

# Mikroskopija na mikro i nano-skali i obrada slike

---

**Supina, Antonio**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:683291>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-18**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Antonio Supina

MIKROSKOPIJA NA MIKRO I NANO-SKALI I  
OBRADA SLIKE

Diplomski rad

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER NASTAVNIČKI

**Antonio Supina**

Diplomski rad

**Mikroskopija na mikro i nano-skali i  
obrada slike**

Voditelj diplomskog rada: Dr. sc. Marko Kralj

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2019.

Veliku zahvalnost dugujem svojem mentoru, Marku Kralju koji mi je omogućio izradu ovog rada na Institutu za fiziku, pomagao savjetima i upućivao u pravom smjeru kada je to bilo potrebno.

Zahvalu dugujem i svom komentoru, Mihaelu Grbiću, koji mi je rado pomogao da bezbolno riješim sve administrativne tegobe oko diplomskog rada te pomogao brojnim savjetima.

Zahvaljujem se Mihovilu Jurdani, koji je strpljivo odgovarao na sva moja pitanja i bio uvijek spreman razjasniti sve nejasnoće; za pomoć sa sintezom grafena i generalnu pomoć s eksperimentalnim uređajima.

Hvala Borni Radatoviću za savjete i pomoć s AFM-om, Valentinu Jadrišku za ideje vezane uz optičke efekte, te Davoru Čapeti za odlične snimke rasta  $\text{MoS}_2$ .

Također, zahvaljujem se Marinu Petroviću za dijeljenje radnog prostora i pomoć s Wulffovim konstrukcijama.

Hvala Marinu Šaki što mi je pružio računalo za inicijalno treniranje neuralnih mreža.

Posebna zahvala Ivoru Lončariću, koji mi je omogućio pristup računalnom clusteru na Institutu Ruđer Bošković, zahvaljujući čemu je bilo moguće treniranje konačnih verzija neuralnih mreža.

Zahvaljujem Marku Jaklinu za brojne rasprave o materijalima i fizici općenito, bez kojih bi mi puno više stvari bilo nejasno.

Zahvaljujem se i svojim ostalim prijateljima Tomislavu, Ivanu, Lobelu, Juri, Trogi, Filipu i ostalima koji su često bili primorani slušati kada sam govorio o grafenu i strojnom učenju.

Na kraju, najveća zahvala Yasmini Alkhalil koja me uvela u područje strojnog učenja i podržavala prilikom cijelog studija.

## Sažetak

Proučavanje dvodimenzijских materijala relativno je novo područje za koje se zanimanje naglo povećalo otkrićem grafena 2004. godine. Ubrzo je otkriveno i mnoštvo drugih dvodimenzijских materijala, kao što su dihalkogenidi prijelaznih metala. Ovakvi materijali imaju svojstva koja su bitno drugačija, a često i zanimljivija od njihovih odgovarajućih trodimenzijских alotropa. Zahvaljujući tim svojstvima, ti materijali pokazuju dobar potencijal za primjenu u elektronici i srodnim područjima. Da bi se omogućila primjena i značajnija proizvodnja uređaja načinjenih od dvodimenzijских materijala, potrebno je poboljšati načine za njihovu sintezu i povećati kontrolu defekata i kvalitete materijala prilikom sinteze. U ovom radu, posebno se fokusiramo na dva najčešće proučavana materijala: grafen i  $\text{MoS}_2$ , te prikazujemo njihova bitna svojstva i primjene. Prikazujemo sinteze metodom kemijskog naparavanja iz plinovite faze, koja pokazuje puno potencijala za kvalitetan rast dvodimenzijских materijala, gdje je grafen rastao na bakrenom supstratu, a  $\text{MoS}_2$  na supstratu  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Kako bi se bolje modelirao rast, potrebno je razaznati rast uzoraka s defektima i nepravilnim oblicima; te imati dobre metode za analizu i procjenu kvalitete sintetiziranih uzorka. Optička mikroskopija pokazuje se kao brza i moćna inicijalna metoda za prikupljanje podataka o sintetiziranim uzorcima. Da bismo iz tih podataka izvukli korisne informacije, želimo također razviti statističke metode njihove obrade. U ovom radu razvijamo dvije metode, prilagođene iz područja dubinskog i strojnog učenja, za analizu slika dobivenih optičkim mikroskopom. Prva metoda pripada klasi dubokih nenadziranih autoenkodera. Ovom metodom dobivamo informacije o obliku grafenskih monokristalnih zrna direktno iz slika dobivenih optičkim mikroskopom. Druga metoda također je duboka neuralna mreža, ali bazirana na UNet arhitekturi. Ova neuralna mreža je uspješno istrenirana da na slici razaznaje i odvaja područja  $\text{MoS}_2$  od supstrata s visokom točnošću. Pokazali smo kako ovom metodom računalo može pratiti promjenu bitnih parametara u vremenu, kao što su veličina pojedinih zrna te njihov opseg. Svi uzorci korišteni u ovom radu sintetizirani su na Institutu za fiziku u Zagrebu.  $\text{MoS}_2$  je sniman optičkim mikroskopom prilikom rasta, dok su uzorci grafena snimani nakon završetka sinteze.

# Micro and nano-scale microscopy and image processing

## Abstract

The study of two-dimensional materials is a relatively new field of interest, which became rapidly popular with the discovery of graphene in 2004. Soon thereafter, a large number of other two-dimensional materials have been discovered, such as transition metal dichalcogenides. The properties of such materials are significantly different, as well as typically more interesting compared to their respective three-dimensional allotropes. Owing to such properties, these materials hold a good potential to be utilized in the field of electronics and similar areas. To enable the use and manufacturing of devices made of two-dimensional materials, it is necessary to improve their synthesis methods, as well as increase the control of defects and quality of materials during synthesis. In this work, we particularly focus on the two of the most commonly studied materials: graphene and MoS<sub>2</sub>, and we show their main properties and applications. We present the syntheses through the method of chemical vapor deposition, which shows a great potential for the quality growth of two-dimensional materials. Here, the graphene was grown on the copper foil, while the MoS<sub>2</sub> was grown on the SiO<sub>2</sub>/Si substrate. To obtain a better growth model, it is necessary to utilize adequate methods for the analysis and assessment of quality of synthesized samples. Optical microscopy has proven to be an efficient and powerful initial tool for data collection. However, we need to develop statistical methods to process the collected data with the aim of further extracting useful information about the synthesized samples. In this work, we present and develop two methods for the analysis of images obtained from the optical microscope, both adapted from the field of deep and machine learning. The first method belongs to the class of deep unsupervised autoencoders. Using this approach, we obtain the information about the shape of the single grain graphenes by analysing the images obtained from the optical microscope directly. The second method is, likewise, a deep neural network, but based on the UNet architecture. This neural network has been successfully trained

to detect and segment the areas of MoS<sub>2</sub> from the substrate on the collected images with high accuracy. We show that with this method, the computer can efficiently track the changes of important parameters in time, such as the size of single grains and their circumference. All samples used throughout this work have been synthesized at the Institute of Physics in Zagreb. MoS<sub>2</sub> has been recorded with the optical microscope during its growth, while the samples of graphene have been collected after the synthesis completion.

# Sadržaj

<b>1 Dvodimenzijski materijali</b>	<b>1</b>
1.1 Povijest, podjela i kratki pregled istraživanja 2D materijala . . . . .	1
1.2 Struktura i svojstva 2D materijala . . . . .	4
1.2.1 Grafen . . . . .	4
1.2.2 Molibden disulfid . . . . .	6
1.3 Primjena grafena i MoS <sub>2</sub> . . . . .	8
<b>2 Metode</b>	<b>10</b>
2.1 CVD sinteza . . . . .	10
2.1.1 CVD sinteza grafena . . . . .	13
2.1.2 CVD sinteza MoS <sub>2</sub> . . . . .	15
2.1.3 Predviđanje oblika zrna . . . . .	16
2.2 Optička mikroskopija . . . . .	22
2.3 Metode analize . . . . .	25
2.3.1 Strojno i dubinsko učenje . . . . .	27
2.3.2 Neuralne mreže . . . . .	31
2.3.3 Segmentacija slika MoS <sub>2</sub> . . . . .	38
2.3.4 Analiza oblika - autoenkoder . . . . .	43
<b>3 Rezultati i diskusija</b>	<b>47</b>
3.1 Analiza zrna grafena . . . . .	47
3.2 Segmentacija MoS <sub>2</sub> . . . . .	54
<b>4 Zaključak</b>	<b>58</b>
<b>5 Metodički dio - konvergentna leća</b>	<b>59</b>
5.1 Priprema za nastavni sat - konvergentna leća . . . . .	60
<b>Dodaci</b>	<b>67</b>
<b>A Tablica varijacija u Z' prostoru za idealne oblike grafena</b>	<b>67</b>
<b>B Korišteni python kodovi</b>	<b>68</b>
<b>C Popis korištenih kratica</b>	<b>69</b>
<b>Literatura</b>	<b>70</b>



# 1 Dvodimenzijski materijali

Dvodimenzijski (2D) materijali su posebna skupina materijala kojima je jedna dimenzija reducirana na nanometarsku skalu. U toj dimenziji kemijsko vezanje je najčešće puno slabije nego u ostale dvije. Zbog toga je ukupna interakcija između ovakva dva 2D sloja potisnuta te ih je moguće međusobno odvojiti. Jedan sloj 2D materijala najčešće ima debljinu od jednog do nekoliko atoma. Kao i svi nanomaterijali, 2D materijali imaju znatno drugačija fizička, optička i električna svojstva od svojih mikroskopskih i makroskopskih alotropa.

2D materijali su najčešće jednoslojni (eng. *monolayer*) alotropi slojevitih materijala. Najpoznatiji takav materijal u slojevima je grafit, koji se sastoji od više slojeva ugljika raspoređenih u strukturu pravilnog šesterokuta; te molibden disulfid ( $\text{MoS}_2$ ).

Najpopularnija primjena grafita je u proizvodnji drvenih olovaka, gdje pridonosi njihovoj funkcionalnosti zahvaljujući svojoj slojevitosti. Molibden disulfid je najpoznatiji zbog upotrebe kao lubrikant za tehničke potrebe, što je također moguće zbog njegove slojevitosti. No, ovakvi slojeviti trodimenzijski (3D) materijali pokazuju jako drugačija svojstva kada im se smanji broj slojeva. Zbog toga su materijali s malim brojem slojeva (eng. *few layer*) postali predmet istraživanja, s posebno zanimljivim slučajevima u kojima je izoliran samo jedan jedini sloj.

## 1.1 Povijest, podjela i kratki pregled istraživanja 2D materijala

Nanomaterijali su još od davnina nesvjesno primjenjivani u metalurgiji te općenitoj tehnici i tehnologiji. Najpoznatiji primjer su ugljikove nanocijevi i čelične nanožice nađene u oštricama koje su napravljene od damaskanskog čelika [1]. No, prvo svjesno primjenjivanje nanomaterijala počelo je tek prije nekoliko desetljeća.

Već je dulje vrijeme poznato da postoje materijali, kao npr. grafit, koji se sastoje od više slojeva međusobno vezanih van der Waalsovima [2]. Unatoč tome, smatralo se da zasebni sloj grafita, koji je naknadno nazvan grafen, ne bi mogao postojati bez da je vezan za određeni broj ostalih slojeva ili zamotan u nanocijevicu.

Povijesno, grafit prvi puta ulazi u široku tehnološku upotrebu izumom olovke u 16. stoljeću [3]. S obzirom na to da su slojevi grafena međusobno vezani slabim van der Waalsovima, prolaskom grafita po hrapavoj podlozi ostaje trag. Glavni razlog nastajanja traga je lomljenje veza između slojeva grafena. Iako je i dalje jako

mala vjerojatnost da se u tragu olovke na papiru nađe pojedinačni sloj grafena, sličan princip je iskorišten za prvu sintezu jednosloja grafita, odnosno prvu povijesnu sintezu 2D materijala.

Prva uspješna eksperimentalna sinteza grafena je bila 2004. godine [4], poznata po tome što je izvedena s relativno jednostavnom idejom: mehaničkom eksfolijacijom grafita koristeći samoljepivu vrpcu. Tanki slojevi grafita su preneseni na silicijski supstrat s površinom od silicij-dioksida ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ). Pomoću optičkog mikroskopa locirani su kandidati za grafen, te su na tim mjestima izmjerene debljine slojeva pomoću mikroskopije atomskom silom (AFM, prema eng. *atomic force microscopy*).

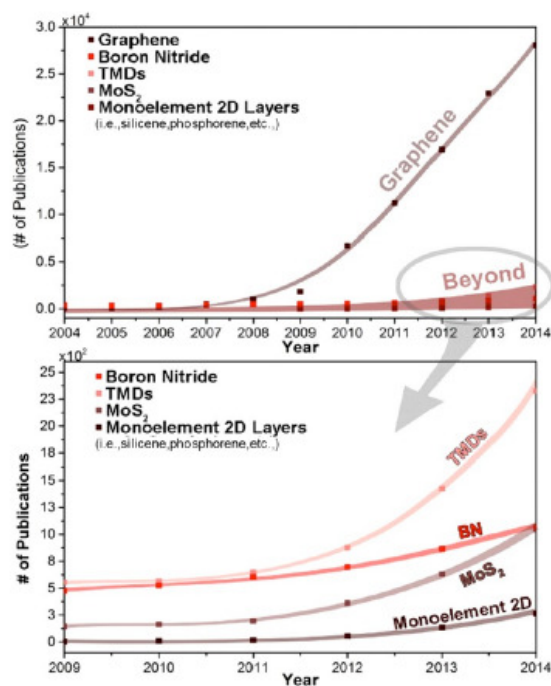
Otkriće grafena omogućilo je daljnje eksperimente i mjerenja njegovih svojstava. Ali, osim grafena, postoji još i puno drugih jednoslojnih materijala s električnim svojstvima od izolatorskih, pa sve do supravodljivih. Provode se i istraživanja novih 2D materijala od kojih posebnu skupinu čine dihalkogenidi prijelaznih metala (TMD). Proučavanja njihovih svojstava ukazuju na niz mogućih primjena, ponajviše u elektronici i srodnim područjima [2, 5].

Nekoliko godina nakon otkrića grafena, predviđeno je da bi dvodimenzijanski sloj heksagonalnog borovog nitrida (hBN) bio dobra podloga za tehnološku upotrebu grafena [6]. hBN je 2D alotrop spoja borona i dušika koji su naizmjenično spojeni u pravilne šesterokute. Grafen, hBN i drugi materijali pokazuju da istraživanje 2D materijala ima puno potencijala i za tehnološku primjenu. Postoji više istraživanja koja pokušavaju teoretski predvidjeti postojanje stabilnih 2D slojeva od postojećih materijala, ili strukture slične grafenu, ali od nekih drugih elemenata osim ugljika [7, 8].

Izrada tranzistora i drugih elektroničkih uređaja od grafena privuklo je pozornost na drugu klasu 2D materijala: dihalkogenide prijelaznih materijala, odnosno TMD (eng. *transition metal dichalcogenides*) [9]. Najpoznatiji predstavnik TMD-a je jednosloj molibden disulfida ( $\text{MoS}_2$ ).

Na slici (1.1) vidimo prikaz trenda istraživanja do 2014. godine. Primjećujemo da je grafen najistraživaniji, a slijede ga TMD materijali. Od ostalih materijala, TMD su, nakon grafena, najviše istraživani. Najpopularniji među njima je  $\text{MoS}_2$ . Do 2014. hBN je bio drugi najčešće proučavani materijal, no nakon 2014. ga  $\text{MoS}_2$  prestiže u popularnosti.

Kombiniranje slojeva hBN-a i grafena nije jedini pokušaj kombiniranja slojeva

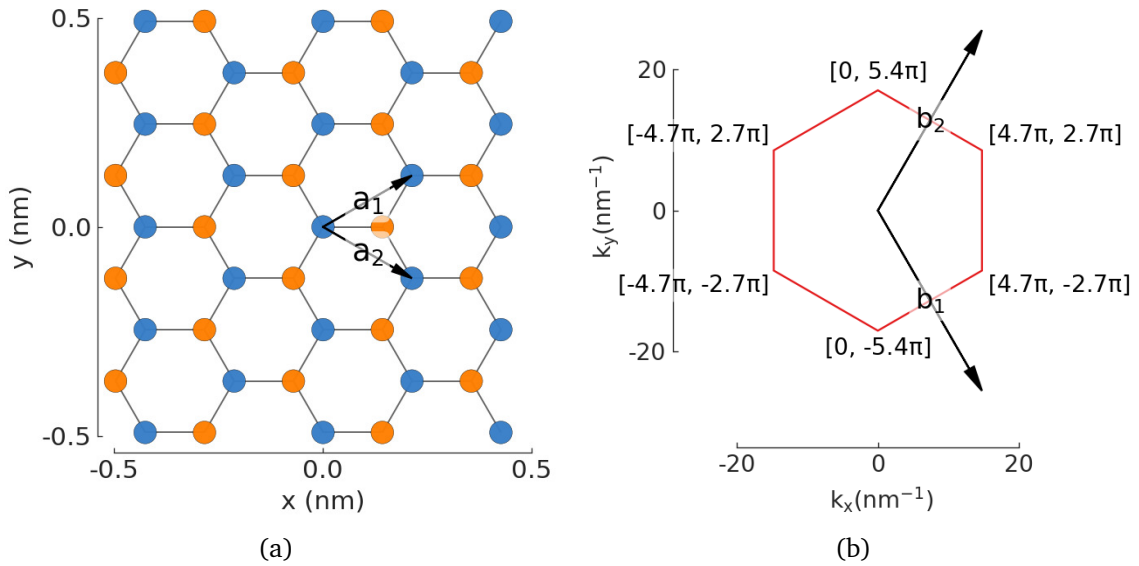


Slika 1.1: Prikaz izdanih radova na razne teme vezane uz 2D materijale od 2004. do 2014. Na gornjoj slici su prikazani podaci za grafen i ostale materijale. Na donjoj slici je detaljniji prikaz izdanih radova o drugim materijalima osim grafena. Slika je preuzeta iz [10].

različitih materijala. Štoviše, pravi potencijal u nalaženju novih funkcija i svojstava te izradi novih uređaja dolazi zbog mogućnosti spajanja različitih 2D slojeva jedne na druge u raznovrsne 3D heterostrukture [11]. Ključna stvar koja omogućuje stvaranje ovakvih materijala je što se većina proučavanih slojeva u svojim 3D alotropima međusobno vežu slabim, van der Waalsovima vezama [12]. To omogućuje lako i relativno stabilno slaganje različitih slojeva jednih na druge s trenutnom tehnologijom.

Međutim, bitno je napomenuti da postoje i 2D materijali čiji se slojevi ne vežu međusobno van der Waalsovima vezama [13]. Slojevi nekih spojeva mogu biti vezani i ionskim vezama. Ti slojevi se mogu odvojiti npr. interkalacijom iona između slojeva.

Osim vertikalnog slaganja slojeva, 2D materijali se potencijalno mogu slagati i lateralno u ravnini [14]. Slaganjem na ovaj način, često ne nastaju samo dva čisto spojena materijala, nego i zanimljive slitine na mjestu dodira [15]. Grafen i hBN se mogu s relativno malo defekata slagati u lateralne heterostrukture, prvenstveno zbog toga što imaju jako sličnu kristalnu strukturu.



Slika 1.2: (a) Prikaz kristalne strukture grafena - šesterokutna struktura. (b) Prikaz inverzne rešetke grafena.

## 1.2 Struktura i svojstva 2D materijala

Svojstva različitih 2D materijala su međusobno jako raznovrsna te drugačija od odgovarajućih 3D alotropa. U ovom poglavlju prikazat ćemo strukturu i bitna svojstva grafena i MoS<sub>2</sub> te prikazati nekoliko primjera tehnološke primjene i uređaja koji su načinjeni od tih materijala.

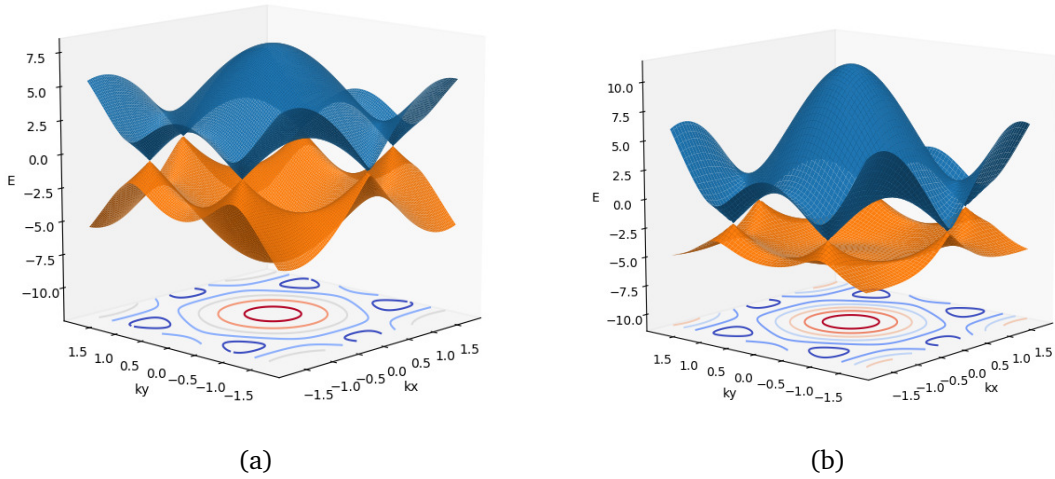
### 1.2.1 Grafen

Kristalna struktura grafena prikazana je na slici (1.2(a)). Svaki atom ugljika u grafenu kovalentno je vezan sa svojim prvim susjedima u strukturu pravilnog šesterokuta. Kristalografski, grafen se sastoji od dvije podrešetke s parametrima:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1.1)$$

$$\boldsymbol{\delta}_1 = \frac{a}{2}(-1, \sqrt{3}), \quad \boldsymbol{\delta}_2 = \frac{a}{2}(-1, -\sqrt{3}), \quad \boldsymbol{\delta}_3 = a(1, 0) \quad (1.2)$$

Vektori  $\mathbf{a}_1$  i  $\mathbf{a}_2$  su primitivni vektori za ćeliju prve podrešetke, dok je  $a \approx 1.42$  Å udaljenost između dva susjedna atoma ugljika. Vektori  $\boldsymbol{\delta}_1$ ,  $\boldsymbol{\delta}_2$  i  $\boldsymbol{\delta}_3$  su vektori prvih susjeda za prvu podrešetku. Ako se pomaknemo za bilo koji od  $\boldsymbol{\delta}_1$ ,  $\boldsymbol{\delta}_2$  ili  $\boldsymbol{\delta}_3$  dolazimo do čvora nove podrešetke s istim primitivnim vektorima  $\mathbf{a}_1$  i  $\mathbf{a}_2$ .



Slika 1.3: **(a)** Prikaz elektronskih energijskih vrpca u 1. BZ za  $t = 2.7 \text{ eV}$ ,  $t' = 0 \text{ eV}$ . **(b)** Asimetrične energijske vrpce za  $t' = 0.5 \text{ eV}$

Na slici (1.2(b)) vidimo prikaz inverzne ćelije grafena, koja je opisana vektorima:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (1.3)$$

Grafenova inverzna rešetka također je niz pravilnih šesterokuta, samo rotiranih za kut  $\frac{\pi}{6}$ , odnosno  $30^\circ$ . Atomi ugljika unutar rešetke vezani su kovalentno,  $sp^2$  hibridizacijom veze. Elektronska svojstvena stanja u toj vezi nisu  $s$ ,  $px$ ,  $py$  i  $pz$ , nego kombinacije  $s$ ,  $px$ ,  $py$  koji daju  $sp^2$  hibridnu vezu, dok  $pz$  elektron ostaje i služi kao veza između slojeva i kao glavni efektivni prenositelj električne struje.

Disperzijsku funkciju ovisnosti energije o kutnom valnom vektoru grafena možemo približno računati pomoću aproksimacije čvrste veze (eng. *tight bound approximation*). Rješenje ovakvog računa dobro je poznato [2] i ima sljedeći oblik:

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{3 + f(k_x, k_y)} - t' f(k_x, k_y),$$

$$f(k_x, k_y) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad (1.4)$$

gdje su  $E_{\pm}$  energije dviju elektronskih vrpca,  $t$  je koeficijent tuneliranja elektrona na prve susjede, a  $t'$  je koeficijent tuneliranja na druge susjede. Intuitivno, očekivano je pretpostaviti da je  $t'$  manji od  $t$ .

Iz grafa na slici (1.3(b)) možemo vidjeti da tuneliranje na druge susjede narušava simetričnost vrpca. Osim toga, vidimo da su valentna i vodljiva vrpca grafena spojene, ali samo u diskretnom broju točaka. Zbog toga je grafen polumetal - granični slučaj

između metala i poluvodiča.

Mjerena mobilnost elektrona u prvom sintetiziranom grafenu relativno je visoka, te iznosila najviše oko  $10\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ , pri koncentraciji nosioca  $n = 10^{12}\text{cm}^{-3}$  [4]. No, bitno je napomenuti da se ta mobilnost nije mijenjala s temperaturom, što znači da većina doprinosa otpornosti u tom grafenu dolazi od raspršenja na nasumičnim statičkim defektima, a ne na dinamičkim (poput npr. fonona) čiji se broj mijenja promjenom temperature. Uz bolju tehnologiju i kontrolu sinteze grafena, možemo očekivati i za do red veličine veću mobilnost [16]. Nakon toga nas na sobnoj temperaturi ograničava raspršenje elektrona na fononima, što se smatra intrinzičnim ograničenjem na električnu mobilnost. Na poslijetku, trebamo napomenuti da su ta ograničenja vezana za grafen koji leži na  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  supstratu, što je očekivani standard za integraciju s postojećom elektronikom.

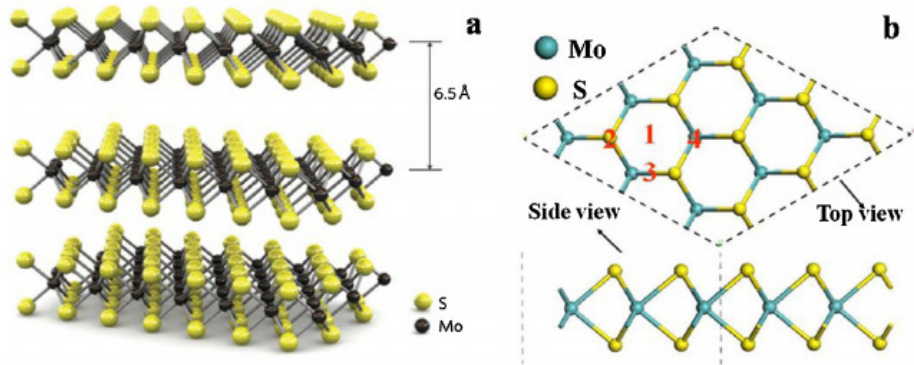
Iako grafen pokazuje puno veću mobilnost i vodljivost od bakra pri relevantnim koncentracijama nosioca, i dalje nije u upotrebi kao zamjenski vodič. Problem je u sintezi velikih količina monokristala grafena na potrebnom supstratu s konzistentnom kontrolom statičkih defekata. Svi defekti i granice zrna služe kao centri raspršenja nosiocima naboja i ograničavaju upotrebu grafena za vođenje struje na veće udaljenosti.

### 1.2.2 Molibden disulfid

$\text{MoS}_2$  je kao 3D alotrop slojeviti spoj. Njegovi slojevi međusobno su povezani slabim van der Waalsovima vezama, slično kao kod grafita. Iz tog razloga tehnološki je bitan te se koristi kao sredstvo za podmazivanje. No i njegov 2D sloj pokazuje isto tako puno potencijala, pogotovo za upotrebu u elektronici.

Jedan sloj  $\text{MoS}_2$ , debljine oko 0.65 nm, u biti se sastoji od tri atomska sloja: S-Mo-Su kojem se sloj molibdena nalazi između dva sloja sumpora. Svaki atom molibdena je kovalentno vezan s najbližim susjednim atomima sumpora. Iako  $\text{MoS}_2$  može biti u više politipova, u praksi se najčešće koristi 2H struktura prikazana na slici (1.4). Ostali tipovi koji postoje su 1T, koji je manje zastupljen i ponaša se kao metal, te 3R koji je nestabilan i prilikom grijanja prelazi u 2H [17]. Pogledamo li 2D kristal odozgo na desnom dijelu slike (1.4), vidimo da postoje neke simetrije pravilnog šesterokuta, slično kao i grafen.

Za razliku od grafena, jednosloj  $\text{MoS}_2$  je poluvodič s direktnim mjerenim energij-

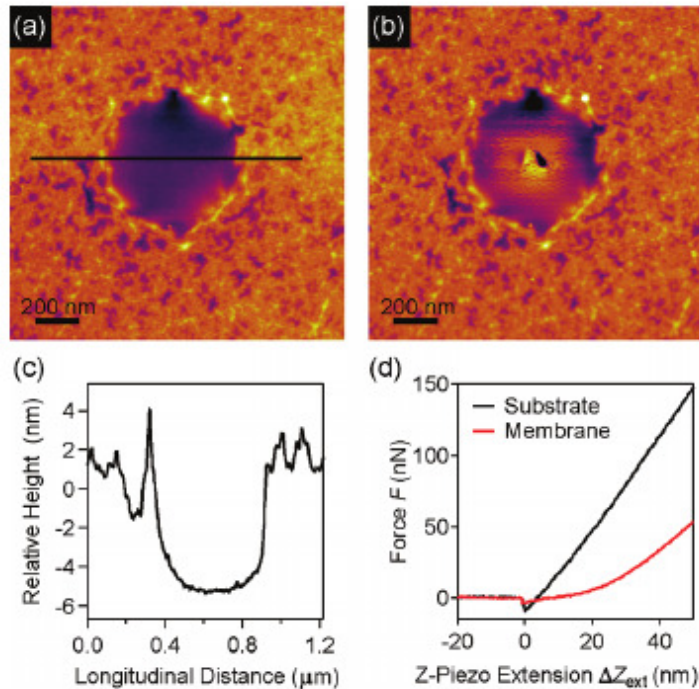


Slika 1.4: Grafički prikaz strukture jednog sloja najčešće faze MoS<sub>2</sub>. Na lijevo vidimo tri sloja:S-Mo-S. Na desnom dijelu slike je tlocrt na kojem se može vidjeti simetrija pravilnog šesterokuta. Slika preuzeta iz [18]

skim procjepom od oko 1.8 eV [9]. Jednosloj pokazuje jaki ekscitonski efekt [19], odnosno energija vezanja ekscitona je relativno velika (oko 0.5 eV). Prema tome, pravi energijski procjep je u biti mjereni procjep uvećan za energiju vezanja nastalog ekscitonskog para, odnosno oko 2.3 eV. Možemo primijetiti da obje energije padaju unutar vidljivog dijela elektromagnetskog spektra, zbog čega jednosloj MoS<sub>2</sub> može biti dobar kandidat za upotrebu u opto-elektronici.

Direktan energijski procjep je jedinstven samo jednoslojnom alotropu MoS<sub>2</sub>. Alotrop koji se sastoji od već dva ili više slojeva više nema direktan energijski procjep, nego se javlja indirektan procjep [20]. Zahvaljujući tome, jednosloj MoS<sub>2</sub> može apsorbirati i emitirati fotone čija je energija veća ili jednaka energijskom procjepu bez dodatnih fonona, što čini ovaj proces puno efikasnijim nego kod višeslojnih alotropa.

MoS<sub>2</sub> pokazuje izuzetnu elastičnost i vrijednost Youngova modula usporedivu s čelikovom [21]. Elastična svojstva su mjerena AFM-om, tako da su slojevi MoS<sub>2</sub> stavljani na SiO<sub>2</sub> supstrat koji je imao unaprijed napravljene rupe. Komad MoS<sub>2</sub> koji je ležao iznad rupe je deformiran pomoću vrha AFM-a. Mjeren je trenutak pucanja, kao i odzivna sila. Na slici 1.5 vidimo da membrana tipično puca u sredini, a ne na rubovima. To znači da pucanje ne dolazi zbog efekata nastalih na dodiru substrata i membrane, nego zbog svojstava samog sloja MoS<sub>2</sub>. Na grafu na slici 1.5 možemo vidjeti da membrana pokazuje značajnu elastičnost. S obzirom na to da je povratna krivulja izgledala gotovo identično, možemo zaključiti da se, osim u trenutku pucanja, ne javljaju plastične deformacije. Izmjereni Youngov modul uz debljinu jednog sloja od 0.65 nm je  $Y = 270 \pm 100$  GPa, a izmjerena lomna čvrstoća je  $\sigma_{max} = 22 \pm 4$  GPa, što je za red veličine više od čelika. Vidimo da MoS<sub>2</sub> pokazuje jako dobru



Slika 1.5: (a) prikazuje sliku dobivenu AFM-om prije pucanja i mjerenja elastičnosti. (b) je AFM topološka slika nakon pucanja. (c) je graf visine za slučaj u (a). Graf na (d) prikazuje graf izmjerene slike u ovisnosti o vertikalnoj deformaciji za supstrat i MoS<sub>2</sub> membranu. Slike su preuzete iz [21]

elastičnost i čvrstoću.

Ako uzmemo u obzir poluvodička, optička i elastična svojstva, te potencijal za izradu puno različitih vrsta elektroničkih uređaja, vidimo da bi MoS<sub>2</sub> mogao poslužiti kao dobar poluvodički materijal za izradu fleksibilnih elektroničkih i opto-elektroničkih elemenata.

### 1.3 Primjena grafena i MoS<sub>2</sub>

Od otkrića grafena osmišljeno je i napravljeno puno uređaja koji koriste 2D materijale. Obzirom na veliki broj postojećih i potencijalnih primjena, u ovom poglavlju opisujemo samo neke, subjektivno najzanimljivije primjene grafena i MoS<sub>2</sub>.

Od otkrića grafena, nazirala se njegova potencijalna primjena u izradi tranzistora. Zbog toga što grafen reagira na vanjsko električno polje u okomitom smjeru, od njega se može napraviti tranzistor s efektom pojačavanja polja (eng. *field effect transistor*, skraćeno FET) [4]. No, ta primjena je u ranim danima naišla na prepreku pri upotrebi. Iako su FET-ovi od grafena mogli biti puno manji i brži od silicijskih, pokazivali



su relativno slabo pojačanje. Glavni razlog toga je što grafen ima spojene energijske vrpce, što mu daje minimalnu vodljivost koja se ne može smanjiti mijenjanjem vanjskog električnog polja. Smanjivanjem još jedne dimenzije na nekoliko nanometara, dobivamo grafensku nanovrpcu u kojoj se javlja značajniji energijski procjep, ali to onda prebacuje još veće tehnološke zahtjeve na pravilniju sintezu takvih struktura.

Puno zanimljiviju potencijalnu primjenu pokazuje pojava negativnog diferencijalnog otpora u nekim tranzistorima s grafenom [22]. To omogućuje konstrukciju uređaja koji ima dva naponska ulaza. Pomoću njihove kombinacije, uređaj se može dovesti u područje u kojemu daje jedan izlaz za točno određeni ulaz, što je i do sadašnja principijelna baza u vezi između elektronike i digitalne logike. No, zbog postojanja negativnog diferencijalnog otpora, karakteristična krivulja uređaja nije monotona. Zbog toga za neke kombinacije ulaza postoji režim rada u kojem postoje dva stabilna stanja. Ovakva operacija može poslužiti za funkcioniranje koje nije nužno bazirano na Booleovoj algebri.

U zadnje vrijeme, grafen nalazi i puno primjene u medicini. Posebno je koristan zbog svojeg svojstva da ne oksidira u zraku i biološkim tekućinama. To ga čini pogodnim za korištenje kao aktivnu komponentu u mnogim uređajima. Puno toksikoloških efekata grafena i njegovih alotropa poput 1D nanocjevčica su već poznati, te je tema još uvijek u aktivnoj raspravi i proučavanju. Bez obzira na to, grafen nije toksičan u svim uvjetima, te je ponekad i medicinski uporabljiv. Primjer grafena u medicini je kod izrade biosenzora [23] za 8-OHdG biomarkera. 8-OHdG je organska molekula povezana s pojavom raka i oštećenjem DNA, pa je njezino prepoznavanje svakako među korisnijim stvarima u današnjoj dijagnostici i prevenciji raka, čime su grafenski biosenzori ušli u komercijalnu upotrebu već 2017.

Iako  $\text{MoS}_2$  pokazuje veliko pojačanje u digitalnim uređajima, njegova upotreba u kombinaciji sa standardnom silicijskom CMOS tehnologijom je ograničena. Već su uspješno napravljeni procesori [24], ali uređaji od  $\text{MoS}_2$  pokazuju premalu brzinu prekidanja kada su sintetizirani na većoj skali. Zbog toga  $\text{MoS}_2$  ne može jednostavno svugdje zamijeniti silicij kao aktivni materijal u elektronici, ali se od njega mogu napraviti specijalizirani uređaji koji će ukupno povećati upotrebu i moć računanja.

Jedan od primjera takvih uređaja je memristor. Memristor je originalno trebao biti četvrti pasivni uređaj uz otpornik, kondenzator i zavojnicu [25]. Takav uređaj bi mogao poslužiti kao jednostavan način pamćenja memorije. U međuvremenu, pokazalo

se da takav uređaj vjerojatno ne bi mogao biti upotrebljiv zbog toga što bi ga termalne fluktuacije vjerojatno učinile nestabilnim. Još uvijek traje rasprava, te trenutno nema konsenzusa oko toga što bi memristor točno trebao biti i je li uistinu moguće napraviti takav uređaj. Postoje pokušaji koji rade uređaje koji barem djelomično opisuju ili aproksimiraju ponašanje teoretski idealnog memristora. Danas se pod memristivnim uređajem uglavnom smatra uređaj koji može mijenjati svoj otpor ovisno o tome kakav je napon bio primijenjen na njega u prošlosti. Primjer pokušaja proizvodnje takvog uređaja je omogućeno korištenjem heterostruktura  $\text{MoS}_2$  i  $\text{WS}_2$  [26]. Ovakvo, plastično mijenjanje otpora na velikom rasponu, omogućuje hardversku realizaciju algoritama koji trebaju pamtit i mijenjati određene koeficijente s obzirom na ulaz. Time se otvara mogućnost elektroničke realizacije algoritama poput učenja kod dubokih neuralnih mreža (eng. *deep neural network*), koje na računalima često znaju imati problema zbog prevelike računske kompleksnosti. Osim memristora, nedavno je sintetizirana i nova vrsta uređaja od  $\text{MoS}_2$ , nazvan memtranzistor. Takav uređaj može imati više od samo dva ulaza, te u isto vrijeme može poslužiti kao memorija za koeficijente i jednostavne tranzistorske operacije [27].

## 2 Metode

### 2.1 CVD sinteza

Iako 2D materijali pokazuju niz zanimljivih i jedinstvenih svojstava, glavni ograničavajući faktor za masovnu primjenu u industriji je kvalitetna sinteza materijala na velikim skalama. Prva sinteza grafena pomoću samoljepive vrpce je otvorila vrata za sintezu eksfolijacijom. Kod eksfolijacije 3D alotropa traženog materijala pojedini slojevi se skidaju ili odvajaju dok se ne dobe jednoslojni materijali ili materijali s nekoliko slojeva. Metode eksfolijacije mogu biti kemijske i fizičke, kao u slučaju eksfolijacije samoljepivom vrpcom.

Iako je eksfolijacija relativno jeftina i brza za znanstvenu primjenu i istraživanje svojstava; nije pogodna za proizvodnju u većim količinama. Prilikom takvih sinteza unosi se puno defekata koje je gotovo nemoguće kontrolirati. Nakon sinteze eksfolijacijom, potrebno je naknadno tražiti područja koja odgovaraju jednom sloju traženog materijala, koja su gotovo uvijek okružena nepoželjnim domenama s više

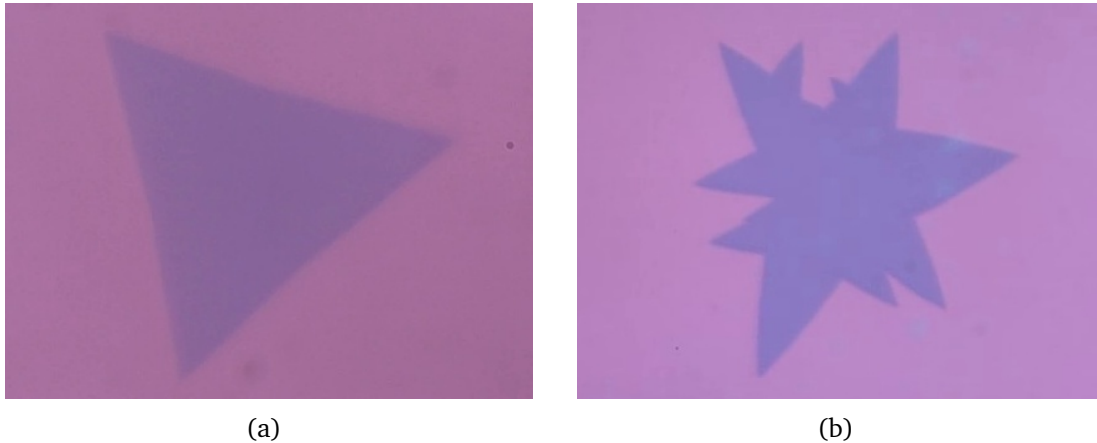
slojeva. Ovakvo pretraživanje traženih komada materijala nakon sinteze uz značajnu proizvodnju otpadnih dijelova nije prihvatljivo za masivnu proizvodnju jer je automatizacija ovakvog procesa zahtjevana, neefikasna i vjerojatno bi imala veliki utjecaj na okoliš.

Kao prihvatljiva alternativa pokazuje se sintetiziranje pomoću fizičke i kemijske depozicije. Posebno, u zadnje vrijeme, na fronti istraživanja koristi se kemijska depozicija iz čvrste faze (CVD prema eng. *chemical vapor deposition*).

CVD se pokazala kao jako dobra metoda s potencijalnim primjenama za proizvodnju tankih filmova i 2D materijala na visokoj skali [28]. Kod CVD-a se u komoru stavlja supstrat te se dovode jedan ili više prekursora, odnosno aktivnih tvari, koje kemijskim promjenama u određenim uvjetima stvaraju željeni 2D materijal na supstratu. Prekursori su najčešće u plinovitoj fazi, ali dio njih ili svi mogu biti stavljeni u komoru zajedno s supstratom u krutoj fazi, koji prilikom sinteze sublimira u okolinu uzorka.

Da bi se omogućila reakcija, pospješio rast i povećala kvaliteta 2D materijala, u komori se moraju stvoriti i kontrolirati potrebni makroskopski uvjeti. Kontrola uvjeta najčešće podrazumijeva kontrolu temperature i tlaka. Komora se zagrije na određenu temperaturu, te se zrak u njoj najčešće zamijeni nekim inertnim plinom (obično argonom). Inertnim plinom i količinom prekursorske pare namjesti se željeni tlak. Sinteza se često vrši u uvjetima visoke temperature i niskog tlaka (ponekad i ultra visoki vakuum), ali postoje i načini sintetiziranja pri atmosferskom tlaku. Osim samog postavljanja makroskopskih uvjeta, najčešće se supstrat dodatno tretira prije samog rasta ciljanog materijala. Prije stavljanja u komoru, na supstrat se mogu staviti komadići nekog drugog materijala koji služe kao centri nukleacije za ciljani 2D kristal. Osim toga, sa supstratom se u komori često vrši i aniliranje. Aniliranje se obično radi ubacivanjem molekula vodika ( $H_2$ ) na visoku temperaturu u komoru.  $H_2$  se tada rastavi na vodikove atome koji su jako reaktivni, te na sebe vežu organske i ostale nečistoće i nepravilnosti na supstratu. Zatim se u komoru ponovno ubaci inertni plin pod tlakom, koji izbacuje sav vodik iz komore (eng. *purging*).

Na mikroskopskoj razini, proces rasta se obično sastoji od nekoliko pojedinačnih podprocesa koji se odvijaju u isto vrijeme [29]. Ti procesi uključuju adsorpciju prekursorskih molekula na površinu supstrata, dekompoziciju na reaktivne komponente te desorpciju otpadnih članova s površine supstrata. Nakon toga, na površini se



Slika 2.1: Slike dobivene optičkim mikroskopom zrna jednosloja MoS<sub>2</sub> na supstratu SiO<sub>2</sub>/Si, u režimu **(a)** rasta ograničenog vezanjem i **(b)** difuzijski ograničenog rasta

odvija difuzija reaktanata potrebnih za formiranje kristalne strukture. U konačnici, za početak rasta kristala nam je potrebna spontana ili potpomognuta nukleacija reaktanata u kristalna zrna na površini supstrata. Osim toga, neki reaktanti mogu biti topivi u materijalu od kojeg se sastoji supstrat prilikom grijanja. Ako se topljivost supstrata puno mijenja promjenom temperature, prilikom hlađenja nastaje prezasićena otopina, te se otopljeni atomi segregiraju na površinu supstrata i postaju dio reakcije. Primjer ovoga je ugljik koji je topiv u metalnim supstratima kao što su nikal i bakar. Međutim, topivost ugljika u bakru je mala [30], pa očekujemo da je proces precipitacije prilikom sinteze grafena na bakrenoj foliji slab.

Mogući režimi rasta pojedinih zrna kristala se najčešće dijele na: difuzijski ograničen rast (eng. *diffusion limited growth*) te rast ograničen vezanjem (eng. *attachment limited growth*). Prilikom difuzijski ograničenog rasta, reaktanti se brzo vežu za rastuće zrno. Lokalna koncentracija reaktanata u okolini zrna se ne stiže nadoknaditi, te oko zrna nastaje područje osiromašenja. U takvom režimu tipično nastaju fraktalni i nepravilni oblici zrna. Primjer ovakvog režima rasta je na slici (2.1(b)) za MoS<sub>2</sub>.

U praksi, za rast zrna 2D materijala češće se koristi rast ograničen vezanjem. Ovakav rast je ravnotežan, jer se reakcija odvija dovoljno sporo da koncentraciju reaktanata možemo smatrati homogenom. Zrna koja rastu na ovaj način tipično imaju pravilne oblike kao npr. trokut u slučaju MoS<sub>2</sub> prikazan na slici (2.1(a)). Takav rast je u biti natjecanje dva ukupna procesa: vezanje reaktanata na aktivna mjesta rubova zrna, te odvajanja članova s ruba zrna. Ukupno ponašanje se može približno

zapisati kao [29]:

$$R_G = s_0 (c \nu e^{-E_{ba}/k_B T} - n_0 \nu e^{-E_{bd}/k_B T}) \quad (2.1)$$

Gdje je prvi član brzina vezanja, a drugi član predstavlja brzinu otpuštanja članova.  $c$  je koncentracija reaktivnih članova,  $\nu = \frac{k_B T}{h}$  je srednja frekvencija vezanja i otpuštanja reaktanata, a  $E_{ba}$  i  $E_{bd}$  su energije potrebne reaktantu da se veže za rub b, odnosno odvoji od ruba b.  $n_0$  je linijska gustoća atoma na rubu b, a  $s_0$  je površina jedinične ćelije kristala.

Makroskopski, namještanjem vanjskih uvjeta možemo mijenjati koncentraciju reaktanata  $c$ , te odnos energija  $E_{ba}$  i  $E_{bd}$ . Ako brzina vezanja članova nadvlada brzinu otpuštanja, tada kristalno zrno raste. U obrnutom slučaju, kada brzina otpuštanja članova s ruba nadvlada brzinu vezanja, javlja se jetkanje, odnosno kristalno zrno se smanjuje.

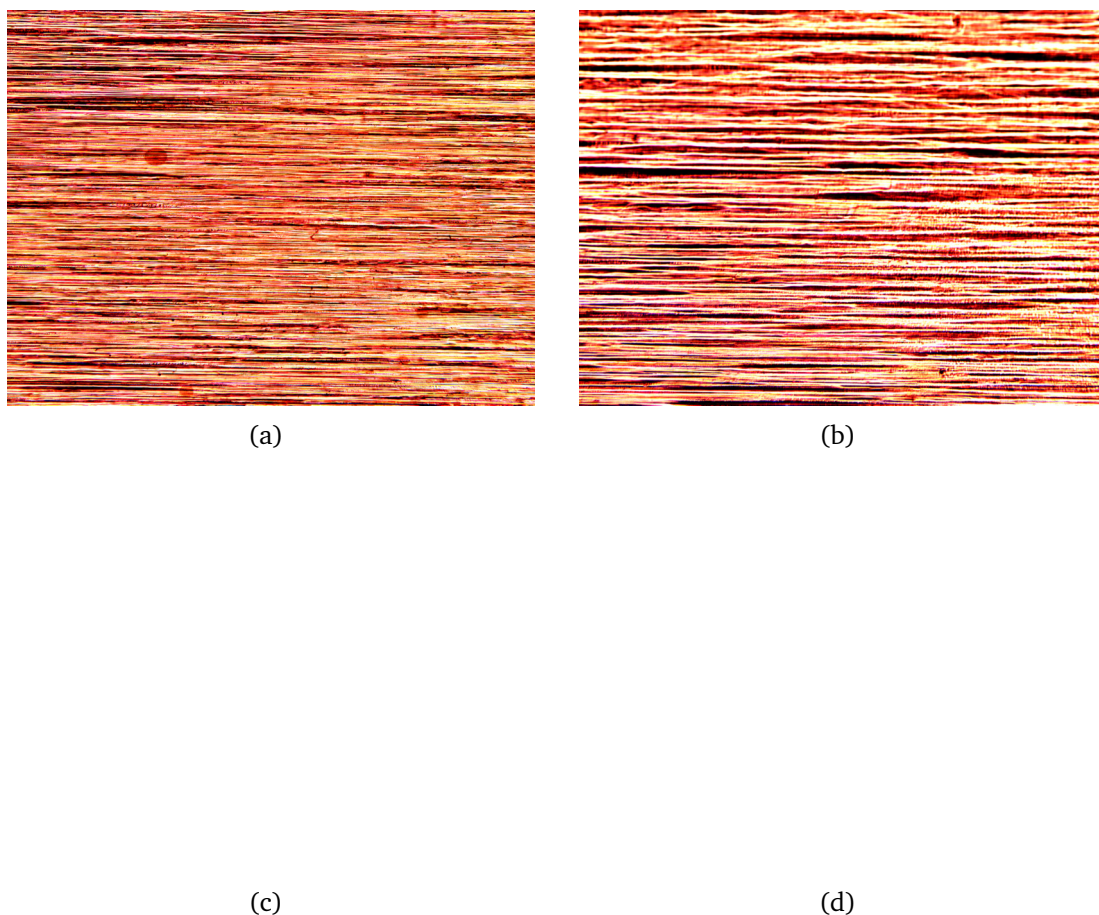
U nastavku opisujemo specifičnosti CVD sinteza grafena i MoS<sub>2</sub> korištene za potrebe diplomskog rada.

### 2.1.1 CVD sinteza grafena

Uzorci grafena su sintetizirani CVD sintezom na bakrenim folijama u atmosferskom tlaku. Bakar ima FCC kristalnu strukturu (eng. *Face centered cubic*). Kao supstrat su korištene bakrene folije odrezane tako da je aktivna površina za rast [111] ravnina.

Prije same sinteze, komadi bakrene folije su obrađeni elektropoliranjem. Na slici (2.2(a)) možemo vidjeti sliku folije prije elektropoliranja. Primjećujemo da je bakrena folija jako neravna u y smjeru, što je posljedica valjanja bakra prilikom proizvodnje trake. Elektropoliranjem možemo smanjiti frekvenciju i gustoću jama. Kao elektrolit koristimo 85% masenu otopinu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a našu ciljanu trakicu koristimo kao anodu. Elektropoliramo naponom od 1.4V oko 120s.

Nakon elektropoliranja dobivamo sliku folije dobivenu optičkim mikroskopom kao na slici (2.2(b)). Uspoređujući Fourierove transformate za slike prije i poslije elektropoliranja (2.2(c) i (d)), vidimo smanjeni intenzitet visokih frekvencija u y smjeru nakon elektropoliranja. Ako bolje pogledamo i usporedimo normalne slike, možemo vidjeti da neravnine još uvijek postoje, ali su prorijeđene. Nakon elektropoliranja i ispiranja folije, na njoj površini nastaje neravnomjerna korozija, koju

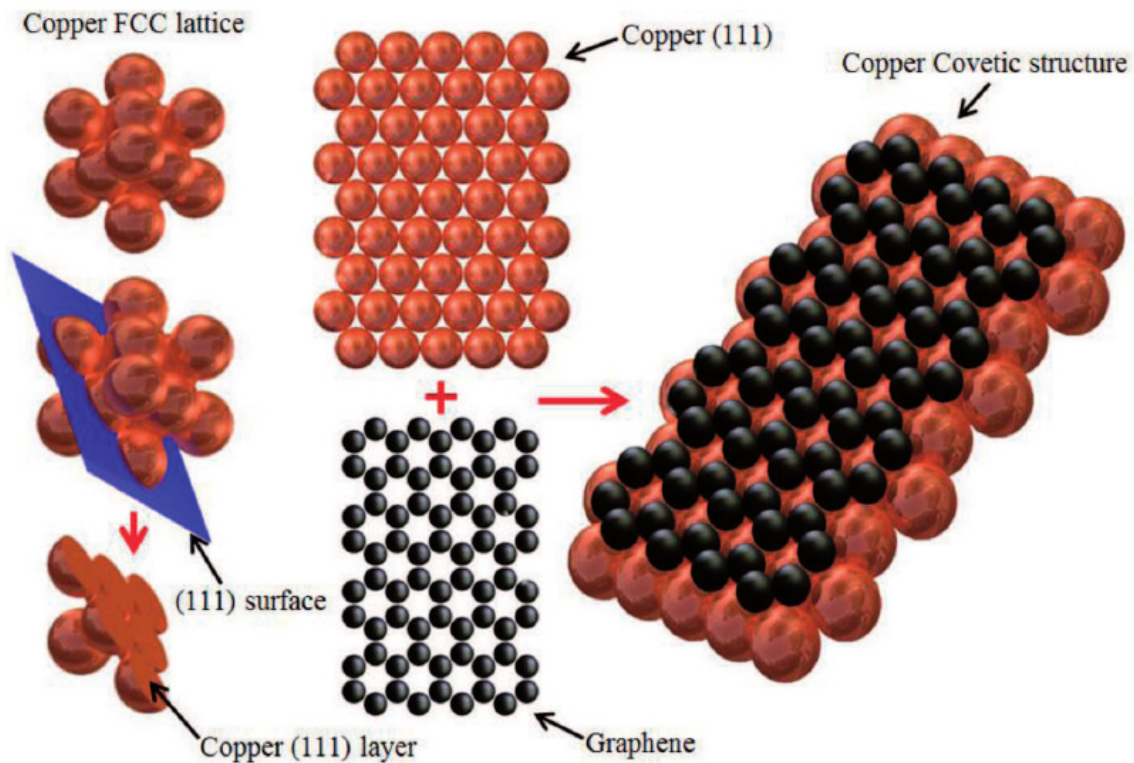


Slika 2.2: Slike dobivene optičkim mikroskopom golih površina bakrenih folija **(a)** prije elektropoliranja i **(b)** nakon elektropoliranja folije. **(c)** je 2D Fourierov transformat slike pod **(a)**, **(d)** je 2D Fourierov transformat slike pod **(b)**

lagano očistimo s razrijeđenom solnom kiselinom.

Bakrena folija se stavi u peć za sintezu koju zagrijavamo na  $1080^{\circ}\text{C}$ , što je samo nekoliko stupnjeva ispod tališta bakra. Aniliranje se vrši sa smjesom plinova: 20%  $\text{H}_2$ , 80% Ar, protokom od 200 sccm, te proces traje oko 20 min. Molekule vodika se u peći disociraju na visoko reaktivne atome koji reagiraju s nečistoćama na površini folije. Nakon aniliranja i pročišćavanja peći od vodika, započinje sinteza. Kao prekursorski plin koristi se metan ( $\text{CH}_4$  u smjesi s argonom i vodikom. Udio članova u smjesi iznosi 97.5% Ar, 2.5%  $\text{H}_2$  te 50ppm  $\text{CH}_4$ . Na prvi pogled se čini da se u smjesi prekursor nalazi samo u tragovima, ali ta količina je dovoljna za sintezu kvalitetnih jednoslojeva grafena. Ako se stavi prevelika koncentracija prekursora, može se dogoditi da se značajno promijeni kemijski potencijal okoline te se pospješi stvaranje viših slojeva.

S obzirom na to da smo za potrebe ovog diplomskog rada željeli dobiti što veća zrna, sinteza se odvijala samo 15 min na protoku od 140 sccm-a. Željeli smo relativno



Slika 2.3: .Prikaz FCC kristalne rešetke bakra, [111] na kojoj sintetiziramo grafen, te kako bi grafen mogao sjesti na tu površinu prilikom rasta. Slika preuzeta iz [31]

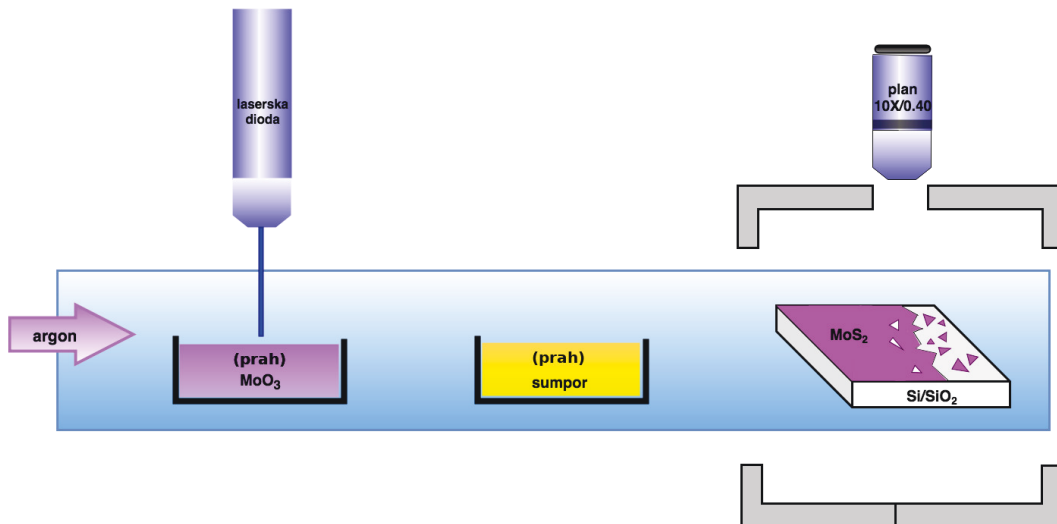
nisku nukleaciju da grafenska zrna mogu narasti, ali ne i međusobno se spojiti.

Nakon sinteze, folija s uzorkom se hladi prije nego je izložena zraku. Grafen je na bakrenoj foliji generalno nevidljiv, pa se folija ponovno zagrijava na 100-200°C, ali ovaj put na zraku. Grafen ne oksidira u tim uvjetima, ali bakar da. Zato nakon ovog procesa možemo vidjeti kontrast između svjetlijih područja na kojima se nalazi grafen, te narančasto-crvenih područja gdje je područje oksidiranog bakra.

Rast grafenskih zrna na [111] ravnini bakra bi trebao pospješiti rast sa samo nekim orijentacijama. U proučenoj literaturi ima više tvrdnji. U nekim radovima se tvrdi da je moguća samo jedna orijentacija grafena na [111] bakru [31], kao što je prikazano na slici (2.3). S druge strane, neki drugi proračuni pokazuju da su najvjerojatnije dvije orijentacije međusobno odvojene za oko 20° ([32]).

### 2.1.2 CVD sinteza MoS<sub>2</sub>

Uzorci MoS<sub>2</sub> su sintetizirani CVD sintezom na Si/SiO<sub>2</sub> u atmosferskom tlaku. Shemu sinteze možemo vidjeti na slici (2.4). Kao prekursori su korišteni sumpor i MoO<sub>3</sub>. Sumpor je se zagrije na temperaturu od oko 130°C pri čemu sublimira. Uzorak MoO<sub>3</sub>



Slika 2.4: Shematski prikaz postava za sintezu  $\text{MoS}_2$ . Temperatura na koju se dovede postolje za sumpor je  $130^\circ\text{C}$ , a sinteza se odvija na  $700\text{-}800^\circ\text{C}$  s protokom od 100 sccm. Valna duljina lasera je 450 nm.

gađamo laserom valne duljine 450 nm, pri čemu čestice nošene argonom odlaze zajedno sa sumporom u reakcijski dio peći. S obzirom na to da je sloj  $\text{SiO}_2$  na Si amorfan, ne očekujemo da kristali  $\text{MoS}_2$  imaju preferencijalnu orijentaciju.

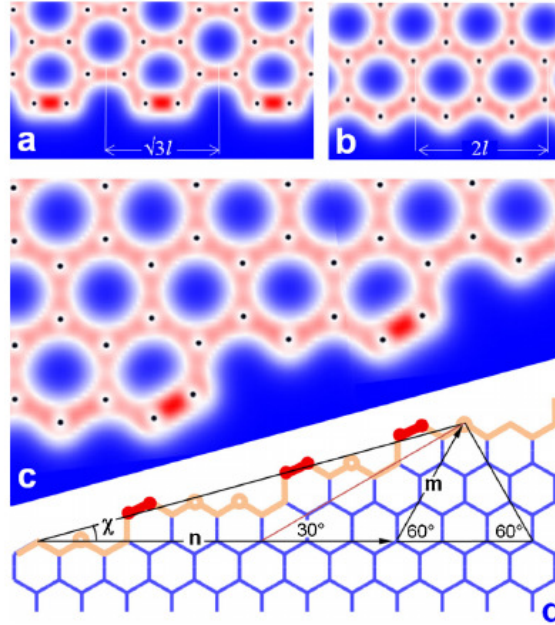
CVD rast  $\text{MoS}_2$  možemo pratiti optički mikroskopom s povećanjem 10x ( $NA=0.4$ ). Videi rasta su snimani po nekoliko minuta do nekoliko desetaka minuta, te obično prikazuju cijeli proces rasta.

### 2.1.3 Predviđanje oblika zrna

Ravnotežni kristalni oblik u uvjetima konstantnog tlaka i temperature dobivamo minimiziranjem Gibsove energije. U idealnom slučaju, sav višak energije se nalazi na rubovima. Prema tome, oblik kristalnog zrna možemo dobiti minimizirajući površinsku energiju, odnosno energiju na rubu zrna u slučaju 2D kristala. Ako imamo izraz za rubnu energiju kristala, model oblika kristalnog zrna možemo dobiti koristeći Wulffovu konstrukciju [10].

Da bismo opisali površinsku, odnosno rubnu energiju, zamišljamo da beskonačni kristal odrežemo pod nekim kutom. Energija nastalih izloženih veza po jedinici duljine je u tom slučaju naša tražena površinska energija. Ako pogledamo sliku (2.5 (c)), vidimo da se u rešetki pravilnih šesterokuta, slobodna veza na rubu može naći u dva položaja. Prvi položaj, kojeg nazivamo AC (prema eng. *armchair*) prikazan je na (2.5 (a)), gdje vidimo da dva susjedna atoma imaju po jednu slobodnu vezu. Drugi





Slika 2.5: Model odrezanog ruba grafenskog zrna. **(a)** pokazuje rub koji završava samo s AC tipom završetka. **(b)** prikazuje čisti ZZ tip ruba. Na **(c)** možemo vidjeti da rub, odrezan pod proizvoljnim kutom, sadrži samo različit broj i kombinacije ZZ i AC tipova završetaka. **(d)** pokazuje geometrijski rastav proizvoljnog ruba na AC i ZZ komponente. Slika preuzeta iz [33]

položaj, kojeg nazivamo ZZ (prema eng. *zig-zag*) je prikazan na slici (2.5 (b)). u kojem atomima na rubovima nedostaje veza, ali su povezani sa susjedima koji imaju sve veze.

Usporedbom, možemo vidjeti da bi AC konfiguracija trebala imati veću površinsku energiju od ZZ konfiguracije. Boje na (2.5 (a), (b) i (c)) prikazuju izračunatu gustoću elektrona, tako da crvena boja označava najveću vrijednost, a plava najmanju. Možemo vidjeti da je gustoća elektrona veća na AC rubovima, što nam pokazuje da susjedi na AC rubu stvaraju djelomično višestruke veze. Taj efekt smanjuje njihov doprinos rubnoj energiji, pa tipično AC konfiguracija ima nižu rubnu energiju od ZZ konfiguracije [34].

U svakom slučaju, možemo pretpostaviti da svaki ZZ i AC završetak doprinosi rubnoj energiji s konstantnim energijama  $\epsilon_{ZZ}$  i  $\epsilon_{AC}$ . Prema tome, ako kristal odrežemo pod proizvoljnim kutom, kao na slici (2.5 (d)), ukupnu rubnu energiju možemo opisati kao zbroj energija ZZ i AC završetaka [33]):

$$\gamma = c_{ZZ}\epsilon_{ZZ} + c_{AC}\epsilon_{AC} \quad (2.2)$$

gdje su  $c_{ZZ}$  i  $c_{AC}$  brojevi ZZ i AC rubova po jedinici duljine. Na slici (2.5 (d)) je označen proizvoljan pravac pod kutem  $\chi$  s obzirom na ZZ rub. Taj pravac možemo rastaviti na dvije komponente: ZZ smjer i AC smjer koji je zarotiran za  $30^\circ$ . Duž tih komponenti pobrojimo ZZ, odnosno AC rubne atome, te ih podijelimo s duljinom dijela pravca na kojem pratimo rubove. Izraz za rubnu energiju u ovisnosti o kutu  $\chi$  je:

$$\gamma(0^\circ \leq \chi < 30^\circ) = \gamma_{AC} \sin(\chi) + \gamma_{ZZ} \sin(30^\circ - \chi) \quad (2.3)$$

Ovaj izraz možemo dodatno pojednostaviti koristeći elementarne izraze za rastav trigonometrijskih funkcija:

$$\begin{aligned} \gamma(0^\circ \leq \chi < 30^\circ) &= |\gamma_0| \cos(\chi + C), \\ C &= \arctg\left(\sqrt{3} - \frac{2\gamma_{AC}}{\gamma_{ZZ}}\right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

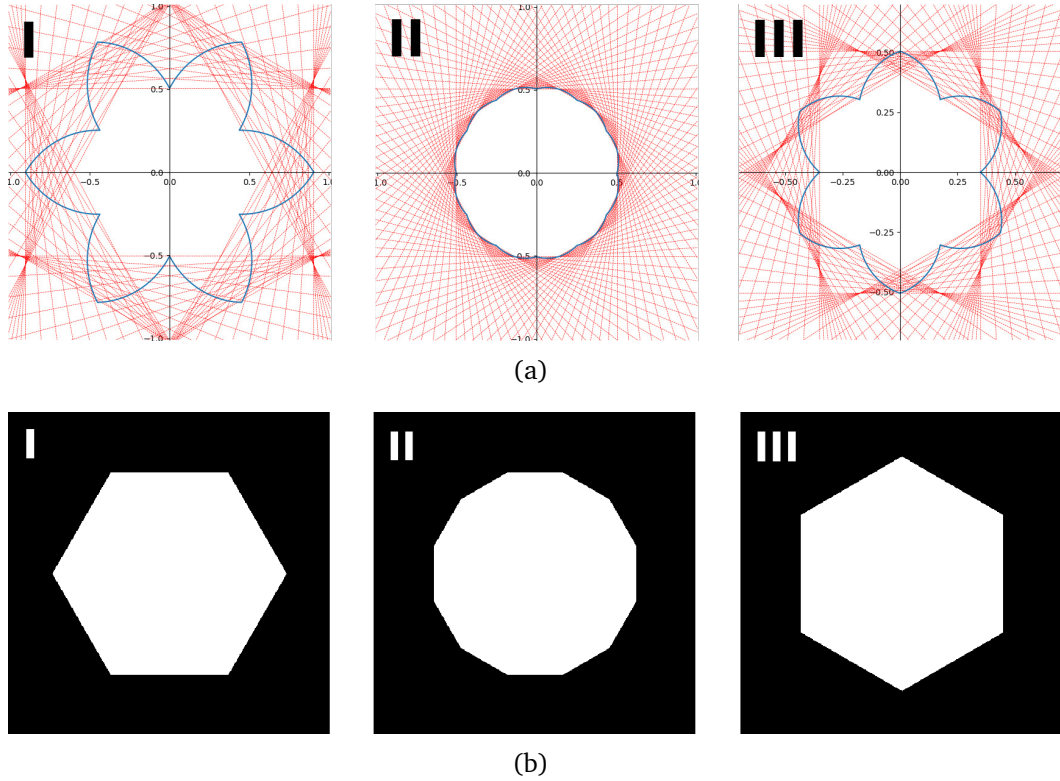
U ovoj formulaciji, koeficijent  $\gamma_0$  samo mijenja amplitudu izraza rubne energije, ali ne mijenja međusobni odnos energija za različite kutove, te nam zbog toga nije bitan. Vidimo da koeficijent početne faze,  $C$ , ovisi o omjeru  $\gamma_{AC}$  i  $\gamma_{ZZ}$ , pa će zbog toga i konačni oblik ovisiti samo o njihovom omjeru.

Izraz (2.4) vrijedi za rubove pod kutom od  $0^\circ$  do  $30^\circ$  s obzirom na ZZ orijentaciju. Za kutove od  $30^\circ$  do  $60^\circ$ , sustav je u anti-simetričnoj poziciji s obzirom na prethodni slučaj, pa je izraz za rubnu energiju u tom slučaju:

$$\gamma(30^\circ \leq \chi < 60^\circ) = |\gamma_0| \cos[(60^\circ - \chi) + C] \quad (2.5)$$

Grafenska heksagonalna rešetka ima rotacijsku simetriju šestog reda. Zbog toga, vrijednosti rubne energije se periodički ponavljaju svakih  $60^\circ$ . Parametar  $C$ , odnosno parametri  $\gamma_{AC}$  i  $\gamma_{ZZ}$  su povezani s doprinosom AC i ZZ završetaka ukupnoj rubnoj energiji, te ovise o supstratu na kojem raste kristal i okolišu u kojem se nalazi prilikom rasta. Dobrom kontrolom uvjeta sinteze, možemo mijenjati odnose između tih dvaju parametara, te tako mijenjati i oblik grafenskog zrna.

Za Wulffovu konstrukciju prvo moramo nacrtati polarni graf ovisnosti rubne energije o kutu. Tada za svaku točku na grafu nacrtamo pravac okomit na spojnicu iz ishodišta do te točke. Predviđeni oblik nam je tada presjek svih područja ispod tih pravaca [35].



Slika 2.6: (a) radijalni graf rubne energije i Wulffove konstrukcije. Osi su označene s proizvoljnom mjernom jedinicom. (b) generirani oblici dobiveni za svaku od tri kombinacije parametara.

	$\gamma_{AC}$ / [eV]	$\gamma_{ZZ}$ / [eV]
I	2.02	2.36
II	2.02	2.02
III	2.02	1.70

Tablica 2.1: Parametri rubne energije korišteni za Wulffove konstrukcije

Na slici (2.6), možemo vidjeti Wulffovu konstrukciju i dobivene oblike za tri različite kombinacije parametara koji su dani u tablici (2.1). Možemo primijetiti da za slučaj kada imamo  $\gamma_{AC} < \gamma_{ZZ}$ , energija je minimalna za  $30^\circ$  i svakih  $60^\circ$  nakon toga. Za predviđeni oblik onda dobivamo šesterokut čiji su rubovi završeni AC tipom završetka, jer takva konfiguracija minimizira rubnu energiju.

Slično tome, za slučaj kada je  $\gamma_{AC} > \gamma_{ZZ}$  veći, dobivamo šesterokut čiji su rubovi završeni sa ZZ tipom završetka.

Kada su  $\gamma_{AC}$  i  $\gamma_{ZZ}$  gotovo isti, kao predviđeni oblik dobivamo pravilni dvanaesterokut. AC i ZZ tipovi ruba s jednakim doprinosom minimiziraju rubnu energiju, pa dobiveni oblik ima oba tipa završetaka na svojim rubovima.

U slučaju 2H politipa  $\text{MoS}_2$  (1.4 (b)), čvorovi kristalne rešetke pravilnog šesterokuta

više nisu jednovrsni. U čvorovima pravilnih šesterokuta se naizmjenično nalaze atomi sumpora i molibdena. Zbog toga, sustav više nema rotacijsku simetriju 6., nego 3. reda; odnosno rotacijski je invarijantan za rotacije od  $120^\circ$ .

AC tip završetka imamo kada su na rubu izloženi susjedni S i Mo. Ako sustav zarotiramo za  $60^\circ$ , AC tip završetka samo zamijeni pozicije S i Mo atoma. Ta promjena mjesta ne mijenja ništa u rubnoj energiji, tako da ta dva tipa AC ruba možemo smatrati istima. Slično tome, imamo i dva različita ZZ tipa ruba koji su međusobno rotirani za  $60^\circ$ . Jedan ZZ tip ruba završava s Mo atomom, a drugi tip završava s dva S atoma. Prema tome, možemo očekivati da Mo-ZZ i S-ZZ tipovi završetka nemaju nužno jednak doprinos rubnoj energiji, odnosno imamo dva različita ZZ tipa ruba [36].

Ako definiramo sustav tako da nam je na kutu od  $0^\circ$  Mo-ZZ tip ruba, možemo zapisati površinsku energiju slično kao u jednadžbi (2.3):

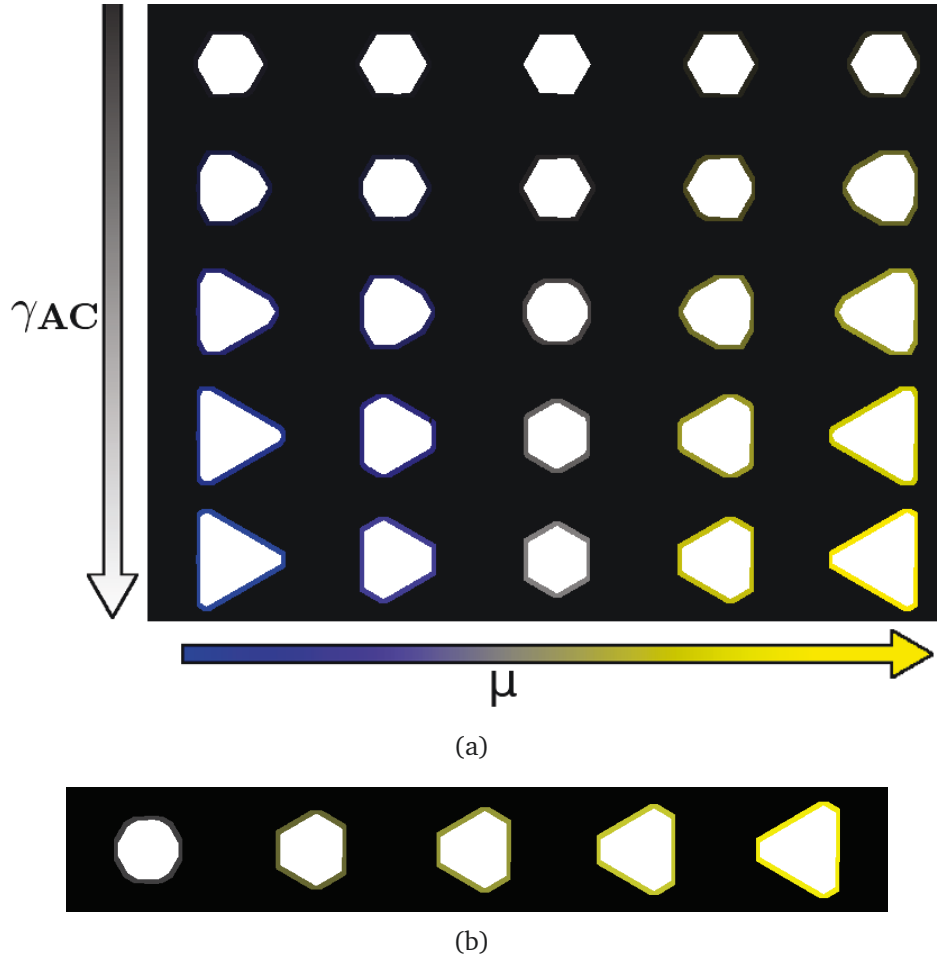
$$\begin{aligned}\gamma(0^\circ \leq \chi < 30^\circ) &= \gamma_{AC} \sin(\chi) + \gamma_{ZZ}^{Mo} \sin(30^\circ - \chi) \\ \gamma(30^\circ \leq \chi < 60^\circ) &= \gamma_{ZZ}^S \sin(\chi - 30^\circ) + \gamma_{AC} \sin(30^\circ - (\chi - 30^\circ))\end{aligned}\tag{2.6}$$

Slično kao i kod grafena, od  $30^\circ$  do  $60^\circ$ , izraz je anti-simetričan onome za kutove od  $0^\circ$  do  $30^\circ$ , uz dodatnu promjenu da ZZ tipovi završetaka prelaze iz Mo-ZZ tipa u S-ZZ tip. Za kutove od  $60^\circ$  do  $120^\circ$  izraz je sličan, samo u prvom području su S-ZZ tipovi završetaka, a u drugom Mo-ZZ:

$$\begin{aligned}\gamma(60^\circ \leq \chi < 90^\circ) &= \gamma_{AC} \sin(\chi - 60^\circ) + \gamma_{ZZ}^S \sin(30^\circ - (\chi - 60^\circ)) \\ \gamma(90^\circ \leq \chi < 120^\circ) &= \gamma_{ZZ}^{Mo} \sin(\chi - 90^\circ) + \gamma_{AC} \sin(30^\circ - (\chi - 90^\circ))\end{aligned}\tag{2.7}$$

Možemo primijetiti da ako su  $\gamma_{ZZ}^{Mo}$  i  $\gamma_{ZZ}^S$  jednaki, problem postaje jednak onome kao kod grafena, pa je i očekivani oblik rasta zrna jednak. Osim toga, postoje tri ekstremna režima rasta, kada postavimo neki od triju koeficijenata  $\gamma_{AC}$ ,  $\gamma_{ZZ}^{Mo}$ ,  $\gamma_{ZZ}^S$  puno manji od ostalih. U slučaju kada je  $\gamma_{AC}$  puno manji od ostalih koeficijenata, rubna energija je minimizirana postavljanjem AC tipova rubova. Takav slučaj je opet identičan istom režimu kao i kod grafena, pa je i očekivani oblik šesterokut.

Zanimljivije efekte vidimo kada su  $\gamma_{ZZ}^{Mo}$  ili  $\gamma_{ZZ}^S$  manji od ostalih koeficijenata. Tada u obliku dominiraju Mo-ZZ ili S-ZZ rubovi koji imaju rotacijsku simetriju za kutove od  $120^\circ$ . Zbog toga, u tim slučajevima očekujemo trokutaste oblike. Na slici (2.7(a))



Slika 2.7: Oblici  $\text{MoS}_2$  dobiveni Wulffovom konstrukcijom. (a) pokazuje raspon oblika koji se mogu konstruirati za različite kombinacije parametara. (b) Približan prikaz promjena oblika  $\text{MoS}_2$  mijenjanjem kemijskog potencijala u okolišu povećanjem udjela sumpora.

vidimo kako se mijenjaju predviđeni oblici za različite kombinacije parametara. Parametre koje mijenjamo su  $\gamma_{AC}$  te u isto vrijeme  $\gamma_{ZZ}^{Mo}$  i  $\gamma_{ZZ}^S$  preko parametra  $\mu$  po pravilu:

$$\begin{aligned}\gamma_{ZZ}^{Mo} &= \gamma_0 - \mu \\ \gamma_{ZZ}^S &= \gamma_0 + \mu\end{aligned}\tag{2.8}$$

Vidimo da povećanjem rubne energije za AC tip ruba, oblici prelaze iz šesterokuta s AC rubovima u oblike sa ZZ rubovima. Povećanjem  $\mu$ , trokuti s Mo-ZZ rubovima prelaze u trokute sa S-ZZ rubovima. Eksperiment i točnije modeliranje pojedinih faktora pokazuje da  $\text{MoS}_2$  raste kao dvanaesterokut ako je okolina bogata molibdenom [37]. Kako povećavamo udio sumpora u atmosferi u kojoj raste  $\text{MoS}_2$ , oblik prelazi u šesterokut te konačno u pravilni trokut sa S-ZZ rubovima, kao što je prika-

zано na slici (2.7(b)). U tipičnim uvjetima CVD rasta, možemo očekivati da MoS<sub>2</sub> raste u obliku trokuta [10].

## 2.2 Optička mikroskopija

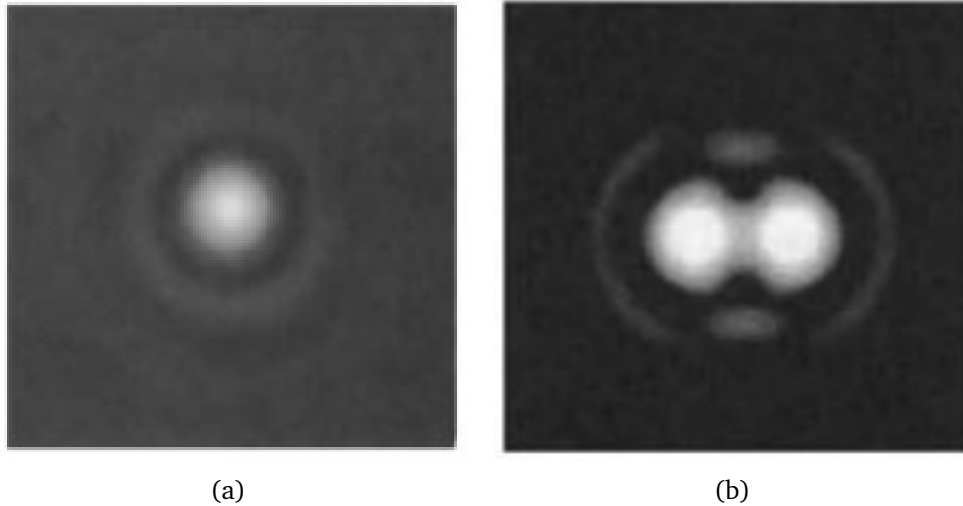
Optički mikroskop je jedan od prvih uređaja koji je služio kao uvid u mikro-svijet. Gotovo sva područja prirodoslovnih znanosti imaju potrebu za optičkom mikroskopijom pri nekim eksperimentima. Glavni dijelovi optičkog mikroskopa su objektiv i okular. Objektiv se sastoji od dvije ili više leća koje služe za uvećavanje promatranog predmeta [38]. Prilikom njegove upotrebe najbitnija nam je informacija o njegovom uvećanju. Okular se obično sastoji od još jedne leće i konkavnog zrcala čija je zadaća da realnu sliku stvorenu objektivom pretvori u virtualnu kako bismo predmet mogli vidjeti očima.

Da bismo mogli vidjeti ciljani predmet, treba nam izvor svjetlosti. Jedan od načina osvjetljavanja je stavljanje izvora ispod uzorka, tako da svjetlost prolazi kroz uzorak koji apsorbira dio izvorne svjetlosti. Uzorci promatrani u ovom radu nisu bili prozirni, pa se izvor svjetla treba nalaziti iznad uzorka, te refleksijom na uzorku doći do objektiva. Mjerenja smo vršili u *bright-field* načinu osvjetljenja, odnosno cijeli promatrani dio uzorka je bio u potpunosti obasjan bijelom svjetlošću.

Za potrebe ovog rada trebam reći nešto o još jednoj bitnoj komponenti optičkog mikroskopa: kameri. Najčešće korištene vrste kamera za dobivanje slike iz optičkog mikroskopa su CMOS i CCD kamere. Prilikom korištenja kamere, izlazno svjetlo iz objektiva pada na djelitelj zrake (eng. *beam splitter*) koji svjetlost djelomično reflektira u objektiv, a djelomično u kameru. Time nam je omogućeno snimanje i pohranjivanje slika i videa uzoraka na računalo, koje koristimo za kasniju obradu.

U znanosti o materijalima u zadnje se vrijeme više koriste i druge metode, poput elektronske mikroskopije, AFM, STM i sl. No, kod većine tih mikroskopa, stvaranje samo jedne slike može trajati dosta dugo (kao npr. kod AFM), ili interakcije uzoraka s elektronima može oštetiti promatrane materijale (kao npr. kod STM). Zbog toga je optička mikroskopija još uvijek moćna metoda, pogotovo za inicijalno identificiranje jednoslojnih područja [39].

Ako neki osvijetljeni objekt dovoljno uvećamo, primijetit ćemo difrakciju tog objekta zbog prolaska svjetlosti kroz otvor za leću objektiva (slika 2.8(a)). Zbog pojave



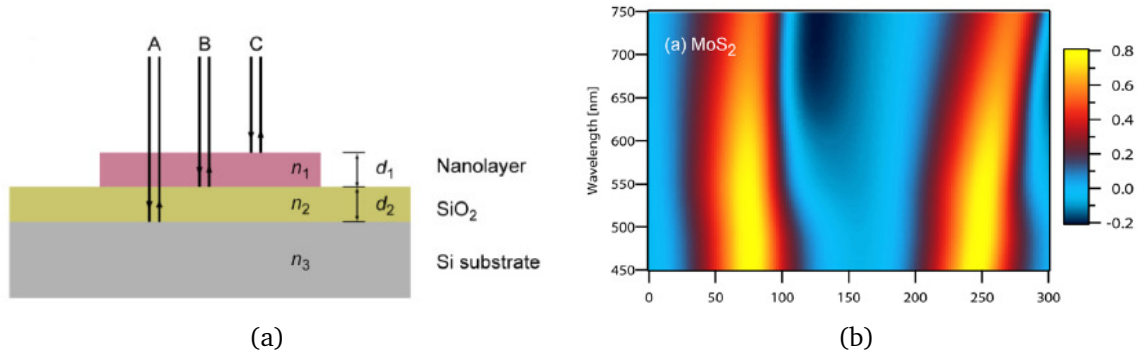
Slika 2.8: **(a)** prikazuje ogibne slike centralnog objekta kojeg pokušavamo uvećati. **(b)** granični slučaj razlučivosti. Da su objekti malo bliže, više ih ne bi mogli smatrati razlučivima. Slike preuzete iz [38]

difrakcije, postoji ograničenje na minimalnu udaljenost između dva objekta koju možemo razlučiti. Granica razlučivosti je definirana kao trenutak kada se srednji ogibni maksimum prvog objekta nađe u prvom ogibnom minimumu drugog objekta (slika 2.8(b)). Prema tome, minimalna udaljenost koju možemo razlučiti je [38]:

$$d = \frac{\lambda}{2 NA} \quad (2.9)$$

Izraz (2.9) se zove difrakcijska granica i smatra se kao teoretska granica mogućnosti optičkog mikroskopa.  $NA$  je mjera kutnog prihvaćanja (eng. *numerical aperture*) koja ovisi o indeksu loma sredstva koje se nalazi između objekta i objektivne leće, te o maksimalnom kutu kojeg objekt zatvara s rubom objektivne leće.  $NA$  se tretira kao tehnički koeficijent, odnosno njegova vrijednost je dana kao specifikacija objektiva. U našim mjerenjima optičkim mikroskopom, korišteni koeficijent bio je  $NA = 0.9$ . Za zelenu svjetlost ( $\lambda \approx 500\text{nm}$ ), minimalna razlučiva udaljenost  $d \approx 0.28\mu\text{m}$ , što nam je onda i teoretska granica za veličinu zrna koju možemo primijetiti optičkom mikroskopijom.

Možemo primijetiti da difrakcijska granica ovisi proporcionalno o valnoj duljini svjetlosti. Jedan način povećavanja rezolucije je smanjivanje valne duljine ispod vidljive svjetlosti u UV područje, pa u područje x-zraka. Drugi, češći način je korištenje mikroskopija pretražnom probom (SPM prema eng. *scanning probe microscopy*). Pri-



Slika 2.9: **(a)** putevi svjetlosti. Upadna zraka se reflektira na površini: C - MoS<sub>2</sub>, B - SiO<sub>2</sub>, A - Si. **(b)** grafički prikaz kontrasta u ovisnosti o valnoj duljini svjetlosti i debljini sloja SiO<sub>2</sub>. Slike preuzete iz [40]

mjeri ovakvih mikroskopija su STM (eng. *scanning tunneling microscopy*) i AFM (eng. *atomic force microscopy*). Zbog difrakcijske granice, optički mikroskop je ograničen razlučivošću na strukture veličine veće od  $0.1\mu\text{m}$ . Za pretraživanje i uočavanje detalja topologije 2D materijala i defekata nastalih prilikom sinteze, često nije dovoljan optički mikroskop, pa u takvim slučajevima uzorke obično mjerimo AFM-om.

Da bismo objasnili optički kontrast između MoS<sub>2</sub> na supstratu SiO<sub>2</sub>/Si i područja golog SiO<sub>2</sub>/Si, promatramo interferenciju svjetlosti A, B i C prikazanih na slici (2.9(a)). Svjetlost (C) upada okomito iz zraka (indeks loma  $n_0 \approx 1$ ) na sloj MoS<sub>2</sub> debljine  $d_1$  s kompleksnim indeksom loma  $n_1$  za kojeg aproksimiramo da ne ovisi o valnoj duljini svjetlosti. Na dodirnoj površini MoS<sub>2</sub> i zraka, svjetlost se djelomično reflektira. Transmitirana svjetlost (B) dolazi do sloja SiO<sub>2</sub>, debljine  $d_2$ , te se djelomično reflektira, a djelomično transmitira kroz sloj. Indeks loma  $n_2$  je poznat i ovisi o valnoj duljini svjetlosti. Na mjestu dodira Si i SiO<sub>2</sub> sloja dolazi do refleksije (A). Uzimamo da je sloj silicija puno deblji od ostalih slojeva, pa ne trebamo razmatrati moguću transmisiju. Indeks loma za silicij je  $n_3$  je poznat i ovisi o valnoj duljini svjetlosti. Koeficijente refleksije tada možemo dobiti korištenjem Fresnelovog zakona za interferenciju A-B-C (na području MoS<sub>2</sub>), te interferenciju B-C (na području bez MoS<sub>2</sub>) [41]:

$$R = \left| \frac{r_1 e^{i(\phi_1 + \phi_2)} + r_2 e^{-i(\phi_1 - \phi_2)} + r_3 e^{-i(\phi_1 + \phi_2)} + r_1 r_2 r_3 e^{i(\phi_1 + \phi_2)}}{e^{i(\phi_1 + \phi_2)} + r_1 r_2 e^{-i(\phi_1 - \phi_2)} + r_1 r_3 e^{-i(\phi_1 + \phi_2)} + r_2 r_3 e^{i(\phi_1 + \phi_2)}} \right|^2 \quad (2.10)$$

$$R' = \left| \frac{r_2' e^{i\phi_2} + r_3 e^{-i\phi_2}}{e^{i\phi_2} + r_2' r_3 e^{-i\phi_2}} \right|^2$$

R je intenzitet reflektirane svjetlosti za slučaj kada svjetlost upada na MoS<sub>2</sub>, a R' je za



slučaj kada svjetlost upada na supstrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Koeficijenti  $r_1, r_2, r'_2, r_3$  su relativni indeksi loma:

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, \quad r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad r'_2 = \frac{n_0 - n_2}{n_0 + n_2}, \quad r_3 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (2.11)$$

$\phi_1$  i  $\phi_2$  su fazne razlike nastale zbog različitih optičkih puteva svjetlosti prilikom putovanja kroz sloj  $\text{MoS}_2$  i  $\text{SiO}_2$ :

$$\phi_1 = 2\pi \frac{d_1 n_1}{\lambda}, \quad \phi_2 = 2\pi \frac{d_2 n_2}{\lambda} \quad (2.12)$$

Kontrast između dva područja se definira kao relativna razlika u intenzitetu svjetlosti koja upada na mikroskop na ta dva područja. Uzimajući u obzir da u mikroskop upada reflektirana svjetlost, možemo računati kontrast:

$$C = \frac{R' - R}{R} \quad (2.13)$$

Na slici (2.9(b)) možemo vidjeti prikaz ovisnosti kontrasta o debljini sloja  $\text{SiO}_2$  i valnoj duljini upadne svjetlosti. Debljina sloja  $\text{MoS}_2$  je uzeta fiksno na 0.68 nm. Možemo primijetiti da postoje dvije glavne pruge, odnosno područja gdje je kontrast značajno veći od 0. U tim područjima je  $R' > R$ , odnosno intenzitet reflektirane svjetlosti s područja supstrata je veći. Možemo vidjeti da postoji područje s negativnim kontrastom ( $R' < R$ ), ali to područje je relativno malo i javlja se samo na velikim valnim duljinama. Prema tome, možemo pretpostaviti da će u području vidljivosti reflektirana zraka sa supstrata imati veći intenzitet, odnosno područje na slici na kojem se nalazi  $\text{MoS}_2$  bit će tamnije od područja na kojem se nalazi samo supstrat.

### 2.3 Metode analize

U ovom poglavlju opisujemo metode analize slika uzoraka dobivenih optičkom mikroskopijom. Cilj nam je razviti metodu za automatsko dobivanje statistički značajnih informacija iz slika sintetiziranog grafena. Konkretnije, iz sintetiziranih uzoraka želimo dobiti informacije o obliku grafenskih zrna te mogućim varijacijama. Dobivena distribucija se može uspoređivati s drugim eksperimentalnim podacima ili distribucijama dobivenih iz sinteze u drugačijim uvjetima. Ovakav princip bi mo-

gao voditi do automatske i konzistentnije provjere i kontrole kvalitete sintetiziranih uzoraka.

Osim toga, želimo dobiti informacije i prikaz dinamičkih promjena pri rastu pojedinih zrna  $\text{MoS}_2$  iz videa sinteze dobivenih optičkim mikroskopom. Da bismo to postigli, prvo moramo imati mogućnost odvajanja  $\text{MoS}_2$  od supstrata na svakoj slici. Nakon toga, trebamo moći odvojiti svako pojedino zrno te odrediti promjenu njegovih svojstava u vremenu. Bolji opis dinamike može nam pomoći pri razumijevanju procesa koji se odvijaju pri sintezi, te pri boljem modeliranju defekata i dinamičke kontrole rasta kristala.

Prema našim najboljim saznanjima, dosadašnja analiza slika uzoraka radi se ručnim označavanjem i mjerenjem; ili korištenjem programa baziranih na ručno-izgrađenim algoritmima [42]. Ovakav način analize je često spor za velike količine podataka te koristi značajnu količinu parametara koje trebamo namještati ovisno o postavkama mikroskopa i odnosu boja u slikama.

Kao zamjenu ručno-izgrađenim algoritmima koristimo algoritme koji uče i prilagođavaju se mjerenim podacima. Takvi algoritmi pripadaju području statistike koja se zove strojno učenje (eng. *machine learning*). Njihovim korištenjem možemo postići automatizaciju i ubrzanje jednostavnih, ali vremenski zahtjevnih dijelova analize.

Algoritme koje u ovom radu koristimo za analizu su dio dubinskog učenja (eng. *deep learning*) koje je grana strojnog učenja. Dubinsko učenje obuhvaća različite vrste neuralnih mreža (eng. *artificial neural networks*) s većim brojem slojeva. Problem s većinom drugih algoritama strojnog učenja je što često dolaze do područja rada kada korištenje dodatnih podataka ne poboljšava daljnje učenje [43]. Dobivanje slika optičkim mikroskopom je jednostavno i brzo, pa možemo jednostavno doći do količine podataka s kojom klasični algoritmi strojnog učenja više ne bi pokazivali napredak. Zbog toga koristimo dubinske neuralne mreže, koje možemo relativno lako mijenjati te ih namještati tako da njihove performanse nastave rasti sa sve većom količinom podataka [44].

Za segmentiranje  $\text{MoS}_2$  od pozadine koristimo konvolucijsku neuralnu mrežu s UNet arhitekturom. S obzirom da korišteni videi imaju pet slika u sekundi, ručna analiza bi ili trajala dugo ili bismo morali preskakati slike čime bismo izgubili na vremenskoj preciznosti. Zahvaljujući strojnom učenju možemo u kratko vrijeme segmentirati video od cca. tisuću slika sa jednakom točnošću kao i ručno označavanje.

Oblici grafenskog zrna mogu imati razne varijacije od uzorka do uzorka. Najčešća metoda inicijalne analize kvalitete sinteze je ručnom inspekcijom uzorka na optičkom mikroskopu. Ovakav pristup može biti spor i sklon ljudskim greškama. Da bismo automatski i konzistentnije analizirali oblik grafena koristimo konvolucijski autoenkoder (eng. *autoencoder*). Ovaj algoritam se pokazuje kao moćan alat za prepoznavanje apstraktnih značajka iz skupina slika [45]. Za naše potrebe, iz slika grafenskog zrna možemo dobiti podatke o značajkama kao što su prosječna boja, veličina, rotacija i sl. te njihovu raspodjelu. Dobivene raspodjele možemo međusobno usporediti za različite makroskopske parametre sinteze, te tako ocijeniti kvalitetu.

U nastavku prikazujemo osnove područja strojnog i dubinskog učenja, te ideju i opis konkretnih algoritama i specifičnosti oko arhitekture i korištenja podataka.

### 2.3.1 Strojno i dubinsko učenje

Strojno učenje u širem smislu je zajednički naziv za skup statističkih modela i računalnih algoritama koji služe da se računalu omogući samostalno rješavanje određenih zadataka. U zadnje vrijeme se podrazumijeva da algoritmi strojnog učenja uče kako riješiti zadane probleme i zadatke koristeći veće količine skupljenih podataka. Pojam učenja u smislu strojnog učenja se odnosi na postupno poboljšanje rješavanja zadataka korištenjem tih podataka. Najčešće je cilj postići da se sposobnost i performanse rješavanja zadatka generalizira i na podatke koji nisu korišteni za učenje.

Začetci strojnog učenja nastali su sredinom prošlog stoljeća u pokušaju da se riješi problem umjetne inteligencije. No, zbog nedostatka dobrih metoda učenja te zbog velike tehničke zahtjevnosti algoritama, područje se prestaje koristiti za umjetnu inteligenciju, ali ostaje u upotrebi za statističku analizu. U zadnjih 30 godina naglo se dostiže tehnološka mogućnost za izvršavanje kompleksnih numeričkih problema. Konkretno, strojnom učenju najviše pomaže razvoj grafičkih kartica (u nastavku GPU) te razvoj specijaliziranih procesorskih jedinica, kao što su npr. TPU [46]. Algoritmi strojnog učenja i optimizacijski algoritmi za učenje u svojoj realizaciji često koriste tenzore i tenzorske operacije koje je obično moguće izvršavati paralelno. Jedinice kao što su GPU-ovi, koji imaju puno procesorskih jezgri mogu lagano paralelno izvršavati vektorske operacije u visokim dimenzijama. Osim toga javlja se razvoj procesora i elektroničkih komponenti koje direktno vrše operacije iz linearne algebre, poput matričnog množenja, te operacije specifične za pojedine algoritme strojnog

učenja [47, 48].

Algoritmi u strojnom učenju najčešće se dijele na nadzirano učenje (eng. *supervised learning*), nenadzirano učenje (eng. *unsupervised learning*) te učenje pojačavanjem (eng. *reinforcement learning*).

Nadzirano učenje je trenutno najuspješnije područje strojnog učenja. U ovako formuliranim problemima pokušavamo naučiti preslikavanje  $f : x \rightarrow y$ , gdje je preslikavanje  $f$  gotovo uvijek funkcija takva da:  $y \approx f(x)$ , gdje želimo da  $f(x)$  što bolje opisuje podatke  $y$ . Ako je  $y$  kontinuirana varijabla, tada problem nalaženja odgovarajuće funkcije  $f$  nazivamo regresijom, a ako je  $y$  varijabla s diskretnim vrijednostima, tada obično pričamo o klasifikaciji.

Najjednostavniji primjer problema regresije je linearna regresija pomoću metode najmanjih kvadrata. Ovu metodu koristimo u eksperimentu u kojem mjerimo neku veličinu  $x$  i odgovarajuću zavisnu veličinu  $y$ , a pritom očekujemo da je njihova međusobna ovisnost linearna. Jednostavan primjer ovakvog eksperimenta je mjerenje sile i odmaka od ravnoteže za tijelo spojeno na oprugu na zidu. U tom slučaju nam je sila  $y$ , a odmak od ravnoteže  $x$ . Tijelo odmaknemo od ravnotežnog položaja i mjerimo silu, te tako skupljamo parove podataka  $x$  i  $y$  za učenje. Kao pretpostavljeni oblik funkcije  $f$  uzimamo :  $f(x) = w \cdot x + c$ . Učenje je u ovom slučaju metoda najmanjih kvadrata, odnosno pronalaženje optimalnih parametara  $w$  i  $c$ , takvih da je vrijednost  $\sum_i (y_i - f(x_i))^2$  minimalna za skup mjerenih podataka  $\{x_i, y_i\}$ . Nakon toga, funkciju  $f$  možemo koristiti za računanje vrijednosti sile  $f(x)$  i za vrijednosti  $x$  koje nisu prethodno bile mjerene. Primjer rezultata jedne linearne regresije možemo vidjeti na slici (2.10(a)).

Među najpoznatijim primjerima klasifikacije je problem prepoznavanja ručno pisanih znamenki u kojem su  $X$  slike znamenki, a  $y$  bi trebala biti oznaka znamenke. Npr. ako je  $X$  slika znamenke 4, tada je  $y=4$ . Poseban slučaj klasifikacije je binarna klasifikacija u kojoj  $y$  može poprimiti samo dvije vrijednosti (najčešće 0 i 1). Primjer binarne klasifikacije je klasificiranje tumora na dobroćudne i zloćudne. Podaci  $X$  mogu biti ili slike dobivene npr. MRI-em, ručno izmjerena veličina širina i ostala svojstva, ili neke druge značajke. S  $y=1$  bi bili označeni dobroćudni tumori, a s  $y=0$  zloćudni. Za rješavanje ovakvih problema i dobivanje funkcije  $f(X)$  postoje razni algoritmi i metode optimizacije s različitim uspjehom. Na slici (2.10(b)) možemo vidjeti primjer problema klasifikacije koji je riješen metodom logističke regresije. Lo-

(a)

(b)

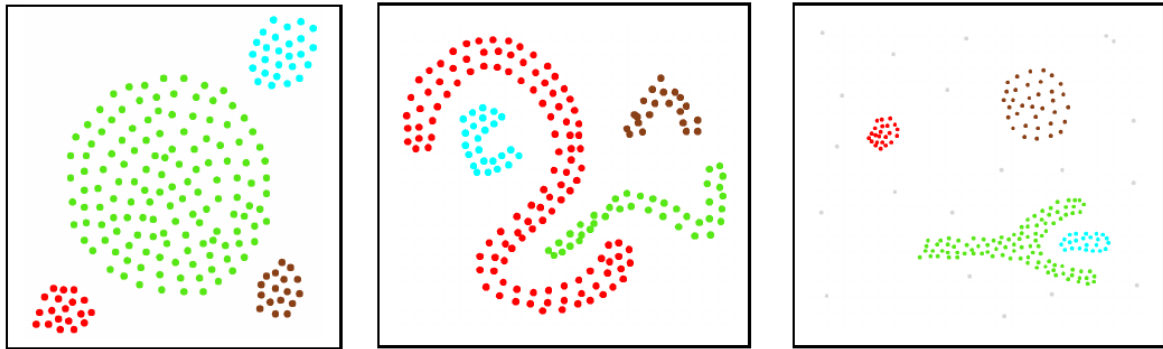
Slika 2.10: **(a)** Primjer linearne regresije, odnosno nalaženja pravca koji najbolje opisuje podatke. **(b)** Primjer logističke regresije, odnosno nalaženja sigmoide koja najbolje opisuje klase mjerenih podataka

gističkom regresijom je cilj prilagoditi funkciju sigmoide na mjerne podatke, kao što je prikazano na slici (2.10(b)).

U znanosti o materijalima postoji puno primjena strojnog učenja. Primjeri uključuju predviđanje više-čestičnih hamiltonijana iz novih modela, predviđanje svojstava novih materijala iz njihove kemijske strukture [49], klasifikacija kristalne strukture iz difrakcijske slike [50], i sl. Većina primjena se odnosi na numeričke proračune iz teoretskih modela, te obrada već prethodno prerađenih eksperimentalnih podataka. U ovom radu primjenjujemo metode iz strojnog učenja direktno na obradu slika iz optičkog mikroskopa za dobivanje fizikalno relevantnih informacija.

Kod nenadziranog učenja nemamo jasno odvojene zavisne i nezavisne varijable  $X$  i  $Y$ . U ovakvoj formulaciji obično imamo niz mjerenih podataka  $X_i$ , te pokušavamo naći strukturu, korelacije ili ikakvu međusobnu povezanost tih podataka. Glavno područje primjene nenadziranog učenja je u problemima izvlačenja znanja (eng. *knowledge extraction/knowledge discovery*) te u problemima analize principijalnih komponenti (PCA). Nenadzirano učenje se često poistovjećuje s rudarenjem podatka (eng. *data mining*). Iako imaju mnogih dodirnih točaka te je danas nenadzirano učenje u principu glavni alat, postoji puno drugih algoritama za rudarenje podataka koji nisu nužno svrstani u klasu algoritama strojnog učenja.

Tipični primjer nenadziranog učenja je grupiranje podataka (eng. *clustering*). U ovakvom problemu pokušavamo otkriti na koje klase možemo podijeliti dani skup podataka po nekakvom kriteriju sličnosti. Jedan od najkorištenijih algoritama za



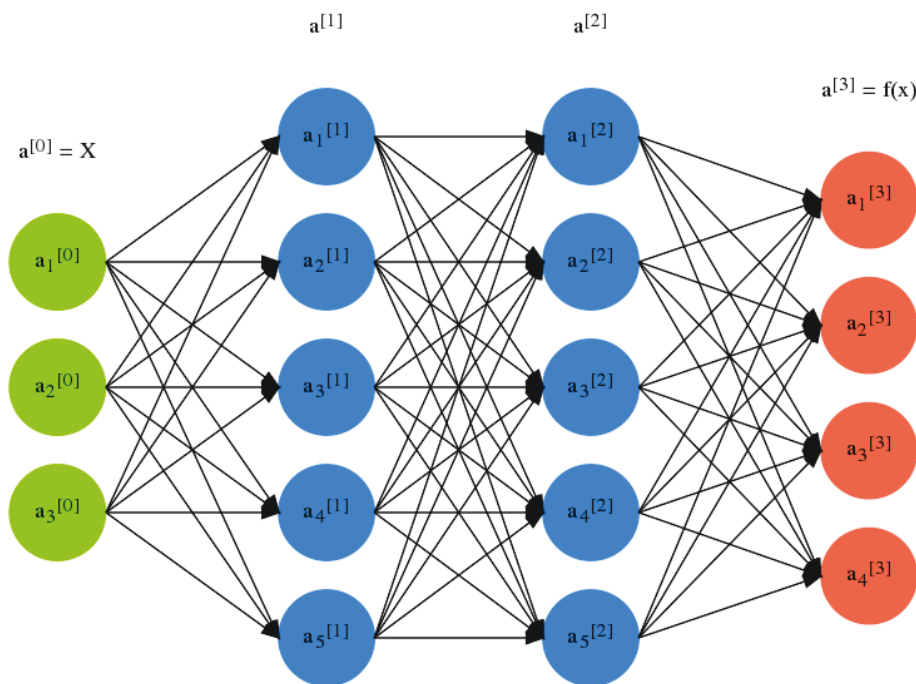
Slika 2.11: Prikaz tri primjera grupacije raznih podataka u faznom prostoru. Na osima su neka mjerena svojstva  $X_1$  i  $X_2$ . Odvojene grupe su označene različitim brojevima [51]

grupiranje podataka je DBSCAN (eng. *Density-based spatial clustering of applications with noise*) [51]. U najjednostavnijoj izvedbi DBSCAN-a, podatke smjestimo u grupe na temelju njihove međusobne udaljenosti u faznom prostoru; tako da podaci koji su međusobno bliski i nagomilani u faznom prostoru budu smješteni zajedno u grupu. Primjer ovakvog načina grupiranja podataka možemo vidjeti na slici (2.11).

U PCA problemu, cilj je naći korelacije između podataka, tipično u visoko dimenzionalnom faznom prostoru, te naći transformaciju u prostor u kojem te korelacije nestaju. Osim toga, često se radi smanjivanje faznog prostora odbacivanjem onih dimenzija u kojima su varijacije zanemarive, te se tako pokušava postići odbacivanje smetnja i kompresija podataka.

U znanosti o materijalima nenadzirano učenje se rjeđe koristi, ali ima puno više potencijala za primjenu. Algoritmi nenadziranog učenja pokazuju potencijal za uočavanje prethodno neuočenih uzoraka i poveznica među podacima o kemijskim i fizičkim svojstvima materijala. No da bi se to ostvarilo, potrebno je standardizirati i povećati dostupnost mjerenih podataka [52]. Da bi se algoritmima strojnog učenja dobilo i statistički potvrdilo znanje iz skupine podataka, često je potrebna nekoliko redova veličine veća količina podataka nego što se dobiva samo jednim eksperimentom.

Kod učenja pojačavanjem, modeli se treniraju da reagiraju ili prezentiraju neku informaciju na temelju podataka koje u nekom trenutku mogu dobiti od okoline. Takvi modeli se često zovu agenti koji optimiziraju svoje ponašanje temeljeno na nagradama i/ili kaznama. Učenje pojačavanjem se najviše koristi u teoriji igara, razvijanju autonomnih vozila i sl. Jedno je od primarnih područja koje se koristi za razvoj umjetne inteligencije u slučaju kada je dostupna samo djelomična, odnosno



Slika 2.12: Shema primjera jednostavne neuralne mreže s ulaznim slojem, dva skrivena sloja i izlaznim slojem. Ulazni sloj ima tri neurona, odnosno ulazni podaci su vektori:  $X \in \mathbb{R}^3$ . Skriveni slojevi imaju po 5 neurona svaki, dok izlazni sloj ima 4 neurona, odnosno:  $Y \in \mathbb{R}^4$

lokalna informacija o sustavu. Zbog prirode problema koje učenje pojačavanjem tipično rješava, ovakvi algoritmi za sada ne nalaze direktnu primjenu u fizici.

### 2.3.2 Neuralne mreže

Posebna klasa algoritma strojnog učenja koja doživljava procvat zbog razvoja hardverske računalne tehnologije su neuralne mreže. Neuralne mreže su univerzalni aproksimatori [53], odnosno mogu naučiti aproksimirati bilo koje kontinuirane funkcije. Po principu funkcioniranja, kompleksnost neuralnih mreža se može skalirati po potrebi, te tako omogućiti rješavanje kompleksnijih problema. Rješavanje kompleksnih problema, s velikim neuralnim mrežama zahtjeva više računalne moći, ali i jako veliki broj podataka. Zbog toga su neuralne mreže često jedina opcija rada u uvjetima velike količine podataka (eng. *big data*). Zahvaljujući masovnom generiranju podataka u današnjem informacijskom dobu, te naglom razvoju računarske moći, omogućeno je stvaranje novog područja unutar strojnog učenja: dubinsko učenje. Dubinsko učenje većinom podrazumijeva korištenje i proučavanje velikih neuralnih mreža s puno skrivenih slojeva.

Shematski prikaz jednostavne neuralne mreže vidimo na slici (2.12). Neuralne

mreže su građene od slojeva. Ulazni sloj su podaci iz varijable  $X$ , a izlazni sloj označimo s  $f(X)$ . Želimo da je funkcija  $f$  takva da je  $f(X) \approx Y$ , gdje su  $Y$  podaci iz zavisne varijable u slučaju nadziranog učenja. Svaki sloj je predstavljen vektorima, a svaki element vektora u ovakvoj shemi zovemo neuron. Vrijednosti neurona sloja  $l+1$  dobivamo po rekurzivnom pravilu iz sloja  $l$ :

$$\begin{aligned} z^{[l+1]} &= W^{[l]} \cdot a^{[l]} + c^{[l]} \\ a^{[l+1]} &= g_l(z^{[l+1]}) \end{aligned} \tag{2.14}$$

Vrijednosti neurona u  $l$ -tom sloju su  $a^{[l]}$ ,  $g_l$  je aktivacijska funkcija, a  $W^{[l]}$  i  $c^{[l]}$  su parametri učenja u  $l$ -tom sloju. U ovako zapisanoj formulaciji, ulazni sloj,  $a^{[0]}$  je samo posebna oznaka za ulazne podatke  $X$ , a  $a^{[L]}$  ( $L$  je indeks zadnjeg sloja) je izlazni sloj i samo je posebna oznaka za  $f(X)$ . Funkcija  $f$  je tada u potpunosti definirana rekurzivnom formulom (2.17). S obzirom na to da vrijednost svakog neurona u nekom sloju može ovisiti o vrijednosti svih neurona u prethodnom sloju, u shemi ih tipično povezujemo strelicama da prikazemo međuovisnost neurona. Zbog toga, ovakve tipove slojeva zovemo **gusti** ili **potpuno povezani** sloj.

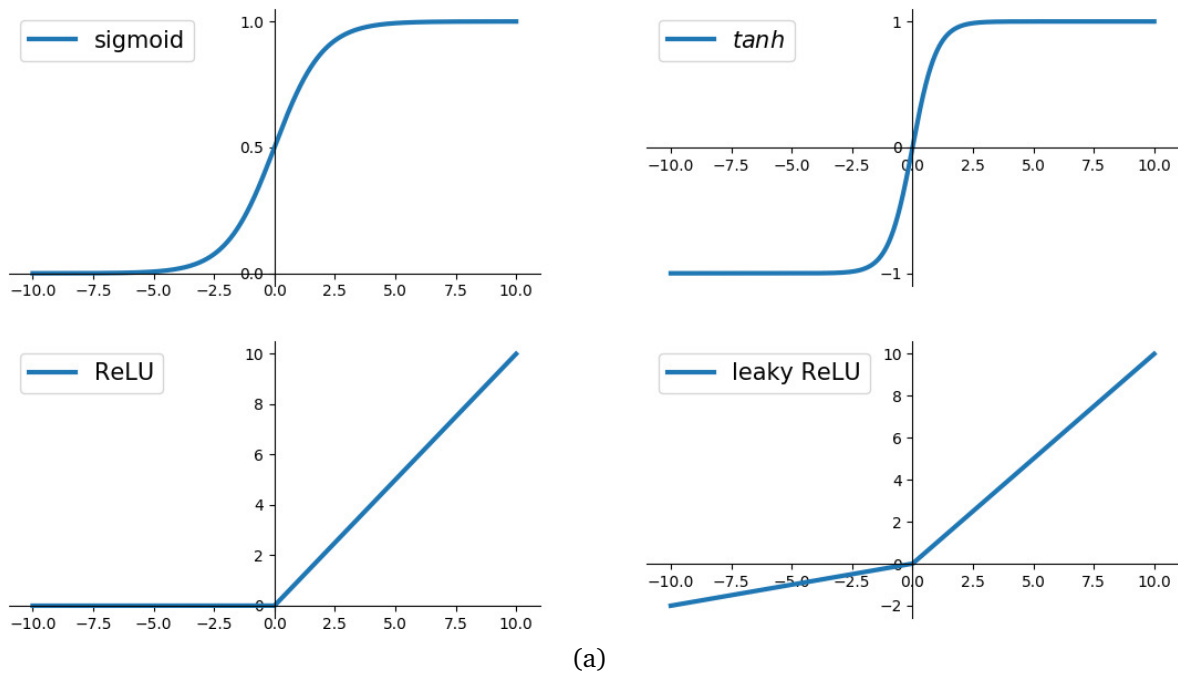
Vidimo da izraz  $z^{[l]}$  ovisi linearno o vrijednostima prethodnog sloja. Na taj izraz moramo primijeniti neku nelinearnu funkciju  $g_l$ , ako želimo da nam se cijela neuralna mreža ne svede na linearnu regresiju. Vektori susjednih slojeva,  $a^{[l+1]}$  i  $a^{[l]}$  ne moraju imati jednaki broj dimenzija, kao što možemo vidjeti na slici. Označimo s  $n^{[l]}$  dimenzionalnost vektora  $a^{[l]}$ . Tada primjećujemo da  $W^{[l]}$  mora biti matrica dimenzija  $[n^{[l+1]}, n^{[l]}]$ , a vektor  $c^{[l]}$  dimenzije  $n^{[l+1]}$ . Elementi matrica  $\{W^{[l]}\}$  i vektora  $\{c^{[l]}\}$  se sastoje od parametara učenja. Mijenjanjem tih parametara u biti mijenjamo ukupnu funkciju neuralne mreže s ciljem dobivanja čim boljeg opisa zavisne varijable  $Y$ .

Jedna od prvih aktivacijskih funkcija ikad korištena je sigmoida:

$$\text{sigmoida}(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \tag{2.15}$$

Danas se upotreba sigmoide najčešće zamjenjuje tangensom hiperbolnim (th). Th i sigmoida se najčešće koriste u izlaznom sloju ako se radi o problemu binarne klasifikacije. Za probleme višestruke klasifikacije se koristi *softmax* funkcija, koja je





Slika 2.13: Grafovi prikaza najčešćih aktivacijskih funkcija

višedimenzionalno poopćenje sigmoide:

$$\text{softmax}(\mathbf{x})_j = \frac{e^{x_j}}{\sum_j e^{x_j}} \quad (2.16)$$

Aktivacijska funkcija ReLU [54] (eng. *rectified linear unit*) i *leaky* ReLU funkcije su u principu standard za skrivene slojeve zbog jako dobrih rezultata i brzine računanja [55]. Mreže koje koriste ReLU funkciju mogu zapeti u nekom lokalnom minimumu u ranijim stadijima treniranja. Ako primijetimo da se to krene javljati, obično ReLU aktivacije zamijenimo *leaky* ReLU aktivacijom.

Za analizu slika optičkog mikroskopa koristimo posebnu klasu neuralnih mreža: konvolucijske neuralne mreže [56]. Shema jedne takve mreže je prikazana na slici (2.15(a)) Ova vrsta mreže se pokazala kao jako dobra metoda za rješavanje problema iz računalnog vida (eng. *computer vision*). Konvolucijske neuralne mreže i slični algoritmi strojnog i dubokog učenja, zbog dostupnosti podataka i svoje efikasnosti, polako istiskuju iz upotrebe ručno-dizajnirane algoritme za računalni vid. Primjeri takvih zadaća su prepoznavanje objekta na slici, lociranje objekta na slici, odvajanje pozadine od traženog objekta (segmentacija). Osim toga, konvolucijski tip mreža je omogućio stvari koje su do nedavno bile nezamislive, poput prebacivanja umjetničkog stila slike s jedne na drugu [57], ili generiranje uvjerljivih, umjetno

stvorenih slika i videa [58].

Za razliku od običnih neuralnih mreža, gdje su podaci  $X$  vektori, kod konvolucijskih mreža  $X$  su slike. Slike su najčešće predstavljene 3D tenzorom, gdje su prve dvije dimenzije koordinate pojedinog piksela na slici, a zadnja dimenzija predstavlja kanal boje (RGB). Osim toga, bitna promjena je u rekurzivnoj formuli za računanje  $f(x)$  (2.17). Operacija koja povezuje susjedne slojeve pomoću parametara učenja više nije matrično množenje, nego operacija 2D konvolucije. Operacija konvolucije u ovom smislu nije identična matematičkoj konvoluciji, ali je slična:

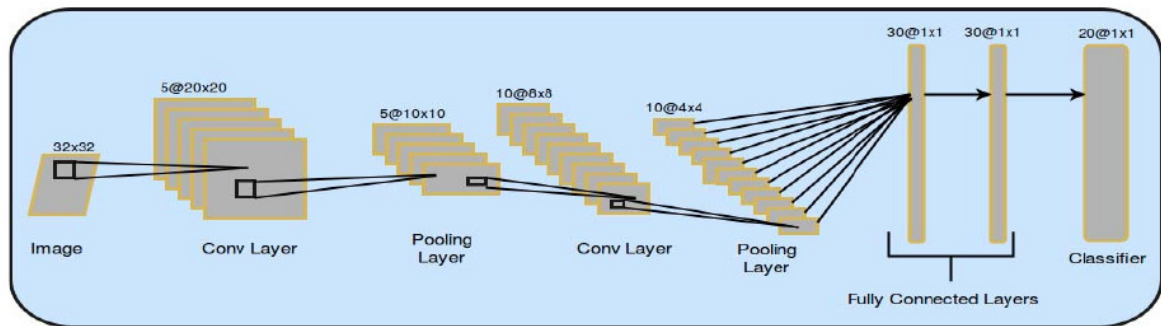
$$\begin{aligned} z^{[l+1]} &= a^{[l]} * W^{i, [l]} + c^{[l]} \\ a^{[l+1]} &= g_l(z^{[l+1]}) \end{aligned} \quad (2.17)$$

$W^{i, [l]}$  je  $i$ -ti filter u  $l$ -tom sloju. Jedan takav filter je isto tenzor 3. ranga, pri čemu veličina 3. dimenzije nužno odgovara veličini 3. dimenzije slike  $a^{[l]}$ . Veličine prvih dviju dimenzija, odnosno duljina i širina filtera nisu fiksni te obično možemo isprobavati razne veličine filtera i vidjeti koji bolje funkcioniraju. U svakom sloju ima  $N^{[l]}$  filtera, te sa svakim primijenimo operaciju konvolucije na ulaznu sliku. Rezultat je niz 2D tenzora koje stavljamo jedne na druge i tako dobivamo ponovno 3D tenzor kojem nova veličina 3. dimenzije sada odgovara broju korištenih filtera u trenutnom sloju,  $N^{[l]}$ .

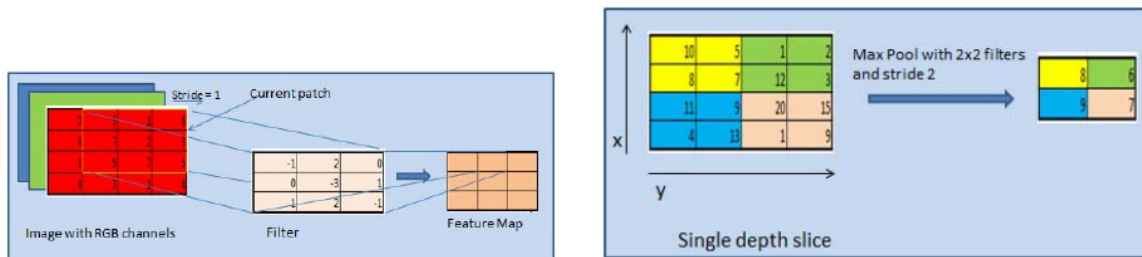
Operacija konvolucije je shematski prikazana na slici (2.14(b)). Konvolucija (\*) se u ovom slučaju sastoji od matematičke konvolucije, koja se odvija po prve dvije dimenzije, a po trećoj dimenziji samo sumiramo. Ukupna operacija je definirana kao:

$$(a^{[l]} * W^{[l]})_{x_0, y_0, z_0} = \sum_{x, y, z} a_{x_0-x, y_0-y, z}^{[l]} W_{x, y, z}^{z_0, [l]} \quad (2.18)$$

Kao što možemo vidjeti na slici (2.15(a)), tipična neuralna mreža može imati kombinacije više različitih slojeva. Najčešće korišteni slojevi za konvolucijske neuralne mreže su konvolucijski sloj, potpuno povezan sloj, te *maxpool* sloj. *Maxpool* sloj je prikazan shematski na slici (2.14(c)). U tom sloju preko slike prolazimo *prozorima* koji su najčešće veličine [2, 2, 1], te na svakom položaju odaberemo neuron s najvećim brojem, a ostale odbacimo. Tako nastale slike imaju efektivno duplo manju širinu i duljinu. Ovaj sloj pomaže pri odbacivanju smetnja i sprječavanju prenaučivosti [59]. Osim toga, rade značajnu kompresiju nad podacima, tako da mogu poslužiti i kao op-



(a)



(b)

(c)

Slika 2.14: (a) prikazuje shemu arhitekture tipične neuralne mreže s nekoliko konvolucijskih i nekoliko *maxpool* slojeva, te dva potpuno povezana sloja na kraju. (b) prikazuje shemu operacije konvolucije, a (c) shemu *maxpool* operacije. Sheme preuzete iz [56]

timizacijski slojevi za smanjivanje kompleksnosti algoritma.

Da bismo započeli učenje, prvo se odlučimo koje ćemo slojeve, arhitekturu, odnosno varijable učenja ( $\mathbf{W}$ ) koristiti za traženu funkciju  $f$ . Nakon toga, moramo posebno pripremiti podatke za učenje  $X$  i  $Y$ , koji se obično zovu podaci za trening. Konačni cilj nam je naći kombinaciju parametara koji najbolje opisuju naš problem. Drugim riječima, zanima nas raspodjela vjerojatnosti da parametri  $\mathbf{W}$  najbolje opisuju naš problem, uz dane podatke za trening:  $P(\mathbf{W}|X, Y)$ . Korištenjem Bayesovog teorema, tu raspodjelu možemo zapisati kao:

$$P(\mathbf{W}|X, Y) = \frac{P(Y|\mathbf{W}, X)}{P(Y|X)} P(\mathbf{W}|X) \quad (2.19)$$

Sama funkcija  $f(x)$  s jednoznačno definiranim parametrima  $\mathbf{W}$  je često numerički komplicirana za računati. Ako parametre tretiramo kao raspodjelu, to bi postavilo još dodatne tehničke zahtjeve na računarsku sposobnost, koji su trenutno rijetko izvedivi. Zato, umjesto raspodjele parametra, često tražimo samo one parametre za koje je vjerojatnost najveća; odnosno tražimo  $\mathbf{W} = \arg \max_{\mathbf{W}} P(\mathbf{W}|X, Y)$ . Tada možemo izostaviti distribuciju  $P(Y|X)$  jer ne ovisi o  $\mathbf{W}$ . S obzirom na to da je logaritam

monotona funkcija, možemo tražiti:

$$\mathbf{W} = \arg \max_{\mathbf{W}} P(\mathbf{W}|X, Y) = \arg \max_{\mathbf{W}} \ln [P(Y|\mathbf{W}, X)] + \ln [P(\mathbf{W}|X)] \quad (2.20)$$

Odnosno, ako okrenemo predznake izrazima, dobivamo problem minimizacije:

$$\mathbf{W} = \arg \min_{\mathbf{W}} -\ln [P(Y|\mathbf{W}, X)] - \ln [P(\mathbf{W}|X)] \quad (2.21)$$

Ukupna funkcija koju želimo minimizirati se zove funkcija gubitka i njena formula je:

$$J = -\ln [P(Y|\mathbf{W}, X)] - \ln [P(\mathbf{W}|X)] \quad (2.22)$$

Izraz  $-\ln [P(Y|\mathbf{W}, X)]$  predstavlja ocjenu koliko loše naša funkcija reproducira podatke  $Y$ ; a  $-\ln [P(\mathbf{W}|X)]$  zovemo članom regularizacije. Ako minimiziramo samo lijevi član u formuli (2.22), može nam se dogoditi pojava prenaučivosti (eng. *overfitting*). Ta pojava se tipično javlja u statističkim metodama prilagodbe s testnom funkcijom koja ima puno parametara u usporedbi s brojem mjerenja. U tom slučaju se parametri prilagode tako da funkcija  $f(x)$  gotovo savršeno opisuje podatke za treniranje, ali jako loše opisuje bilo koje druge podatke, odnosno loše generalizira. Regularizacija služi kao dodatno ograničavanje na model. Ako je dobro postavljena, regularizacija može služiti sprječavanju prenaučivosti, te usmjeravanju učenja modela u dobrom smjeru.

Najjednostavniji primjer gubitka je kvadratni gubitak, odnosno metoda najmanjih kvadrata. U tom slučaju kažemo da je  $P(Y|\mathbf{W}, X) = N(Y; f(X), \sigma)$ , odnosno normalna raspodjela sa srednjom vrijednošću  $f(X)$  i standardnom devijacijom  $\sigma$ . Osim toga, tipičan način regularizacije u neuralnim mrežama je L2 regularizacija [60]. U L2 regularizaciji podrazumijevamo da parametri  $\mathbf{W}$  moraju biti po iznosu mali. To možemo opisati tako da kažemo da vrijedi  $P(\mathbf{W}|X) = N(W; 0, 1/\lambda)$ .

Ukupnu funkciju gubitka tada možemo napisati kao:

$$J = \frac{1}{2N} \sum_i^N (y^{(i)} - f(x^{(i)}))^2 + \frac{\lambda^2}{2N} \|\mathbf{W}\|, \quad (2.23)$$

gdje sumacija ide po podacima za treniranje. Minimizacijom ove funkcije pokušavamo smanjivati kvadratnu razliku, držeći pritom iznose parametara  $\mathbf{W}$  čim manje. Mije-

njanjem parametra  $\lambda$ , mijenjamo utjecaj regularizacije u ukupnoj funkciji gubitka.

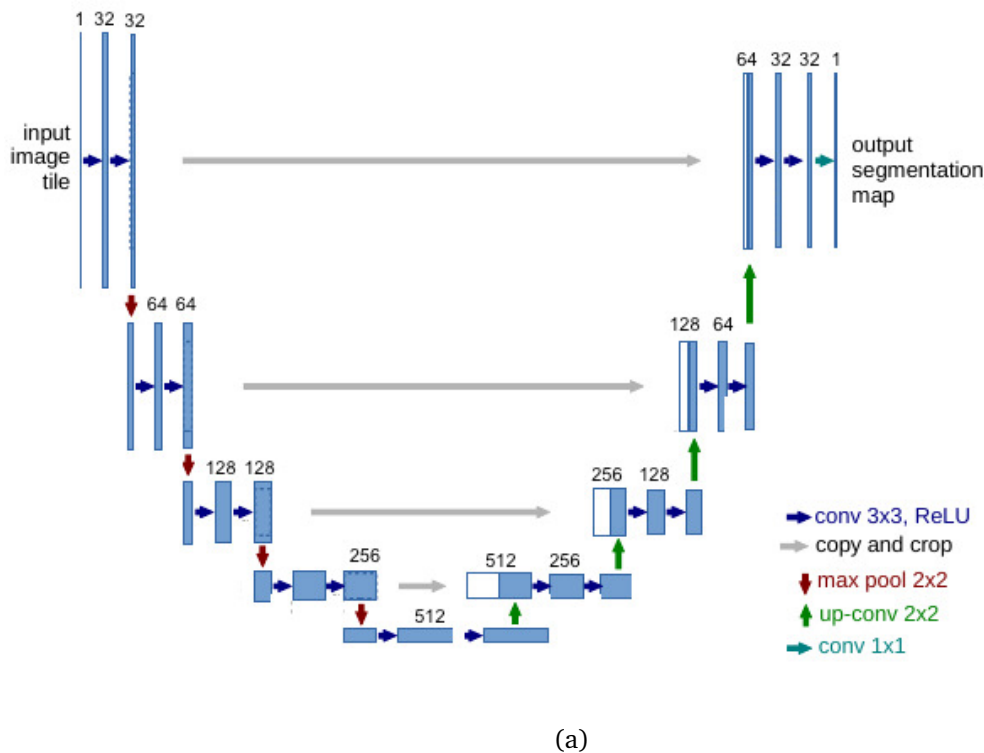
Najčešća metoda optimizacije je gradijentni silaz (GD, prema eng. *gradient descent*). Ideja iza GD-a je dosta jednostavna i stara. Ako želimo minimizirati funkciju  $J$ , izračunajmo njen gradijent s obzirom na parametre koje minimiziramo, te pomaknemo vrijednosti tih parametra za mali korak  $\alpha$  u suprotnom smjeru gradijenta. Zapisan, ovaj iterativni algoritam ima oblik:

$$\mathbf{W}^{n+1} = \mathbf{W}^n - \alpha \nabla_{\mathbf{W}} J \quad (2.24)$$

Gdje iteraciju pod rednim brojem  $n$  često zovemo  $n$ -ta epoha, a  $\alpha$  je hiper-parametar brzine učenja (eng. *learning rate*). Ovaj algoritam je dosta osjetljiv na izbor hiper-parametra  $\alpha$ . Ako njegov iznos bude prevelik,  $\mathbf{W}$  će divergirati u uzastopnim iteracijama. Ako je  $\alpha$  premali, učenje će trajati puno epoha prije nego što ćemo biti zadovoljni rezultatom. Glavni razlog velike tehničke zahtjevnosti leži u računanju gradijenta u izrazu (2.24). Naime, s obzirom na to da su nam funkcije  $f$  i  $J$  poznate i najčešće analitičke; koristeći lančano deriviranje u principu uvijek možemo izračunati derivacije s obzirom na njihove varijable. Ali funkcija  $f(x)$  je dana preko izraza sličnih (2.17). Za velike neuralne mreže s puno skrivenih slojeva i puno neurona po sloju, imamo i puno parametara  $\{W, c\}$  po kojima trebamo računati derivaciju što povećava i vremensku i prostornu kompleksnost algoritma.

Ako imamo puno mjerenja  $X, Y$ , u izrazu za GD (2.24) bismo trebali izračunati gradijent, koristeći sva mjerenja odjednom. To često uključuje zbrajanje velikog broja članova i učitavanje velike količine podataka u memoriju. Da bismo smanjili računarsku kompleksnost, možemo podijeliti podatke na manje dijelove, te raditi korak učenja (2.24) s jednim po jednim manjim dijelom. Time gubimo na preciznosti, jer negativan smjer gradijenta više ne gleda točno prema ukupnom minimumu, nego samo prema minimumu s obzirom na dio korištenih podataka. Ovo može uzrokovati blage oscilacije, ali se sustav u prosjeku giba prema minimumu.

Zbog tehničkih ograničenja, u mrežama korištenim u ovom radu, koristimo jako male dijelove ukupnih podataka. Zbog toga smo umjesto GD optimizacije koristili *Adam* [61] optimizaciju, koja je slična kao GD, ali uzima dva reda momenta u obzir. Ono što nam to praktično znači da će oscilacije biti gušene, te će sustav puno brže i preciznije prilaziti globalnom minimumu.



Slika 2.15: Shema konvolucijske mreže napravljene prema UNet arhitekturi. Shema preuzeta i prilagođena iz [62]

Iako je relativno lako dobiti analitičku formulu za računanje gradijenta u neuralnim mrežama ovog tipa, postoje računalni paketi, kao što je *tensorflow*, kojima je dovoljno definirati funkciju gubitka  $J$ , te funkciju  $f(x)$  kao graf, pa iz toga automatski određuju gradijente potrebne za učenje pomoću algoritma *Adam*.

### 2.3.3 Segmentacija slika MoS<sub>2</sub>

Za segmentiranje zrna MoS<sub>2</sub> od pozadine na slici koristimo neuralnu mrežu prema UNet arhitekturi [62] s nadziranom učenjem. Osim segmentacije zrna, odvajamo površine pojedinih zrna na slikama u videima pomoću DBSCAN algoritma nenadziranog učenja.

UNet mreža je prvi put korištena za potrebe segmentacije slika bioloških uzoraka u uvjetima bez puno mjerenih podataka. Mi ćemo koristiti nekoliko videa iz kojih ćemo izvlačiti puno slika. Međutim, većina slika u jednom videu izgleda dosta slično, pa efektivno nećemo imati puno raznovrsnih podataka. Zbog te činjenice i rekordnih performansa UNeta za segmentaciju, tu arhitekturu koristimo i ovdje za segmentaciju zrna MoS<sub>2</sub> od pozadine.

Svi korišteni filteri u neuralnoj mreži su dimenzije 3x3. U svim konvolucijskim slojevima je korištena ReLU aktivacijska funkcija, osim u izlaznom sloju gdje je korištena sigmoida.

Kao što možemo vidjeti na slici (2.15), u prvoj polovici mreža funkcionira kao tipična kombinacija konvolucijskih i *maxpool* slojeva. Prvo imamo dva konvolucijska sloja sa 64 filtera i *maxpool* sloj koji smanji prve dvije dimenzije tenzora dva puta. Nakon toga imamo još dva konvolucijska sloja, duplo veći broj filtera i *maxpool* sloj. To ponovimo još 2 puta dok ne dođemo do dva konvolucijska sloja s 1028 filtera koji su prikazani na sredini sheme.

Sljedeći sloj je *up-scale* sloj, koji je u principu inverz od *maxpool* sloja. U tom sloju tenzoru se prve dvije dimenzije otprilike udvostruče, te se pritom nepoznate vrijednosti dopunjavaju metodom bilinearne interpolacije. Nakon toga se na kraj 3. dimenzije tenzora nalijepi dodatni komad koji je kopija sloja naznačenog sivom strelicom na shemi (2.15). Nakon toga slijede dvije konvolucije s duplo manjim brojem filtera. Cijeli ciklus se ponovi još 3 puta dok ne dođemo do tenzora koji ima jednaku duljinu i širinu kao originalna slika. Na kraju dodatno stavljamo još jednu konvoluciju s 2 filtera, te konačnu konvoluciju s jednim filterom za izlazni sloj. Na izlazu dobivamo jednobojnu sliku čiji pikseli imaju vrijednosti od 0 do 1. Tu vrijednost možemo interpretirati kao vjerojatnost da je dani piksel dio MoS<sub>2</sub> zrna.

Da bismo mogli trenirati neuralnu mrežu, moramo imati skup povezanih ulaznih (X) i izlaznih (Y) podataka. Ulazne podatke nam predstavljaju slike koje vadimo iz videa sinteze. Izlazne podatke imamo u obliku maske, odnosno jednostavne binarne slike gdje je piksel koji pripada pozadini označen s 0, a piksel koji pripada zrnu MoS<sub>2</sub> označen s 1. Ove binarne slike smo morali označiti iz ulaznih podataka da bismo ih mogli dati neuralnoj mreži kao podatke za učenje. Slike smo označavali kombinacijom metode miješanih gausijana [63], te ručnim namještanjem, nadopunjavanjem i označivanjem.

Slike u videu prvo pretvorimo u jednobojne kao na slici (2.16(a)), te obradimo slike da kompenziramo lokalne nehomogenosti u boji. Nakon toga prebrojimo koliko se puta koji intenzitet (od 0 do 255) javlja u videu. U dobivenom histogramu, čiji primjer možemo vidjeti na slici (2.16(b)), obično možemo primijetiti 2 šiljka. Koristeći metodu miješanih gausijana, pokušavamo smjestiti tri gausove raspodjele na histogram. Optimizacijskom metodom EM (eng. *Expectation-Maximization*) možemo



(a)

(b)

Slika 2.16: **(a)** primjer jednobojne slike od koje tražimo histogram. **(b)** plavom bojom je označena krivulja histograma slike pod (a). Na istom grafom su prikazana 3 gausijana koje dobivamo rastavljanjem histograma pomoću metode miješanih gausijana

procijeniti srednju vrijednost, standardnu devijaciju i normalizacijsku konstantu gausijana koji bi najbolje opisivali histogram kao raspodjelu. Primjer rastava možemo vidjeti na slici (2.16(b)). U rastavu dobivamo tri klase gdje je treći gausijan klasa koja označuje prijelazno područje između dva šiljka.

Za odabir kojoj grupi pripada piksel, prvo pogledamo vrijednost njegovog intenziteta. Tada pregledamo koja od 3 klase ima najvišu vrijednost raspodjele za taj intenzitet. Ako je to lijeva klasa, onda taj piksel označimo s 1 što znači da je dio zrna  $\text{MoS}_2$ . Inače taj piksel označimo s 0. Ova metoda nije idealna za segmentiranje u svim slučajevima, pogotovo kada se prosječno osvjetljenje slike u videu mijenja kroz vrijeme. Ali svejedno nam poslužuje kao pomoć pri označavanju područja za treniranje neuralne mreže na velikoj većini slika u videima.

Izlaz neuralne mreže interpretiramo kao vjerojatnost za svaki piksel da pripada djelu zrna  $\text{MoS}_2$ . Zbog toga kao aktivacijsku funkciju u izlaznom sloju koristimo sigmoidu, čije vrijednosti mogu biti između 0 i 1.

Želimo modelirati vjerojatnost da određeni piksel pripada klasi  $Y$ , ako neuralna mreža vrati vjerojatnost  $f(X)$ . Taj slučaj je opisan jednostavnom Bernoullijevom raspodjelom:

$$\begin{aligned} P(Y = 1 \mid \mathbf{W}, X) &= f(X) \\ P(Y = 0 \mid \mathbf{W}, X) &= 1 - f(X) \end{aligned} \tag{2.25}$$

S obzirom da smo  $Y$  označili tako da može poprimiti samo vrijednosti 0 ili 1, gornju



formulu možemo pojednostaviti:

$$P(Y | \mathbf{W}, X) = f(X)^Y + [1 - f(X)]^{1-Y} \quad (2.26)$$

Prilikom optimizacije ove mreže, regularizacija se pokazala nepotrebnom. Zbog toga ne stavljamo dodatna ograničenja na parametre  $\mathbf{W}$ :

$$P(\mathbf{W} | X) = \textit{konstanta} \quad (2.27)$$

Prema izrazu (2.20), ukupni problem optimizacije se onda svodi na minimiziranje izraza  $J = -\ln[P(Y | \mathbf{W}, X)]$ :

$$J = -\ln[P(Y | \mathbf{W}, X)] = -Y \cdot \ln[f(X)] - (1 - Y) \cdot \ln[1 - f(X)] \quad (2.28)$$

Možemo primijetiti da ovaj izraz odgovara unakrsnoj entropiji kada slučajna varijabla  $Y$  ima dvije moguće vrijednosti (binarni problem). Prema tome, ova vrsta funkcije gubitka se često zove gubitak unakrsne entropije (eng. *cross-entropy loss*). Učenjem minimiziramo gubitak dan izrazom (2.28), a za minimizaciju koristimo algoritam *Adam*.

Video podatke sinteze dijelimo na 3 skupine: Skup za treniranje, za validaciju i skup za testiranje u otprilike omjeru 3:1:1. Nakon toga svaki video u skupini rastavimo na pojedine slike i označimo područja MoS<sub>2</sub>, te od sada na dalje podatke tretiramo kao nezavisne slike ( $X$ ) i označene mape ( $Y$ ).

Skupinu za treniranje koristimo za učenje pomoću *Adam* algoritma, gdje se prilikom jednog koraka učenja koriste samo po dvije slike u skupini. Dodatno, prilikom svakog koraka učenja, slike deformiramo pseudo-nasumično u svrhu pojačavanja podataka (eng. *data augmentation*) [64]. Ovakvo umjetno stvaranje podataka služi tome da se spriječi prenaučenosť mreže te da mreža nauči prepoznati dodatne moguće varijacije koje nismo imali u našem skupu podataka.

Da bismo natjerali neuralnu mrežu da nauči dodatne varijacije, prije treniranja svaku sliku dodatno zrcalimo s obzirom na x os s 50% vjerojatnosti, i s obzirom na y os s 50% vjerojatnosti. Osim toga, svaki kanal boje skaliramo s koeficijentom  $c$ , kojeg uzimamo iz normalne raspodjele:  $N(\mu = 0, \sigma = 0.1)$ .

Prilikom treniranja, pratimo statističke procjene naučenosti algoritma i njihove

promjene kroz epohe na podacima za trening i podacima za validaciju. Procjene koje pratimo su gubitak (2.28), točnost i  $f1$  ocjena. Prilikom treniranja odaberemo prag od 50%, što znači da svaki piksel za koji je vrijednost  $f(X) > 0.5$  označimo kao da pripada zrnju  $\text{MoS}_2$ , a svi ostali su dio pozadine. Time dobivamo novi objekt  $\tilde{Y}$ , koji je procjena maske  $Y$ .

Točnost (eng. *accuracy*) računamo tako da pogledamo broj piksela koji se podudaraju u  $Y$  i  $\tilde{Y}$ , te ga podijelimo s ukupnim brojem piksela.

$F1$  ocjena se računa prema formuli:

$$F1 = \frac{2}{\frac{1}{R} + \frac{1}{P}} \quad (2.29)$$

$P$  (eng. *precision*) je udio piksela koji su točno označeni kao pozitivni od ukupnog broja piksela koji su označeni kao pozitivni ( $\tilde{Y} = 1$ ).  $R$  (eng. *recall*) je udio piksela koji su točno označeni kao pozitivni, od ukupnog broja piksela koji jesu pozitivni ( $Y = 1$ )

$$\begin{aligned} P &= \frac{TP}{TP + FP} \\ R &= \frac{TP}{TP + FN} \end{aligned} \quad (2.30)$$

Gdje su brojevi binarne klasifikacije: TP-točno pozitivni (eng. *true positive*), FP-krivo pozitivni (eng. *false positive*), FN-krivo negativni (eng. *false negative*). TP je broj piksela za koje je  $\tilde{Y}=1$  i  $Y=1$ . FP je broj piksela za koje je  $\tilde{Y}=1$  i  $Y=0$ . FN je broj piksela za koje vrijedi  $\tilde{Y}=0$  i  $Y=1$ .

Svaku epohu, procjene računamo na podacima za treniranje te podacima za validaciju. S ovim možemo uočiti pojavu prenaučnosti za vrijeme treniranja. Prenaučenost prepoznajemo po tome što procjene postanu znatno lošije na podacima za validaciju u usporedbi s podacima za treniranje. U slučaju posebno visoke prenaučnosti, procjene za podatke za validaciju mogu postajati sve lošije s vremenom.

Nakon što mijenjamo parametre i hiper-parametre modela i budemo zadovoljni učenjem, tada računamo procjene na trećem skupu podataka: podacima za testiranje. Ovo nam daje konačnu ocjenu uspješnosti i učinkovitosti naučene neuralne mreže.

Izlaz iz neuralne mreže,  $\tilde{Y}$  rastavljam na pojedina zrna. Piksele koji su označeni kao 1, grupiramo u skupine na temelju međusobne udaljenosti. Svi pikseli koji su

međusobno udaljeni za radijus do 2 piksela, proglašavamo kao dio istog objekta ili zrna. Nakon toga, na svakom zrnju možemo mjeriti promjenu u vremenu za razne značajke poput površine zrna i veličinu ruba zrna.

#### 2.3.4 Analiza oblika - autoenkoder

Želimo opisati oblik grafenskog zrna nastalog u sintezi. Oblik je obično definiran kao informacija koja ostane kada se iz prikaza objekta makne informacija o položaju, veličini i rotaciji. U našem slučaju, neće nas zanimati informacije o boji i teksturi oblika. Za razliku od klasičnog opisivanja oblika, zanima nas i informacija o rotaciji zrna s obzirom na bakrenu podlogu. U principu, veći broj fizikalnih informacija o sintetiziranom sustavu se može dobiti i iz raspodjele veličine zrna. Ali, pokazalo se da pokušaj konzistentnog modeliranja veličine dodaje dodatno velike tehničke zahtjeve na model, tako da u ovom radu ne modeliramo veličinu zrna.

Da bismo opisali oblik i rotaciju grafenskog zrna na bakru, potrebno nam je naći srednji oblik i svojstvene modove najznačajnijih varijacija za neku, statistički značajnu količinu zrna. Time u biti dobivamo metodu za stvaranje distribucije oblika iz skupa mjerenja, odnosno slika zrna.

Da bismo mogli bolje opisivati oblike, trebamo iz slika zrna izvući neke apstraktnije informacije, kao što su oblik, rotacija, boja, *šesterokutnost* i ostale značajke koje su potrebne za opisati oblik. Da bismo to postigli, koristimo mrežu u obliku konvolucijskog autoenkodera [44]. Autoenkoder je mreža koja u isto vrijeme uči dvije funkcije:  $Z = f(X)$  i  $g(Z)$ . U tipičnom načinu rada autoenkodera, želimo da nam  $g(Z)$  što bolje opisuje ulaznu sliku. Na kraju ono što želimo postići je:

$$g(f(X)) \approx X \tag{2.31}$$

Odnosno, želimo da je funkcija  $g \circ f$  identiteta. Funkciju  $f$  tada često zovemo enkoder, jer ju možemo interpretirati kao funkciju koja mapira dio prostora slika na skup  $Z$  objekata. Funkcija  $g$  je onda dekoder, odnosno funkcija koja mapira skup  $Z$  nazad u prostor slika. U ovakvoj neuralnoj mreži tipično prilikom treniranja nemamo podatke  $Z$  za učenje, nego se skup  $Z$  (koji se često zove skup latentnih vektora), pronalazi prilikom učenja. Taj prostor nije unaprijed definiran, nego ga pretražujemo samo pomoću naučenih preslikavanja  $f$  i  $g$ . Zbog ovoga autoenkoder svrstavamo u područje

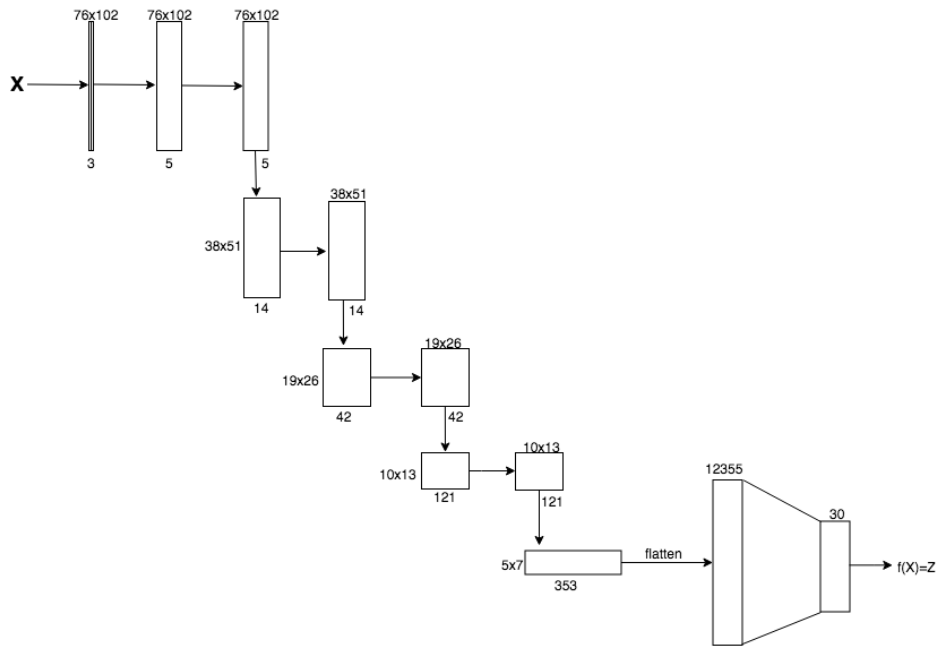
nenadziranog učenja, jer neuralna mreža sama otkriva  $Z$ -prostor iz skupa slika bez da smo eksplicitno pripremili  $Z$  prilikom učenja.

Ako je dimenzionalnost  $Z$ -prostora jednaka prostoru ulaznih slika  $X$ , tada je rješenje problema trivijalno: funkcije  $f$  i  $g$  mogu biti identitete, odnosno  $Z$  i  $X$  prostori su jednaki. Da bismo dobili značajnu informaciju o oblicima, moramo uvesti ograničenja na prostor  $Z$ , odnosno smanjiti broj njegovih dimenzija u odnosu na prostor slika  $X$ .

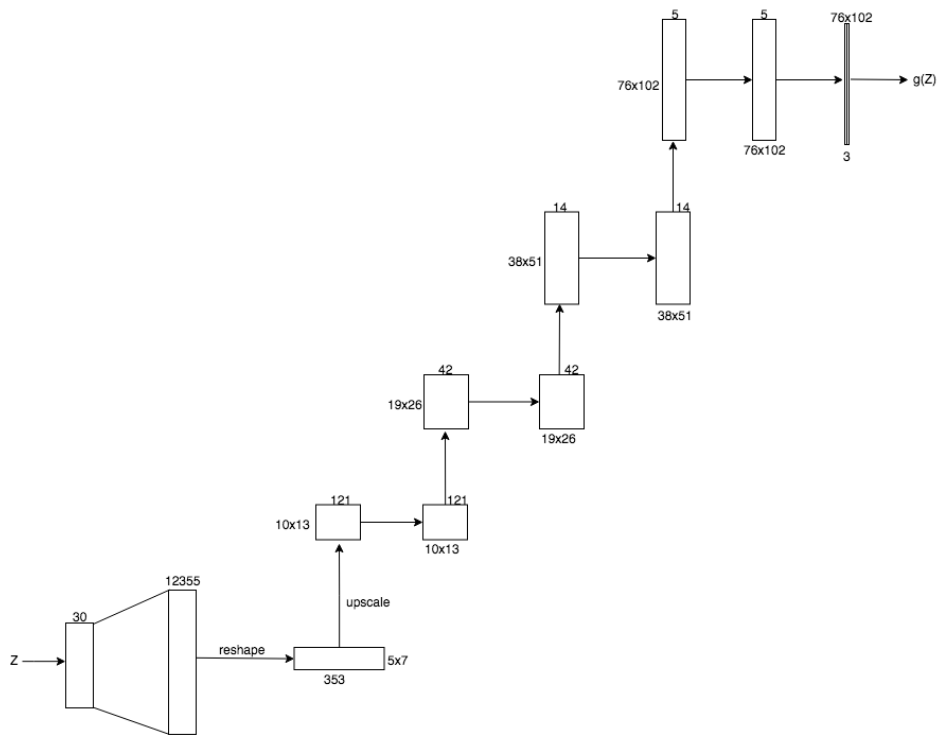
U našem slučaju, slike  $X$  su imale dimenziju  $[76 \times 102 \times 3]$ , odnosno svaka slika ima visinu 76, širinu 102 i 3 boje.  $Z$ -prostor smo ograničili na  $R^{30}$ , odnosno na samo 30 dimenzija. Ukupna kompresija je s 23256 brojeva za jednu sliku na 30 brojeva s kojima je slika reprezentirana u  $Z$ -prostoru. Funkcija  $g(Z)$  pokušava rekonstruirati ponovno istu sliku  $X$  iz kompresirane reprezentacije te slike. Zbog toga očekujemo da će  $Z$ -prostor biti nelinearna reprezentacija samo najbitnijih informacija potrebnih za rekonstruirati sliku.

Shemu arhitekture enkodera vidimo na slici (2.17(a)). Prvi dio ove mreže vizualno podsjeća na prvu polovicu UNet-a. Ulazne slike prolaze kroz dva konvolucijska sloja s 5 filtera. Nakon toga se pomoću *maxpoola* dimenzija slika smanji dva puta, te dobivene mape prolaze kroz dva konvolucijska sloja s 14 filtara. Nakon toga imamo još dvije kombinacije *maxpool*-konvolucijskih slojeva s 42 i 121 filter. Zadnji konvolucijski sloj ima 353 filtera. Dobiveni objekt dimenzija  $[5 \times 7 \times 353]$  pretvorimo u jedan vektor dimenzije 12355. Zadnji sloj je potpuno spojen sloj koji na ulazu ima 12355 neurona, a 30 na izlazu. Taj vektor od 30 dimenzija je izlaz naše ukupne funkcije enkodera:  $f(X)$ .

Shemu dekodera možemo vidjeti na slici (2.17(b)). Dekoder ima antisimetričnu arhitekturu enkoderu. Na ulazu je vektor iz 30 dimenzionalnog  $Z$ -prostora. Prvi sloj je potpuno povezani sloj na čijem ulazu je 30 neurona, a na izlazu 12355. Nakon toga taj vektor neurona ponovno oblikujemo u tenzor veličine  $[5 \times 7 \times 353]$  i primijenimo na njega konvoluciju s 353 filtera. Nakon toga pomoću *up-scale* s bilinearnom interpolacijom radimo obrnutu operaciju od *maxpool* sloja u enkoderu, odnosno povećavamo dimenzije slika. Dobiveni objekt tada prolazi kroz konvolucijski sloj od 121 filtera, te se ponovno povećava. Ovaj proces se ponavlja sve dok se slike ne povećaju ponovno na početne dimenzije  $[76 \times 102]$ . Tada prolaze kroz zadnja dva konvolucijska sloja: prvi s 5 filtera i drugi s 3 filtera. Ukupni izlazni tenzor nam ima dimenziju  $[76 \times 102 \times 3]$  i predstavlja funkciju dekodera:  $g(Z)$ .



(a)



(b)

Slika 2.17: Shema autoenkodera. **(a)** prikazuje shemu enkodera  $f(X)$ . **(b)** pokazuje shemu dekodera  $g(X)$ . Strelice prema dolje predstavljaju *maxpool* koji smanjuje dimenzije tenzora. Strelice prema gore su *upscale* layeri, koji povećavaju dimenzije tenzora

Ciljana funkcija gubitaka koju želimo minimizirati će biti kvadratni gubitak, sličan izrazu (2.23), uz razliku što umjesto  $Y$  podataka koristimo  $X$  kao ciljane vrijednosti. Osim toga, korištenje regularizacije se pokazalo nepotrebnim, pa je ukupna funkcija

gubitaka:

$$J = \frac{1}{2N} \sum_i^N [x^{(i)} - f(x^{(i)})]^2 \quad (2.32)$$

Slično kao i kod UNet-a u prošlom poglavlju, za optimizaciju koristimo algoritam *Adam*, s time da u jednom koraku učenja koristimo po dvije slike odjednom. Sve slike su prije učenja prošle isto pojačavanje podataka kao i kod UNet-a. Rezultat učenja su funkcije  $f$  i  $g$ . Funkciju  $f$  koristimo da preslikamo skup slika za testiranje u  $Z$ -prostor. Na reprezentaciji slika u  $Z$ -prostoru koristimo slične statističke metode analize koje su se do sada koristile i kod ručno-rađenih algoritama, kao npr. u ASM (eng. *active shape model*) [65].

S obzirom da nismo postavili nikakvu regularizaciju niti dodatan zahtjev za neuralnu mrežu, ne očekujemo da će sve dimenzije  $Z$ -prostora biti međusobno nezavisne. Odnosno, ako izračunamo  $Z$  vrijednosti iz nekog skupa slika, primijetili bi značajne korelacije između nekih dimenzija. Zbog toga nam je cilj naći unitarno preslikavanje iz prostora  $Z$  u prostor  $Z'$  u kojem varijacije više nisu korelirane.

Slike grafenskih zrna dijelimo na 3 skupine: skupinu za treniranje, za validaciju te skupinu za testiranje u omjeru 3:1:1. Skupina za treniranje nam služi za učenje neuralne mreže optimizacijskom metodom pod (2.32), dok s validacijskom skupinom provjeravamo javlja li se prenaučenosť. Skupina za testiranje nam služi za provjeru oblika jednom kada učenje završi.

Da bismo opisali varijacije oblika, prvo treniramo mrežu na podacima za treniranje, te dobivamo funkcije  $f$  i  $g$ . Nakon toga, računamo srednju vrijednost testnog skupa podataka u  $Z$ -prostoru ( $\mu$ ), te nakon toga izračunamo matricu kovarijacije ( $\Sigma^{[Z]}$ ) u  $Z$ -prostoru:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{N} \sum_i^N z^{(i)} \\ \Sigma^{[Z]} &= \frac{1}{N} \sum_i^N |z^{(i)} - \mu\rangle \langle z^{(i)} - \mu| \end{aligned} \quad (2.33)$$

Želimo naći prostor  $Z'$  u kojem je  $\Sigma^{[Z']}$  dijagonalna. Odnosno tražimo matricu transformacije  $U$ , takvu da vrijedi:

$$\Sigma^{[Z']} = U \cdot \Sigma^{[Z]} \cdot U^T \quad (2.34)$$

S obzirom da je matrica kovarijancije kvadratna i simetrična, ovaj problem možemo riješiti rastavom na svojstvene vektore i vrijednosti (eng. *eigenvalue decomposition*). Svojstvene vrijednosti dobivene takvim rastavom su dijagonalni članovi matrice  $\Sigma^{[Z']}$ , a svojstveni vektori nam čine matricu unitarne transformacije  $U$ .

Ovime smo u biti napravili dijagonalizaciju, odnosno našli smo svojstvene modove varijacije oblika za slike u testnom skupu. Svojstvene vrijednosti, odnosno dijagonale  $\Sigma^{[Z']}$  nam predstavljaju kvadrat standardne devijacije za taj mod.

Da bismo pretražili i prikazali  $n$ -ti svojstveni mod varijacije, uzimamo uzorke varijacije po pravilu:

$$\Delta_n^\delta = \delta \cdot \mathbf{u}_n \quad (2.35)$$

Gdje je  $\mathbf{u}_n$   $n$ -ti svojstveni vektor, a  $\delta$  parametar varijacije.

Sada možemo rekonstruirati ukupni oblik:

$$\begin{aligned} \tilde{z}_n^\delta &= \mu + \Delta_n^\delta \\ \tilde{X}_n^\delta &= g(\tilde{z}_n^\delta) \end{aligned} \quad (2.36)$$

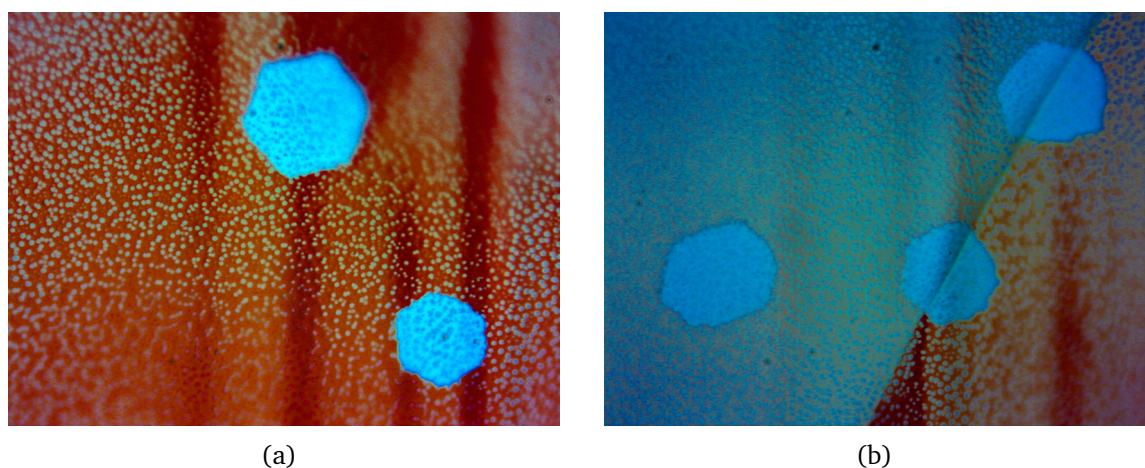
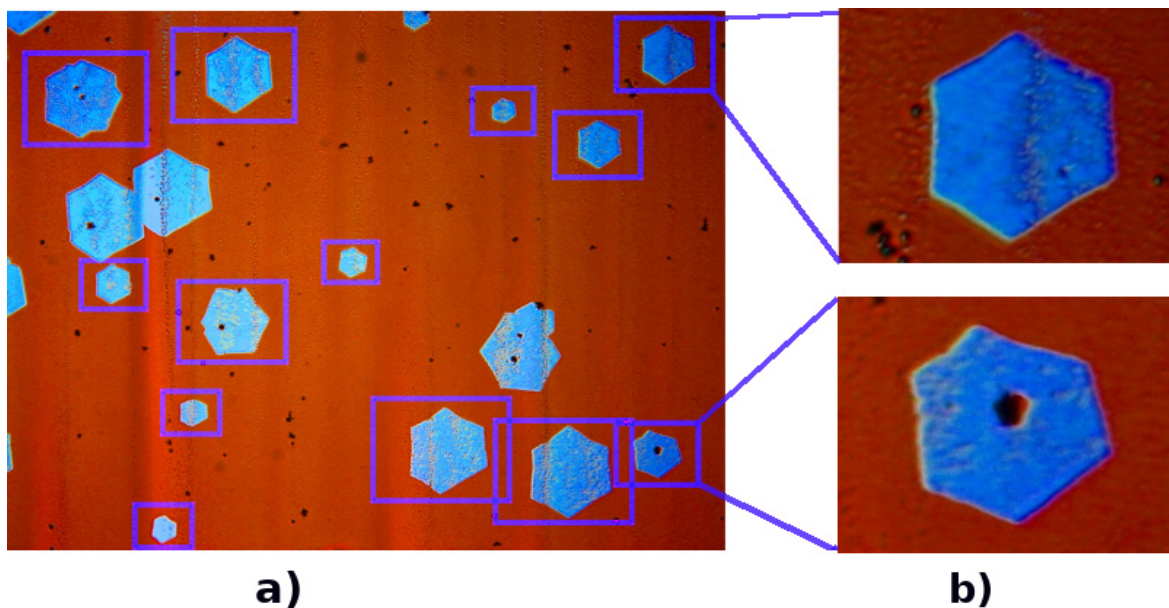
Gdje je  $\tilde{z}_n^\delta$  dobiveni uzorak u  $Z$ -prostoru, a  $\tilde{X}_n^\delta$  je taj isti uzorak dekodiran naučenom funkcijom  $g$ , nazad u aproksimativni prostor slika.

Za vizualizaciju  $n$ -tog moda, mijenjamo parametar  $\delta$  od  $-2\sigma_{n,n}$  do  $+2\sigma_n$ , pri čemu je  $\sigma$  standardna devijacija dobivena korjenovanjem vrijednosti na dijagonali u  $\Sigma^{[Z']}$ . Za svaki takav  $\delta$ , prikažemo rekonstruiramo sliku  $\tilde{z}_n^\delta$  te tako možemo pratiti i interpretirati promjenu.

## 3 Rezultati i diskusija

### 3.1 Analiza zrna grafena

Podaci za obradu grafena su dobiveni od tri uspješno sintetizirana uzorka. Od ta tri uzorka, snimili smo ukupno 408 slika optičkim mikroskopom s povećanjem 50x. Iz tako dobivenih slika ručno označavamo i izrezujemo dijelove slike na kojima je zrno grafena, kao što je prikazano na slici (3.1(a)). Iz toga smo dobili 3131 manju sliku grafenskih zrna sličnih kao na slici (3.1(b)). Nismo označavali grafenska područja koja su očito nastala spajanjem više različitih zrna. Osim toga, zrna koja su bila



Slika 3.2: Prikaz problematičnih slika među prikupljenim podacima. (a) plavičaste nakupine na površini bakra, (b) plavičasta domena bakra

preblizu rubu i drugim zrnima isto nismo označavali. Omjer visine i širine rezanih područja smo držali istima, kako ne bi došlo do deformacije oblika prilikom treniranja modela. Veličinu prozora nismo držali konstantnom, jer inače ne bi mogli označiti dovoljan broj zrna koji je potreban za uspješno treniranje.

Slike su podijeljene u tri skupine: 2504 slika kao podaci za treniranje, 313 slika kao podaci za validaciju, te 314 slika za testiranje i analiziranje. Prije podjele, slike smo pseudo-nasumično promiješali, čime pokušavamo postići da u svakoj od tri skupine slika bude jednaka raspodjela podataka s obzirom na neke značajke izgleda i



uzorak od kojeg su slike dobivene.

Na jednom od sintetiziranih uzorka, čiji je primjer slike prikazan na slici (3.2(a)), možemo primijetiti puno plavičasto-bijelih točkica na površini bakra. Iako se možda čini da se radi o velikoj nukleaciji sitnih grafenskih zrna, pogledamo li isti uzorak pod većim povećanjem ili pomoću AFM-a, možemo primijetiti da se u stvari radi o kugličastim nakupinama mikrometarskih dimenzija. Iako nismo sigurni o porijeklu tih nakupina, pretpostavljamo da su nastale percipitacijom male količine otopljenog ugljika u bakru prilikom hlađenja uzorka. Još jednu problematičnu pojavu možemo vidjeti na slici (3.2(b)). Neke bakrene domene imaju plavičasti odsjaj. Pretpostavljamo da se ova pojava dogodila ili prilikom oksidacije zagrijanog bakra ili je to optički efekt kojeg uzrokuju mikrometarske kuglične nakupine na nekim bakrenim domenama. Za našu analizu oblika ovakva smetnja u principu nije problem jer su grafenska zrna i dalje vidljiva. Posebno ćemo promatrati ovakve slike kod naučenog autoenkodera, te pratiti koliko te smetnje utječu na rekonstrukciju slike, s ciljem da spriječimo moguću prenaučenosť na ovakvu vrstu smetnje.

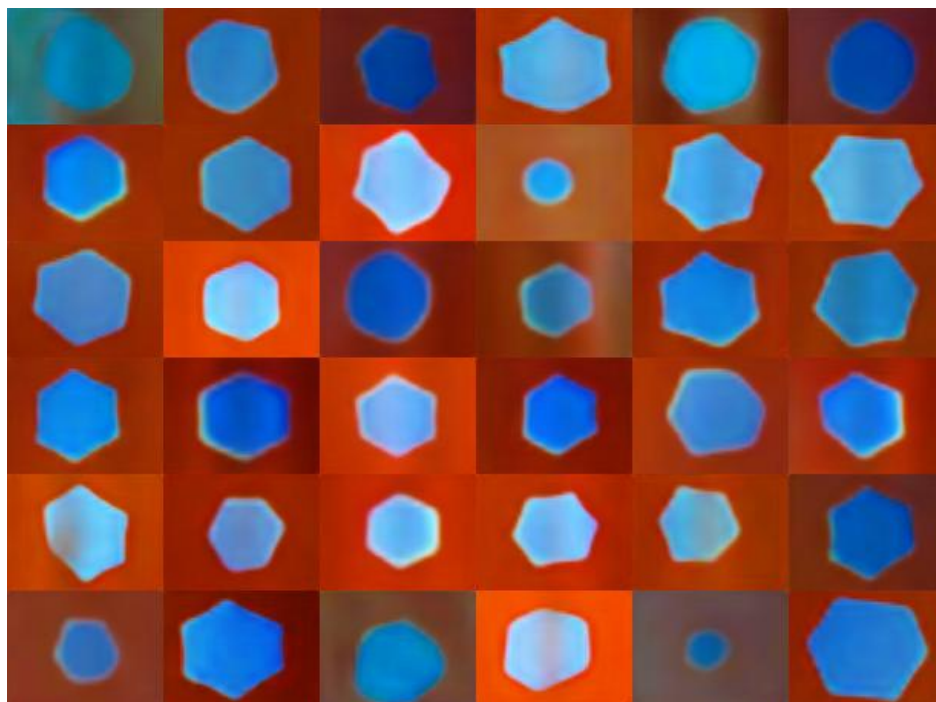
Trening je trajao 1000 epoha, s time da se prilikom jednog koraka učenja koristilo 32 slike odjednom. Učenje nakon 1000 epoha još uvijek nije konvergiralo, ali su relativne promjene funkcije gubitaka (po koraku učenja) postale vrlo male:  $\frac{\Delta J}{J} < 10^{-5}$ . Gubitak za slike za validaciju je pao gotovo jednako kao i gubitak za slike za trening, odnosno nije se javila prenaučenosť.

Pretpostavimo da su nakon učenja preslikavanja  $f$  i  $g$  savršena, odnosno takva da funkcija  $f \circ g$  najbolje moguće opisuje identitetu za dani problem (za trenutnu arhitekturu mreže i korištene podatke). Tada rekonstruirana slika,  $g(Z)$  predstavlja najbolju moguću reprezentaciju ukupne informacije koju  $f(X)$  sprema kompresijom u  $Z$ -prostor. U tom slučaju, usporedbom originalnih i rekonstruiranih slika na (3.3) možemo vidjeti apstraktne značajke koje su nekako predstavljene u  $Z$  prostoru. Možemo primijetiti da je sačuvana informacija o prosječnoj boji pozadine te većina oblika grafenskih zrna. Osim toga, možemo primijetiti da se u rekonstruiranim slikama ne pojavljuju granice zrna bakra, te nasumična oštećenja. Primjećujemo da su oštećenja koja se prethodno nalaze na zrnu efektivno maknuta, te je autoenkoder pokušao rekonstruirati oblik prema tome kako bi to zrno izgledalo da nema oštećenja.

Na slici (3.4) je prikazano nekoliko izdvojenih slika uzoraka na kojem su se javljale kugličaste nakupine. Za slike na kojima su nakupine na narančastoj domeni,



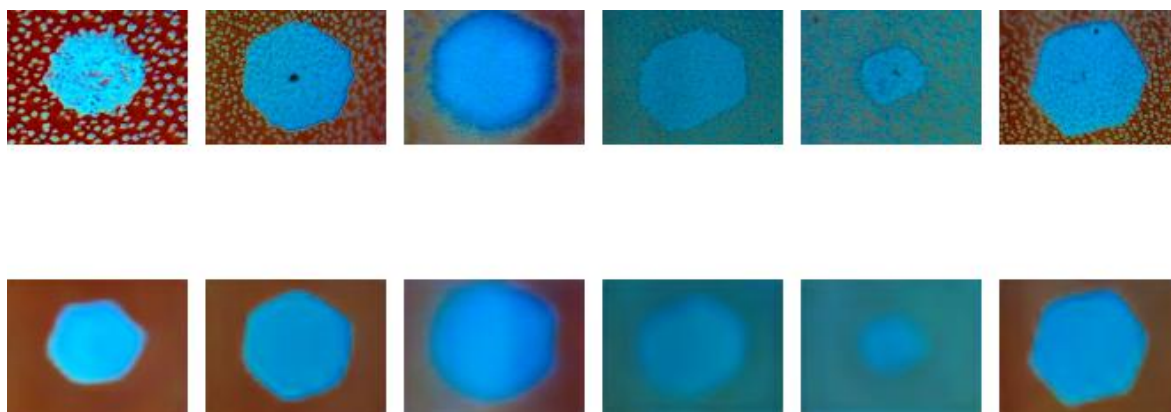
(a)



(b)

Slika 3.3: 36 nasumično odabranih slika zrna iz skupine za testiranje. **(a)** originalne slike ( $X$ ). Na **(b)** vidimo slike koje su dobivene rekonstrukcijom autoenkodera,  $g(f(X))$

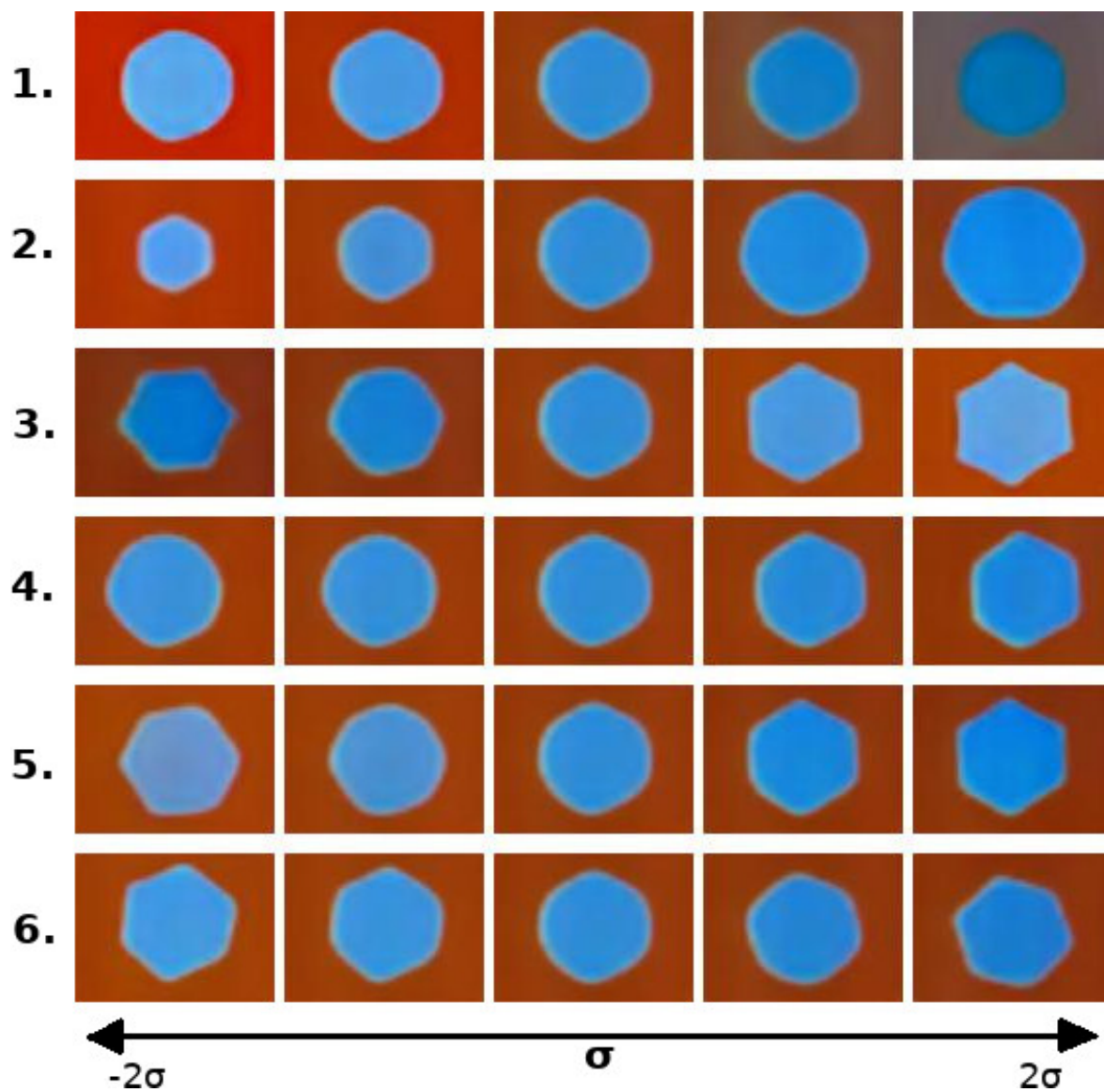
možemo primijetiti da je rekonstrukcija dobra te da oblici zadržavaju rubove. Jedini značajan utjecaj plavičastih nakupina je promjena u prosječnoj svjetlini dijela rekonstrukcije na području bakrene folije. Slike zrna na plavičastoj domeni bakra



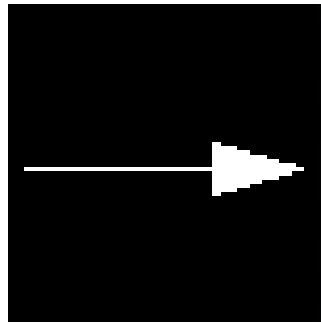
Slika 3.4: Originalne slike (gore) i rekonstruirane (dolje) za neke problematične slučajeve

nisu ispravno rekonstruirane. Iako autoenkoder uspijeva zapamtiti položaj i veličinu zrna, možemo primijetiti da rubovi više nisu toliko jasni kao u originalnoj slici. Još jedan problematičan slučaj su zrna koja nisu bila fokusirana. S obzirom na očekivanje, ta zrna su dosta dobro rekonstruirana, ali postoji zaobljenje nekih rubova, odnosno gubitak u informaciji o obliku.

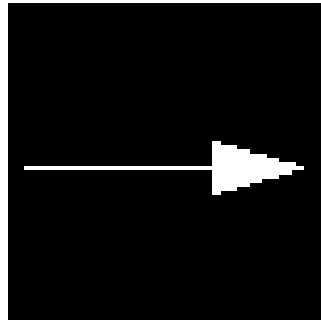
Zrna iz testne skupine pretvorimo u  $Z$  prostor pomoću naučene funkcije enkodera:  $Z = f(X)$ . Izračunamo srednju vrijednost u  $Z$  prostoru i matricu kovarijancije. Dijagonaliziranjem te matrice dobivamo unitarnu matricu  $U$  koja nam služi kao matrica transformacije između  $Z \iff Z'$ . Prema izrazu (2.36) uzorkujemo prostor  $Z'$  za 6 najznačajnijih svojstvenih varijacija. Za svaku svojstvenu varijaciju uzorkujemo 4 slike oko srednje vrijednosti, te koristimo naučenu funkciju dekodera  $g(Z)$  da rekonstruiramo sliku i predložimo si varijacije. Rekonstruirane slike su prikazane na slici (3.5). Srednja kolona rekonstruiranih oblika je prosječan oblik u raspodjeli. Možemo vidjeti da prvi mod predstavlja varijaciju boje pozadine, odnosno boju oksidirane bakrene folije. Boja varira od žarko narančaste, do plavičasto-bijele. Na plavičasto-bijeloj pozadini se događa i blago zamućenje rubova zrna, što nam potvrđuje da je mreži bilo teže rekonstruirati oblike zrna na takvim pozadinama. Drugi mod predstavlja ukupnu veličinu zrna, i ne daje nam previše značajnu informaciju. Treći mod je najzanimljiviji i predstavlja variranje između dvije tipične orijentacije zrna. Ako parametar mijenjamo finije, možemo primijetiti da ova varijacija ne uzrokuje rotaciju, nego glatki prijelaz između dvije orijentacije. Te orijentacije su međusobno zrotirane za oko  $30^\circ$  i predstavljaju dvije preferencijalne orijentacije grafena pri rastu na bakru u našem sustavu. Četvrti mod je položaj zrna lijevo-desno uz istovremeno



Slika 3.5: Prva 6 najznačajnija svojstvena moda varijacija zrna na sintetiziranim uzorcima grafena.



(a)



(b)

Slika 3.6: Lijevo - originalne slike predviđenog oblika, dobivene Wulffovom konstrukcijom. Desno - rekonstrukcija slike na lijevo pomoću istreniranog autoenkodera. **(a)** slike u kojima je bijelom bojom označeno predviđeno zrno, a crnom bojom pozadina. **(b)** slika pod (a) s ručno namještenim bojama te njena rekonstrukcija

blago mijenjanje oblika. Peti i šesti mod najviše predstavljaju blagu rotaciju zrna, ali su njihove varijacije manje zastupljene od prošlih modova. Doprinos varijacijama većine modova od 7. do 30. su mali, ali nisu zanemarivi. Osim toga, ti viši modovi nemaju jednostavnu vizualnu interpretaciju kao prvih 6 modova.

Slijedeće smještamo idealan oblik u  $Z$  prostor, pa potom i u  $Z'$  prostor. Idealni oblici su slike dobivene Wulffovom konstrukcijom kao na slici (2.6(b)). Na slici (3.6(a)) možemo vidjeti da se prilikom rekonstrukcije slike  $X \rightarrow g(f(X))$  javljala značajna deformacija oblika. Na slici (3.6(b)) uzimamo isti predviđeni oblik, ali ručno namještam boje pozadine i predviđenog zrna tako da što bolje odgovaraju bojama srednjeg oblika. U tom slučaju je rekonstruirana slika puno bliža originalnoj uz mali gubitak oštrote na rubovima. Takav oblik s namještenim bojama prebacujemo u  $Z'$  prostor i uspoređujemo s prethodno dobivenom distribucijom. Svih 30 latentnih značajki je unutar  $\pm 3\sigma$  od srednje vrijednosti, čime potvrđujemo da se idealan oblik nalazi unutar naše raspodjele.

Za oblik na slici (3.6(a)) reprezentacija u  $Z'$  prostoru se značajnije razlikuje od slike kojoj namjestimo boje. To znači da nismo uspjeli izolirati informaciju o boji na

samo 1. mod. Za prvih 6 svojstvenih modova reprezentacija u  $Z'$  je unutar  $\pm 3\sigma$ , osim očekivano za 1. mod koji predstavlja veliki dio boja. Za modove nakon 6., velik dio vrijednosti pada izvan raspodjele. Pretpostavljamo da se to događa zbog toga što je pozadina slike crna, dok je neuralna mreža učila na slikama koje su većinom imale narančastu pozadinu.

### 3.2 Segmentacija MoS<sub>2</sub>

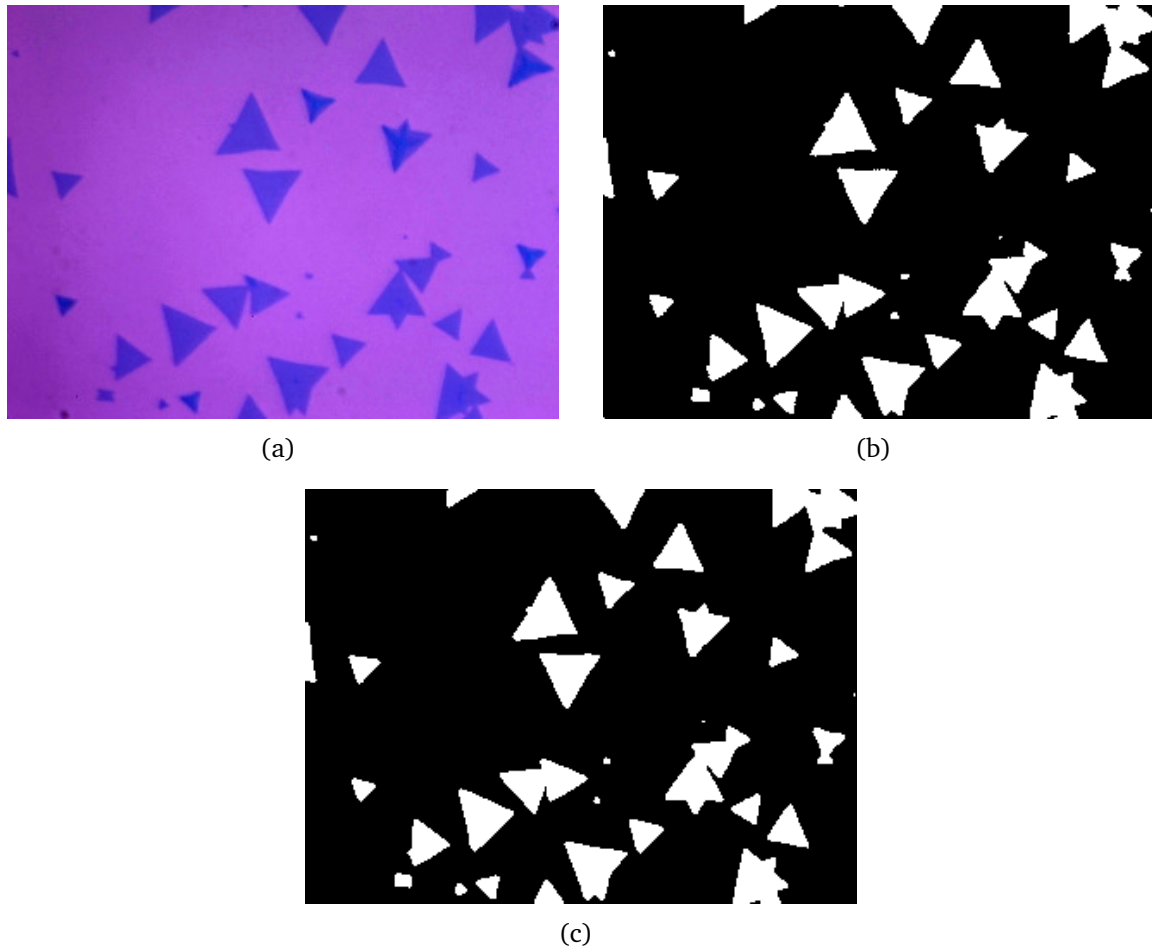
Od mnoštva video snimki, odabrali smo osam videa za treniranje, dva za validaciju i dva za test. Iz tih videa smo izvukli ukupno 2034 slika, te smo na svakoj označili područja MoS<sub>2</sub> kombinacijom metode miješanih gausijana i ručnog označavanja. Na slici (3.7) možemo vidjeti primjer tako označene slike. Procjenjujemo da smo ovakvim označavanjem pogrešno označili najviše 1 u 200 piksela, odnosno imamo točnost u označavanju 99.5%. Prema tome, ako mjera točnosti mreže prijeđe tu vrijednost, možemo pretpostaviti da dolazi do prenaučivosti na naše pogreške pri označavanju. Vidimo da video snimke prikazuju oblike zrna koji rastu kao pravilni trokuti, ali se nakon nekog vremena spajaju u polikristalinične strukture.

Arhitektura UNeta je puno kompliciranija i veća od autoenkodera korištenog za grafenska zrna. Zbog toga su i vremenska i prostorna kompleksnost algoritma puno veće. Treniranje je u ovom slučaju trajalo 50 epoha, nakon čega su relativne promjene gubitaka bile:  $\frac{\Delta J}{J} \approx 10^{-1}$ . U tablici (3.1) možemo vidjeti performanse za tri skupine nakon 50 epohi učenja. Za podatke u tablici, granični prag (eng. *threshold*) je bio 0.5, odnosno 50%. Ovo znači da je svaki piksel koji je na izlazu iz neuralne mreže imao vrijednost veću ili jednaku 0.5 označen kao dio MoS<sub>2</sub> kristala.

	Točnost (Accuracy)	f1 ocjena
Trening	99.43%	98.69%
Validacija	99.38%	98.63%
Test	99.30%	98.55%
Test-Optimal	99.35%	98.65%

Tablica 3.1: Procjene efikasnosti istrenirane UNet mreže za trening/validacija/test skupine. Dodatno su prikazane procjene za optimalan granični prag: 0.64; na kojem testna skupina ima najbolji *f1*

Na grafu (3.8) je prikazana ROC krivulja (eng. *receiver operating characteristic curve*). Krivulja prikazuje ovisnost TPR (eng. *true positive rate*) o FPR (eng. *false*



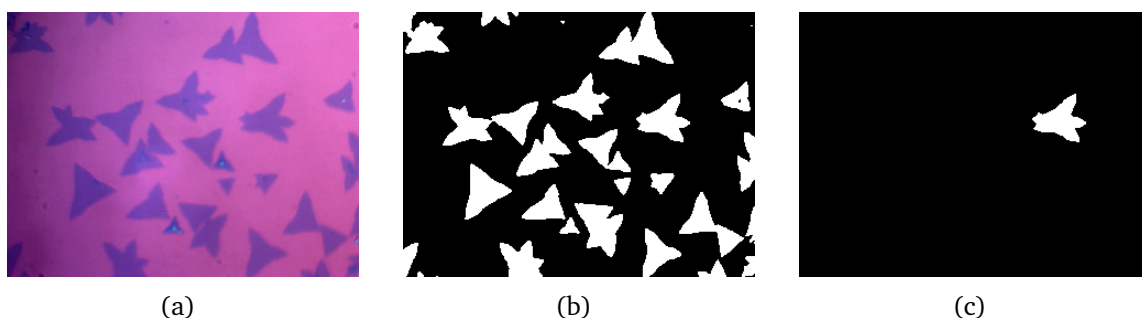
Slika 3.7: **(a)** Primjer ulazne slike ( $X$ ). **(b)** Maska s označenim područjima  $\text{MoS}_2$  ( $Y$ ). **(c)** Maska koju dobivamo izlazom iz neuralne mreže - pokušaj neuralne mreže da reproducira masku pod (b).

*positive rate*) za vrijednosti graničnog praga između 0 i 1. TPR je omjer broja točno označenih piksela pozitivne klase (područje  $\text{MoS}_2$ ) i ukupnog broja piksela pozitivne klase. FPR je omjer broja krivo označenih piksela pozitivne klase i ukupnog broja negativne klase (područje pozadine). Iz grafa možemo vidjeti da je naučena UNet neuralna mreža gotovo idealan klasifikator za ovaj problem, iako smo imali relativno mali broj podataka za učenje.

Nakon toga, uzimamo jednu od testnih video datoteka. Prolazimo redom po slikama iz video snimke te koristimo istrenirani UNet da nam označi područja  $\text{MoS}_2$  na svakoj slici. Koristimo DBSCAN za rastav bijelih područja u zasebne skupine, kao na slici (3.9(c)), za koje pratimo promjenu površine i opsega u vremenu.

Na slici (3.9(c)) možemo vidjeti masku jednog uspješno izoliranog zrna sa zadnje slike video snimke. Pratili smo promjenu veličine, odnosno površine i opsega tog zrna kroz video. Na slikama (3.10) možemo vidjeti dobivene grafove za dva primjera. Na

Slika 3.8: **(a)** ROC krivulja. Za usporedbu, plavom bojom je prikazana karakteristika za algoritam koji nasumično klasificira svaki piksel, a narančastom bojom je prikazan teoretski idealan algoritam.



Slika 3.9: **(a)** Ulazne slika i **(b)** segmentacija dobivena UNet-om za zadnju sliku videa. **(c)** Maska koja označava primjer jednog izoliranog zrna.

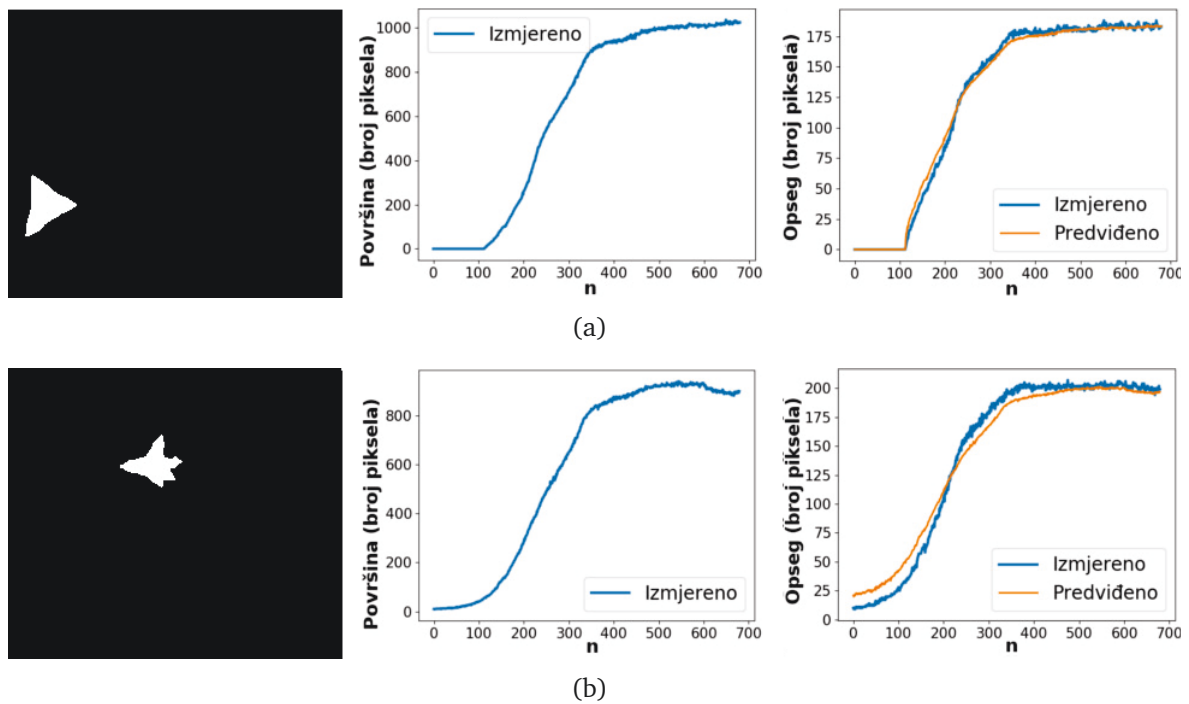
$x$  osi je indeks slike prema redoslijedu kojim se javlja u videu. Ako pretpostavimo da je vrijeme između dvije slike jednako kroz cijelu video snimku, tada nam ovi grafovi prikazuju kako se površina i opseg mijenjaju u vremenu.

Kao što smo vidjeli, idealni oblik zrna  $\text{MoS}_2$  je jednako-stranični trokut. Koristeći jednostavnu geometriju, možemo lako dobiti idealnu ovisnost površine i opsega:

$$O = 3a, \quad P = a^2 \frac{\sqrt{3}}{4} \quad \Rightarrow \quad O = \frac{6}{\sqrt[4]{3}} \sqrt{P} \quad (3.1)$$

gdje je  $a$  stranica jednako-straničnog trokuta. Vidimo da bi opseg trebao biti proporcionalan kvadratnom korijenu površine. Na slikama (3.10) možemo vidjeti grafove na kojima se prikazuje ponašanje mjenjenog opsega u vremenu i opsega koji je predviđen





Slika 3.10: (a) Maska za primjer izoliranog zrna, koje izgleda približno kao jednakostranični trokut. (b) Maska za primjer izoliranog objekta koji značajnije odstupa od oblika pravilnog trokuta. Možemo vidjeti dobivene grafove koji prikazuju mijenjanje ukupne površine kroz vrijeme videa te grafove izmjerene i predviđene površine o vremenu.

iz površine. Na slici (3.10(a)) uočavamo zrno koje podsjeća na pravilni trokut, pa se predviđena i mjerena krivulja slažu. Na grafu na slici (3.10(b)) primjećujemo mijenjanje opsega kroz video snimku za oblik koji je nastao srastanjem više zrna. Oblik ne odgovara pravilnom trokutu zbog čega možemo uočiti značajnije odstupanje mjenjenog od predviđenog opsega.

S obzirom na to da istrenirani UNet pokazuje jako dobre performanse, vrlo vjerojatno možemo smanjiti njegove parametre i veličinu arhitekture bez velikih gubitaka na točnosti, ali s potencijalnim dobitkom na brzini izvođenja. DBSCAN algoritam za odvajanje zrna praktički mora ponovno učiti, odnosno tražiti nakupine na svakoj novoj slici. Zbog toga, iako je DBSCAN po svom principu relativno brz algoritam, i ovdje imamo dodatnu vremensku složenost.

## 4 Zaključak

Problem sinteze dvodimenzijских materijala još uvijek je izazov. Prilikom sinteze često nastaju neželjeni efekti koje obično ne možemo odmah objasniti. Da bismo objasnili ovakve pojave, potrebno je povezati parametre koje kontroliramo prilikom sinteze te svojstva dobivenog uzorka. Nakon sinteze, kvaliteta uzorka se često inicijalno provjerava pomoću optičkog mikroskopa. U ovom radu otvaramo vrata prema konzistentnijoj analizi ovakvih slika.

Vidjeli smo da oblici pojedinih kristalnih zrna mogu pokazati puno informacija o kvaliteti sinteze. Prikazali smo metodu za statističku analizu oblika na primjeru grafenskih zrna na bakrenoj foliji. Metoda se bazira na algoritmu dubinskog učenja - konvolucijskom autoenkoderu. Autoenkoder je prilikom obrade slika uspio ukloniti informaciju o nasumičnim nečistoćama i granicama zrna supstrata, ali je zadržao neke neželjene informacije u analizi kao što su boja zrna i pozadine. Kao rezultat ovakve obrade dobivamo raspodjelu svojstvenih značajki oblika. Više takvih raspodjela dobivenih za različite uzorke možemo međusobno uspoređivati i povezivati s kontroliranim parametrima sinteze. Osim toga, na dobivenu raspodjelu možemo smještati oblike predviđene teorijom, s time da moramo paziti na boju slike koju smo dobili iz teoretskih predviđanja.

Osim toga, prikazali smo princip te primjer kako automatski bilježiti dinamiku rasta  $\text{MoS}_2$  na  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Glavni problem ovakve analize je odvajanje područja s ciljanim materijalom od pozadine, te bilježenje površine u vremenu. Naša metoda odvajanja se bazirala na UNet arhitekturi dubinske neuralne mreže te je pokazala točnost u označavanju piksela 99.3% - 99.4%. Označenu sliku tada možemo rastaviti na međusobno spojena područja i zasebna zrna. Ako ovaj proces primijenimo na svaku sliku u video snimci, možemo pratiti dinamiku veličina koje možemo iščitati iz optičkih slika (npr. površina i opseg zrna).

## 5 Metodički dio - konvergentna leća

Da bismo objasnili osnovni princip rada optičkog mikroskopa, dovoljno nam je poznavanje geometrijske optike. Geometrijska optika je dio šireg područja optike, koja se bavi svojstvima i ponašanjem svjetlosti. Za proučavanje geometrijske optike, nisu nam potrebna valna svojstva (npr. valna duljina svjetlosti) i valni efekti svjetlosti (npr. pojave interferencije). U geometrijskoj optici svjetlost gledamo kao skup zraka koje se šire pravocrtno. Pojave koje proučavamo uključuju refleksiju svjetlosti i lom svjetlosti. Refleksiju u srednjoj školi učenici proučavaju na ravnim i sfernim zrcalima. Lom svjetlosti se javlja prilikom prijelaza svjetlosti između dva sredstva različite optičke gustoće. Optičke leće su posebno napravljene za tehnološko korištenje efekta loma. Konvergentne i divergentne leće su tradicionalno rađene od stakla, ali mogu biti napravljene i od drugih prozirnih materijala koji imaju drugačiju optičku gustoću od zraka.

U današnje vrijeme, ljudi se susreću s geometrijskom optikom već kao djeca u školskoj dobi. Pokazuje se da je istraživački usmjerena nastava fizike bolja od tradicionalnog načina predavanja. Interaktivni pristup podrazumijeva aktivnu raspravu o predviđenoj temi za vrijeme nastave. Interakcija podrazumijeva razgovor i raspravu između učenika i učenika te učenika i nastavnika. Osim interaktivno, nastava se odvija kroz vođeno istraživanje. S takvim pristupom očekujemo od djece da sama dolaze do ciljanih zaključaka, a od nastavnika se očekuje da osmisli, organizira i vodi učenike. U nastavku slijedi priprema za istraživačko usmjereni blok-sat za četvrti razred srednje škole (prirodoslovno matematičke gimnazije) na temu konvergentne leće. Djeca su već upoznata s osnovnim pojmovima geometrijske optike te su upoznati s pojmom fokusa i karakterističnih zraka kod sfernih zrcala.

## **5.1 Priprema za nastavni sat - konvergentna leća**

Obrazovni ishodi:

- Objasniti lom svjetlosti na konvergentnoj leći
- Opisati ponašanje karakterističnih zraka
- Iskazati i objasniti jednadžbu leće
- Nacrtati nastalu sliku predmeta kod konvergentne leće
- Primjenjivati spoznaje u svakodnevnom životu
- Razvijati znanstveno i logičko razmišljanje
- Razvijati sposobnost verbalnog i pismenog izražavanja

Odgojni ishodi:

- Izražavati vlastito mišljenje
- Uvažavati tuđi način razmišljanja
- Razvijati interes za znanost
- Razvijati parlamentarnost i demokratičnost

### **UVODNI DIO SATA**

**Kako vidi osoba koja je dalekovidna ili kratkovidna? Kakvu sliku onda vide? Koje pomagalo koriste takvi ljudi da bi korigirali svoj vid? Koji su glavni dijelovi naočala?**

Učenici su upoznati s lećama iz svakodnevnog govora. Navodimo ih na zaključak da su leće glavni dio naočala.

**Kako izgleda leća? Gdje još znate da se koriste leće? Kako gledamo udaljene objekte? Čime možemo vidjeti udaljene planete? Kako bismo lakše vidjeli sitna slova? Čime promatramo bakterije?**

Od učenika očekujemo da se prisjete kako izgledaju, što rade i od čega se sastoje dalekozor, teleskop, povećalo i mikroskop.

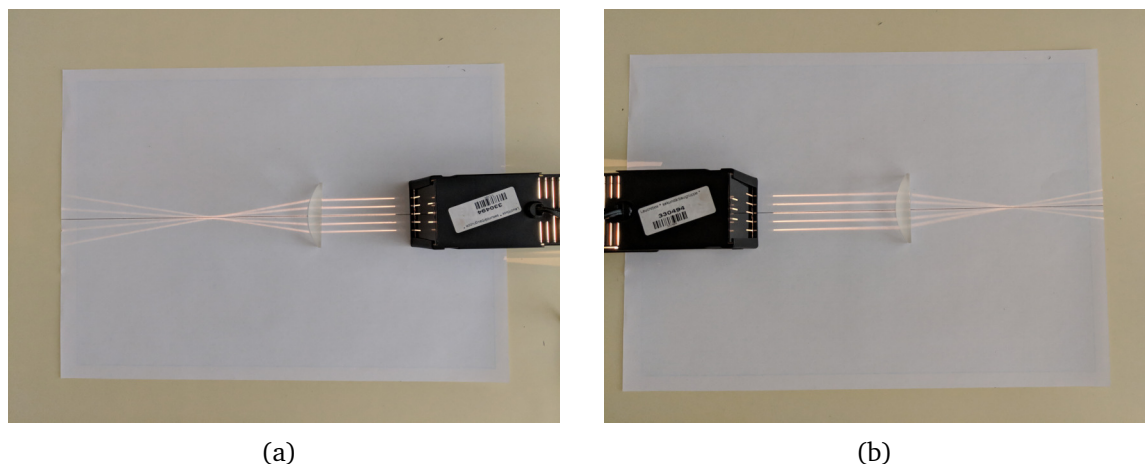
**Koje vrste leća poznajete? Kako izgledaju te leće?** - Učenici se sjećaju pojmova konvergentne i divergentne leće iz osnovne škole

Danas ćemo proučavati konvergentnu leću - Pišem naslov "Konvergentna leća"

## SREDIŠNJI DIO SATA

### Središnji dio sata

#### Pokus 1:



Slika 5.1: Proučavanje ponašanja zraka svjetlosti koje prolaze kroz konvergentnu leću.

#### **ISTRAŽIVAČKO PITANJE: Kako se ponašaju zrake svjetlosti prolaskom kroz konvergentnu leću?**

Učenike podijelimo u grupe. Svaka grupa dobije konvergentnu leću, izvor svjetlosti s prorezima i veći list papira. Na izlazu iz izvora stavimo nastavak s pet proreza.

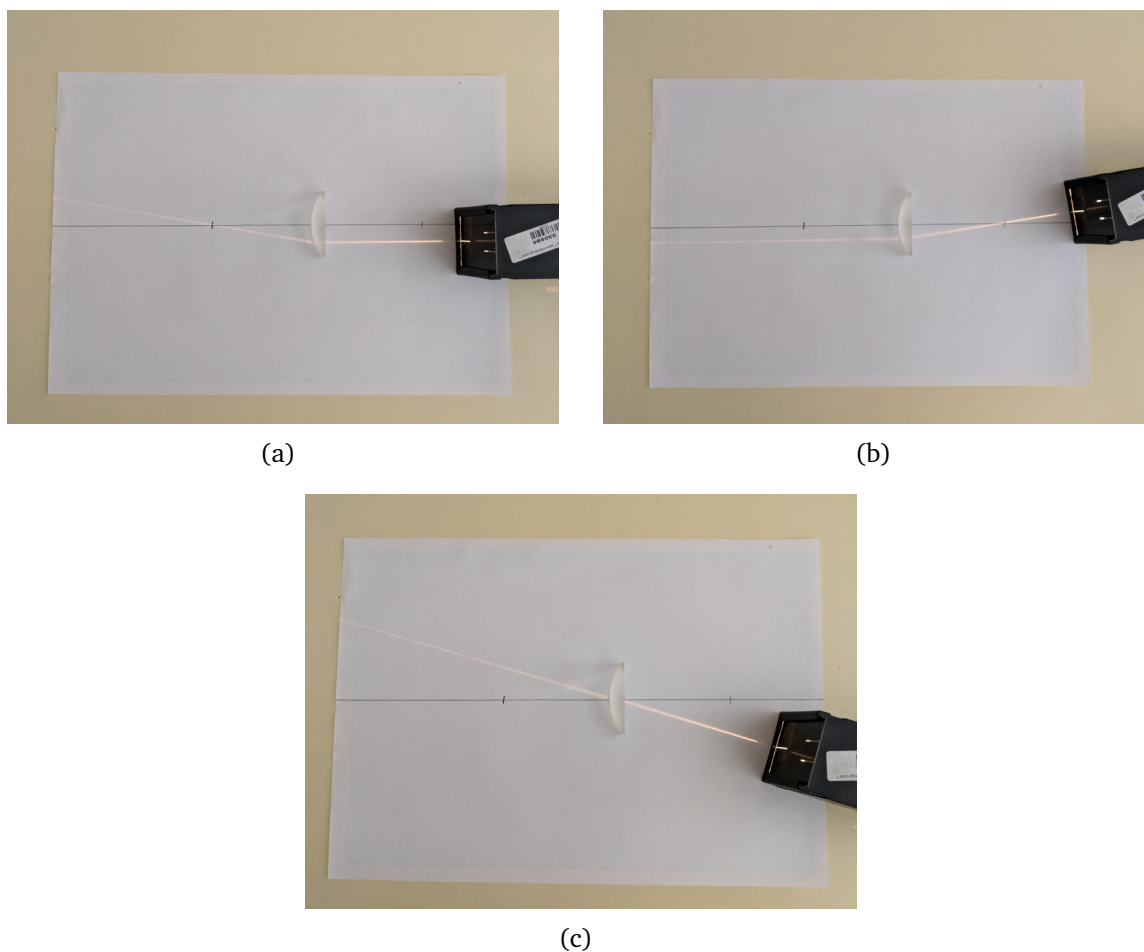
Učenici se upoznaju s eksperimentalnom opremom kroz kratku raspravu o funkciji pojedinih dijelova.

U prvom dijelu pokusa učenici proučavaju ponašanje zraka koje prolaze kroz konvergentnu leću. Prvo koriste prorez s više različitih otvora, te proučavaju više zraka odjednom.

**Stavimo papir ispred izvora svjetlosti te ga upalimo - Što vidimo na papiru? Što nam predstavljaju te svjetlosne linije? Što će se dogoditi kada ispred izvora stavimo leću? Što mislite, kako će se zakriviti pojedine zrake svjetlosti?**

Učenici objašnjavaju svoje pretpostavke, a nakon toga i izvađaju pokus. Nakon toga skiciraju u bilježnicu što su vidjeli te slijedi rasprava o rezultatima.

**Kako su se zrake zakrivile? Kako se zakrive ako stavimo da upadaju okomito na leću? Kako se zove točka u kojoj se sijeku? - Označite tu točku (fokus) na**



Slika 5.2: Prikaz ponašanja karakterističnih zraka. **(a)** zraka koja upada paralelno na leću, a lomi se u fokus. **(b)** zraka koja upada kroz fokus na leću, ali lome se paralelno. **(c)**

**papiru. Što će se dogoditi kada izvor stavimo na drugu stranu leće? Kako će se zrake zakriviti?**

Učenici provjeravaju pretpostavke i označuju i drugo sjecište, te nakon kraće rasprave zaključuju da postoji fokus s obje strane leće te da su oba fokusa jednako udaljeni od leće.

U slijedećem dijelu višestruke proreze na izvoru zamjenjuju sa samo jednim. Cilj nam je ispitati ponašanje karakterističnih zraka koje prolaze kroz leću.

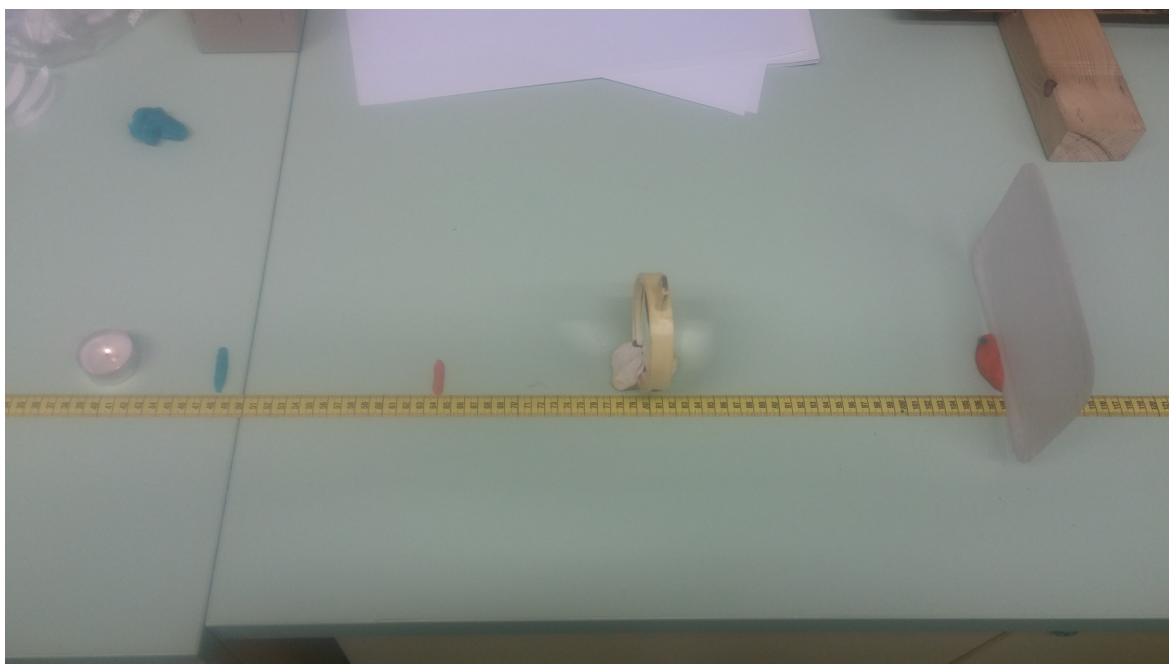
**Koje karakteristične zrake smo koristili kod zaobljenih zrcala? Kako bi se ponašale te zrake kod divergentne leće?**

Učenici bi se trebali sjetiti karakterističnih zraka kod zaobljenih zrcala, te uz raspravu i vođenje prenesimo pojam karakterističnih zraka i na leće. Učenici izvode drugi dio pokusa, odnosno provjeravaju svoje pretpostavke.

Kako se lomi zraka koja upada na leću paralelno s optičkom osi? Skicirajte! (slika (5.2(a)))

Što se događa sa zrakom koja prolazi kroz fokus? Skicirajte! (slika (5.2(b)))

Kako se lomi zraka koja prolazi središtem leće? Skicirajte! (slika (5.2(c)))



Slika 5.3: Prikaz postava za 2. pokus. Plastelinom smo učvrstili leću. Narančastim plastelinom smo označili mjesto na kojem se nalazi fokus, a plavi plastelin je stavljen na udaljenost od dvije žarišne daljine. Kao predmet koristimo jednostavnu svijeću, a kao zastor koristimo bijeli karton. Pomoću mjerne trake, određuje se udaljenost predmeta i slike predmeta od leće.

### **Pokus 2:**

**ISTRAŽIVAČKO PITANJE:** Istražite gdje nastaje slika predmeta i o kojim veličinama ona ovisi?

Za slijedeći dio pokusa, učenici dobivaju svijeću, šibice, metar, zastor te konvergentnu leću s poznatom žarišnom daljinom, koja može stajati uspravno. S učenicima raspravljamo kako bismo mogli naći udaljenost slike predmeta od leće te o čemu bi ta udaljenost mogla ovisiti. Očekujemo da će učenici pretpostaviti da ovisi o udaljenosti predmeta od leće, te o žarišnoj daljini leće.

**Kako bismo provjerali predložene ovisnosti? Na koje udaljenosti bismo stavljali predmet od leće? Kako možemo vidjeti položaj slike predmeta? Kako bismo prikazali mjerene podatke?**

Uz kraću raspravu i navođenje, učenici crtaju u bilježnicu tablicu u koju će upisati vrijednosti za udaljenost predmeta od leće i udaljenost slike predmeta od leće. Nakon toga, učenici rade po pet mjerenja udaljenosti slike predmeta od leće za pet različitih pozicija predmeta. Dodatno za svaki položaj opisuju kakva je slika predmeta: uvećana - umanjena, uspravna - obrnuta i realna - virtualna.

Nakon završetka pokusa raspravljamo s učenicima o rezultatima.

**Možete li uočiti ovisnost između udaljenosti predmeta od leće, udaljenosti slike predmeta od leće i žarišne daljine?**

Ako učenicima treba dodatna pomoć ili navođenje za dolaženje do zaključka, možemo koristiti dodatna pitanja: **Što dobivamo ako zbrojimo te tri vrijednosti svako mjerenje? Što još možemo napraviti? Koje su recipročne vrijednosti tih veličina? Što možemo primijetiti za njihov međusobni odnos? Što možemo primijetiti ako zbrojimo recipročne vrijednosti udaljenosti?**

Kroz vođenu raspravu dolazimo do konačnog izraza za jednadžbu leće:

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} \quad (5.1)$$

Gdje je  $a$  oznaka za udaljenost predmeta od leće,  $b$  za udaljenost slike predmeta od leće te  $f$  za žarišnu daljinu leće. Nakon napisane formule, pitamo učenike kako bi interpretirali napisanu formulu. Primjer jednog od očekivanih odgovora učenika je: zbroj recipročne vrijednosti udaljenosti predmeta i slike predmeta je jednak recipročnoj vrijednosti žarišne udaljenosti.

**Kako se mijenja udaljenost slike predmeta ako predmet približavam leći? Zašto?**

**Kako se mijenjaju recipročne vrijednosti?**

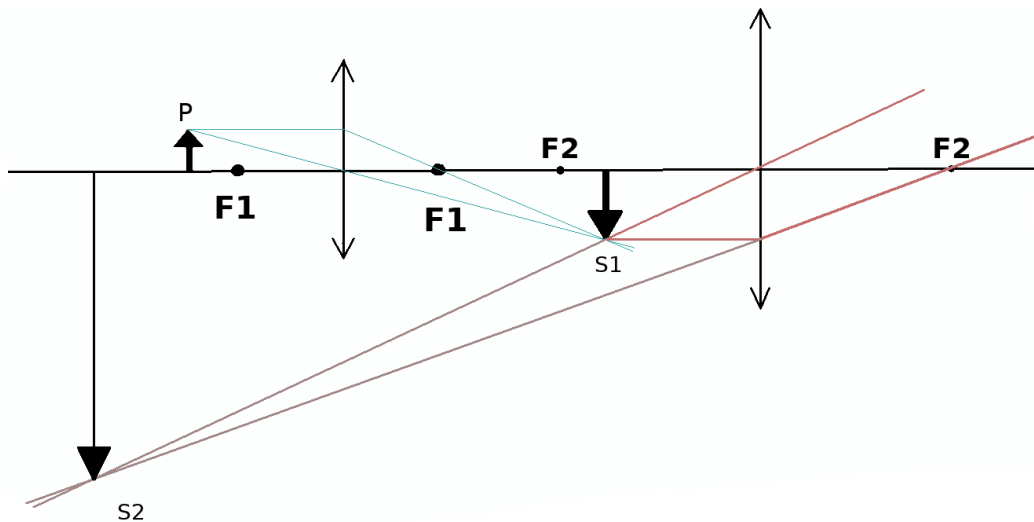
**Ako predmet držimo na istom mjestu, ali umjesto ove leće stavimo drugu koja ima duplo manju žarišnu udaljenost; kako bi se tada promijenila udaljenost slike? Zašto?**

## ZAVRŠNI DIO SATA

**Kako bismo konstruirali mikroskop? Koliko glavnih leća ima mikroskop? Kako se obično nazivaju te leće?**

Učenici skiciraju ideje u bilježnice i raspravljaju međusobno o idejama. **Kakvu ukupnu sliku želimo kad gledamo kroz mikroskop?**





Slika 5.4: Konstrukcija slika u mikroskopu. Lijeva leća je objektiv, a desna okular. F1 i F2 su žarišne udaljenosti, P je predmet, a S1 i S2 su prva i druga slika

Očekujemo da učenici prepoznaju da želimo uvećanu sliku promatranog predmeta. Osim toga, želimo da je slika virtualna da bismo ju mogli vidjeti. Ako učenike treba navoditi možemo iskoristiti neka od slijedećih pitanja. **Koje veličine je slika koju vidimo mikroskopom u usporedbi s predmetom? Kakva je narav slike? Kakva narav mora biti da bismo očima vidjeli sliku predmeta?**

**Ako gledamo samo okular, gdje mora biti predmet da bismo dobili virtualnu, uvećanu sliku?**

Učenike kroz usmjerenu raspravu navodimo na zaključak da predmet treba biti između fokusa i leće. Kao primjer nam može poslužiti prošli pokus. Zatim učenici skiciraju okular te položaj predmeta i slike. S obzirom da s mikroskopom obično promatramo stvari koje nisu vidljive golim okom, samo povećanje od okulara nam nije dovoljno, zbog toga dodajemo objektiv.

**Kakva mora biti slika koju stvara objektiv u mikroskopu? Na kojem položaju nam mora biti predmet da bismo to postigli? Na koje mjesto mora pasti slika dobivena objektivom? Zašto? Kako je slika dobivena objektivom povezana s okularom? Nacrtaj!**

Kroz raspravu i vođenje, učenici dolaze do zaključka da slika dobivena prvom lećom postaje predmetom za drugu leću.

**Kakva je sada ukupna slika s obzirom na početni predmet? Kakva je po veličini, naravi i uspravnosti?**

Učenici primjećuju da je ukupna slika predmeta uvećana, virtualna i obrnuta. Za

kraj imamo kratku raspravu oko toga koliko je bitno što je slika obrnuta. Učenici zaključuju da obrnuta slika nije problem jer predmet ionako možemo rotirati kada je pod mikroskopom, ili možemo gledati na mikroskop s proizvoljne strane.

# Dodaci

## Dodatak A Tablica varijacija u $Z'$ prostoru za idealne oblike grafena

Mod	$\Delta Z_a/\sigma$	$\Delta Z_b/\sigma$	var %
1.	-6.3	-2.5	29.1%
2.	-0.9	0.1	16.0%
3.	-1.8	-1.0	7.8%
4.	-1.7	-0.9	6.6%
5.	-1.7	-2.2	5.6%
6.	0.8	1.0	4.0%
7.	-3.8	0.6	3.6%
8.	3.4	-0.5	2.9%
9.	0.9	2.3	2.8%
10.	2.7	-2.0	2.2%
11.	-2.6	-0.1	2.0%
12.	-4.2	-0.7	1.8%
13.	4.2	-1.0	1.6%
14.	-0.2	-0.9	1.6%
15.	1.3	-0.5	1.5%
16.	0.9	-0.2	1.5%
17.	0.2	0.3	1.4%
18.	-4.0	0.5	1.2%
19.	-1.9	-0.4	1.2%
20.	3.7	-1.0	1.0%
21.	2.3	-1.1	0.9%
22.	5.6	-0.1	0.9%
23.	2.4	0.6	0.8%
24.	-5.6	-0.2	0.8%
25.	12.4	-2.1	0.4%
26.	-0.5	-1.7	0.3%
27.	6.4	-0.5	0.2%
28.	-1.0	-1.1	0.2%
29.	-10.5	-2.9	0.1%
30.	-11.0	0.2	< 0.1%

Tablica A.1: Izračuni reprezentacije u  $Z'$  prostoru za dva teoretski predviđena oblika na slici (3.6).  $Z_a$  stupac su vrijednosti za sliku (3.6(a)) prikazani u mjernim jedinicama standardne devijacije za taj mod.  $Z_b$  stupac prikazuje vrijednosti za sliku (3.6(b)). Zadnji stupac pokazuje udio tog moda u ukupnim varijacijama testne skupine slika.

## **Dodatak B Korišteni python kodovi**

Wulffove konstrukcije - <https://github.com/termistotel/Wulff-constructions>

Konvolucijski autoenkoder - <https://github.com/termistotel/VAE-implementation>

Implementacija UNet-a - <https://github.com/termistotel/UNET-implementation>

## Dodatak C Popis korištenih kratica

Kratice	Englesko značenje	Hrvatsko značenje
2D		dvodimenzijski
3D		trodimenzijski
hBN		heksagonalni borov nitrid
MoS <sub>2</sub>		molibden disulfid
TMD	<i>transition metal dichalcogenide</i>	dihalkogenidi prijelaznih metala
FET	<i>field effect transistor</i>	tranzistor s efektom polja
CVD	<i>chemical vapor deposition</i>	taloženje iz plinovite faze
FCC	<i>face centered cubic</i>	plošno centrirana kubična rešetka
AC	<i>arm-chair</i>	
ZZ	<i>zig-zag</i>	
CMOS	<i>complementary metal oxide semiconductor</i>	
CCD	<i>charge-coupled device</i>	
SPM	<i>scanning probe microscopy</i>	mikroskopija pretražnom sondom
AFM	<i>atomic force microscopy</i>	mikroskopija atomske sile
STM	<i>scanning tunneling microscopy</i>	pretražni mikroskop s tuneliranjem
NA	<i>numerical aperture</i>	mjera kutnog prihvaćanja
GPU	<i>graphics processing unit</i>	grafička procesorska jedinica
TPU	<i>tensor processing unit</i>	tenzorska procesorska jedinica
PCA	<i>principal component analysis</i>	analiza principalnih komponenti
ReLU	<i>rectified linear unit</i>	
GD	<i>gradient descent</i>	gradijentni spust
EM	<i>expectation-maximization</i>	
DBSCAN	<i>density-based spatial clustering of applications with noise</i>	
ROC	<i>receiver operating characteristic</i>	
TPR	<i>true positive rate</i>	
FPR	<i>false positive rate</i>	
TP	<i>true positive</i>	
FP	<i>false positive</i>	
FN	<i>false negative</i>	
TN	<i>true negative</i>	

## Literatura

- [1] M. Reibold, P. Paufler, A. A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, and D. C. Meyer. Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre. *Nature*, 444(7117):286, November 2006.
- [2] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162, January 2009.
- [3] Henry Petroski. *The Pencil: A History of Design and Circumstance*. Knopf, 1990. Google-Books-ID: J9M6QkoFxRkC.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696):666–669, October 2004.
- [5] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, and James Hone. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321(5887):385–388, July 2008.
- [6] Gianluca Giovannetti, Petr A. Khomyakov, Geert Brocks, Paul J. Kelly, and Jerroen Brink. Substrate-induced bandgap in graphene on hexagonal boron nitride. April 2007.
- [7] Joelson Cott Garcia, Denille B. de Lima, Lucy V. C. Assali, and João F. Justo. Group-IV graphene- and graphane-like nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(27):13242–13246, July 2011. arXiv: 1204.2875.
- [8] Michael Ashton, Joshua Paul, Susan B. Sinnott, and Richard G. Hennig. Topology-Scaling Identification of Layered Solids and Stable Exfoliated 2d Materials. *Physical Review Letters*, 118(10), March 2017. arXiv: 1610.07673.
- [9] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Atomically Thin  $\text{MoS}_2$ : A New Direct-Gap Semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13):136805, September 2010.
- [10] Ganesh R. Bhimanapati, Zhong Lin, Vincent Meunier, Yeonwoong Jung, Judy Cha, Saptarshi Das, Di Xiao, Youngwoo Son, Michael S. Strano, Valentino R.

- Cooper, Liangbo Liang, Steven G. Louie, Emilie Ringe, Wu Zhou, Steve S. Kim, Rajesh R. Naik, Bobby G. Sumpter, Humberto Terrones, Fengnian Xia, Yeliang Wang, Jun Zhu, Deji Akinwande, Nasim Alem, Jon A. Schuller, Raymond E. Schaak, Mauricio Terrones, and Joshua A. Robinson. Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene. *ACS Nano*, 9(12):11509–11539, December 2015.
- [11] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto. 2d materials and van der Waals heterostructures. *Science*, 353(6298):aac9439, July 2016.
- [12] A. K. Geim and I. V. Grigorieva. Van der Waals heterostructures. *Nature*, 499(7459):419–425, July 2013.
- [13] Ankur Gupta, Tamilselvan Sakthivel, and Sudipta Seal. Recent development in 2d materials beyond graphene. *Progress in Materials Science*, 73:44–126, August 2015.
- [14] Ming-Yang Li, Chang-Hsiao Chen, Yumeng Shi, and Lain-Jong Li. Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications. *Materials Today*, 19(6):322–335, July 2016.
- [15] Marin Petrović, Michael Horn-von Hoegen, and Frank-J. Meyer zu Heringdorf. Lateral heterostructures of hexagonal boron nitride and graphene: BCN alloy formation and microstructuring mechanism. *Applied Surface Science*, 455:1086–1094, October 2018.
- [16] Jian-Hao Chen, Chaun Jang, Shudong Xiao, Masa Ishigami, and Michael S. Fuhrer. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>. *Nature Nanotechnology*, 3(4):206–209, April 2008.
- [17] Andrey N. Enyashin, Lena Yadgarov, Lothar Houben, Igor Popov, Marc Weidenbach, Reshef Tenne, Maya Bar-Sadan, and Gotthard Seifert. New Route for Stabilization of 1t-WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> Phases. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(50):24586–24591, December 2011.

- [18] Zuoli He and W. or W.X. Que. Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction. *Applied Materials Today*, 3:23–56, June 2016.
- [19] Tawinan Cheiwchanchamnangij and Walter R. L. Lambrecht. Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 85(20):205302, May 2012.
- [20] Qing Hua Wang, Kourosch Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman, and Michael S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11):699–712, November 2012.
- [21] Simone Bertolazzi, Jacopo Brivio, and Andras Kis. Stretching and Breaking of Ultrathin MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano*, 5(12):9703–9709, December 2011.
- [22] Guanxiong Liu, Sonia Ahsan, Alexander G. Khitun, Roger K. Lake, and Alexander A. Balandin. Graphene-based non-Boolean logic circuits. *Journal of Applied Physics*, 114(15):154310, October 2013.
- [23] Z. Tehrani, G. Burwell, M. A. Mohd Azmi, A. Castaing, R. Rickman, J. Almarashi, P. Dunstan, A. Miran Beigi, S. H. Doak, and O. J. Guy. Generic epitaxial graphene biosensors for ultrasensitive detection of cancer risk biomarker. *2D Materials*, 1(2):025004, 2014.
- [24] Stefan Wachter, Dmitry K. Polyushkin, Ole Bethge, and Thomas Mueller. A microprocessor based on a two-dimensional semiconductor. *Nature Communications*, 8:14948, April 2017.
- [25] L. Chua. Memristor-The missing circuit element. *IEEE Transactions on Circuit Theory*, 18(5):507–519, September 1971.
- [26] Alexander A. Bessonov, Marina N. Kirikova, Dmitrii I. Petukhov, Mark Allen, Tapani Ryhänen, and Marc J. A. Bailey. Layered memristive and memcapacitive switches for printable electronics. *Nature Materials*, 14(2):199–204, February 2015.



- [27] Vinod K. Sangwan, Hong-Sub Lee, Hadallia Bergeron, Itamar Balla, Megan E. Beck, Kan-Sheng Chen, and Mark C. Hersam. Multi-terminal memtransistors from polycrystalline monolayer molybdenum disulfide. *Nature*, 554(7693):500–504, February 2018.
- [28] 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*, 324(5932):1312–1314, June 2009.
- [29] Jichen Dong, Leining Zhang, and Feng Ding. Kinetics of Graphene and 2d Materials Growth. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, page e1801583, October 2018.
- [30] Rex B. McLellan. The solubility of carbon in solid gold, copper, and silver. *Scripta Metallurgica*, 3(6):389–391, June 1969.
- [31] T. Knych, G. Kiesiewicz, P. Kwasniewski, A. Mamala, B. Smyrak, and A. Kawecki. Fabrication and Cold Drawing of Copper Covetic Nanostructured Carbon Composites/ Otrzymywanie Oraz Ciagnienia Kompozytów Miedzianych Typu Covetic O Strukturze Nanometrycznej. *Archives of Metallurgy and Materials*, 59(4):1283–1286, December 2014.
- [32] Xiuyun Zhang, Ziwei Xu, Li Hui, John Xin, and Feng Ding. How the Orientation of Graphene Is Determined during Chemical Vapor Deposition Growth. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(19):2822–2827, October 2012.
- [33] Yuanyue Liu, Alex Dobrinsky, and Boris I. Yakobson. Graphene Edge from Armchair to Zigzag: The Origins of Nanotube Chirality? *Physical Review Letters*, 105(23), December 2010.
- [34] Susumu Okada. Energetics of nanoscale graphene ribbons: Edge geometries and electronic structures. *Physical Review B*, 77(4):041408, January 2008.
- [35] T. Bodineau. The Wulff Construction in Three and More Dimensions. *Communications in Mathematical Physics*, 207(1):197–229, November 1999.

- [36] Yuanyue Liu, Somnath Bhowmick, and Boris I. Yakobson. BN White Graphene with “Colorful” Edges: The Energies and Morphology. *Nano Letters*, 11(8):3113–3116, August 2011.
- [37] Dan Cao, Tao Shen, Pei Liang, Xiaoshuang Chen, and Haibo Shu. Role of Chemical Potential in Flake Shape and Edge Properties of Monolayer MoS<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(8):4294–4301, February 2015.
- [38] Yang Leng. Light Microscopy. In *Materials Characterization*, pages 1–45. John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
- [39] Sheneve Z. Butler, Shawna M. Hollen, Linyou Cao, Yi Cui, Jay A. Gupta, Humberto R. Gutiérrez, Tony F. Heinz, Seung Sae Hong, Jiaying Huang, Ariel F. Ismach, Ezekiel Johnston-Halperin, Masaru Kuno, Vladimir V. Plashnitsa, Richard D. Robinson, Rodney S. Ruoff, Sayeef Salahuddin, Jie Shan, Li Shi, Michael G. Spencer, Mauricio Terrones, Wolfgang Windl, and Joshua E. Goldberger. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano*, 7(4):2898–2926, April 2013.
- [40] M. M. Benameur, B. Radisavljevic, J. S. Héron, S. Sahoo, H. Berger, and A. Kis. Visibility of dichalcogenide nanolayers. *Nanotechnology*, 22(12):125706, February 2011.
- [41] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6):063124, August 2007.
- [42] Bilu Liu, Mohammad Fathi, Liang Chen, Ahmad Abbas, Yuqiang Ma, and Chongwu Zhou. Chemical Vapor Deposition Growth of Monolayer WSe<sub>2</sub> with Tunable Device Characteristics and Growth Mechanism Study. *ACS Nano*, 9(6):6119–6127, June 2015.
- [43] Andrew Ng. *Machine Learning Yearning*. Online Draft, 2018.
- [44] Ian Goodfellow, Yoshua Bengio, and Aaron Courville. *Deep Learning*. MIT Press, 2016.
- [45] Carl Doersch. Tutorial on Variational Autoencoders. *arXiv:1606.05908 [cs, stat]*, June 2016. arXiv: 1606.05908.

- [46] Norman P. Jouppi, Cliff Young, Nishant Patil, David Patterson, Gaurav Agrawal, Raminder Bajwa, Sarah Bates, Suresh Bhatia, Nan Boden, Al Borchers, Rick Boyle, Pierre-luc Cantin, Clifford Chao, Chris Clark, Jeremy Coriell, Mike Daley, Matt Dau, Jeffrey Dean, Ben Gelb, Tara Vazir Ghaemmaghami, Rajendra Gottipati, William Gulland, Robert Hagmann, C. Richard Ho, Doug Hogberg, John Hu, Robert Hundt, Dan Hurt, Julian Ibarz, Aaron Jaffey, Alek Jaworski, Alexander Kaplan, Harshit Khaitan, Andy Koch, Naveen Kumar, Steve Lacy, James Laudon, James Law, Diemthu Le, Chris Leary, Zhuyuan Liu, Kyle Lucke, Alan Lundin, Gordon MacKean, Adriana Maggiore, Maire Mahony, Kieran Miller, Rahul Nagarajan, Ravi Narayanaswami, Ray Ni, Kathy Nix, Thomas Norrie, Mark Omernick, Narayana Penukonda, Andy Phelps, and Jonathan Ross. In-Datacenter Performance Analysis of a Tensor Processing Unit. 2017.
- [47] E. Sackinger, B. E. Boser, J. Bromley, Y. LeCun, and L. D. Jackel. Application of the ANNA neural network chip to high-speed character recognition. *IEEE Transactions on Neural Networks*, 3(3):498–505, May 1992.
- [48] Kalin Ovtcharov, Olatunji Ruwase, Joo-Young Kim, Jeremy Fowers, Karin Strauss, and Eric Chung. Accelerating Deep Convolutional Neural Networks Using Specialized Hardware. February 2015.
- [49] Alexandre Varnek and Igor Baskin. Machine Learning Methods for Property Prediction in Chemoinformatics: Quo Vadis? *Journal of Chemical Information and Modeling*, 52(6):1413–1437, June 2012.
- [50] Tim Mueller, Aaron Gilad Kusne, and Rampi Ramprasad. Machine Learning in Materials Science. In *Reviews in Computational Chemistry*, pages 186–273. John Wiley & Sons, Ltd, 2016.
- [51] Martin Ester, Hans-Peter Kriegel, Jörg Sander, and Xiaowei Xu. A density-based algorithm for discovering clusters in large spatial databases with noise. pages 226–231. AAAI Press, 1996.
- [52] Keith T. Butler, Daniel W. Davies, Hugh Cartwright, Olexandr Isayev, and Aron Walsh. Machine learning for molecular and materials science. *Nature*, 559(7715):547, July 2018.

- [53] K. Hornik. Some new results on neural network approximation. *Neural Networks*, 6(8):1069–1072, January 1993.
- [54] Andrew L Maas, Awni Y Hannun, and Andrew Y Ng. Rectifier Nonlinearities Improve Neural Network Acoustic Models. page 6.
- [55] Kaiming He, Xiangyu Zhang, Shaoqing Ren, and Jian Sun. Delving Deep into Rectifiers: Surpassing Human-Level Performance on ImageNet Classification. *arXiv:1502.01852 [cs]*, February 2015. arXiv: 1502.01852.
- [56] N. Aloysius and M. Geetha. A review on deep convolutional neural networks. In *2017 International Conference on Communication and Signal Processing (ICCSP)*, pages 0588–0592, April 2017.
- [57] Leon A. Gatys, Alexander S. Ecker, and Matthias Bethge. A Neural Algorithm of Artistic Style. *arXiv:1508.06576 [cs, q-bio]*, August 2015. arXiv: 1508.06576.
- [58] Tianxiang Shen, Ruixian Liu, Ju Bai, and Zheng Li. “Deep Fakes” using Generative Adversarial Networks (GAN). page 9.
- [59] David Hutchison, Takeo Kanade, Josef Kittler, Jon M. Kleinberg, Friedemann Mattern, John C. Mitchell, Moni Naor, Oscar Nierstrasz, C. Pandu Rangan, Bernhard Steffen, Madhu Sudan, Demetri Terzopoulos, Doug Tygar, Moshe Y. Vardi, Gerhard Weikum, Dominik Scherer, Andreas Müller, and Sven Behnke. Evaluation of Pooling Operations in Convolutional Architectures for Object Recognition. In Konstantinos Diamantaras, Wlodek Duch, and Lazaros S. Iliadis, editors, *Artificial Neural Networks – ICANN 2010*, volume 6354, pages 92–101. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [60] Andrew Y. Ng. Feature selection,  $L_1$  vs.  $L_2$  regularization, and rotational invariance. In *Twenty-first international conference on Machine learning - ICML '04*, page 78, Banff, Alberta, Canada, 2004. ACM Press.
- [61] Diederik P. Kingma and Jimmy Ba. Adam: A Method for Stochastic Optimization. *arXiv:1412.6980 [cs]*, December 2014. arXiv: 1412.6980.
- [62] Olaf Ronneberger, Philipp Fischer, and Thomas Brox. U-Net: Convolutional Networks for Biomedical Image Segmentation. *arXiv:1505.04597 [cs]*, May 2015. arXiv: 1505.04597.

- [63] Huaifei Hu, Haihua Liu, Zhiyong Gao, and Lu Huang. Hybrid segmentation of left ventricle in cardiac MRI using gaussian-mixture model and region restricted dynamic programming. *Magnetic Resonance Imaging*, 31(4):575–584, May 2013.
- [64] Alex Krizhevsky, Ilya Sutskever, and Geoffrey E Hinton. ImageNet Classification with Deep Convolutional Neural Networks. In F. Pereira, C. J. C. Burges, L. Bottou, and K. Q. Weinberger, editors, *Advances in Neural Information Processing Systems 25*, pages 1097–1105. Curran Associates, Inc., 2012.
- [65] Tim Cootes. An Introduction to Active Shape Models. *Image Processing and Analysis*, January 2000.