

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Füüsika instituut

Karl Marti Toots

MUSTAD KATTED

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad:
MSc Mairo Merisalu
Prof Väino Sammelselg

Tartu 2018

INFOLEHT

Mustad katted

Käesolevas töös uuriti võimalusi valmistada võimalikult madala peegeldumisteguriga pinnakate alumiiniumisulamile 2024-T3, mis sobiks kosmose rakenduste jaoks Maa-lähedasel orbiidil. Kate valmistati kahes etapis, kus esmalt viidi läbi elektrokeemiline töötlus anoodisel potentsiaalil väävelhappe ja pürrooli vesilahuses. Seejärel kaeti valminud mustad katted aatomkihtsadestuse (ALD) meetodil õhukese (~50 nm) keraamilise $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ laminaadiga. Valmistatud katete karakteriseerimiseks tehti katseobjektidest fotod, mõõdeti nende optilisi omadusi integreeriva keraga, uuriti pindade morfoloogiat ja mikrostruktuuri SEM meetodil ning katete vastupidavust testiti osooni ja ultraviolettkiirguse keskkonnas selleks spetsiaalselt konstrueeritud testkambris. Katseobjektidest tehtud fotod, skaneeriva elektronmikroskoopia uuringud ning mõõtmised näitasid, et valmistatud kate pidas vastu oksüdeerivas keskkonnas.

Märksõnad: must kate, polüpürrool, aatomkihtsadestus, kosmosetehnoloogia

CERCS kood ja nimetus: **T150** - Materjalitehnoloogia; **T155** - Pinded ja pinnatehnoloogia; **T320** - Kosmosetehnoloogia; **T390** - Polümeeride tehnoloogia, biopolümeerid; **P250** - Tahke aine: struktuur, termilised ja mehhaanilised omadused, kristallograafia, faasitasakaal; **P352** - Pinna- ja piirpindade keemia; **P401** - Elektrokeemia

Black coatings

The aim of this thesis is to investigate the possibilities of producing a low reflectance surface on aluminium 2024-T3 for potential space applications in low Earth orbit. The coating was prepared in two steps, where in the first stage the alloy was electrochemically treated in an aqueous solution of sulphuric acid and pyrrole. Next, the obtained surface was coated by ALD with a thin (~50 nm thick) film of Al₂O₃/TiO₂ laminate. The performance of the developed coatings was tested in a laboratory-assembled test-chamber, where they were exposed to ozone and UV radiation. Before and after these tests, the samples were photographed, studied via scanning electron microscopy and their optical properties were measured using an integrating sphere. The measurements showed that the coatings developed in this study significantly reduced the surface reflectivity of the alloy and could withstand an oxidizing environment over 24 h.

Keywords: black coating, polypyrrole, atomic layer deposition, space technology

CERCS codes and names: **T150** - Material technology; **T155** - Coatings and surface treatment; **T320** - Space technology; **T390** - Polymer technology, biopolymers; **P250** - Condensed matter: structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibria; **P352** - Surface and boundary layer chemistry; **P401** - Electrochemistry

SISUKORD

INFOLEHT	2
SISUKORD	5
KASUTATUD LÜHENDID	6
SISSEJUHATUS	7
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	8
1.1 Mustad katted optilistele süsteemidele	8
1.2 Polüürrool	9
1.3 Anodeerimine	10
1.3.1 Tüüp II anodeerimine	10
1.4 Aatomkihtsadestus	11
1.5 Peegeldumisteguri mõõtmine integreeriva keraga	12
1.6 Skaneeriv elektronmikroskoopia	14
1.6.1 Skaneeriva elektronmikroskoobi tööpõhimõte	15
1.6.2 Pildi tekkimine ja signaalid	15
1.7 Probleemipüstitus	17
2 EKSPERIMENTAALNE OSA	18
2.1 Katseobjektide eeltöötlus	18
2.2 Mustade katete valmistamine	19
2.3 Mustade katete modifitseerimine aatomkihtsadestusega	19
2.4 Mustade katete karakteriseerimine	20
2.4.1 Peegeldumisteguri mõõtmine integreeriva keraga	20
2.4.2 Pindade morfoloogia ja mikrostruktuuri uuringud	21
2.4.3 Katete testimine oksüdeerivas keskkonnas	22
3 TULEMUSED JA ANALÜÜS	23
3.1 Mustade katete mikrostruktuur ja optilised omadused	23
3.2 Mustade katete vastupidavus oksüdeerivas keskkonnas	26
KOKKUVÕTE	30
SUMMARY	31
VIITED	32

LISAD	38
LIHTLITSENTS	40

KASUTATUD LÜHENDID

Al 2024-T3 - 2000 seeria alumiiniumisulam 3,8 - 4,9% Cu ja 1,2 - 1,8% Mg sisaldusega;

PPy - polüpürrool (ingl k. polypyrrole);

ALD - aatomkihtsadestus (ingl. k. atomic layer deposition);

SEM - skaneeriv elektronmikroskoopia (ingl. k. scanning electron microscopy);

UV - ultraviolett;

TiO₂ - titaan(IV)oksiid;

Al₂O₃ - alumiinium(III)oksiid;

SISSEJUHATUS

Optilistes süsteemides üritatakse parima tulemuse saamiseks summutada võimalikult palju signaali segavaid müraallikaid [1]. Uurides Maa pinnalt kosmoseobjekte tekitab Maa atmosfäär signaalis fooni ning see seab piirangu mõõteseadme lahutusvõimele [1]. Atmosfääri poolt tekitatud probleemi vältimiseks tehakse tänapäeval pilte Maa orbiidilt (nt Hubble kosmoseteleskoop) [2]. Vaatamata sellele on nii Maapealsete kui ka kosmoses olevate seadmete puhul probleemiks süsteemi detailide pindadelt peegelduv kiirgus, mis tekitab lisa müra [3, 4]. Seetõttu kasutatakse süsteemi komponentidel peegeldust eemaldavaid katteid, et vähendada peegeldunud kiirguse poolt tekitatud segavat müra [3, 4]. Selliseid peegelduse vähendajaid kutsutakse paffliteks [3, 4]. Maa-lähedasel orbiidil kosmoses on karmimad tingimused kui Maa peal, kuna materjale ohustab atomaarne hapnik, kõrge energiaga ioniseeriva toimega osakesed ja kiirgus, ekstreemsed temperatuuri kõikumised ning vaakum [5]. Kosmosetehnika optilistel seadmetel on parima lahutuse saavutamiseks vaja võimalikult head peegeldust eemaldavat musta katet, mis peab orbiidi karmides tingimustes vastu [4, 6, 7].

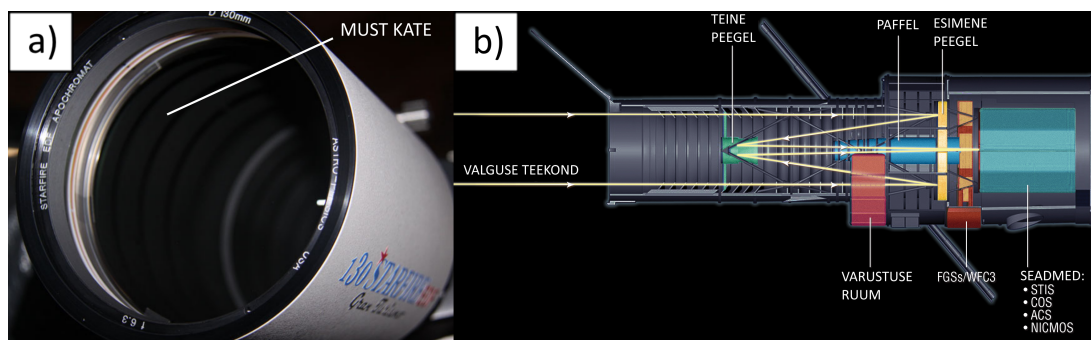
Mustade katete valmistamiseks on kasutatud erinevaid pinnatötlusmeetodeid ning kõrge neelavusteguriga materjale [7–10]. Näiteks töödeldakse kaetava materjali pinda, et saavutada võimalikult mikroskaalas kare pealiskiht [7–10]. Valguse langedes pinnas olevatesse süvikutesse ja pooridesse tekib rohkem peegeldusi ning suurem osa kiirgusest neeldub panustades madalamasse peegeldumistegurisse [7–10]. Levinumad eeltötluse meetodid selliste pindade saamiseks on näiteks liivjugapritsimine, anodeerimine, oksüdeerimine ning keemiline söövitamine [7–10]. Lisaks pinna töötlemisele saab katetes kasutada ka kõrge neelavusteguriga keemilisi ühendeid nagu näiteks mitmed d-metallide oksiidid (Cr_2O_3 , Ni_2O_3) [7–10]. Veel kaetakse mustade katete valmistamisel pind näiteks Martin Black ja Infrablack meetoditega [6, 7, 9, 11–13]. Sageli eelistatakse Carbon Black-i põhiste värvide kasutamist, sest neil on lisaks headele neelavusomadustele ka hea adhesioon [7, 9, 11, 14, 15]. Samuti kasutatakse madala peegeldumisteguriga katete valmistamiseks süsiniknanotorusid nende erandlikult kõrge neelavusteguri tõttu [16, 17]. Õhukeste pinnakatete valmistamiseks on kasutatud aga meetodeid nagu keemiline aurufaasist sadestus, plasmasadestus, ionipihustamine ning plasmapihustamine. Parima neelduvuse saavutamiseks kombineeritakse neid katteid eelpool mainitud pinnatötluse meetoditega.

Käesolevas töös uuritakse võimalusi valmistada kosmose rakenduste jaoks võimalikult madala peegeldumisteguriga pinda alumiiniumisulamile 2024-T3 kasutades polüpürroolil põhinevaid musti katteid, mida on funktsionaliseeritud aatomkihtsadestuse meetodil.

KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Mustad katted optilistele süsteemidele

Kujutist salvestavates optilistes süsteemides on lisaks seadmete võimekusele piiranguks erinevatelt detailidelt peegeldunud juhuslik valgus, mis vähendab signaali-müra suhet. Selle probleemi vältimiseks kaetakse peegeldust tekitavad pinnad valgust eemaldava “musta” kattega (Joonis 1). Sellist peegeldust neelavat või hajutavat katet kutsutakse mustaks katteks vastavas elektromagnetkiirguse lainepikkuste vahemikus, kus see on neelav. Optilised süsteemid, kus mustad katted enim kasutust leiavad on ülitundlikud teleskoobid Maal ja kosmoses [18, 19].

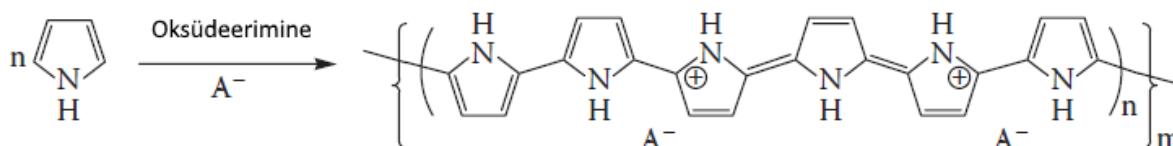


Joonis 1. Peegeldust eemaldavate katetega optilised süsteemid: a) musta katet sisaldav Astro-Physics 130 mm StarFire EDF Gran Turismo ja b) Hubble kosmoseteleskoobi osad, sealhulgas peegeldust eemaldav päffel [19, 20].

Mustade katete valmistamiseks kasutatakse mitmeid töötlusmeetodeid ning kõrge neelduvusega materjale [9]. Töötlusmeetodite eesmärk on tekitada pinnas süvikuid ja poore, millesse valgus lõksu püüda ning läbi mitmekordsete peegelduste sellest võimalikult suur osa neelduma panna [9]. Teine eesmärk on tekitada mikrotasemel krobeline pind, et pealelangevat kiirgust hajutada ning seeläbi otsesuunas peegelduvat valgust suurel määral vähendada [9]. Veel võib olla eesmärgiks pinna keemiline muundamine neelavama materjali tekitamise otstarbel nagu näiteks nikkel(III)oksiidi tekitamisega nikli pinnale [7–9]. Suurepärase neelavate ning hajutavate omadustega pind saadi nikkel-fosfor kile söövitamisel ja oksüdeerimisel [8]. Samuti on saadud madala peegeldumisteguriga (nähtava valguse piirkonnas) pinnad “Black Chrome” töötluste teel kroom(III)oksiidi ja tsink(II)oksiidi elektrokeemilisel sadestusel nikli pinnale [10]. Üsna neelav pind on võimalik saavutada ka värviga katmise läbi, kasutades selleks tavaliselt Carbon Black põhiseid värve nende suurepärase nakkuvuse ning neelavusteguri tõttu [7, 9, 11]. Selliste värvide hulka kuuluvad näiteks Aeroglaze Z-306, Paint-3M Nextel Velvet ja 3101-C10 Nextel Suede [6, 9, 21]. Häid tulemusi kosmosetehnika optilistes süsteemides on saadud ka näiteks Martin Black ja Infrablack töötluste näol, kus kasutatakse anodeerimist ja musta värviga katmist [9, 11–13].

1.2 Polüpürrool

Polüpürrool (PPy) on pürrooli oksüdeerumisel tekkiv juhtiv polümeer [22]. Selle polümeeri elektrokeemilisel sadestusel valitakse sobiv elektriline potentsiaal, mis kutsub esile pürrooli polümerisatsiooni tekitades lahustumatu polüpürrooli anoodi pinnale [22]. Lihtsustatud polümeeri mudelis asetseb iga mõne lüli tagant oksüdeerumisprotsessis kasutatav anioon ehk dopant, mis tasakaalustab polümeeri lülidele tekkivat positiivset laengut (Joonis 2). Ideaalses PPy-s asetsevad anioonid planaarseste polümeerikihtide vahel, kuid reaalses materjalis on süsteem keerulisem ning polümeerikihid on külghelatega omavahel seotud [22]. Lisaks mõjutavad PPy polümerisatsiooni mitmed elektrokeemilised tingimused nagu kasutatav potentsiaal, elektroodi materjal ja elektroliüt [22–26].



Joonis 2. Pürrooli polümerisatsioon [22].

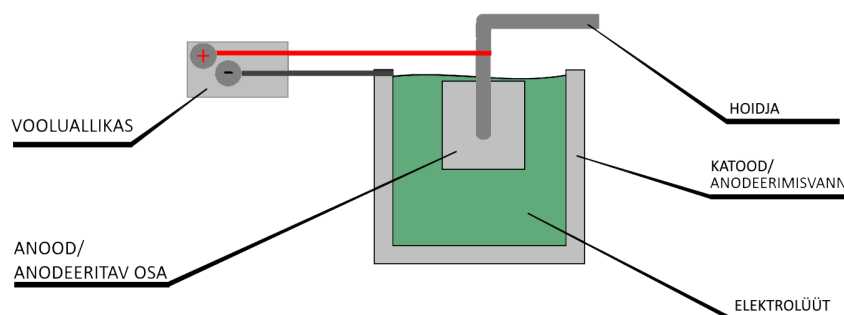
Anoodi pinnal oleva PPy kile värvus sõltub kihi paksusest. Monomeeri oksüdeerumisel paksus kasvab ja selle tulemusena läheb värvus monomeeri kollasest hallikas-mustaks rohkem, kui mikromeetri paksuse kihi puhul [22, 27]. Värvuse muutus on seotud PPy neelduvusega nähtavas spektrialas, kus dopeeritud materjalis neeldub valgus 475 nm juures bipolaronide orbitaalide nivoo tõttu 2,6 eV juures [22]. PPy nakkumistugevus elektroodile sõltub mitmetest faktoritest, sealhulgas elektroodi materjalist, selle karedusest, hüdrofoobsusest ning lahuse iseloomust [24, 28, 29]. PPy on inertses keskkonnas stabiilne, aga õhu käes oksüdeerub hapniku toimel [30]. Vee keskkonnas PPy ei lahustu, kuid pundub [31]. Dopeerimata aine laguneb õhu käes alates temperatuurist 150 °C [30, 32]. Dopeeritud materjal laguneb alates temperatuurist 150 °C - 300 °C sõltuvalt anioonist, millega ainet on dopeeritud [32, 33]. See-eest läheb materjal dopeerimisega hapramaks. PPy kiled on amorfsed ja näitavad ainult väga nõrka röntgendifraktsioonimustrit [34, 35]. PPy peegeldumistegurit on uuritud vaid dopeeritud proovidel. TSO⁻ (*p*-tolueen sulfonaat)-dopeeritud kile peegeldumistegur oli nähtava valguse piirkonnas 500 nm - 700 nm alla 5 % [36]. ClO₄⁻-dopeeritud PPy näitas peegeldumistegurit alla 5 % elektromagnetlainete piirkonnas 625 nm - 2000 nm [26].

Nagu eelnevalt mainitud, saab polümerisatsiooniprotsessi käivitada kui rakendada monomeeri sisaldavas lahuses elektroodile sobiv elektriline potentsiaal [22]. Polümeriseerumine peab olema piisavalt kiire, et monomeeri oksüdeerimisel saavutatakse piisav ahela pikkus. Kui ahel on liiga lühike, võivad produktid elektroodi pinnalt lahkuda. Lisaks potentsiaalile

kontrollib protsessi kiirust ka rakendatav voolutihedus. Liialt kõrge potentsiaali korral tekib poorne, madala juhtivusega ning kehvemate mehaaniliste omadustega polümeer [22]. Kõige ühtlasemaid kilesid on tavaliselt kasvatatud kasutades konstantset voolutugevust. Elektroodi materjal mängib suurt rolli polümeeri valmistamises, eriti protsessi alguses. Elektrokeemiliselt sünteesitava katte omadused sõltuvad oluliselt ka alusmaterjalist. Näiteks teevad naturaalse dielektrilise oksiidikihi materjalid nagu alumiinium või teras PPy kasvatamist keerulisemaks, sest nad aeglustavad kasvukiirust. See on tingitud samaaegselt materjali pinna oksüdeerimisest, mis konkureerib polümeeri sadestusega ja tekitab mittejuhtiva oksiidikihi, mis polümeeri sadestust takistab. Selle tulemusena tekitatakse komposiitmaterjali laadne kate, mis koosneb osaliselt sadestatud polümeerist ja osaliselt oksüdeerunud alusmaterjalist [22]. Samuti avaldab sünteesitava katematerjali omadustele palju mõju ka kasutatav elektrolüüt, millest sõltuvad nii sadenenud polümeeri kui ka tekkiva oksiidi omadused [22].

1.3 Anodeerimine

Anodeerimine on elektrokeemiline protsess, mille käigus toimub metalli pinna oksüdatsioon [37]. Meetodit kasutatakse katete valmistamiseks, mis tõstavad materjalide vastupidavust korrosioonile ja kulumisele, parendavad pinna nakkuvust või võimaldavad valmistada esteetilise välimusega värvilisi pindu [37]. Tüüpiline anodeerimise süsteem sisaldab vooluallikat, elektrolüüti sisaldavat anodeerimisvanni ja anodeeritavat metalloosa (Joonis 3). Anodeerimise rakendusvaldkonnad ulatuvad autode, droonide ja lennukite osadest ehitusmaterjalide ning implantaatide kateteni [38, 39].



Joonis 3. Tüüpiline anodeerimise süsteem vooluallika, katodi (anodeerimisvann), anodi (anodeeritav osa) ning objekti hoidjaga.

1.3.1 Tüüp II anodeerimine

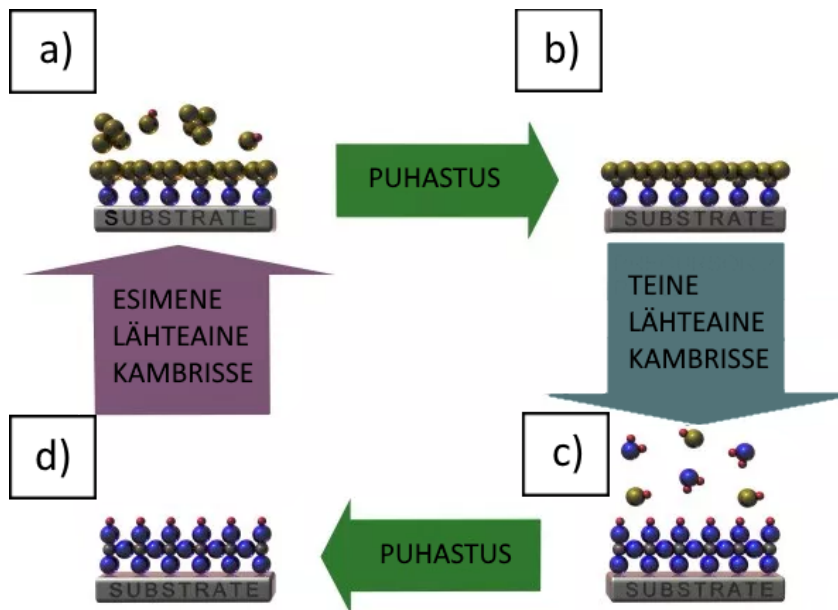
Üheks levinumaks anodeerimise viisiks on nn tüüp II anodeerimine, mis viiakse läbi väävelhappes toatemperatuuril 15 - 25 °C [40, 41]. Anodeerimiseks kasutatakse lahjat

(massiprotsendiga ~15 %) väävelhapet, elektrilist pinget 10 - 20 V ning voolutihedust $0,5 \text{ A/dm}^2$ - $3,5 \text{ A/dm}^2$ [40, 42]. Protsessi tulemusel tekib sõltuvalt anodeerimisajast ja kasutatud pingest alumiiniumi pinnale 2 - 40 μm paksune pooriline oksiidikiht [40–42]. See sama elektrit mittejuhtiv oksiidikiht takistab edasist oksüdeerumist ning seetõttu tuleb paksemate katete saamiseks kasutada kõrgemat elektrilist pinget ning pikemat anodeerimisaega [43]. Oksiidkile kasvamise kiirus on proportsionaalne kasutatud voolutiheduse - suurema voolutiheduse kasutamise, on ka oksiidikihi kasv kiirem. Lisaks anodeerimise ajale, kasutatud elektrilisele pingele ja voolutihedusele sõltuvad anoodse oksiidikihi omadused ka elektrolüüdist ja temperatuurist, kuid samuti sulami materjalist ja selle mikrostruktuurist [41, 42].

1.4 Aatomkihtsadestus

Aatomkihtsadestus (ALD) on meetod õhukeste tahkisekilede valmistamiseks, mis põhineb järjestikustel iseküllastuvatel keemilistel reaktsioonidel [44]. ALD meetodi eelis on valmistada täpse koostise, struktuuri ja paksusega tahkiskatteid ka keeruka kolmemõõtmelise kujuga aluspindadele [44]. Tänapäeval on ALD leidnud rakendusi polümeeride kaitsmisel kosmoses, pooljuhtide tööstuses, fotogalvaaniliste seadmete valmistamises, energiasalvestusrakkude konstrueerimises ja pinnakatete valmistamises [45–49].

Tüüpilise ALD protsessi käigus viiakse reaktsioonikambrisse vahelduvalt enamasti gaasifaasis keemilisi reagente, mis reageerivad kasvualuse pinnaga iseküllastuval viisil. Selliseid järjestikuseid gaasi ja pinna vahelisi reaktsioone kutsutakse poolreaktsioonideks. Iga poolreaktsiooni käigus viiakse (tihti madalal rõhul) reaktsioonikambrisse lähteainet, mida teatud aja vältel seal hoitakse, et lasta ainel iseküllastuvas protsessis täielikult kasvualuse (proovi) pinnaga reageerida (Joonis 4. a). Poolreaktsioonil täitub substraadi pind ühtlaselt monokihilise produktiga. Seejärel puhastatakse kamber paisates sinna inertgaasi (nt. N_2), et kõrvalproduktid ja reageerimata lähteained kõrvaldada (Joonis 4. b). Puhastusele järgneb teise lähteaine viimine reaktsioonikambrisse, mis reageerib iseküllastuvalt eelmise kihiga (Joonis 4. c) ja millele järgneb uuesti puhastus inertgaasiga (Joonis 4. d). Sellist tsüklit korrates saab kasvualuse pinda katta kihikaupa kuni soovitud paksuseni. Kasutatav kasvatus temperatuur valitakse proovile kasvatatava materjali ja soovitud kristallstruktuuri järgi, kuid enamasti tehakse sadestus vahemikus 100 - 350 °C [44]. Seejuures tuleb hoolikalt jälgida kasvatus lähteainete kondenseerumistemperatuuri, lagunemistemperatuuri ning reaktsiooni kineetikat. ALD mõningateks puudusteks on aeglane sadestuskiirus (100 - 300 nm/h), mõne materjali sadestamise kõrge hind ning lähteainetest tekkivad lisandid. Hinda saab viia alla kui katta korraga palju pisemaid objekte, mis võivad olla keeruka kolmemõõtmelise kujuga [44, 51].



Joonis 4. Tüüpilise ALD tsükli kirjeldus TiO₂ kile sadestuse baasil lähteainetest TiCl₄ ja H₂O [50]:

- a) Esimese lähteaine viimine reaktorisse
- b) Puhastus inertgaasiga
- c) Teise lähteaine viimine reaktorisse
- d) Puhastus inertgaasiga

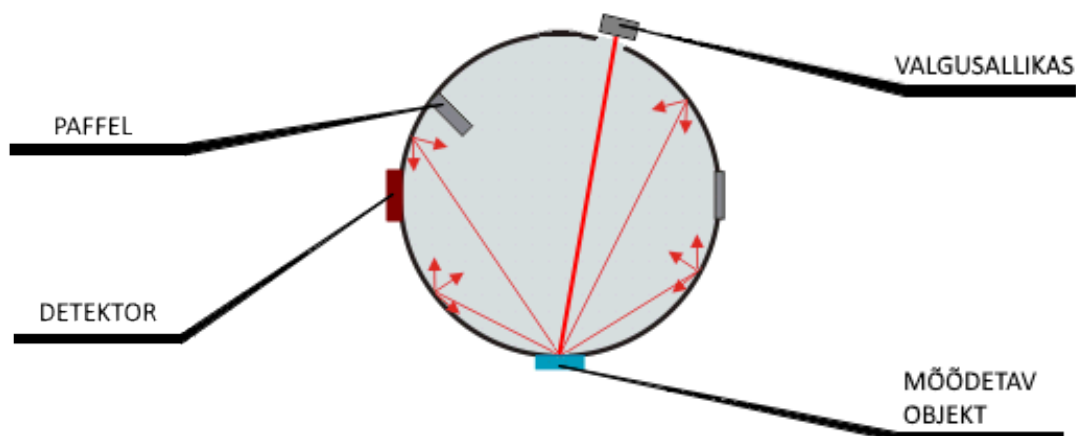
1.5 Peegeldumisteguri mõõtmine integreeriva keraga

Integreeriv kera on seade, mis võimaldab uurida materjalide pindade optilisi omadusi (nt peegeldumistegur) [52]. Selle seadme põhiline osa on kiirusallika ja detektoriga varustatud kerakujuline suletud kamber, mis hajutab sisenevat valgust ühtlaselt üle kogu kera sisepinna. Selleks kasutatakse sisepinna kattena ideaalsele lähedast Lamberti pinda. Ideaalne Lamberti pind peegeldab suvalisest suunast pinnale langevat valgust igas suunas ühtlase intensiivsusega ning tagasi peegeldub kogu langenud valgus. Integreeriva kera rakenduste hulka kuuluvad lampide ja laserite valgusvootiheduse määramine, materjalide läbipaistvusteguri ja peegeldumisteguri määramine ning ühtlase valgusvooallikana seadmete kalibreerimine [53].

Integreeriv kera võimaldab mõõta selle pesasse asetatud materjali peegeldumistegurit. Keral on tavaliselt kolm avaust, mida kasutatakse valgusallika, detektori ja katseobjekti jaoks (Joonis 5). Valgusallika pesast siseneva valguse peegeldumisel kera sisepinnal toimib peegeldav pind uue ühtlase valgusallikana. Kõige paremini saab mõõtmisega seotud suurusi kirjeldada kirkuse kaudu. Kirkus on valgusvootihedus ruuminurga kohta. Kirkus (tähis L) Lamberti pinnalt on antud seosega 1.1 [52]:

$$L = \frac{\Phi\rho}{\pi S}, \quad (1.1)$$

INTEGREERIV KERA



Joonis 5. Integreeriva kera seade objektide peegeldumisteguri mõõtmiseks.

kus Φ on pinnale langev kogu valgusvoog, ρ on pinna peegeldumistegur, π on kogu ruuminurk, kuhu valgus edasi liigub (poolkera) ning S on peegeldava pinna pindala. Pesade pindala võetakse arvesse teguriga f (seos 1.2 [52]):

$$f = \frac{S_{\text{pesad}}}{S_{\text{kera}}}, \quad (1.2)$$

$$L = \frac{\Phi \rho}{\pi S_{\text{kera}}(1-f)}. \quad (1.3)$$

Seega esimesel ja igal järgneval peegeldusel kera sisepinnal on kera pinnale langev valgusvoog: Esimese peegelduse voog: $\Phi \rho(1-f)$ [52].

Teise peegelduse voog: $\Phi \rho^2(1-f)^2$ [52].

...

Kogu peegeldunud voog: $\Phi \rho(1-f) + \Phi \rho^2(1-f)^2 + \dots + \Phi \rho^n(1-f)^n = \frac{\Phi \rho(1-f)}{1-\rho(1-f)}$ [52].

Asendades saadud valguvoo kirkuse avaldisesse saame seose 1.4 [52]:

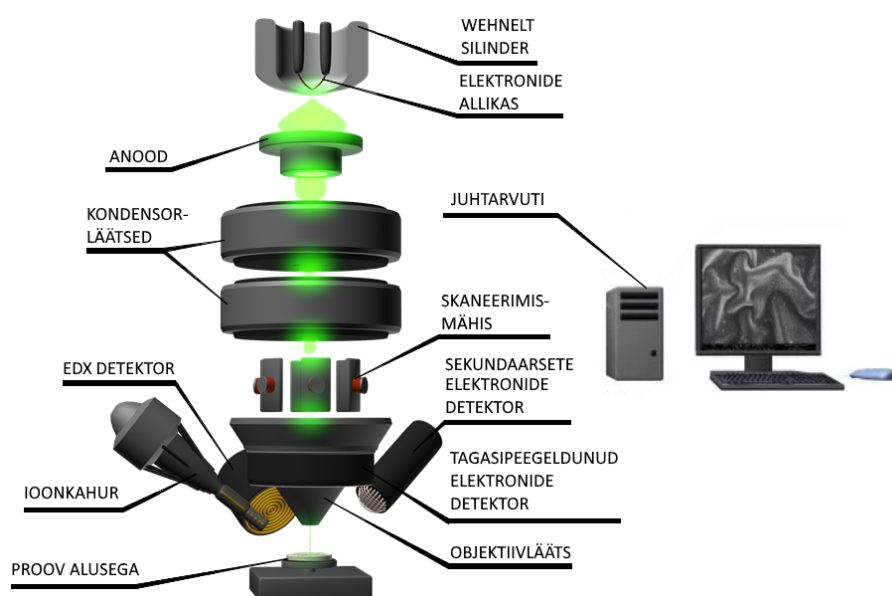
$$L = \frac{\Phi}{\pi S_{\text{kera}}(1-f)} \cdot \frac{\rho(1-f)}{1-\rho(1-f)}. \quad (1.4)$$

Eelnevat võrrandit kasutades saab kera kirkuse leida siseneva valgusvoo, sfääri diameetri, sisepinna peegeldumisteguri ja pesade pindala funktsioonina. Pesade pindala ei tohiks moodustada üle 5% kogu kera pindalast, et kõrge peegeldumisteguriga sisepinna eelised tuleksid kasuks [53]. Kera sisepinna kattena kasutatakse ideaalse lähedasi Lamberti peegeldajaid nagu polütetrafluoroetüleenil (PTFE) põhinev Spectralon® (üle 99% peegeldumistegur 400 - 1500 nm elektromagnetlainete alas ja üle 95% peegeldumistegur 250

- 2500 nm piirkonnas) või sarnase efektiivsusega nähtava valguse piirkonnas kuid odavam BaSO₄ [54, 55]. Pinna peegeldumisteguri mõõtmisel asetatakse mõõdetav objekt vastavasse pesasse kera pinnal (Joonis 5). Objekti vastas olevas pesas on valgusallikas ning mõõtmise ajaks käivitatakse detektor ja valgusallikas. Mõõtmise tulemusena saadakse graafik, kus igale lainepikkusele seatakse vastavusse detektoriga mõõdetud loenduste arv. Kasutatava valgusallika profiil salvestatakse referentsobjekti kasutades, milleks on tavaliselt plaat, mis on kaetud kera sisepinnas kasutatud Lamberti materjaliga. Lisaks salvestatakse absoluutselt neelava referentsobjekti signaal. Referentsobjektide ja katseobjekti signaali põhjal arvutatakse katseobjekti peegeldumistegur kasutatavas lainepikkuste vahemikus.

1.6 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) on meetod materjalide pindade uurimiseks, mis kasutab selleks kiirendatud elektrone. Pildi tegemiseks skaneeritakse elektronsondiga üle uuritava proovi pinna ning kogutakse tekkinud signaal püütakse kinni spetsiaalsete detektorite abil. SEM annab informatsiooni pinna morfoloogia ja mitmete füüsikaliste omaduste kohta, võimaldab teha kvalitatiivset ja kvantitatiivset elementanalüüsi ning kaardistada elementide jaotust proovi pinnal [56].



Joonis 6. Skaneeriva elektronmikroskoobi põhimõtteline skeem [57].

1.6.1 Skaneeriva elektronmikroskoobi tööpõhimõte

Elektronkahuris on volframtraat, mille kuumutamisel elektrivoolu toimel hakkavad väljuma elektronid, mis kiirendatakse operaatori poolt valitud kiirendava pingega anoodi poole, kust nad liiguvad edasi elektromagnetiliste kondensorläätsede süsteemi, mis fokuseerib kiirt. Seejärel liiguvad elektronid skaneerimismähiste vahele, mille ülesanne on liigutada sondi reahaaval üle katseobjekti pinna. Primaarsete elektronide interaktsioonil katseobjekti pinnaga tekkinud signaalid püütakse kinni proovikambris olevate detektoritega. Kogu süsteem töötab kõrgvaakumis, mis saavutatakse eelvaakumpumba (nt õlivaba kerija pump) ning kõrgvaakumpumba (nt turbomolekulaarpump) abil. Katseobjekt on kinnitatud spetsiaalsele alusele, mis viiakse proovikabrisse ideaaljuhul lüüsi kambri kaudu [56].

1.6.2 Pildi tekkimine ja signaalid

Pildi tekitamiseks liigutatakse elektronkiirt skaneerimismähise abil reahaaval üle proovi pinna ning mõõdetakse igast punktist saadud signaal detektorite abil, mis saavad kogutud informatsiooni edasi arvutisse. Vastavalt signaali tugevusele määratakse punkti kujutavale pikslile arvuti ekraanil heledus. Suurenduseks kutsutaksegi piksli laiuse ja sonditava ala laiuse suhet. SEM toetab erinevaid töörežiime ning iga režiimi kasutamisel tehakse kompromiss, et saavutada parem tulemus mingi teise pildikvaliteedi parameetri osas. Informatsiooni SEM-i piltides katseobjektide omaduste kohta saab kontrastist signaalide tugevuse vahel erinevates punktides. See sõltub elektronide saagisest kiiritatavas punktis, mis omakorda sõltub pinna morfoloogiast, koostisest, juhtivusest ja teistest omadustest. Skaneerivas elektronmikroskoobis tekivad elektronide pinnaga interakteerudes tagasipeegeldunud elektronid, sekundaarelektronid ja karakteristlik röntgenkiirgus. Nende kõigi eraldi detekteerimiseks on vastavad spetsiaalsed detektorid [56].

Sekundaarsed elektronid tekivad elektronide interaktsioonil proovi aatomite elektronidega, mille tulemusel eralduvad proovist madala energiaga elektronid. Seda signaali mõõdetakse Everhart-Thornley detektoriga, mille ees paiknev kollektorvõre on kõrge positiivse potentsiaali all ja kiirendab madala energiaga elektrone detektori poole. Kõrgema energiaga tagasipeegeldunud elektrone selle tulemusena aga detektorisse oluliselt rohkem ei jõua. Kuna sekundaarsete elektronide energia on madal (0-50 eV), siis nende keskmine väljumissügavus on samuti väga väike (10 nm madala aatomnumbri ning ionisatsioonienergiaga aatomitelt ja 1-2 nm kõrge aatomnumbri ning ionisatsioonienergiaga proovi aladelt). Seega on sekundaarelektronide interaktsiooniruumala väga väike, mille tõttu saab sekundaarelektronide signaali kasutades infot väga õhukese proovi kihi kohta. Sekundaarsete elektronide saagis on suurem servadel, teravatel väljaulatuvatel osadel, ümaratel pindadel ja kalletel. Seetõttu sobib sekundaarsete elektronide

signaal hästi pindade morfoloogia uurimiseks [56].

Tagasipeegeldunud elektronid on proovi aatomtuumadelt elastselt tagasi hajunud elektronid (olenevalt proovi aatomnumbrist väljub enamik 50-90% algse energiaga). Tagasipeegeldunud elektronid registreeritakse tavaliselt stsintillatsioon- või pooljuhtdetektoriga, mis asetseb vaakumkambri ülaosas elektronsondi ümber. Stsintillatsioonidetektor põhineb optiliselt aktiivsel materjalil, mida tabades põhjustab elektron kiirguse tekke. Kiirgus juhitakse fotokordistisse, kus kiirguse energia teisendatakse ümber elektriliseks signaaliks. Pooljuhtdetektorisse elektroni langedes hajub see mitteelastselt kuni kaotab kogu oma energia. Hajumine tekitab pooljuhi aatomite valentskihtides vakantse, viies energiaga proportsionaalses koguses elektrone tühja juhtivustsooni. Vabad elektronid kogutakse positiivse potentsiaaliga elektroodile ning mõõdetakse nende signaal. Tagasipeegeldunud elektronide saagis sõltub suurel määral proovi aatomnumbrist. Tagasipeegeldunud elektronid pärinevad oluliselt sügavamalt kui sekundaarsed elektronid (10-30% langenud elektronidest kuni 1 μm sügavuselt ja 40-60% langenud elektronidest kuni 200 nm sügavuselt). Mida kõrgem on primaarseid elektrone kiirendav pinge, seda sügavamalt materjali sisemusest saavad nad tagasi hajuda. Tagasipeegeldunud elektronide puhul on interaktsiooniruumala suurem kui sekundaarsete elektronide puhul ja seetõttu ka viletsam lahutusvõime. Seetõttu sobivad tagasipeegeldunud elektronid pigem materjali mikrostruktuuri uurimiseks (erineva aatomnumbriga mikroskoopiliste komponentide kaardistamiseks) [56].

Karakteristlik röntgenkiirgus tekib primaarkiire elektronide poolt ergastatud proovi aatomite relakseerumisel. Seda tüüpi röntgenkiirgust kutsutakse karakterseks, kuna eraldunud kiirguse energia sõltub aatomi energianivoode vahest. Karakteristliku röntgenkiirguse energia ja intensiivsuse mõõtmisega saab määrata proovis leiduvaid elemente ning neid ka pinnal kaardistada (lahutusvõime ca $\sim 1 \mu\text{m}$). Elektronide pidurdudes ja hajudes võib samuti tekkida kaotatud energia arvelt kiirgust, kuid selle energia on pideva jaotusega, seega pole karakterne ning seda kutsutakse pärsskiirguseks. Pärsskiirgus tekitab kiirguse energiajaotuse graafikule pideva tausta ehk fooni ning segab seeläbi mikroanalüüsi. Kõrgema aatomnumbriga aatomil on rohkem röntgenkiirguse energia vahemikus üleminekuid, seega saab sealt ka kergemini eristatava signaali. Röntgenkiirgus on võimeline väljuma kümnete mikromeetrite sügavuselt ning samuti ulatub interaktsiooniruumala piir lateraalselt mitme mikromeetri kaugusele primaarelektronide kiirega kiiritatavast punktist. Seetõttu on elementide kaardistamisel karakteristliku röntgenkiirguse signaali abil saavutatav täpsus heal juhul mikromeetri suurusjärgus [56].

1.7 Probleemipüstitus

Maa orbiidil optiliste süsteemidega (kaamerad, teleskoobid) varustatud satelliitidel on vajadus peegeldust vähendavate pindade järele, mis sobivad kasutamiseks antud keskkonnas [19]. Peegeldust vähendavate mustade katete valmistamisel moodustatakse töötlusmeetodite abil võimalikult hajutav ning kõrgelt valgust neelav pind [7–10]. Üheks sobivaks materjaliks võib olla polüpürrool, mida on võimalik elektrokeemiliselt sadestada juhtivale aluspinnale [22, 26, 36, 58]. Maa-lähedasel orbiidil on aga probleemiks atomaarne hapnik ja ioniseeriv kiirgus, mis kahjustavad polümeerseid materjale [5]. Selle probleemi vältimiseks on välja pakutud üliõhukesi keraamilisi aatomkihtsadestuse meetodil valmistatud katteid, mis on näidanud polümeeride katmisel suurepäraselt vastupidavust atomaarse hapniku ja UV-kiirguse keskkonnale [45].

Seetõttu uuritakse käesolevas töös võimalusi valmistada alumiiniumsulamile võimalikult madala peegeldumisteguriga polüpürroolil põhinevat pinnakatet, mida on modifitseeritud üliõhukesega aatomkihtsadestatud keraamilise kaitsekihiga, et tagada parem vastupidavus oksüdeerivas (nt Maa-lähedasel orbiidil atomaarse hapnikuga) keskkonnas.

EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Katseobjektide eeltöötlus

Töös kasutati alumiiniumsulamist “Al 2024-T3” katseobjekte, mis olid kaetud ~200 µm paksuse alumiiniumist kaitsekihiga (ingl. k. *Al-cladding*). Uuringute jaoks lõigati plaadist ~20 x 20 x 3 mm suurused tükid ning mõlemalt poolt eemaldati kaitsekiht freesimisega. Sulami koostis on toodud Tabelis 1. Peale tükeldamist puuriti objekti nurgast läbi 3,7 mm diameetriga auk. Katseobjektide pind poleeriti seejärel kareda polümeerse materjaliga (nn karukeelega) ja puhastati deioniseeritud vee ning atsetooniga.

Tabel 1. Sulami Al 2024-T3 massiprotsendiline koostis [59]

	Alumine piir [%]	Ülemine piir[%]
Al	90,7	94,7
Cu	3,8	4,9
Mg	1,2	1,8
Mn	0,30	0,90
Fe	0,00	0,50
Si	0,00	0,50
Zn	0,00	0,25
Ti	0,00	0,15
Cr	0,00	0,10

2.2 Mustade katete valmistamine

Polüpürroolil põhinevad pinnakatted valmistati eelnevalt puhastatud katseobjektidele elektrokeemiliselt kasutades selleks 17,5% väävelhappe ja 0,18% pürrooli lahust. Lahuse valmistamiseks kasutati kontsentreeritud väävelhapet (Honeywell, 95-97%), deioniseeritud vett (~1,060 $\mu\text{Sv}/\text{cm}$) ja pürrooli monomeeri (Sigma-Aldrich, puhastatud vaakumdestillatsioonil kasutades CaH_2 ja hoitud sügavkülmas (pimedas)). Eelkatsed näitasid, et pinnakatte ühtluse tagamiseks oli vajalik katselahuse eelnev 15 minuti pikkune töötus ultrahelivannis, mis tagas ka parema korratavuse. Kõigis katsetes kasutati vooluallikat Elektro-Automatik PS 8360-10 DT. Katete valmistamiseks kasutati voolutihedust 1,25 A/dm^2 ning piiravat pinget 20 V. Elektrilise kontakti tagamiseks kasutati alumiiniumtraati, mis enne proovi külge kinnitamist samuti karukelega poleeriti. Traat põimiti läbi objekti tehtud augu ja ümber ühe külje. Valmistatud katseobjektidel rakendatud töötused on välja toodud Tabelis 2. Peale elektrokeemilist töötlust puhastati proovid deioniseeritud vee ja atsetooniga (Sigma-Aldrich, >99,5%).

Tabel 2. Mustade katete valmistamisel läbi viidud katsete parameetrid

Katseobjekti nr	Elektrolüüt	Lisand	Töötuse aeg [min]	ALD
1	-	-	-	-
2	17,5% H_2SO_4	-	25	-
3	17,5% H_2SO_4	-	45	-
4	17,5% H_2SO_4	PPy	25	-
5	17,5% H_2SO_4	PPy	45	-
6	17,5% H_2SO_4	PPy	25	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ laminaat
7	17,5% H_2SO_4	PPy	45	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ laminaat

2.3 Mustade katete modifitseerimine aatomkihtsadestusega

Eelnevalt valmistatud polüpürroolil põhinevad katseobjektid kaeti Picosun R200 reaktoris ALD meetodil kihilise TiO_2 -/ Al_2O_3 - laminaadiga, mille ülesanne oli kaitsta katseobjektide pinda oksüdeeriva keskkonna eest. 50 nm paksuste keraamiliste kaitsekihtide valmistamiseks temperatuuril 125 °C kasutati lähteainetena trimetüülalumiiniumit ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) (Volatec OY, 98%), titaantetrakloriidi (TiCl_4) (Aldrich Chemical Co., Inc., 99,9%) ja vett (H_2O). Protsessis kasutatud tsükli skeem on toodud Tabelis 3

Tabel 3. Aatomkihtsadestuse tsüklites kasutatud lähteained ja pulsside kestused;

1. Lähteaine 1 viimine reaktsioonikambrisse (1. pulss)
2. Üleliigse lähteaine ning lenduvate reaktsiooniproductide eemaldamine lämmastikuga (2. pulss)
3. Lähteaine 2 viimine reaktsioonikambrisse (3. pulss)
4. Üleliigse lähteaine ning lenduvate reaktsiooniproductide eemaldamine lämmastikuga (4. pulss)

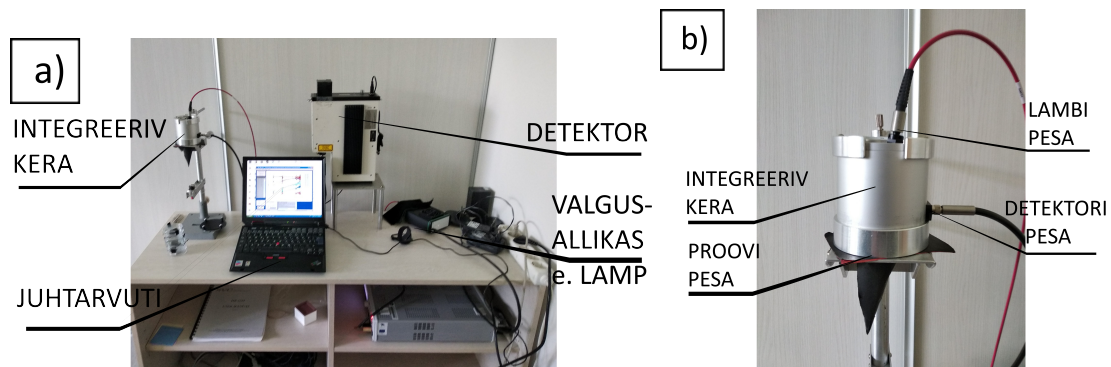
Lähteaine 1	Lähteaine 2	Pulsside kestused [s]				Tsüklite arv
		1. pulss	2. pulss	3. pulss	4. pulss	
(CH ₃) ₃ Al	H ₂ O	10	30	10	60	60
(CH ₃) ₃ Al	H ₂ O	0,3	10	0,3	20	120
TiCl ₄	H ₂ O	0,3	10	0,3	20	200
(CH ₃) ₃ Al	H ₂ O	0,3	10	0,3	20	120
TiCl ₄	H ₂ O	0,3	10	0,3	20	200

2.4 Mustade katete karakteriseerimine

Valmistatud katete karakteriseerimiseks tehti katseobjektidest pildid, mõõdeti nende peegeldumistegurit integreeriva keraga, testiti vastupidavust osooni ja ultraviolettkiirguse keskkonnas ning uuriti pindade morfoloogiat ja mikrostruktuuri skaneeriva elektronmikroskoopia (SEM) meetodil. Karaktersetes kohtades tehti SEM uuringuteks ka ristlõikeid fokuseeritud ioonkiirega.

2.4.1 Peegeldumisteguri mõõtmine integreeriva keraga

Katseobjektide peegeldumistegurit mõõdeti joonisel 7 toodud integreeriva keraga Avasphere-50 Tartu Observatooriumi optikalaboris. Seadme opereerimist juhendas PhD Joel Kuusk. Spektrite salvestamiseks lainepikkuste vahemikus 400 - 1850 nm kasutati detektorit SVC HR-1024 [60, 61]. Seadmes kasutati Avalight-HAL valgusallikat, mis tagab mõõtmisteks piisava intensiivsusega kiirguse (360 - 2500 nm vahemikus) volfram-halogeeni lambi abil [62]. Kalibreerimiseks kasutati absoluutselt peegeldava objektina standardit WS-2, mille peegeldumistegur 250 - 2500 nm piirkonnas jääb üle 92% ning 350 - 1800 nm piirkonnas vähemalt 98% [63]. Absoluutselt musta objektina kasutati mustaks värvitud materjalist koonust.



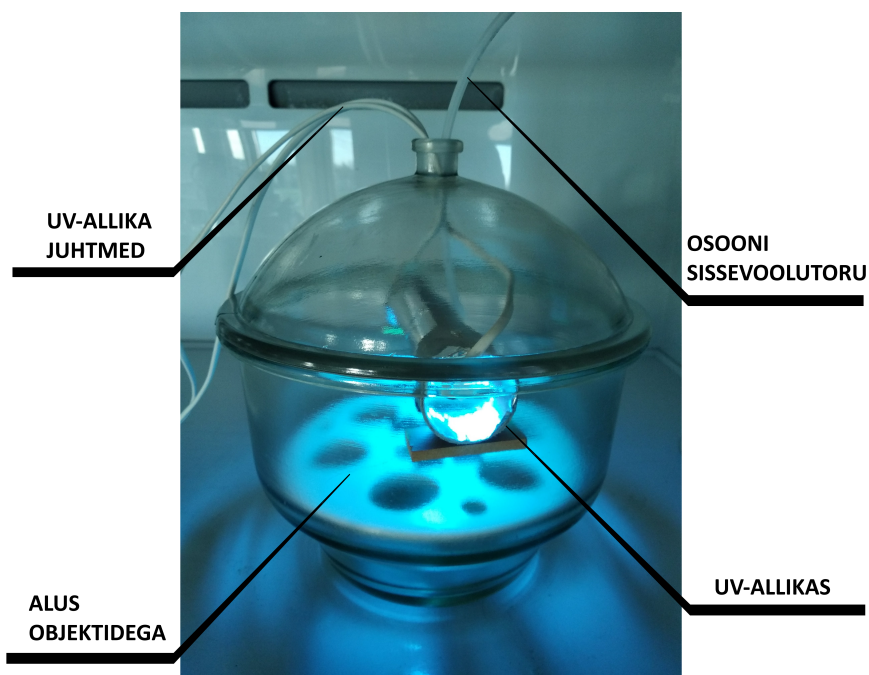
Joonis 7. Mustade katete peegeldumisteguri mõõtmisel kasutatud seadmed: a) juhtarvutist, integreerivast kerast, detektorist ja valgusallikast koosnev katseseade, b) integreeriv kera ja selle pesad (silindrilise kesta sees on kerakujuline tühimik).

2.4.2 Pindade morfoloogia ja mikrostruktuuri uuringud

Katseobjektide pindade morfoloogia ja mikrostruktuuri uurimiseks kasutati kahekiirelist skaneerivat elektronmikroskoopi Helios Nanolab 600 (FEI), mis oli varustatud ionkahuriga. Töös esitatud piltide saamiseks kasutati primaarsete elektronide kiirendamiseks pinget 2 keV ning 10 keV ja mõõdeti sekundaarsete elektronide signaali. Pinnakatete mikrostruktuuri uurimiseks lõigati neisse ionkahuri poolt tekitatud fokuseeritud ionkiirega (Ga^{3+} -ioonid) auk, mille laius oli 20 μm . Katete elementilist koostist määrati skaneeriva elektronmikroskoobi küljes oleva energiadispersiivse mikroanalüsaatoriga INCA Energy 350 (Oxford Instruments), kasutades primaarsete elektronide kiirendamiseks pinget 10 kV.

2.4.3 Katete testimine oksüdeerivas keskkonnas

Polüürroolil põhinevate mustade katete testimiseks oksüdeerivas keskkonnas, mis võiks olla võrreldav Maa-lähedase orbiidi karmide tingimustega valmistati spetsiaalne UV-kiirgusallika ja osooni generaatoriga varustatud testimiskamber (Joonis 8). Katseobjektide optiliste omaduste muutuse uurimiseks oksüdeerivas keskkonnas pildistati neid ja mõõdeti nende peegeldumistegurit integreeriva keraga enne ja peale teste. Esmalt kiiritati katseobjekte 24 h vältel ultraviolettkiirgusallikaga (ilma täiendava osoonita). Peale proovide pildistamist korrati 24 h katset koos osooniga, mille lõpus pildistati objekte uuesti.

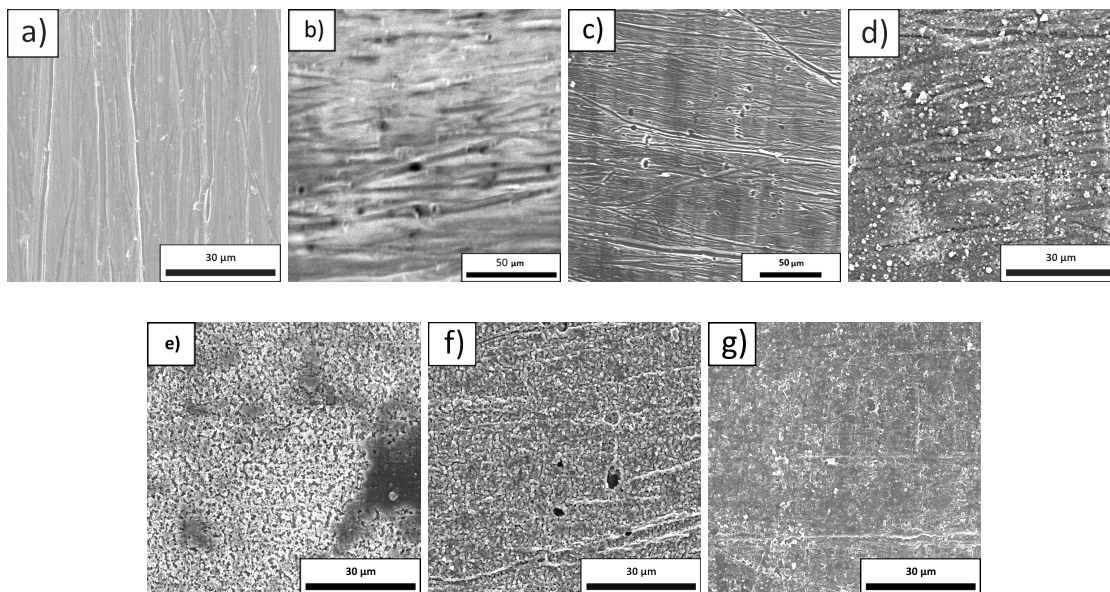


Joonis 8. Seade mustade katete testimiseks osooni ja UV-kiirgusega keskkonnas.

TULEMUSED JA ANALÜÜS

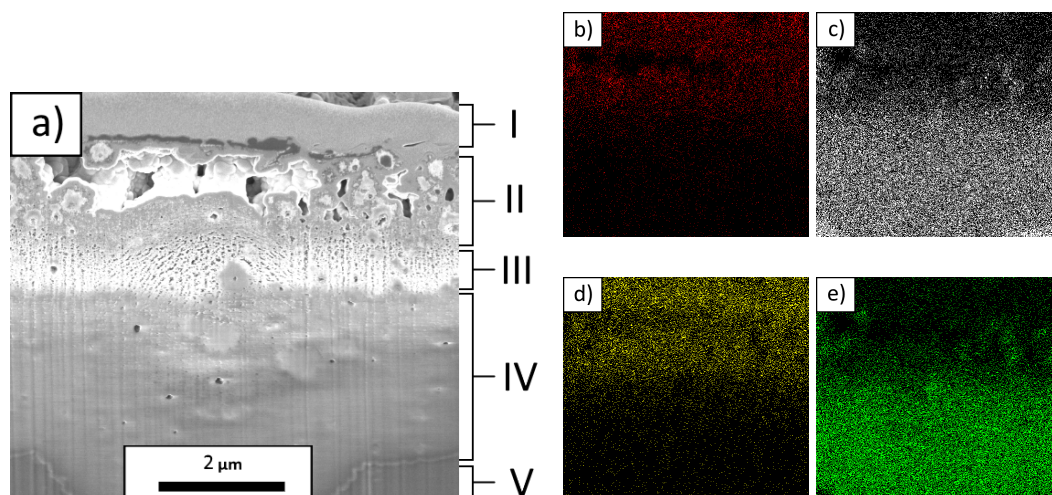
3.1 Mustade katete mikrostruktuur ja optilised omadused

Mustade katete pinna morfoloogiat ja mikrostruktuuri uuriti skaneeriva elektronmikroskoopia meetodil, tehes karaktersetes kohtades ristlõikeid fokuseeritud ioonkiire abil. Katseobjektide peegeldumistegurit uuriti integreeriva keraga.



Joonis 9. Skaneeriva elektronmikroskoopia meetodil saadud sekundaarsete elektronide pildid erineva eeltötluse ja kattega katseobjektidest. Proovidele 1 - 7 vastavad pildid a – g. Proovide kirjeldus on toodud Tabelis 2.

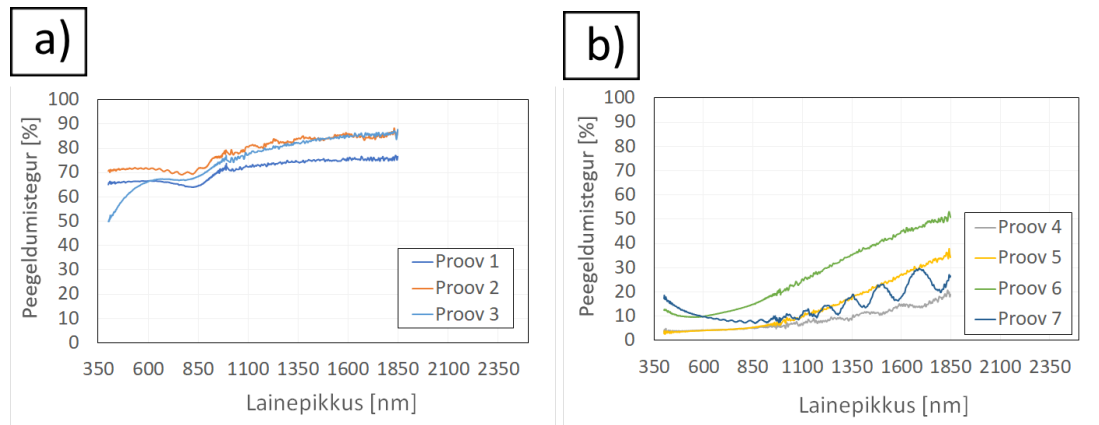
Ilma polüürroolita katete pinnauuringud skaneeriva elektronmikroskoopia meetodil näitasid, et katted on mikrotasandil (~100 x 100 μm suurusel alal) valdavalt tasased, kuid sisaldavad poleerimisel tekkinud pikki vagusid (Joonis 9. a - c). Lisaks on anodeeritud objektide puhul näha mõningaid poore ja kõrgendikke, samas kui poleeritud objektil sarnast kontrasti tekitavaid detaile ei leidu. Anodeeritud objektidest (Joonis 9. b, c) piltide tegemist takistas pinna laadumine SEM-i primaarkiire elektronide toimel. Polüürroolil põhinevate katete SEM uuringud näitasid, et pinnad on valdavalt tasased kuid kaetud mikroskoopiliste struktuuridega (Joonis 9. d, e), mida ei esinenud poleeritud või anodeeritud objektide puhul. 45 minutilise kasvatusesega polüürroolil põhineva katte korral leiti ka paksema ja siledama PPy kattega piirkondi (Joonis 9. e). ALD meetodil kaetud mustade katete pindades oli keraamiline kile vähemalt osaliselt täitnud pisemad praod ja poorid ning katted polnud enam nii sügavate ja laiade pooridega nagu ALD katteta proovid (Joonis 9. f, g). Samuti võis ALD kilega proovidel näha vähem mikroskoopilisi struktuure ja tasasemat pinda.



Joonis 10. Skaneeriva elektronmikroskoopia uuringud fokuseeritud ionkiirega tehtud ristlõikest proovil 5, kus on toodud sekundaarsete elektronide pilt (a) ning elementide C (b), Al (c), Pt (d) ja O (e) jaotus uuritud alal. Sekundaarsete elektronide pildil on eraldi tähistatud Pt kate (I), hõre pealne kiht (II), tihedam kiht keskel (III), kõige tihedam kiht alumises osas (IV) ja töötlemata metalne kiht (V). Proovi 5 kirjeldus on toodud Tabelis 2.

Fokuseeritud ionkiirega proovi 5 musta kattesesse tehtud ristlõike uuringud näitasid, et katte pinnakihil olev mikrostruktuurne kate koosnes ise mitmest erinevast kihist ja ulatus enam kui $\sim 7\ \mu\text{m}$ sügavusele (Joonis 10. a, Koht II-V). Täiendavad ristlõike uuringud elementide kaardistamisega energiadiispersiivse röntgenmikroanalüüsi meetodil näitasid, et kate sisaldas suuremas koguses süsinikku, alumiiniumi ja hapnikku (Joonis 10. b, c, e). Seejuures oli süsinikku rohkem just pinnapealses kihis. Ristlõike kõige pealne osa (Joonis 10. a, Koht I) on plaatina, mis sadestati ionkiirega söövitamise etapis. Elementide kaardistus näitas ka seda, et uuringuteks sadestatud plaatina oli lõikamise protsessis tunginud ka sügavamale kattesesse (Joonis 10. a, Koht II; d). Kohas III katte keskosas muutub struktuur järk-järgult tihedamaks ning poorid on väiksemad. Katte alumises osas kõige tihedamas kihis (Koht IV) on näha alumiiniumi ja hapniku rikast piirkonda (Joonis 10. c, e). Katte all on näha ka allolev töötlemata alumiiniumi kiht (Joonis 10. a, Koht V).

Integreeriva keraga mõõdetud peegeldumisteguri graafikutelt on näha, et katseobjektide 4 ja 5 katete neelduvus oli mitmeid kordi suurem nii nähtava valguse kui ka infrapunakiirguse alas, kui proovide 2 ja 3 puhul (Joonis 11. a, b). Seda märgati nii 25 kui ka 45 minutilise elektrokeemilise töötuse korral (proovid 2 - 5). Jooniselt 11. b on näha, et seejuures saadi 25 minuti pikkuse töötusega (proov 4) suurema neelduvusega kate kui 45 minutilise töötuse korral (proov 5). Polüpürroolil põhinevate mustade katete katmine kaitsva laminaadiga tõstis üldiselt katseobjektide peegeldumisteguri 4 - 5% juurest nähtavas alas 10 - 20% juurde. Infrapunakiirguse piirkonnas täheldati aga proovi 7 puhul hoopis neelduvuse parenemist.

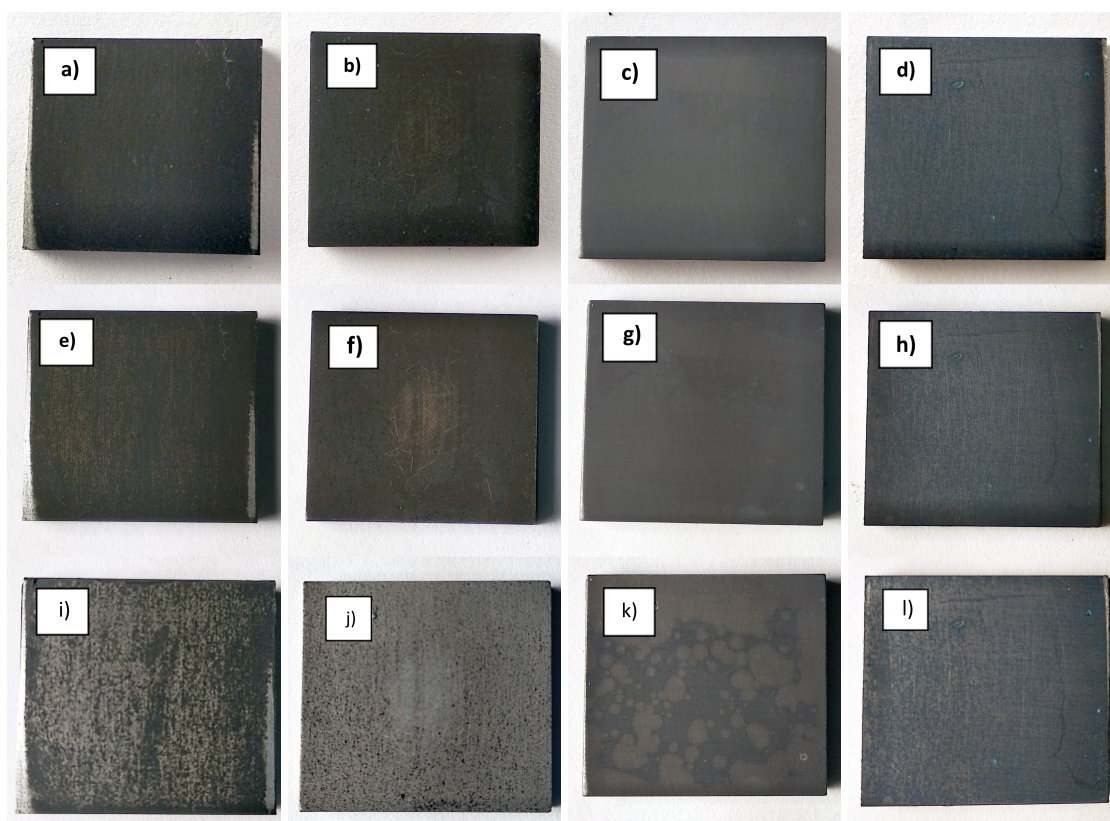


Joonis 11. Katseobjektide 1 - 7 peegeldumistegur lainepikkustel 400 - 1850 nm. Suuremad ning detailsemad graafikud on välja toodud lisas.

Baseerudes eelpool kirjeldatud uuringutele, võib väita et alumiiniumsulamitele on võimalik elektrokeemiliselt tekitada must kate, mis neelab kiirgust laias lainepikkuste vahemikus. Polüüpürroolil põhinevate katete neelavam pind võib olla tingitud nii polüüpürrooli headest neelavusomadustest, kui ka joonisel 10 demonstreeritud poorsemast ning hajutavamast pinnastruktuurist, mis valgust lõksu püüab. 25 minutit kasvatatud polüüpürroolil põhinev kate (proov 4) neelas paremini, kui 45 minutit kasvatatud kate (proov 5) (Joonis 11. b). See võis olla tingitud ebäühtlasemast kattest, kui proovi 4 puhul, kus polüüpürrool oli katnud ühtlaselt kogu pinna (Joonis 9. d, e). Laminaatkatte aatomkihtsadestusega mustadele katetele kaasnes üldiselt pinna neelavuse vähenemine, mis võis mikrokoopilises struktuuris olevate pooride ja pragude vähemalt osalisest täitmisest aatomkihtsadestatud kile poolt. Lisaks sellele kaeti ALD protsessi käigus heade neelavusomadustega polüüpürrool 50 nm paksuse vähem neelava laminaatkilega, mis võis pinna neelavusele samuti halvendavalt mõjuda. Viimase mõju on oluliselt suurem just karedate ja keeruka kolmemõõtmelise mikrostruktuuriga pindade puhul.

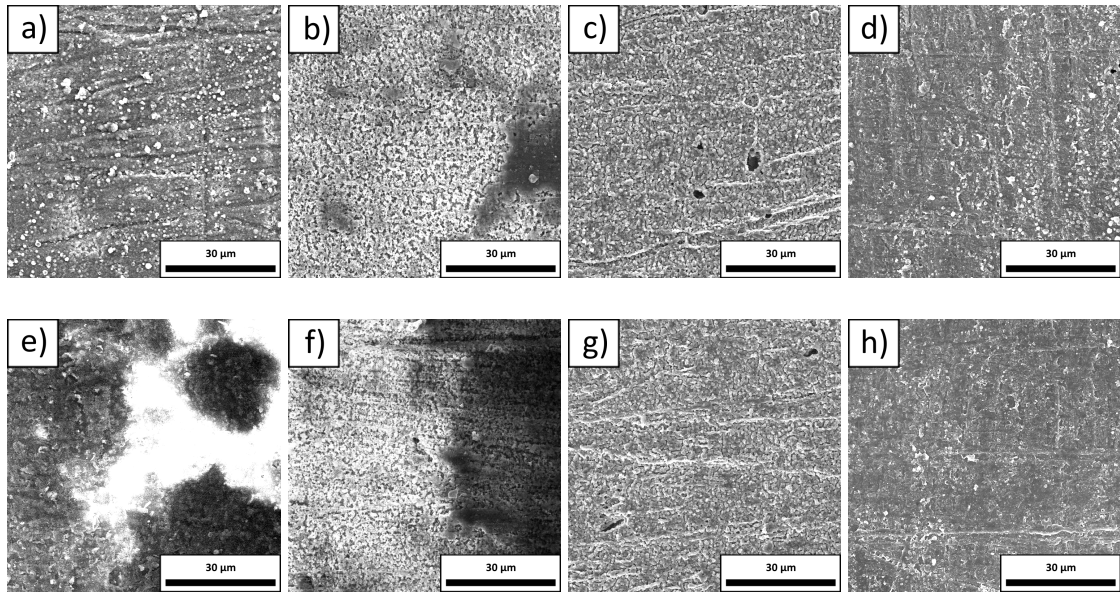
3.2 Mustade katete vastupidavus oksüdeerivas keskkonnas

Mustade katete ja ALD meetodil modifitseeritud katete vastupidavuse hindamiseks oksüdeerivas keskkonnas viidi läbi vastavad testid selleks konstrueeritud kambris. Proovide pindadest tehti fotod, SEM pildid ja peegeldumisteguri mõõtmised integreeriva kera meetoditega enne ja pärast teste.



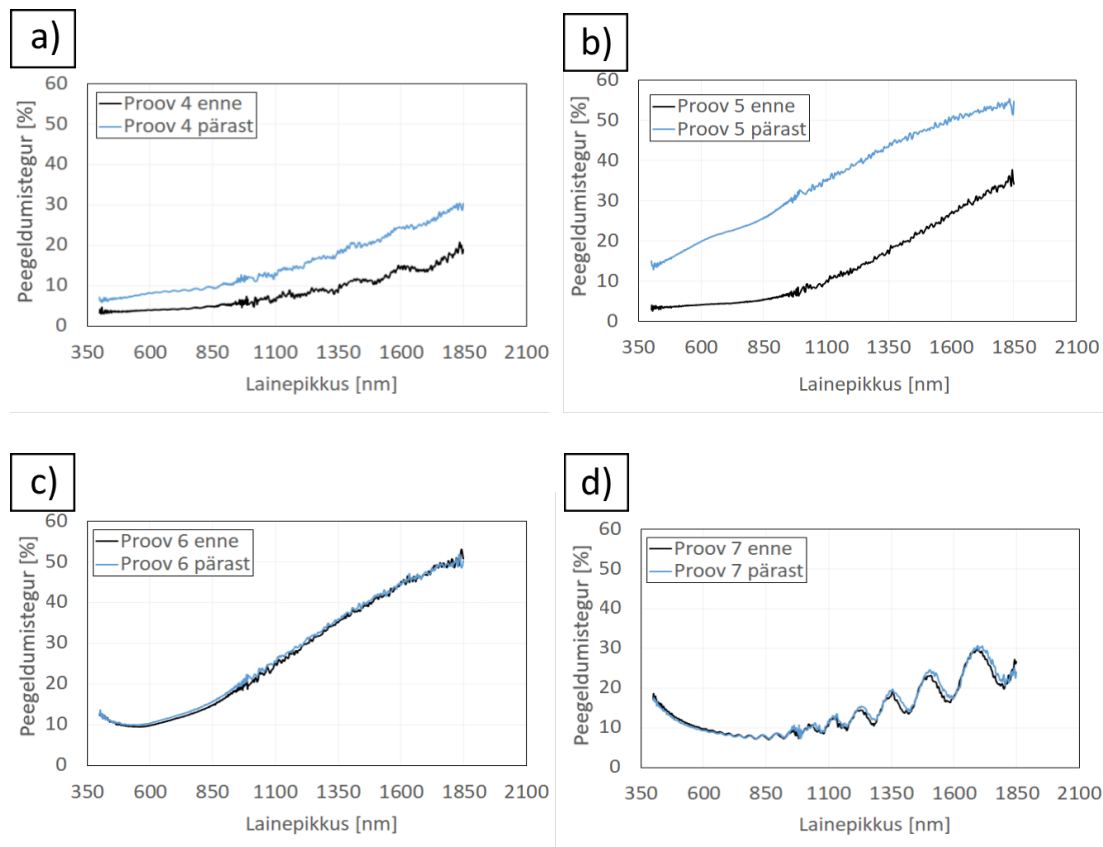
Joonis 12. Fotod 20 x 20 mm proovidest 4 - 7 enne testi (a - d), peale 24 h kiiritamist UV kiirgusega (e - h) ning peale 24 h täiendavat kiiritamist UV kiirgusega osooni keskkonnas (i - l).

Katseobjektidest tehtud fotodelt on näha, et vaid UV kiirguse käes peavad katted hästi vastu. Ainult 45 min kasvatatud PPy/Al₂O₃-komposiidi (proovi 5) korral täheldati märgatavat pinna muutumist heledamaks (Joonis 12. b, f). Suurimad muutused toimusid peale 24 tunnist testi, kus lisaks UV kiirgusele viidi kambrisse ka osooni (Joonis 12. i - l). Kõige rohkem oli näha degradeerumist ilma ALD katteta proovide puhul, mis olid peale testi silmnähtavalt heledamad ja ebahütlasemad (Joonis 12. i, j). See-eest objektidel, mida oli kaetud ALD meetodil kaitsekihiga polnud näha samasuguseid heledamaid piirkondi. Küll aga täheldati proovi 6 pinnal tumesiniseid piirkondi, mis erinesid katte algsest tumehallist toonist (Joonis 12. g, k). Kõige vähem muutus peale testi proovi 7 pind.



Joonis 13. SEM pildid katseobjektidest enne teste: a) - d) ja pärast teste: e) - h). Joonisel on toodud proovide 4 (a, e), 5 (b, f), 6 (c, g) ja 7 (d, h) pildid.

Skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud sekundaarsete elektronide pildid näitasid, et testi tagajärjel on ilma ALD katteta valmistatud pinnad (proovid 4 ja 5) hakanud laaduma ning muutunud oli ka pinnamorfoloogia (Joonis 13. a, b, e, f). ALD meetodil valmistatud kaitsekihiga objektidel (proovid 6 ja 7) laadumist ega pinnamorfoloogia muutuseid ei täheldatud (Joonis 13. c, d, g, h).



Joonis 14. Pindade peegeldumistegur enne ja pärast testimist osooni ja UV kiirgusega keskkonnas.

Optiliste omaduste uuringud integreeriva keraga näitasid, et ilma ALD meetodil valmistatud kaitsekatteta objektide peegeldumistegur tõusis märgatavalt peale testi osooni ja UV kiirgusega keskkonnas. Proovi 4 puhul tõusis peegeldumistegur kogu 400 - 1850 nm piirkonnas 1,5 kuni 2 korda (Joonis 14. a). Samuti võis näha 45 minutilise töötusega PPy/Al₂O₃ objekti (proovi 5) peegeldumisteguri tõusu <5% juurest nähtava valguse piirkonnas 15 - 23%-ni (Joonis 14. b). Sama katseobjekti peegeldumistegur infrapunakiirguse piirkonnas (700 - 1850 nm) kasvas ühtlaselt 20 - 25% võrra, kuid kohati täheldati ka peegeldumisteguri neljakordselt kasvu. ALD kattega katseobjektide (proovid 6 ja 7) peegeldumistegur ei muutunud oluliselt peale testi osooni ja UV kiirgusega keskkonnas (Joonis 14. c, d).

Baseerudes eelpool toodud tulemustele, võib väita et ALD meetodil valmistatud laminaat kaitseb polüpürroolil põhinevat katet oksüdeeriva keskkonna eest. Enne ja pärast teste tehtud fotodelt nähtus, et laminaadist kaitsekatteta proovid olid oksüdeerivas keskkonnas palju vastupidavamad, kui ilma kaitsekatteta proovid (Joonis 12. i - l). Seda kinnitavad SEM uuringud (Joonis 13), kus ALD katteta valmistatud pinnad (proovid 4 ja 5) hakkasid laaduma (tõenäoliselt paljastunud anoodse alumiiniumoksiidi tõttu) ning katete pinnamorfoloogias oli

näha muutusi, samas kui ALD meetodil valmistatud kaitsekihiga objektidel (proovid 6 ja 7) laadumist ega pinnamorfoloogia muutuseid ei täheldatud. Fotodelt ja SEM piltidelt nähtu kattus ka optiliste mõõtmiste tulemustega. Objektide peegeldumisteguri mõõtmine näitas, et ALD meetodil valmistatud kaitsekatteta objektide (proovid 4 ja 5) peegeldumistegur pärast osooni ja UV kiirgusega keskkonnas olemist halvenes tunduvalt (Joonis 14. a, b), aga ALD kaitsekihiga objektide (proovid 6 ja 7) peegeldumistegur jäi pärast teste võrdlemisi samaks (Joonis 14. c, d). Seega õhukene laminaadist kaitsekate on hädavajalik alloleva polüpürrooli kaitsmiseks.

KOKKUVÕTE

Mustad katted

Käesolevas töös uuriti võimalusi valmistada kosmose rakenduste jaoks võimalikult madala peegeldumisteguriga pinda alumiiniumisulamile 2024-T3 kasutades polüpürroolil põhinevaid musti katteid, mida funktsionaliseeriti aatomkihtsadestuse (ALD) meetodil. Mustad katted valmistati elektrokeemiliselt kasutades väävelhappe ja pürrooli vesilahust. Selleks, et tõsta katete vastupidavust oksüdeerivale keskkonnale, kaeti osad mustade katetega proovid täiendava õhukese (~50 nm) keraamilise $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ laminaadiga ALD meetodil. Valmistatud katete karakteriseerimiseks tehti katseobjektidest fotod, mõõdeti nende optilisi omadusi integreeriva keraga, uuriti pindade morfoloogiat ja mikrostruktuuri SEM meetodil ning katete vastupidavust testiti osooni ja ultraviolettkiirguse keskkonnas selleks spetsiaalselt konstrueeritud testkambris. Peegeldumisteguri mõõtmised integreeriva keraga näitasid, et polüpürroolil põhinevate katete peegeldumistegur oli nähtava valguse alas <5% ning infrapuna piirkonnas 800 - 1850 nm ühe proovi puhul <20%. ALD meetodil kaetud mustade katete puhul tõusis peegeldumistegur nähtava valguse piirkonnas <5%-lt 10 - 20% peale, kuid infrapuna piirkonnas nähti mõne töötamise korral ka peegeldumisteguri kahanemist. Osooni ja UV kiirguse keskkonnas läbi viidud testid näitasid, et õhukene kaitsekate on hädavajalik alloleva polümeerse materjali kaitsmiseks. Ilma ALD meetodil valmistatud katteta said mustad katted tugevalt kannatada juba 24 tunnises testis, mille tulemusena suurenes nende peegeldumistegur. Nende tulemuste põhjal võib öelda, et polüpürrooli abil on alumiiniumsulamitele võimalik elektrokeemiliselt valmistada must kate, mis neelab kiirgust laias lainepikkuste vahemikus ning katte funktsionaliseerimisel $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ laminaatkilega saab oluliselt parendada katte vastupidavust oksüdeerivale keskkonnale. Musta katte parendamiseks edasistel uuringutel võiks varieerida mustale kattele kantava laminaatkile paksust ja koostist, et optimiseerida katte vastupidavusvõime ning optiliste omaduste vahel.

SUMMARY

Black coatings

The aim of this thesis is to investigate the possibilities of producing a low reflectance surface on aluminium 2024-T3 for potential space applications, using black coatings based on polypyrrole (PPy), that were modified by atomic layer deposition (ALD). The PPy-based coatings were grown electrochemically in an aqueous solution of sulphuric acid and pyrrole. After covering the samples with a black coating, some of them were also coated by ALD with a thin (~50 nm thick) film of Al₂O₃/TiO₂ laminate to enhance their endurance in an oxidizing environment. The performance of the developed coatings was tested in a laboratory-assembled test-chamber, where they were exposed to ozone and UV radiation. Before and after these tests, the samples were photographed, studied via scanning electron microscopy and their optical properties were measured using an integrating sphere. Measurements using an integrating sphere showed that PPy-based coatings had a reflectance of <5% in the visible region of the electromagnetic spectrum and for one sample <20% in the near-infrared region of 800 - 1850 nm. The black coatings covered by ALD produced a reflectance spectrum that had increased from <5% to 10 - 20%, however some samples experienced a decrease in reflectance in the near-infrared. Tests conveyed in an environment of ozone and UV radiation showed that the thin ALD layer is necessary to protect the polymer material. Without an ALD produced film, the black coatings already sustained a lot of damage in a 24 h test, which caused a significant increase in their reflectance. On the basis of the results of this research, it can be concluded that it is possible to electrochemically grow a PPy-based black coating on an aluminium alloy. The produced coating absorbs radiation in a wide range of the electromagnetic spectrum. Also, the coating's endurance in an oxidative environment can be increased remarkably using an Al₂O₃/TiO₂ laminate. However, this leads to an increase in reflectance. To further improve such black coatings in future research, the thickness and composition of the laminate film could be varied to optimize between the coating's resistive and optical properties.

VIITED

- [1] Osborn, J., Föhring, D., Dhillon, V. S., and Wilson, R. W. Atmospheric scintillation in astronomical photometry. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 452(2):1707–1716, 2015.
- [2] Garner, Rob. About the Hubble Space Telescope. https://www.nasa.gov/mission_pages/hubble/story/index.html, 2015. Vaadatud 19. aprill 2018.
- [3] Murphy, N. Optical Jargon. <http://umich.edu/~lowbrows/guide/opticaljargon.html>, 2005. Vaadatud 19. aprill 2018.
- [4] Freniere, Edward R. First-Order Design Of Optical Baffles. In *Radiation Scattering in Optical Systems*, volume 0257, pages 19–29. International Society for Optics and Photonics, March 1981.
- [5] Finckenor, Miria M. and Kim K. de Groh. A Researcher's Guide to: Space Environmental Effects. https://www.nasa.gov/sites/default/files/files/NP-2015-03-015-JSC_Space_Environment-ISS-Mini-Book-2015-508.pdf, 2015. Vaadatud 19. aprill 2018.
- [6] Bernie Outram. Black Coatings to Reduce Stray Light. <https://wp.optics.arizona.edu/optomech/wp-content/uploads/sites/53/2016/10/Black-Coatings-to-Reduce-Stray-Light.pdf>, 2009. Vaadatud 19. aprill 2018.
- [7] Susan H. C. P. McCall and Stephen M. Pompea and Robert P. Breault and Nancy L. Regens. Reviews of black surfaces for space and ground-based optical systems, 1993.
- [8] Xing, Fei, Borui Zhao and Wenying Shi. Study on tunable fabrication of the ultra-black Ni-P film and its blacking mechanism. *Electrochimica Acta*, 100:157–163, June 2013.
- [9] Bass, M, et al., editor. *Handbook of optics*, volume 2. McGraw-Hill, New York, 2 edition, 1995.
- [10] Survilienė, S. and A. Češūnienė and R. Juškėnas and A. Selskienė and D. Bučinskienė and P. Kalinauskas and K. Juškevičius and I. Jurevičiūtė. The use of trivalent chromium bath to obtain a solar selective black chromium coating. *Applied Surface Science*, 305:492–497, June 2014.
- [11] Sheldon M. Smith. The reflectance of Ames 24E, Infrablack, and Martin Black. In *Stray Light and Contamination in Optical Systems*, volume 0967, pages 248–255. International Society for Optics and Photonics, April 1989.

- [12] L. Chušimon. Process of electrolytically anodizing a mechanically grained aluminum base and article made thereby, 6 1975.
- [13] Stephen M. Pompea, Derek W. Bergener, Donald F. Shepard, ja William L. Wolfe. Preliminary Performance Data On An Improved Optical Black For Infrared Use. In *New Optical Materials*, volume 0400, pages 128–136. International Society for Optics and Photonics, September 1983.
- [14] Mebrahtu Mezgebe, Qing Shen, Jun-Ye Zhang, ja Yi-Wen Zhao. Liquid adsorption behavior and surface properties of carbon blacks. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 403:25–28, 6 2012.
- [15] Prasad, T. ja Reddy, A. C. Effects of adhesive characteristics between matrix and reinforced nanoparticle of AA6063/Carbon Black nanocomposites. *International Journal of Science and Research*, 4(7):1–5, 2013.
- [16] Lehman, J., Yung, C., Tomlin, N., Conklin, D. ja Stephens, M. Carbon nanotube-based black coatings. *Applied Physics Reviews*, 5(1):011103, 3 2018.
- [17] Kohei Mizuno, Juntaro Ishii, Hideo Kishida, Yuhei Hayamizu, Satoshi Yasuda, Don N. Futaba, Motoo Yumura, and Kenji Hata. A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(15):6044–6047, 2009.
- [18] Sebastian Anthony. It's like staring 'into a black hole': World's darkest material will be used to make very stealthy aircraft, better telescopes. <https://www.extremetech.com/extreme/186229-its-like-staring-into-a-black-hole-worlds-darkest-material-will-be-used-to-make-very-stealthy-aircraft-better-telescopes>, 2014. Vaadatud 27. mai 2018.
- [19] Rob Garner. Hubble space telescope optics system. <https://www.nasa.gov/content/goddard/hubble-space-telescope-optics-system>. Vaadatud 27. mai 2018.
- [20] Big Cigar Astronomy. Telescopes. <http://www.bigcigarastronomy.com/Telescopes03.html>. Vaadatud 27. mai 2018.
- [21] Ronald R. Willey, Ronald W. George, James G. Ohmart, and John W. Walvoord. Total Reflectance Properties Of Certain Black Coatings (From 0.2 To 20.0 Micrometers). In *Generation, Measurement and Control of Stray Radiation III*, volume 0384, pages 19–27. International Society for Optics and Photonics, October 1983.

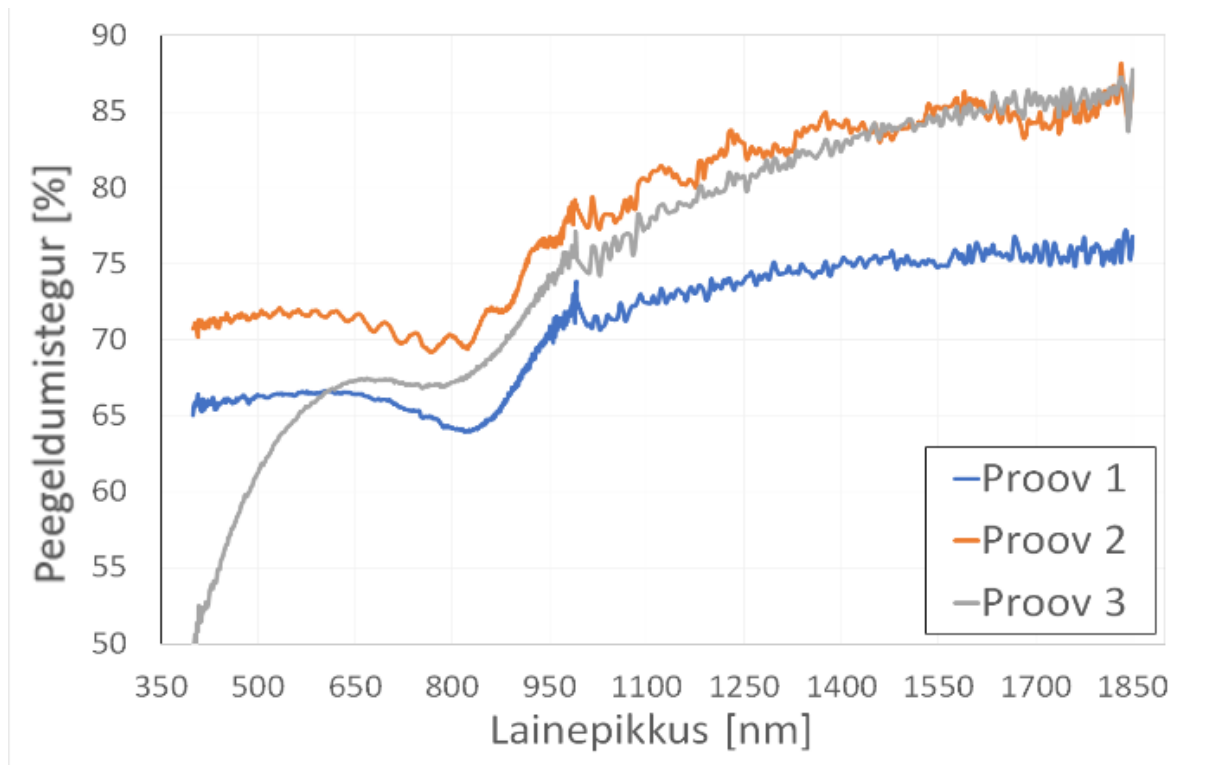
- [22] G. G. Wallace, P. R. Teasdale, G. M. Spinks, and L. A. P. Kane-Maguire. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems, Third Edition*. CRC Press, 2008.
- [23] I. Rodriguez, M.L. Marcos, and J. G. Velasco. Mechanism of electrochemical growth of polypyrrole on a glass electrode doped with SnO₂ (ITO) from aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, 32(8):1181–1185, 1987.
- [24] F.T.A. Vork and L.J.J. Janssen. Structural effects in polypyrrole synthesis. *Electrochimica Acta*, 33(11):1513 – 1517, 1988.
- [25] Hailin Ge, Guojun Qi, En-Tang Kang, and Koon Gee Neoh. Study of overoxidized polypyrrole using x-ray photoelectron spectroscopy. *Polymer*, 35(3):504–508, 1994.
- [26] Rodica Turcu, M Brie, Guenther Leising, A Niko, Valer Tosa, A Mihut, and Adrian Bot. Correlation between the electrochemical synthesis conditions and the optical properties of polypyrrole. *Synthetic Metals*, 84:825–826, 01 1997.
- [27] Xuezheng Wang and Elisabeth Smela. Color and Volume Change in PPy(DBS). *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(1):359–368, January 2009.
- [28] M.Šchirmeisen and F. Beck. Electrocoating of iron and other metals with polypyrrole. *Journal of Applied Electrochemistry*, 19(3):401–409, May 1989.
- [29] B.R. Scharifker, E. Garc a-Pastoriza, and W. Marino. The growth of polypyrrole films on electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 300(1):85–98, 1991.
- [30] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, M.T. Krounbi, and G.B. Street. Electrical properties of pyrrole and its copolymers. *Synthetic Metals*, 4(2):119–130, 1981.
- [31] Gerri Lynn Duffitt and Peter G. Pickup. Enhanced ionic conductivity of polypyrrole due to incorporation of excess electrolyte during potential cycling. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88:1417–1423, 1992.
- [32] Wilson A. Gazotti, Valmir F. Juliano, and Marco-A. De Paoli. Thermal and photochemical degradation of dodecylsulfate doped polypyrrole. *Polymer Degradation and Stability*, 42(3):317 – 321, 1993.
- [33] Emma Jakab, Erika M sz ros, and M ria Omastov . Thermaldecomposition of polypyrroles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88(2):515–521, May 2007.
- [34] K. Keiji Kanazawa, A. F. Diaz, Roy H. Geiss, William D. Gill, James F. Kwak, J. Anthony Logan, John F. Rabolt, and G. Bryan Street. 'organic metals': polypyrrole, a stable synthetic 'metallic' polymer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 854–855, 1979.

- [35] M. Ōsagawara, K. Funahashi, T. Demura, T. Hagiwara, and K. Iwata. Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole by stretching. *Synthetic Metals*, 14(1):61–69, 1986. *Electrochemistry of Conducting Polymers and Graphite Intercalation Compounds*.
- [36] Rodica Turcu, M Brie, Guenther Leising, Valer Tosa, A Mihut, A Niko, and Adrian Bot. Ftir reflectance studies of electrochemically prepared polypyrrole films. *Applied Physics A*, 67:283–287, 01 1998.
- [37] V. F. Henley. Introduction. In V. F. Henley, editor, *Anodic Oxidation of Aluminium and its Alloys*, The Pergamon Materials Engineering Practice Series, pages 1–2. Pergamon, 1982.
- [38] J.R. Davis, J.R.D. Associates, and A.S.M.I.H. Committee. *Aluminum and Aluminum Alloys*. ASM specialty handbook. ASM International, 1993.
- [39] J. Cl Puiippe. Surface treatments of titanium implants. 5:32–33, 2003.
- [40] Anodizing reference guide. http://www.midstal.com/sft334/aluminum_reference_guide.pdf. Vaadatud 29. mai 2018.
- [41] MIL-A-8625F. http://everyspec.com/MIL-SPECS/MIL-SPECS-MIL-A/MIL-A-8625F_2377/. Vaadatud 3. juuni 2018.
- [42] V. F. Henley. Chapter 4 - factors influencing the choice of anodizing process. In V. F. Henley, editor, *Anodic Oxidation of Aluminium and its Alloys*, The Pergamon Materials Engineering Practice Series, pages 17–22. Pergamon, 1982.
- [43] Introduction to Anodizing of Aluminum. <https://www.finishing.com/faqs/anodizing.shtml>, 1995. Vaadatud 27. mai 2018.
- [44] Richard W. Johnson, Adam Hultqvist, and Stacey F. Bent. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials Today*, 17(5):236–246, June 2014.
- [45] Minton, Timothy K. and Wu, Bohan and Zhang, Jianming and Lindholm, Ned F. and Abdulagatov, Aziz I. and O’Patchen, Jennifer and George, Steven M. and Groner, Markus D. Protecting Polymers in Space with Atomic Layer Deposition Coatings. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(9):2515–2520, September 2010.
- [46] Jonathan R. Bakke, Katie L. Pickrahn, Thomas P. Brennan, and Stacey F. Bent. Nanoengineering and interfacial engineering of photovoltaics by atomic layer deposition. *Nanoscale*, 3(9):3482, 2011.
- [47] Hyungjun Kim, Han-Bo-Ram Lee, and W.-J. Maeng. Applications of atomic

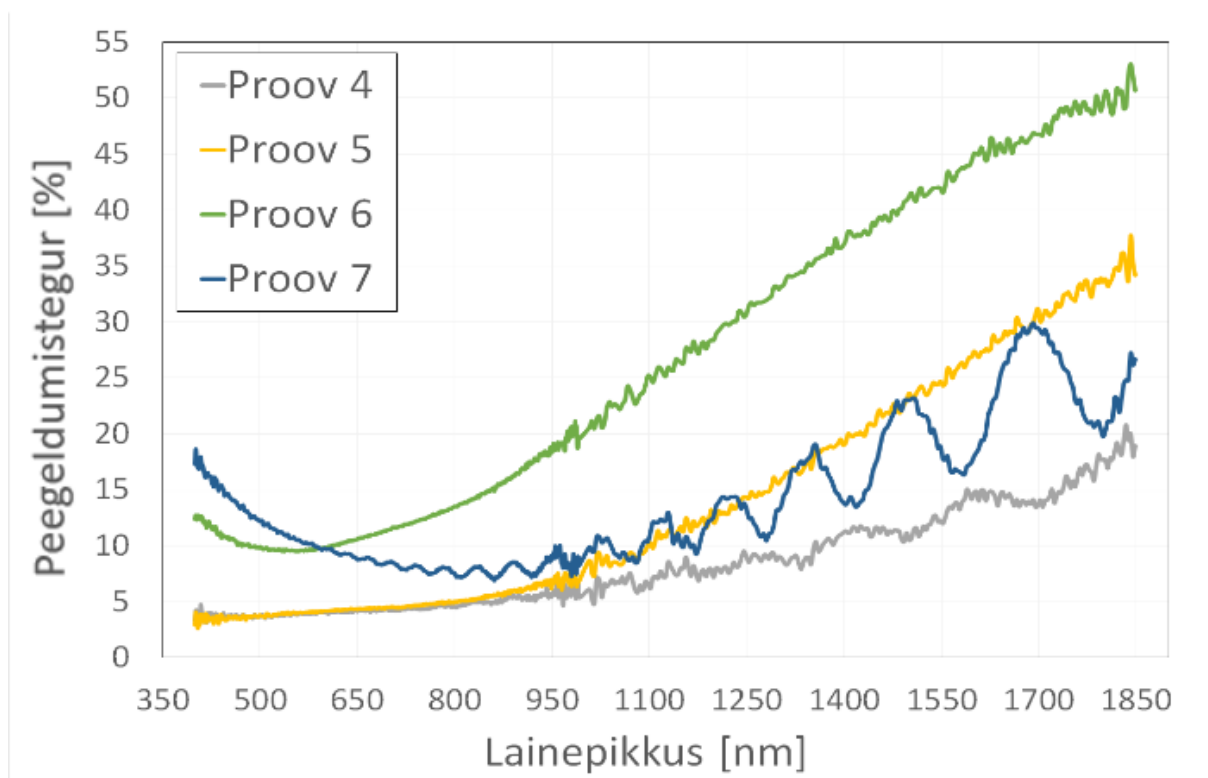
- layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices. *Thin Solid Films*, 517(8):2563–2580, February 2009.
- [48] Mistry, K. and Allen, C. *et al.* A 45nm Logic Technology with High-k+Metal Gate Transistors, Strained Silicon, 9 Cu Interconnect Layers, 193nm Dry Patterning, and 100% Pb-free Packaging. In *2007 IEEE International Electron Devices Meeting*, pages 247–250, December 2007.
- [49] D. Beckel, A. Bieberle-Hütter, A. Harvey, A. Infortuna, U. P. Muecke, M. Prestat, J. L. M. Rupp, and L. J. Gauckler. Thin films for micro solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 173(1):325–345, November 2007.
- [50] Captain Corrosion OÜ. Atomic Layer Deposition (ALD). <https://captaincorrosion.com/illustrations/>. Vaadatud 27. mai 2018.
- [51] Markku Leskelä and Mikko Ritala. Atomic Layer Deposition Chemistry: Recent Developments and Future Challenges. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(45):5548–5554, November 2003.
- [52] Labsphere®. A Guide to Integrating Sphere Radiometry and Photometry. <http://www.pro-lite.co.uk/File/LAB%20TechGuide%20-%20Integrating%20Sphere%20Radiometry%20&%20Photometry.pdf>. Vaadatud 27. mai 2018.
- [53] Labsphere®. Integrating Sphere Uniform Light Source Applications. <https://www.labsphere.com/site/assets/files/2552/a-guide-to-integrating-sphere-uniform-light-source-applications.pdf>. Vaadatud 27. mai 2018.
- [54] Georgi T. Georgiev and James J. Butler. Long-term calibration monitoring of Spectralon diffusers BRDF in the air-ultraviolet. *Applied Optics*, 46(32):7892–7899, Nov 2007.
- [55] Nick Knighton and Bruce Bugbee. A mixture of barium sulfate and white paint is a low-cost substitute reflectance standard for spectralon. 05 2018.
- [56] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, J. Michael, N. W. M. Ritchie, and J. H. Scott. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 4. Springer New York, 2017.
- [57] Captain Corrosion OÜ. Scanning Electron Microscope. <https://captaincorrosion.com/illustrations/>. Vaadatud 27. mai 2018.
- [58] Pravin P. Deshpande, Niteen G. Jadhav, Victoria J. Gelling, and Dimitra Sazou. Conducting polymers for corrosion protection: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*, 11(4):473–494, Jul 2014.

- [59] The Aluminum Association. *International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys*. 2015.
- [60] Joel Kuusk, Ilmar Ansko, and Riho Vendt. Tartu Observatooriumi optikalabori võimekus kaugeirerakendusteks. <https://www.eas.ee/kosmos/images/Kaugeire-paevad-2014/TO-optikalabori-vimekus-kaugseire-rakendusteks-Joel-Kuusk.pdf>, 2014. Vaadatud 28. mai 2018.
- [61] SVC HR-1024. <http://www.spectravista.com/wp-content/uploads/2016/07/SVC-HR-1024-Specs.pdf>. Vaadatud 28. mai 2018.
- [62] AvaLight-HAL Tungsten Halogen Light Source. http://www.avantes.com/images/productsheets/88-89_-_AvaLight-HAL.pdf. Vaadatud 28. mai 2018.
- [63] Avantes Catalog X. <https://www.avantes.com/catalog/164/>. Vaadatud 28. mai 2018.

LISAD



Joonis 15. Katseobjektide 1 - 3 peegeldumistegur lainepikkustel 400 - 1850 nm.



Joonis 16. Katseobjektide 4 - 7 peegeldumistegur lainepikkustel 400 - 1850 nm.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Karl Marti Toots,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Mustad katted,

mille juhendajad on MSc Maido Merisalu ja Prof Väino Sammelselg,

- (a) reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - (b) üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
 3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartu, 6. juuni 2018. a.