In situ karakterizacija rasta slojevitih materijala na ravnim podlogama

Krajinović, David

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:739274

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-14**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

David Krajinović

IN SITU KARAKTERIZACIJA RASTA SLOJEVITIH MATERIJALA NA RAVNIM PODLOGAMA

Diplomski rad

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: PROFESOR FIZIKE I INFORMATIKE

David Krajinović

Diplomski rad

In situ karakterizacija rasta slojevitih materijala na ravnim podlogama

Voditelj diplomskog rada: Dr. sc. Marko Kralj

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

4. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2016.

Eksperimentalni dio rada izveden je na Institutu za fiziku u sklopu Centra izvrsnosti za napredne materijale i senzore.

Zahvaljujem se mentoru dr.sc. Marku Kralju na pomoći pri izradi diplomskog rada, korisnim savjetima, pruženom znanju, strpljenju i potpori tijekom pisanja rada.

Također se zahvaljujem djelatnicima Instituta za fiziku koji su mi uvijek spremno pomagali.

Veliko hvala mojim prijateljima, pogotovo onima koji su bili uz mene tijekom pisanja rada, vjerovali u mene, bodrili me i motivirali da napišem ovaj rad.

Zahvaljujem se svojim roditeljima i bratu na podršci, strpljivosti i razumijevanju tijekom cijelog studija.

Sažetak

Glavni cilj ovog diplomskog rada je analiza rasta površine, duljine rubova i broja otoka MoS_2 u realnom vremenu tijekom sinteze. Eksperiment u sklopu ovog rada proveden je na Institutu za fiziku u sklopu Centra izvrsnosti za napredne materijale i senzore. Značajni napori posvećeni su pripremi jednoslojnog MoS_2. U sintezama MoS_2 materijala usvojena je sulfurizacija MoO_3 korištenjem metode depozicije iz kemijskih para (CVD). Ta je metoda najpraktičnija za rast većih površina kao što je to slučaj s grafenom. Rast otoka MoS_2 praćen je i sniman putem *in situ* optičke vizualizacije. Sama obrada podataka odrađena je pomoću moćnog freeware programa za obradu slike ImageJ. Uz to je obrađena i sama teorijska pozadina obrade slike.

In situ characterization of layered materials growth on flat substrates

Abstract

The main goal of the thesis was an analysis of the surface area, the edge length and the number of MoS_2 flakes in real time during synthesis. The experiments were performed at the Institute of Physics within the Center of Excellence for Advanced Materials and Sensing Devices. This work was focused on the preparation of single-layer MoS_2. The synthesis of MoS_2 layers was adopted via sulfurization of MoO_3 precursor using the well-known method of chemical vapor deposition (CVD). This is a very practical method for the growth of materials over large areas, such as it is the case with graphene. The growth of MoS_2 flakes is characterized *in situ* via optical visualization. Data processing and subsequent analysis was performed by using a powerful freeware program for image processing, ImageJ. Along with the analysis, a theoretical background of image processing was described.

Sadržaj

1 Uvod **2**

2 Moderni 2D materijali **4**

2.1 Grafen 4

2.2 Napredak, izazovi i mogućnosti 2D materijala nakon grafena 6

2.2.1 Slojeviti vdW materijali 6

2.3 Sinteze 2D TMD-a 7

2.3.1 Top-down metode 7

2.3.2 Bottom-up metode 8

2.4 MoS_2 i WS_2 9

2.4.1 Fizikalna svojstva 10

2.5 In situ karakterizacija 11

2.5.1 Promatranje CVD rasta grafena u realnom vremenu optičkim mikroskopom fokusiranim na emitiranom zračenju grafena u nastajanju . 12

2.5.2 Izravno promatranje rasta grafena na podlozi bakra uz *in situ* SEM . 15

3 Eksperimentalne metode **19**

3.1 CVD 19

3.2 Rast MoS_2 19

3.3 Oprema za snimanje i detekciju 21

3.4 Obrada slike. ImageJ 22

4 Rezultati i diskusija **27**

5 Zaključak/sažetak **34**

6 Dodatak - metodički dio **35**

1 Uvod

Slojeviti dihalkogenidi prijelaznih metala (engl. transition metal dichalcogenides - TMD) su najčešće poluvodiči sa širokim rasponom svojstava i energija zabranjenih pojasa (umjesto pojasa može se koristiti i izraz - „poluvodičkog procjepa”). Imaju velik potencijal u daljnjim uzbudljivim istraživanjima u fizici kao i u tehnološkim primjenama. To su spojevi jednog atoma prijelaznog metala i dva halkogena atoma što će biti pobliže opisano u sljedećem poglavlju. Ti materijali nadopunjuju svojstva prvog značajno istraživanog dvodimenzionalnog (2D) materijala grafena, koji je u intrinzičnom stanju polumetal, odnosno poluvodič procjepa nula. U ovom trenutku je dobivanje visoko kvalitetnih tankih slojeva 2D materijala na velikoj površini osnovni izazov koji treba premostiti kako bi se osigurala široka primjena TMD materijala.

U zadnje je vrijeme dvodimenzionalni jednoslojni molibden disulfid (MoS_2), dihalkogenid prijelaznog metala, pridobio značajnu pozornost zbog prijelaza indirektnog zabranjenog pojasa u direktni u limitu debljine jednog sloja, koji nije karakterističan za višeslojne uzorke ili volumni MoS_2. Upravo to svojstvo omogućuje razne primjene u optoelektronici. Međutim, kontrolirani rast i visoko-kvalitetni jednoslojevi materijala još su uvijek predmet istraživanja. Parametri koji određuju mehanizam rasta još nisu potpuno jasni i potrebno ih je temeljito odrediti i ispitati. U ovom ćemo radu pokazati da uz korištenje metode taloženja kemijskih para (CVD) možemo sintetizirati kristal molibden disulfid na velikoj površini i pratiti njegov rast u realnom vremenu. CVD metoda je u literaturi već primjenjivana za rast jednoslojnih MoS_2 filmova, međutim inovativni pristup razvijen na Institutu za fiziku koji smo primijenili u sklopu ovog rada je direktna *in situ* vizualizacija i karakterizacija rasta pomoću optičke mikroskopije. Kako bi sinteza bila uspješna, potrebno je odabrati idealne prekursore i odrediti parametre koji vode na rast kvalitetnih tankih slojeva. Trajanje taloženja i učinak temperature sustavno su mijenjani kako bi se razvilo i bolje razumjelo formiranje samih filmova, kao i utjecaj tih parametara na kvalitetu jednoslojeva.

U drugom poglavlju navedene su glavne značajke modernih 2D materijala, kao i glavni predstavnici te skupine spojeva. Osim grafena i heksagonalnog borovog nitrida (h-BN), dihalkogenidi prijelaznih metala su među najviše proučavanim atomski tankim materijalima. Poseban osvrt dan je na MoS_2, poluvodič s energijskim procjepom od ~ 1.9 eV, koji po svojoj elektronskoj strukturi lijepo nadopunjuje polumetalni grafen i izolatorski h-BN, kao građevna komponenta u primjerice fleksibilnoj 2D elektronici. Budući da je već

uspješno primjenjen u laboratoriju, služi kao osnovni materijal za tranzistore i ostale elektroničke i optoelektroničke uređaje. 2D kristali podliježu značajnim kvantnim ograničenjima: u usporedbi sa slojevitim materijalima u obliku višeslojeva ili volumena, oni pokazuju drugačija strukturalna, elektronska i optička svojstva. Također pokazuju značajne promjene u strukturi elektronskih vrpci, kao i veliko spin-orbit cijepanje te poboljšanu fotoluminiscenciju. Poseban naglasak stavljen je na praćenje sinteze MoS_2u realnom vremenu, *in situ*, pomoću kamere spojene na mikroskop. Kako bi bolje predočili proceduru, navedene su dosadašnje kompleksne *in situ* karakterizacije na primjeru grafena.

Konkretan opis same peći, opis metoda pripreme, uvjeti rasta, te opis same *in situ* optičke vizualizacije opisan je u trećem poglavlju. Također, opisana je procedura za detaljnu obradu slike, korak po korak, pomoću moćnog freeware programa za obradu slike ImageJ, te sama teorijska pozadina obrade slike. Način na koji smo analizirali naše eksperimentalne rezultate opisan je u četvrtom poglavlju. Važno je reći da smo dobili vrlo zanimljive rezultate rasta površine i broja otoka MoS_2 u vremenu, kao i duljine rubova navedenih otoka u vremenu. Peto poglavlje donosi kratki sažetak i glavne zaključke ovog rada. U šestom poglavlju koje se odnosi na metodički dio obrađena je projektna nastava temeljena na istraživanju.

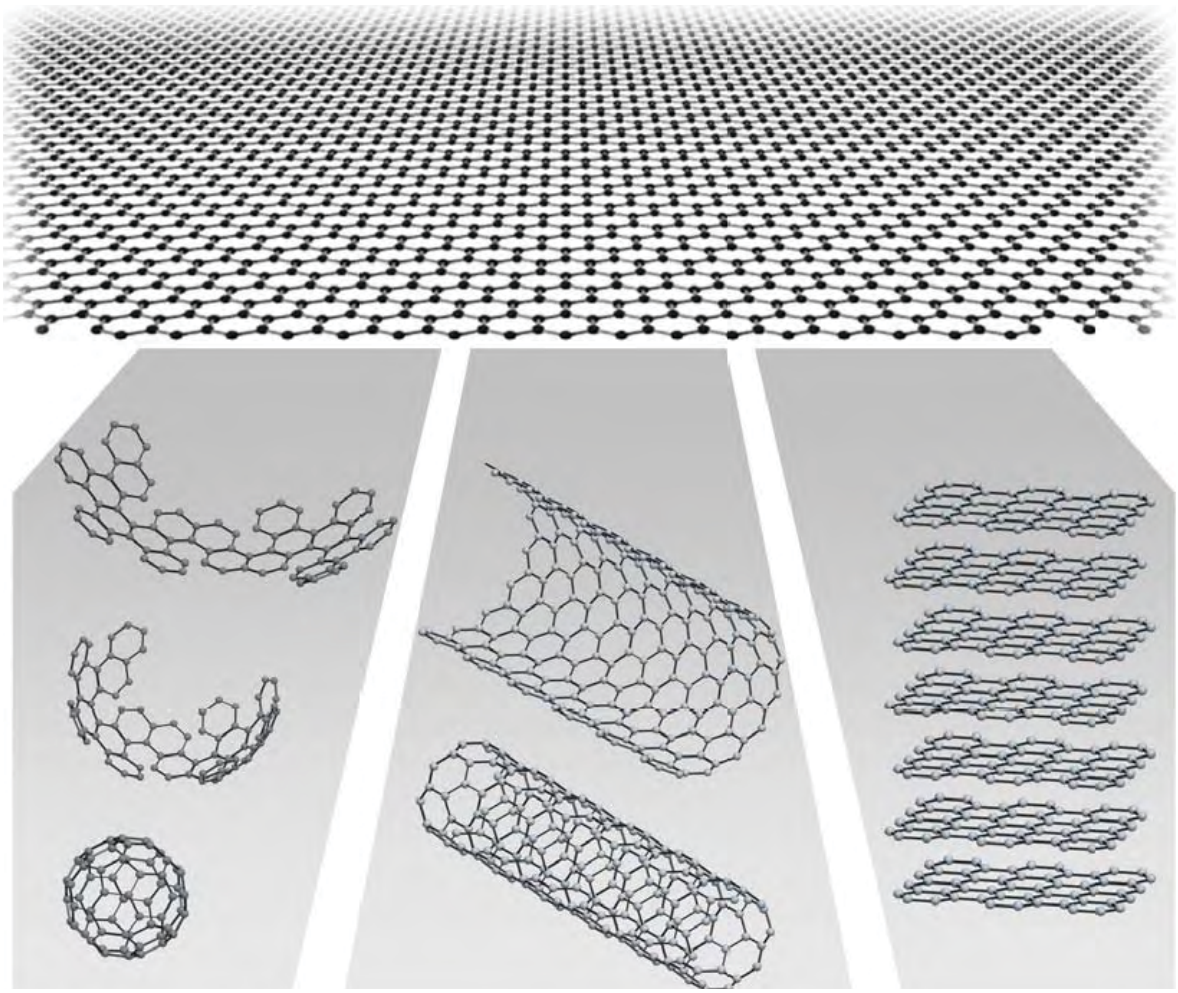
2 Moderni 2D materijali

Za kvalitetno istraživanje uvijek je korisno imati veliku ideju vodilju, čak i ako nije vjerojatno da će se očekivanja ostvariti u očekivanom obliku. Popularna zamisao o eksponencijalnom rastu tehnologije motivirana je Mooreovim zakonom koji je predvidio eksponencijalni porast u brzini mikroprocesora i drugim svojstvima u poluvodičkoj elektronici [1]. Taj se zakon može primijeniti samo na vrlo usko polje, ali se u medijima često prošireno primjenjuje na tehnologiju i/ili znanost u cijelosti. U slučaju grafena i njegove potencijalne primjene u elektronici, misao vodilja bila je da on nadopuni tehnologiju baziranu na siliciju jer se bližimo gornjoj granici onog što možemo izvući iz čistog silicija (dimenzija tranzistora, frekvencija rada, itd.).

Prošlo je nešto više od desetak godina otkako su Andre Geim i Kostya Novoselov objavili prvi rad o fizici grafena [2] i istraživanja o tom 2D materijalu značajno su napredovala u tom periodu. Znanstvenici su otkrili široki raspon intrigantnih svojstava i naglasili potencijal grafena u raznim važnim primjenama, od elektronike do konverzije energije. Ta su otkrića dovela do potrage za drugim 2D materijalima koji u principu imaju debljinu ~ nanometra. Elektroni u tim materijalima propagiraju se unutar 2D ravnine, dok je kretanje u trećem smjeru ograničeno.

2.1 Grafen

Grafen je ime koje je dano ravnom monosloju ugljikovih atoma pakiranih u dvodimenzionalnoj strukutri pčelinjih saća koja je osnovni građevni element grafitnih materijala u raznim oblicima poput fulerena, ugljičnih nanocijevi, grafita (slika 1). Postupak kojim je dobiven izoliran sloj grafena bila je mehanička eksfolijacija grafita, odnosno, komadić krhotikne grafita istraživači su pričvrstili na ljepljivu traku te povukli jednu stranu trake čime se komadić rascijepi na dva dijela. Ponavljanjem postupka komadić je postajao sve tanji i otkrilo se da su neki dijelovi preneseni laganim tiskanjem ljepljive trake na izolatorsku podlogu tanki samo jedan atomski sloj. Pokazalo se da komadići grafena imaju visoku kristalnu kvalitetu i da su kemijski stabilni na sobnoj temperaturi. Grafen je najtanji mogući materijal i ekstremno je čvrst. Zanimljivo je da na sobnoj temperaturi provodi elektrone brže od bilo kojeg drugog materijala te da elektoni u grafenu pokazuju svojstva balističkog transporta na mikrometarskim udaljenostima, što daje osnovu za buduću grafensku elektroniku, a općenito moguć je i



Slika 1: **Grafen.** Prikazana je 2D atomska struktura grafena kao građevni materijal za formiranje ugljičnih materijala raznih oblika poput fulerena, ugljičnih nanocijevčica te grafita. Preuzeto iz [3].

širi utjecaj na tehnologiju.

Grafit, fuleren i grafen dijele osnovni strukturni raspored građevnih atoma ugljika - svaka struktura počinje s 6 ugljikovih atoma, čvrsto kemijski vezanih u oblik pravilnog heksagona (kemičari to zovu benzenov prsten). Sljedeći nivo u organizaciji je sam grafen koji ima mnoštvo povezanih benzenovih prstena u 2D mrežu heksagona. Struktura pčelinje saće također znači da se jedinična kristalna ćelija grafena sastoji od dva atoma po bazi heksagonalne mreže. Grafit je složen od nanizanih slojeva grafena povezanih slabim privlačnim van der Wallsovim (vdW) međumolekulskim silama zbog kojih je lako primijeniti mehaničku ili kemijsku eksfolijaciju. Na tragu toga, Frindt sa suradnicima pokazao je da je moguće na jednak način dobiti monosloj ili nekoliko slojeva od slojevitih vdW materijala (npr. dihalkogenidi slojevitih metala) [4, 5].

Grafen, kao materijal, ima izuzetno specifična svojstva. Njegova čvrstoća u usporedbi s čelikom je nominalno sto puta veća. Kvaliteta kristalne rešetke omogućava izvanredno visoku električnu vodljivost grafena - transport elektrona odvija se bez raspršenja na nepravilnostima poput vakancija ili supstitucijskih atoma, pošto su one vrlo rijetke. Dodatno, zbog vrlo specifične linearne elektronske disperzije, nosioci naboja u grafenu ponašaju se po pravilima analognima onima u relativističkoj kvantnoj mehanici.

2.2 Napredak, izazovi i mogućnosti 2D materijala nakon grafena

Uspjeh grafena pokazao je da je moguće izolirati i/ili sintetizirati stabilne jednoatomne slojeve van der Waalsovih materijala te da ti materijali vrlo često pokazuju fascinantna i tehnološki korisna svojstva. 2D materijali povijesno su jedna od najviše istraživanih skupina materijala upravo zbog bogatstva neobičnih fizikalnih fenomena koji se opažaju pri transportu naboja i topline ograničenih u ravnini [6]. Raniji primjeri se odnose na volumne varijante 2D materijala, poput grafita za kojeg je temeljito istraženo kako je primjerice moguće mijenjati njegova intrinzična svojstva pomoću interkalacije dodatnog materijala između slojeva grafena u grafitu. Uslijed razvoja mnogobrojnih i učinkovitih eksfolijacijskih tehnika, eksperimentalna priprema 2D kristala može se očekivati za bilo koji slojeviti materijal poznat kemiji. Mnogi materijali za koje se inicijalno smatralo da postoje samo u teoriji, bili su sintetizirani. Oni uključuju grupe IV i II-VI poluvodičkih analogija grafena/grafana poput silicena [7, 8, 9] i germanena [10]. Slično grafenu, fizikalna svojstva ovih materijala razlikuju se od njihovih volumnih analogija. Mnoga od tih svojstava čine te materijale potencijanim kandidatima za primjenu u širokom rasponu područja.

Općenito, postoje 3 glavne skupine 2D materijala koji se mogu pripremiti kao jednosloj ili kao jedan poliedarski sloj. To su slojeviti vdW materijali, slojeviti ionski materijali i neslojeviti materijali.

2.2.1 Slojeviti vdW materijali

Najčešća skupina kristalnih struktura gdje eksfolijacijom dobivamo stabilne jednoslojeve su slojeviti vdW materijali. Kod tih materijala, atomi unutar pojedinog sloja povezani su kovalentnom ili ionskom vezom sa svojim susjedima, dok se slojevi drže zajedno vdW vezanjem duž treće koordinatne osi. Česti pristupi za dobivanje 2D materijala uključuju mehaničku eksfolijaciju kristala korištenjem samoljepljivih traka, kemijsku eksfolijaciju disperzijom u

otapalu uz odgovarajuću površinsku napetost, te molekulska ili atomska interkalacija kako bi se slojevi mogli odvojiti i kako bi se omogućila njihova disperzija u polarnim otapalima. Upravo su se ti procesi mehaničke eksfolijacije koristili kako bi se u prvim istraživanjima pripremili slojeviti vdW materijali poput MoS_2 i $NbSe_2$ i proučavala njihova svojstva. Jedna od najviše istraživanih grupa vdW krutina su slojeviti dihalkogenidi prijelaznih metala (TMD) od kojih je najčešći MoS_2. Postoji još preko 30 različitih TMD-a koje karakterizira mnogo tehnološki zanimljivih svojstava.

Slojeviti ionski materijali su druga grupa materijala koji se mogu pripremiti kao jednosloj ili višesloj volumnih analogija kristalnih struktura s nabijenim 2D poliedarskim slojevima. Ti se slojevi obično privlače jakim elektropozitivnim kationima ili elektronegativnim anionima. Primjer su halidi (komponente soli u oksidacijskom stanju) ili OH^- (hidroksid). Debljne promatrane mikroskopijom atomskom silom (AFM) za tu klasu materijala su značajno veće od njihovih očekivanih vrijednosti uz prisutnost hidratacijskih slojeva ili interkalacijskih iona koji rezultiraju oblikom ravnine. Lateralne dimenzije eksfolijacijskih slojeva ionskih materijala ovise o veličini početnog kristaliničnog materijala.

2.3 Sinteze 2D TMD-a

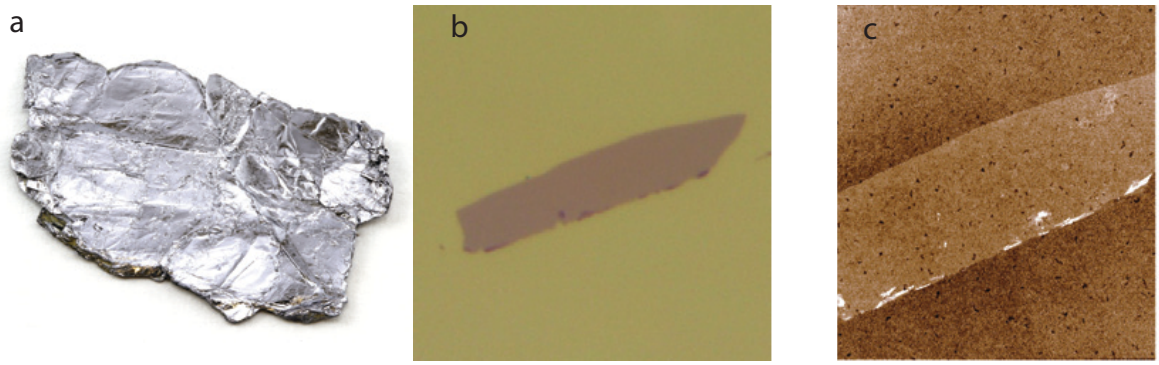
Pouzdana proizvodnja 2D TMD-a debljine jednog ili nekoliko atomskih slojeva uniformnih svojstava od velike je važnosti za upotrebu njihovih elektroničkih i optičkih svojstava. Sintetske metode mogu se podijeliti u dvije skupine: top-down i bottom-up.

2.3.1 Top-down metode

Jedna od metoda kojom možemo dobiti atomski tanke fleke TMD-a je već spomenuto mehaničko cijepanje. Tom metodom se dobivaju kvalitetni uzorci za temeljnu karakterizaciju kao i za prozvodnju pojedinih uređaja. Međutim, tom metodom nije moguća velika kontrola debljine niti veličine nastalih fleka, odnosno metoda nije reproducibilna niti pogodna za masovnu primjenu. Na slici 2 prikazan je volumni kristal MoS_2, kao i jedan njegov monosloj dobiven mikromehaničkim cijepanjem.

Ostali slojeviti materijali poput hBN i oksidnih nanoslojeva također mogu biti mehanički eksfolirani u jedan sloj materijala korištenjem ove metode.

Metoda koja je dosta obećavajuća za dobivanje velikih količina eksfoliranih nanoslojeva je priprema TMD-a u tekućoj fazi. Očekuje se da će ovako dobiveni TMD imati dobre



Slika 2: **MoS_2**. (**a**) Na slici je komadić kristala MoS_2 duljine oko 1 cm. (**b**, **c**) Prikazan je monosloj MoS_2. Sliku (b) vidimo putem optičke mikroskopije, a slika (c) je nastala mikroskopijom atomskih sila (AFM). Preuzeto iz [11].

izglede za izradu fleksibilne elektronike po uzoru na grafen sintetiziran istim načinom.

Interkalacija TMD-a ionskim vrstama omogućuje eksfolijaciju slojeva u tekućini. Interkalacija u TMD materijalima je prvi put predstavljena 1970-ih [12], a eksfolijaciju materijala u tanke slojeve predstavili su Morrison, Frindt i suradnici 1980-ih [5]. Tipična procedura ove metode uključuje uranjanje komadića praha TMD-a u otopinu litija koja sadrži komponente koje omogućuju ionima litija interkalaciju. Zatim interkalirani materijal stavimo u vodu. Voda s litijem izaziva kemijsku reakciju, pri čemu se između slojeva razvija plin H_2 koji ujedno i razdvaja slojeve materijala [5, 13]. Na taj su način dobivene i fleke MoS_2 prikazane na slici 2b.

Još neke metode eksfolijacije su eksfolijacija ultrazvukom u odgovarujućim tekućinama poput organskih otapala, površinski aktivnih vodenih otopina ili otopina polimera u otapalima.

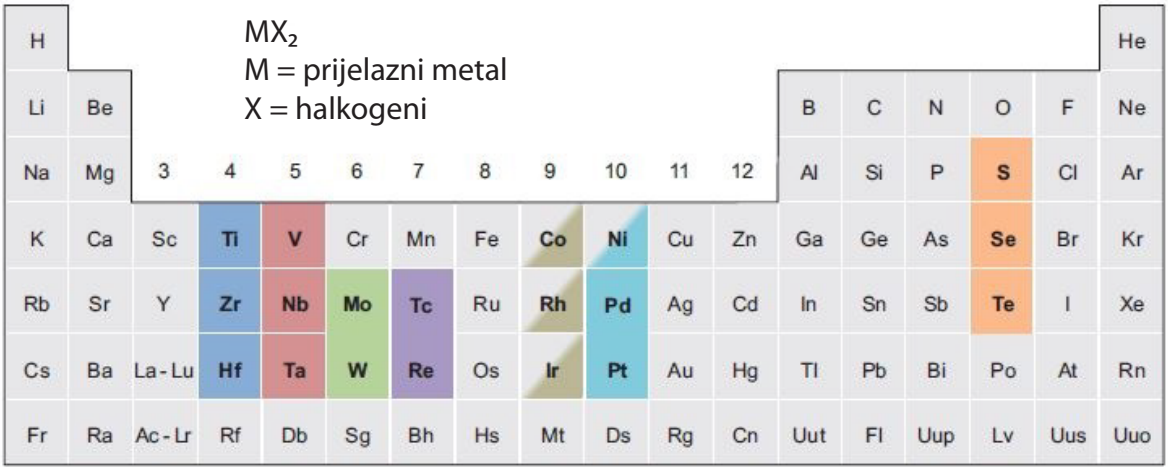
2.3.2 Bottom-up metode

Razvijanje metoda za sintezu uniformnih slojeva velikih površina je važan korak za primjenu u proizvodnji tankih i velikih (engl. wafer-scale) elektroničkih uređaja, kao i za fleksibilnu, transparentnu optoelektroniku. Napredak ovih metoda sinteze putem taloženja kemijskih para na metalnim podlogama [14] i epitaksijalni rast na SiC podlogama [15], kao na primjer u slučaju grafena, omogućio je proizvodnju visokofrekventnih elektroničkih uređaja velikih dimenzija.

2.4 MoS_2 i WS_2

Sve veći zahtjevi za minijaturizaciju elektronike temeljene na siliciju i pozitivne trendove povezane s dolaskom grafena, vodila je znanstvenu zajednicu koja se bavi elektroničkim materijalima k atomski tankim 2D poluvodičima. Iako je grafen privukao značajnu pozornost, zbog nedostatka zabranjenog pojasa od početka je problematičan za primjene u digitalnoj elektronici. Slijedom toga, značajan napor posvećen je traženju alternativnih 2D poluvodiča. Nekoliko klasa negrafenskih slojevitih spojeva pritom je dobilo najnoviju pozornost u istraživanjima uključujući heksagonalni borov nitrid, dihalkogenide prijelaznih metala, oksida, hidroskida i oksiklorida. Cjeloviti popis svih poznatih slojevitih vdW krutina prikazan je u velikom broju nedavno objavljivanih znanstvenih članaka. Međutim, samo nekoliko od tih slojevitih materijala mogu se klasificirati kao poluvodiči i uspješno izolirati kao visoko kvalitetni 2D kristali.

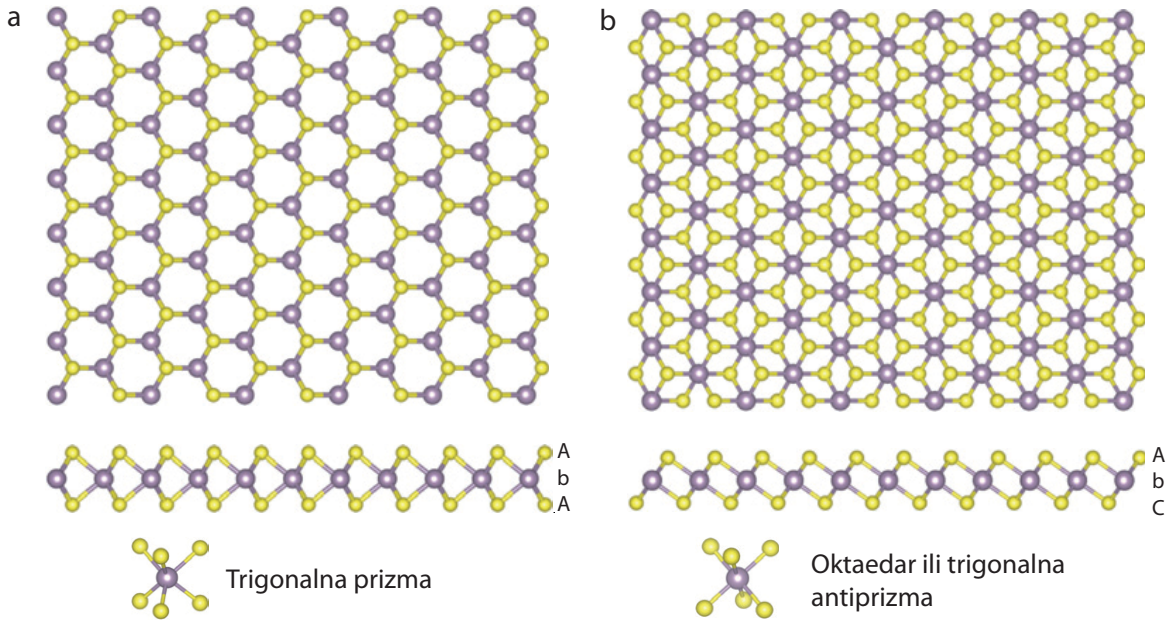
TMD spojevi pokazuju širok spektar električnih svojstava, ovisno o politipu i broju d-elektrona prijelaznog metala. Konkretno, TMD spojevi bazirani na molibdenu i volframu su poluvodiči s energijskim procjepom u rasponu od vidljivog do infracrvenog. Osim Mo i W, za halkogenide Ti, Sn i Zr predviđa se da su također poluvodljivi, ali još nema dovoljno eksperimentalnih dokaza koji bi provjerili njihovu opstojnost u izoliraninom jednoslojnom obliku, kao ni njihovu stabilnost i performanse u uređajima. Stoga su Mo i W halkogenidi koji su u žiži istraživanja među postgrafenskim 2D materijalima.



Slika 3: **TMD u periodnom sustavu elemenata.** Postoji oko 40 različitih slojevitih TMD spojeva. U periodnom sustavu elemenata istaknuti su prijezni metali i tri halkogena elementa koji uglavnom kristaliziraju u slojevite strukture. Poluistaknuti Co, Rh, Ir i Ni ukazuju na to da samo neki od dihalkogenida čine slojevite strukture. Preuzeto iz [16].

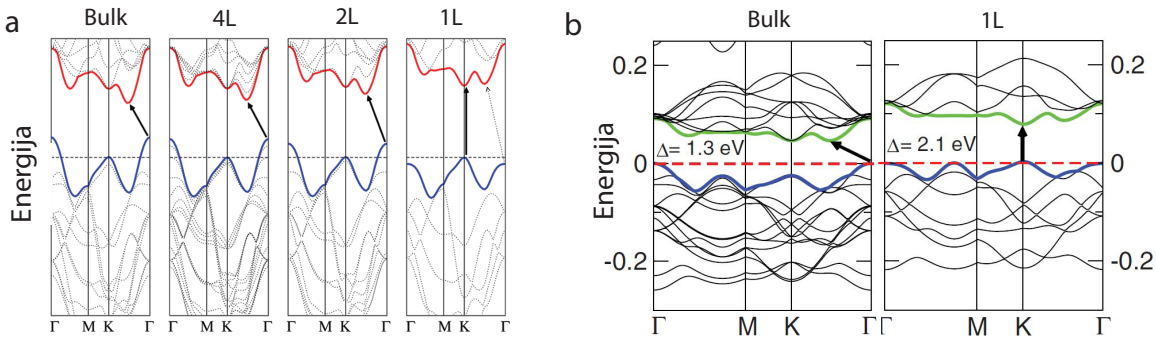
2.4.1 Fizikalna svojstva

TMD spojevi imaju kemijsku formulu koja glasi MX_2, pri čemu M označava prijelazni element iz grupa od 4 do 10, a X halkogeni element (slika 3) [17, 18, 19]. Kemija MX_2 spojeva stoga nudi mogućnosti koje idu dalje od grafena i otvaraju nove fundamentalne i tehnološke puteve za anorganske 2D materijale; kao i za tehnološka istraživanja u različitim područjima, uključujući katalizu, skladištenje energije, istraživanja elektroničkih uređaja poput tranzistora s učinkom polja i logičkih sklopova. U ovim spojevima monosloj se definira kao heksagonalna uređena ravnina atoma metala koji se nalaze u sendviču između dvije uređene heksagonalne ravnine halkogenih atoma. Struktura slojevitih TMD materijala slična je strukturi grafita i svaki sloj ima debljinu od 0.6-0.7 nm s jakim kovalentnim vezanjem u ravnini i slabim vdW interakcijama između ravnina. Volumne analogije TMD mogu se naći u nekoliko strukturalnih politipova ovisno o redoslijedu slaganja slojeva [19], dok se pojedinačni slojevi TMD nalaze u dva politipa, ovisno o položaju halkogenog u odnosu na metalni element u X-M-X strukturi. Metalna koordinacija slojevitih TMD-ova može biti ili trigonalno prizmatična ili oktaedralna kao što je prikazano na slici 4a,b.



Slika 4: **Atomska struktura slojevitih TMD spojeva.** Ljubičasta boja predstavlja metal, a žuta halkogeni element. Prikazan je presjek jednog sloja TMD-a s trigonalno prizmatičnom (**a**) i oktaedralnom (**b**) koordinacijom. Oznake AbA i AbC predstavljaju slijed slaganja elemanata, pri čemu velika slova označavaju halkogene, a mala slova metalne elemente. Preuzeto iz [16].

Električna svojstva poluvodljivih TMD ovise o broju slojeva, rubnim kvantnim efekatima te promjenama u samoj simetriji sustava. Nekoliko istraživačkih skupina predvidjelo je i potvrdilo prijelaz iz indirektnog zabranjenog pojasa na gama-točki u direktni zabranjeni pojas na K-točki Brillouinove zone, kako se reducira debljina volumnih oblika poluvodičkih TMD prema jednom sloju. Dakle, vrh valentne vrpce prelazi iz gama u K točku, a dno vodljive vrpce isto tako u K točku (slika 5). Kada se dno vodljive vrpce i vrh valentne vrpce nalaze na istom valnom broju tada se zabranjeni pojas naziva direktnim. Konkretno, volumni oblik MoS_2ima indirektni zabranjeni pojas od 1.2 eV, dok jednoslojni MoS_2ima direktni zabranjeni pojas od 1.9 eV što rezultira poboljšanom fotoluminiscencijom do 4 reda veličine. Slične potvrde prijelaza u direktni zabranjeni pojas zabilježene su još za jednoslojeve $MoSe_2$, WS_2 i WSe_2.



Slika 5: **Elektronska struktura MoS2 i WS2.** (**a**) Prikazana je elektronsku strukturu volumnog oblika, 4L, 2L i 1L (L označava sloj, engl. layer) MoS_2koja je dobivena računom iz teorije funkcionala gustoće. Horizontalnom iscrtkanom linijom označen je energetski nivo valentne vrpce u K točki. Crvena linija označava dno vodljive, a plava vrh valentne vrpce.Najbliža udaljenost ruba vodljive i valentne vrpce prikazana je punom strelicom. Pri prijelazima od volumnog oblika do dvosloja nema značajne promjene u elektronskoj strukturi. No, promjena je značajna pri prijelazu iz dvosloja u jednosloj te za posljedicu ima direktan zabranjeni pojas. To se dogodi zbog kvantnog ograničenja elektrona koje je puno veće u jednosloju. Udaljenost prethodno najbližih točaka prikazana je isprekidanom strelicom. (**b**) Prikazana je elektronska struktura volumnog oblika i 1L WS_2 dobivena istim načinom kao i za MoS_2. Crvenom linijom označen je Fermijev nivo, zelenom dno vodljive, a plavom vrh valentne vrpce. Opet možemo uočiti prijelaz iz indirektnog u direktni zabranjeni pojas koji je veći za WS_2 nego za MoS_2. Preuzeto iz [20, 21].

2.5 In situ karakterizacija

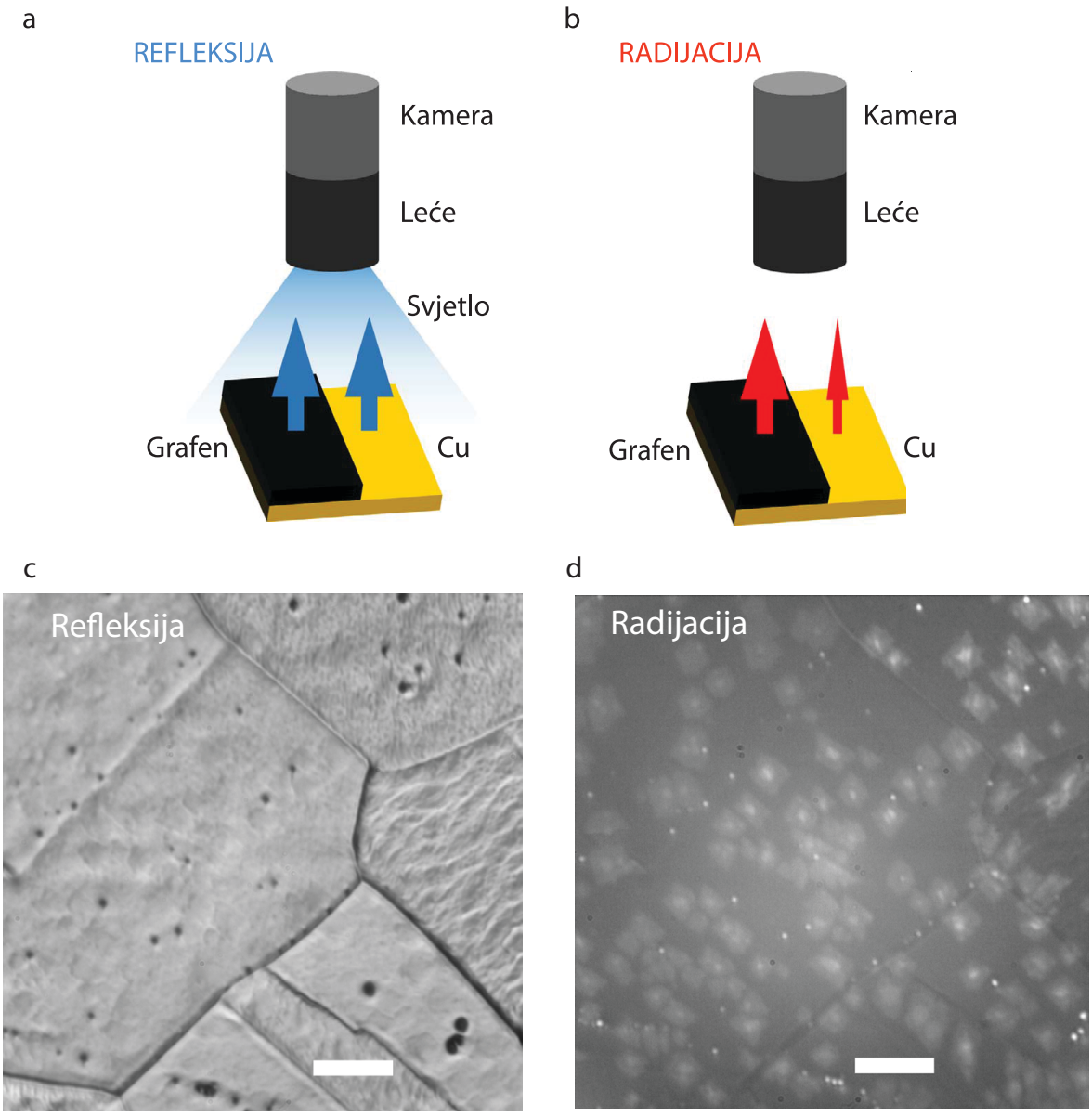
Promatranje rasta materijala u realnom vremenu pomaže boljem razumijevanju mehanizma rasta kao i njegovu lakšu kontrolu. Jedinstveni potencijal ima *in situ* tehnika koja omogućuje istovremeno i izravno promatranje aktivnog katalizatora i formirajućeg produkta. Iz

heterogenih kataliza (kod kojih je primjerice katalizator čvrsta faza, a reaktanti su plinovi) mehanički uvid u proces može se dobiti samo na osnovi *in situ* tehnika koje su sposobne snimiti interakciju katalizatora s plinom za vrijeme formiranja produkta.

2.5.1 Promatranje CVD rasta grafena u realnom vremenu optičkim mikroskopom fokusiranim na emitiranom zračenju grafena u nastajanju

CVD je ključna tehnologija u industriji poluvodiča zbog masovne proizvodnje visoko kvalitetnih filmova. Nedostatak CVD procesa je taj što se mora kontrolirati velik broj parametara što povlači da je potrebno provesti ogroman broj eksperimenata za optimizaciju uvjeta rasta i shvaćanje samog mehanizma rasta. Ukoliko se taj proces promatra u realnom vremenu puno je lakše kontrolirati parametre i objasniti što se događa pri rastu materijala. Glavnina postojećih *in situ* karakterizacija rasta grafena u realnom vremenu rađena su u uvjetima ultravisokog vakuuma ili niskog tlaka (<20 Pa) na različitim metalnim podlogama korištenjem pretražnog mikroskopa s tuneliranjem (STM), *in situ* Raman spektroskopijom, itd. [22].

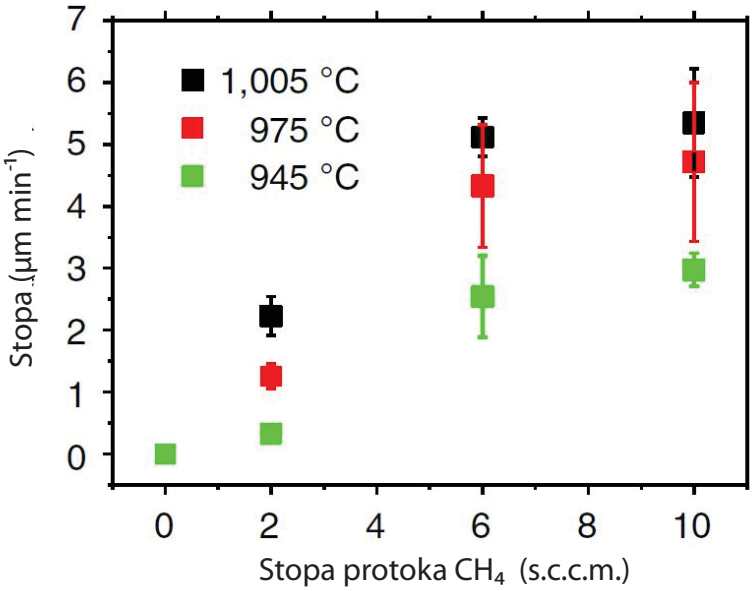
Za *in situ* i promatranje CVD rasta grafena u realnom vremenu iz CH_4 na bakrenoj podlozi navest ću primjer radijacijske optičke mikroskopije (Rad-OM). Dok grafen raste uz CVD, na visokim temperaturama emitira se svjetlost termalne radijacije koja je jaka i može se uočiti u spektru vidljive svjetlosti [23]. Zbog razlike u intezitetu radijacije između Cu i grafena, rastući otok grafena moguće je promatrati u realnom vremenu pomoću instrumenata sličnim konvencionalnom mikroskopu. Na taj način, uz promatranje kontrasta, znanstvenici su odredili gustoću nukleacije, stopu rasta i stopu skupljanja grafena. Optička mjerenja provodila su se pod uvjetima visoke temperature i visokog tlaka gdje grafen raste na podlozi Cu. Shematski prikaz aparature prikazan je na slici 6. Uz navedenu aparaturu moguća su dva načina promatranja: refleksijski mod i radijacijski mod. Ukoliko uzorak osvijetlimo i promatramo refleksiju osvjetljenja s grafena na podlozi Cu (slika 6c), ne možemo postići dovoljan kontrast između grafena i Cu niti na jednoj temperaturi. Stoga nije moguće uočiti grafen ovim načinom, ali je moguće jasno uočiti granicu zrna (engl. grain) bakrovog supstrata. Kako postoji velika razlika u emisivnosti između grafita i komadića Cu, moguće je na visokim temperaturama gdje grafen raste uz CVD uočiti radijaciju u spektru vidljive svjetlosti koju daju navedeni materijali ovisno o vlastitoj emisivnosti. U radijacijskom modu koji je prikazan na slici 6d vidimo pojavu svijetlih područja koja odgovaraju grafenu.



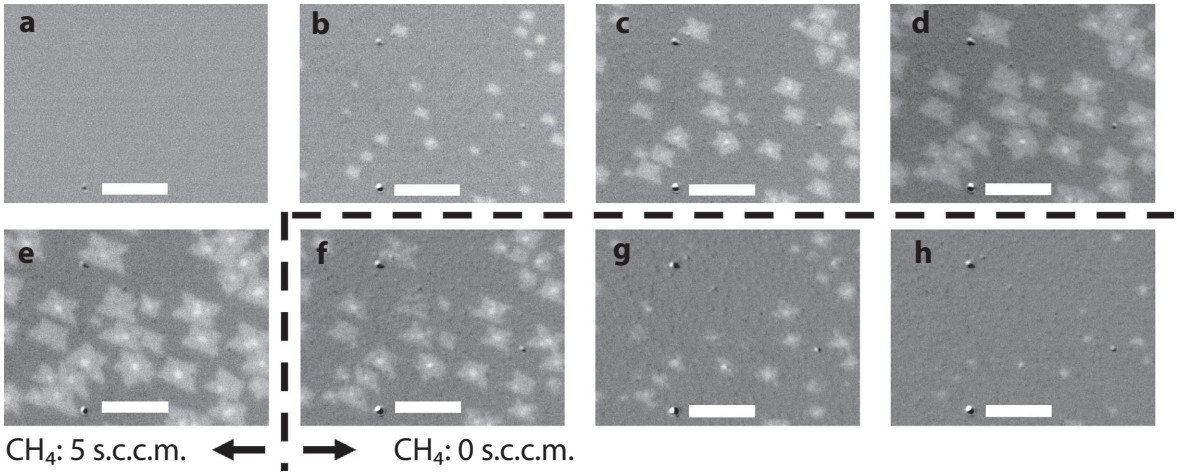
Slika 6: **Princip rada aparature u refleksijskom i radijacijskom modu.** (**a**, **b**) Shematske ilustracije aparature. Kada je grafen na podlozi Cu osvijetljen, refleksijski intenzitet grafena na Cu se jedva razlikuje od intenziteta podloge Cu (**a**) zbog transparentnosti grafena. Nasuprot tome, toplinsko zračenje emitirano iz grafena na visokim temperaturama je mnogo veće od onog koje daje Cu upravo zbog značajne razlike njihovih emisivnosti (**b**). (**c**) Dobivena slika grafena na Cu pri 900 ºC u refleksijskom načinu rada. Ne primjećuje se kontrast između grafena i Cu, ali se zato površinska morfologija podloge Cu poput hrapavosti i granica grainova može jasno raspoznati. (**d**) Dobivena slika grafena na Cu pri 750 ºC na istom području kao na (**c**) u refleksijskom načinu rada. Vrijeme ekspozicije ove slike bilo je 10 s. Svijetla područja odgovaraju grainovima grafena. Skala, 50 µm. Preuzeto iz [22].

Kako bi objasnili mehanizam CVD rasta, japanski znanstvenici T. Terasawa i K. Saiki promatrali su proces nastajanja i skupljanja grainova grafena na bakrenoj foliji u radijacijskom načinu rada. Rast grafena ostvaren je dovođenjem mješavine $Ar/H_2/CH_4$ u omjeru

1000/100/2-10 standardnih kubičnih centimetara po minuti (s.c.c.m.) pri ukupnom tlaku od 2700 Pa. Na slici 7 prikazana je stopa rasta grafena uz različite protoke CH_4i to od 2 do 10 s.c.c.m. Zaključak je da je protok CH_4 od 5 s.c.c.m. dovoljan kako bi se proizveli prekursori za rast grafena u ovom stanju. Parcijalni tlak CH_4 pri brzini protoka od 5 s.c.c.m. procijenjen je na 10 Pa iz odnosa protoka i ukupnog tlaka. Slika 8 prikazuje slike snimljene iz videa tijekom rasta uz stopu protoka od 5 s.c.c.m. (0-380 s) i skupljanja bez protoka CH_4 (380-700 s) pri temperaturi T_s = 985 ºC. Vrijeme ekspozicije iznosilo je 1 s pa je stoga i vremenska razlučivost 1 s. Ovo kratko vrijeme promatranja jedna je od najvažnijih karakteristika ovog postupka. Uočeno je da otoci grafena pri rastu zadržavaju svoj oblik kao što je prikazano na slici 8b-e. Kako bi objasnili mehanizam rasta koncentrirat ćemo se na širenje i skupljanje jednog graina grafena. Ako se rast nastavi i nakon 380 s, grainovi grafena će se međusobno spajati i nastat će kontinuirani film koji bi pokrio cijeli supstrat. Zato je rast zaustavljen na 380 s da bi se osigurao neovisan rast svakog otoka. Otoci su se počeli skupljati nakon što je zaustavljena opskrba metanom kao što je prikazano na slici 8f-h. Treba spomenuti da se nestajanje grafena ne događa unutar otoka, već uvijek sa periferije. Na slici 8 se isto tako može primijetiti rast drugog sloja grafena. Izgleda da je gustoća nukleacije i stopa rasta manja od onih iz prvog sloja grafena.



Slika 7: **Ovisnost stope rasta o protoku CH_4.** Temperatura podloge iznosila je 1005 ºC za crni kvadrat, 975 ºC za crveni kvadrat te 945 ºC za zeleni kvadrat. Za svaku temperaturu, stopa rasta povećavala se sa stopom protoka CH_4od 0 do 6 s.c.c.m., dok se samo neznatno povećala od 6 do 10 s.c.c.m. Preuzeto iz [22].



Slika 8: **Rad-OM slike širenja i skupljanja grafena.** (**a**-**e**) Rast grafena tijekom 0, 100, 200, 300 i 380 s sa stopom protoka metana od 5 s.c.c.m. (**f**-**h**) Skupljanje grafena tijekom 500, 600 i 700 s uz 0 s.c.c.m. Crna isprekidana linija je nacrtana kako bi istaknuli promjenu brzine protoka metana. Slike su izvučene iz snimljenog videa. Skala, 50 μm. Preuzeto iz [22].

Zaključak ovog istraživanja glasi da je moguće promatrati rast pod strogim uvjetima: visokoj temperaturi i atmosferi zapaljivih plinova poput ugljikovodika i vodika. Pokazano je da se radijacijskom optičkom mikroskopijom može izravno promatrati nastajanje i skupljanje otoka grafena na bakrenoj podlozi s prostornom i vremenskom rezolucijom od 1800 nm i 1 s. Vrlo vjerojatno će ova metoda otvoriti put za učinkovitu obradu rasta materijala čak i pri visokim temperaturama i uvjetima atmosferskog tlaka.

2.5.2 Izravno promatranje rasta grafena na podlozi bakra uz *in situ* SEM

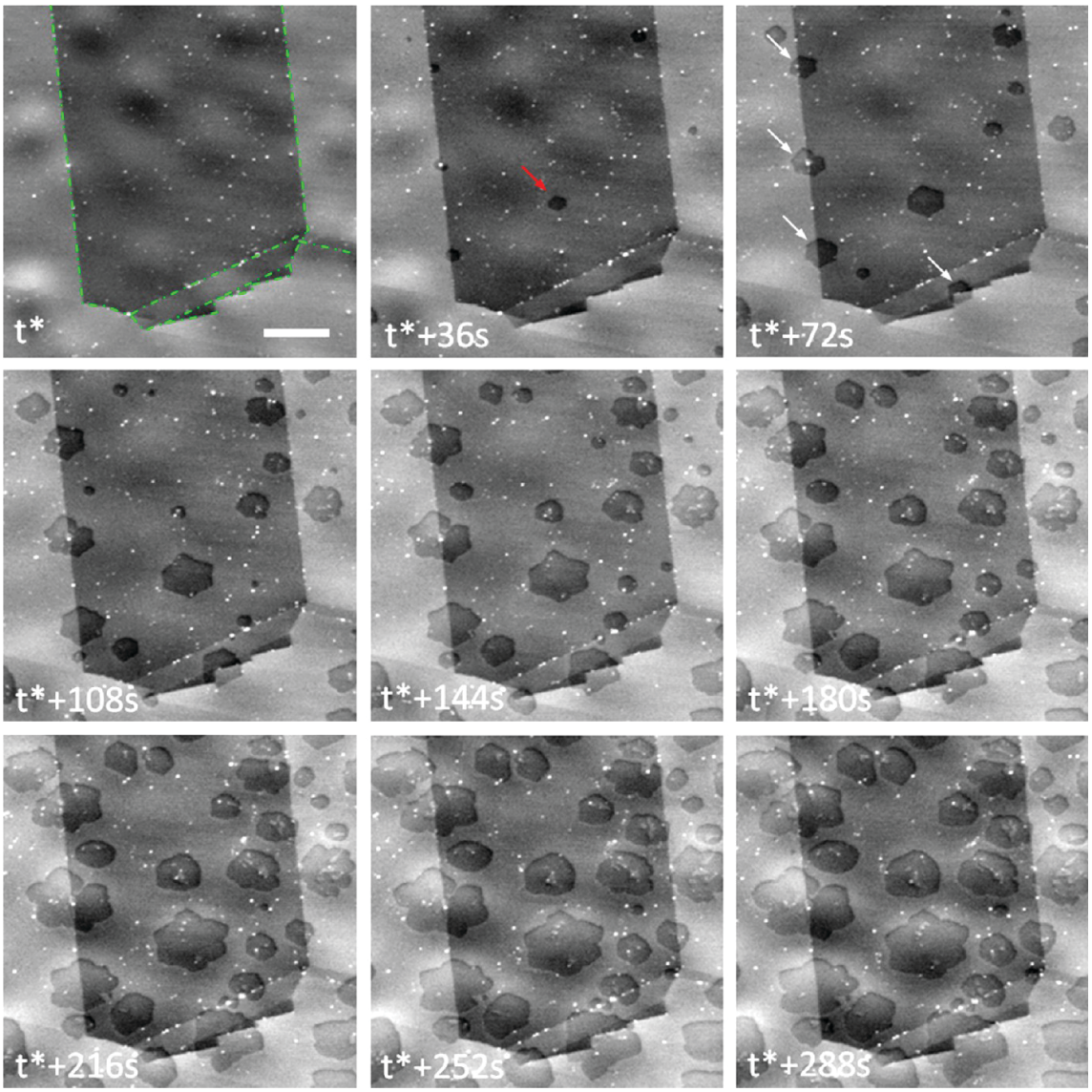
Proboj tehnologije temeljene na grafenu ovisi o mogućnostima proizvodnje kvalitetnih grafenskih ravnina na industrijski relevantnim razinama [24]. Među različitim metodama koje se trenutno koriste [14, 25, 26], proces katalize uz taloženje kemijskih para (CVD) na bakrenim folijama pokazao je dobar potencijal za troškovno učinkovitu i kontroliranu sintezu jednog ili više slojeva grafena [14]. Do sada su razne promjene i poboljšanja uvjeta rasta doveli do različitih morfologija domena grafena i uspješnog rasta monokristala grafena do nekoliko milimetara [27, 28]. Optimizacija stanja u procesu rasta na temelju *ex situ* karakterizacije produkta je u velikoj mjeri „state of the art". Međutim, modeli rasta koji se oslanjanju na *ex situ* opažanja su u načelu nesposobni pružiti cjelovitu sliku dinamike CVD procesa. Kao posljedica toga, razumijevanje dinamike CVD rasta na bakru ostaje ograničeno i empirijsko. U stvari, mnoge pretpostake o mehanizmima rasta koje su postulirane iz *ex situ* ispitivanja

čekaju potvrdu izravnim promatranjem.

Iz heterogenih kataliza saznajemo da se mehanički uvid može dobiti samo na osnovi *in situ* tehnika kojima se može snimiti interakcija katalizatora s plinovima u trenutku formiranja produkta. Snimanje površine rasta grafena na bakru dosad je bilo realizirano samo pod uvjetima ultra visokog vakuuma (UHV) pomoću LEEM-a (engl. low-energy electron microscopy), taloženjem elementarnog ugljika [29, 30] te *in situ* promatranjem rasta grafena na Ni , korištenjem SEM-a, putem segregacije otopljenih kristala ugljika [31]. U ovom istraživanju korišten je ESEM mikroskop (engl. environmental scanning electron microscope) za *in situ* promatranje pod uvjetima hladnog zida (engl. cold wall) i niskotlačnog CVD procesa (LP-CVD) gdje se smanjenjem tlaka nastoji smanjiti neželjene reakcije plinova i poboljšati uniformnost filmova nastalih na podlozi wafera. Korištenjem ovog instrumenta moguće je pratiti kompletni CVD ciklus od žarenja supstrata do rasta grafena te njegovog naknadnog hlađenja. Dakle, dobivamo cjelovitu i neometanu sliku događanja bez potrebe prijenosa uzorka.

Budući da su istraživanja rađena unutar mikroskopa, moguće je istovremeno promatranje rasta grafena kao produkta reakcije i pridruženih morfoloških promjena katalizatora na velikom rasponu povećanja. Ovi *in situ* eksperimenti otkrivaju dinamičnu prirodu procesa na dosad neusporediv način i daju važne uvide u kinetiku rasta i interakciju između podloge i filma od mikrometarske do nanometarske skale. Također, to je jedan od rijetkih slučajeva gdje se može opaziti dinamika radnog katalizatora, dok se u isto vrijeme može izravno vidjeti i produkt reakcije.

Nukleacija i rast grafena. Svi su uzorci užareni unutar ESEM komore na 1000 ºC uz protok vodika od 8 s.c.c.m. pri tlaku od $4,4 \cdot 10^{-2}$ Pa tijekom 50 minuta. Obično se nakon 50 minuta žarenja protok vodika smanji na 4 s.c.c.m. te se doda C_2H_4 pri protoku od 0,1 s.c.c.m. Dodavanje C_2H_4može se detektirati kao promjena u kontrastu slike kao i blagi porast tlaka u komori što je i potvrđeno masenim spektrometrom vezanim uz mikroskop. Formiranje ugljikovih depozita na površini bakrenog filma može se promatrati nakon indukcijskog perioda od oko 10 minuta, kada se počinju pojavljivati mrlje tamnijeg kontrasta. Na slici 9 prikazana je serija SEM slika gdje je snimljena pojava i rast ravnina ugljika na bakru pri 1000 ºC. Iako rezolucija ESEM-a nije dovoljna da se detektira događaj stvarne nukleacije, nove pahuljice mogu se uočiti nakon što dosegnu veličinu iznad 3 nm.

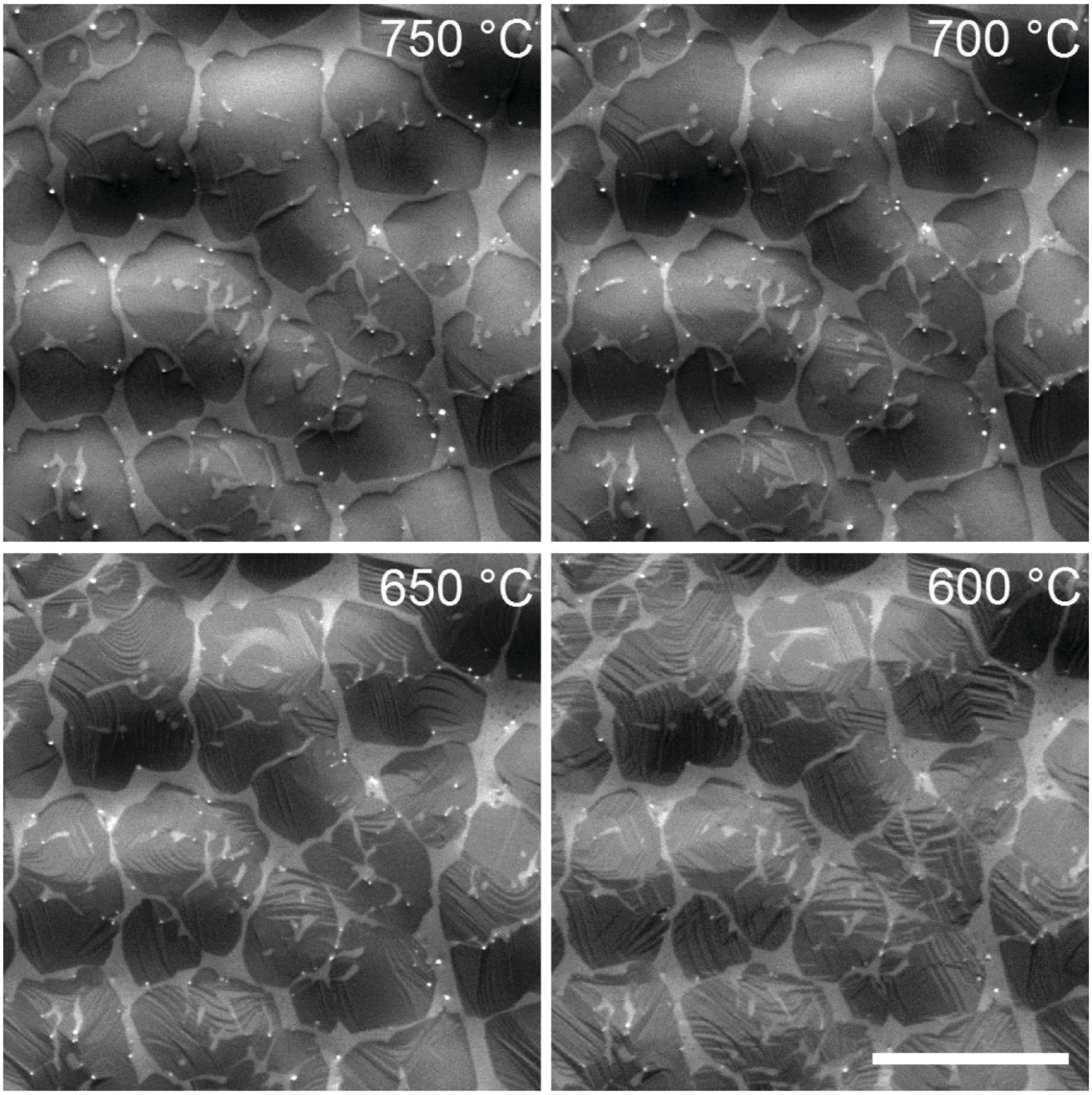


Slika 9: ***In situ* SEM slike snimljene na 1000 ºC tijekom LP-CVD rasta.** Slike prikazuju nukleaciju i rast ravnina ugljika koje karakterizira tamniji kontrast. Bijelim strelicama istaknuti su centri nukleacije na granicama grainova. Razdoblje od doziranja C_2H_4do prve nukleacije koja se može detektirati prikazano je s t*. Blagi kontrast površine bakra posljedica je uvijanja površine uslijed sublimacije. Granice grainova bakrene folije označene su zelenim točkastim linijama na gornjoj lijevoj slici. Razlike u kontrastu između pojedinih grainova nastale su zbog tuneliranja elektrona. Skala, 5 µm. Preuzeto iz [32].

Tijekom rasta mijenja se topografija površine zbog visoke temperature i znatnog gubitka bakra uslijed sublimacije [33]. Područja pokrivena grafenom pojavljuju se kao brda okružena dolinama bakra što se može vidjeti na slici 9. S vremenom se smanjuje brzina rasta pahuljica grafena sve dok se konačno rast zaustavi iako se etilen i vodik dovode konstantnom brzinom, a temperatura ostaje konstantna. To je u skladu s ranijim izvješćima o LP-CVD gdje se prestanak rasta javlja bez obzira na činjenicu što površina bakra nije u

potpunosti pokrivena grafenom [34, 35].

Hlađenje supstrata. Nakon što je prestao proces rasta, temperatura supstrata se smanjuje za 20 ºC po minuti, dok se protok vodika i etilena drži konstantnim. Snimke nastale tijekom hlađenja prikazane su na slici 10. Tijekom hlađenja unutar ESEM-a, rekonstruira se površina bakra, a na temperaturama od 750 do 520 ºC opaža se i ravnanje (engl. faceting) površine.



Slika 10: ***In situ* SEM slike snimljene tijekom hlađenja.** Prikazane su različite morfološke promjene na površini bakra ispod ravnina ugljika tijekom hlađenja. Skala, 10 μm. Preuzeto iz [32].

3 Eksperimentalne metode

U ovom poglavlju slijedi konkretan opis same peći, opis metoda pripreme, uvjeti rasta, te opis same *in situ* optičke vizualizacije. Drugi dio ovog poglavlja odnosi se na obradu slike, pomoću moćnog freeware programa za obradu slike ImageJ [36], te samu teorijsku pozadinu obrade slike.

Značajni napori posvećeni su pripremi tankoslojnog MoS_2. Sinteza tankih filmova MoS_2 na većim površinama i dalje je izazov. CVD je najpraktičnija metoda sintetiziranja većih površina kao što je to slučaj s grafenom. U sintezama MoS_2 materijala usvojena je sulfurizacija MoO_3 korištenjem CVD metode.

3.1 CVD

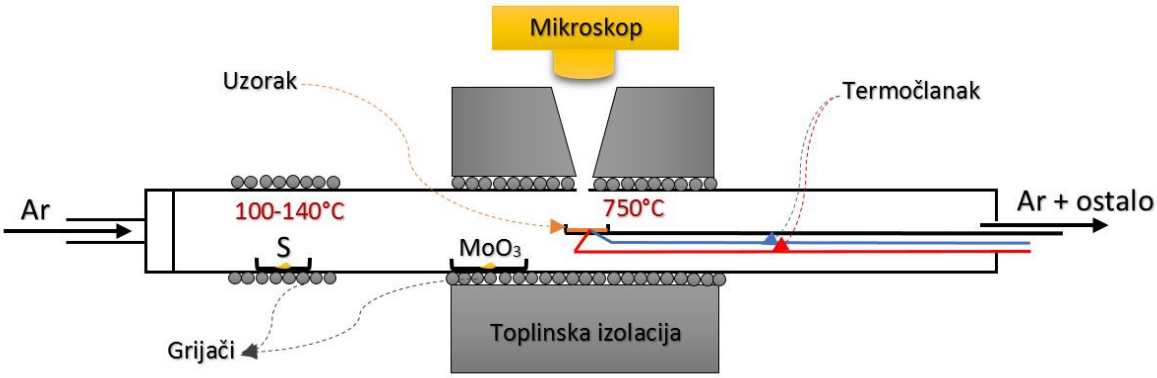
Taloženje kemijskih para je postupak stvaranja gustih i stabilnih dijelova ili premaza koji koristi dekompoziciju para plinova pod relativno visokim tlakom. Plinoviti spojevi materijala se transportiraju na površinu supstrata na kojem se javlja toplinska reakcija/taloženje. Nusproizvodi reakcije se izbacuju iz sustava različitim metodama kako bismo smanjili onečišćenje i neželjene produkte. CVD je opći naziv za skupinu procesa koji uključuju taloženje čvrstih materijala iz plinovitog stanja i na neki način je slično fizičkom taloženju pare (PVD). PVD se razlikuje po tome što su prekursori u čvrstom stanju, a materijal koji se odlaže isparava iz čvrstoga stanja te se taloži na supstrat.

CVD je stariji i dobro pojašnjen proces, a njegova industrijska primjena je postala široko rasprostranjena tijekom posljednjih četrdeset godina. CVD postupak je napredovao od jednostavne ekstrakcije do kompleksnijih tehnika koje uključuju tehnologije premazivanja za izradu tankih filmova i modifikaciju površine. U ranim godinama CVD se uglavnom koristio u proizvodnji poluvodiča i zaštitnih premaza elektroničkih komponenti. Danas se CVD tehnologija brzo i intenzivno primjenjuje u naprednim procesima pri visokim temperaturama i zastupljena je u području mikrofluida i nanofluida.

3.2 Rast MoS_2

U eksperimentu provedenu u sklopu ovog rada na Institutu za fiziku, također je primijenjena CVD metoda za sintezu sloja MoS_2 izravno na SiO/Si podlogama debljine Si od 500 μm na kojem je 300 nm SiO, pomoću prašaka MoO_3 i S kao reaktanata. Na slici 11 prikazana

je shematska ilustracija našeg eksperimentalnog postava. Nekoliko miligrama praha MoO_3 nalazi se u lađici unutar četvrtaste kvarcne cijevi ispred nosača na kojem je silicijski wafer s 300 nm oksida koji je podloga za rast. Zasebna keramička lađica u kojoj se nalazi prah sumpora smještena je ispred lađice koja sadrži prah MoO_3. Sumpor isparavanjem ide u struju plina zajedno s argonom kojeg dovodimo u kvarcnu cijev s protokom od 10-100 s.c.c.m. (s.c.c.m. je oznaka za standardni kubični centimetar). Ukupan tlak unutar kvarcne cijevi je atmosferski. Nakon izlaza iz cijevi plin prolazi kroz mjerač protoka. Područje cijevi u kojem se nalazi uzorak grijano je na 750 ºC u atmosferi argona. Do radne temperature prođe nekoliko minuta. Na toj temperaturi isparava MoO_3i deponira se na wafer. Grijanjem sumpora dolazi do kemijske reakcije kojom MoO_3 prelazi u MoS_2. Što se tiče same konfiguracije grijača, oni se nalaze razmaknuti par centimetara na dvama dijelovima kvarcne cijevi i to na dijelu gdje se nalazi lađica sa sumporom kako bi ga mogli zagrijati do 140 ºC, te na dijelu u kojem se odvija sama reakcija nastajanja MoS_2 gdje je radna temperatura 750 ºC. Grijači su spiralno omotani oko četvrtaste kvarcne cijevi te su s vanjske strane toplinski izolirani visokotemperaturnom izolacijom kako bi se sva nastala toplina usmjerila prema uzorku. Ovakav dizajn se zapravo naziv „hot wall" sistem i on je u nekim slučajevima ključan ograničavajući faktor sa primjenu optičke mikroskopije primjerice u refleksiji, u kojem slučaju nije moguće opaziti kontrast grafenskih slojeva na Cu folijama. Međutim, kako će biti očito iz nastavka, optički kontrast koji se ostvaruje na SiO/Si podlozi za TMD slojeve je lako uočljiv. Struju daje obično PC napajanje napona 12 V koje je spojeno na solid state kontroler.



Slika 11: **Shematska ilustracija eksperimentalnog postava.** Na ulazu u kvarcnu cijev puštamo plin argon kako bi postigli struju plina unutar cijevi. Sivi krugovi predočavaju spiralno omotane grijače koji se nalaze na dvama dijelovima cijevi. Iznad uzorka nalazi se optički prozor kroz koji promatramo rast materijala mikroskopom u realnom vremenu. Na izlazu iz cijevi smjesa plinova prolazi kroz mjerač protoka.

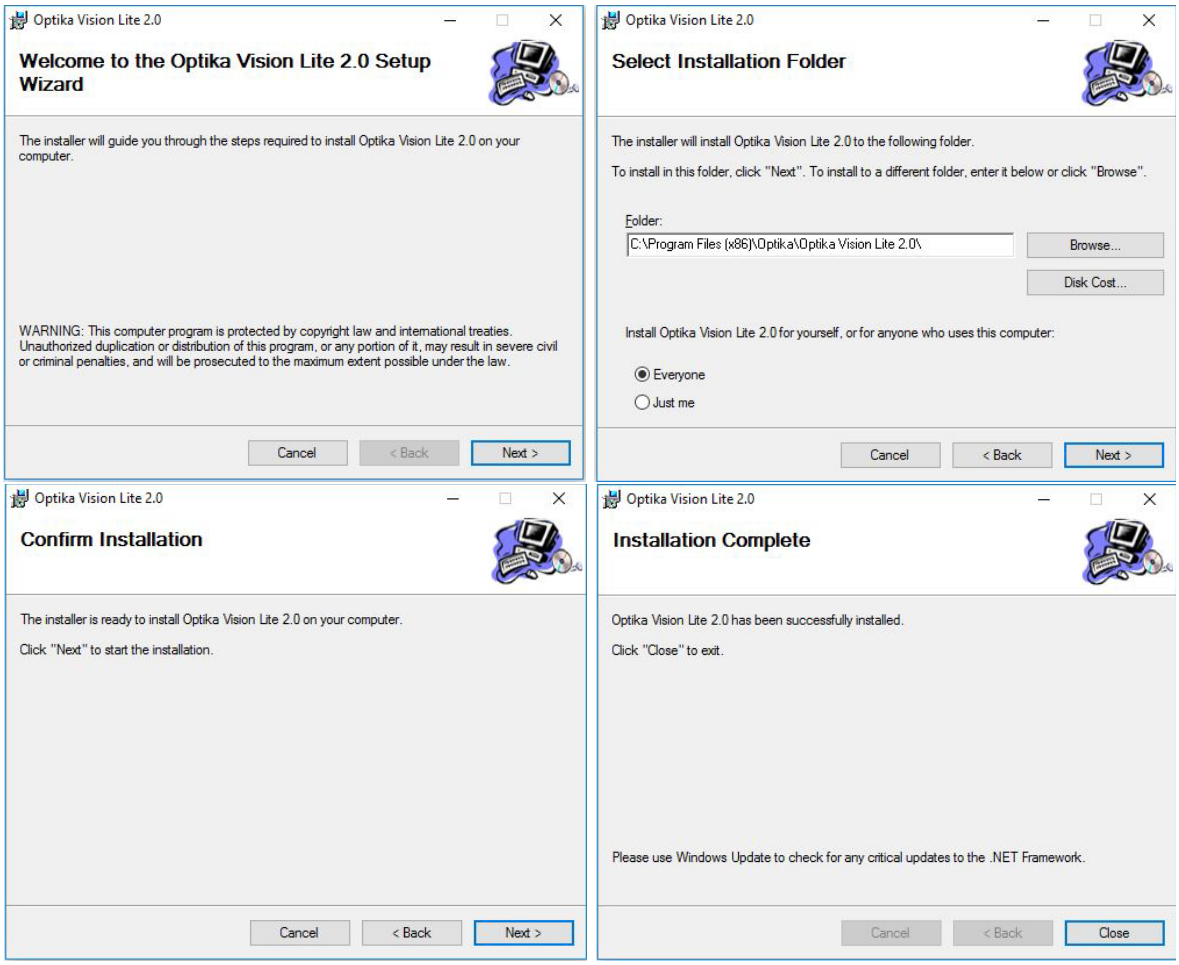
Temperaturna regulacija odvija se preko termočlanka tipa K koji je spojen na sami supstrat. Termočlanak je načešće upotrebljavani temperaturni senzor. Sastoji se od dvije žice različitih metala ili legura koje su spojene na jednom kraju. Princip rada termočlanka zasniva se na termoelektričnom efektu, koji je otkrio Thomas Johann Seebeck 1821. godine, te se naziva još i Seebeckov efekt. Termoelektrični efekt je pojava napona pri izlaganju vodiča (npr. metala) temperaturnom gradijentu. Kada se spoj dva metala na termočlanku izloži temperaturnom gradijentu, dolazi do razlike potencijala na otvorenom kraju strujnog kruga. U industrijskim standardima upotrebljavaju se određene kombinacije metala zbog pouzdanosti mjerenja, troškova, stabilnosti, itd. Tip K je najčešći termočlanak opće namjene s osjetljivošću od približno 41 µV/ºC. Raspon mjerenja temperature kreće se od -200 ºC do +1350 ºC. Dobra stvar je da radi vrlo dobro u oksidirajućim atmosferama.

3.3 Oprema za snimanje i detekciju

Za snimanje i detekciju rasta materijala u realnom vremenu korišten je mikroskop Optikam B5 s kamerom od 5 megapiksela čije se specifikacije nalaze na slici 12 i programska podrška Optika Vision Lite. Kako bi mikroskop ispravno radio, provedena je instalacija upravljačkih programa kamere i pripadajućih programa. Konkretno, za instalaciju Optikam B5 kamere korišten je upravljački program Optika TCA 5.0 i program za snimanje Optika Vision Lite 2.0 čija je instalacija prikazana na slici 13.

OPTIKAM B5 – 4083.B5	C-mount (navoj) i okular kamere
Senzor	CMOS ½,5″
Rezolucija	2592 X 1944 piksela (5 Mpixela)
Broj sličica u sekundi pri punoj rezoluciji	7 sličica/sekundi
Broj sličica pri 640x480	46 sličica/sekundi
Optički format	1/2,5″
Omjer slike	4:3
S/N omjer	38 dB
Dinamički opseg	70,1 dB
Osjetljivost	0,53 V/Lux-sekundi
C-mount	Da
Optički adapter	0,45x (za okular od 23mm)
Adapteri za stereomikroskope	30 i 30,5 mm promjera
Kalibracijski slajd	76x24mm mikrometarski kalibracijski slajd
Zahtjevi sustava	Windows XP/Vista, Win7, Win8, Win10 32/64 bit, USB port 2.0
Softver	Optika Vision Lite / OPTIKA IsView
Mogućnosti snimanja	Stalni automatski balans bijele boje i ekspozicije
Uključeni dodaci	1.8 m USB kabel, instalacijski priručnik, CD-Rom

Slika 12: **Specifikacije kamere mikroskopa.**



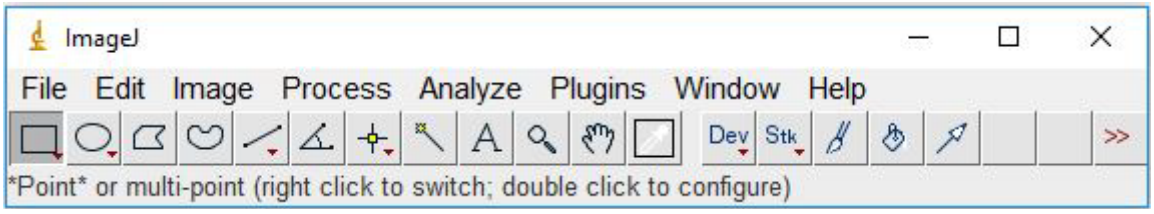
Slika 13: **Instalacija Optika Vision Lite 2.0.** Postupak instalacije programa za snimanje.

Promatranje uzorka odvija se tako što se mikroskop s objektivom velike žarišne udaljenosti nalazi tik iznad optičkog prozora na kvarcnoj cijevi. Tijekom eksperimenta promatra se i snima refleksija površine uzorka. Budući da je radna temperatura ovog eksperimentalnog postava 750 ºC, potrebno je imati visokotemperaturnu izolaciju kako ne bi došlo do oštećenja opreme. Također, mikroskop u ovakvoj „metalurškoj" izvedbi ima vertikalno osvjetljenje koje je puno jače od zračenja crnog tijela.

3.4 Obrada slike. ImageJ

Nakon što smo pomoću mikroskopa snimili rast materijala u realnom vremenu i dobili podatke u obliku .mp4 datoteke, pomoću programskog alata ImageJ prikazanog na slici 14 uslijedila je obrada najkvalitenije snimke. ImageJ je besplatni otvoreni (engl. „open source") program za obradu i analizu slika baziran na Javi, koji je upravo razvijen kao otvorena platforma za analiziranje znanstvenih rezultata u obliku slika. Java je objektno orijentirani

programski jezik kojeg su razvili James Gosling, Patrick Naughton i drugi inžinjeri u tvrtci Sun Microsystems. ImageJ je dizajniran s otvorenom arhitekturom koja omogućuje proširivanje preko mnogobrojnih Java dodataka koji su kreirani za rješavanje i analizu širokog spektra problema. ImageJ može se pokrenuti kao on-line aplikacija, aplikacija koju je moguće preuzeti na bilo koje računalo s instaliranim Java okruženjem. Preuzimanje je dostupno za Microsoft Windows, Mac OS, OS Linux i Sharp Zaurus PDA operacijske sustave. Također, dostupan je i izvorni kod za ImageJ.

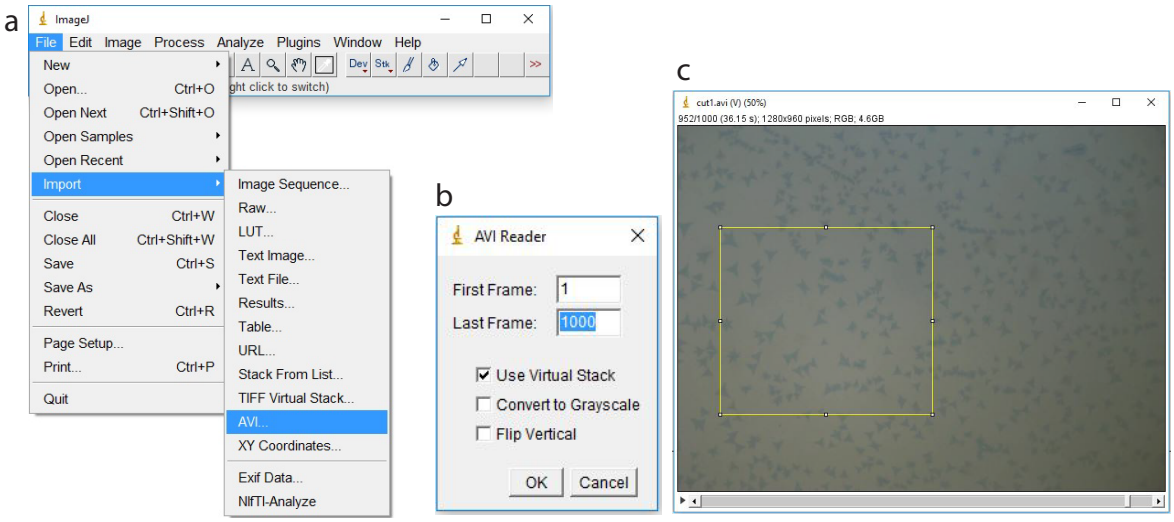


Slika 14: **ImageJ.** Prikaz početnog prozora programa na kojem se nalazi traka izbornika i alatna traka.

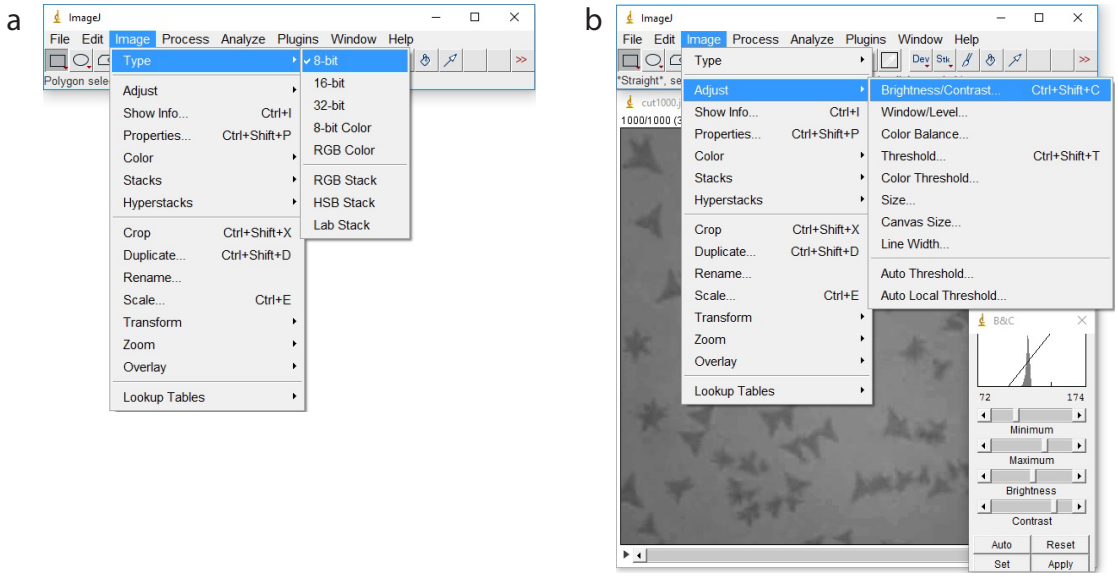
ImageJ može prikazati, uređivati, analizirati, procesirati, spremati i ispisivati nekoliko tipova slike: 8-bitni, 16-bitni, 32-bitni, RGB. Moguće je čitati mnoge formate slikovnih datoteka, uključujući TIFF, PNG, GIF, JPEG, BMP, kao i RAW formate. Kako bi izračunali statistike i odradili analizu vrijednosti pomoću piksela potrebno je odabrati željeno područje i namjestiti granične vrijednosti intenziteta. Način na koji smo mi analizirali naše eksperimentalne rezultate opisan je u nastavku. U ovom slučaju je video konvertiran iz .mp4 formata u .avi format pomoću programskog alata VideoDub kako bi se uspješno mogao učitati za obradu. Program podržava bilo koji broj učitanih slika istovremeno, a ograničenje se odnosi samo na dostupnu memoriju računala. Snimka je učitana u ImageJ (slika 15a) te sadržava 26 slika u sekundi. Za analizu rasta otoka učitano je 1000 slika (slika 15b) budući da se rast otoka odvija tijekom otprilike pola minute i kasnije se stanje stabilizira.

Nakon što je učitan željeni broj slika iz snimke, potrebno je obraditi svaku od 1000 slika kako bi detaljno dobili podatke o površinama, oblikcima, dužinama rubova u ovisnosti o vremenu u odnosu na primijenjene parametre. Originalni format slike od 256 boja podešen je u 8-bitnu kako je prikazano na slici 16a. Da bi rezultati bili što točniji, izrezano je označeno područje za analizu (slika 15c) te je poboljšana svjetlina i kontrast na isti način za svaku od 1000 slika (slika 16b).

Da bi otoci bili još uočljiviji i preciznije označeni prilikom analize slika, preko izbornika *Process/Smooth*, *Process/Sharpen* te *Process/Enhance Contrast* (slika 17a) poboljšana



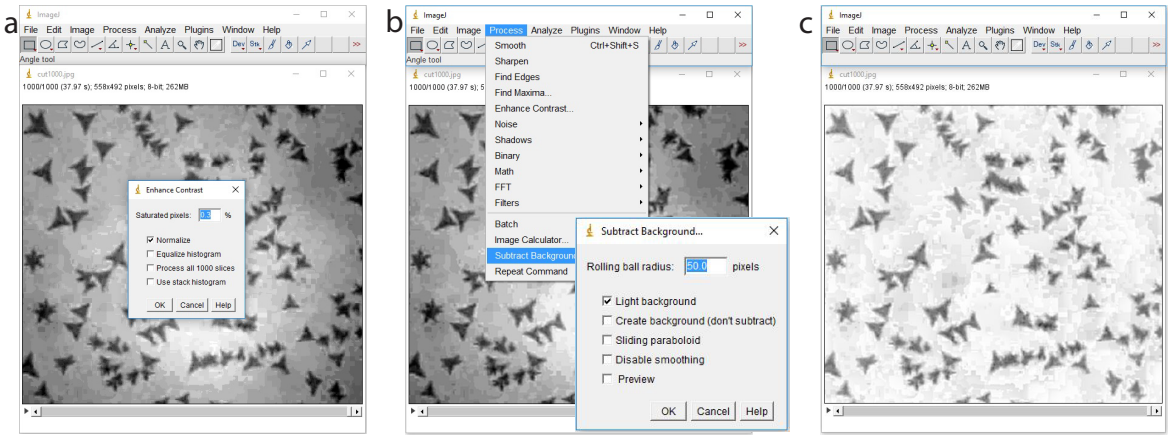
Slika 15: **Unos snimke u ImageJ.** (**a**) Preko izbornika *File/Import/AVI* snimka je učitana i u skočnom prozoru (**b**) određen je broj slika iz snimke za obradu. (**c**) Označeni dio snimke je odrezan pomoću izbornika *Image/Crop* te je isti analiziran.



Slika 16: **Optimizacija slika I.** (**a**) Preko izbornika *Image/Type/8-bit* određen je tip slike i primjenjen na svih 1000 slika. (**b**) Poboljšana je svjetlina i kontrast u skočnom prozoru pomoću klizača koji se otvori preko izbornika *Image/Adjust/Brightness-Contrast*, te ravnoteža boja u skočnom prozoru pomoću klizača koji se otvori preko izbornika *Image/Adjust/Color Balance*.

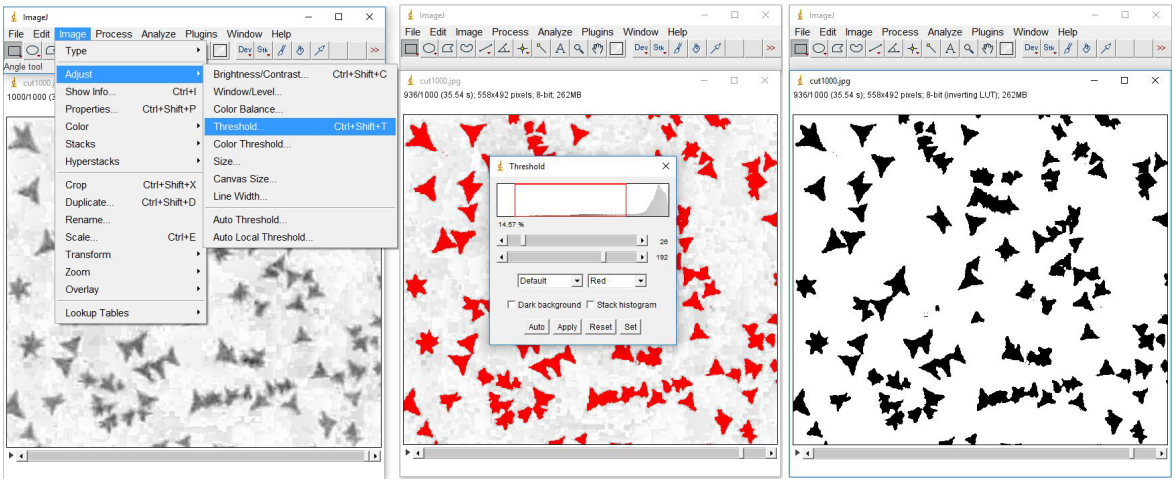
je kvaliteta svih 1000 slika. Pomoću opcije *Process/Subtract Background* (slika 17b) oduzeta je pozadina (slika 17c) kako bi se lakše odredile granične nijanse za izračunavanje željenih podataka.

Još jedan važan korak prije analize je odrediti nijanse, tj. granične vrijednosti boje koje će ImageJ uzeti u obzir prilikom procesiranja svake slike. To je postignuto preko izbornika *Image/Adjust/Threshold* i skočnog prozora u kojem se pomoću klizača odrede odgova-



Slika 17: **Optimizacija slika II.** (**a**) Poboljšanje kontrasta postignuto je u skočnom prozoru preko izbornika *Process/Enhance Contrast*. Oduzimanje pozadine postignuto je u izborniku *Process/Subtract Background* pomoću skočnog prozora (**b**) te je primjer ishoda prikazan u (**c**).

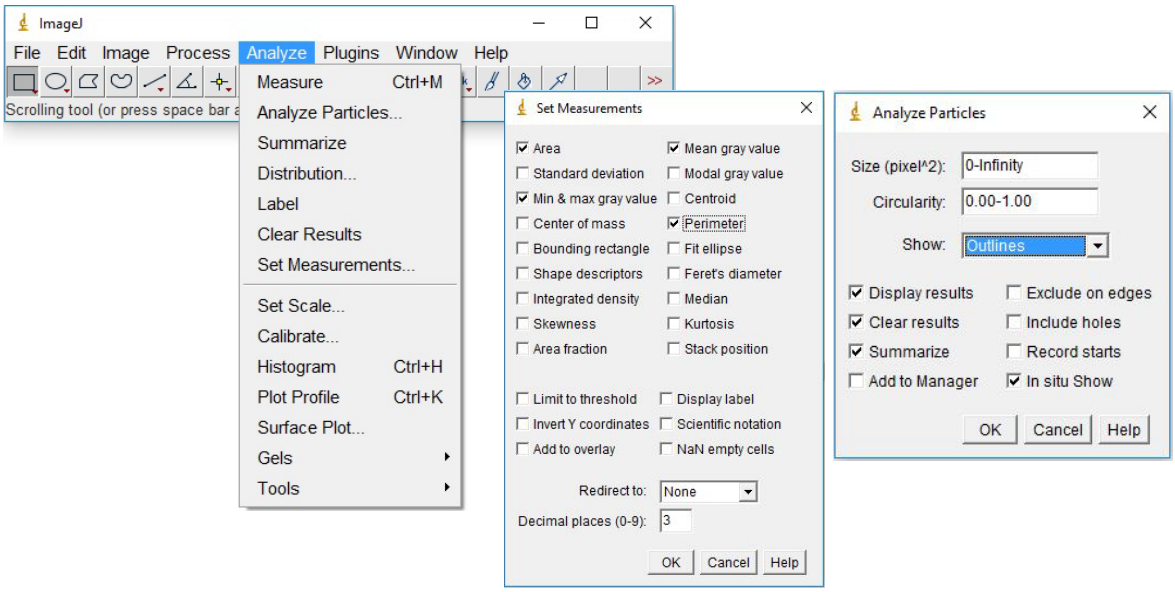
rajuće vrijednosti (slika 18). Paralelno s ugađanjem odgovarajućih vrijednosti u grafičkom prozoru možemo pratiti koja se područja označuju crvenom bojom. Upravo su to područja koja će biti analizirana. Primjenom te opcije izdvoje se samo označena područja kao što je prikazano na trećem dijelu slike 18.



Slika 18: **Određivanje graničnih vrijednosti boje.** U skočnom prozoru *Threshold* putem klizača odredimo vrijednosti boje koje će biti procesirane u analizi svake slike. Nakon primjene ove opcije, označeni dijelovi se prikažu u grafičkom prozoru.

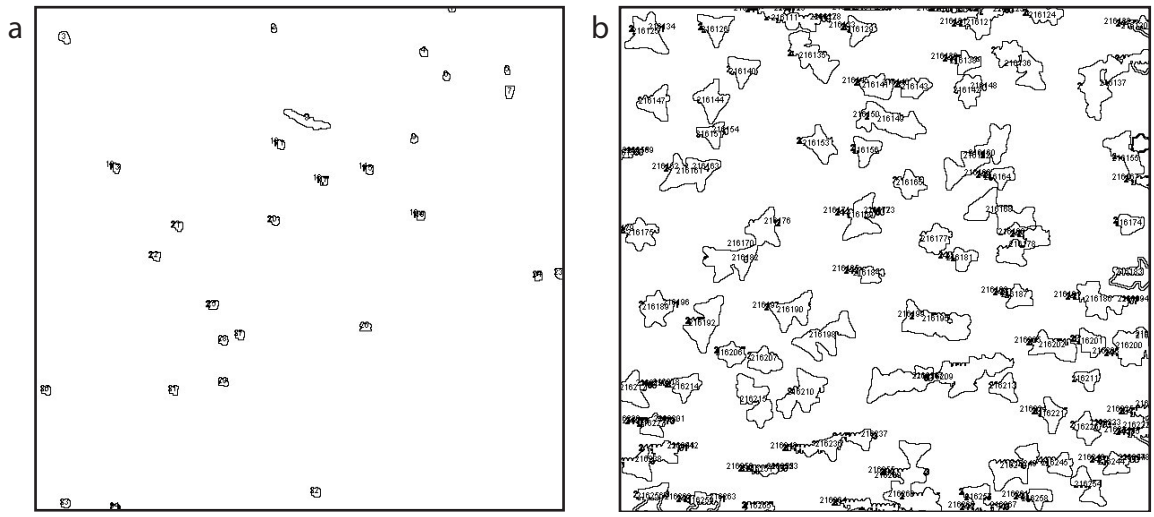
Prije same analize preostaje odrediti što će program analizirati. Putem izbornika *Analyze* prvo odaberemo *Set Measurements* i kvačicom označimo željena mjerenja u skočnom prozoru (slika 19). Nakon toga u istom izborniku odaberemo *Analyze Particles* i također označimo kvačicama željene opcije i odaberemo ponuđeni prikaz *Outlines* (slika 19). Klikom na gumb OK kreće procesiranje svake od 1000 slika i u posebnim tablicama prikažu se

rezultati mjerenja i statistike.



Slika 19: **Podešavanje mjerenja.** Na slici je prikazan postupak podešavanja opcija pri analizi svake od slika nakon čega ImageJ rezultate bilježi u posebnim tablicama sa kompletnom statistikom.

Slika 20 prikazuje prvu i posljednju procesiranu sliku od njih ukupno 1000. Vidimo da je svaki otok obrubljen i da mu je dodijeljen jedinstveni broj. Svakom broju u posebnim tablicama pridruženi su rezultati mjerenja poput ukupne površine, prosječne veličine te duljine rubova.



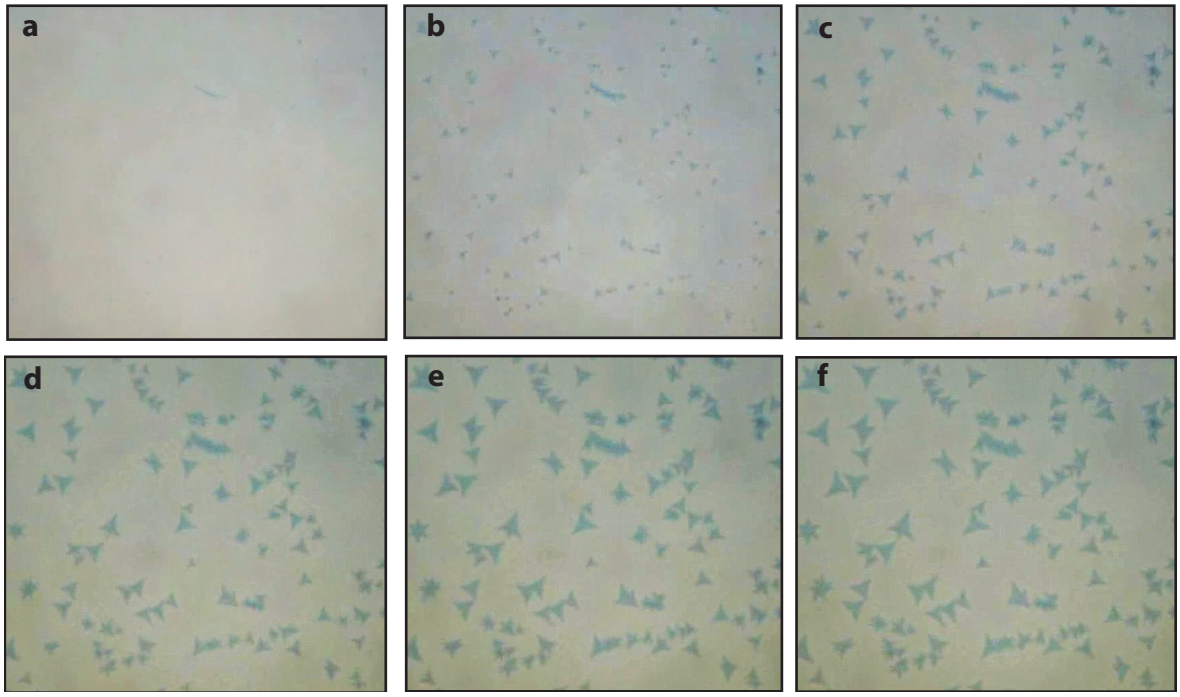
Slika 20: **Rezultat analize obrađenih slika iz videa.** Na slici (**a**) prikazana je prva analizirana slika pomoću programa ImageJ, a na slici (**b**) posljednja od 1000 uzastopno analiziranih slika. Svakom otoku je dodijeljen jedinstveni broj koji u tablici rezultata analize sadržava podatke o površini otoka, duljini ruba, itd.

4 Rezultati i diskusija

U prethodnom poglavlju detaljno je opisan CVD proces koji je odgovoran za rast MoS_2 u ovom eksperimentu. Ukratko, prahovi sumpora i MoO_3 korišteni su kao prekursori za S i Mo. Tijekom eksperimenta kontrolirana je temperatura grijanja oba izvora prekursora pomoću individualnih grijača. Podloga za rast je silicijski wafer s 300 nm SiO. Slika 21 prikazuje isječke tijekom rasta MoS_2 sloja koji je praćen optičkom mikroskopijom u realnom vremenu putem kamere spojene na mikroskop. Prikazane su situacije u razmaku od 200 sličica koje su sadržane u videozapisu. Kako je frekvencija videozapisa 26 sličica u sekundi, može se reći da je vremenski razmak između svake prikazane slike 7,69 sekundi. Kao što se može vidjeti, tamnije obojani otoci imaju ujednačen trokutasti oblik. Karakteristični trokutasti oblik WSe_2, MoS_2 i nekih drugih TMD-a slojeva povezan je s njihovim svojstvima kristalne simetrije. Rezultati i naknadna analiza (poput mikroskopije pretražnom silom i Ramanove spektroskopije, koji nisu prikazani u ovom radu) pokazuju da su nastali otoci jednoslojevi kao i na početku rasta, jedino što se kasnije, kada otoci dovoljno narastu, počnu međusobno spajati. To sugerira da se na fiksnoj temperaturi rasta i za određenu količinu reaktanata neće povećavati debljina odnosno broj slojeva niti osnovni trokutasti oblik MoS_2 otoka, već će se njihovi rubovi povećavati tijekom određenog vremenskog perioda.

Temperatura može utjecati na rast MoS_2 na nekoliko načina. Primjerice, može imati utjecaj na brzinu sublimacije, a time i koncentracije prekursora sumpora i molibden trioksida. Pri niskim temperatura količina sublimiranih izvora materijala je znatno smanjena pa su i koncentracije reaktanata male. Osim toga, niske temperature dovode do manje pokretljivosti aktivnih reaktanata, što im otežava da se prošire preko podloge za rast i da se spajaju na rastuće rubove 2D otoka. U tom slučaju, energijski je poželjan rast u 3D strukture kako bi se nadoknadila niska pokretljiva priroda aktivnih tvari. Tome u prilog ide i ovaj eksperiment u kojem je vidljivo da pri rastu na nižim temperaturama od 750 ºC nastaju produkti nalik česticama. S druge strane, ako je temperatura rasta previsoka, iznad 950 ºC, koncentracije reaktanata biti će previsoke, što može dovesti do naglog rasta debelih uzoraka.

Rast domena na velikom području važna je tema u sintezama 2D materijala, uključujući grafen, heksagonalni borov nitrid i TMD. Obično gustoća nukleacije treba biti niska i potrebno je dugo vrijeme rasta za proizvodnju velikih domena 2D materijala. Tako je i cilj ovog rada odrediti uvjete za rast što većih MoS_2 domena, pa smo detaljno analizirali učinke trajanja rasta MoS_2 otoka, njihove površine i duljine rubova na temperaturi rasta od

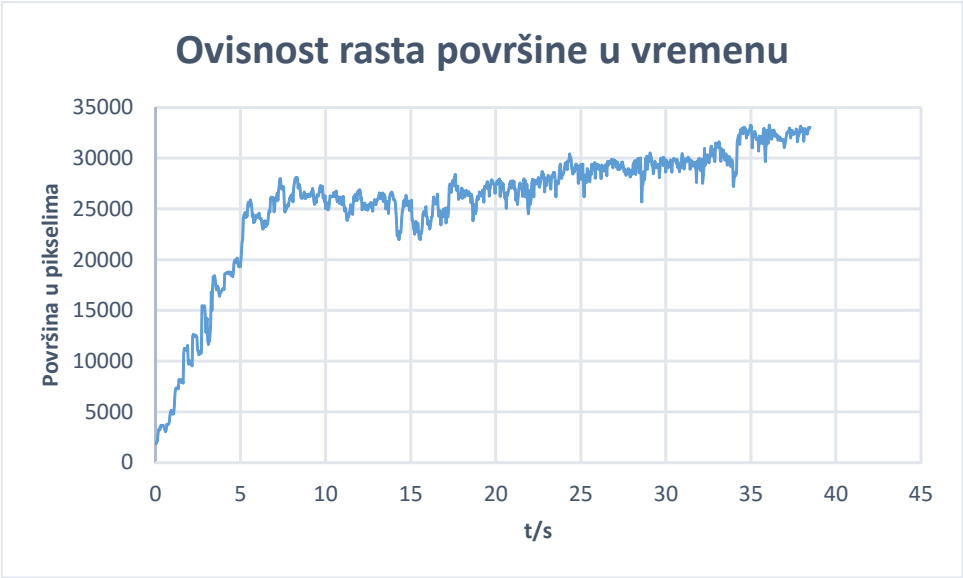


Slika 21: **In situ slike izvučene iz videa tijekom CVD rasta.** (**a-e**) Prikazan je rast MoS_2 u vremenskom razmaku od 7,69 sekundi između svake slike. Ukupni vremeneski period između (**a**) i (**f**) iznosi 38,5 sekundi, odnosno 1000 slika. Temperatura iznosi 750 ºC u svim slučajevima.

750 ºC, koja se u preliminarnim eksperimentima pokazala kao pogodna temperatura za rast jednoslojnog MoS_2.

Kako je prethodno navedeno, u obradi smo odabrali 1000 uzastopnih slika unutar pripadajućeg vremenskog perioda u kojem se događaju dinamičke promjene u rastu, nakon čega se strukture na površini stabiliziraju. Na slici 22 prikazan je graf koji prikazuje rast ukupne površine otoka po slikama u vremenu. U analizi ovog grafa treba razmotriti jesu li uvjeti dotoka reaktanata bili konstantni. Procjena na temelju višestrukih sličnih eksperimenata je da je dio reaktanata vezano uz Mo prekursor najprije deponiran na podlogu isparavanjem, prethodno nego je došao sumpor. Nakon što uključimo sumpor u proces, dolazi do rasta površine otoka kako je prikazanao na navedenom grafu. U samom postupku pripreme uzorka sljedi period u kojem zagrijavamo prekursor Mo koji dolazi na površinu. Mi taj prekusor optički ne vidimo. Ono što optički vidimo kao nagli rast na početku je trenutak kada sumpor počne reagirati s Mo koji je prethodno dostavljen na površinu kada je peć zagrijana na 750 ºC. Dakle, Mo je sjeo na podlogu dok još sumpor nije bio uključen. Nakon toga je uključen grijač sumpora. Kada je sumpor došao, u tom periodu dolazi do efikasne formacije trokuta koje vidimo na mikroskopu jer postoji velika količina Mo. Nakon toga, kada se površina

ujednačeno prekrije trokutima, a sumpor izreagira s većinom prvotno nanesene količine Mo, reakcija se usporava, a ujedno dolazi i do spajanja trokuta. Kažemo da se događa stabilizacija rasta i blago zaravnavanje. To bi se moglo interpretirati kao da materijal možda dolazi iz plinske faze, ali puno manje, odnosno da se događa ravnotežni rast.



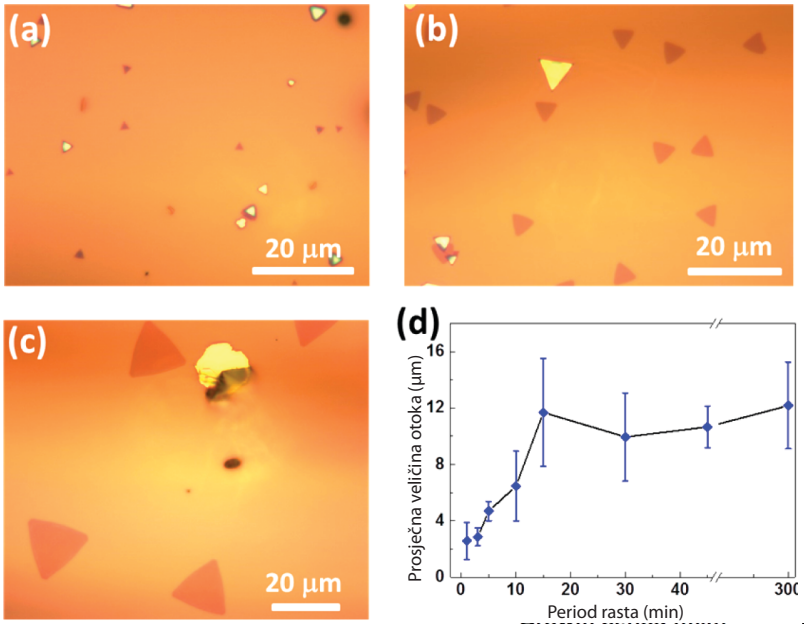
...

Slika 22: **Graf ovisnosti površine u vremenu.**

Iz naših eksperimenata i analize na slici 22, može se zaključiti da je kritičan faktor dotok metala, odnosno dostupnost metala za reakciju sa S. On je u našim eksperimentima ograničen i dolazi u dvije faze. Dakle, u prvom dijelu se brzi rast događa zbog molibdena koji je prethodno deponiran na površinu, a dotok sumpora je konstanatan i uvijek ga ima u suvišku. U drugom dijelu nema više dostupnog Mo na podlozi nego manja količina koja dolazi uslijed zagrijavanja prekurskora reagira sa S u fazi vrlo sporog rasta. Nadalje, na grafu sa slike 22, niže se također može uočiti dio koji se zaravna i čak malo padne što se vidi i u nastavku gdje diskutiramo ekperiment koji su drugi autori proveli za WSe_2. Da bi se detaljnije razumijeli ti efekti koji nisu predmet ovog rada, eksperiment će se ponoviti još nekoliko puta da se provjeri uslijed čega dolazi do tih efekata.

Sličnu situaciju dobio je i Liu sa suradnicima [37] u slučaju rasta WSe_2 kako je prikazano na slici 23. Temperatura rasta jednoslojeva WSe_2 iznosila je 950 ºC. Jasno se vidi da su otoci narasli tijekom 1 minute vrlo mali s prosječnom veličinom od samo 2,5 µm. Prosječna veličina poveća se na 4,5 µm tijekom 5 minuta rasta. Za vrijeme rasta od 15 minuta, prosječna veličina iznosi oko 12 µm što je mnogo veće od onih otoka koji narastu za kratko vrijeme. Ključna razlika između ovog eksperimenta i eksperimenta provedenog na

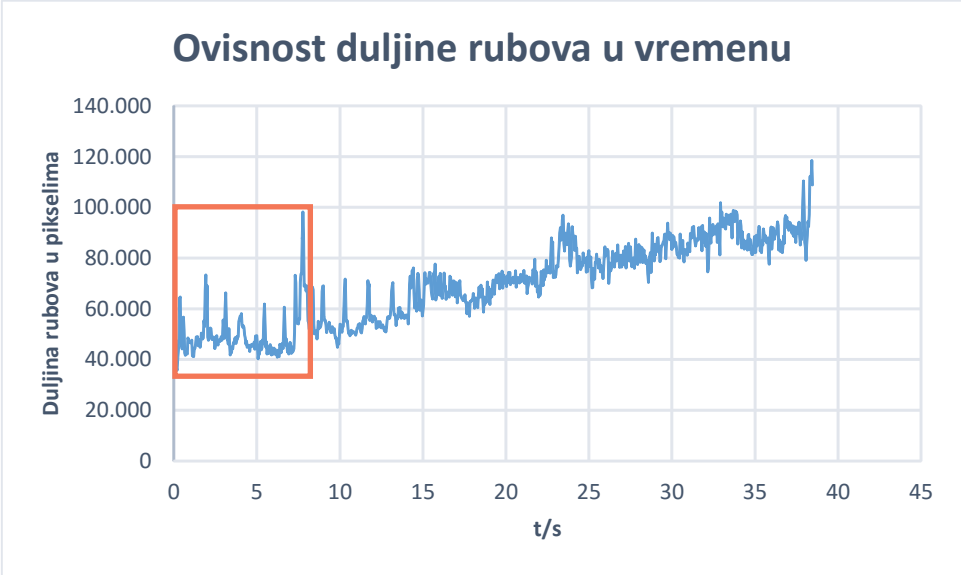
Instituti za fiziku u Zagrebu je ta da je njihova analiza i pripadne točke određene tako da se rast zaustavljao nakon navedenog vremena, i da je potom *ex situ* analiziran uzorak optičkom mikroskopijom. U odnosu na naš *in situ* pristup, to vodi na kompliciranije eksperimente koji za jedan set parametara rasta zahtjevaju višestruke postupke sinteze, dok je u našem slučaju detaljno analizirana pojedinačna sinteza. Dodatno, u našem je slučaju direktno promatran rast te je puno brži pošto traje malo više od pola minute, a u slučaju diskutirane WS_2 sinteze se proteže do 15-20 minuta. Još jedna stvar koja čini razliku je da je kod nas u igri molibden, a tamo je volfram.



Slika 23: **Prikaz rasta jednoslojnih otoka WSe_2 nastalim CVD metodom.** Slike rasta WSe_2 snimljene optičkom mikroskopijom za vrijeme od (**a**) 1 min, (**b**) 5 min i (**c**) 5 h. Temperatura rasta je 950 ºC. (**d**) Graf ovisnosti prosječne veličine otoka u vremenu od 1 min, 3 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60 min i 5 h. Vertikalne crte pogrešaka su standardne devijacije u statističkoj analizi. Preuzeto iz [37].

Nakon usporedbe naših rezultata i onih za dinamiku rasta WS_2 otoka, posvećujemo pažnju analizi ukupne dužine rubova otoka u ovisnosti o vremenu. Kako se može vidjeti iz slike 24, ne pojavljuje se značajni skok kao što je slučaj s površinom MoS_2 otoka u vremenu. Umjesto toga, duljina rubova povećava se gotovo linearno, što ima smisla jer se ukupna površina otoka povećava u vremenu. Dio grafa u crvenom okviru biti će analiziran za usporedbu duljine rubova u slučaju rasta idealnih trokuta.

Primjećujemo da oblici koje nalazimo u našim strukturama nisu idealni trokuti i njihova duljina ruba je puno veća nego što bi bila duljina idealnih trokuta. Zanima nas što bi bilo s duljinom rubova kad bi rasli idealni oblici trokuta i kad bi porast površine bio ovakav



Slika 24: **Graf ovisnosti duljine rubova u vremenu.**

kao što smo dobili. Možemo usporediti naš graf duljine ruba s očekivanjima koja su također označena u grafu na slici 25 za period od 8s jer nakon toga dolazi do spajanja otoka. Ukupna duljina rubova je opseg trokuta pomnožena s brojem trokuta. Očekivanje vrijednosti dobili smo na način kako je navedeno u sljedećem kratkom izvodu.

$$O = 3a \Rightarrow a = \frac{O}{3}$$

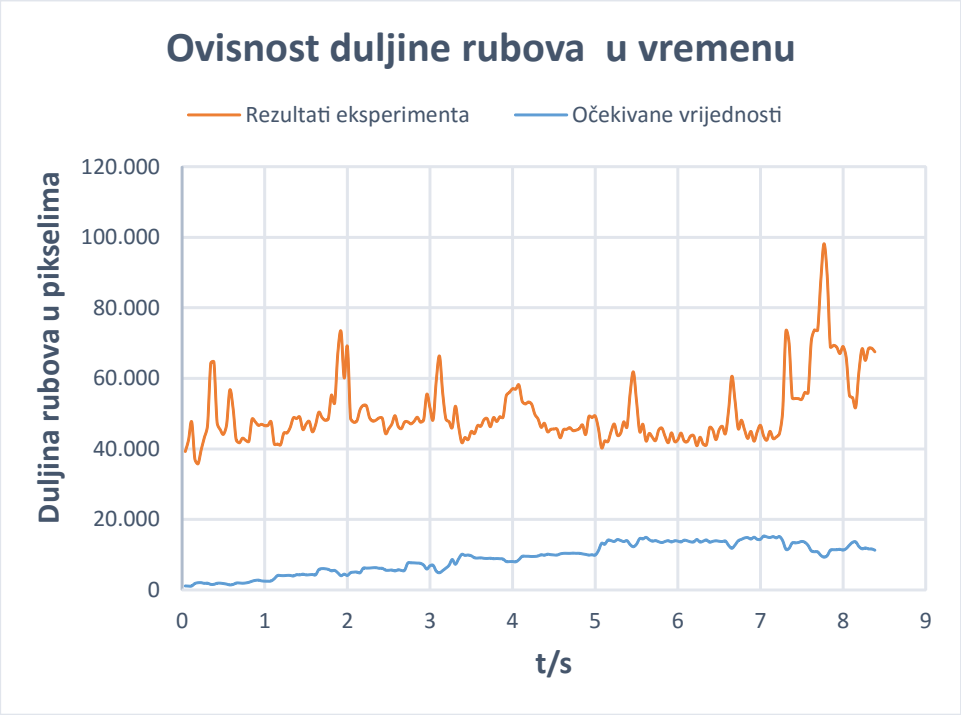
$$\frac{P_{uk}}{N} = P_1 = \frac{a^2\sqrt{3}}{4} = \frac{O^2\sqrt{3}}{36}$$

$$O_1 = \sqrt{\frac{36}{\sqrt{3}}\frac{P_{uk}}{N}} = \frac{6}{\sqrt[4]{3}}\frac{\sqrt{P_{uk}}}{\sqrt{N}}$$

$$O_{uk} = N \cdot \frac{6}{\sqrt[4]{3}}\frac{\sqrt{P_{uk}}}{\sqrt{N}} = \frac{6}{\sqrt[4]{3}}\sqrt{NP_{uk}}$$

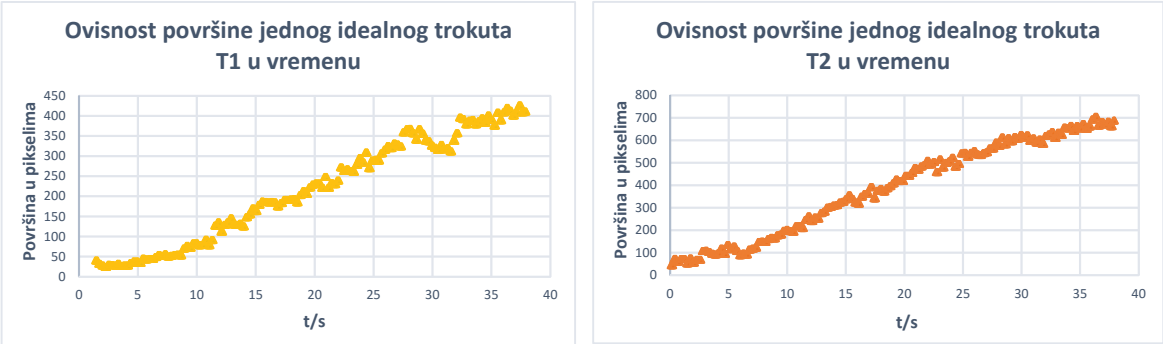
Možemo reći da je odstupanje između dobivenog grafa i očekivanih vrijednosti posljedica toga da naši trokuti nisu idealni, već ih ima raznih nepravilnih oblika. Veliki razmak između očekivane i izmjerene vrijednosti vjerojatno je nastao zbog nesavršenosti određivanja nijansi promatranja u programu za analizu slike.

Analiza individualna dva trokuta u istom vremenskom periodu prikazana je na slikama 26 i 27. Kad gledamo individualne trokute koje smo odabrali, onda njihova površina



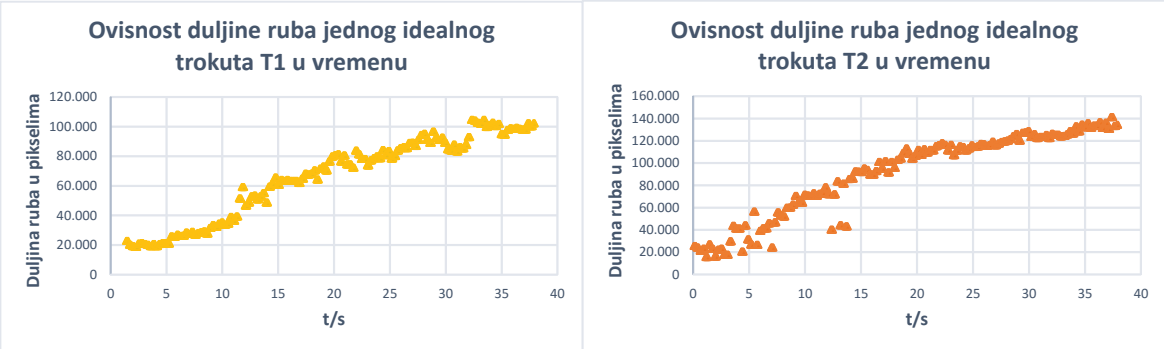
Slika 25: **Graf ovisnosti duljine rubova u vremenu za izmjerene i očekivane vrijednosti.**

raste cijelo vrijeme gotovo linearno za razliku od rasta ukupne površine svih otoka koji imaju skok. Što se tiče duljine rubova individualno odabranih trokuta, oni prate u velikoj mjeri rast ukupne duljine rubova rubova svih otoka, samo što je linija koja prati rast ukupne duljine rubova puno šumovitija za razliku od individualnih.



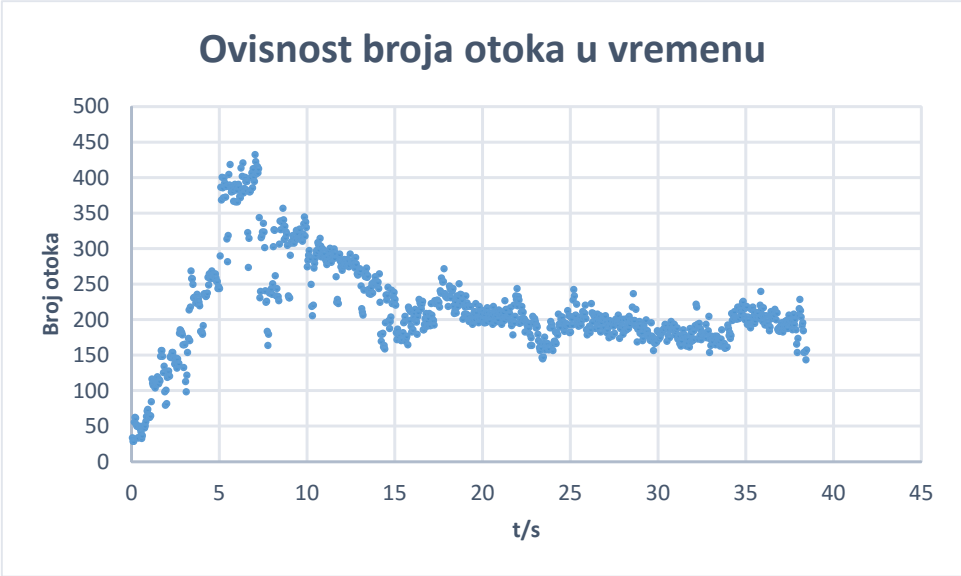
Slika 26: **Usporedba ovisnosti rasta površine u vremenu za dva pojedinačna trokuta označena s T1 i T2.**

Konačno, broj otoka raste u vremenu slijedeći nagli rast mjerene površine, no u jednom trenutku počne opadati, što indicira događaje spajanja na podlozi nakon određenog vremena, kada otoci narastu dovoljno veliki da se počnu dodirivati. To se može vidjeti na slici 28 gdje je prikazan graf ovisnosti broja otoka u vremenu. Primjetite da maksimum u



Slika 27: **Usporedba ovisnosti duljine ruba u vremenu za dva pojedinačna trokuta označena s T1 i T2.**

broju otoka korelira sa vremenskim trenutkom u kojem prestaje nagli rast mjerene površine svih otoka. U ovom slučaju je to koincidencija i moguće je ovisno o povećanoj ili smanjenoj nukleaciji očekivati vremensko razilaženje te dvije karakteristične veličine.



Slika 28: **Graf ovisnosti broja otoka u vremenu.**

5 Zaključak/sažetak

2D materijali su materijali budućnosti. Slojeviti TMD materijali u volumnoj formi istražuju se već desetljećima, ali su njihova svojstva izoliranih atomski tankih 2D oblika relativno novo i uzbudljivo područje nanotehnologije s mnogo obećavajućih primjena na području nanoelektronike i optoelektronike. Veliki zabranjeni pojasevi koji se mogu naći u nekoliko vrsta TMD materijala čine ih atraktivnim propusnim materijalima za logičke sklopove, a direktni zabranjeni pojasevi u nekim jednoslojnim TMD materijalima otvaraju mnoge mogućnosti na području optoelektronike. Dvodimenzionalni MoS_2 se koristi za demonstracije visokih on/off omjera i integriranih sklopova s logičkim operacijama, kao i za demonstracije kemijskih i plinskih senzora. Uz navedeno, ovi materijali pokazuju neobična svojstva kao što su dolinska polarizacija i jako spin-orbit vezanje. Pri istraživanjima fizičkih i kemijskih svojstava 2D TMD materijala, istraživači preuzimaju dosadašnja saznanja o njihovim svojstvima, interkalaciji volumnih analogija, usporedno s tehnikama proizvodnje nanometarskih uređaja razvijenih s ugljikovim nanočesticama i grafenom. Međutim, 2D TMD materijali imaju mnoga karakteristična svojstva koja nisu uočena kod drugih materijala. Sigurno je da će se daljnjim istraživanjima TMD materijala pronaći nova i neočekivana područja njihove primjene.

Napredak u ovom području će zahtijevati napredak prilagodljivih i kontroliranih priprema uzoraka kako bi se moglo sintetizirati velike količine atomski tankih i uniformnih TMD slojeva, bilo u otopinama bilo na supstratima. Kod pripreme otopine izazovi uključuju metode za kontrolu prostora i debljinu eksfoliranih ili kemijski nastalih fleka te pronalazak novih metoda i kemikalija koje mogu učinkovito i sigurno proizvesti te materijale u velikim količinama. Za čvrste uzorke je potrebno poboljšati metode rasta kristala kako bi se sintetiziralo materijale velike površine, velike veličine zrna, uniformnost i omogućila kontrola broja slojeva. Pristup visokokvalitetnim slojevima omogućiti će istraživačima bolje razumijevanje fizičkih i kemijskih svojstava TMD materijala, a uz to i omogućiti širenje njihovih područja primjene. Svojstva i primjene 2D TMD materijala su relativno nova, ali uzbudljiva i brzoširećа područja istraživanja. Doprinos ovog rada provedenog na Institutu za fiziku odnosi se na inovativan pristup koji značajno unapređuje napore za optimizaciju CVD postupaka sinteze pomću *in situ* optičke mikroskopije.

6 Dodatak - metodički dio

Kada kročimo u školu, susrećemo učenike. Na kraju školovanja ti će učenici postati građani - poslodavci, zaposlenici, stručnjaci, nastavnici i čuvari našeg planeta u 21. stoljeću. Živimo u vremenu velikog informacijskog i tehnološkog napretka, u kojem je jedan od najzahtjevnijih poslova modernog doba odgoj djece. Osim savladavanja gradiva, što možemo učiniti kako bi ih pripremili da postanu dobri građani? Što možemo promovirati kako bi bili sigurni da su opremljeni sa setom vještina koje će morati ponijeti sa sobom na izazove i mogućnosti koje još ne možemo ni zamisliti?

U današnje vrijeme globalizacije znanja, kada se ukupna ljudska spoznaja udvostruči već za nekoliko godina ciljevi poučavanja se mijenjaju. Pojava novih podataka i informacija te njihovo rasprostiranje širom svijeta danas se odvija jako brzo. Nije realno očekivati akumuliranje znanja koje se svakodnevno eksponencijalno povećava. Umjesto akumuliranja činjenica i podataka vrijedno je kod učenika razvijati radoznalost za promjene u okolini, poticati ga na istraživanje uočene pojave i izvođenje zaključaka na osnovi promotrenoga. Također je vrlo bitno upućivati učenike u potragu za informacijama iz raznih izvora znanja i korištenje računalne tehnologije kao sredstva informiranja. Učenici moraju znati kako pronaći točne informacije, te kako koristiti kritičke analize za procjenu vjerodostojnosti ili pristranosti trenutne, ili potencijalne koristi od novih informacija. To su izvršne funkcije koje su potrebne za razvoj i primjenu kod kuće i u školi danas, jer bez njih, učenici će biti nepripremljeni pronaći, analizirati i koristiti informacije koje ih čekaju u sutrašnjici. Odgoj i obrazovanje trebaju biti pomoć i podrška u rastu i razvoju pojedinca, a nastavnik je tu da vodi učenike kroz taj proces. Ono što je bitno razviti kod učenika je da je temelj svakog znanja razumijevanje. Kako postići takvu razinu znanja? U učenju fizike je posebno važno razumijevanje. To naravno zahtijeva i visok stupanj intelektualnog angažmana učenika. Interaktivna i istraživački usmjerena nastava fizike je ono čemu težimo u sustavu obrazovanja djece. Problemski i istraživački usmjerenu nastavu potrebno je potkrijepiti samostalnim učeničkim radovima. Učenički projekti oblik su samostalnoga istraživačkog rada, u kojem učenici razvijaju sposobnosti korištenja literature, promatranja pojave, bilježenja opaženih pojedinosti i izvođenja zaključaka radi rješavanja problema.

Ovaj diplomski rad rađen je na Institutu za fiziku gdje svako novo otkriće zahtijeva kreativnost znanstvenika u istraživanjima i osmišljavanju eksperimenata kako bi ih uspješno mogli realizirati. Često puta iznošenje znanstvenih postignuća kao činjenica učenicima nije

blisko niti jasno, znanost im se čini daleka i nedostižna, a takve spoznaje dostižne su samo rijetkima. Danas se u školama mora poticati istraživački pristup u nastavi i nastava vođena pitanjima kako bi učenici aktivno sudjelovali u procesu učenja. Dakle, učenika se mora staviti u središte nastavnog procesa i aktivno ga uključiti proces stjecanja znanja. Kako bi uspješno realizirali takvu nastavu, potrebno je osmisliti nastavne aktivnosti i očekivane ishode učenja. Da bi nastavni projekt istraživanja bio uspješan, odredio sam ciljeve koje je potrebno zadovoljiti:

1. potaknuti učenike na stvaranje i izražavanje novih i neobičnih ideja
2. učiniti nastavu zanimljivom i dinamičnijom
3. stvarati ugodno radno ozračje
4. razvijati suradničke odnose
5. smanjiti ograničenja koja sputavaju i onemugućuju učeničku kreativnost.

Potrebno je imati i kriterije kojima se može kvalitetno pratiti napredak u ostvarenju prethodno navedenih ciljeva. Za svaki navedeni cilj odredio sam po jedan kriterij:

1. Prepoznavanje kreativnosti učenika na temelju učeničkih radova, zamisli ideja i rješenja zadataka koja su nova i neobična.
2. Uočavanje aktiviranosti učenika i motiviranost za rad.
3. Uočavanje ugodnog nastavnog ozračja na temelju opuštenosti učenika, dobrog raspoloženja, razvijenih međuljudskih odnosa i međusobnog povjerenja, te na temelju rezultata evaluacijskih aktivnosti.
4. Prepoznavanje suradničkih odnosa kod učenika tijekom aktivnosti u grupama.
5. Prepoznavanje kreativnosti u nastavi koja nudi učenicima samostalan izbor materijala, načina rješavanja zadatak i slobodu mišljenja i izražavanja ideja, bez prosudbi.

Vještine koje se razvijaju kod učenika su sposobnost prepoznavanja problema, korištenje znanja kako bi osmislili rješavanje problema, komunikacija s drugim učenicima oko rješenja. To su važne vještine za svakog pojedinca. Upravo se te vještine mogu razviti kod učenika u nastavi fizike. Dok rade na projektima, učenici mogu organizirati i kontrolirati vlastito

učenje, mogu učiti samostalno ili grupno i postaju svjesni vlastitog procesa razmišljanja. Svaki projekt služi tome kako bi se određena znanja usvojila s razumijevanjem.

Svaki projekt se uvijek mora temeljiti na izazovnom i zanimljivom pitanju ili problemu koji će zaintrigirati učenika. Učenik će morati osmisliti istraživanje, istraživati, rješavati problem neki vremenski period i kad bude donesen konačan rezultat problema onda ga i javno prezentirati ostalima. Time se također stječe iskustvo timskog ili grupnog rada. Razvijaju se i sposobnosti opažanja, opisivanja, pisanja zabilješki, izražavanja, zaključivanja, praktičnog izvođenja radova, rada na tekstu, razlikovanja bitnog od nebitnog i slično. Naravno, kakvu će vrstu projekta učenici raditi ovisit će uzrastu učenika i samoj prirodi nastavnih ciljeva i sadržaja.

Kako bi projektna nastava bila uspješna, nastavnik mora imati detaljne pripreme. Očekivanja što se traži od učenika moraju se razraditi. Upute za rad moraju biti jasne i razumljive. Na početku sata nastavnik mora usmjeriti učenike da se postave određeni problem istraživanja koji je ujedno i cilj istraživanja. U fazi upoznavanja i rješavanja problema, nastavnik u svakom trenutku mora dobiti povratnu informaciju jesu li svi učenici shvatili što treba raditi. Najčešće se oni sami jave ako ne razumiju, ali nastavnik treba primijetiti i neverbalne znakove u komunikaciji i aktivno pratiti svoje učenike. Važan korak je svakako i planiranje. Potrebno je isplanirati što treba od materijala, pribora za rad i koliko će vremenski trajati određena aktivnost, tko će što raditi, kada, gdje i kako. To se može prepustiti i učenicima, ali uvijek uz uz potporu nastavnika. Dok učenici budu prolazilii kroz faze istraživanja, izvedbe pokusa, izvođenja zaključka, prezentaciju i evaluaciju, nastavnik ne bi trebao nametati svoja rješenja već pružiti pomoć ako negdje dođe do problema. Evaluaciju provode sami učenici, promišljaju o radu na projektu, komentiraju postupke i same radove.

Kako bi se provjerila usvojenost novog sadržaja, uvijek nakon prezentacije treba doći do rasprave u razredu. Tim putem nastavnik ima direktan uvid u to koliko učenik dobro vlada svojom temom.

Svakom učeničkom radu na projektu prethodi nastavnikov rad koji sadržava nekoliko koraka:

- odabir osnovne teme projekta
- određivanje željenih obrazovnih postignuća
- upoznavanje učenika s projektom i raspoređivanje u grupe

- pružanje podrške i pomoći učenicima za uspješno provođenje projekta
- određivanje vremenskog perioda za obavljanje projekta
- vrednovanje rada na projektu i usvojenih znanja

Dok biramo osnovnu temu projekta, treba promisliti koji se cilj želi projektom postići. Uvijek mogu učenici i samostalno predložiti temu ukoliko ispunjava određeni cilj. Poželjno je poticati razvoj osobne kreativnosti učenika. Tema uvijek mora biti primejrena razvojnoj dobi učeniika. Ovisno o temi možemo birati i tip projektne nastave te njegovo trajanje.

Aktivnosti učenika i nastavnika u provođenju projektne nastave uvijek se nadopunjuju. Rad učenika zasniva se na interesima i sposobnostima učenika. Oni daju inicijativu za rad, predlažu tijek rada, mijenjaju pojedine etape rada. Učenici samostalno planiraju, osmišljavaju ideje, dogovaraju se i rješavaju probleme. Tijekom ove nastave učenici ne slijede nastavnikov plan ili upute, slobodno govore tijekom nastave, nastavnik im samo pomaže. Osim u planiranju, programiranju i ostvarivanju rada učenici sudjeluju i u vrednovanju rada. Nastavnici potiču učenike na stvaralačko izražavanje, pomažu učenicima u izradi projekta, ne daju upute, već vode proces planiranja. Treba postaviti realne ciljeve, zadatke i svrhu potreba učenika i njihovih mogućnosti, te predložiti suvremene i aktualne sadržaje. Nastavnici zajedno s učenicima sudjeluju u radu, savjetuju učenike i usmjeravaju ih, te zajedno s učenicima vrednuju rezultate i predlažu unapređivanje rada.

Prednosti koje pruža projektna nastava u odnosu na tradicionalnu su višestruke. Svi sudjeluju u ostvarivanju zajedničkog cilja ovisno o svojim sposobnostima. Izražena je aktivnost učenika i veća je sloboda komunicirajna između članova skupine. Učenici se tako mogu međusobno nadopunjavati, prisjećati se prijašnjeg gradiva i zajedno doći do rezultata. Ono što je važno je da se uspostavlja kvalitetniji odnos između samih učenika, ali i između učenika i nastavnika. Učenici uče socijalizacijske vještine, razvija se komunikacija, tolerancija i uvažavanje drugih mišljenja. Najveća je prednost u grupnom ili timskom radu ta što se jača samopoštovanje i samopouzdanje učenika. Nema klasične provjere znanja pa je i veća motivacija učenika za rad i učenje. Ono što se nauči na ovakav način svakako ostaje dugo u sjećanju, a stečene vještine i navike mogu se primjeniti u svakodnevnom životu.

Literatura

[1] M. Petričević, "Mooreov zakon." [Online]. Available: http://mikroelektronika.com.hr/Povijest4{_}ver.html

[2] K. S. Novoselov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, oct 2004. [Online]. Available: http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1102896

[3] A. K. GEIM and K. S. NOVOSELOV, "The rise of graphene," in *Nanoscience and Technology*. Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, aug 2009, pp. 11–19. [Online]. Available: http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789814287005{_}0002

[4] R. F. Frindt, "Single Crystals of MoS2 Several Molecular Layers Thick," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 4, p. 1928, 1966. [Online]. Available: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/37/4/10.1063/1.1708627

[5] P. Joensen, R. Frindt, and S. Morrison, "Single-layer MoS2," *Materials Research Bulletin*, vol. 21, no. 4, pp. 457–461, apr 1986. [Online]. Available: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025540886900115

[6] S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutiérrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, J. Huang, A. F. Ismach, E. Johnston-Halperin, M. Kuno, V. V. Plashnitsa, R. D. Robinson, R. S. Ruoff, S. Salahuddin, J. Shan, L. Shi, M. G. Spencer, M. Terrones, W. Windl, and J. E. Goldberger, "Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene," *ACS Nano*, vol. 7, no. 4, pp. 2898–2926, apr 2013. [Online]. Available: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn400280c

[7] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray, "Epitaxial growth of a silicene sheet," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 22, p. 223109, 2010. [Online]. Available: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/97/22/10.1063/1.3524215

[8] A. Kara, H. Enriquez, A. P. Seitsonen, L. Lew Yan Voon, S. Vizzini, B. Aufray, and H. Oughaddou, "A review on silicene — New candidate for electronics,"

Surface Science Reports, vol. 67, no. 1, pp. 1–18, jan 2012. [Online]. Available: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167572911000483

[9] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura, "Experimental Evidence for Epitaxial Silicene on Diboride Thin Films," *Physical Review Letters*, vol. 108, no. 24, p. 245501, jun 2012. [Online]. Available: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.245501

[10] E. Bianco, S. Butler, S. Jiang, O. D. Restrepo, W. Windl, and J. E. Goldberger, "Stability and Exfoliation of Germanane: A Germanium Graphane Analogue," *ACS Nano*, vol. 7, no. 5, pp. 4414–4421, may 2013. [Online]. Available: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn4009406

[11] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Nature Nanotechnology*, vol. 7, no. 11, pp. 699–712, nov 2012. [Online]. Available: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2012.193

[12] M. B. Dines, "Lithium intercalation via -Butyllithium of the layered transition metal dichalcogenides," *Materials Research Bulletin*, vol. 10, no. 4, pp. 287–291, apr 1975. [Online]. Available: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025540875901154

[13] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, and M. Chhowalla, "Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS 2," *Nano Letters*, vol. 11, no. 12, pp. 5111–5116, dec 2011. [Online]. Available: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl201874w

[14] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils," *Science*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, jun 2009. [Online]. Available: http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1171245

[15] J. Hass, W. A. de Heer, and E. H. Conrad, "The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 32, p. 323202, aug 2008. [Online]. Available: http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=32/a=323202?key=crossref.6e9ad3cbd67eb6a00befc8f257117a92

[16] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, “The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets,” *Nature Chemistry*, vol. 5, no. 4, pp. 263–275, mar 2013. [Online]. Available: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nchem.1589

[17] J. Wilson and A. Yoffe, “The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties,” *Advances in Physics*, vol. 18, no. 73, pp. 193–335, may 1969. [Online]. Available: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018736900101307

[18] L. F. Mattheiss, “Band Structures of Transition-Metal-Dichalcogenide Layer Compounds,” *Physical Review B*, vol. 8, no. 8, pp. 3719–3740, oct 1973. [Online]. Available: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.8.3719

[19] N. V. Podberezskaya, S. A. Magarill, N. V. Pervukhina, and S. V. Borisov, “No Title,” *Journal of Structural Chemistry*, vol. 42, no. 4, pp. 654–681, 2001. [Online]. Available: http://link.springer.com/10.1023/A:1013106329156

[20] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, “Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS 2,” *Nano Letters*, vol. 10, no. 4, pp. 1271–1275, apr 2010. [Online]. Available: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl903868w

[21] A. Kuc, N. Zibouche, and T. Heine, “Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide <math display="inline"> <mrow> <mi>T</mi> </mrow> </math> S <math display="inline"> <mrow> <msub> <mrow/> <mrow> <mn>2</mn> </mrow> </msub> </mrow> </math>,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 24, p. 245213, jun 2011. [Online]. Available: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.245213

[22] T.-o. Terasawa and K. Saiki, “Radiation-mode optical microscopy on the growth of graphene,” *Nature Communications*, vol. 6, p. 6834, apr 2015. [Online]. Available: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/ncomms7834

[23] D.-H. Chae, B. Krauss, K. von Klitzing, and J. H. Smet, “Hot Phonons in an Electrically Biased Graphene Constriction,” *Nano Letters*, vol. 10, no. 2, pp. 466–471, feb 2010. [Online]. Available: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl903167f

[24] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 8, pp. 574–578, aug 2010. [Online]. Available: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2010.132

[25] V. Eswaraiah, S. S. Jyothirmayee Aravind, and S. Ramaprabhu, "Top down method for synthesis of highly conducting graphene by exfoliation of graphite oxide using focused solar radiation," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 19, p. 6800, 2011. [Online]. Available: http://xlink.rsc.org/?DOI=c1jm10808e

[26] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, and J. N. Coleman, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 9, pp. 563–568, sep 2008. [Online]. Available: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2008.215

[27] I. Vlassiouk, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Datskos, G. Eres, and S. Smirnov, "Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene," *ACS Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 6069–6076, jul 2011. [Online]. Available: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn201978y

[28] Y. Hao, M. S. Bharathi, L. Wang, Y. Liu, H. Chen, S. Nie, X. Wang, H. Chou, C. Tan, B. Fallahazad, H. Ramanarayan, C. W. Magnuson, E. Tutuc, B. I. Yakobson, K. F. McCarty, Y.-W. Zhang, P. Kim, J. Hone, L. Colombo, and R. S. Ruoff, "The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper," *Science*, vol. 342, no. 6159, pp. 720–723, nov 2013. [Online]. Available: http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1243879

[29] J. M. Wofford, S. Nie, K. F. McCarty, N. C. Bartelt, and O. D. Dubon, "Graphene Islands on Cu Foils: The Interplay between Shape, Orientation, and Defects," *Nano Letters*, vol. 10, no. 12, pp. 4890–4896, dec 2010. [Online]. Available: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl102788f

[30] S. Nie, J. M. Wofford, N. C. Bartelt, O. D. Dubon, and K. F. McCarty, "Origin of

the mosaicity in graphene grown on Cu(111)," *Physical Review B*, vol. 84, no. 15, p. 155425, oct 2011. [Online]. Available: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.155425

[31] K. Takahashi, K. Yamada, H. Kato, H. Hibino, and Y. Homma, "In situ scanning electron microscopy of graphene growth on polycrystalline Ni substrate," *Surface Science*, vol. 606, no. 7-8, pp. 728–732, apr 2012. [Online]. Available: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003960281100478X

[32] Z.-J. Wang, G. Weinberg, Q. Zhang, T. Lunkenbein, A. Klein-Hoffmann, M. Kurnatowska, M. Plodinec, Q. Li, L. Chi, R. Schloegl, and M.-G. Willinger, "Direct Observation of Graphene Growth and Associated Copper Substrate Dynamics by in Situ Scanning Electron Microscopy," *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 1506–1519, feb 2015. [Online]. Available: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn5059826

[33] I. Vlassiouk, S. Smirnov, M. Regmi, S. P. Surwade, N. Srivastava, R. Feenstra, G. Eres, C. Parish, N. Lavrik, P. Datskos, S. Dai, and P. Fulvio, "Graphene Nucleation Density on Copper: Fundamental Role of Background Pressure," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 37, pp. 18 919–18 926, sep 2013. [Online]. Available: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp4047648

[34] H. Kim, C. Mattevi, M. R. Calvo, J. C. Oberg, L. Artiglia, S. Agnoli, C. F. Hirjibehedin, M. Chhowalla, and E. Saiz, "Activation Energy Paths for Graphene Nucleation and Growth on Cu," *ACS Nano*, vol. 6, no. 4, pp. 3614–3623, apr 2012. [Online]. Available: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn3008965

[35] K. Celebi, M. T. Cole, J. W. Choi, F. Wyczisk, P. Legagneux, N. Rupesinghe, J. Robertson, K. B. K. Teo, and H. G. Park, "Evolutionary Kinetics of Graphene Formation on Copper," *Nano Letters*, vol. 13, no. 3, pp. 967–974, mar 2013. [Online]. Available: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl303934v

[36] O. source program, "ImageJ." [Online]. Available: http://imagej.nih.gov/ij/

[37] B. Liu, M. Fathi, L. Chen, A. Abbas, Y. Ma, and C. Zhou, "Chemical Vapor Deposition Growth of Monolayer WSe 2 with Tunable Device Characteristics and Growth Mechanism Study," *ACS Nano*, vol. 9, no. 6, pp. 6119–6127, jun 2015. [Online]. Available: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.5b01301