki.

Bibliografia

1. Matthias B.T., Miller C.E., Remeika J.R., *Ferroelectricity of glycine sulfate*, „Phys. Rev.” 104 (1956), 849-850.
2. Hoshino S., Okaya I., Pepinsky R., Hoshino S., Okaya I., Pepinsky R., *Crystal structure of the ferroelectric phase of (glycine)₃H₂SO₄*, „Phys. Rev.” 115 (1959), 323-330.
3. Jona F., Shirane G., *Ferroelectric Crystals*, Pergamon Press, New York, 1962.
4. Romanyuk N.A., Kostetskyy A.M., Viblyy I.F., *Dispersion and temperature dependence of refractive indices of pure triglycine sulfate crystals*, „Ukr. J. Phys.” 21 (1976), 207-209.
5. Kostetskyy A.M., Romanyuk N.A., *Dispersion and temperature dependence of refractive indices of triglycine sulfate and triglycine fluoroberyllate*, „Ukr. J. Phys.” 22 (1977), 963-969.
6. Andriyevsky B., Esser N., Patryn A., Cobet C., Ciepluch-Trojanek W., Romanyuk M., *Band structure and UV optical spectra of TGS crystals in the range of 4-10 eV*, „Physica B: Physics of Condensed Matter” 373 (2006), 328-333.
7. Andriyevsky B., Ciepluch-Trojanek W., Patryn A., Esser N., Cobet C., Romanyuk M., *Band structure and optical spectra of ferroelectric triglycine sulphate*, „Phase Transitions” 80 (2007), 31-37.

8. ANDRIYEVSKY B., Ciepluch-Trojanek W., Cobet C., Patryn A., Esser N., *Optical spectra of triglycine sulphate crystals in the range of 7 – 33 eV and its changes at phase transition*, „Phase Transitions”, 81 (2008), 949–961.
9. ANDRIYEVSKY B., Patryn A., Cobet C., Mytsyk B., Esser N., *Ellipsometric study of electronic excitations in triglycine sulfate and triglycine selenate crystals*, „Phys. Stat. Solidi (b)” 246 (2009), 2337–2340.
10. ANDRIYEVSKY B., Doll K., *Electronic structure and related properties of the ferroelectric crystal triglycine sulfate*, „J. Phys. Chem. Solids” 70 (2009), 84–91.
11. Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J., Hasnip P.J., Probert M.J., Refson K., Payne M.C., *First principles methods using CASTEP*, „Zeitschrift für Kristallographie” 220 (2005), 567–570.
12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., *Generalized gradient approximation made simple*, „Phys. Rev. Lett.” 77 (1996) 3865–3868.
13. Vanderbilt D., *Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism*, „Phys. Rev.” B 41 (1990), 7892–7895.
14. McNellis E.R., Meyer J., Reuter K., *Azobenzene at coinage metal surfaces: Role of dispersive van der Waals interactions*, “Phys. Rev. B” 80 (2009), 205414.
15. Jona F., Shirane G., *Effect of hydrostatic pressure on the ferroelectric properties of tri-glycine sulfate and selenate*, “Phys. Rev.” B 117 (1960), 139.
16. Mylov V.P., Polandov I.N., Strukov B.A., *Changes in the dielectric properties of triglycine fluoroberyllate under the action of hydrostatic pressure*, “Sov. Phys. - Solid State” 10 (1968), 2375–2376.
17. Polandov I.N., Mylov V.P., Strukov B.A., Varikash V.M., *Investigation of the ferroelectric properties of triglycine selenate at high hydrostatic pressures*, “Sov. Phys. - Solid State” 10 (1968), 1092–1096.
18. Choudhury R.R., Chitra R., *Phase transition in triglycine family of hydrogen bonded ferroelectrics: An interpretation based on structural studies*, „Pramana J. Phys.” 63 (2004), 107–115.

Abstract

Comparative studies of the electronic band structures of the ferroelectric crystals triglycine sulfate (TGS) $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, triglycine selenate (TGSe) $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{SeO}_4$ and triglycine fluoroberyllate (TGFB) $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\cdot\text{H}_2\text{BeF}_4$ have been performed. The respective *ab initio* calculations have been carried out in the framework of the density functional theory (DFT) with taking into account the interatomic dispersion interactions. The method applied has permitted to obtain results which agree better with corresponding

experimental studies. The correlation of the calculated total energy and the Curie temperature for TGS, TGSe and TGFB has been detected for the first time.

Key words: ferroelectric crystals, electronic band structure, Curie temperature

Streszczenie

Wykonano porównawcze badania struktur elektronowych pasmowych ferroelektrycznych kryształów siarczanu trójglicyny (*TriGlycine Sulfate*, TGS), $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, selenianu trójglicyny (*TriGlycine Selenate*, TGSe), $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4$, oraz fluoroberylanu trójglicyny (*TriGlycine FluoroBeryllate*, TGFB), $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{BeF}_4$. Odpowiednie obliczenia z pierwszych zasad (*ab initio*) przeprowadzono w ramach teorii funkcjonału gęstości z uwzględnieniem międzyatomowych oddziaływań dyspersyjnych. Zastosowana metoda pozwoliła na otrzymanie wyników, lepiej pokrywających się z badaniami doświadczalnymi. Po raz pierwszy została zaobserwowana korelacja obliczonej energii całkowitej i temperatury Curie kryształów TGS, TGSe i TGFB.

Słowa kluczowe: kryształy ferroelektryczne, struktura elektronowa pasmowa, temperatura Curie

Wiesław Madej

Katedra Systemów Cyfrowego Przetwarzania Sygnałów

Wydział Elektroniki i Informatyki

Politechnika Koszalińska

ul. J.J. Śniadeckich 2

75-453 Koszalin

Analogowo-cyfrowy rejestrator szybkich obiektów

Słowa kluczowe: układ analogowo-cyfrowy, filtracja analogowa, filtracja cyfrowa, układ dopasowujący, algorytm

1. Wprowadzenie

System pomiarowy służący do rejestracji szybkich obiektów został zbudowany z wykorzystaniem mikrokomputera IBM PC wyposażonego w kartę wejść-wyjść analogowych. System ten służy do:

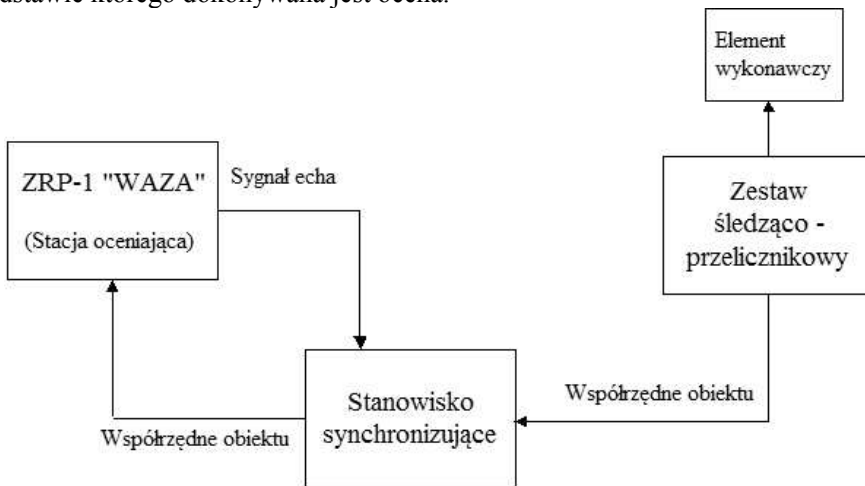
- zdalnego sterowania głowicą układu pomiarowego,
- automatycznej obróbki sygnału zawierającego informację o przelatujących szybkich obiektach,
- analizy statystycznej wyników rejestracji.

System wykorzystuje radiolokacyjną stację śledzącą ZRP-1 „WAZA” pracującą z wirującą wiązką. Umożliwia on:

- imitowanie fikcyjnych, ruchomych i nieruchomych celów powietrznych,
- poszukiwanie i śledzenie kanałem optycznym rzeczywistych obiektów powietrznych,
- poszukiwanie i śledzenie kanałem radiolokacyjnym rzeczywistych obiektów powietrznych,
- odbiór i rejestrowanie echa radiolokacyjnego szybkich obiektów o kalibrze 23 mm i większym,
- analizę parametrów echa i zobrazowania wartości uchyień szybkich obiektów od punktu centralnego,
- analizę statyczną wyników kilku obserwacji,
- przesyłanie parametrów echa od szybkich obiektów do podglądu na odległość do 50 m,
- drukowanie wyników obserwacji,

- dokonanie obserwacji porównawczej uchyleń szybkich obiektów w torze rejestracji telewizyjnej.

Stanowisko pomiarowe składa się z trzech elementów: zestawu śledząco-przelicznikowego, stacji oceniającej oraz stanowiska synchronizującego (rys. 1). Zestaw śledząco-przelicznikowy śledzi cel, wycelowuje armaty w punkt wyprzedzony oraz kieruje poprzez stanowisko synchronizujące stację oceniającą w kierunku na cel lub punkt pozorny. Jeżeli po oddaniu strzału pocisk znajdzie się w pobliżu celu (punktu pozornego) echo radiolokacyjne dotrze do stacji oceniającej i na wejściu karty pomiarowej mikrokomputera pojawi się sygnał użyteczny, na podstawie którego dokonywana jest ocena.



Rys. 1. Schemat stanowiska pomiarowego

W celu sprzęgnięcia karty pomiarowej komputera ze stacją oceniającą wykonano blok komutacji. W skład bloku komutacji wchodzi:

- układ dopasowania echa,
- transformator separująco-dopasowujący,
- układ zasilania potencjometrów obrotowych.

2. Postać i obróbka sygnału pomiarowego

Obróbka sygnału pomiarowego odbywa się w dwóch etapach. Pierwszy etap realizowany jest w bloku komutacji i jest etapem obróbki analogowej sygnału. Drugi etap jest cyfrowym przetwarzaniem sygnału i odbywa się w komputerze po zmierzeniu sygnałów przetworzonych w bloku komutacji przez kartę pomiarową.

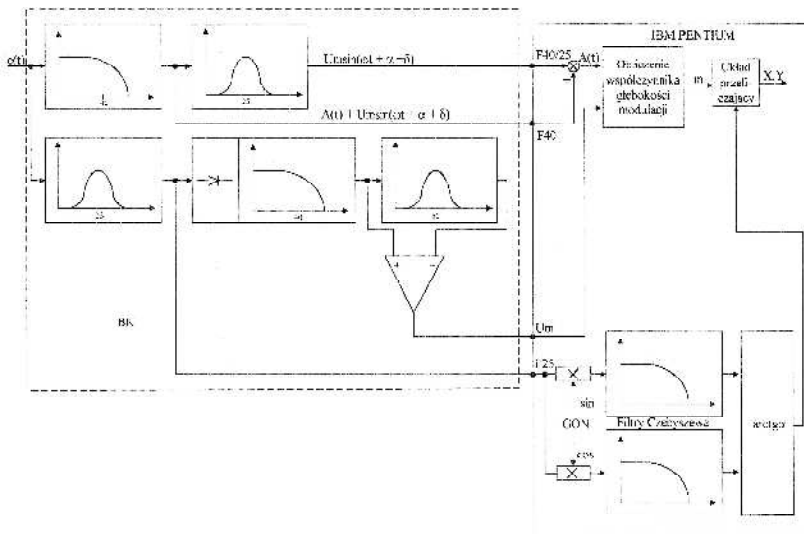
Schemat blokowy algorytmu obróbki echa przez blok komutacji i komputer rejestrujący przedstawiono na rysunku 2.

2.1. Część analogowa układu obróbki sygnału

Część analogowa, znajdująca się w bloku komutacji (BK) składa się z szeregu filtrów analogowych, układu wzmacniającego oraz pełnokresowego prostownika liniowego. Działanie układu można opisać następująco: sygnał użyteczny, który jest sygnałem echa radiolokacyjnego $e(t)$ podawany jest na filtr dolnoprzepustowy o częstotliwości granicznej 40Hz. Ma on za zadanie odfiltrowanie wyższych harmonicznych z sygnału echa $e(t)$, a przede wszystkim odfiltrowanie składowych o częstotliwości powtarzania stacji (ok. 2 kHz). Po tym filtrze sygnał echa zawiera zarówno składową stałą jak i zmienną w niezmienionych proporcjach i jest przekazywany do komputera jako sygnał F40.

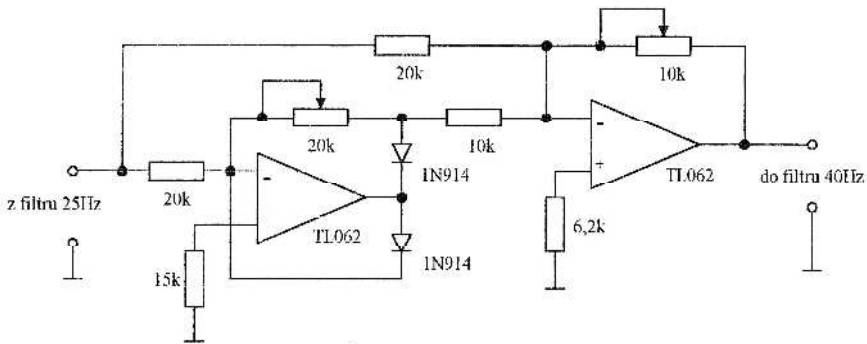
Składową zmienną sygnału echa otrzymuje się po ponownym filtrowaniu sygnału F40 w filtrze pasmowym o częstotliwości środkowej 25 Hz. Składowa zmienna przekazywana jest do komputera jako sygnał F40/25.

Składową zmienną sygnału echa w postaci napięcia stałego proporcjonalnego do tej wartości – U_m oraz składową zmienną F25 uzyskuje się w następujący sposób: sygnał echa $e(t)$ jest wstępnie filtrowany w filtrze pasmowym o częstotliwości środkowej 25 Hz w celu wydzielenia składowej zmiennej. Składowa zmienna po tym filtrze jest wyprowadzona jako sygnał F25 i wykorzystana w komputerze do wyznaczania fazy sygnału echa.



Rys. 2. Algorytm obróbki sygnału echa

Składowa zmienna F25 wykorzystywana jest również do wytworzenia składowej stałej U_m . W tym celu składowa zmienna F25 podawana jest do pełnookresowego prostownika liniowego i filtra dolnoprzepustowego o częstotliwości granicznej 40 Hz (F40). Filtr dolnoprzepustowy zastosowano w celu wyrównania przesunięcia fazowego względem toru wyznaczania składowej stałej, a ponadto uzyskuje się wstępne odfiltrowanie składowych sygnału po prostowniku. W celu zapewnienia jednakowych przesunięć fazy filtry dolnoprzepustowe 40 Hz w torze wyznaczania składowej stałej i w torze wyznaczania napięcia U_m są identyczne. Na rysunku 3 przedstawiono przykładowo schemat ideowy zastosowanego prostownika liniowego.



Rys. 3. Schemat ideowy zastosowanego prostownika liniowego

Sygnal po prostowniku zawiera znaczną składową zmienną. Eliminację tej składowej dokonuje się poprzez wydzielenie składowej zmiennej o częstotliwości 50 Hz z sygnału po prostowniku i filtrze dolnoprzepustowym (F40) i odjęcie jej od sygnału po prostowniku i filtrze F40 w układzie różnicowym.

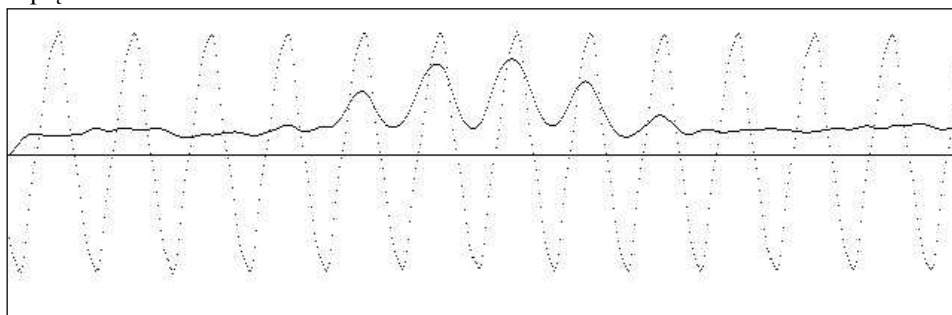
Amplituda składowej zmiennej sygnału echa w postaci napięcia stałego przekazywana jest do komputera jako U_m .

Poprzez blok komutacji do komputera doprowadzane są również sygnały z generatora napięć odniesienia (GON), tj. sinus GON i cosinus GON. Sygnały te (o częstotliwości 25 Hz) podawane są na transformator, który separuje komputer od stacji, obniża poziom napięcia odniesienia do wartości 6,5 V oraz umożliwia podanie na masę środka uzwojenia wtórnego.

2.2. Część cyfrowa układu obróbki sygnału

Część cyfrową układu obróbki sygnału stanowi komputer osobisty klasy IBM PC wyposażony w kartę pomiarową oraz program realizujący wszystkie niezbędne obliczenia.

Sygnal użyteczny wykorzystywany do rejestracji szybkich obiektów jest sygnałem zmodulowanym, który niesie w sobie trzy informacje. Są to składowa stała (wolnozmienna), składowa zmienna 25 Hz oraz faza składowej zmiennej. Informacje te mówią o odległości obiektu od osi równosygnałowej (składowa zmienna), kierunku uchylenia w stosunku do tej osi (faza składowej zmiennej) oraz o położeniu punktu najbliższej odległości od osi równosygnałowej w tzw. „bramce odległości” (składowa stała). Przykładowy przebieg sygnału używanego do oceny (sygnału echa) przy dużym odchyleniu przedstawia rysunek 4 a przy małym odchyleniu rysunek 5. Aby niezbędną do oceny informację uzyskać należy przeprowadzić szereg operacji arytmetycznych na sygnale użytecznym (echa) oraz sygnale odniesienia (widocznym również na rys. 4 i 5). Operacje te wykonywane są przez program komputerowy. Sygnałami wejściowymi do programu są sygnały pochodzące od echa $e(t)$ (wytworzone w bloku komutacji) oraz sygnały z generatora napięcia odniesienia: sinus GON i cosinus GON.



Rys. 4. Przebieg sygnału użytecznego na tle sygnału odniesienia przy dużym odchyleniu

Algorytm obliczeń jest następujący:

1. Oblicza jest składową stałą U_{st} jako różnicę pomiędzy składową 40 Hz a składową 40/25 Hz.
2. Uwzględnić przesunięcie fazy wprowadzane przez blok komutacji poprzez przeliczenie:

$$\sin GON = \sin GON + 0,205 \cdot \cos GON \quad (1)$$

$$\cos GON = \cos GON + 0,205 \cdot \sin GON$$

3. Oblicz sinus i cosinus fazy φ sygnału błędu z zależności:

$$\sin \varphi = F40 / 25 \cdot \cos GON \quad (2)$$

$$\cos \varphi = F40 / 25 \cdot \sin GON$$

4. Wygładź sinus i cosinus fazy φ sygnału błędu. Wygładzanie realizowane jest przez dolnoprzepustowy filtr cyfrowy Czebyszewa 4-rzędu o częstotliwości 40 Hz.

5. Jeżeli wartość składowej stałej jest większa niż zadany próg tła, to:

- oblicz fazę φ z zależności

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{\sin \varphi}{\cos \varphi} \quad (3)$$

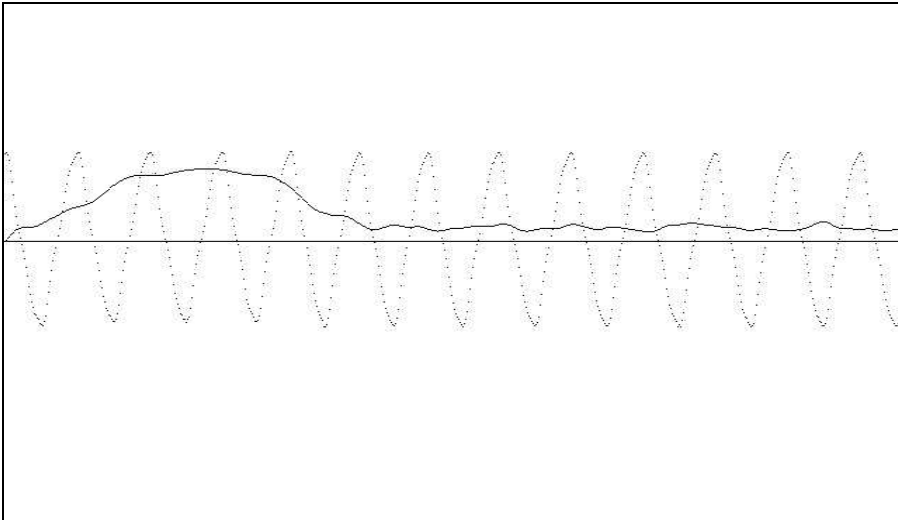
z uwzględnieniem ćwiartki, poprzez badanie znaków sinusa i cosinusa φ ;

- rejestruj w tablicy kolejne wartości składowej zmiennej U_m , fazy φ i składowej stałej U_{st} ;
 - zliczaj ilość odebranych próbek.
6. Jeżeli wartość składowej stałej obniżyła się poniżej progu tła i ilość odebranych próbek jest większa od 20, to:
- oblicz współczynnik głębokości modulacji m z zależności:

$$m = \frac{\sum_{i=1}^n (U_{sti} - U_{mi})}{\sum_{i=1}^n (U_{sti} + U_{mi})} \quad (4)$$

gdzie n – ilość odebranych próbek

- oblicz średnią arytmetyczną fazy
 - znajdź próbkę o największej składowej stałej
 - zobrazuj na ekranie ślad pocisku jako okrąg.
7. Powróć do oczekiwania na echo.

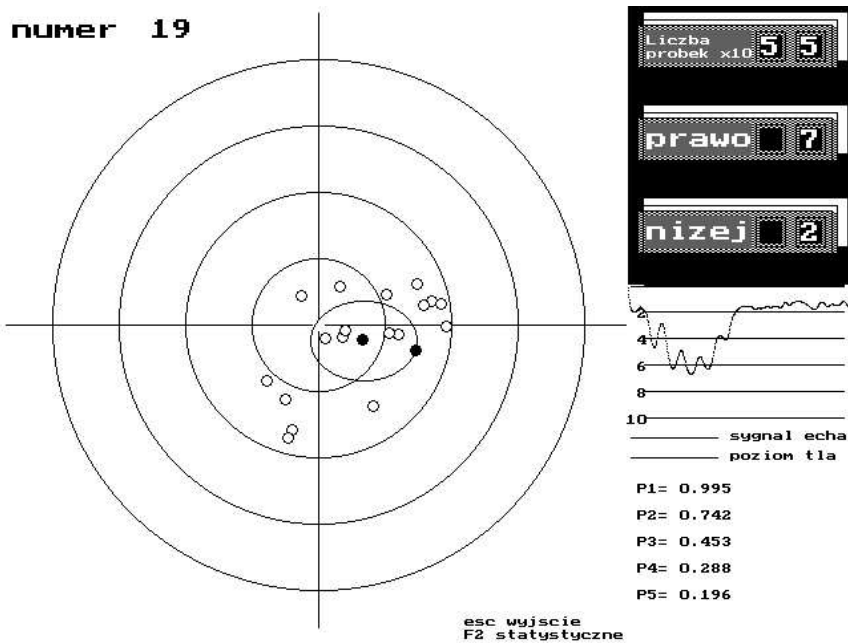


Rys. 5. Przebieg sygnału użytecznego na tle sygnału odniesienia przy małym odchyleniu

3. Graficzna prezentacja rejestracji obiektu

Zobrazowanie wyników oceny przeprowadzane jest w postaci tarczy. W programie dostępne są dwa rodzaje tarczy – jest to tarcza z okręgami o średnicach 5, 10, 15 i 20 tysięcznych (rys. 6) lub siatka prostokątna o skali również 5 tysięcznych. Ponadto program umożliwi wyświetlenie średniego punktu trafienia i elipsy jednostkowej, prawdopodobieństwo trafienia jednym pociskiem przy wystrzeleniu co najmniej 40 pocisków na odległościach 1, 2, 3, 4 i 5 km (rys. 6).

Każdorazowe zarejestrowanie obiektu rejestrowane jest na dysku w postaci pliku zawierającego sygnał echa, czas jaki upłynął od pojawienia się echa i składowa sinusowa sygnału. Ostatnio zarejestrowany obiekt wyświetlany jest w kolorze żółtym, pozostałe w niebieskim. Jednocześnie na bieżąco wyświetlany jest przebieg sygnału echa, zapamiętany zostaje przebieg sygnału ostatnio zarejestrowanego jako obiekt oraz wartości uchyień w poszczególnych kierunkach.



Rys. 6. Zobrazowanie wyników rejestracji w postaci tarczy

4. Podsumowanie

Przedstawiony w artykule system rejestracji szybkich obiektów jest uproszczonym opisem pełnego systemu pomiarowego jaki został zbudowany i wielokrotnie wykorzystywany podczas strzelań doświadczalnych na poligonie w Ustce. Wyniki rejestracji umożliwiają obróbkę danych i zapamiętanie w celu ponownej analizy wyniki obserwacji. Może on być stosowany dla pocisków o kalibrze od 23 mm wzwyż jednakże pociski o kalibrze 23 mm mogą być rejestrowane tylko w małych seriach, co jest traktowane jako pojedynczy obiekt. Echo radiolokacyjne pojedynczego pocisku 23 mm jest zbyt małe aby mógł być on zarejestrowany. Pociski o kalibrze 35 mm i większe mogą być rejestrowane pojedynczo. System ten jest nadal modernizowany tak, aby obróbka sygnału użytecznego nie była prowadzona z wykorzystaniem układów analogowych a następnie sygnały były wprowadzane do komputera w celu ich przeliczenia i zobrazowania lecz aby obróbka w pełni odbywała się cyfrowo.

Bibliografia

- 1 W. Madej, S. Bartkiewicz, S. Boroń, „Ocena dokładności wykonywania zadań ogniowych artylerii przeciwlotniczej”, XXXII MKM'2000, Rzeszów – Jawor 2000.
- 2 S. Boroń, i in., „Przystosowanie ZRP-1 WAZA do obiektywnej kontroli strzelań doświadczalnych”, WSOWOPL, Koszalin, 1996.
- 3 S. Boroń, i in., „Przygotowanie stanowiska badawczego i udział w badaniach wyrobu BLEND A”, Koszalin, 1999.
- 4 S. Boroń, W. Madej, „Wykorzystanie ZRP-1 WAZA do oceny wykonywania zadań ogniowych artylerii przeciwlotniczej”, Zeszyty Naukowe WSO im. gen. Józefa Bema Toruń, pp. 252 – 255, 2001.
- 5 S. Bartkiewicz, W. Madej, „Błędy strzelania jako miara jakości zintegrowanego systemu uzbrojenia”, Krajowy Kongres Metrologów, Warszawa 2001.
- 6 W. Madej, „Measuring Errors' Spectrum of the Artillery Radar Stations”, Defence Science Journal, Vol. 59, No. 2, pp. 162 – 165, 2009.
- 7 W. Madej, „Radiolokacyjno-komputerowy rejestrator szybkich obiektów”, Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania, Vol. 51, nr 9, pp. 84-86, 2010.

Streszczenie

W pracy przedstawiono praktyczną realizację analogowo-cyfrowego systemu rejestracji szybkich obiektów. Przez szybkie obiekty rozumie się przeciwlotnicze pociski artyleryjskie o kalibrach powyżej 23 mm. System został zbudowany z wykorzystaniem stacji radiolokacyjnej ZRP-1 „WAZA” oraz sprzężonego z nią komputera klasy IBMPC wyposażonego w kartę wejść – wyjść analogowych. Przedstawiono część analogową systemu oraz algorytm obliczeń realizowanych w komputerze traktowany jako cyfrową obróbkę sygnałów. Na koniec omówiono wizualizację wyników rejestracji. System ten był już wielokrotnie wykorzystywany podczas badań nowych przeciwlotniczych zestawów artyleryjskich.

Abstract

In this work practical realization of the analog to digital recording system of the fast object are presented. As a fast object the anti-aircraft artillery guns whit caliber 23 mm or greater are understanding. The system was build with use of the radar station ZRP-1 “WAZA” coupling with computer IBMPC appointed an analog input-output adapter. The analogue section and the algorithm of the computation realizing in the computer, treating as digital data processing, are presented. At last visualisation of the recording results are discuss. Presented system was repeatedly used during a new anti-aircraft artillery systems research.

Lukasz Bartłomiej Chrobak
Wiesław Ryszard Madej
Mirosław Andrzej Maliński
Wydział Elektroniki i Informatyki
Politechnika Koszalińska
ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin

Realizacja stanowiska badawczego do mapowania wydajności prądowej ogniw fotowoltaicznych metodą LBIC

Słowa kluczowe: krzem, fotowoltaika, ogniwa słoneczne, mapowanie ogniw, wydajność prądowa ogniw

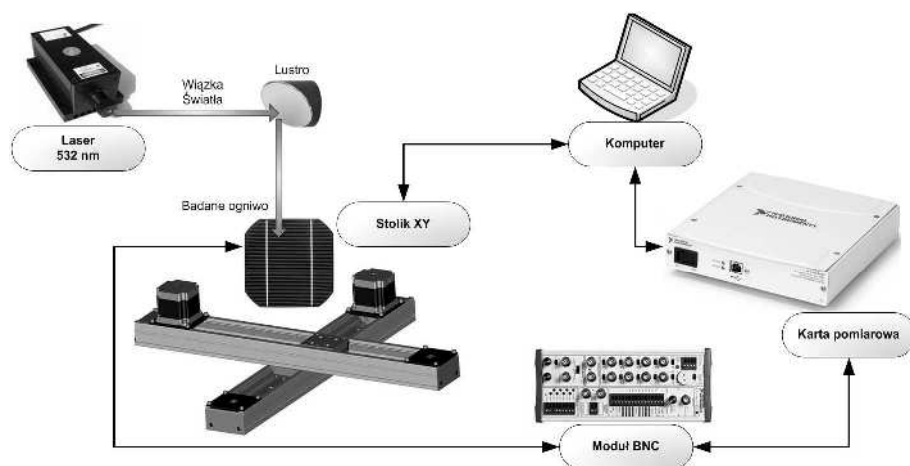
Wprowadzenie

Odnawialne źródła energii pełnią w dzisiejszych czasach nieocenioną rolę. Jedną z dziedzin nauki zajmującą się pozyskiwaniem energii z odnawialnych źródeł jest fotowoltaika. Ważnym aspektem w zakresie fotowoltaiki są badania wydajności prądowej ogniw słonecznych. Na ich wydajność mają wpływ wszelakiego rodzaju defekty, np. jakość wykonania powierzchni ogniwa, zmiany drogi dyfuzji czy też wpływ rezystancji lokalnych. Typowymi metodami oceny ogniwa są: pomiary charakterystyk I-V [1-2], metoda termografii lock-in [3-4], metoda elektroluminescencji [5-6] czy też modulacji absorpcji na swobodnych nośnikach [7-8]. W niniejszej pracy wykorzystaną metodą jest nieniszcząca technika indukowania prądu ogniwa wiązką laserową LBIC (*light beam induced current*) [9]. W metodzie tej wykorzystuje się szybkie skanowanie wiązką laserową w każdym punkcie powierzchni ogniwa, w wyniku czego następuje absorpcja i wzbudzenie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Proces może jedynie zaistnieć, gdy energia fotonów wiązki sondującej jest większa od przerwy energetycznej krzemu (~1.1 eV). Wiązka skanująca wzbudza parę elektron – dziura w badanym złączu fotowoltaicznym. Następuje indukcja prądu, którego analiza umożliwia wyznaczenie właściwości badanego ogniwa, a w szczególności jego defekty. Metoda ta ma swoje początki w latach siedemdziesiątych [10-12]. W pierwszych badaniach wykorzystujących daną metodę elementem ruchomym było źródło światła, natomiast w późniejszych pracach zastosowano przesuwanie badanego

ogniwa [13-14]. Wykorzystanie silników krokowych umożliwiło szybkie i precyzyjne skanowanie ogniwa.

Stanowisko badawcze

Schemat poglądowy stanowiska badawczego do pomiarów ogniw fotowoltaicznych z wykorzystaniem metody punktowego indukowania prądu wiązką laserową został przedstawiony na rysunku 1.



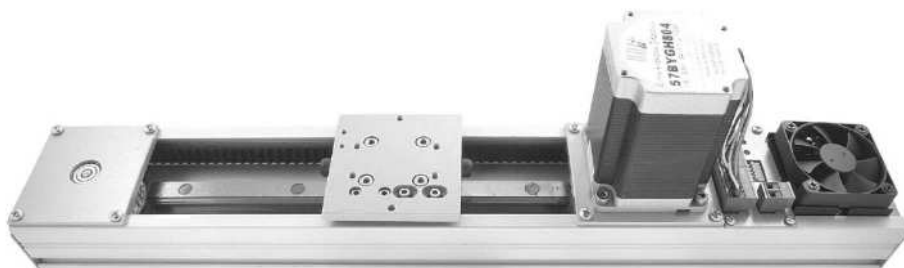
Rys. 1. Schemat poglądowy stanowiska badawczego do pomiarów ogniw fotowoltaicznych z wykorzystaniem metody punktowego indukowania prądu wiązką laserową

W skład stanowiska wchodzi laser wzbudzający o długości fali 532 nm i szerokości plamki nieprzekraczającej średnicy 1 mm, stolik XY zbudowany na bazie modułów MLA-K z silnikami krokowymi, szybka karta przetworników analogowo-cyfrowych NI USB-6255 wraz z modułem przyłączeniowym NI BNC-2120 oraz komputer osobisty. Fotografia przedstawiająca zrealizowane stanowisko badawcze została przedstawiona na rysunku 2.



Rys. 2. Fotografia stanowiska badawczego do pomiarów ogniw fotowoltaicznych z wykorzystaniem metody punktowego indukowania prądu wiązką laserową

Część wykonawcza stanowiska zbudowana jest z dwóch połączonych prostopadle modułów liniowych serii MLA z wbudowanymi silnikami krokowymi. Przykładowy moduł z serii MLA został przedstawiony na rysunku 3.



Rys. 3. Moduł liniowy serii MLA z wbudowanym sterownikiem silnika krokowego

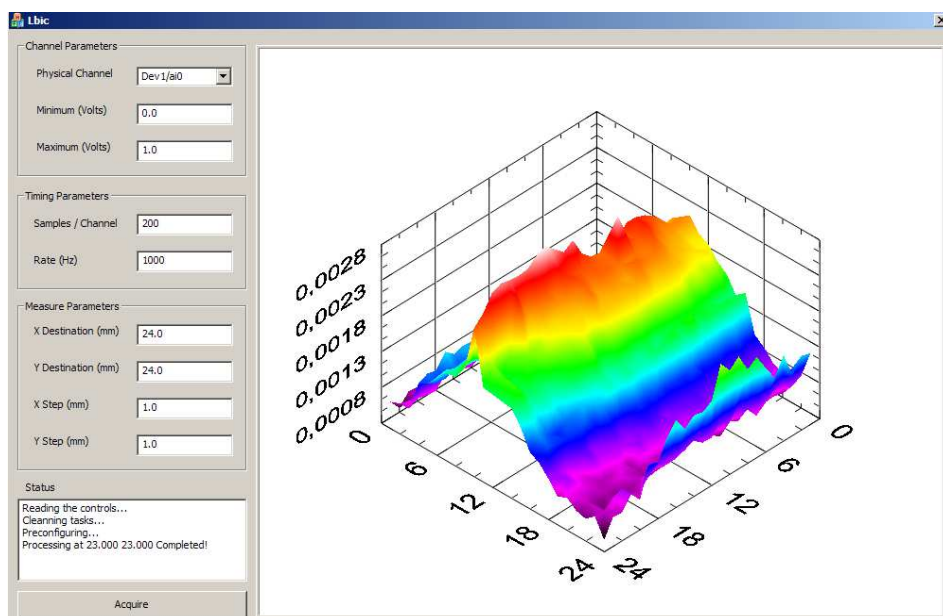
Moduł liniowy MLA-K stanowi kompletne urządzenie do realizacji przemieszczeń liniowych charakteryzujące się prostą konstrukcją i dokładnością ($1\ \mu\text{m}$). Oprócz prostej konstrukcji i dokładności jego niewątpliwą zaletą jest kompatybilność z systemami połączeń aluminiowych. Moduł MLA-K wyposażony jest w silnik krokowy 2-fazowy 60BYGH603 firmy WOBIT charakteryzujący się napięciem zasilania $5\ \text{V}$ i poborem prądu wynoszącym $2.5\ \text{A}$. Do sterowania modułu wykorzystano programowalny sterownik silników krokowych z budowanym indekserem SIC-184. Sterownik jest zasilany napięciem stałym $12\ \text{V}$ – $36\ \text{V}$ i charakteryzuje się zintegrowanym poborem mocy do $4\ \text{A}$. Dany sterownik posiada możliwość płynnej regulacji prądu silnika i redukcji prądu w przypadku bezczynności, możliwość współpracy z dowolnym enkoderem inkrementalnym i posiada programowalny generator trajektorii ruchu. Komunikacja ze sterownikiem jest zrealizowana z wykorzystaniem interfejsu RS485 MODBUS-RTU. Do konfiguracji, programowania i diagnozowania sterownika wykorzystano interfejs USB. Do sterowania pracą sterownika wykorzystano program w języku C++ komunikujący się ze sterownikiem SIC 184 poprzez interfejs RS-485 z wykorzystaniem protokołu komunikacyjnego MODBUS-RTU. Do sprzęgnięcia komputera osobistego wyposażonego w port USB z interfejsem RS-485 wykorzystano uniwersalny konwerter USB \longleftrightarrow RS-485 z separacją galwaniczną AVTMOD14.

Wartości punktowych napięć z fotoogniwa odczytywano za pomocą 16 bitowej karty (charakteryzującej się częstotliwością próbkowania $1.25\ \text{MS/s}$) przetworników analogowo-cyfrowych NI USB-6255 firmy National Instruments. Sygnał doprowadzany do karty był za pomocą modułu NI BNC-2120. Omawiana karta przetworników wraz z modułem BNC została przedstawiona na rysunku 4.



Rys. 4. Karta pomiarowa NI USB-6255 wraz z modułem NI BNC-2120

Procesem pomiarowym zarządza aplikacja pracująca na komputerze osobistym. Algorytmy akwizycyjne i sterujące zostały zaimplementowane w języku programowania obiektowego C++. Projekt i kompilacja kodu zostały zrealizowane przy pomocy zintegrowanego środowiska programistycznego Microsoft Visual Studio 2008®. Interfejsy użytkownika aplikacji zostały zaimplementowane z wykorzystaniem biblioteki MFC (ang. *Microsoft Foundation Class*) oraz bibliotek i komponentów dostarczanych przez firmę National Instruments. Na kolejnym rysunku został przedstawiony panel aplikacji do badań wydajności ogniw fotowoltaicznych z wykorzystaniem metody punktowego indukowania prądu.

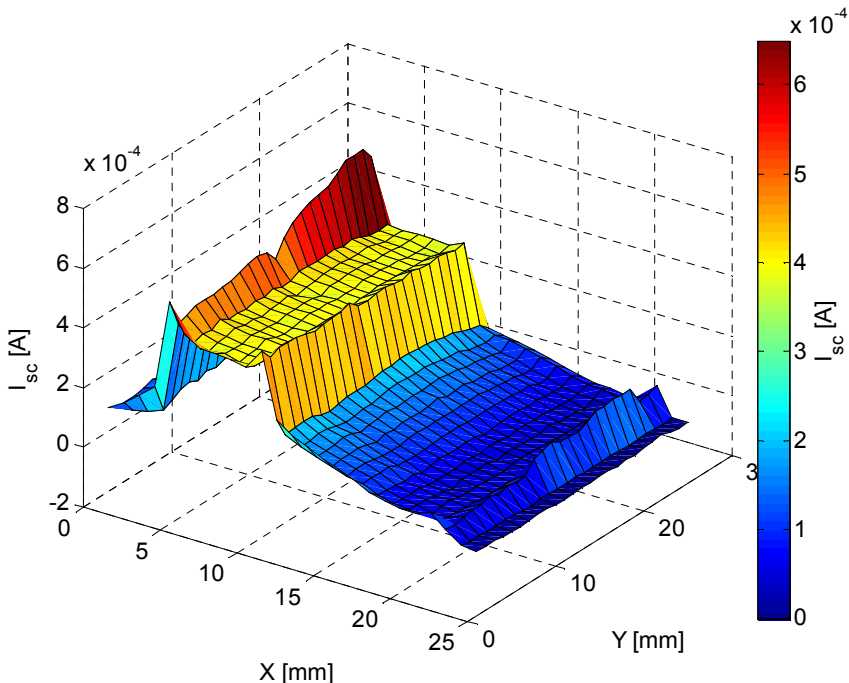


Rys. 5. Panel aplikacji do badań wydajności ogniw fotowoltaicznych z wykorzystaniem metody punktowego indukowania prądu

W pierwszym kroku użytkownik ustala, do którego wejścia modułu BNC został doprowadzony sygnał z ogniwa fotowoltaicznego. Kolejne ustawienia dotyczą ilości próbek, z których zostanie uśredniona wartość fotoprądu oraz częstotliwości próbkowania. Ostatnim krokiem przed uruchomieniem procesu pomiarowego jest zadanie pozycji końcowych XY oraz skoku. Podczas zbierania danych w czasie rzeczywistym kreślona jest trójwymiarowa mapa fotoprądu. Proces pomiarowy kończy się zapisem zebranych danych do pliku.

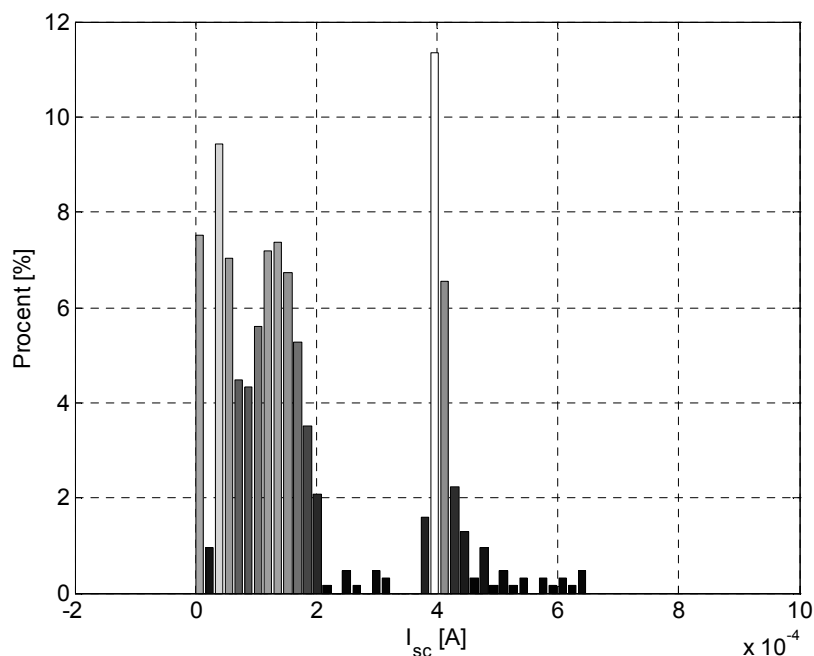
Badania

W rozdziale tym przedstawione są przykładowe wyniki badań wydajności prądowej ogniw fotowoltaicznych uzyskane na zrealizowanym stanowisku badawczym. Obiektem przykładowych badań było ogniwo fotowoltaiczne o rozmiarach 24 mm x 24 mm. Pomiary odbyły się ze skokiem co 1 mm zarówno w osi X jak i Y. Mapa powierzchniowa rozkładu prądu zwarciovego I_{sc} uzyskanego dla badanego ogniwa fotowoltaicznego została przedstawiona na rysunku 6.



Rys. 6. Mapa powierzchniowa rozkładu prądu zwarciovego uzyskana dla przykładowego ogniwa fotowoltaicznego o wymiarach 24 mm x 24 mm

Na kolejnym rysunku przedstawiono histogram rozkładu prądu zwarciovego uzyskany dla zbadanego ogniwa. Histogram powstał na podstawie tych samych danych, które zostały przedstawione na rysunku powyżej.



Rys. 7. Histogram rozkładu prądu zwarcowego uzyskany dla badanego ogniwa fotowoltaicznego

Na podstawie przedstawionych powyżej wyników jasno można stwierdzić, że w badanym ogniwie pracuje wydajnie jedynie jeden z czterech sektorów. Pozostałe sektory nie dają istotnego wkładu do całkowitej mocy ogniwa.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono szczegóły realizacji stanowiska badawczego do badań wydajności prądowej ogniw fotowoltaicznych z wykorzystaniem metody punktowego indukowania prądu. Omówiono szczegółowo każdy blok będący częścią stanowiska. Przedstawiono aplikację, w której zaimplementowano algorytmy sterujące i akwizycyjne. Na zrealizowanym stanowisku zbadano przykładowe ogniwo fotowoltaiczne. Przedstawiono wyniki pomiarów w postaci mapy prądu zwarcowego uzyskanej dla badanego ogniwa słonecznego. Jak wykazały przeprowadzone badania technika ta umożliwiła detekcję niejednorodności, jak i detekcję całych sektorów ogniwa, które nie dają wkładu do wydajności prądowej ogniwa.

Literatura

1. C.R. Osterwald, "Standards, calibration and testing of PV modules and solar cells" (eds T. Markvart and L. Castaner), Practical Handbook of Photovoltaics, Elsevier, Kidlington Oxford, 2003, 793.
2. K. Emery, "Measurement and characterization of solar cells and modules" (eds A. Luque and S. Hegedus), Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2003, 701.
3. H. Hoppe, J. Bachmann, B. Muhsin, K.-H. Drüe, I. Riedel, G. Gobsch, C. Buerhop-Lutz, Ch. J. Brabec and V. Dyakonov, "Quality control of polymer solar modules by lock-in thermography", J. Appl. Phys. 107 (2010), 014505.
4. J. Bachmann, C. Buerhop-Lutz, C. Deibel, I. Riedel, H. Hoppe, C. J. Brabec, V. Dyakonov, "Organic solar cells characterized by dark lock-in thermography", Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010), 642.
5. P. Würfel, T. Trupke, T. Puzzer, E. Schäffer, W. Warta, and S. W. Glunz, "Diffusion lengths of silicon solar cells from luminescence images", J. Appl. Phys. 101 (2007), 123110.
6. J.A. Giesecke, M. Kasemann and W. Warta, "Determination of local minority carrier diffusion lengths in crystalline silicon from luminescence images", J. Appl. Phys. 106 (2009), 014907.
7. Ł. Chrobak, M. Maliński, „Zastosowanie zjawiska modulacji absorpcji na nośnikach swobodnych do nieniszczących badań materiałów półprzewodnikowych”, Elektronika - technologie, konstrukcje, zastosowania LIII (12) (2012), 110-113.
8. Ł. Chrobak, M. Maliński, „Badania parametrów rekombinacyjnych materiałów krzemowych z wykorzystaniem nieniszczącej techniki MFCA opartej na zjawisku modulacji absorpcji na nośnikach swobodnych”, Zeszyty Naukowe Wydziału Elektroniki i Informatyki 3 (2011), WPK, 39-47.
9. E. I. Cole, "Beam-Based Defect Localization Methods", Microelectronics Failure Analysis (Materials Park: ASM International), 2004, ISBN 0-87170-804-3.
10. J. D. Zook, R. B. Maciolik, and J. D. Heaps, "Effects of Grain Boundaries in Polycrystalline Solar Cells" Appl Phys. Lett. 37 (1980), 223-226.
11. C. V. Hari Rao, H. E. Bates, and K.V. Ravi, "Electrical Effects of SiC Inclusions in EFG Silicon Ribbon Solar Cells", J. Appl. Phys. 47 (1976), 2614-2620.
12. C. Belouet, J. Hervo, R. Matres, N. T. Phuoc, and M. Pertus, "Growth and Characterization of Polysilicon Layers Achieved by the Ribbon-Against-Drop Process", Proc. 13th IEEE Photovoltaics Specialists Conf. 1978, 131-136.

13. W. D. Sawyer, "An Improved Method of Light-Beam-Induced Current Characterization of Grain Boundaries" *J. Appl. Phys.* 59 (1986), 2361-2368.
14. S. A. Galloway, A. W. Brinkman, K. Durose, P. R. Wilshaw, and A. J. Holland, "A Study of the Effects of Post-Deposition Treatment on CdS/CdTe Thin-Film Solar Cells Using High-Resolution OBIC," *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996), 3725-3727.

Streszczenie

W pracy przedstawiono zbudowane stanowisko badawcze do badań ogniw słonecznych z wykorzystaniem techniki punktowego indukowania prądu wiązką laserową LBIC. Omówiono szczegółowo poszczególne bloki wchodzące w skład kompletnego stanowiska badawczego. Przedstawiono i przedyskutowano wyniki, w postaci mapy powierzchniowego rozkładu prądu zwarciovego, uzyskane dla przykładowego ogniwa fotowoltaicznego.

Abstract

This paper presents the realized experimental set-up for the investigations of solar cells with the use of the laser beam induced current method. Individual blocks as parts of a complete experimental set-up have been described in detail. Experimental data in the form of the short circuit current surface map, obtained for an example solar cell, have been presented and discussed.

Keywords: silicon, photovoltaics, solar cells, cells mapping, current efficiency

Dariusz Jacek Jakóbczak
Katedra Podstaw Informatyki i Zarządzania
Wydział Elektroniki i Informatyki
Politechnika Koszalińska

The Method of Probabilistic Nodes Combination in Handwriting Recognition

Keywords: Hurwitz-Radon Matrices, Active Object Modeling

1. Introduction

Handwriting identification and writer verification are still the open questions in artificial intelligence and computer vision. Handwriting based author recognition offers a huge number of significant implementations which make it an important research area in pattern recognition [1]. There are so many possibilities and applications of the recognition algorithms that implemented methods have to be concerned on a single problem. Handwriting and signature identification represents such a significant problem. In the case of writer recognition, described in this paper, each person is represented by the set of modeled letters or symbols. The sketch of proposed method consists of three steps: first handwritten letter or symbol must be modeled by a curve, then compared with unknown letter and finally there is a decision of identification. Author recognition of handwriting and signature is based on the choice of key points and curve modeling. Reconstructed curve does not have to be smooth in the nodes because a writer does not think about smoothing during the handwriting. Curve interpolation in handwriting identification is not only a pure mathematical problem but important task in pattern recognition and artificial intelligence such as: biometric recognition [2-4], personalized handwriting recognition [5], automatic forensic document examination [6,7], classification of ancient manuscripts [8]. Also writer recognition in monolingual handwritten texts is an extensive area of study and the methods independent from the language are well-seen. Proposed method represents language-independent and text-independent approach because it identifies the author via a single letter or symbol from the sample. This novel method is also applicable to short handwritten text.

Writer recognition methods in the recent years are going to various directions: writer recognition using multi-script handwritten texts [9], introduction of new features [10], combining different types of features [3], studying the sensitivity of character size on writer identification [11], investigating writer identification in

multi-script environments [9], impact of ruling lines on writer identification [12], model perturbed handwriting [13], methods based on run-length features [14,3], the edge-direction and edge-hinge features [2], a combination of codebook and visual features extracted from chain code and polygonized representation of contours [15], the autoregressive coefficients [9], codebook and efficient code extraction methods [16], texture analysis with Gabor filters and extracting features [17], using Hidden Markov Model [18-20] or Gaussian Mixture Model [1]. But no method is dealing with writer identification via curve modeling or interpolation and points comparing as it is presented in this paper.

The author wants to approach a problem of curve interpolation [21-23] and shape modeling [24] by characteristic points in handwriting identification. Proposed method relies on nodes combination and functional modeling of curve points situated between the basic set of key points. The functions that are used in calculations represent whole family of elementary functions with inverse functions: polynomials, trigonometric, cyclometric, logarithmic, exponential and power function. These functions are treated as probability distribution functions in the range [0;1]. Nowadays methods apply mainly polynomial functions, for example Bernstein polynomials in Bezier curves, splines and NURBS [25]. But Bezier curves do not represent the interpolation method and cannot be used for example in signature and handwriting modeling with characteristic points (nodes). Numerical methods for data interpolation are based on polynomial or trigonometric functions, for example Lagrange, Newton, Aitken and Hermite methods. These methods have some weak sides [26] and are not sufficient for curve interpolation in the situations when the curve cannot be build by polynomials or trigonometric functions. Proposed 2D curve interpolation is the functional modeling via any elementary functions and it helps us to fit the curve during handwriting identification.

This paper presents novel Probabilistic Nodes Combination (PNC) method of curve interpolation and takes up PNC method of two-dimensional curve modeling via the examples using the family of Hurwitz-Radon matrices (MHR method) [27], but not only (other nodes combinations). The method of PNC requires minimal assumptions: the only information about a curve is the set of at least two nodes. Proposed PNC method is applied in handwriting identification via different coefficients: polynomial, sinusoidal, cosinusoidal, tangent, cotangent, logarithmic, exponential, arc sin, arc cos, arc tan, arc cot or power. Function for PNC calculations is chosen individually at each modeling and it represents probability distribution function of parameter $\alpha \in [0;1]$ for every point situated between two successive interpolation knots. PNC method uses nodes of the curve $p_i = (x_i, y_i) \in \mathbf{R}^2$, $i = 1, 2, \dots, n$:

1. PNC needs 2 knots or more ($n \geq 2$);

2. If first node and last node are the same ($p_1 = p_n$), then curve is closed (contour);
3. For more precise modeling knots ought to be settled at key points of the curve, for example local minimum or maximum and at least one node between two successive local extrema.

Condition 3 means for example the highest point of the curve in a particular orientation, convexity changing or curvature extrema. The goal of this paper is to answer the question: how to model a handwritten letter or symbol by a set of knots [28]?

2. Probabilistic Interpolation

The method of PNC is computing points between two successive nodes of the curve: calculated points are interpolated and parameterized for real number $\alpha \in [0;1]$ in the range of two successive nodes. PNC method uses the combinations of nodes $p_1=(x_1,y_1)$, $p_2=(x_2,y_2), \dots, p_n=(x_n,y_n)$ as $h(p_1,p_2,\dots,p_m)$ and $m = 1,2,\dots,n$ to interpolate second coordinate y for first coordinate $c = \alpha \cdot x_i + (1-\alpha) \cdot x_{i+1}$, $i = 1,2,\dots,n-1$:

$$y(c) = \gamma \cdot y_i + (1 - \gamma)y_{i+1} + \gamma(1 - \gamma) \cdot h(p_1, p_2, \dots, p_m), \quad (1)$$

$$\alpha \in [0;1], \gamma = F(\alpha) \in [0;1].$$

Here are the examples of h computed for MHR method [29]:

$$h(p_1, p_2) = \frac{y_1}{x_1} x_2 + \frac{y_2}{x_2} x_1 \quad (2)$$

or

$$h(p_1, p_2, p_3, p_4) = \frac{1}{x_1 + x_3} (x_1 x_2 y_1 + x_2 x_3 y_3 + x_3 x_4 y_1 - x_1 x_4 y_3) + \frac{1}{x_2 + x_4} (x_1 x_2 y_2 + x_1 x_4 y_4 + x_3 x_4 y_2 - x_2 x_3 y_4).$$

The examples of other nodes combinations:

$$h(p_1, p_2) = \frac{y_1 x_2}{x_1 y_2} + \frac{y_2 x_1}{x_2 y_1}$$

or

$$h(p_1, p_2) = \frac{y_1 x_2}{y_2} + \frac{y_2 x_1}{y_1}$$

or

$$h(p_1, p_2) = x_1y_1 + x_2y_2$$

or

$$h(p_1, p_2) = x_1x_2 + y_1y_2$$

or

$$h(p_1, p_2, \dots, p_m) = 0$$

or

$$h(p_1) = x_1y_1$$

or others. Nodes combination is chosen individually for each curve. Formula (1) represents curve parameterization as $\alpha \in [0;1]$:

$$x(\alpha) = \alpha \cdot x_i + (1-\alpha) \cdot x_{i+1}$$

and

$$y(\alpha) = F(\alpha) \cdot y_i + (1 - F(\alpha))y_{i+1} + F(\alpha)(1 - F(\alpha)) \cdot h(p_1, p_2, \dots, p_m),$$

$$y(\alpha) = F(\alpha) \cdot (y_i - y_{i+1} + (1 - F(\alpha)) \cdot h(p_1, p_2, \dots, p_m)) + y_{i+1}.$$

Proposed parameterization gives us the infinite number of possibilities for curve calculations (determined by choice of F and h) as there is the infinite number of human signatures, handwritten letters and symbols. Nodes combination is the individual feature of each modeled curve (for example a handwritten letter or signature). Coefficient $\gamma = F(\alpha)$ and nodes combination h are key factors in PNC curve interpolation and shape modeling.

2.1. Interpolating functions in PNC modeling

Points settled between the nodes are computed using PNC method. Each real number $c \in [a;b]$ is calculated by a convex combination $c = \alpha \cdot a + (1 - \alpha) \cdot b$ for

$$\alpha = \frac{b-c}{b-a} \in [0;1].$$

Key question is dealing with coefficient γ in (1). The simplest way of PNC calculation means $h = 0$ and $\gamma = \alpha$ (basic probability distribution). Then PNC represents a linear interpolation. MHR method [30] is not a linear interpolation. MHR [31] is the example of PNC modeling. Each interpolation requires specific distribution of parameter α and γ (1) depends on parameter $\alpha \in [0;1]$:

$$\gamma = F(\alpha), F:[0;1] \rightarrow [0;1], F(0) = 0, F(1) = 1$$

and F is strictly monotonic. Coefficient γ is calculated using different functions (polynomials, power functions, sine, cosine, tangent, cotangent, logarithm, exponent, arc sin, arc cos, arc tan or arc cot, also inverse functions) and choice of function is connected with initial requirements and curve specifications. Different values of coefficient γ are connected with applied functions $F(\alpha)$. These functions

$\gamma = F(\alpha)$ represent the examples of probability distribution functions for random variable $\alpha \in [0;1]$ and real number $s > 0$:

$$\begin{aligned} \gamma = \alpha^s, \quad \gamma = \sin(\alpha^s \cdot \pi/2), \quad \gamma = \sin^s(\alpha \cdot \pi/2), \quad \gamma = 1 - \cos(\alpha^s \cdot \pi/2), \quad \gamma = 1 - \cos^s(\alpha \cdot \pi/2), \\ \gamma = \tan(\alpha^s \cdot \pi/4), \quad \gamma = \tan^s(\alpha \cdot \pi/4), \quad \gamma = \log_2(\alpha^s + 1), \quad \gamma = \log_2^s(\alpha + 1), \quad \gamma = (2^\alpha - 1)^s, \\ \gamma = 2/\pi \cdot \arcsin(\alpha^s), \quad \gamma = (2/\pi \cdot \arcsin \alpha)^s, \quad \gamma = 1 - 2/\pi \cdot \arccos(\alpha^s), \quad \gamma = 1 - (2/\pi \cdot \arccos \alpha)^s, \\ \gamma = 4/\pi \cdot \arctan(\alpha^s), \quad \gamma = (4/\pi \cdot \arctan \alpha)^s, \quad \gamma = \text{ctg}(\pi/2 - \alpha^s \cdot \pi/4), \quad \gamma = \text{ctg}^s(\pi/2 - \alpha \cdot \pi/4), \\ \gamma = 2 - 4/\pi \cdot \text{arcctg}(\alpha^s), \quad \gamma = (2 - 4/\pi \cdot \text{arcctg} \alpha)^s. \end{aligned}$$

Functions above, used in γ calculations, are strictly monotonic for random variable $\alpha \in [0;1]$ as $\gamma = F(\alpha)$ is probability distribution function. Also inverse functions $F^{-1}(\alpha)$ are appropriate for γ calculations. Choice of function and value s depends on curve specifications and individual requirements. Considering nowadays used probability distribution functions for random variable $\alpha \in [0;1]$ - one distribution is dealing with the range $[0;1]$: beta distribution. Probability density function f for random variable $\alpha \in [0;1]$ is:

$$f(\alpha) = c \cdot \alpha^s \cdot (1 - \alpha)^r, \quad s \geq 0, r \geq 0. \tag{3}$$

When $r = 0$ probability density function (3) represents $f(\alpha) = c \cdot \alpha^s$ and then probability distribution function F is like $f(\alpha) = 3\alpha^2$ and $\gamma = \alpha^3$. If s and r are positive integer numbers then γ is the polynomial, for example $f(\alpha) = 6\alpha(1 - \alpha)$ and $\gamma = 3\alpha^2 - 2\alpha^3$. Beta distribution gives us coefficient γ in (1) as polynomial because of interdependence between probability density f and distribution F functions:

$$f(\alpha) = F'(\alpha), \quad F(\alpha) = \int_0^\alpha f(t) dt. \tag{4}$$

For example (4): $f(\alpha) = \alpha \cdot e^\alpha$ and $\gamma = F(\alpha) = (\alpha - 1)e^\alpha + 1$.

What is very important in PNC method: two curves (for example a handwritten letter or signature) may have the same set of nodes but different h or γ results in different interpolations (Fig.6-14).

Algorithm of PNC interpolation and modeling (1) looks as follows:

Step 1: Choice of knots p_i at key points.

Step 2: Choice of nodes combination $h(p_1, p_2, \dots, p_m)$.

Step 3: Choice of distribution $\gamma = F(\alpha)$.

Step 4: Determining values of α : $\alpha = 0.1, 0.2 \dots 0.9$ (nine points) or $0.01, 0.02 \dots 0.99$ (99 points) or others.

Step 5: The computations (1).

These five steps can be treated as the algorithm of PNC method of curve modeling and interpolation (1).

Curve interpolation has to implement the coefficients γ . Each strictly monotonic function F between points (0;0) and (1;1) can be used in PNC interpolation.

3. Handwriting Modeling and Recognition

PNC method enables signature and handwriting recognition. This process of recognition consists of three parts:

1. Modeling – choice of nodes combination and probabilistic distribution function (1) for known signature or handwritten letters;
2. Unknown writer - choice of characteristic points (nodes) for unknown signature or handwritten word and the coefficients of points between nodes;
3. Decision of recognition - comparing the results of PNC interpolation for known models with coordinates of unknown text.

3.1. Modeling – the basis of patterns

Known letters or symbols ought to be modeled by the choice of nodes, determining specific nodes combination and characteristic probabilistic distribution function. For example a handwritten word or signature “ rw ” may look different for persons A, B or others. How to model “ rw ” for some persons via PNC method? Each model has to be described by the set of nodes for letters “ r ” and “ w ”, nodes combination h and a function $\gamma=F(\alpha)$ for each letter. Less complicated models can take $h(p_1, p_2, \dots, p_m)=0$ and then the formula of interpolation (1) looks as follows:

$$y(c) = \gamma \cdot y_i + (1 - \gamma)y_{i+1}.$$

It is linear interpolation for basic probability distribution ($\gamma = \alpha$). How first letter “ r ” is modeled in three versions for nodes combination $h = 0$ and $\alpha=0.1, 0.2 \dots 0.9$? Of course α is a random variable and $\alpha \in [0;1]$.

Person A

Nodes (1;3), (3;1), (5;3), (7;3) and $\gamma = F(\alpha) = \alpha^2$:

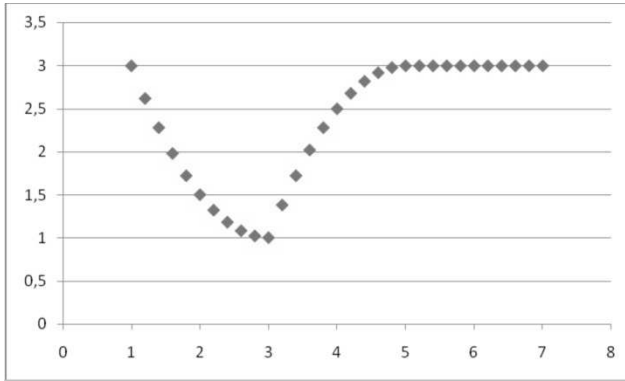


Fig. 1. PNC modeling for nine reconstructed points between nodes

Person B

Nodes (1;3), (3;1), (5;3), (7;2) and $\gamma = F(\alpha) = \alpha^2$:

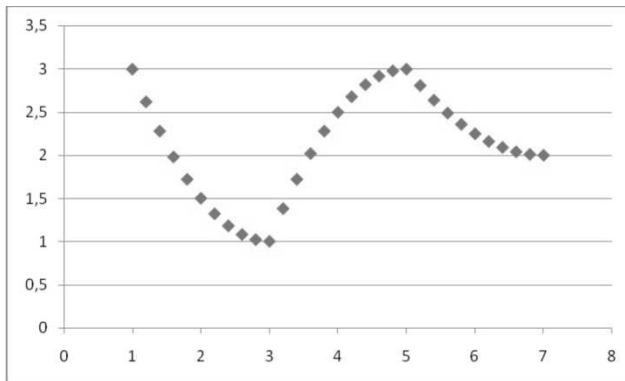


Fig. 2. PNC modeling of letter “r” with four nodes

Person C

Nodes (1;3), (3;1), (5;3), (7;4) and $\gamma = F(\alpha) = \alpha^3$:

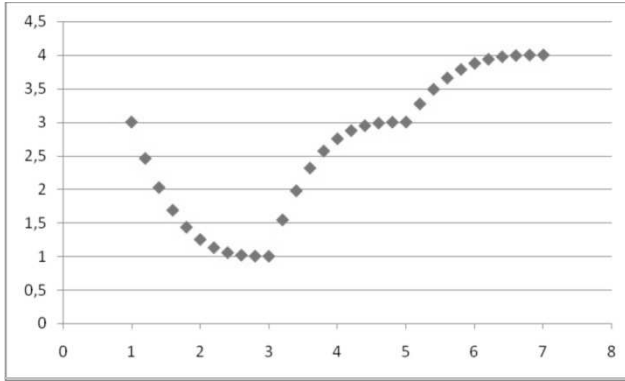


Fig. 3. PNC modeling of handwritten letter “r”

These three versions of letter “r” (Fig.1-3) with nodes combination $h = 0$ differ at fourth node and probability distribution functions $\gamma = F(\alpha)$. Much more possibilities of modeling are connected with a choice of nodes combination $h(p_1, p_2, \dots, p_m)$. MHR method [32] uses the combination (2) with good features because of orthogonal rows and columns at Hurwitz-Radon family of matrices:

$$h(p_i, p_{i+1}) = \frac{y_i}{x_i} x_{i+1} + \frac{y_{i+1}}{x_{i+1}} x_i$$

and then (1)

$$y(c) = \gamma \cdot y_i + (1 - \gamma)y_{i+1} + \gamma(1 - \gamma) \cdot h(p_i, p_{i+1}).$$

Here are two examples of PNC modeling with MHR combination (2).

Person D

Nodes (1;3), (3;1), (5;3) and $\gamma = F(\alpha) = \alpha^2$:

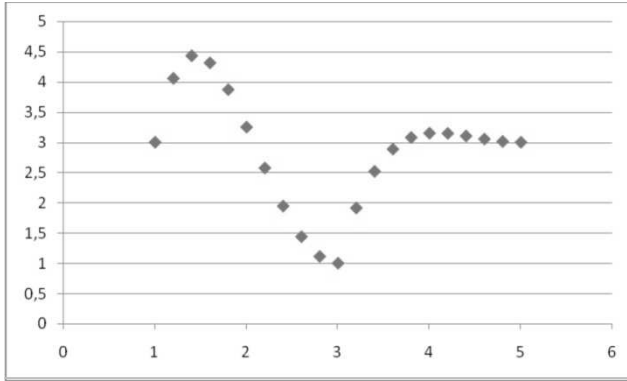


Fig. 4. PNC modeling of letter “r” with three nodes

Person E

Nodes (1;3), (3;1), (5;3) and $\gamma = F(\alpha) = \alpha^{1.5}$:

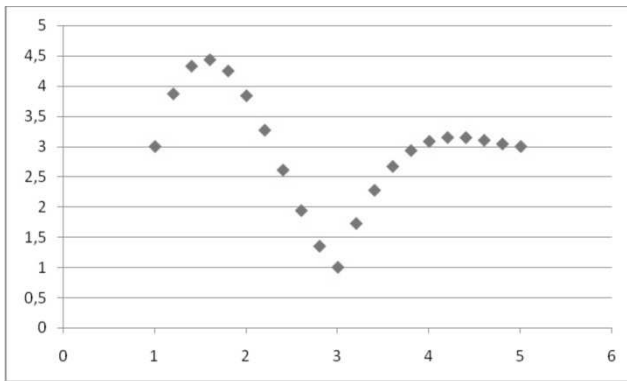


Fig. 5. PNC modeling of handwritten letter “r”

Fig.1-5 show modeling of letter “r”. Now let us consider a letter “w” with nodes combination $h = 0$.

Person A

Nodes (2;2), (3;1), (4;2), (5;1), (6;2) and $\gamma = F(\alpha) = (5^\alpha - 1)/4$:

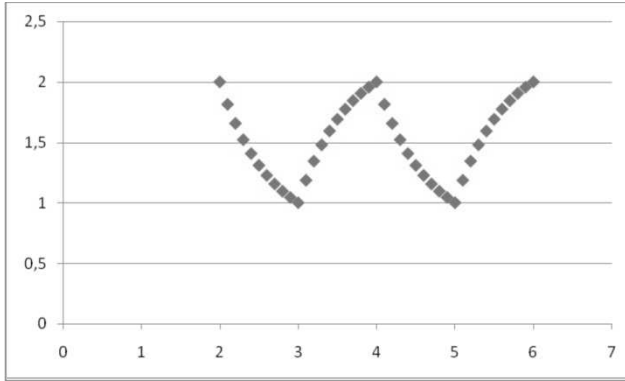


Fig. 6. PNC modeling for nine reconstructed points between nodes

Person B

Nodes (2;2), (3;1), (4;2), (5;1), (6;2) and $\gamma = F(\alpha) = \sin(\alpha \cdot \pi/2)$:

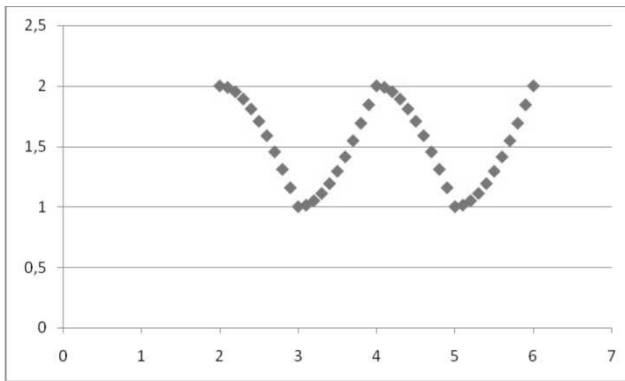


Fig. 7. PNC modeling of letter “w” with five nodes

Person C

Nodes (2;2), (3;1), (4;2), (5;1), (6;2) and $\gamma = F(\alpha) = \sin^{3.5}(\alpha \cdot \pi/2)$:

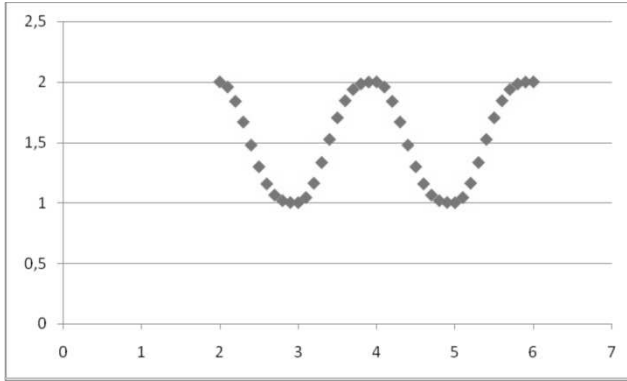


Fig. 8. PNC modeling of handwritten letter “w”

These three versions of letter “w” (Fig.6-8) with nodes combination $h = 0$ and the same nodes differ only at probability distribution functions $\gamma = F(\alpha)$. Fig.9 is the example of nodes combination $h(2)$ from MHR method:

Person D

Nodes (2;2), (3;1), (4;1), (5;1), (6;2) and $\gamma = F(\alpha) = 2^\alpha - 1$:

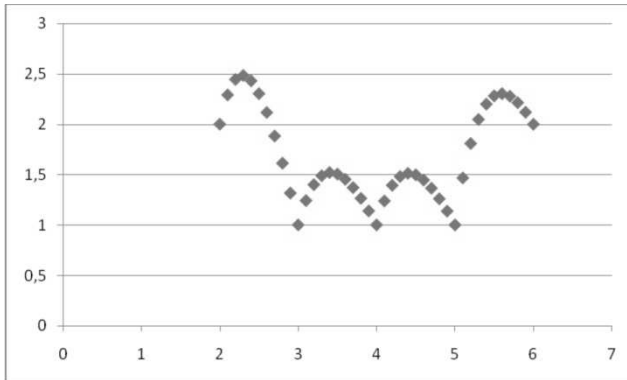


Fig. 9. PNC modeling for nine reconstructed points between nodes

Examples above have one function $\gamma = F(\alpha)$ and one combination h for all ranges between nodes. But it is possible to create a model with functions $\gamma_i = F_i(\alpha)$ and combinations h_i individually for a range of nodes $(p_i; p_{i+1})$. It enables very precise modeling of handwritten symbol between each successive pair of nodes.

Each person has its own characteristic and individual handwritten letters, numbers or other marks. The range of coefficients x has to be the same for all models because of comparing appropriate coordinates y . Every letter is modeled by PNC via three factors: the set of nodes, probability distribution function $\gamma = F(\alpha)$ and nodes combination h . These three factors are chosen individually for each letter, therefore this information about modeled letters seems to be enough for specific PNC curve interpolation, comparing and handwriting identification. Function γ is selected via the analysis of points between nodes and we may assume $h = 0$ at the beginning. What is very important - PNC modeling is independent of the language or a kind of symbol (letters, numbers or others). One person may have several patterns for one handwritten letter. Summarize: every person has the basis of patterns for each handwritten letter or symbol, described by the set of nodes, probability distribution function $\gamma = F(\alpha)$ and nodes combination h . Whole basis of patterns consists of models S_j for $j = 0, 1, 2, 3 \dots K$.

3.2. Unknown author – points of handwritten character

Choice of characteristic points (nodes) for unknown letter or handwritten symbol is a crucial factor in object recognition. The range of coefficients x has to be the same like the x range in the basis of patterns. Knots of the curve (opened or closed) ought to be settled at key points, for example local minimum or maximum (the highest point of the curve in a particular orientation), convexity changing or curvature maximum and at least one node between two successive key points. When the nodes are fixed, each coordinate of every chosen point on the curve $(x_0^c, y_0^c), (x_1^c, y_1^c), \dots, (x_M^c, y_M^c)$ is accessible to be used for comparing with the models. Then probability distribution function $\gamma = F(\alpha)$ and nodes combination h have to be taken from the basis of modeled letters to calculate appropriate second coordinates $y_i^{(j)}$ of the pattern S_j for first coordinates $x^c, i = 0, 1, \dots, M$. After interpolation it is possible to compare given handwritten symbol with a letter in the basis of patterns.

3.3. Recognition – the writer

Comparing the results of PNC interpolation for required second coordinates of a model in the basis of patterns with points on the curve $(x_0^c, y_0^c), (x_1^c, y_1^c), \dots, (x_M^c, y_M^c)$, we can say if the letter or symbol is written by person A, B or another. The comparison and decision of recognition [33] is done via minimal distance criterion. Curve points of unknown handwritten symbol are: $(x_0^c, y_0^c), (x_1^c, y_1^c), \dots, (x_M^c, y_M^c)$. The criterion of recognition for models $S_j = \{(x_0^c, y_0^{(j)}), (x_1^c, y_1^{(j)}), \dots, (x_M^c, y_M^{(j)})\}$, $j=0, 1, 2, 3 \dots K$ is given as:

$$\sum_{i=0}^M |y_i^c - y_i^{(j)}| \rightarrow \min .$$

Minimal distance criterion helps us to fix a candidate for unknown writer as a person from the model S_j .

4. Conclusions

The method of Probabilistic Nodes Combination (PNC) enables interpolation and modeling of two-dimensional curves [34] using nodes combinations and different coefficients γ : polynomial, sinusoidal, cosinusoidal, tangent, cotangent, logarithmic, exponential, arc sin, arc cos, arc tan, arc cot or power function, also inverse functions. Function for γ calculations is chosen individually at each curve modeling and it is treated as probability distribution function: γ depends on initial requirements and curve specifications. PNC method leads to curve interpolation as handwriting or signature identification via discrete set of fixed knots. PNC makes possible the combination of two important problems: interpolation and modeling in a matter of writer identification. Main features of PNC method are:

- a) the smaller distance between knots the better;
- b) calculations for coordinates close to zero and near by extremum require more attention because of importance of these points;
- c) PNC interpolation develops a linear interpolation into other functions as probability distribution functions;
- d) PNC is a generalization of MHR method via different nodes combinations;
- e) interpolation of L points is connected with the computational cost of rank $O(L)$ as in MHR method;
- f) nodes combination and coefficient γ are crucial in the process of curve probabilistic parameterization and interpolation: they are computed individually for a single curve.

Future works are going to: application of PNC method in signature and handwriting recognition, choice and features of nodes combinations and coefficient γ , implementation of PNC in computer vision and artificial intelligence: shape geometry, contour modelling, object recognition and curve parameterization.

References

1. Schlappbach, A., Bunke, H.: Off-line writer identification using Gaussian mixture models. In: International Conference on Pattern Recognition, pp. 992–995 (2006)
2. Bulacu, M., Schomaker, L.: Text-independent writer identification and verification using textural and allographic features. *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.* 29 (4), 701–717 (2007)

3. Djeddi, C., Souici-Meslati, L.: A texture based approach for Arabic writer identification and verification. In: International Conference on Machine and Web Intelligence, pp. 115–120 (2010)
4. Djeddi, C., Souici-Meslati, L.: Artificial immune recognition system for Arabic writer identification. In: International Symposium on Innovation in Information and Communication Technology, pp. 159–165 (2011)
5. Nosary, A., Heutte, L., Paquet, T.: Unsupervised writer adaption applied to handwritten text recognition. *Pattern Recogn. Lett.* 37 (2), 385–388 (2004)
6. Van, E.M., Vuurpijl, L., Franke, K., Schomaker, L.: The WANDA measurement tool for forensic document examination. *J. Forensic Doc. Exam.* 16, 103–118 (2005)
7. Schomaker, L., Franke, K., Bulacu, M.: Using codebooks of fragmented connected-component contours in forensic and historic writer identification. *Pattern Recogn. Lett.* 28 (6), 719–727 (2007)
8. Siddiqi, I., Cloppet, F., Vincent, N.: Contour based features for the classification of ancient manuscripts. In: Conference of the International Graphonomics Society, pp. 226–229 (2009)
9. Garain, U., Paquet, T.: Off-line multi-script writer identification using AR coefficients. In: International Conference on Document Analysis and Recognition, pp. 991–995 (2009)
10. Bulacu, M., Schomaker, L., Brink, A.: Text-independent writer identification and verification on off-line Arabic handwriting. In: International Conference on Document Analysis and Recognition, pp. 769–773 (2007)
11. Ozaki, M., Adachi, Y., Ishii, N.: Examination of effects of character size on accuracy of writer recognition by new local arc method. In: International Conference on Knowledge-Based Intelligent Information and Engineering Systems, pp. 1170–1175 (2006)
12. Chen, J., Lopresti, D., Kavallieratou, E.: The impact of ruling lines on writer identification. In: International Conference on Frontiers in Handwriting Recognition, pp. 439–444 (2010)
13. Chen, J., Cheng, W., Lopresti, D.: Using perturbed handwriting to support writer identification in the presence of severe data constraints. In: Document Recognition and Retrieval, pp. 1–10 (2011)
14. Galloway, M.M.: Texture analysis using gray level run lengths. *Comput. Graphics Image Process.* 4 (2), 172–179 (1975)
15. Siddiqi, I., Vincent, N.: Text independent writer recognition using redundant writing patterns with contour-based orientation and curvature features. *Pattern Recogn. Lett.* 43 (11), 3853–3865 (2010)

16. Ghiasi, G., Safabakhsh, R.: Offline text-independent writer identification using codebook and efficient code extraction methods. *Image and Vision Computing* 31, 379–391 (2013)
17. Shahabinejad, F., Rahmati, M.: A new method for writer identification and verification based on Farsi/Arabic handwritten texts, Ninth International Conference on Document Analysis and Recognition (ICDAR 2007), pp. 829–833 (2007)
18. Schlappbach, A., Bunke, H.: A writer identification and verification system using HMM based recognizers, *Pattern Anal. Appl.* 10, 33–43 (2007)
19. Schlappbach, A., Bunke, H.: Using HMM based recognizers for writer identification and verification, 9th Int. Workshop on Frontiers in Handwriting Recognition, pp. 167–172 (2004)
20. Marti, U.-V., Bunke, H.: The IAM-database: an English sentence database for offline handwriting recognition, *Int. J. Doc. Anal. Recognit.* 5, 39–46 (2002)
21. Collins II, G.W.: *Fundamental Numerical Methods and Data Analysis*. Case Western Reserve University (2003)
22. Chapra, S.C.: *Applied Numerical Methods*. McGraw-Hill (2012)
23. Ralston, A., Rabinowitz, P.: *A First Course in Numerical Analysis – Second Edition*. Dover Publications, New York (2001)
24. Zhang, D., Lu, G.: Review of Shape Representation and Description Techniques. *Pattern Recognition* 1(37), 1-19 (2004)
25. Schumaker, L.L.: *Spline Functions: Basic Theory*. Cambridge Mathematical Library (2007)
26. Dahlquist, G., Bjoerck, A.: *Numerical Methods*. Prentice Hall, New York (1974)
27. Jakóbczak, D.: 2D and 3D Image Modeling Using Hurwitz-Radon Matrices. *Polish Journal of Environmental Studies* 4A(16), 104-107 (2007)
28. Jakóbczak, D.: Shape Representation and Shape Coefficients via Method of Hurwitz-Radon Matrices. *Lecture Notes in Computer Science* 6374 (Computer Vision and Graphics: Proc. ICCVG 2010, Part I), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 411-419 (2010)
29. Jakóbczak, D.: Curve Interpolation Using Hurwitz-Radon Matrices. *Polish Journal of Environmental Studies* 3B(18), 126-130 (2009)

Abstract

Proposed method, called Probabilistic Nodes Combination (PNC), is the method of 2D curve modeling and handwriting identification by using the set of key points. Nodes are treated as characteristic points of signature or handwriting for modeling and writer recognition. Identification of handwritten letters or symbols need modeling and the model of each individual symbol or character is built by a choice of probability distribution function and nodes combination. PNC modeling via nodes combination and parameter γ as probability distribution function enables curve parameterization and interpolation for each specific letter or symbol. Two-dimensional curve is modeled and interpolated via nodes combination and different functions as continuous probability distribution functions: polynomial, sine, cosine, tangent, cotangent, logarithm, exponent, arc sin, arc cos, arc tan, arc cot or power function.

Streszczenie

Zaproponowana autorska metoda Probabilistycznej Kombinacji Węzłów-Probabilistic Nodes Combination (PNC) jest sposobem modelowania krzywej 2D oraz identyfikacji i rozpoznania pisma odręcznego na podstawie punktów kluczowych (węzłów). Węzły traktowane są jako punkty charakterystyczne podpisu odręcznego lub pisma przed modelowaniem i rozpoznaniem. Dwuwymiarowe dane są interpolowane z wykorzystaniem różnych funkcji rozkładu prawdopodobieństwa: potęgowych, wielomianowych, wykładniczych, logarytmicznych, trygonometrycznych, cyklometrycznych. W pracy pokazano propozycję algorytmu modelowania i rozpoznania pisma odręcznego.

Igor Troyanchuk

Maxim Bushinsky

Nina Tereshko

Vera Fedotova

Scientific-Practical Materials Research

Centre of NAS of Belarus

Minsk, Belarus

Antiferromagnet-ferromagnet transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ induced by pressure and magnetic field

Keywords: cobaltites, phase transition, crystal structure, neutron diffraction

1. Introduction

Rare earth cobaltites LaCoO_3 with a perovskite structure and hole-doped $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ (Ln – lantahanide, A – alkaline earth metal: Ca, Sr or Ba) attract much interests as they exhibit many unusual magnetic and transport phenomena [1]. The Co ions in an octahedral symmetry may have either high (HS), intermediate (IS) or low spin state (LS) as the energies of the crystal-field splitting of both the Co $3d$ states (E_{cf}) and the Hund's rule exchange energy (E_{ex}) are comparable.

Cobaltites are very sensitive to external pressure as the energy of the crystal-field splitting of the Co $3d$ states (E_{cf}) strongly depends on the variation of bond length Co-O and Co-O-Co angle. Applied pressure should stabilize non-magnetic state LS as result of increasing interval between t_{2g} and e_g levels by decreasing bond length Co-O causing a depopulation of magnetic state e_g . This effect has been observed in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ system [2]. Pressure effect on temperature of ferromagnetic transition T_C was found to be very different for different compounds [3, 4]. High negative dT_C/dP value was found in low doped compositions LaCaCoO and LaSrCoO . This value changes sign by Sr doping level [3]. Positive sign of dT_C/dP was found for $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ system in the whole doping interval. For $x = 0.5$ compound this coefficient is 1.8 K/kbar being maximal value for cobaltites [4]. A possible explanation of pressure effect was proposed in [4]. According to [4] the population of IS state is determined not only by competition between E_{cf} and intra-atomic exchange interaction J_{ex} but also depends on bandwidth W resulting from σ -bonding Co-O-Co interactions. The broadening of W stabilizes the higher spin state

therefore the population of higher spin states does not decrease under pressure despite increasing E_{cf} .

In this paper, we report that both the external pressure and external magnetic field induce ferromagnetic-antiferromagnetic transition in the anion-deficient cobaltites.

2. Experimental procedures

Ceramic samples of the $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x \geq 0.5$) system were obtained by a solid-state reaction technique using the high purity oxides La_2O_3 , CoO and carbonate BaCO_3 taken in a stoichiometric ratio and thoroughly mixed in a planetary mill (Retsch PM100, 300 rpm, 30 min). Synthesis was carried out in air at 1200°C for 10 h in air using a two-step procedure with an interim annealing at 1000°C for 2 h followed by a thorough grinding. Samples were cooled from 1200°C with a rate of 100°C/h down to 300°C . Strong oxygen reduction ($\delta = 0.2$) was performed by annealing in vacuum sealed quartz ampoule with metallic tantalum as an oxygen getter. The amount of tantalum is calculated from the desired oxygen deficit value. The value of oxygen deficit was estimated by the weight loss after sample decomposition into La_2O_3 and BaO simple oxides and metallic cobalt as well as by an analysis of neutron diffraction data (accuracy of 0.03). Ceramic samples were subjected to the study of structure by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). For SEM images the LEO 1455VP microscope was used. X-ray diffraction analysis was carried out at room temperature on the DRON-3M diffractometer in K_α -radiation of Cu. The neutron diffraction data at ambient pressure were collected using the FIREPOD fine-resolution powder diffractometer (E9) (wavelength 1.791 \AA .) [5] at the Hahn-Meitner Institute (Berlin, Germany). The neutron diffraction measurements under pressure were performed at the D20 diffractometer [6] in the Institute Laue Langevin (Grenoble, France) using Paris-Edinburg cell, equipped with cryostat. The pressure region was from ambient pressure (1 bar) till 65 kbar and temperature region from 50 K to 300 K. Diffraction patterns were collected at scattering angles $10\text{--}120$ degrees with neutron wavelength 1.3 \AA . The sample was mixed with NaCl for better pressure control. Experimental data were analyzed by Rietveld method using FullProf software package [7]. Magnetic properties of the samples were investigated with PPMS set-up in magnetic fields up to 14 T and temperature range $5\text{--}320 \text{ K}$ (Cryogenic Ltd).

3. Experimental results

Structural study using scanning electron microscopy method has shown the samples to consist of crystallites with clearly defined cutting and high density (Fig. 1). Crystallite size is in the range from 0.5 up to 5 \mu m . Note the presence of

layered structure with the layers thickness in nanometric diapason. That is characteristic of crystalline structure containing cobalt ions. Investigation of composition of synthesized samples by registration of element distribution along any given line on the surface has shown a good accordance with prescribed parameters. There is insignificant variation observed of La, Ba and Co content in different crystallites so one can regard the sample as practically homogeneous on the composition.

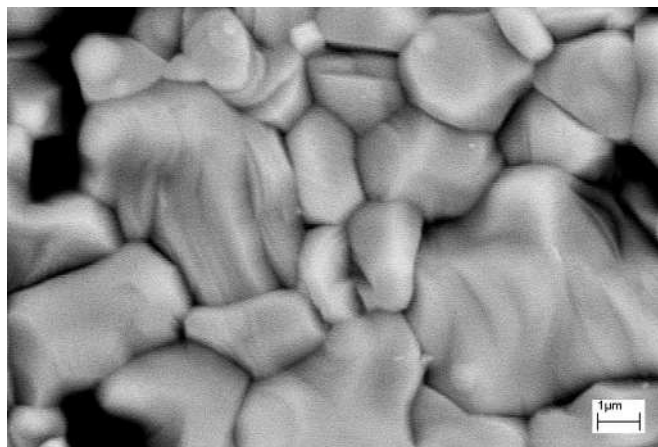


Fig. 1. SEM image of the surface structure of $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$

The temperature dependence of the magnetization measured upon cooling for the anion deficient composition $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$ is presented in Fig. 2a. Under normal pressure this compound was found to be antiferromagnet with ordering temperature T_N about 250 K. The dependence below 150 K exhibits an anomalous behavior as the magnetization drops with decreasing temperature. The isotherms of the magnetization *vs.* magnetic field are presented in Fig. 2b. One can see that the magnetic field induces a magnetic hysteresis in the temperature range 5–50 K. Furthermore, the magnetic susceptibility slightly increases with increasing magnetic field. This type of behavior can be associated with a metamagnetic phase transition. The magnetic hysteresis disappears above 50 K and the magnetization *vs.* field dependence becomes similar to that of superparamagnetism. The value of the magnetic moment is in the whole studied temperature range much lower than expected for a ferromagnetic state. One can conclude that the weak ferromagnetic component is associated with clusters embedded in an antiferromagnetic or paramagnetic matrix.

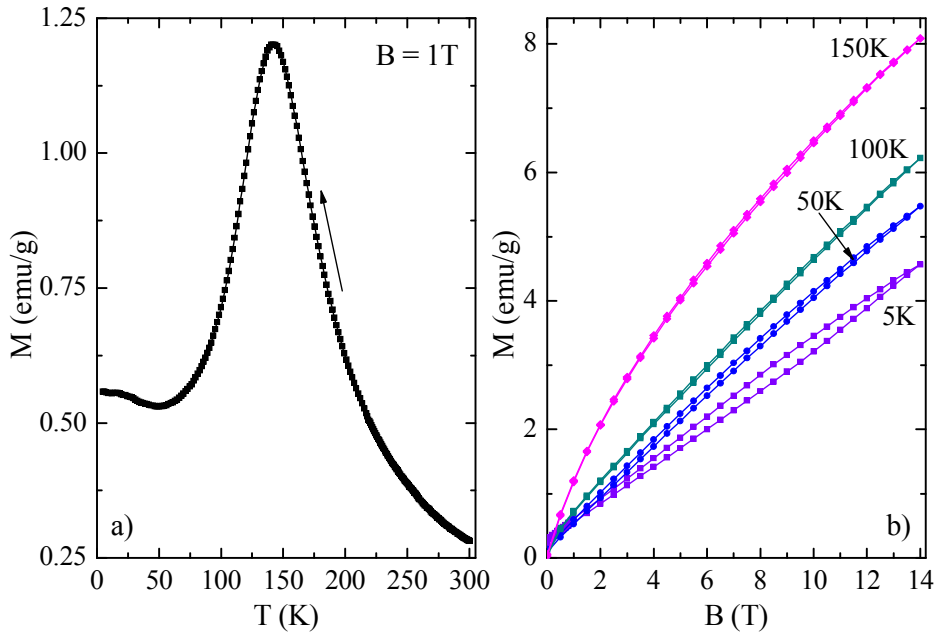


Fig. 2. Magnetization vs. temperature (a) and magnetization vs. field isotherms (b) for the $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$ sample

Phase transition antiferromagnet-ferromagnet can be induced also by external magnetic field. In Fig. 3a there are isotherms of field magnetization dependences shown for $\text{La}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{CoO}_{3-\delta}$ compositions which evidence this hypothesis. Indeed the large magnetic hysteresis observed in the (1–14) T range of the fields can be associated with field induced transition from antiferromagnetic into ferromagnetic state in some clusters. This hypothesis is supported by magnetoresistance data (Fig. 3b). One can see that magnetoresistance well correlates with magnetization data. So one can conclude that antiferromagnetic phase has much larger resistivity than ferromagnetic one. It is can be related to larger anion deficiency of the antiferromagnetic phase.

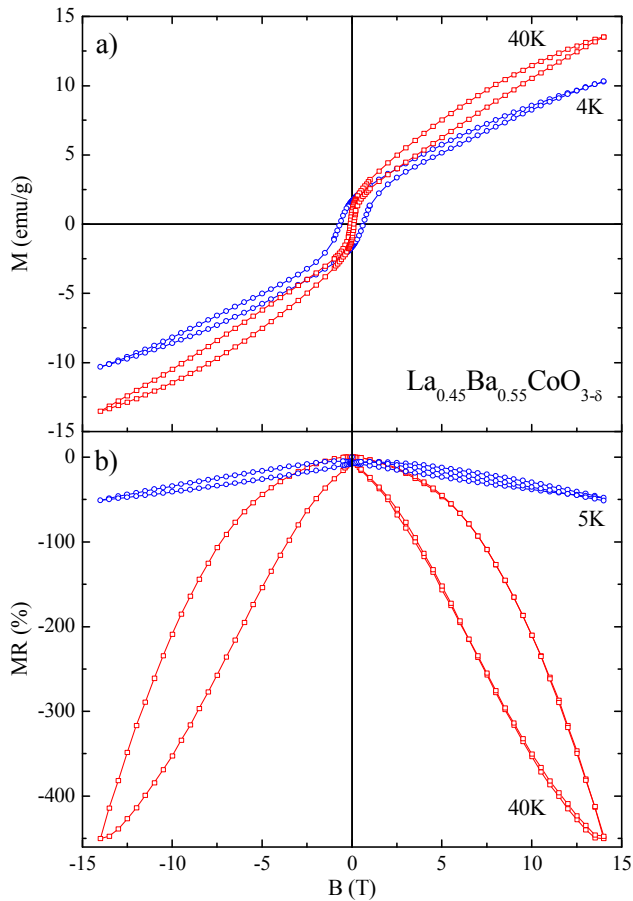


Fig. 3. Magnetization vs. field isotherms (a) and magnetoresistance vs. field (b) for the $La_{0.45}Ba_{0.55}CoO_{3-\delta}$ sample

Neutron powder diffraction (NPD) of anion-deficient $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ data at ambient pressure have been collected in the range 2–300 K. Rietveld refinement carried out on the NPD patterns (Fig. 4) assumes cubic symmetry of the lattice (space group $Pm\bar{3}m$). We did not observe significant changes of the nuclear structure upon cooling down to 2 K.

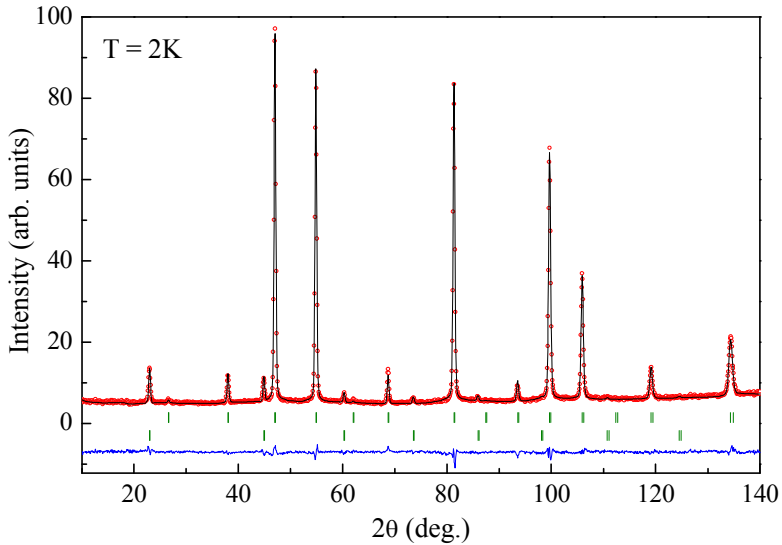


Fig. 4. Observed pattern, calculated profile, and difference curve of the Rietveld refinement done on the NPD data for the sample $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$ obtained at 2 K. Tick marks below the graph indicate the calculated positions of the Bragg peaks for nuclear and magnetic diffraction

The NPD data under pressure have been collected at 50, 100 and 300 K. We did not observe significant changes of the nuclear structure upon cooling up to the highest pressure 65 kbar used in the experiment. Half-width of reflexes increases slightly under pressure. However, unit cell parameter decreases from 3.90 down 3.83 Å by increasing pressure up to 65 kbar at 50 K (Fig. 5). The pressure was found to result in gradual decrease of antiferromagnetic reflexes intensity disappearing practically at 65 kbar and 50 K. Beginning from 40 kbar the intensities of (100) and (110) reflexes strongly increase by occurring ferromagnetic component. This indicates co-existence of antiferromagnetic and ferromagnetic components at pressure about 40 kbar. Ferromagnetic moment value is 1.9 μ_{B}/Co at 65 kbar (Fig. 5). This value is very close to ferromagnetic moment of stoichiometric $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ [8, 9] with unit cell parameter ($a = 3.88$ Å, near the Curie point $T_{\text{C}} = 190$ K) much higher than that of $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$ at 65 kbar and 50 K.

We suggest that the pressure effect on the magnetic ground state in cobaltites can be considered in terms of cobalt spin state crossover. In the simplest scheme the magnetic ground state is determined by the spin state of cobalt ions which strongly depends on the unit cell volume, doping level and $3d(\text{Co})$ - $2p(\text{O})$ hybridization. Pressure is expected to favor the population of the LS state since the ionic radius of LS Co^{3+} (0.685 Å) is smaller than that of IS Co^{3+} (0.717 Å) [10] and the difference

in ionic radii leads to a lattice-volume expansion observed at the LS into IS transition [11]. However, the ionic radius of HS Co^{3+} (0.750 Å) is larger than that of IS Co^{3+} . The IS state in cobaltites is realized via large $3d(Co)-2p(O)$ hybridization [12]. This hybridization should enhance under pressure. Hence, high pressure can induce the HS into IS transition at appropriate conditions.

As evidenced from the present work the pressure induced antiferromagnet-ferromagnet transition is not accompanied by a perceptible distortion of the lattice (Fig. 5). Apparently the IS state is stabilized by the increase of the $3d(Co)-2p(O)$ hybridization resulting from the large volume contraction (Fig. 5). This is in agreement with the theoretical consideration [12]. The observed magnetic moment value ($1.9\mu_B/Co$) indicates that cobalt ions located in both pyramids CoO_5 and octahedrons CoO_6 adopt the IS state.

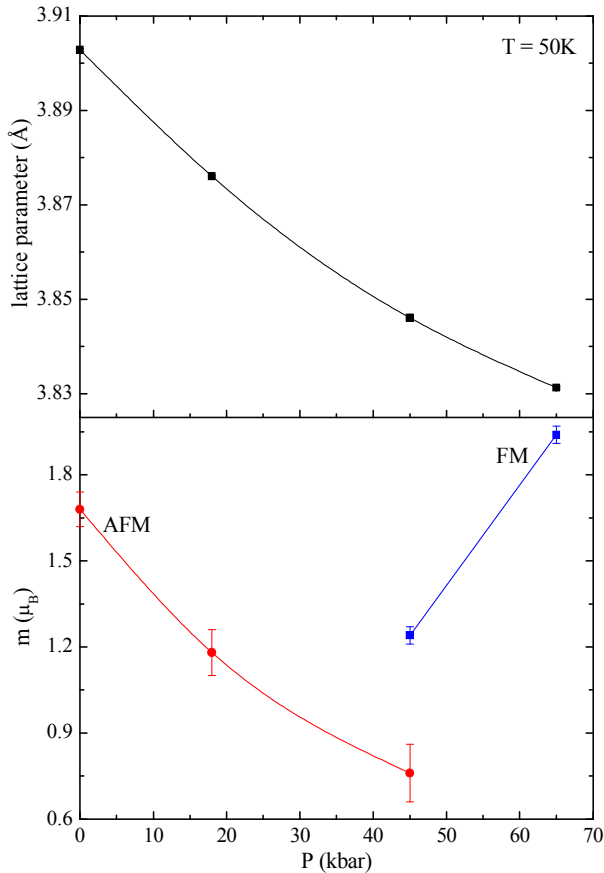


Fig. 5. Lattice parameter vs. pressure (upper panel) and antiferromagnetic/ferromagnetic moment vs. pressure (lower panel) for the $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ at $T = 50K$

4. Summary

The effect of pressure on the antiferromagnetic ground state in anion deficient samples $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ was investigated. It was found that both applied pressure and external magnetic field induces a transition from the antiferromagnetic to the ferromagnetic state. The observed magnetic moment for $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.8}$ at 65 kbar is $1.9\mu_B/\text{Co}$. Our results are in accordance with a model in which the driving force of the antiferromagnet-ferromagnet transition should be a spin state crossover from HS to LS induced by pressure or magnetic field. Magnetic interactions between Co ions in HS state are antiferromagnetic while in LS one they are ferromagnetic. Both the types of magnetic interactions are associated obviously with superexchange via oxygen.

Acknowledgments

This work is supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (Project F13K-046).

References

1. J.B. Goodenough, J.S. Zhou, in *Structure and Bonding*, Springer, New York, 2001, pp. 17-113.
2. Fujita T., Miyashita T., Yasui Y., Kobayashi Y., Sato M., Nishibori E., Sakata M., Shimojo Y., Igawa N., Ishii Y., Kakurai K., Adachi T., Ohishi Y., Takata M., Transport and magnetic studies on the spin state transition of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ up to high pressure, *J. Phys. Soc. Jpn.* 73 (2004), No. 7, 1987-1997
3. Fita I., Szymczak R., Puzniak R., Troyanchuk I.O., Fink-Finowicki J., Mukovskii Ya.M., Varyukhin V.N., Szymczak H., Pressure-tuned spin state and ferromagnetism in $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M=Ca,Sr), *Phys. Rev. B* 71 (2005), No. 21, 214404-214410
4. Fita I., Szymczak R., Puzniak R., Wisniewski A., Troyanchuk I.O., Karpinsky D.V., Markovich V., Szymczak H., Ferromagnetic state of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ under applied pressure: Factors controlling the sign reversal of pressure effect in cobaltites, *Phys. Rev. B* 83 (2011), No. 6, 064414-064421
5. Töbrens D.M., Stüßer N., Knorr K., Mayer H.M., Lampert G., E9: The New High-Resolution Neutron Powder Diffractometer at the Berlin Neutron Scattering Center, *Materials Science Forum* 378-381 (2001), 288-293
6. Hansen T.C., Henry P., Fischer H.E., Torregrossa J., Convert P., The D20 instrument at the ILL: A versatile high-intensity 2-axis neutron diffractometer, *Meas. Sci. Technol.* 19 (2008), No. 3, 034001-1-034001-6

7. Rodríguez-Carvajal J., Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction, *Physica B* 192 (1993), No. 1-2, 55–69
8. Fauth F., Suard E., Caignaert V., Intermediate spin state of Co³⁺ and Co⁴⁺ ions in La_{0.5}Ba_{0.5}CoO₃ evidenced by Jahn-Teller distortions, *Phys. Rev. B* 65 (2001), No. 6, 060401(R)
9. Nakajima T., Ichihara M., Ueda Y., New A-site Ordered Perovskite Cobaltite LaBaCo₂O₆: Synthesis, Structure, Physical Property and Cation Order-Disorder Effect, *J. Phys. Soc. Jpn.* 74 (2005), No. 5, 1572-1577
10. Vogt T., Hriljac J.A., Hyatt N.C., Woodward P., Pressure-induced intermediate-to-low spin state transition in LaCoO₃, *Phys. Rev. B* 67 (2003), 140401(R)
11. Fujita T., Miyashita T., Yasui Y., Kobayashi Y., Sato M., Nishibori E., Sakata M., Shimojo Y., Igawa N., Ishii Y., Kakurai K., Adachi T., Onishi Y., Takata M., Transport and Magnetic Studies on the Spin State Transition of Pr_{1-x}Ca_xCoO₃ up to High Pressure, *J. Phys. Soc. Jpn.* 73 (2004), No. 7, 1987-1997
12. Korotin M.A., Ezhov S.Y., Solovyev I.V., Anisimov V.I., Khomskii D.I., Sawatzky G.A., Intermediate-spin state and properties of LaCoO₃, *Phys. Rev. B* 54 (1996), No. 8, 5309-5316

Abstract

Magnetic properties of the anion deficient cobaltites La_{1-x}Ba_xCoO_{3-δ} ($x \geq 0.5$) have been studied. Magnetic field induces very large changes in resistivity accompanied by large magnetic hysteresis. It is found that an applied pressure transforms antiferromagnetic state into ferromagnetic one. It is assumed that a ground magnetic state strongly depends on unit cell volume and transition is associated with the cobalt ions spin state crossover. It is suggested that the antiferromagnetic state corresponds to high spin state of cobalt ions whereas ferromagnetic one is due to intermediate spin state of cobalt ions.

Streszczenie

Zbadano wpływ naprężenia na podstawowy antyferromagnetyczny stan w anion-zubożonym La_{1-x}Ba_xCoO_{3-δ}

Ustalono że tak oddziaływanie ciśnienia jak zewnętrznego pola magnetycznego indukuje przejście ze stanu antyferromagnetycznego w stan ferromagnetyczny.

Obserwowana wartość momenty magnetycznego dla La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8} przy 65 kbar jest równa 1.9μ_B/Co.

Otrzymane wyniki są zgodne z modelem, w którym siła dynamiczna antyferromagnetyczno-ferromagnetycznego przejścia ze stanu HS w stan LS jest

spowodowany przez ciśnienie lub pole magnetyczne. Oddziaływanie magnetyczne pomiędzy jonami Co w stanie HS jest ferromagnetyczne, a w stanie IS – antyferromagnetyczne. Oba typy oddziaływań mogą być związane z superoddziaływaniem z atomami tlenu.

Słowa kluczowe: cobaltites, przejścia fazowe, struktura kryształów, dyfrakcja neutronów neutron

L. Bliznyuk¹⁾
T. Petrochenko¹⁾
V. Fedotova¹⁾

V. Rubanik^{2,3)}
V. Shilin³⁾
V. Rubanik jr³⁾

¹⁾SSPA "Scientific and Practical Materials
Research Centre of NAS of Belarus",
Minsk, Belarus

²⁾Vitebsk State Technological University,
Vitebsk, Belarus

³⁾Institute of Technical Acoustics of NAS of Belarus,
Vitebsk, Belarus

Influence of ultrasonic mechanoactivation on phase formation in dielectric ceramic material based on BaAl₂Si₂O₈

Keywords: monoclinic modification, hexagonal modification, mechanoactivation

1. Introduction

Rapid development of electronics requires using materials of high quality. Research on the development of inorganic dielectrics with desired properties has become increasingly important. The important factor in process of obtaining material is the possibility of formation of a required crystal structure, in particular, using ultrasonic mechanoactivation [1].

BaAl₂Si₂O₈ shows complex polymorphism and crystallizes in monoclinic, orthorhombic and hexagonal structures [2–5]. The physical properties of celsian depend on its crystal structure. For example, a compound with the monoclinic structure is thermodynamically stable in the temperature range of 20–1590°C [5], whereas the hexagonal phase of celsian is stable up to 1760°C [1].

Low thermal shock resistance that related to the structural transformation of the hexagonal α -modification into the hexagonal β -modification in the 280–320°C temperature range appears to be a drawback of hexacelsian [6].

Monoclinic form does not undergo polymorphic transformations and is characterized by high dielectric and mechanical properties.

The aim of this work is to study the influence of ultrasonic mechanoactivation on crystal structure of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

2. Experimental procedures

$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}$ was obtained by using the oxides of BaCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 as the initial components in the ratio of 1:1:2. The synthesis was carried out in alundum crucibles in air by solid-state reaction at temperatures of 1300–1450°C, the time of synthesis was 2 h. The synthesized powders were wet-ground in ethanol. The coupling agent (e.g., PVA glue) was added to some parts of synthesized powder after which that then pressed at 100 MPa into pellets. The sintering was carried out at temperatures from 1440°C to 1520°C for 2 h in air atmosphere.

Another part of the powder was ultrasonically treated at normal atmospheric pressure for 0.5–1.5 h using ultrasonic generator UZG 1-1 of 1 kW power and magnetostrictive transducer PMS 1-1. Then obtained material was pressed at 100 MPa into pellets and sintered at temperatures from 1250°C to 1350°C for 2 h in air atmosphere. The phase composition of the obtained material after processes of synthesis, ultrasonic mechanoactivation and sintering was determined by X-ray diffraction method of monochromatized CuK_α radiation in the angle range of 20–65°. Dielectric measurements of the samples were made at 100 kHz with an E7-8 bridge in the temperature range of 20–350°C. Open porosity was studied using the optical microscope Olympus GX 41. Processing of the experimental data was performed using the software Autoscan 2500 Studio.

3. Results and discussion

According to X-ray diffraction studies ceramics of hexagonal $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}$ is obtained after synthesis (the presence of the monoclinic modification is recorded only against a background (Fig. 1)).

The analysis of X-ray diffraction patterns shows that after sintering the crystal structure is similar to the initial one for the samples obtained from the synthesized material without mechanoactivation (Fig. 1).

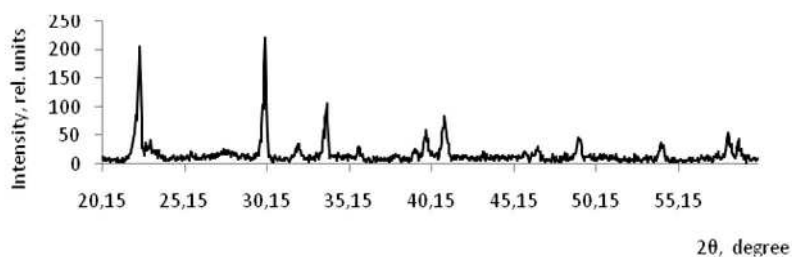


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of ceramic samples of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}$ after synthesis

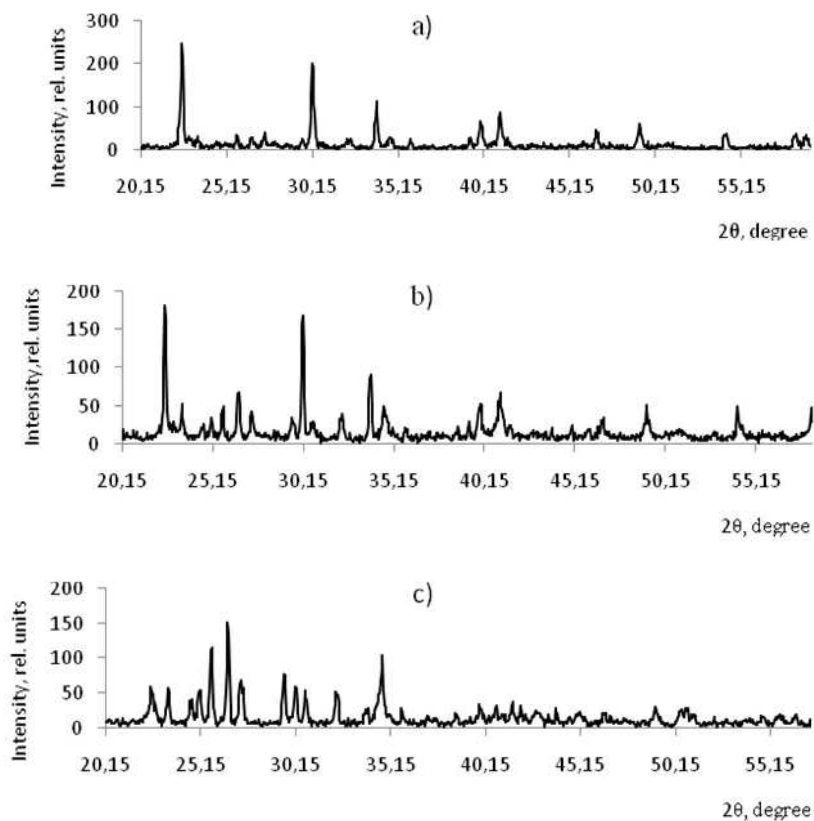


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of ceramic sample of hexagonal $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}$ after ultrasonic treatment and subsequent heat treatment: a) UVs treatment for 0.5 h; b) UVs treatment for 1 h; c) UVs treatment for 1.5 h

It is found that the crystal structure of hexagonal modification was formed at synthesis temperatures of 1300–1450°C. For single-phase ceramic samples of hexagonal BaAl₂Si₂O the temperatures of synthesis and sintering must be 1450°C and 1500°C, respectively.

The study of the samples obtained after mechanoactivation (UVs grinding) and subsequent sintering shows that the influence of ultrasonic vibrations (UVs) for 0.5 h (Fig. 2a) leads to a monoclinic modification. The influence of UVs leads to the increase of crystal structure of the monoclinic modification (Fig. 2b).

Further increase in ultrasonic exposure time for 1.5 h results in the formation of monoclinic crystal structure (Fig. 2c).

The results of studies of electrophysical properties of the samples with different types of crystal structure are shown in Table 1.

Table 1

Properties	Hexagonal modification	Monoclinic modification	Phase mixture
Relative dielectric constant, ϵ	6.5±0.2	6.3±0.2	6.4±0.2
Dielectric loss tangent, $\text{tg } \delta$	no more 0.0005	no more 0.0005	no more 0.0005
Temperature coefficient of permittivity, $\text{TK } \epsilon \cdot 10^{-6}, 1/^{\circ}\text{C}$	106	109	106
Porosity, %	5.61	6.45	6.55

The temperature dependence of the dielectric constant of the samples with different modifications of crystal structure shows that in the temperature range from 20°C to 290°C the dielectric behavior does not depend on the modification of crystal structure.

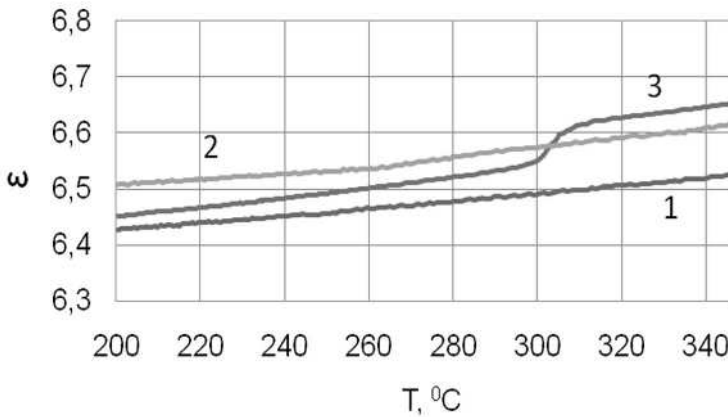


Fig. 3. Temperature dependencies of permittivity of the samples with different modifications of crystal structure: 1 – monoclinic, 2 – mixture of phases, 3 – hexagonal

Structural transformation of hexagonal α -modification into β -modification for ceramic samples of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}$ occurs in the temperature range of 280–320°C that is coherent with the results of DTA analysis [8], where the transition temperature corresponds to 312°C. Monoclinic form has not polymorphic transformations. The phase transition for the two-phase samples is lack (Fig. 3).

Resume

The studies have shown that hexagonal $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}$ is synthesized at temperatures of 1300–1450°C. Subsequent ultrasonic treatment of the synthesized $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}$ stimulates polymorphic transformations, i.e. by selecting the ultrasonic treatment regime it is possible to obtain a material with the given modification of crystalline structure. Thus, an increase in processing time of UVs up to 1.5 h leads to the formation of the monoclinic-phase structure.

It has been determined that the values of electrical parameters of the sample $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}$ do not depend on the modification of crystalline structure. This ceramic material has low porosity, high Q-factor and good dielectric parameters that allows to use it for ceramic resonators, and other microwave devices.

Bibliography

1. Shilin A.D., Rubanik A.D., Rubanik V.V. Ultrasound mechanoactivation of powder materials. Perspective materials and technologies. Editor V.V. Klubovich – Vitebsk: VSTU, 2013. pp. 630-651.
2. Shhabanova G.N., Tsapko N.S., Logvinkov S.M., Proskurnya E.M., Mokritskaya V.K. Problems of chemistry and chemical technology. 2009. N 4. pp. 218-221.
3. Chiari G., Gazzoni G., Craig J.R., Gibbs G.V., Louisnathan S.J. American Mineralogist. 1985. Vol. 70. P. 969-974.
4. Smith J.V. Acta Cryst. 1953. № 6. P. 613-620.
5. Rief F., Kubel H.: Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. 2007. Vol. 62 b, № 12. P. 1535-1542.
6. Lin H.C., Foster W.R. American Mineralogist. 1968. Vol. 53. P. 134-144.
7. Savchuk G.K., Petrochenko T.P., Klimza A.A. Proceedings of National Academy of Sciences of Belarus, Series of Physical and Mathematical Sciences. 2012, N 3. pp. 106 – 110.
8. Kremenovic A., Norby P., Dimitrijevic R. Phase transitions. 2004. Vol.77, № 11. P.955–987.

Abstract

Mechanoactivation effect has been studied on crystal structure of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ known as polymorphous compound. Ultrasonic treatment of the synthesized material powder has been used as mechanoactivation method.

Ultrasonic grinding during 0.5–1.5 h was determined to result in polymorphous transformation.

Dielectric properties of ceramics $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ have been investigated for hexagonal, monoclinic modifications of crystal structure as well for that based on phase mixture.

It is shown that sintering of ceramic material based on monoclinic crystal structure modification of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ takes place in temperature diapason of 1300–1350°C.

Ceramic materials based on $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ compounds have been shown to exhibit low porosity, high Q-factor and dielectric parameters allowing use them for resonators, and other microwave devices.

Streszczenie

Zbadano właściwości magnetyczne anionowo zubożonego kobaltytu $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x \geq 0.5$)

Pole magnetyczne powoduje bardzo duże zmiany w oporności wraz z dużą histerezą magnetyczną. Ustalono że wywierany naprężenia zmienia stan antyferromagnetyczny na ferromagnetyczny. Przyjęto się, że podstawowy stan magnetyczny silnie zależy od objętości komórki jednostkowej oraz że przejścia są związane z tym że jony kobaltu odwracają kierunek obrotu. Sugeruje się, że stan antyferromagnetyczny odpowiada wysokiemu stanowi spinu jonów kobaltu podczas kiedy ferromagnetyczny jest wynikiem pośredniego stanu spinowego jonów kobaltu.

Mikhail Tivanov

Department of Energy Physics
Faculty of Physics
Belarusian State University
Minsk, Belarus

Aleksy Patryn

Wydział Elektroniki i Informatyki
Politechnika Koszalińska

Determination of space charge region width and diffusion length in Cu(In,Ga)(S,Se)_2 absorber from solar cell spectral characteristics

Keywords: CdS/CIGSS, space-charge region width, diffusion length, photocurrent spectra, photovoltage spectra

1. Introduction

The direct band gap semiconductor solid solutions Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSS) are an excellent basic material for high-efficiency and low-cost thin film solar cells (SCs) of the second generation. Fig. 1 shows schematically SC on the base of CIGSS, where the CIGSS base layer is covered with a thin (30 – 50 nm) layer of wide-gap semiconductor (usually CdS).

For improvement the efficiency of the CIGSS-SCs, there is required to optimize their parameters taking into account the spectral characteristics of solar radiation. This necessitates the creation of a nondestructive control system for the parameters of SCs at various stages of their manufacture. Despite active investigations of CIGSS-SCs and the available basic principles for modeling of the SCs spectral characteristics, nondestructive control methods (specifically those based on spectral measurements) for these parameters at various stages of the production process of CIGSS-SCs are inadequate.

In this work, a method have proposed to evaluation the space charge region (SCR) width and the diffusion length of minority carriers in a CIGSS-layer from analysis of its spectral characteristics at various stages of SCs production after *p-n*-junction formation.

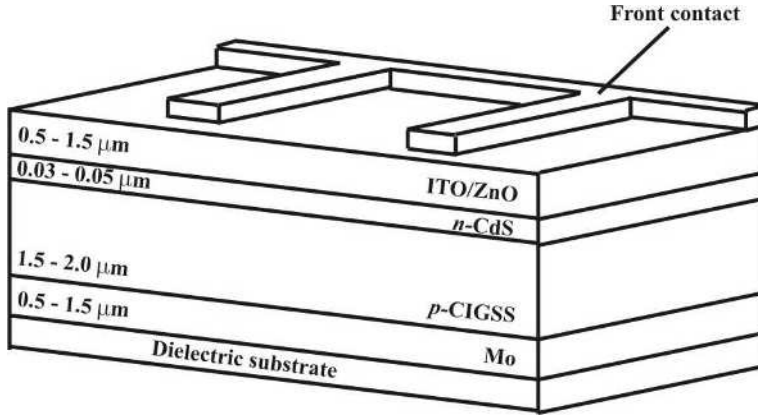


Fig. 1. The CIGSS-SC sketch

2. Photocurrent and photovoltage spectra of solar cell

To correctly, it must be understood the spectral quantum efficiency under the spectral response of SC. Namely, following ratio $\frac{J_{ph}}{eF}$, where $J_{ph} = J_{ph}(\lambda)$ is the spectral photocurrent density (photocurrent spectra), e – the elementary charge, $F = F(\lambda)$ – the photon flux spectral density. Sometimes, however, it is used an open-circuit voltage U_{OC} spectral dependence (photovoltage spectra) for estimation of J_{ph} values because there is a relationship between these two characteristics. This correlation between the photocurrent density J_{ph} and open-circuit voltage U_{OC} can be expressed by the following function [1]:

$$J_{ph} = J_0 \left[\exp\left(\frac{U_{OC}}{mV_T}\right) - 1 \right] + \frac{U_{OC}}{R_p}, \quad (1)$$

where $V_T = \frac{kT}{e}$, k – Boltzman constant, T – thermodynamic temperature, J_0 – inverse current density, m – diode coefficient including the recombination processes in SCR ($m > 1$), R_p – parallel resistance in the equivalent circuit of SC. In case of a low excitation level ($U_{OC} < V_T$), with due consideration for the first two expansion components we can rewrite (1) as

$$U_{OC} = \frac{mV_T R_p}{J_0 R_p + mV_T} J_{ph} = const \cdot J_{ph} \quad (2)$$

As follows from (2), J_{ph} measuring is equivalent to the recording of U_{OC} .

Due to the requirement the condition of low excitation level, it is necessary to realize the condition

$$\frac{W^L}{W} \approx 1, \quad (3)$$

where W is the value of SCR in the dark, W^L is the same but at illumination. The condition (3) required for realization the condition $J_0 = const$ is always satisfied at spectral measurements for $U_{OC} < V_T$, as will be shown below.

3. The space-charge region width in Cu(In,Ga)(S,Se)₂-layer

The SCR width is one of the major parameters of SC which determines its spectral sensitivity and efficiency.

The SCR width in n - and p -regions, designated respectively as x_n and x_p , can be set by relations

$$x_n = V_0 \frac{2\varepsilon_n \varepsilon_0}{eN_D W}, \quad x_p = V_0 \frac{2\varepsilon_p \varepsilon_0}{eN_A W}, \quad (4)$$

within the framework of a one-dimensional model for an abrupt junction. Here N_D and N_A are the concentrations of non-compensated donors and acceptors, respectively; ε_0 – the electric constant, ε_n and ε_p – the material permittivity, V_0 – built-in potential, $W = x_n + x_p$. According to (4), we obtain

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{e} \frac{\varepsilon_p N_D + \varepsilon_n N_A}{N_A N_D} V_0} \quad (5)$$

$$x_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_p \varepsilon_0}{eN_A} V_0} \cdot \frac{N_D}{N_D + \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_p} N_A} \quad (6)$$

Equation (5) makes it possible to estimate the correctness of condition (3) for $U_{OC} < V_T$. In case of the illuminated SC

$$\frac{W^L}{W} = \sqrt{\frac{V_0 - U_{OC}}{V_0}} \quad (7)$$

In the case of CIGSS-SC, V_0 is approximately equal to 700 mV [2]. In such a manner, the realization of $U_{OC} < V_T$ means fulfillment of the condition given by (3).

Note that SCR is located mainly in a CIGSS-layer (see Fig. 1). Indeed, ε_n (CdS) = 10 [3], ε_p (CIGSS) \approx 13.6 [3], N_D (CdS) \sim 10^{18} cm $^{-3}$ [2], N_A (CIGSS) \sim 10^{16} cm $^{-3}$ [2]. From the condition of electro-neutrality $N_D x_n = N_A x_p$ it follows that $\frac{x_p}{x_n} \sim 10^2$.

4. Spectral characteristic of Cu(In,Ga)(S,Se) $_2$ based solar cell

Let us use the one-dimensional model of SC presented in [4–6]. One of the features of CIGSS-SC is a relatively large band gap of the front layer (3.3 eV for ZnO) leading to its transparency for the most part of a solar spectrum. The band gap of a buffer layer is also large enough (2.4 eV for CdS). Inasmuch as the thickness of the buffer layer is several tens of nanometers only (Fig. 1) [7], extinction of the visible and infrared radiation therein can be ignored.

Thus, a one-dimensional model of CIGSS-SC (just for a major part of the spectral sensitivity) can be schematically shown like in Fig. 2, that is similar to the appropriate scheme in [8].

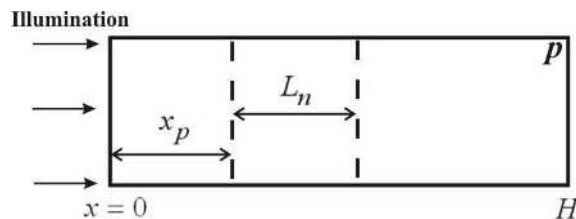


Fig. 2. One-dimensional model for SC CIGSS-layer: x_p – SCR value, L_n – region with a thickness equal to the diffusion length, H – thickness of CIGSS-layer

Within the framework of this model, the photocurrent density consists of two components

$$J_{ph} = J_n + J_{SCR}, \quad (8)$$

where J_n is the current density of the electrons generated in a quasi-neutral region of the CIGSS-layer and arriving to SCR, J_{SCR} – current density of the carriers generated in SCR of the CIGSS-layer.

$$J_{SCR} = eF(1-r) \left[1 - \exp(-\alpha x_p) \right], \quad (9)$$

where $r = r(\lambda)$ is the reflectance, $\alpha = \alpha(\lambda)$ – absorption index.

According to [4], at a low excitation level and in the absence of a «drawing» field in the quasi-neutral region of the CIGSS-layer an equation for J_n is given by

$$J_n = e \frac{F(1-r)\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \exp(-\alpha x_p) \times \left[\alpha L_n - \frac{\left(\frac{S_n}{D_n} L_n \right) \left(ch \frac{H}{L_n} - \exp(-\alpha H) \right) + sh \frac{H}{L_n} + \alpha L_n \exp(-\alpha H)}{\left(\frac{S_n}{D_n} L_n \right) sh \frac{H}{L_n} + ch \frac{H}{L_n}} \right], \quad (10)$$

where S_n is the surface recombination velocity of electrons on the backside contact, D_n – the diffusion coefficient of electrons.

For CIGSS-SC, we have $L_n \sim 1 \mu\text{m}$ [9] and $H \sim 2 - 3 \mu\text{m}$. As a result,

$$\exp\left(\frac{H}{L_n}\right) \gg \exp\left(-\frac{H}{L_n}\right). \quad (11)$$

Apart (11), we will suppose that there is no reflection of the minority carriers from the backside contact and hence $S_n \rightarrow \infty$, as it was considered in [8]. In this case, expression (10) can be rewritten as

$$J_n = e \frac{F(1-r)\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \exp(-\alpha x_p) \left[\alpha L_n - 1 - \frac{1}{2} \exp \left[- \left(\alpha H + \frac{H}{L_n} \right) \right] \right]. \quad (12)$$

Using (8), (9) and (12), we get

$$\frac{J_{ph}}{eF(1-r)} = \frac{\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \exp(-\alpha x_p) \times \left[\alpha L_n - 1 - \frac{1}{2} \exp\left[-\left(\alpha H + \frac{H}{L_n}\right)\right] \right] + \left[1 - \exp(-\alpha x_p) \right]. \quad (13)$$

As previously mentioned, we have $L_n \sim 1 \mu\text{m}$ [9] and $H \sim 2 - 3 \mu\text{m}$ for CIGSS-SC. The absorption index α of CIGSS for a major part of the spectral sensitivity is no less than 10^4 cm^{-1} [10]. In this case, equation (13) can be simplified under the assumption that

$$\frac{1}{2} \exp\left[-\left(\alpha H + \frac{H}{L_n}\right)\right] \ll 1 \quad (15)$$

By this means, the following relation is true:

$$\frac{J_{ph}}{eF(1-r)} = \frac{\alpha L_n}{\alpha L_n + 1} \exp(-\alpha x_p) + \left[1 - \exp(-\alpha x_p) \right] \quad (16)$$

It follows that

$$x_p = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{1}{\left(1 - \frac{J_{ph}}{eF(1-r)}\right) (\alpha L_n + 1)} \quad (17)$$

To determine L_n , we perform an analysis of the spectral characteristics over the range, where

$$\frac{1}{\alpha} \gg x_p \quad (18)$$

In so doing, it is necessary not to violate the condition of (15). According to (18), we can use the procedure described in [11] to determine L_n .

Knowing L_n , we can determine x_p by expression (17). If we make measurements of photovoltage spectra instead of photocurrent spectra, we need to use correlation (2).

As a result, we can determine the values of x_p and L_n from the analysis of the spectral characteristics with the use of (13). The known value of x_p allows to obtain from (6) the concentration of non-compensated acceptors in the CIGSS-layer.

Resume

The method for determination of the space charge region width and diffusion length in a CIGSS-layer in SC based on the analysis of a spectral characteristic is proposed. This method can be used as a quick test procedure enabling one to estimate the evolution of the CIGSS-layer parameters at various stages of SC production after deposition of the buffer layer (p - n -junction formation).

Bibliography

1. A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. *Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion* (Academic Press, New York, 1983).
2. R. Klenk. *Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells* Thin Solid Films 387, pp. 135-140. 2001.
3. M. Gloeckler, A.L. Fahrenbruch, and J.R. Sites. *Numerical Modeling of CIGS and CdTe Solar Cells: Setting the Baseline* Proc. World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion 3, pp. 491-494 (Osaka, Japan, May 2003).
4. S.M. Sze. *Physics of semiconductor devices* (A Wiley-Interscience Publication, New York, 1981).
5. M. Tivanov, A. Patryn, N. Drozdov, A. Fedotov, A. Mazanik. *Determination of solar cell parameters from its current-voltage and spectral characteristics* Solar Energy Materials & Solar Cells 87, pp. 457-465. 2005.
6. H. Mackel, A. Cuevas. *The spectral response of the open-circuit voltage: a new characterization tool for solar cells* Solar Energy Materials & Solar Cells 81, pp. 225-237. 2004.
7. M.A. Contreras, M.J. Romero, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, K. Ramanathan. *Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells* Thin Solid Films 403-404, pp. 204-211. 2002.
8. R. Klenk, H.-W. Schock, W.H. Bloss. *Photocurrent collection in thin film solar cells - calculation and characterization for CuGaSe₂/(Zn,Cd)S* Proceedings of 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, pp. 1588-1591. 1994.
9. M.Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui, Ch.-H. Fischer, A. Jager-Waldau, J. Klaer, R. Klenk, R. Konenkamp, Th. Matthes, R. Scheer, S. Siebentritt, A. Weidinger, *Processes for chalcopyrite-based solar cells* Thin Solid Films 361-362, pp. 533-539. 2000.

10. C.A. Durante Rincon, E. Hernandez, M.I. Alonso, M. Garriga, S.M. Wasim, C. Rincon, M. Leon. *Optical transitions near the band edge in bulk $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ from ellipsometric measurements* Materials Chemistry and Physics 70, pp. 300-304. 2001.
11. D.L. Lile, N.M. Davis. *Semiconductor profiling using an optical probe* Solid-State Electronics 18, pp. 699-704. 1975.

Abstract

In this work we present simple non-destructive method for extracting of $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -based solar cell parameters (space-charge region width and diffusion length of minority charge carriers in $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ absorber) from the analysis of solar cell spectral characteristics.

This method is based on one-dimensional model of a solar cell when the change of in-depth distribution of the photogenerated carriers and, hence, the change of its photoresponse with the variation of excitation wave-length in solar cell is taking into account. The following assumptions are accepted: the reflection of charge carriers from back contact and the «drawing» fields in the quasi-neutral area of the absorber layers are negligible; window and buffer layers are transparent in the analyzed of spectrum range; the injection level of minority charge carriers is low; the recombination losses at the metallurgical p - n -junction interface of the studied photosensitive structure are dependent linearly on the photocurrent density.

Streszczenie

W pracy przedstawiono prostą metodę nieniszczącego wyznaczenia parametrów (szerokość obszaru ładunku przestrzennego i długość drogi dyfuzji mniejszościowych nośników ładunku w absorberze) dla ogniw słonecznych na bazie $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ z analizy charakterystyk widmowych ogniw słonecznych.

Metoda opiera się na jednowymiarowym modelu ogniwa słonecznego, kiedy zmiana rozkładu generowanych optycznie nośników jest prostopadła do powierzchni i zmiana fotoodpowiedzi ze zmianą długości fali światła wzbudzającego jest brana pod uwagę.

Przyjęto poniższe założenia: odbicie nośników ładunku od tylnego kontaktu oraz zmiana pola profilu w okolicy quasi-neutralne warstw absorbera są nieistotne; warstwy czołowa i buforowa są przezroczyste w analizowanym zakresie widmowym; poziom generacji mniejszościowych nośników ładunku jest niski; straty rekombinacyjne w bazowym n - p złączu badanej struktury są uzależnione światłoczuły liniowo od gęstości fotoprądu.

Dariusz Bernatowicz

Department of Electronics and Computer Science

Anna Bernatowicz

Department of Civil, Environmental Engineering and Survey

Technical University of Koszalin

2 Śniadeckich St.

75-343 Koszalin

Poland

Application of correlation in the vertical fragmentation based on statistic of queries

Keywords: vertical fragmentation, distributed databases, graphical partitioning algorithm, matrix and graph of correlation

1. Introduction

The design of distributed databases usually applies to the problems of data fragmentation, allocation and replication. The main goal of distribution is to improve efficiency and to increase the reliability of the system. The first goal is especially important because the distribution of data is a consequence of the nature of distributed organization and the need for local searching and data processing as well. In practice those problems are complex (NP-hard) because of that they are mostly considered separately and they could be solved using heuristics which fulfill chosen **criteria**.

The first stage of distributed data design is fragmentation defined as a partition of single set of attributes for a given relation into two or more parts. However joining back all of the parts allows to achieve original set of data without losing any piece of information [9].

The aim of such a partitioning is to minimize the cost of processing for a given set of attributes. The set of attributes is defined by the objective function and estimated quality of obtained distribution [1]. Criterion of data distribution in the fragmentation determines its type: vertical, horizontal or mixed that is a hybrid of mentioned two. Vertical partitioning is most commonly investigated because it is characterized by much higher degree of complexity. The existing solutions for

vertical fragmentation are based on a model that describes the statistic of queries that arrive to centralized system. This statistic define empirical data related with the type and frequency of the queries.

An approach based on statistic of queries utilize affinity matrix as an input for partitioning algorithms. Partitioning algorithms based upon graph theory are mainly used. For these kind of graphs attributes and values of affinity matrix define vertexes and edges of the graph. Simplification of graph structure (reducing the number of edges) could be achieved by the application of modified affinity matrix or alternative approaches based on statistic of queries.

This paper proposes an approach based on an application of correlation which is a measure of the statistical relationship between inputs. It allows direction and strength of relation between attributes and it remains an alternative technique for reduction of the number of edges in the graph.

The reminder of the paper is structured as follows. Section 2 includes the characteristic of vertical fragmentation databases. Section 3 describes the concept and features of the approach based on affinity matrix and graphical algorithm. An alternative approach based on correlation matrix is described in section 4 whereas development of graphical algorithm that solves the problem of disconnected graph is presented in section 5. Section 4 proposes alternative approach in a later section there is a. Conclusions and anticipated directions for a future work are provided in Section 6.

2. Characteristics of vertical partitioning

Vertical partitioning is the problem of clustering the attributes of a relation into fragments named as a partitioning scheme. This scheme represents the input for the allocation process in the next phase of designing data distribution. It should minimize the execution time of user's application that uses the obtained fragments. Large number of possible solutions called Bell's number makes the vertical partitioning too expensive while using traditional methods. For example, the set of ten attributes produces $B_{10} = 115\,975$ of possible partitions whiles the set of 15-attributes gives $B_{15} = 1\,382\,958\,545$. Such a rapid growth of search space results in the need for using heuristic techniques with determined objective function. This problem should be considered in the context of the optimization process. Heuristic techniques are incomplete algorithms which enable finding an approximate solution of the problem within acceptable execution time. Efficiency of these algorithms can be determined within two categories: the quality of partitioning scheme and the computational complexity of the algorithm.

Chakravathy [1] proposes quality evaluation of the obtained partition scheme. It specifies the minimum value of processing cost for set of transactions. It depends on the frequency of occurrence and fragmentation of elements to which they access.

The quality evaluation enables to determine and compare the "goodness" of obtained partition schema considering the same input data. It also allows to balance the costs of the local and remote access to certain attributes by particular transactions.

The best results (similar to optimal) are obtained by metaheuristics [3],[5] but they are not used commonly due to high complexity (for example population management). For the same reason they are less popular than classical algorithms. Considering the criterion of computational complexity classical algorithms and their modifications are the most efficient. Such an algorithm include the following: RBPA [8], GPA [10] i CBPA[4]. All of above algorithms use Affinity Matrix as an input. The matrix can be entered directly or after normalization.

3. Approach based on affinity matrix

Vertical partitioning algorithms based upon statistic of queries utilize the Attribute Usage Matrix (AUM) as an input. This matrix determines both transaction attribute reference times as well as transaction access frequencies within particular timeframe. Values of the matrix are defined with the following function:

$$AUM(T_i, A_j) = \begin{cases} 1 & \text{if attribute } A_j \text{ is referred by transaction } T_i \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (1)$$

Values of the matrix define the access by transactions (rows of the matrix) to attributes (columns of the matrix) with certain frequency. An example of representative AUM matrix considered in [4],[8] and [10] is shown in table 1. It contains 8 transactions referring to 10 attributes with the frequency determined in column acc.

Table 1. The AUM for example 1

AUM	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	acc
T1	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	25
T2	0	1	1	0	0	0	0	1	1	0	50
T3	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	25
T4	0	1	0	0	0	0	1	1	0	0	35
T5	1	1	1	0	1	0	1	1	1	0	25
T6	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	25
T7	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	25
T8	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	15

An Attribute Affinity Matrix (AAM) proposed in [6] is derived from the AUM and frequency vector acc. It specifies affinity values between two attributes A_i and A_j of a relation $R(A_1, A_2, \dots, A_n)$ as the sum of the concurrent access frequency of any two

attributes for each transaction. Values of the matrix are defined by the following equation.

$$AAM_{ij} = \sum_{k|AUM(T_k,A_i)=1, AUM(T_k,A_j)=1} acc(T_k) \quad (2)$$

An example of the AAM obtained from AUM is shown in table 2. It Has symmetrical structure and diagonal elements *are* always of the highest value found in the corresponding columns and rows. Both, rows and columns, represent attributes of the matrix and the values belong to the set of positive integers ($\mathbb{N}_+ \cup \{0\}$). High affinity value indicates that the same transactions access to the same pair of attributes more often. Hence that the possibility of occurrence of the same pair of attributes in the same fragment increases. For a zero value the pair of attributes have no transactions in common or the transactions are characterized by low frequency so the attributes are placed in different fragments.

The figure 1 shows an undirected affinity graph based on AAM where the numbers of edges define the attributes and edges of graph contain affinity value between given vertexes. The number of graph's edges represents the difference between edges of full graph defined as $n(n-1)/2$ and the number of zero values edges. For the graph in Fig. 1 the number of edges is $45-15 = 30$.

Table 2. The AAM for Example 1

AAM	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	75	25	25	0	75	0	50	25	25	0
2	25	100	75	0	25	0	60	100	75	0
3	25	75	115	15	25	15	25	75	115	15
4	0	0	15	40	0	40	0	0	15	40
5	75	25	25	0	75	0	50	25	25	0
6	0	0	15	40	0	40	0	0	15	40
7	50	60	25	0	50	0	85	60	25	0
8	25	110	75	0	25	0	60	110	75	0
9	25	75	115	15	25	15	25	75	115	15
10	0	0	15	40	0	40	0	0	15	40

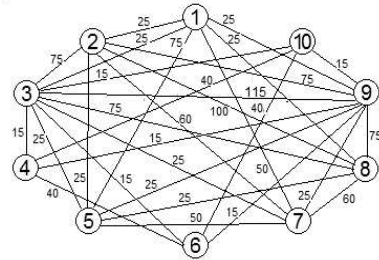


Fig. 1. Affinity graph obtained from AAM for example 1

In case of graphical partitioning algorithm GPA (based on affinity graph) the graph linearization is performed by creating the tree of spread and next the cycles of fragments identification are searched. Although the reduction of complexity $O(n^2)$ is identified as the main advantage of the algorithm but the quality of partitioning stays low especially for large number of attributes [10]. Because of low scalability there are many alternative approaches based on modifications of the graph. They refer to reduction of edges obtained by normalization of the affinity matrix and

introduction of additional limiting parameters. An example of such algorithm is CBPA. It enables to transform AAM into connection matrix for which particular values determine the strength of connection between the pair of attributes. Next the connection graph is created by limiting the number of edges and adopting an arbitrary minimum threshold of connection strength of a pair of attributes that is called acceptance threshold. Shortage of univocal rules to define the minimum acceptance threshold values as well as choosing the additional parameters creates significant problem and affects the quality of partitioning.

Presented approach allows to reduce the edges without limiting parameter by applying correlation as a measure of relationship between the attributes.

4. Matrix and graph of attributes correlation

Affinity Matrix specifies the dependence between pairs of attributes as a sum of frequency of simultaneous access to these attributes by particular transactions. Values of the matrix are positive integers so the occurrence of a single transaction instance that refers to the pair of attributes will produce the edge in a graph.

Occurrence of graph's edge with a low affinity value increases complexity of the graph but does not affect partition scheme. In order to avoid irrelevant edges and to reduce complexity of the graph Pearson correlation coefficient was used. The Pearson correlation coefficient is a measure of strength and direction of linear dependence between two variables [11]. A basic property of Pearson's ρ coefficient is that the direction can be positive or negative and its values fit the range of $-1 \leq \rho \leq 1$. Using this relation the symmetric matrix called Attribute Correlation Matrix (ACRM) can be generated. The ACRM defines a connection between two attributes A_i and A_j of the AUM matrix. Matrix values are defined as:

$$ACRM_{ij} = \begin{cases} 0 < \rho_{A_i A_j} \leq 1, & \text{if positive relationship} \\ -1 \leq \rho_{A_i A_j} < 0, & \text{if negative relationship} \\ 0, & \text{if no correlation} \end{cases} \quad (3)$$

A characteristic feature of the ACRM is the possibility of negative relationship between a pair of attributes. It is also the main difference comparing to AAM. It means that most of the transactions refer to one attribute only and low frequency of occurrence can be noted for common transactions. In case of lack of correlation none of the transactions refers to both attributes at the same time. For all cases above particular pair of attributes is not present in the same fragment so the values of ACRM matrix can be omitted and will not be considered further for the analysis. With such an assumption it is allowed to reduce the number of values in the matrix without the necessity of determining an empirical acceptance threshold value

similarly as in the CBPA algorithm. The correlation matrix obtained from the AUM for example 1 is shown in Table 3.

Table 3. The ACRM for example 1

ACRM	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	-0,07	-0,26	-0,45	1	-0,45	0,47	-0,07	-0,26	-0,45
2	-0,07	1	0,26	-0,45	-0,07	-0,45	0,47	1	0,26	-0,45
3	-0,26	0,26	1	0	-0,26	0	-0,26	0,26	1	0
4	-0,45	-0,45	0	1	-0,45	1	-0,45	-0,45	0	1
5	1	-0,07	-0,26	-0,45	1	-0,45	0,47	-0,07	-0,26	-0,45
6	-0,45	-0,45	0	1	-0,45	1	-0,45	-0,45	0	1
7	0,47	0,47	-0,26	-0,45	0,47	-0,45	1	0,47	-0,26	-0,45
8	-0,07	1	0,26	-0,45	-0,07	-0,45	0,47	1	0,26	-0,45
9	-0,26	0,26	1,0	0	-0,26	0	-0,26	0,26	1	0
10	-0,45	-0,45	0	1	-0,45	1	-0,45	-0,45	0	1

An undirected correlation graph is based on the ACRM. It is similar by its concept to the affinity graph presented in Figure 1. Vertexes define particular arguments once the edges define elements of the matrix with positive dependence. Table 4 presents all values of the ACRM and the corresponding graph is shown in Fig. 2. Considering vertexes with positive correlation coefficient only allowed to reduce the number of edges in correlation graph from 30 to 14.

Table 4. Positive elements in the ACRM

ACRM*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1				1		0,47			
2		1	0,26				0,47	1	0,26	
3		0,26	1					0,26	1	
4				1		1				1
5		1			1		0,47			
6					1	1				1
7	0,47	0,47			0,47		1	0,47		
8		1	0,26				0,47	1	0,26	
9		0,26	1					0,26	1	
10				1		1				1

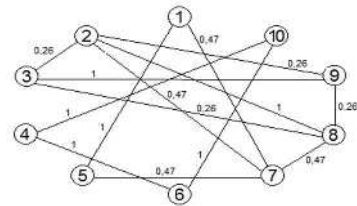


Fig. 2. Correlation graph obtained from ACRM for example 1

It can be noted that the number of edges in the graph depends directly on the characteristics of the transaction in the AUM. Table 5 shows the results of experiment during which the author determines the average number of edges depending on the degree of the AUM fulfillment assuming different approaches: the AAM, the ACRM and the ACM. Fulfillment ratio of a matrix (FRM) is defined as a ratio of positive elements number to the total number of all elements of a matrix. The range of FRM values is based on literature studies and it varies between 25% and 40%. The minimum values of acceptance threshold for the ACM is assumed as

0.2 and 0.4. Average number of graph's edges (NGE) is determined basing upon the number of 10000 different AUM matrixes generated for given dimensions and fulfillment ratio. Additionally, average number of disconnected graphs (NDG) obtained from n-sample has been determined in relation to the AUM fulfillment ratio. The average values has been obtained by multiple repetition of measurements.

Table 5. The average number of edges depending on the fulfillment ratio of the matrix in example 1

FRM [%]	AAM		ACRM		ACM (0,2)		ACM (0,4)	
	NGE	NDG [%]	NGE	NDG [%]	NGE	NDG [%]	NGE	NDG [%]
50	41,4	0,1	19,3	10,3	38,7	0,7	28,2	7,5
45	38,6	0,2	19,1	11,7	35,6	1,4	24,4	12,3
40	34,7	0,4	18,7	12,8	31,9	2,8	20,8	20,0
35	29,7	2,8	18,2	18,2	27,3	7,0	17,5	35,1
30	23,5	11,3	17,2	29,6	22,1	17,2	14,4	57,5
25	17,2	39,7	14,8	66,4	16,3	46,4	11,4	83,8
20	10,6	100,0	10,3	100,0	10,4	100,0	8,0	100,0

The results presented in table 5 show that the approach based on correlation is not influenced by decreasing number of graph's edges nor relative decrease of AUM fulfillment ratio. For the low value of fulfillment ratio (25%) the number of graph's edges for particular cases reaches similar values due to characteristic of transaction which appears in low number of accesses to attributes. For the higher values of fulfillment ratio (45-50%) of AAM and ACM matrixes with acceptance threshold set to 0,2 the number of graph's edges equals 45 (full graph). Further increasing of acceptance threshold to 0,4 and simultaneous decreasing the number of graph's edges to 25-30 still remains about 60% of full graph. The use of the Pearson correlation coefficient and considering only its positive values allows to reduce the number of edges in the graph to 20 and that gives about 50% reduction of graph's edges comparing to AAM and ACM. For the fulfillment ratio on the level of 30 to 40% the reduction of the edges is not so significant but still varies in the range of 20-40%.

Introduction of correlation as a measure of attributes dependence allows to avoid the problem of empirical selection of parameters as observed for ACM. Reduction of the number of edges can lead to disconnection of the graph. The possibility of disconnected graphs appearance depends on the fulfillment ratio AUM which has been presented in Fig. 2.

In all cases, the reduction of fulfillment ratio increases the probability of disconnected graphs occurrence. More than a half of all disconnected graph are obtained in the AUM fulfillment ratio in the range of 25-30% and 100%

disconnection is obtained for 20%. In case of disconnected graphs it is not possible to use graphical algorithm for the purpose of fragmentation process. For that reason modification of the GPA algorithm has been proposed.

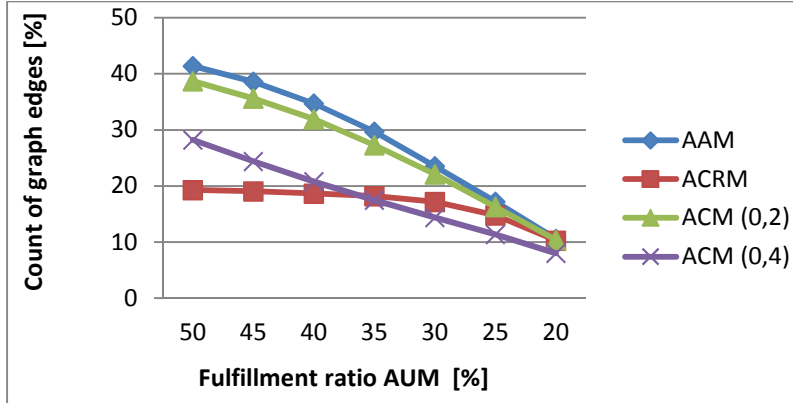


Fig. 3. Number of graph's edges for AAM, ACRM and ACM depending on the fulfillment ratio AUM

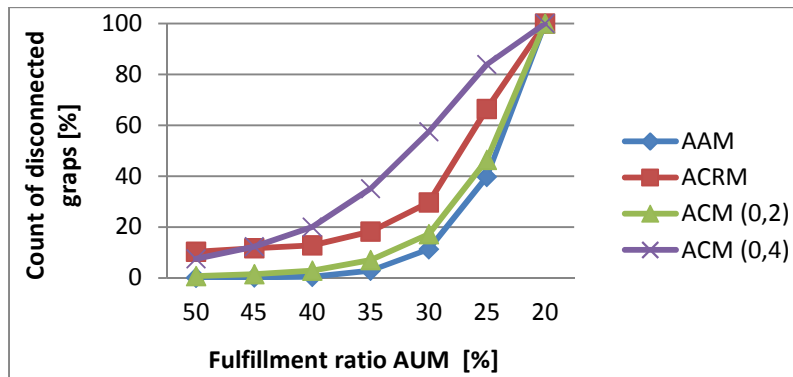


Fig. 4. Number of disconnected graphs depending on the fulfillment ratio AUM for $n=10000$

5. Two-phase based correlation partitioning algorithm

In order to solve the problem of disconnected correlation graph the author has proposed two-phase partitioning algorithm called Correlation-Based Partitioning Algorithm (CRBPA). The first phase called the initial phase uses disjointed sets that allows to split a correlation graph into independent sub-graphs. This phase is

realized iteratively considering all of the graph's edges. Starting from the one argument sets graph's edge is being taken. Later on the sets joining operation (UnionSet) is being performed for attributes of considered edge. In effect the content of the sets is gradually increased and their number is being reduced simultaneously. In case of disconnected graph the end of this phase results in at least two sets and the most numerous of them contains k -attributes for $k < n$.

Computational complexity of the first phase equals $O(m)$ where m represents the number of edges found in the correlation graph. In the second phase independent sub-graphs are generated basing on the obtained sets and next the final partition is being made using classic GPA algorithm for each of mentioned sub-graphs.

Computational complexity of GPA algorithm equals $O(n^2)$ where n denotes number of attributes. Using of such algorithm and assuming its parallel execution allows to reduce computational complexity to $O(k^2)$ where n denotes the number of attributes of the most numerous set. Total complexity of proposed algorithm in case of disconnected graph equals $O(m+k^2)$ or $O(m+n^2)$ otherwise. Considering the example 1 which includes $n=10$ attributes first phases result in two sub-graphs consisted of the following elements (4,6,10) and (1,2,3,5,7,8,9). The number of graph's edges received from ACRM equals $m=14$ and the number of attributes for the most numerous set is $k=7$ so the computational complexity of proposed CRBPA algorithm is lower than in case of GPA algorithm and fulfills condition $O(m+k^2) < O(n^2)$.

6. Conclusions

This paper presents a vertical fragmentation problem in the distributed database design. The approach proposed utilize correlation of input data based on statistic of queries and the frequency of its occurrence. For that purpose new technique of edges reduction in correlation graph. The technique is characterized by low sensitivity to fulfillment ratio of input data (AUM). Potential occurrence of disconnected correlation graph depends mainly on characteristic of input data and it excludes using classical GPA algorithm for partitioning process. The solution of disconnected graph assumes modification of GPA algorithm with additional phase that is based upon disjointed sets structure. Simultaneously, computational complexity of proposed algorithm is decreased due to parallel processing of initially achieved sub-graphs. That way the complexity stays at the level of $O(m+k^2) < O(n^2)$ where $k < n$ in case of disconnected graphs.

In the future work author would like to focus on the application of correlation to estimating an influence of the number of transactions on the partitioning scheme. Another direction is to investigate the relation between significance level and graph's edge reduction.

References

1. Chakravathy S., Muthuraj J., Varadarajan R., Navathe S.: An Objective Function for Vertically Partitioning Relations in Distributed Databases and its Analysis, *Distributed and Parallel Databases*, Vol. 2, No. 1, pp. 183-207, San Diego, 1993
2. Cormen T.H., Leiserson C. E., Rivest R. L., Stein C.: *Introduction in Algorithms*, Third Edition, The MIT Press, USA, 2009
3. Du J., Alhajj R., Barker K.: Genetic algorithms based approach to database vertical partitioning, *Journal of Intelligent Information Systems*, Vol. 26 Issue 2, pp. 167 – 183, 2006
4. Du J., Barker K., Alhajj R.: *Attraction* - Global Affinity Measure for Database Vertical Partitioning, In proc. of ICWI, pp. 538-548, 2003
5. Goli M., Raolnkoohi R., Taghi S. M.: A new vertical fragmentation algorithm based on ant collective behavior in distributed database systems, *Knowledge and Information Systems*, Vol. 30, pp. 435 – 455, 2012
6. Hoffer A., Severance D.: The use of cluster analysis in Physical Database design, In. Proc. First Int. Conf. on very large Database, New York, 1975
7. Muthuray J., Chakravarthy S., Varadarajan R., Navathe S.: A Formal Approach to the Vertical Partitioning Problem in Distributed Database Design, |In Technical Report. CIS Dept, University of Florida, 1993
8. Navathe S.B., Ceri S., Wiederhold G., Dov J.: Vertical Partitioning Algorithms for Database Design, *ACM Trans. On Database Systems*, Vol. 9, No. 4, pp. 680-710, 1984
9. Ozsu M. T., Valduriez P.: *Principles of Distributed Database Systems*, Second Edition, Prentice Hall, 1999
10. Ra M., Navathe S. B.: Vertical partitioning and Database Design: A Graphical Algorithm, In *Proceedings of the ACM SIGMOD International Conference on Management of Data*, pp. 440-450, Portland 1989
11. Sobczyk M.: *Statystyka. Aspekty praktyczne i teoretyczne*, Wydawnictwo UMCS, Lublin, 2006

Abstract

The main purpose of this paper is to describe an approach of using data input correlation based on both statistic of queries and their frequency of occurrence within distributed databases. This approach is an alternative technique for reducing count of edges in the graph. It also defines a direction and strength of dependence between particular elements and is used for determination of partitioning criterion. This paper also presents a short characteristic of vertical fragmentation process

based on statistic of queries and development of a graphical partitioning algorithm which enable to solve the problem of disconnected graph.

Streszczenie

Celem poniższej pracy jest przedstawienie podejścia dotyczącego zastosowania korelacji danych wejściowych opartych na statystyce zapytań i częstości ich wystąpienia w rozproszonych bazach danych. Podejście to jest alternatywną techniką redukcji liczby gałęzi w grafie podziału. Określa także kierunek i siłę zależności pomiędzy poszczególnymi elementami, która jest wykorzystywana przy ustalaniu kryterium podziału. Zawarto również krótką charakterystykę procesu fragmentacji pionowej opartej na statystyce zapytań oraz rozwinięcie algorytmu graficznego umożliwiającego rozwiązanie problemu niespójności grafu.

Słowa kluczowe: fragmentacja pionowa, rozproszone bazy danych, graficzny algorytm podziału, macierz i graf korelacji

Robert Świta
Zbigniew Suszyński
Katedra Systemów Multimedialnych
i Sztucznej Inteligencji
Wydział Elektroniki i Informatyki
Politechnika Koszalińska

Inicjalizacja segmentacji k-means uwzględniająca rozkład gęstości pikseli

Słowa kluczowe: FA, KKZ, k-means, kmeans++, segmentacja

Wstęp

Segmentacja jest zasadniczym etapem w rozpoznawaniu obrazów. Jednocześnie jest ona problemem NP-trudnym, w rozwiązaniu którego często posługujemy się metodami numerycznymi, takimi jak algorytm k-means. Decydujący wpływ na błąd segmentacji k-means ma początkowy wybór środków segmentów (Pena et al., 1999 [1]). Standardowym podejściem jest tu jednak zupełnie losowy ich wybór i przyjęcie statystycznie najlepszego rozwiązania. Heurystyczne metody inicjalizacji algorytmu k-means często maksymalizują odległości wzajemne środków segmentów, nie uwzględniają natomiast gęstości rozkładu wartości pikseli ze względu na dużą złożoność obliczeniową. W niniejszym artykule przedstawiono metodę inicjalizacji, która uwzględnia gęstość poprzez oszacowanie jej wartości dla każdego piksela.

1. Segmentacja k-means

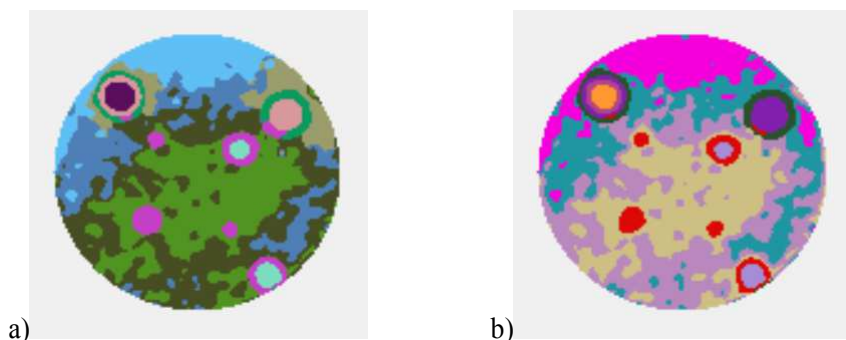
Celem segmentacji jest zmiana podziału zbioru n -elementowego na zbiór o mniejszej liczbie elementów k , minimalizująca pewną funkcję kosztu będącą błędem segmentacji. Z tego punktu widzenia segmentacja jest przekształceniem podobnym do aproksymacji, ale operującym na zbiorach. Metody segmentacji najczęściej dzieli się na metody klastrowe, które podczas łączenia pikseli biorą pod uwagę wyłącznie wartość przetwarzanego piksela i metody kontekstowe, które uwzględniają również wartości pikseli sąsiednich – z otoczenia przetwarzanego piksela. Segmentacja jest problemem NP-trudnym nawet w przypadku podziału pojedynczego obrazu na dwa segmenty. W celu szybkiego znalezienia rozwiązania w postaci minimum lokalnego wykorzystuje się najczęściej metody iteracyjne. Najpopularniejszym takim algorytmem jest klastrowa segmentacja k-means (Forgy

1965 [2]; MacQueen 1967 [3]; Lloyd 1982 [4], Wu et al., 2008 [5]). Sposób podziału obrazu na segmenty metodą k-means zależy jedynie od wartości pikseli, nie uwzględniając ani jego położenia, ani wartości pikseli sąsiednich, dlatego jej wynikiem są w ogólności klastry niespójne. Liczba segmentów-klastrów k , na które obraz zostanie podzielony ustalana jest z góry. W pierwszej iteracji wybieranych jest k wartości środków segmentów i piksele przydzielane są do najbliższych im segmentów. Środki klastrów są następnie przeliczane do wartości średniej ze wszystkich pikseli należących do danego klastra i procedura przydziału jest przeprowadzana ponownie. Algorytm w każdej iteracji wykonuje zatem dwie operacje: przypisania pikseli do klastrów i korekcji wartości środków klastrów. Nietypową cechą k-means wśród algorytmów segmentacji jest możliwość dokładnego określenia błędu. Algorytm k-means minimalizuje sumę kwadratów odległości wartości pikseli od przyporządkowanych im środków segmentów.

$$error = \sum_{i=1}^P \min_{j \in \{1, S\}} (x[i] - c[j])^2 \quad (1)$$

Algorytm k-means jest zawsze zbieżny, gdyż średnia arytmetyczna jest estymatą błędu, ale iteracje można również przerwać w momencie uzyskania wystarczająco małego błędu segmentacji. Jeśli funkcją kosztu byłaby suma wartości bezwzględnych odległości pikseli od przypisanych środków, w drugim kroku każdej iteracji należałoby korygować środki segmentów do wartości mediany z pikseli należących do klastra (k-median).

Algorytm k-means można również wykorzystać do klasteryzacji danych wielowymiarowych. Procedura segmentacji sekwencji obrazów ma za zadanie wyznaczyć zbiory składające się z podobnych charakterystyk wartości pikseli w funkcji numeru kadru. Segmentacja k-means sekwencji obrazów może być zastosowana w przypadku, gdy, dla kolejnych kadrów, wartości pikseli należących do tego samego klastra zmieniają się w podobny sposób. Sytuacja taka ma miejsce m.in. dla sekwencji obrazów termicznych uzyskanych techniką termowizji aktywnej podczas rejestracji odpowiedzi temperaturowej próbki na pobudzenie cieplne o określonym widmie. W każdym kadrze sekwencji uzyskujemy wówczas różne obrazy, ale grupy pikseli z obszarów o podobnych parametrach cieplnych będą przyjmować podobne wartości. Metoda k-means porównuje ze sobą wektory wartości pikseli w kolejnych kadrach, czyli charakterystyki pikseli. Po segmentacji, dla każdego klastra, otrzymujemy jego środek w postaci wektora – średniej charakterystyki klastra w funkcji kadru. Segmentacji mogą być poddane zarówno sekwencje w dziedzinie czasu jak i częstotliwości (Rys. 1).



Rys. 1. Obraz segmentacyjny sekwencji obrazów termicznych w dziedzinie czasu a) i sekwencji amplitudowej b)

Dla sekwencji obrazów definiujemy błąd bezwzględny segmentacji na S obiektów jako sumę odchyłeń wartości wszystkich P pikseli od przyporządkowanych im środków segmentów dla wszystkich K kadrów:

$$error = \sum_{i=1}^P \min_{j=1..S} \sum_{k=1}^K (x[k, i] - c[k, j])^2 = \sum_{i=1}^P \min_{j=1..S} \|x[i] - c[j]\|^2 \quad (2)$$

Warto podkreślić, że algorytm k-means łatwo zaimplementować z wykorzystaniem przetwarzania równoległego pikseli w celu przyspieszenia obliczeń.

Algorytm k-means jest szczególnym przypadkiem segmentacji FCM (Fuzzy C-Means) [6], w której zakłada się, że piksele mogą należeć do segmentów zgodnie z określoną funkcją wagową μ . Zakładając, że S oznacza liczbę segmentów a r stopień rozmycia przynależności pikseli do segmentów:

$$\mu(x[i], c[j]) = \frac{\|x[i] - c[j]\|^{-2/(r-1)}}{\sum_{k=1}^S \|x[i] - c[k]\|^{-2/(r-1)}} \quad (3)$$

W każdej iteracji środki klastrów modyfikowane są przez wyznaczenie środka ciężkości segmentów:

$$c[j] = \frac{\sum_{i=1}^P \mu(x[i], c[j]) x[i]}{\sum_{i=1}^P \mu(x[i], c[j])} \quad (4)$$

Jeśli tylko dla jednego segmentu waga jest niezerowa, algorytm degeneruje się do metody k-means. Algorytm FCM w ogólności znajduje lepsze rozwiązanie, jest jednak znacznie bardziej złożony obliczeniowo, jest trudniej zbieżny i wymaga dobrania odpowiedniego współczynnika rozmycia r .

2. Popularne metody inicjalizacji

Algorytm k-means jest zawsze zbieżny jeśli miarą odległości wektorów jest metryka euklidesowa, ale o szybkości zbieżności i dokładności rozwiązania decyduje przede wszystkim wybór początkowy środków klastrów (Pena et al., 1999 [1]). Istnieje kilka popularnych metod inicjalizacji środków klastrów:

1. Inicjalizacja Forgy'ego [2] – przyjmuje się wartości losowe, wybrane spośród danych wejściowych, przy jednorodnym rozkładzie prawdopodobieństwa.
2. KKZ (Katsavounidis et al. [7]) – na pierwszy środek można wybrać piksel o najmniejszej lub największej wartości. Kolejne przyjmują wartości pikseli położonych najdalej od znalezionych już środków. Maksymalizując odległość pomiędzy środkami gwarantuje się dobrą separację segmentów. Metoda jest bardzo szybka, ponieważ przechowując tablicę minimalnych odległości każdego piksela od znalezionych środków wybieramy na nowy środek piksel o maksymalnej odległości i korygujemy tablicę tylko dla pikseli najbliższych znalezionemu środkowi. Wadą tej metody jest częste tworzenie segmentów z niewielkiej liczby pikseli o wartościach skrajnych, tzw. outlierów.
3. k-means++ (D.Arthur, S.Vassilvitskii [8]) - przyjmuje się wartości losowe, wybrane spośród danych wejściowych, przy rozkładzie prawdopodobieństwa proporcjonalnym do odległości od już wyznaczonych środków. W tym celu wyznaczamy sumę odległości wszystkich pikseli od znalezionych środków. Losujemy pewną odległość d z zakresu od 0 do tej sumy i znajdujemy indeks piksela, dla którego suma odległości pikseli przekroczy wartość d . Znaleziony piksel dodajemy do wektora środków. Metoda łączy w sobie zatem wykorzystanie statystyki i analizę odległości od już wyznaczonych środków.

3. Inicjalizacja uwzględniająca gęstość pikseli

Powyższe inicjalizacje algorytmu k-means nie uwzględniają jednak gęstości określonej jako rozkład wartości pikseli. Wymaga ona obliczenia wzajemnych odległości pomiędzy pikselami, czyli liczby operacji rzędu $O(n^2)$. Dla problemów wielowymiarowych w celu oszacowania gęstości można posłużyć się strukturą drzewa kd dzielącego przestrzeń danych w kolejnych wymiarach (S.Redmond i C.Heneghan [9]). O dużej gęstości piksela decydują niewielkie odległości od jego sąsiadów. Możemy tę funkcję określić zatem np. poprzez sumowanie odwrotności odległości od pozostałych pikseli (Inverse Distance Weighting Function):

$$\rho[k] = \sum_{i=1}^P \frac{1}{\|x[i] - x[k]\|^2 + \varepsilon} \quad (5)$$

Czynnik ε jest dodatni i związany z kwantyzacją danych, w wyniku której niektóre odległości pomiędzy pikselami są zerowe. Wyznaczenie tak zdefiniowanej funkcji jest bardzo kosztowne obliczeniowo, ale można jej wartość poddać oszacowaniu. Załóżmy, że odległości piksela k od pozostałych są zawsze takie same, wówczas:

$$\rho[k] = \sum_{i=1}^P \frac{1}{\|x[i] - x[k]\|^2 + \varepsilon} \cong \frac{P}{d[k] + \varepsilon} \quad (6)$$

Gęstość piksela k możemy określić korzystając z rozwinięcia w szereg Taylora funkcji $(d + 1)^{-1} = 1 - d + d^2 - d^3 + \dots$, ponieważ:

$$\rho[k] = \sum_{i=1}^P \frac{1}{\|x[i] - x[k]\|^2 + \varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{i=1}^P \left(\frac{\|x[i] - x[k]\|^2}{\varepsilon} + 1 \right)^{-1} \quad (7)$$

Rozwijając również prawą stronę przybliżenia (3), otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varepsilon} \left(P - \frac{1}{\varepsilon} \sum_{i=1}^P \|x[i] - x[k]\|^2 + \frac{1}{\varepsilon^2} \sum_{i=1}^P \|x[i] - x[k]\|^4 - \dots \right) \\ \cong \frac{P}{\varepsilon} \left(1 - \frac{d[k]}{\varepsilon} + \left(\frac{d[k]}{\varepsilon} \right)^2 - \dots \right) \end{aligned} \quad (8)$$

Z porównania pierwszych składników rozwinięć wynika, że odległość d dla piksela k powinna być równa średniej ze wszystkich odległości tego piksela względem pozostałych. Można ją szybko wyznaczyć dla wszystkich pikseli na podstawie wartości średniej \bar{x} i wariancji $\text{Var}[x]$, przy założeniu jednakowego prawdopodobieństwa przyjmowanych wartości przez piksele.

$$\begin{aligned} d[k] &= \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P \|x[i] - x[k]\|^2 = \\ &= \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P \|x[i] - \bar{x}\|^2 + \|\bar{x} - x[k]\|^2 = \text{Var}[x] + \|\bar{x} - x[k]\|^2 \end{aligned} \quad (9)$$

Przybliżenie będzie prawdziwe jeśli ciągi nie będą się rozbiegać zbyt szybko, tzn. dla $\varepsilon \geq d[k]$. Ponieważ czynnik ε powinien być jak najmniejszy i stały dla wszystkich pikseli, przyjmiemy za jego wartość średnią ze wszystkich odległości $d[k]$

$$\varepsilon = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P d[k] = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P \left(\text{Var}[x] + \|\bar{x} - x[k]\|^2 \right) = 2 \cdot \text{Var}[x] \quad (10)$$

Gęstość piksela możemy zatem oszacować jako:

$$\rho[k] \cong \frac{P}{3 \cdot \text{Var}[x] + \|\bar{x} - x[k]\|^2} \quad (11)$$

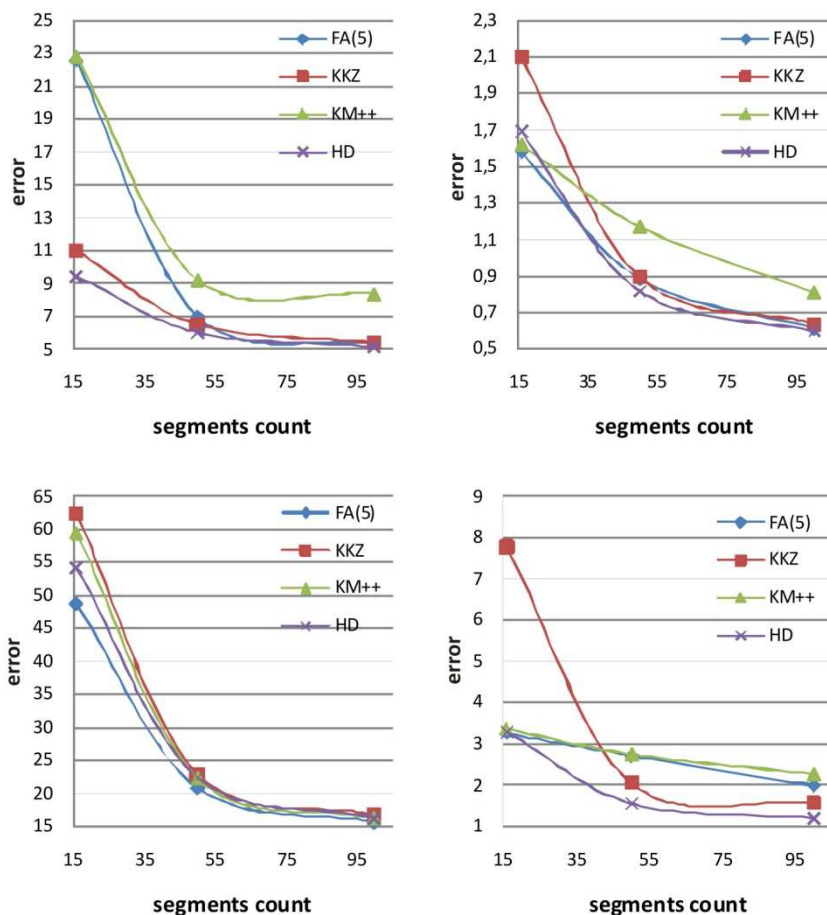
Metoda inicjalizacji uwzględniającą gęstość pikseli określona została jako High Density (HD). Na środki segmentów powinny zostać wybrane piksele o jak największej gęstości ale i jak najbardziej odległe od już wyznaczonych środków, dlatego w metodzie na pierwszy środek jest wybierany piksel o największej gęstości, natomiast pozostałe środki segmentów przyjmują wartości pikseli o maksymalnym iloczynie gęstości piksela i jego odległości od już wyznaczonych środków.

4. Porównanie metod inicjalizacji

W eksperymencie porównane zostały wyniki segmentacji czterech sekwencji obrazów uzyskanych za pomocą techniki termografii aktywnej. Wykorzystano metody inicjalizacji FA, KKZ, kmeans++ oraz nową metodę HD. W Tabeli 1 przedstawione zostały błędy wyznaczone zgodnie z (2) dla segmentacji sekwencji obrazów na 16, 50, 100 i 1024 klastrów. Rys. 1 przedstawia te wyniki w postaci wykresów, pomijając segmentację na 1024 obiektów, ze względu na podobne błędy dla wszystkich metod inicjalizacji.

Tabela 1. Błędy segmentacji przykładowych sekwencji w funkcji liczby segmentów dla różnych metod inicjalizacji

	Segments count	16	50	100	1024
Seq1	FA(5)	22,58	7,04	5,36	3,03
	KKZ	10,97	6,52	5,4	2,91
	KM++	22,83	9,22	8,37	3,09
	HD	9,44	6,02	5,15	2,95
Seq2	FA(5)	1,58	0,886	0,615	0,319
	KKZ	2,1	0,892	0,639	0,297
	KM++	1,62	1,17	0,808	0,331
	HD	1,69	0,817	0,597	0,308
Seq3	FA(5)	48,74	20,86	15,67	8,99
	KKZ	62,3	22,97	16,73	8,56
	KM++	59,48	22,36	16,17	9,08
	HD	54,2	22,39	16,31	8,83
Seq4	FA(5)	3,25	2,71	1,99	1,027
	KKZ	7,77	2,05	1,56	0,603
	KM++	3,36	2,74	2,26	1,058
	HD	3,3	1,55	1,2	0,635



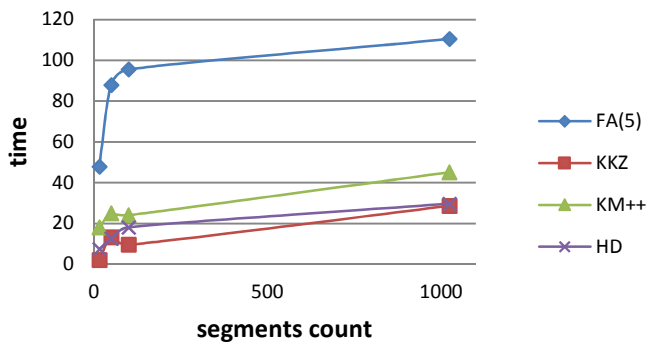
Rys. 2. Wykres błędów segmentacji sekwencji Seq1 do Seq4 dla różnych metod inicjalizacji

Środki segmentów w przypadku FA wybierane są statystycznie z najlepszej inicjalizacji losowej. W ten sposób algorytm k-means traci jednak swą największą zaletę, jaką jest szybkość znajdowania rozwiązania. W eksperymencie wybrano najlepszą segmentację losową z pięciu prób.

Metoda KKZ uniezależnia wynik segmentacji od statystyki. Kolejne środki wyznaczone są jak najdalej od znalezionych wcześniej środków, skutkując prawie równomiernym ich rozmieszczeniem.

Inicjalizacja kmeans++ stara się wykorzystać zalety inicjalizacji KKZ i FA. Ponieważ jednak, podobnie jak FA jest metodą statystyczną, wymaga w zasadzie kilku niezależnych uruchomień algorytmu, a więc kilkukrotnie dłuższych czasów przetwarzania. Również błąd segmentacji jest często wyższy niż w metodzie KKZ (szczególnie dla większej liczby segmentów). W eksperymencie, algorytm wykonywany był dla inicjalizacji kmeans++ tylko raz, stąd też błędy segmentacji przeważnie wyższe niż dla pięciu uruchomień FA.

Dla inicjalizacji HD algorytm k-means zachowuje się podobnie jak w przypadku KKZ, ale ze względu na wykorzystanie informacji o rozkładzie gęstości pikseli błąd końcowy segmentacji jest mniejszy. Liczba iteracji potrzebnych do znalezienia minimum jest również mniejsza i tym samym czas przetwarzania, mimo dodatkowych obliczeń podczas inicjalizacji, jest podobny jak w metodzie KKZ (Rys. 3).



Rys. 3. Czas segmentacji sekwencji Seq1 dla różnych metod inicjalizacji

Podsumowanie

Metoda k-means znajduje bardzo szerokie zastosowanie ze względu na szybkość i łatwość implementacji w segmentacji, kwantyzacji wektorowej i rozpoznawaniu cech. Zasadniczy wpływ na dokładność znalezionej metody ma wybór początkowy środków segmentów. W artykule przedstawiono metodę inicjalizacji, która korzystając z oszacowania gęstości pikseli, pozwala na uniezależnienie od wyboru statystycznego i uzyskanie wyników z mniejszym błędem od znanej metody KKZ. Wyniki wielokrotnej inicjalizacji metodami statystycznymi, które są standardowo używane, mogą dostarczyć podobnego rozwiązania, ale czasy przetwarzania będą wówczas wielokrotnie dłuższe.

Bibliografia

1. J. M. Pena, J. A. Lozano, P. Larranaga, *An empirical comparison of four initialization methods for the k means algorithm*, Pattern Recognition Letters 20 (10), 1027 (1999)
2. E. Forgy, *Cluster analysis of multivariate data: Efficiency versus interpretability of classifications*, Biometrics, 21, 768 (1965)
3. J. MacQueen, *Some Methods for Classification and Analysis of Multivariate Observations*, Proceedings of the 5th Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, 1, 281 (1967)
4. S. P. Lloyd, *Least Squares Quantization in PCM*, IEEE Trans. Information Theory, 28, 129 (1982)
5. X. Wu, V. Kumar, J. R. Quinlan, J. Ghosh, Q. Yang, H. Motoda, G. J. McLachlan, A. F. M. Ng, B. Liu, P. S. Yu, Z. Zhou, M. Steinbach, D. J. Hand, D. Steinberg, *Top 10 algorithms in data mining*, Knowledge and Information Systems, 14 (1), 1 (2008)
6. J. C. Bezdek *Pattern Recognition with Fuzzy Objective Function Algorithms*, Plenum Press, New York (1981).
7. I. Katsavounidis, C. Kuo, Z. Zhang, *A new initialization technique for generalised Lloyd iteration*, IEEE Signal Processing Letters 1 (10), 144 (1994)
8. D. Arthur, S. Vassilvitskii, *k-means++: the advantages of careful seeding*, Proceedings of the 18th annual ACM-SIAM Symposium on Discrete Algorithms, 1027 (2007)
9. S. J. Redmond, C. Heneghan, *A method for initialising the K-means clustering algorithm using kd-trees*, Pattern Recognition Letters 28, 965 (2007)

Streszczenie

Artykuł przedstawia modyfikację inicjalizacji KKZ algorytmu k-means, uwzględniającą, oprócz wzajemnych odległości środków segmentów, również rozkład gęstości pikseli. Funkcja gęstości piksela jest sumą odwrotności odległości piksela od pozostałych i jest poddawana oszacowaniu na podstawie odległości piksela od wartości średniej i wariancji wartości pikseli. W eksperymentach segmentacji podlegały cztery różne sekwencje obrazów termicznych uzyskanych metodą termografii aktywnej. Pomimo dodatkowych obliczeń podczas inicjalizacji, metoda wykazała szybszą zbieżność algorytmu z czasami bardzo podobnymi do inicjalizacji KKZ, ale mniejszym błędem końcowym segmentacji.

Abstract

This article presents a modification for the KKZ initialization of the k-means segmentation algorithm, which, in addition to the mutual distance of segments, takes into account the density of pixels. Pixel density is expressed as a sum of the inverse of the pixel's distance to the other pixels and is subjected to estimation based on the distance from the mean and variance of the pixel values. In the experiments, four different sequences of thermal images were used, obtained using active thermography. Despite the additional calculations during initialization, method showed a faster convergence of the algorithm, with processing times very similar to the KKZ initialization, but with a lower final segmentation error.