

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Füüsika Instituut

Sandra Kuusik

**PLASMA REDUTSEERIMISE TEEL SÜNTEESITUD
HÕBENANOOSAKESTE KARAKTERISEERIMINE JA MÕJU
EUROOPIUMI SISALDAVA PIGMENDI
LUMINESTSENTSOMADUSTELE**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: PhD Aleksei Treštšalov
MSc Laurits Puust

Tartu 2016

1 Infoleht

PLASMA REDUTSEERIMISE TEEL SÜNTEESITUD HÕBENANOOSAKESTE KARAKTERISEERIMINE JA MÕJU EUROOPIUMI SISALDAVA PIGMENDI LUMINESTSENTSOMADUSTELE

Käesolevas töös valmistati plasma sünteesi abil pindaktiivsete ainete vabu hõbenanoosakesi ja eraldati nendest edukalt väiksemate läbimõõtude ja kitsama suurusjaotusega nanoosakesed. Kiirkuivatamise meetodil sadestati klaasjale süsinikalusele ühtlased hõbenanoosakeste katted.

Märksõnad: euroopium, hõbenanoosakesed, luminescents, tsentrifuugimine

CERCS kood: T150 – materjalitehnoloogia

CHARACTERIZATION OF SILVER NANOPARTICLES MADE BY PLASMA TREATMENT AND THEIR INFLUENCE ON THE LUMINESCENT PROPERTIES OF EUROPIUM CONTAINING ORGANIC PIGMENT

We demonstrated synthesis of electrostatically stabilized, surfactant-free Ag nanoparticles by using plasma treatment of AgNO₃ water solution and the separation of smaller particles by centrifugation methods. It was established that it is possible to deposit the preformed nanoparticles onto glassy carbon substrates.

Keywords: europium, silver nanoparticles, luminescence, centrifugation

CERCS code: T150 – material technology

2 Sisukord

1	Infoleht.....	2
2	Sisukord.....	3
3	Sissejuhatus.....	5
4	Kirjanduse ülevaade.....	6
4.1	Nanotehnoloogia ja selle rakendused	6
4.2	Höbenanoosakeste omadused ja kasutusala.....	7
4.3	Nanoosakeste sünteesimeetodid.....	8
4.3.1	Keemilised sünteesimeetodid	8
4.3.2	Füüsilised sünteesimeetodid	9
4.4	Haruldased muldmetallid	10
4.4.1	Üldine iseloomustus.....	10
4.4.2	Euroopium.....	11
4.5	Katmismeetodid	12
4.5.1	Vurrkatmine	12
4.5.2	Külmkuivatus.....	13
4.5.3	Kiirkuivatus.....	13
4.6	Klaasjas süsinik	14
5	Objektide valmistamine	16
6	Aparatuur ja mõõtmismeetodid	19
6.1	Spektroskoopilised analüüsimeetodid	19
6.1.1	Neeldumisspektroskoopia.....	19
6.1.2	Luminestsentspektroskoopia.....	20
6.2	SEM.....	21
6.3	Tsentrifuugimine.....	22
7	Tulemused ja arutelu	24
7.1	Sobiva AgNO₃ kontsentratsiooni kindlaks tegemine.....	24
7.2	Erinevate suurustega osakeste eraldamine tsentrifuugimise teel.....	24
7.3	Höbeda nanoosakeste alustele sadestamine.....	27
7.4	Höbenanoosakeste mõju euroopiumi sisaldava pigmendi luminestsentsomadustele	30

8	Kokkuvõte	33
9	Summary	34
10	Kasutatud kirjandus	35
11	Tänuavaldused.....	40
12	Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	41

3 Sissejuhatus

Metalli nanoosakestel on mitmeid paljulubavaid rakendusi elektroonilistes seadmetes, katalüsaatorites, antibakteriaalsetes vahendites, fluorestseeruvates markerites ja biokeemilistes sensorites. Siiski on endiselt puhas ja homogeenne süntees ning sellel teel saadud nanoosakeste stabiliseerimine üheks suurt väljakutset pakkuvaks ülesandeks nanotehnoloogias. Traditsioonilise “märja” tehnoloogia abil sünteesitud nanoosakeste pind on enamasti saastunud redutseerija jääkide, pindaktiivsete ainete ja stabilisaatoritega, mis võivad osutada mitmetes rakendustes väga kahjulikeks. Neid lisandeid ei ole võimalik pinnalt kergesti eemaldada ilma nanoosakeste füüsikalisi ja keemilisi omadusi mõjutamata. Otsene metalliioonide redutseerumine vees hüdraatunud elektronide (e_{aq}) abil tundub olevat puhtaim võimalik lähenemine, et saada puhta pinnaga nanoosakesed [1]. Metall nanoosakeste süntees plasma-vedelik vastasmõju ajal elektrokeemiliste protsesside tekkimise abil on praegu kiirelt arenev, kuluefektiivne tehnoloogia, kuid probleeme valmistab “kaitsmata” osakeste sadestamine tahketele alustele [2-6].

Metalli nanoosakeste mõju luminesseeruvatele materjalidele on köitnud kasvavat tähelepanu [7]. Metall nanoosakesed võivad mõjutada nii haruldaste muldmetallide ionide ergastuse efektiivsust kui ka nende kiirgusprotsesse, mis on peamiselt põhjustatud nanoosakeste lokaliseeritud pinnaplasmonresonantsi spektri ja ionide ergastus- ja kiirgusribade kattumisest [8].

Käesoleva töö põhieesmärkideks oli valmistada plasma sünteesi abil pindaktiivsete ainete vabasid ja võimalikult kitsa suurusjaotusega hõbenanoosakesi, kasutades $AgNO_3$ lahuseid, sadestada sünteesitud osakesi ühtlaselt tahketele alustele ja uurida nende mõju orgaanilise pigmendi luminescentsomadustele.

Käesolevale sissejuhatusele järgneb ülevaade nanoosakeste valmistamiseks ja uurimiseks kasutatud meetoditest ning aparatuurist. Edasi kirjeldatakse katsete resultate. Töö viimases osas on toodud saadud tulemuste kokkuvõte ja edasised plaanid.

Autori panus bakalaureusetöö valmimisse oli juhendajate nõuannete abil objektide ettevalmistamine, kõigi spektroskoopiliste uuringute iseseisev läbiviimine ja mõõtmistulemuste analüüs läbitöötatud kirjanduse abil.

4 Kirjanduse ülevaade

4.1 Nanotehnoloogia ja selle rakendused

Sõna "nano" on tuletatud kreeka keelsest sõnast "nanose", mis tähendab "kääbus, väike või väga väike". Nanomeetrit võib defineerida kui üks miljardik (10^{-9}) meetrist, mis on võrdne ligikaudu 10-ne vesinikuaatomi pikkusega. Keskmise inimese juuksekarv on ligikaudu kaheksakümmend tuhat nanomeetrit lai. Nanotehnoloogia ettekujutust tutvustas Nobeli preemia laureaat professor Richard Feynman oma kuulsas loengus "There is plenty of room at the bottom" juba aastal 1959 [9].

Nanoosakesed, millel on unikaalsed omadused oma suuruse, jagunemise ja morfoloogia tõttu, on olulised komponendid igal nanotehnoloogia alal. Vastavad osakesed on paigutatud eri klassidesse vastavalt nende läbimõõdu järgi: jämedad osakesed (2500-10 000 nm), peened osakesed (100-250 nm) ja ultrapeened osakesed (1-100 nm) ehk nanoosakesed. Vahemikus 1-100 nm on materjalide füüsikalised, keemilised, bioloogilised, mehaanilised, elektrilised ja magnetilised omadused drastiliselt muutunud [10].

Teadlased olid enese teadmata kasutanud nanoskaalal olevat materiat tegelikult juba sadu aastaid. Alles uue põlvkonna elektronmikroskoobid nagu näiteks skaneeriv tunnelmikroskoop ja aatomjõudmikroskoop, võimaldasid teadlastel 80-ndatel aastatel karakteriseerida uute omadustega materjale.

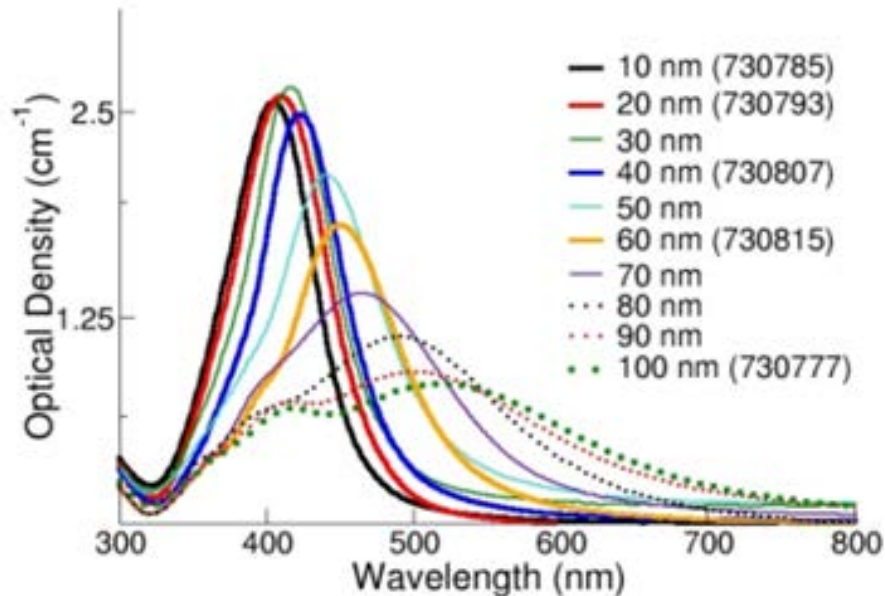
Tänu sellele infole oli nüüd võimalik sünteesida soovitud kuju ja suurusega osakesi. Nanoskaalas materjalide ja tööstustoodete ühendamisel on võimalik saada tõhusamad ning paremini töötavad süsteemid. Nanotehnoloogia on arenenud väga kiires tempos ja seda on nimetatud järgmiseks "industrialrevolutsiooniks" [11]. Nanotehnoloogiat on võimalik liigitada märjaks, kuivaks ja arvutuslikuks. Märja nanotehnoloogiat seostatakse elusorganismidega - ensüümid, koed, membraanid ja muud rakukomponendid. Kuiv nanotehnoloogia on seotud füüsikalise keemiaga ning anorgaaniliste objektide tootmisega, näiteks räni ja süsinikuga (fullereenid, grafeen, süsiniknanotorud). Arvutuslik nanotehnoloogia on seotud nanomeetri-suuruste struktuuride simulatsioonidega [12]. Need kolm valdkonda (märj, kuiv ja arvutuslik) sõltuvad üksteisest optimaalse funktsionaalsuse tõttu. Nanotehnoloogia toetab mitmekesiseid ning ainulaadseid tööstusharusid nagu elektroonika, meditsiin ja parasitoloogia ning loob seega platvormi nende koostööks [13]. Nanobiotehnoloogia on üks näide sellest, kuidas õppe- ja arendustegevus kombineerib mitmeid teaduslikke sektoreid, kuhu kuuluvad nanotehnoloogia, biotehnoloogia,

materjaliteadus, füüsika ja keemia [14, 15]. Bioloogiliselt sünteesitud nanoosakesed antimikroobsete, antioksidantsete ja vähivastaste omadustega on võimalikud tänu erinevate loodusteaduste valdkondade koostööle. Need nanotehnoloogiad võivad luua uued ressursid uuemate, ohutumate ja tõhusamate ravimipreparaatide hindamiseks ja arendamiseks [15]. Antud tehnoloogia abil on ravimitööstuses olnud võimalik parandada medikamentide omastatavust organismi poolt, sest suureks probleemiks võib olla, et toimeaine ei lahustu vees. Ravimite lahustuvusprobleem on lahendatud osakeste mõõtmete vähendamisega nanomõõtmeteni.

Aastaks 2020 töötab suurenev nano- ja inseneriteaduste ning nanosüsteemide integratsioon massilist nanotehnoloogia rakendamist tööstuses, meditsiinis ja arvutustehnikas ning loodusest arusaamises [16]. 2016. aasta märtsi kuu seisuga oli registreeritud 2231 nanotehnoloogilist toodet [17].

4.2 Hõbenanoosakeste omadused ja kasutusala

Väärismetallidest valmistatud nanoosakesed on samuti viimastel aastatel tähelepanu pälvinud. Nende seast on hõbenanoosakesed äratanud erilist tähelepanu tänu nende unikaalsetele omadustele, mille hulka kuuluvad soodne elektrijuhtivus, keemiline vastupidavus, katalüsaatori võimekus ja antibakteriaalne toime [18]. Antud toime käigus vabastavad nanoosakesed madala kontsentratsiooniga hõbeda ioone, mis on bakteritele surmavalt toksilised. Hõbe omab lisaks eelnevale ka nähtavas spektris pinnaplasmonresonantsi ja omab väga kõrget plasmoni ergastuse efektiivsust kulla ja vase kõrval. Hõbe on üheks ainsaks materjaliks, mille plasmonresonantsi saab häälestada ükskõik millisele lainepikkusele nähtavas spektris [19]. Kui hõbenanoosakeste läbimõõt suureneb, siis plasmonresonantsi piik nihkub pikematele lainepikkustele ja laieneb (Joonis 1) [20]. Eelnevalt loetletud omaduste tõttu on hõbenanoosakesed väga nõutud materjalid erinevates optika, optoelektronika, fotoonika ja molekulaarse diagnostika lahendustes [21] ning kasutusel meditsiinis (antibakteriaalsed haavaplaastrid), bioloogias, materjaliteaduses, kui ka füüsikas ja keemias, alates fotoementidest kuni biokeemiliste sensoriteni [22].



Joonis 1. Kommertsiaalselt kättesaadavate hõbenanoosakeste läbilaskvusspektrid [20].

4.3 Nanoosakeste sünteesimeetodid

Nanoosakeste sünteesimeetodeid võib leida kirjandusest väga palju erinevaid. Nanoosakeste süntees on traditsiooniliselt tuginenud kahele lähenemisele - füüsikalisele ja keemilisele. Neid osakesi on võimalik luua kahel moel: esiteks purustades suuremaid osakesi, tänu millele on võimalik toota osakesi väga suurtes kogustes või teiseks kasvatades väikeseid osakesi lähteainetest, mille suurust saab tekkeprotsessi jooksul juhtida. Lisaks on juurde tekkinud loodussõbralikud sünteesimeetodid, millele on hakatud üha rohkem tähelepanu pöörama. Üheks selliseks näiteks võib tuua nanoosakeste sünteesi maasikalehe ekstraktist [23].

4.3.1 Keemilised sünteesimeetodid

Traditsioonilise “märja” tehnoloogia abil sünteesitud nanoosakeste pind on enamasti saastunud redutseerija jääkide, pindaktiivsete ainete ja stabilisaatoritega. Neid lisaaineid ei ole võimalik pinnalt kergesti eemaldada ilma nanoosakeste füüsikalisi ja keemilisi omadusi mõjutamata. See-eest saadakse keemiliste sünteesimeetodite abil nanoosakeste omaduste parem kontrollitavus võrreldes füüsikaliste meetoditega. Keemilised meetodid hõlmavad keemilist sadestamist aurufaasis, keemilist redutseerimist, kemikaalide redutseerimist [24], elektrokeemilisi protseduure [25], fotokemikaalide redutseerimist [18] ja impregneerimist [26]. Nanoosakeste omadused sõltuvad nende suurusel, morfoloogiast ja kujust, mistõttu on oluline omada nende üle kontrolli, et neid oleks võimalik erinevates rakendustes kasutada. Kõige laiemalt uuritud meetodiks on märg keemiline meetod, kus toimub hõbeda soolade

lahuste redutseerimine kasutades selleks sobivaid redutseerijaid, milleks on tugevad keemilised redutseerijad nagu naatriumborohüdriid ja hüdrasiin või nõrgad redutseerijad nagu askorbaadid, tsitraadid, alkohol ning suhkrud. Keemilise redutseerimise mehhanismis tekivad üldiselt tugeva redutseerija toimetel väiksemad osakesed kui nõrga redutseerijaga [27]. Hõbenanoosakeste omadusi on võimalik kontrollida reagentide kontsentratsiooni, redutseerija potentsiaali, stabilisaatormaterjalide, pH ja reaktsiooni temperatuuri järgi.

4.3.2 Füüsikalised sünteesimeetodid

Nagu eelmises peatükis mainitud ei suudeta küll kohati füüsikaliste meetoditega sünteesitavate nanoosakeste omadusi niivõrd hästi kontrollida kui keemiliste meetoditega, aga see eest on nad tihti peale kiiremad ja puhtamad. Siinkohal tuleks tutvuda mõnega neist.

Tolmustamise käigus pommitatakse soovitud materjalist märklauda (hõbenanoosakeste korral on selleks hõbe) eelnevalt kiirendatud inertsete aatomite (nt Ar) või molekulidega. Pommitamise käigus välja löödud hõbeda osakesed sadestuvad selleks ettenähtud alusel. Kui sadestuv kile on piisavalt õhuke, tekivad alusele materjalis leiduvate jõudude toimetel nanoosakeste saared [31] ja [32].

Iondopeerimise protsessis dopeeritakse tahkiseid neid elektrivälja abil kiirendatud ioonidega pommitades. Kui aatomite kontsentratsioon ületab kriitilise lahustuvuse piiri, moodustuvad nanoosakesed. Eelistatav on see metallinanoosakesi sisaldavate dielektrikute valmistamiseks, sest iondopeerimise käigus saab erinevalt paljudest teistest meetoditest lisada ükskõik millise metalli aatomeid. Nanoosakeste omadusi kontrollitakse parameetritega naguiooni energia, doos, ioonide koguvool ning sihtmärgi temperatuur [33, 34, 35].

Laserablatsiooni meetodil sihitakse inertatmosfääris või vedelikus olevat sobivat materjalist märklauda laseriga. Neeldunud energia mõjul sulab sihtmärk ning aurustuvast materjalist tekivad nanoosakesed [36, 37, 38]. Meetodi puudusteks jäävad madal efektiivsus ja halb kontroll osakeste kuju ja suuruse üle.

Otsene metalliioonide redutseerimine vees hüdraatunud elektronide (e_{aq}) abil tundub olevat puhtaim võimalik lähenemine, et saada puhta pinnaga nanoosakesi [1].

Radiolüüsi tehnikates moodustuvad keemiliselt aktiivsed radikaalid lahusti molekulide, α -osakeste või X- ja γ -kiirguse footonite ioniseerimise ja ergastamise tulemusena [28]. Radiolüütilise tehnika kasutamise olulised eelised on: 1) metalli ioonide kontrollitud redutseerimist saab läbi viia ilma liigset redutseerijat kasutamata ja vältida redutseerija produktide poolt tekitatava soovimatut oksüdatsiooni. 2) Reaktsiooni kiirus on hästi teada, kuna kiirguse poolt tekitatava redutseerimise hulk on hästi määratletud. 3) Radioaktiivne

kiirgus imendub sõltumata valgust neelavate lahuste ja saaduste juuresolekust. 4) Redutseerija on lahuses ühtlaselt loodud. 5) Protsess saavutatakse toatemperatuuril [29, 30]. Ent lisaks soovitud redutseerivateradikaalidele (e_{eq} , $\cdot H$) moodustuvad paratamatult kõrge energiasisalduse tõttu ka tugevate oksüdeerivate omadustega osakesed ($\cdot OH$, H_2O_2) [28]. Konkreetseid alkohole saab sorbentidena kasutada oksüdeerijate kõrvaldamiseks. Lahustuvaid polümeere lisatakse metalli nanoosakeste stabilisaatoritena, et takistada nanoosakeste spontaanset aglomeerumist [39].

Metalli nanoosakeste süntees plasma-vedelik vastasmõju ajal elektrokeemiliste protsesside tekkimise abil on praegu kiirelt arenev, tasuv tehnoloogia [2-6]. Selle meetodi puhul keemiliselt aktiivsed radikaalid toodetakse gaasi või lahuse molekulidest plasma-vedelik liideses. Saadud elektrokeemilisi protsesse saab kontrollida kahel viisil, kas 1) lahuse faasis, nagu tavalise "märja" meetodi puhul, varieerides reaktsioonisegu koostist ja reaktiivide kontsentratsioone, või 2) plasma faasis, reguleerides plasma energiat ja koostist. See annab meile paindlikkuse seadistada erinevate redutseerivate või oksüdeerivate radikaalide keemilist olemust ja kontsentratsioone lahuses. Selle tehnika peamised eelised on suhteline lihtsus, minimaalne täiendavate reagentide arv, kõrge reaktsiooni saagis, kiire töötlemise määr toatemperatuuril ja enamjaolt kõrvalproduktide puudumine. Kõige tähtsam, et on võimalik vältida pindaktiivseid aineid, sest sünteesitud nanoosakesed stabiliseeritakse tavaliselt elektrostaatiliselt, kuid ilma stabiliseerivate lisaaineteta on nanoosakeste kitsast suuruste jaotus raske saada [3, 41].

4.4 Haruldased muldmetallid

4.4.1 Üldine iseloomustus

Haruldased muldmetallid on kogum seitsmeteistkümnest keemilisest elemendist perioodilisustabelis, konkreetset viisteist neist on lantanoidid ja neile lisaks veel skandium ning ütrium, millel on sarnased keemilised omadused [42, 43]. Skandiumit leidub enamikes haruldastes muldmetallide maardlates. Haruldased muldmetallid on enamjaolt kõik metallid. Nendel metallidel on palju sarnaseid omadusi ja see sageli põhjustab nende koeksisteerimist geoloogilistes deposiitides [44, 45]. Neid nimetatakse ka haruldasteks metallioksiidideks, sest paljusid neist on tavaliselt müüdnud kui oksiidiühendeid. Ebatavaline on leida neid piisavas koguses, et toetada majanduse mineraalarengut [46].

Haruldaste muldmetallide ioonid esinevad tavaliselt kolmevalentses olekus. 4f elektronkiht määrab haruldaste muldmetallide optilised omadused. Ta on ümbritseva

maatriksi aatomite suhtes peaaegu tundetu, kuna 5s ja 5p elektronihid on 4f-i poolt varjestatud. See on üheks põhjuseks nõrgale vastasmõjule optilise tsentri ja kristallvälja vahel (nõrk elektron-foonon interaktsion). Samal põhjusel on ka elektroonilised üleminekud trivalentsetel haruldastel muldmetallide ioonidel väga kitsad ja näitavad väga nõrka foononi riba.

Paljude akude valmistamisel kasutatakse haruldaste muldmetallide ühendeid. Nõudlust akude järele on ajendanud nõudlust kaasaskantavate elektrooniliste seadmete järgi nagu mobiiltelefonid, lugerid, sülearvutid ja kaamerad. Mis puudutab energeetilist sõltumatust, kliimamuutusi ja muid küsimusi, tuleks sõita elektri- ja hübriidautodega, ka seetõttu on huvi akude vastu suur ning kasvab üha kiiremini.

Haruldasi muldmetalle kasutatakse ka katalüsaatorites, fosfoorides ja poleerimisühendites. Neid kasutatakse õhusaaste kontrollimiseks, elektrooniliste seadmete valgustatud ekraanides ja optilise kvaliteediga klaasi poleerimisel.

Haruldastel muldmetallidel on oluline roll meie riigi kaitseks. Sõjavägi kasutab öise nägemise prille, täppis-juhitavaid relvi, sideseadmeid, GPS seadmeid, akusid ja muud elektroonikat. Need on peakomponendid väga tugevate sulamite valmistamisel soomukites ja kuulikindlate vahendite tegemiseks, mis ei puruneks.

4.4.2 Euroopium

Euroopium on keemiline element, mille sümboliks on Eu aatomnumbriga 63. See avastati 1901. aastal. Euroopium on hõbedane raskemetall, mis oksüdeerub kergesti õhu käes ja reageerib kiiresti veega, põleb 150-180 °C juures. Tegemist on kalli metalliga. Kuna euroopium kuulub lantanoidide hulka, on tema tavaline oksüdatsiooniaste +3 [47]. Euroopium ei oma olulist bioloogilist rolli ja on suhteliselt mittetoksiline võrreldes teiste raskemetallidega. Eu on üks kõige rikkamaid elemente universumis.

Euroopium on plastiline metall ning lantanoidide seast on tal teine madalaim sulamistemperatuur ning omab madalaimat tihedust. Euroopium on kõige reaktiivsem haruldane muldmetall.

Võimsates tänavavalgustuslampides olevatesse elavhõbeda lampidesse on lisatud natukene euroopiumi, et tekitada loomulikku valgust. Euroopiumi sooli kasutatakse uuemates fosforeseerivates pulbrites ja värvides.

Euroopium on haruldaste muldmetallide seast peaaegu sama rikkalik nagu tina. Seda ei ole kunagi looduses leitud vaba elemendina, kuid eksisteerib palju elemente, mis sisaldavad Euroopiumit. Peamisteks kaevanduspiirkondadeks on Hiina ja USA.

Hinnanguliselt on Euroopiumi reserve umbes 150 000 tonni ja maailma toodangust on puhast metalli 100 tonni aastas.

Euroopiumi soolad võivad olla kergelt mürgised, kuid selle toksilisust ei ole täielikult uuritud. Euroopium ei ole keskkonnas eksisteerivatele taimedele ja loomadele ohtlik. Metallitolm võib ainsana tekitada tuld ja plahvatamisohtu.

4.5 Katmismeetodid

4.5.1 Vurrkatmine

Vurrkatmine avastati 1958. Aastal Emslie, Bonner'i ja Peck'i poolt. Nende avastused põhinesid eeldusel, et voolamine on jõudnud stabiilsetesse tingimustesse, kui pöörlemise tsentrifugaaljõud ja viskoossus on tasakaalus. [48]

Vurrkatmismeetod on olnud mitmeid aastakümneid põhiline ühtlaste ja õhukeste kilede valmistamise meetod tahketele alustele. Alusteks võivad olla näiteks klaas ja kvarts. Meetod ise on väga lihtne ja koosneb järgmistest etappidest. Esiteks lahustatakse kile lähtematerjalid sobivas solvendis (tetrahüdrofuraan, kloroform, etanool, destilleeritud vesi). Seejärel vastav polümeerlahus pipeteeritakse tahkele alusele ja pannakse pöörlema kiirusel, millega saavutatakse paar tuhat pööret minutis või pipeteeritakse juba konstantse kiirusega pöörlevale alusele. Kõige tähtsam pipeteerimise juures on see, et lahus märgaks alust [48]. Kiirendamise käigus lendab üleliigne lahus aluselt minema. Tänu tsentrifugaaljõu mõjule pöörlemise käigus kile ühtlustub ja muutub ühtlaselt tahkeks, kuna pöörlemise käigus solvent aurustub ning muutub ühtlaselt õhukeseks. Kui pöörlemine on lõppenud, tuleb kilel lasta veidi kuivada.

Solvendi aurustumine on üheks kile paksust mõjutavaks teguriks. Kilede paksus võib varieeruda sadadest nanomeetritest kuni kümne mikromeetrini. Vurrkatmismeetodil võivad oleks üheks suuremaks miinuseks kile ebasobiv paksus ja kilele tekkivad komeedid, mille võivad põhjustada suuremad tahked osakesed, mida lahus sisaldab. Selleks, et kiled oleks ideaalsed vurrkatmiseks, tuleb kiled valmistada võimalikult puhtas keskkonnas või filtreerida kasutatav lahus. Samuti võivad kilele tekkida ka triibud, mis tekivad kile varieerimise alusel, mida põhjustab lahuse liigne viskoossus või lahuse liiga pikk seismine alusel enne pöörlemist. Lisaks on väga tähtis ka aluse kuju, kuhu kile kasvatatakse. Kui alus on ristküliku- või ruudukujuline, tekivad nurkadesse suuremad lahuse kogumid, mistõttu tuleks eelistada ovaalseid või ringikujulisi aluseid [48].



Joonis 2. Vurrkattur Specially Coating Systems G3P-8 Spincoat.

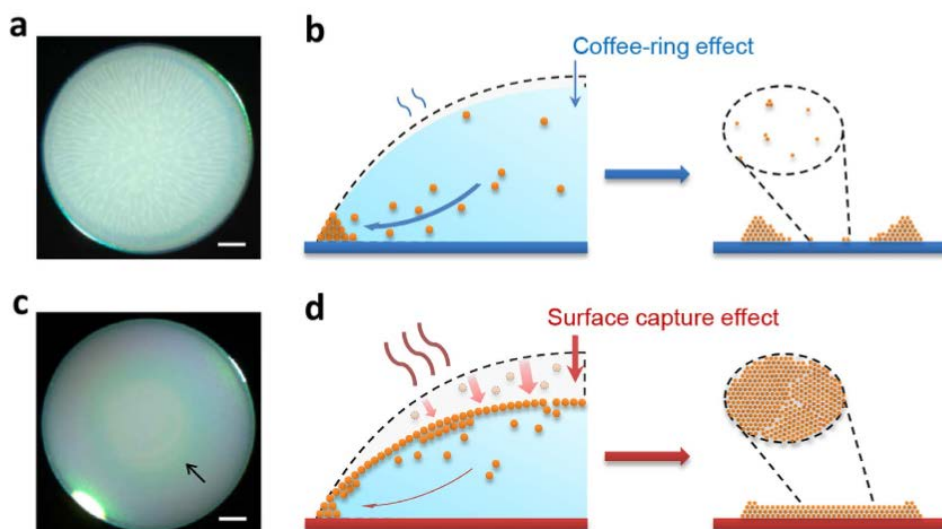
4.5.2 Külmkuivatus

Külmkuivatuse protsessis jahutatakse esmalt lahus alla kriitilise punkti (ainele iseloomulik temperatuuri ja rõhu väärtus, mille juures lakkab olemast faaside erinevus), seejärel madaldatakse ümbritsevat rõhku (vakumeerides), mille tulemusena lahusti sublimeerub (siirdub tahkest faasist otse gaasi faasi). Külmkuivatamist kasutatakse tööstuses tavaliselt riknevate materjalide säilitamiseks või moodustada materjal, mida oleks võimalikult mugav transportida, kui sellega on ka võimalik moodustada monoliitsed aerogeele, mis koosnevad õhukeste liistakute võrgustikust. Liistakud on peamiselt nanoosakestest koosnevad 2D moodustised. Meetodi eeliseks on sobivus paljudele erinevatele nanoosakeste süsteemidele, kuna puudub keemiline selektiivsus. Optimeeritud tingimuste korral on vedeliku ruumala ja kuju võrdne saadava aerogeele ruumala ja kujuga. Lisaks on näidatud, et on võimalik saada ka homogeenseid kilesid [49].

4.5.3 Kiirkuivatus

Normaaltingimustel (toatemperatuuril, atmosfäärilisel õhurõhul) on väga raske vältida veetilga aurustumise kiiruse erinevusi tilga keskel ja äärtes. Tilk aurustub tavaliselt suhteliselt aeglase kiirusega ja vees suspenseeritud osakesed transporditakse tugevate kapillaarjõududega tilga äärde (Joonis 3a, b). Kui tilga aurustumise kiirus on aga küllalt kiire, siis kipuvad osakesed akumuluma õhk-vedelik piirpinnale (Joonis 3c, d) ja seega on võimalik saavutada väga ühtlane aluse katmine suspenseeritud osakeste poolt [50].

Kiirkuivatamised viidi läbi mikroskoobi all asuvas Linkam THMS350V termorakus (Joonis 4), mis oli ühendatud õlivaakpumbaga.



Joonis 3. Kuivamisprotsessi sõltuvus aurustumise kiirusest. Ülemine osa – aeglane aurustumine, alumina osa – kiire aurustumine [50].



Joonis 4. Linkam THMS350V.

4.6 Klaasjas süsinik

Klaasjas süsinik on süsinik, mis sarnaneb klaasiga ning omab nii grafiidi kui ka keraamika omadusi. Kõige olulisemateks omadusteks on kõrge sulamistemperatuur, kõvadus, väike tihedus, madal elektritakistus, suur soojusjuhtivus, äärmine vastupanu keemilistele rünnakutele ja vedelike, gaaside ning sulametallide läbilaskvus [51]. Klaasjas süsinik on laialdaselt kasutatav elektroodina materjalide elektrokeemias, samuti tiiglitel, kuna talub

kõrgeid temperatuure ja nendele on leitud rakendust ka komponentidena erinevates proteesides ning neid on võimalik valmistada erineva kuju ja suurusena.

Tavatingimustel on klaasjas süsinik musta värvusega, klaasja läikega, amorfne, isotroopne materjal.

Klaasjat süsinikku on võimalik toota ka vahuna. Vahu kujul toodeti teda esimest korda 1960. aastal kui soojust isoleeriv klaasjas süsinik. Toodevad vaht on tugev, inertne, elektrit ja soojust juhtiv ning poorne, korrosioonikindel süsinik, mis omab madalat takistust gaasi ja vedeliku voolu suhtes. Nende omaduste levituim kasutusvaldkond on samuti elektrokeemia. Lisaks on vahule iseloomulik erakordselt suur poorsus ja pindala ning väga kõrge soojapidavus mitteoksüdeerivas keskkonnas, mis võimaldab kuumsteriliseerimist ning hõlbustab manipuleerimist bioloogilistes rakendustes. Klaasjat süsinikku ei tohiks segi ajada amorfse süsinikuga, kuna klaasjas süsinik koosneb kahemõõtmelisest struktuuriosast [52].

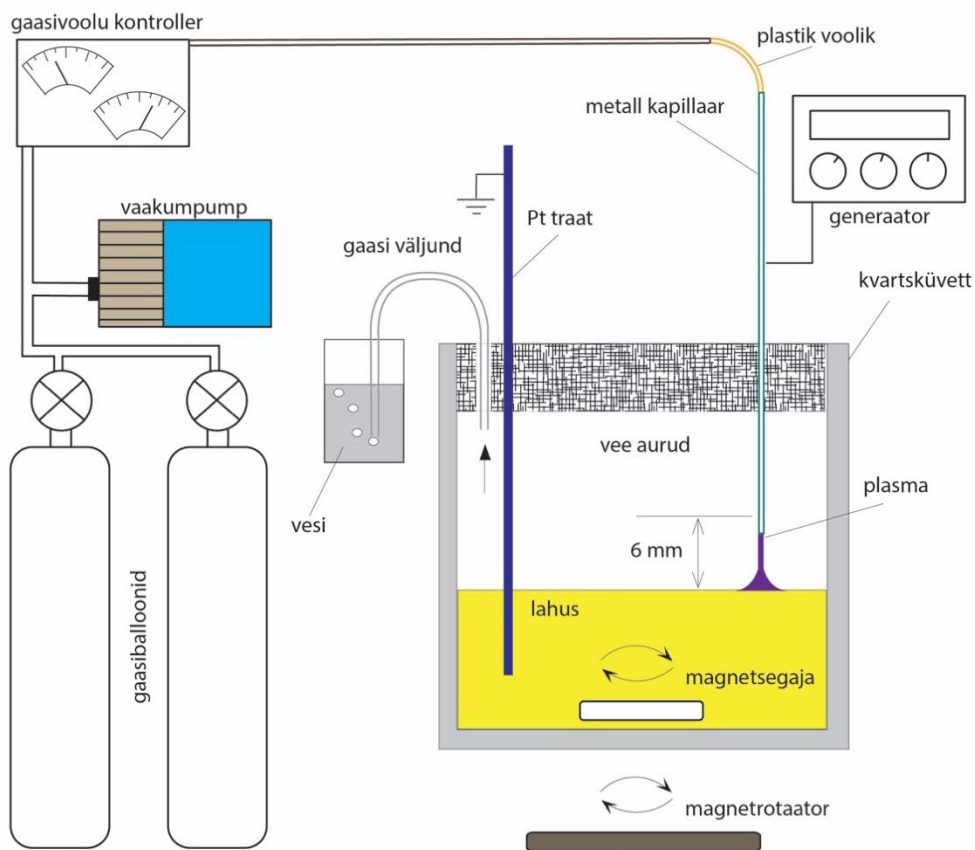
5 Objektide valmistamine

Uuritavate objektide valmistamiseks on koostatud TÜ Füüsika Instituudi laserspektroskoopia laboris spetsiaalne sünteesiseade (Joonis 5 ja Joonis 6). Hõbenanoosakeste sünteesiks vajalikud lähtelahused valmistati AgNO_3 soolast ja MilliQ veest, hõbeda soola kontsentratsiooni varieeriti vahemikus 0,05-0,2 mM. Vastavad lahused valati sünteesianumasse ning lisati ka magnetsegaja, mis pöörles tänu reaktori all paiknevale magnetrotaatorile. Anum kinnitati korgi külge, milles asuvad maandusjuhe ning gaasi sisse- ja äravooluavad. Maanduseks kasutati plaatinast traati, mille üks ots ulatus vesilahuse elektrolüüti.

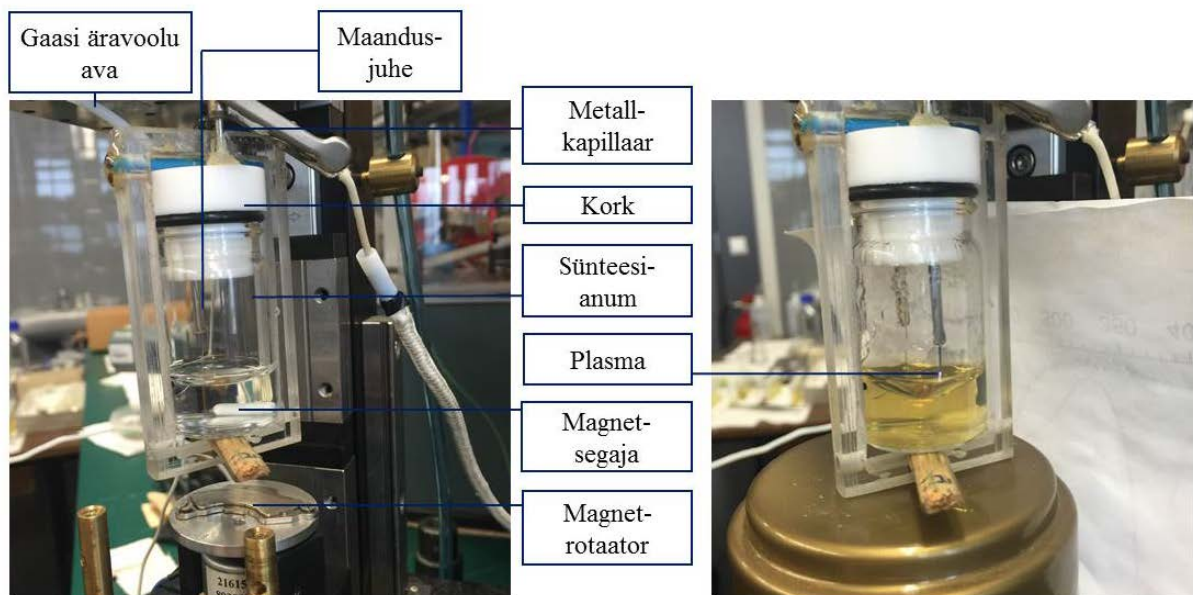
Sünteesis kasutati H_2 ja He gaase, mille puhtused olid vastavalt 5.0 ja 6.0. Enne balloonide avamist ja gaasivoolu käivitamist vakumeeriti torustik gaasiballoonidest kuni gaasivoolu kontrollerini 5 mbar-ni. Gaasivoolu kontroller võimaldab valida sobiva gaaside vahekorra (H_2 -He 1-19) ja nende segu kiiruse (tavaliselt $150 \text{ cm}^3/\text{min}$). Gaasi äravooluks kasutati plastikust voolikut, mille sisend asus anuma ülemises servas ja väljund juhiti veega täidetud anumasse, et takistada toas leiduvate gaaside sissevoolu. Gaas juhiti reaktorisse mööda metalltorustikku, mis lõppes elektriisolaatorist plastikvoolikuga, mille otsas oli metallkapillaar diameetriga 0,3 mm. Gaasi sissevoolu kapillaar paigutati reaktorisse nii, et tema kaugus maandustraadist oli 20 mm ja kaugus lahusest 6 mm.

Enne plasma indutseerimist lasti läbi lahuse 30 sekundi vältel He/ H_2 segu, et vähendada vesilahuses lahustunud lämmastiku ja hapniku osakaalu. Pulssergastus on eelistatud alalisvoolu režiimi ees, kuna ta on stabiilsem ja võimaldab kasutada kõrgemaid maksimum võimsuseid hoides keskmist võimsust siiski madalal, et mitte lahust üle kuumutada, mis võib nanoosakeste saamist oluliselt pärssida. Plasmatöötamise käigus ei ületanud lahuse temperatuur $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Visuaalsel vaatlusel paistab plasma väga homogeenne. Plasma ergastamiseks kasutati omatehtud pulsi generaatorit, mis genereeris 12 kHz sagedusega bipolaarseid (vahelduvaid) 10 kV pulsse. Alaldiga valitakse generaatori väljundi polaarsus, seega saab metallkapillaar töötada võrreldes vedeliku pinnaga negatiivse või positiivse elektroodina (katoodi või anoodina). Antud töös kasutati seda negatiivsena, et hõbe ei hakkaks plaatina elektroodile sadestuma.

Sünteesiprotsessi käigus säilitati plasmat kuni lahuse kollaka värvuse saamiseni (Joonis 6).

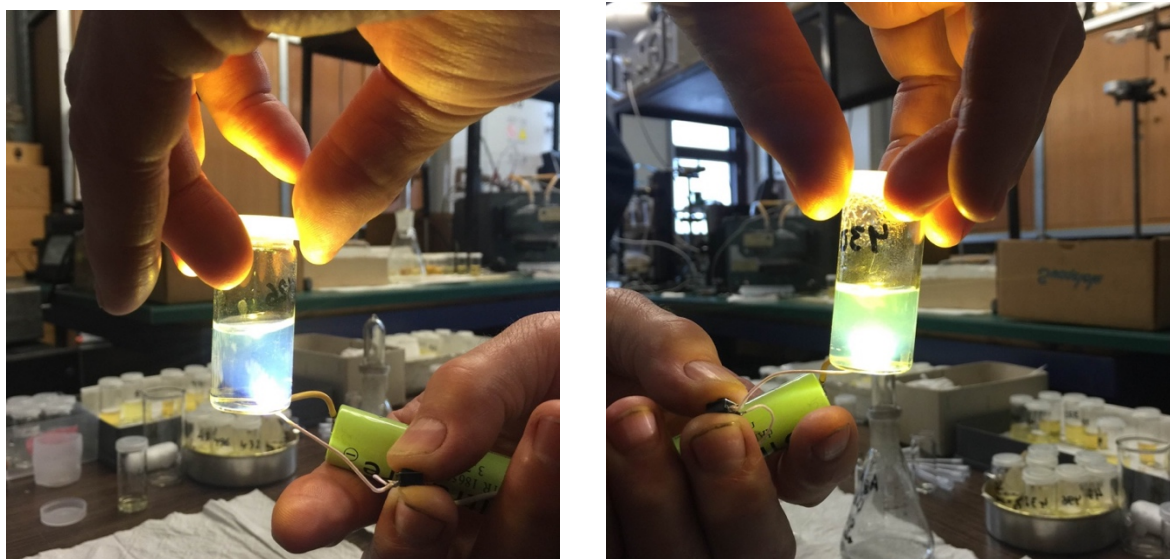


Joonis 5. Koostatud sünteesiseadme skeem.



Joonis 6. Sünteesiseade. Joonisel on näha lahuse muutus sünteesi käigus.

Antud töös kasutatud sünteesimeetod on küll väga produktiivne (võimalik teha palju proove lühikese ajaga), aga selle tulemused ei ole alati 100%-lt korratavad. Seetõttu kasutatakse sünteesi lõpp-produkti kontrollimiseks kiiret ja lihtsat moodust, milles valgustatakse hõbenanoosakeste lahust intensiivse valge valgusega. Kui lahus näib sinakas, võime eeldada, et meil on tõepoolest tegu umbes 10 nm suuruste osakestega. Kui lahus aga paistab kollakana, siis on hõbeda osakesed kasvanud liiga suureks või on hakanud nanoosakesed tugevalt paakuma (Joonis 7).



Joonis 7. Suunates sünteesitud osakeste lahusele valget valgust, saab kontrollida lahuses olevate osakeste suurust. Mida väiksemad on osakesed, seda rohkem hajutatakse sinist valgust.

Euroopiumi kiirgussignaali võimaliku modifitseerimise uurimiseks osteti firmast Luminochem vees nanosuspensioonina esinev fluorestseeruva orgaanilise värvipigmenti lahus (keskmine osakeste suurus 23 nm).

Euroopiumi pigmenti originaallahusest tehti 10- ja 100-kordsed lahjendused, millest pooled töödeldi veel lisanduvalt ultrahelivannis.

6 Aparatuur ja mõõtmismeetodid

6.1 Spektroskoopilised analüüsimeetodid

6.1.1 Neeldumisspektroskoopia

Spektroskoopia on hindamatu vahend ainete ehituse ja neis toimuvate nähtuste selgitamiseks. Üheks osaks spektroskoopias on aines neelduva valguse uurimine ehk teisisõnu neeldumisspektroskoopia. Neeldumisspektri all peetakse silmas neeldumisteguri sõltuvust kiirguse lainepikkusest või sagedusest [53, 54], mille määrab aine atomaarne ja molekulaarne struktuur. Neeldumisjooned tekivad lainepikkustel, millele vastavad energiad eksisteerivad ka uuritava aine aatomite või molekulide kvantseisundite vahel. Ka aine kristallstruktuur mõjutab neeldumisjoonte teket.

Spektrofotomeetri põhilisteks osadeks on valgusallikas, proovikamber, monokromaator ja detektor. Kiirgusallikaks võib olla volfram hõõgniit (300-2500 nm), deuteriumlamp (190-400 nm), ksenoonlamp (lainepikkustel 160-2000 nm) ning erinevad valgusdiodid (LED).

Neeldumisspektrit on võimalik mõõta, kui asetada valgusallika ette uuritav proov ning seejärel detektori abil registreerida erinevate lainepikkuste intensiivsused. Sarnaselt mõõdetakse sama valgusallika spekter ilma katseobjektita. Saadud spektrite abil on võimalik arvutada neeldumisspekter. Proovideks on enamasti vedelikud, kuid võib esineda ka gaaside ja tahkiste neelduvuste mõõtmisi. Mõõteobjekt asetatakse tavaliselt läbipaistvasse küvetti. Kuju poolest sarnanevad nad riskülikule. Proovi sisaldav anum peab laskma läbi kiirgust vajalikus spektrialas. Küvette, mis on mõeldud proovide jaoks, valmistatakse tavaliselt kõrgkvaliteetsest kvartsist, sest see on läbipaistev UV-, nähtavas ja lähisinfrapuna piirkonnas. Levinud on ka plast- ja klaasküvetid, kuid nende ainsaks miinuseks on see, et nad neelavad UV-kiirgust ja seetõttu on nende kasutusala piiratud nähtava valguse lainepikkustega.

Kirjeldatud meetodiga on mugav määrata lahustunud ainete kontsentratsiooni. Vajalik on teada lahustunud aine neelamisvõime ning seejärel saab Beer'i seadusest määrata selle kontsentratsiooni. Kuna erinevad ained neelavad erineva energiaga footoneid, siis sel viisil on võimalik neid aineid identifitseerida ehk viia läbi kvantitatiivset analüüsi. Selleks, et omavahel ühendada mõõdetud lahuse neelduvus ja uuritava aine kontsentratsioon lahuses.

Nanoosakese suurus, metalli dielektriline läbitavus ja ümbritseva keskkonna dielektriline konstant on sõltuvateks omadusteks pinnaplasmoni neeldumisriba kesksageduse ja laiuse juures. Metallidest omavad vask, kuld ja hõbe nähtavas piirkonnas kõige tugevamaid

plasmoni resonantse, siirdemetallid omavad aga laiu ja halvasti registreeritavaid neeldumisjooni ultraviolet-piirkonnas. Pinnaplasmonresonantsi üheks tähtsamaks omaduseks on vabade elektronide võnkumine valguse toimel. Väärismetalli nanoosakeste üheks omaduseks on väga tugev neeldumine, mis tuleneb juhtivustsooni elektroni kollektiivsest ostsilleerimisest pealelangeva elektromagnetkiirguse toimel. Sellisel ostsillatsioonil on sagedus, tänu millele toimub valguse neeldumine. Alates 17. sajandist on üle kogu Euroopa kasutatud kirikuakende vitraažides tugeva neeldumise mõjul tekitatud erksaid iseloomulikke värve [55].

Lahuste vastavad neeldumisspektrid mõõdeti UV-Vis spektrofotomeeter Jasco V-570-ga (Joonis 8). Lahused asetati vastavaks mõõtmise ajaks spetsiaalsesse UV-Vis spektromeetria mõõtmiseks mõeldud kvartsist küvetti. Seade kasutab deuteriumlampi vahemikus 190-356 nm, halogeenlampi vahemikus 356-2500 nm, lisaks kasutatakse detektoris fotokordistitit vahemikus 190-886 nm ja PbS rakku vahemikus 886-2500 nm.



Joonis 8. UV-Vis spektrofotomeeter Jasco V-570.

6.1.2 Luminesentspektroskoopia

Luminesents on kiirgus, kus aatomite ergastamine ei toimu soojuse, vaid teiste energialiikide arvel ning on hästi jälgitav madalatel temperatuuridel, seetõttu nimetatakse seda ka “külmaks” kiirguseks [56]. Luminesentsi algpõhjuseks on mittesoojusliku energia juhtimine ainesse, nii et vaid teatud energiatasemed aines ergastuvad ja aine satub termiliselt mittetasakaalulisse olekusse. Luminesents on vastava aine poolt emiteeritud valgus, mis ületab samale temperatuurile vastavat soojuskiirguse taset. Aine soojendamise tulemusena tekib aga soojuskiirgus. Luminesentsi tekkimiseks on vajalik mittesoojusliku energia juhtimine ainesse. Selleks on mitmeid võimalusi: elektrivool, elektronidega pommitamine,

valguse kiiritamine ja keemiline reaktsioon. Luminestsentsil on mitu liiki: foto-, elektro-, katood- ja kemoluminestsents.

Enamus aineid ei luminesseeru üldse või teevad seda väga spetsiifilistel tingimustel. Üheks tuntumaks luminestsentsi ilminguks on mitmesuguste mineraalide ja orgaaniliste ühendite helendumine ultraviolettkiirguse käes.

Kvartsküvettesse paigutatud lahuste ja nende lahustega kaetud aluste (klaas, klaasjas süsinik) FL spektrid mõõdeti ristuva geomeetriaga täisautomaatse Horiba Fluoromax-4 spektrofluorimeetri abil (Joonis 9), mille ergastusallikaks oli Xe-lamp võimsusega 150W ja detektoriks fotoelektronkordisti footonloendusrežiimis. Kiirguse monokromaatori ees kasutati sobivat kõrgpääs filtrit ja ergastuse monokromaatori ees sobivat madalpääs filtrit. Spektrid parandati vastavalt detektori spektraaltundlikkusele.



Joonis 9. Spektrofluoromeeter Horiba Fluoromax-4.

6.2 SEM

Esimene SEMi (skaneeriv elektronmikroskoop) pilt tehti 1935. aastal Max Knolli poolt. SEM seadmega skaneeritakse proovi pinda, kuhu tekitatakse kiirendatud elektronide fokuseeritud kimp. Kiired läbivad proovi pinda ning on vastasmõjus aatomitega. Elektronide ja aine vastasmõju toimele tekib rida analüütilisi signaale, mida saab kasutada objekti pinna topograafia kujutamiseks. Lisaks sellele saab informatsiooni aine elementkoostisest ja muudest omadustest [57].

Meetod ise on väga tundlik ja kiire ning võimaldab uurida imeväikseid alasid proovist (suurendus vahemikus 10 - 500 000 korda). SEM võimaldab oluliselt paremat lahutusvõimet kui valgusmikroskoop, kuna visualiseerimiseks kasutatavate osakeste (elektronide) lainepikkus on väiksem. Skaneerival elektronmikroskoobil on lai teravussügavus

(samaaegselt fookuses olev prooviala on üsna suur), kuna elektronkiir on väga piiratud [57]. Tänu SEMile on võimalik jälgida pinna topograafia detaile lausa 1 nm suuruse lahutusega.

Skaneeriva elektronmikroskoobiga saadud piltide jaoks kasutati FEI Helios Nanolab 600 elektron-ioon kaksikkiir mikroskoopi.

6.3 Tsentrifugimine

Tsentrifuugi all peetakse silma seda, et kolloidosakesed sadenevad lahusest välja tsentrifugaaljõu toimele. Tsentrifugimine on meetod, mille abil on võimalik mittehomogeenseid süsteeme lahutada komponentideks nn. tsentrifugaaljõu väljas [58]. Tsentrifuugi üheks oluliseks osaks on kiiresti pöörlev rootor, millesse paigutatakse töödeldav aine. Suurema tihedusega komponendid liiguvad tsentrifugimise teljest kaugemale ja väiksema tihedusega komponendid liiguvad telje poole.

Tsentrifugimiseks on mitmeid variante: 1) lihtne põhja sadestamine; 2) proovile asetatakse kaks mittesegunevat lahustit, näiteks vesilahus ja kloroform, mis peale tsentrifugimist tekitavad väga selge eralduspiiri; 3) tsentrifugimine toimub erineva tihedusega lahustes – algul suurema tihedusega lahustis – sadenevad osakesed, mis on raskemad, kui uuritavad. Väiksema tihedusega lahuses aga nii, et sadenevad huvipakkuvad osakesed, kuid kergemad jäävad lahusesse; 4) tsentrifugimist gradiendis kasutatakse juhul kui suspensioonis on vaja eraldada omavahel erinevaid raku organelle.

Tsentrifugimise üheks liigiks on ultratsentrifugimine. Selle käigus kasutatakse nurkkiirusi, mis võivad ületada 100 tuhat pööret minutis ning tekitada miljoni g ($9,8 \text{ m/s}^2$) suuruse kiirenduse. Selle abil on võimalik eraldada ribosoomi, proteiini ja viirusi, samuti uurida rakumembraani kihte. Selline jõud võib lagundada üksikuid molekule lisaks rakukesta ja organelide lõhkumisele. Vastava tsentrifugimise käigus tuleb kiirust suurendada järkjärgult. Analüütilist ultrasentrifugimist kasutatakse ainete makromolekulaarsete omaduste kindlaksmääramiseks, näiteks millistest aminohapetest koosneb valk. Antud tsentrifugimine toimub vaakumis [59].

Käesolevas töös kasutati tsentrifugimiseks kasutati firma Thermo Scientific mudelit Heraeus Multifuge X1 Centrifuge, mis võimaldas tsentrifugida kuni 25830 kordse raskuskiirendusega (Joonis 10). Tasakaalustamiseks asetati tsentrifugitava lahusega anum vastu sama massiga (erinevus 10 mg) veega täidetud anum.

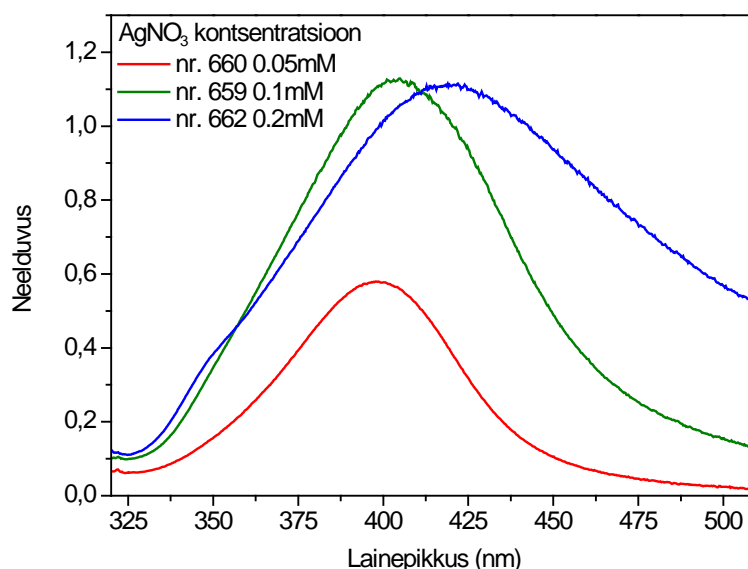


Joonis 10. Tsentrifugimisseade Thermo Scientific Heraeus Multifuge X1 Centrifuge ja antud eksperimendi käigus kasutatud rootor, mille sisse on paigutatud kaks tasakaalustatud eppendorfi tuubi.

7 Tulemused ja arutelu

7.1 Sobiva AgNO₃ kontsentratsiooni kindlaks tegemine

Hõbenanoosakeste sünteesimiseks optimaalse AgNO₃ kontsentratsiooni leidmiseks viidi läbi eksperimendid erinevate lahustega, milles varieeriti kontsentratsiooni vahemikus 0,05 mM-0,2 mM. Plasmasünteesi läbinud lahuste neeldumisspektritelt (Joonis 11) näeme, et kui kontsentratsiooni tõsta 0,1 mM pealt 0,2 mM-ni on tulemuseks neeldumisriba märgatav nihkumine punase poole, mis tähendab, et osakesed on kasvanud oluliselt suuremaks. Kasvuna saame arvestada hinnanguliselt osakeste diameetri muutusega 10 nm-st 50 nm-ni. Kui alglahust lahjendada 0,05 mM-ni, võime detekteerida neeldumisriba väga õrna sininihet, mis viitab omakorda veidi väiksemate hõbeda osakeste sünteesini, kuid samas on näha oodatult ka signaali ligikaudu kahekordset nõrgenemist. Seega osutus kõige sobivamaks AgNO₃ vesilahuse kontsentratsiooniks 0,1 mM, millega viidi läbi ka kõik edasised eksperimendid.



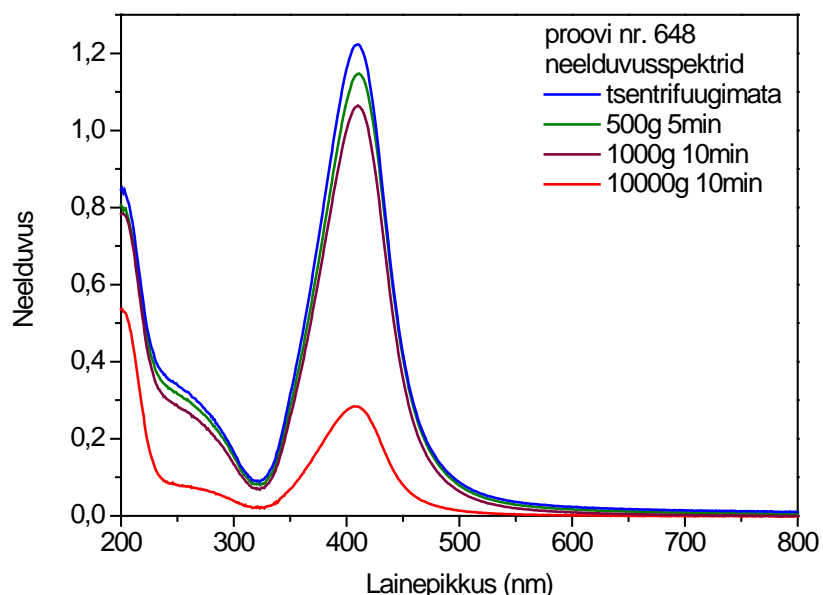
Joonis 11. Erinevate kontsentratsioonidega lahustest sünteesitud nanoosakeste neeldumisspektrid.

7.2 Erinevate suurustega osakeste eraldamine tsentrifuugimise teel

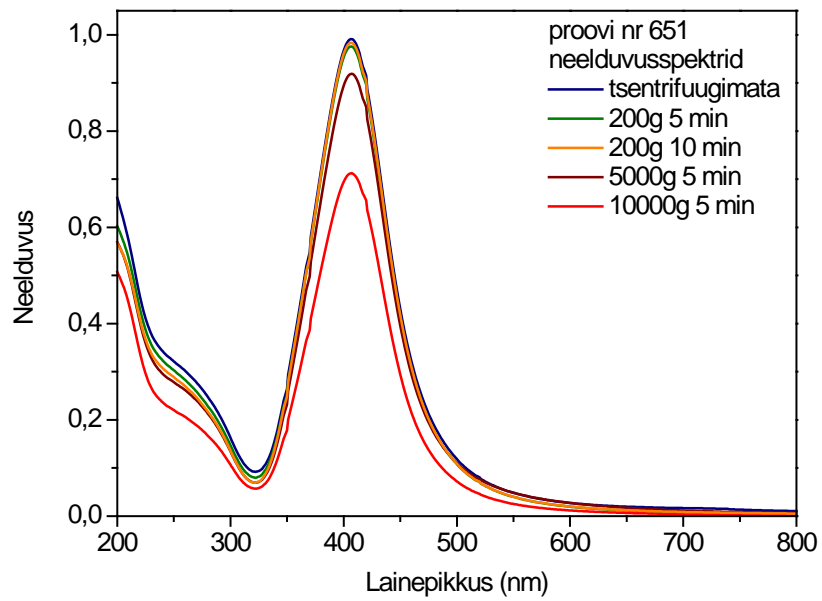
Eelnevalt objektide valmistamise peatükis kirjeldatud kiirkontrolli meetodil selekteeriti suurest hulgast proovidest välja kaks järjekorranumbritega 648 ja 651, mis välisel vaatlusel tunduvad küll sarnased, kuid mille sünteesiprotsessid olid veidi erinevad. Mõlemad objektid valmistati sarnasest alglahusest ja süntees kestis kuni helekollaka värvuse tekkeni (mõni minut), kuid proovi 648 korral võttis kõnealune protsess rohkem aega (~15 sekundit).

Sünteesiprotsessiks kuluvate aegade erinevust võib põhjustada vees lahustunud gaaside erinev hulk (O_2 , N_2 , CO_2). Neeldumisspektrite lähemal vaatlusel selgub, et proovi nr. 648 hõbeda neelduvusriba maksimum on märgatavalt punasem (Joonis 14, Joonis 15), 411 nm versus 407 nm, mis tähendab, et ta sisaldab keskmiselt veidi suuremaid nanoosakesi kui proov nr. 651. Neelduvusribad allpool 300 nm kuuluvad lahusesse jäänud $AgNO_3$ soolale, mis jäi reageerimata.

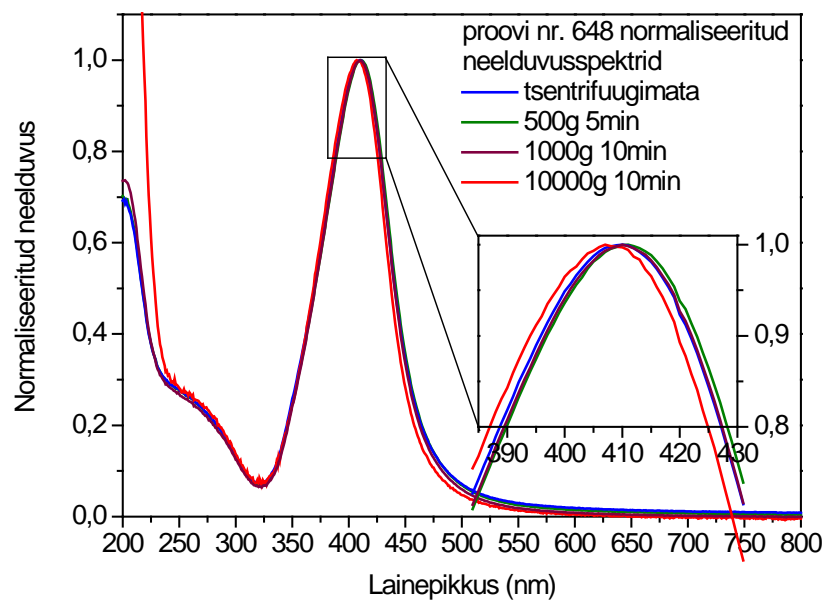
Järgnevalt viisime mõlema lahuse prooviga läbi erinevaid tsentrifuugimisrežiime, et eraldada lahustest erinevate nanoosakeste suurustega fraktsioonid. Muudetavateks parameetriteks on siin režiimi ajaline pikkus ja suhteline tsentrifugaaljõud (mitmekordne raskuskiirendus). Tsentrifuugimise käigus liiguvad suurema tihedusega komponendid tsentrifuugi teljest kaugemale ja seega saab režiimi lõpus väiksema tihedusega komponendid pipeti abil lihtsasti eraldada. Tsentrifuugimise efektiivsust hinnati taaskord neelduvusspektroskoopia abil. Proovi nr. 648 normaliseeritud neelduvusspektritest on näha riba sininihe (411 nm-407 nm) kui ka riba kitsenemine, mis näitavad, et on suudetud edukalt eraldada algsest lahusest väiksemate läbimõõtudega ja ühtlasema suurusjaotusega osa (Joonis 14). Proovi nr. 651 puhul nii väljapaistvaid tulemusi ei saavutatud, neeldumisriba maksimum nihkub maksimaalselt pool nanomeetrit ja ka riba laius kitseneb vähem kui proovil nr. 648. Järelikult sisaldab juba sünteesitud lahus väga kitsa suurusjaotisega hõbenanoosakesi.



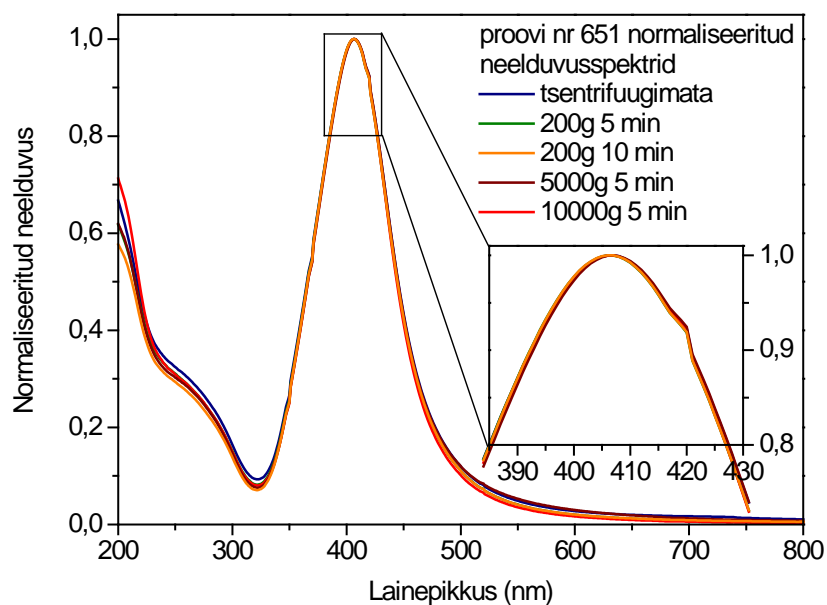
Joonis 12. Proovi nr. 648 neeldumisspektrid peale erinevaid tsentrifuugimisrežiime.



Joonis 13. Proovi nr. 651 neeldumisspektrid peale erinevaid tsentrifugimisrežiime.



Joonis 14. Proovi nr. 648 normaliseeritud neeldumisspektrid peale erinevaid tsentrifugimisrežiime.



Joonis 15. Proovi nr. 651 normaliseeritud neeldumisspektrid peale erinevaid tsentrifuugimisrežiime.

7.3 Hõbeda nanoosakeste alustele sadestamine

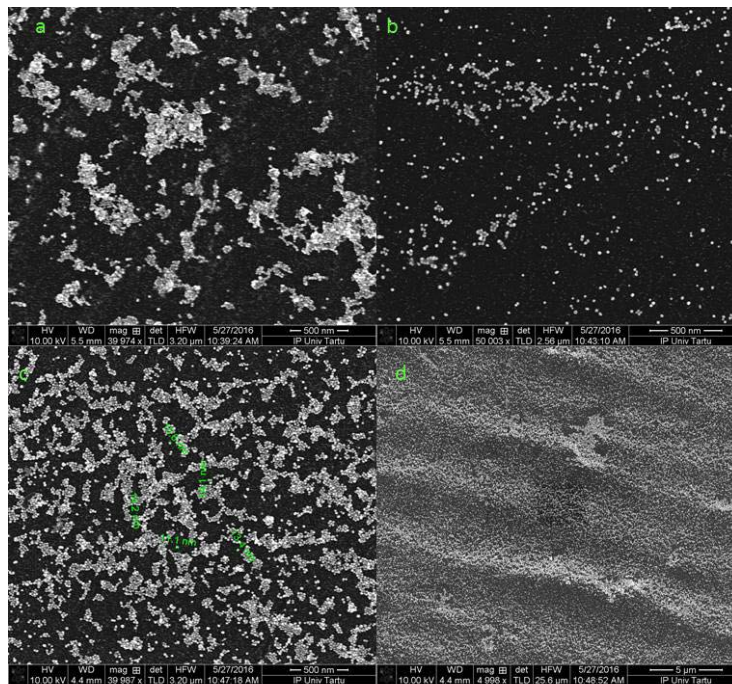
Järgmiseks eesmärgiks oli eelnevalt välja sorteeritud kitsaste suurusjaotustega nanoosakeste (proov nr. 651) õhukese ja homogeense kile sadestamine klaasja süsiniku pinnale, kuna antud kooslus on muutunud elektrokeemiliste sensorite katalüsaatorite ja modifitseeritud elektrodide ringkonnas väga nõutuks [60, 61]. Sadestamiseks kasutati mitmeid erinevaid meetodeid, mille seast paistis kõige paljulubavam kiiraurustusmeetod.

Vurrkatturiga katmise tulemusena suudeti kontsentreeritud hõbeda osakeste vesilahusest sadestada ainult üksikuid eraldiseisvaid nanoosakesi, kuna adhesioon Ag osakeste ja klaasja süsiniku pinna vahel on oluliselt nõrgem kui osakeste ja vee vaheline interaktsioon. Seega lendavad pea kõik hõbeda osakesed koos lahusega pöörlemise käigus pinnalt ära.

Külmkuivatamise meetodil (aeglane külmutamine ja vaakumis sublimeerumine -15°C juures) katmise teel suudeti samuti kontsentreeritud lahusest sadestada pinnale vaid üksikuid osakesi. Adhesioon nanoosakeste ja aluse vahel on taaskord oluliselt nõrgem kui vastastikmõju jääga ja enamus osakesi kontsentreeruvad sublimeerumise protsessi käigus kahaneva jää tilga sisse. Esialgu jäävad aluse pinnale aerogeeli laadsed aglomeraadid, mis lagunevad väga kergelt ja lendavad aluselt minema.

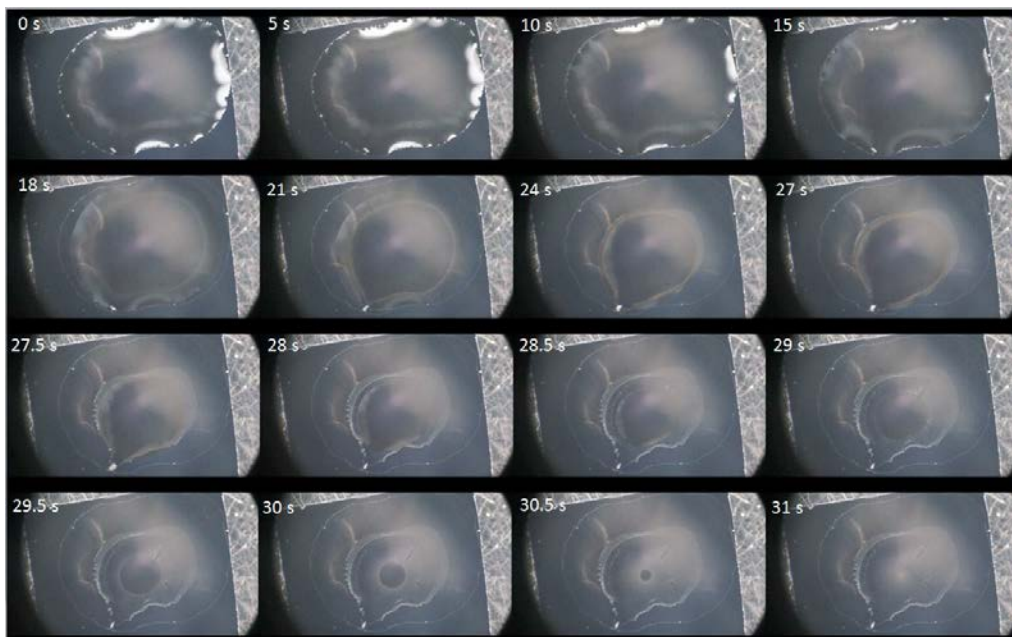
Kiirkuivatusemeetodil viidi läbi esmalt kaks eksperimenti avatud keskkonnas, kuumutades alust eelnevalt 200°C ja 90°C -ni ning seejärel lisati alusele pipetiga tilk kontsentreeritud hõbenanoosakeste lahust, mis aurustus mõne sekundi jooksul. Kuigi 200°C

on juba piisavalt suur temperatuur, et nanoosakestele laastavalt mõjuda, on SEM-i piltidelt siiski näha (Joonis 16 a , b), et on õnnestunud nanoosakeste ebahürtlase ja kohati mitmekihilise katte sadestamine. 90 °C juures läbiviidud eksperiment oli aga oluliselt edukam, (Joonis 16, c) on näha, et klaasjale süsinikule on sadestatud juba peaaegu piisava ühtlusega kate, kuid suuremalt pildilt (Joonis 16, d) on täheldatav lainetav struktuur, mis viitab liiga ebahürtlasele aurustumisele.

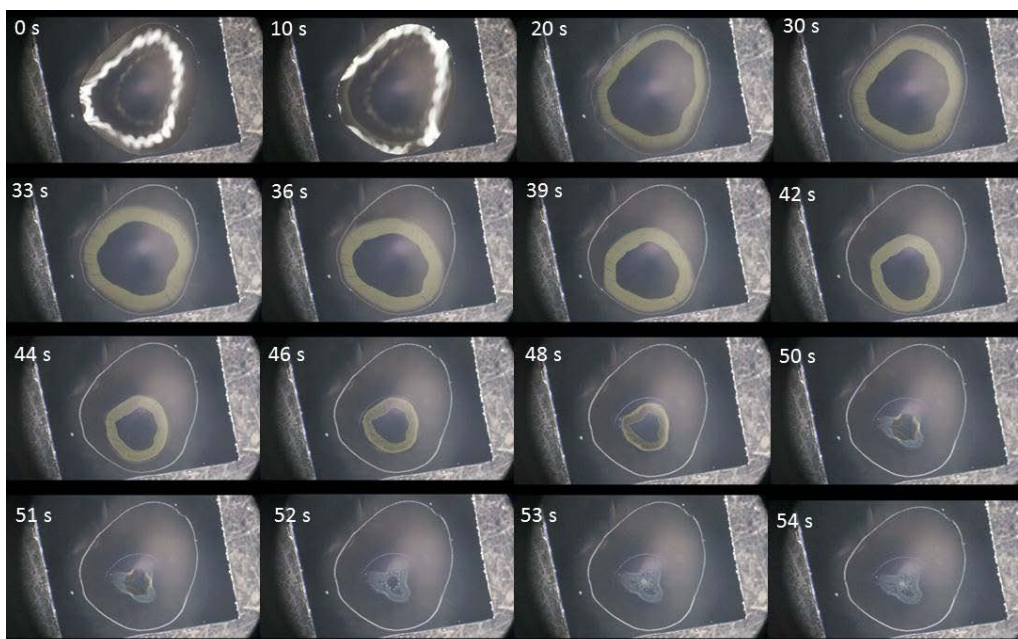


Joonis 16. Kiirkuivatuse meetodil hõbenanoosakestega kaetud klaasja süsiniku alused.

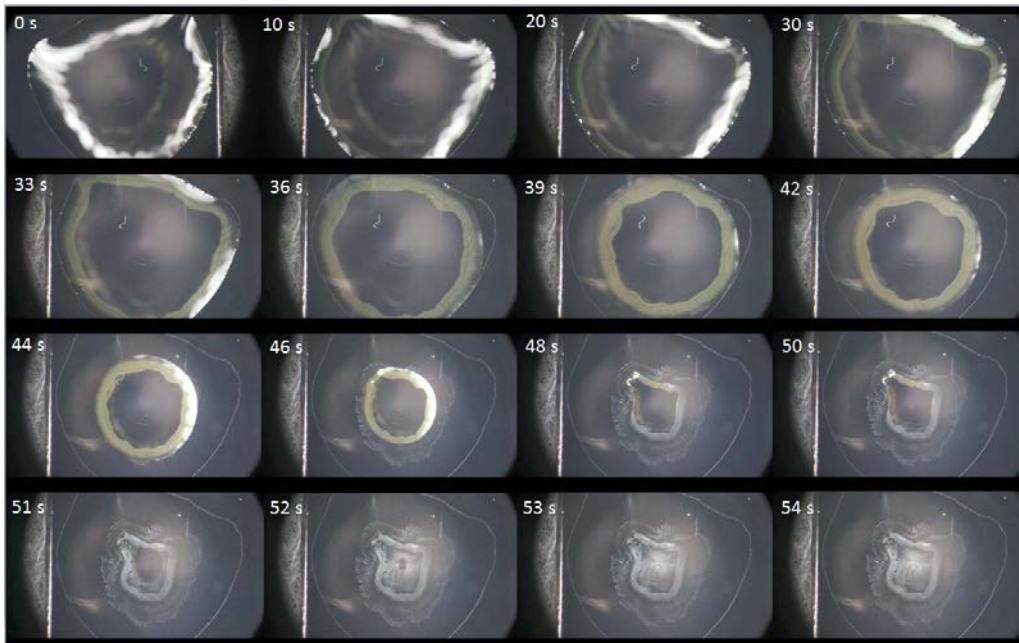
Järgnevad kiiraurustumised viidi läbi madaldatud rõhkudel. Alus kuumutati 30 °C-ni, seejärel lisati sellele tilk kontsentreeritud Ag nanoosakeste lahust, suleti vaakumkamber, pumbati õlipumba abil paari sekundi jooksul erinevate jääkrõhkudeni (20 mbar-140 mbar) ja aurustumisprotsess jäädvustati läbi mikroskoobi videokaamera abil (joonised 17-19). Aurustumisprotsesside lõpuks on näha kõikide katsete puhul intensiivset välissõõri, mis tekib aeglase aurustumise käigus juba enne vaakumi pumpamist. Kõrgemate rõhkude korral (60 ja 100 mbar) on selgelt näha, kuidas aurustumise etapi lõpufaasis kuhjatakse suurem osa hõbenanoosakestest keskele kokku. Välissõõri ja keskosa vahel võib siiski olla kohati väga homogeenne nanoosakeste jaotus, kahjuks ei olnud enam võimalust enne käesoleva töö kirjutamist nende objektide SEM pilte teha.



Joonis 17. Hõbenanoosakeste lahuse kiirkuivatus temperatuuril 30 °C ja rõhul 20 mbar.



Joonis 18. Hõbenanoosakeste lahuse kiirkuivatus temperatuuril 30 °C ja rõhul 60 mbar.

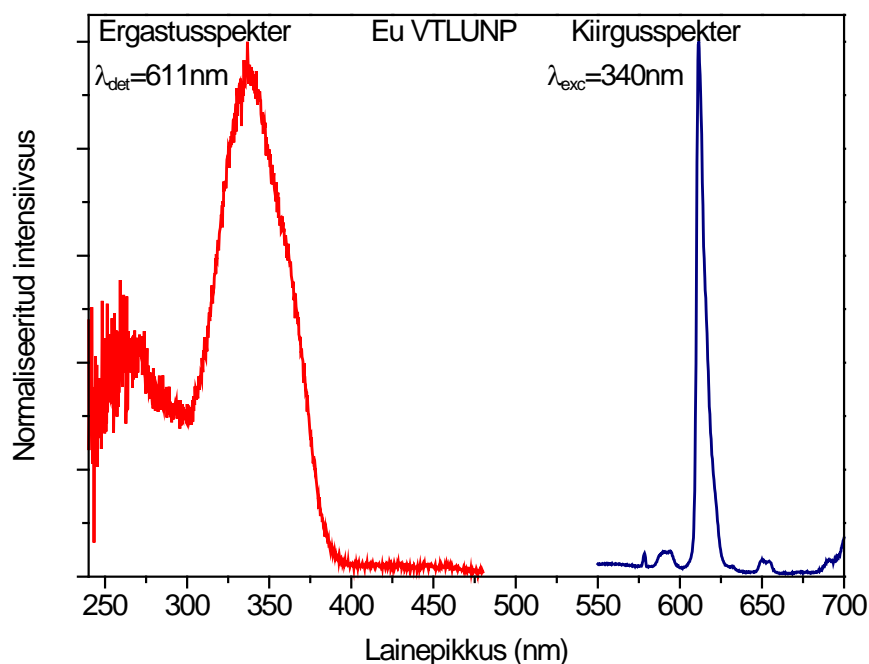


Joonis 19. Hõbenanoosakeste lahuse kiirkuivatus temperatuuril 30 °C ja rõhul 100 mbar.

7.4 Hõbenanoosakeste mõju euroopiumi sisaldava pigmendi luminestsentsomadustele

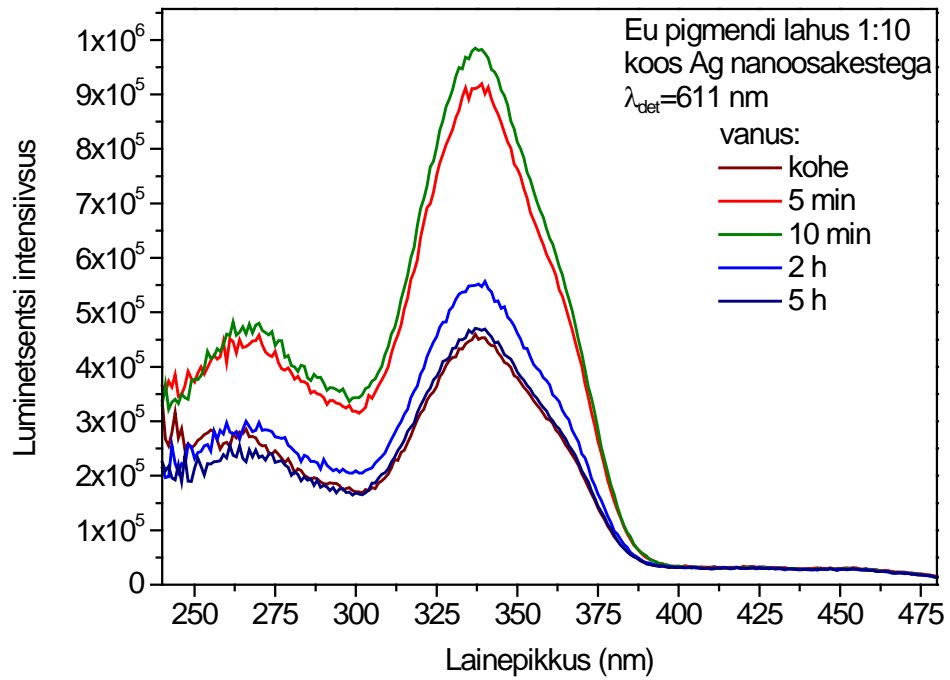
Metalli nanoosakesed võivad mõjutada nii haruldaste muldmetallide ionide ergastuse protsesse kui ka efektiivsust, kui nende lokaliseeritud pinnaplasmonresonantsi neelduvusspekter ja kiirgavaiooni ergastusspekter kattuvad. Antud töös sünteesitud hõbeda nanoosakeste neelduvusspektri maksimum asub ~407 nm peal, sobivaks haruldase muldmetalli iooniks, mille ergastusprotsesse oleks võimalik muuta, on Eu^{3+} , mille otsene ergastusriba maksimum asub väga lähedal hõbeda neelduvusele 395 nm peal.

Mõõdeti katsetamiseks ostetud euroopiumi sisaldava orgaanilise pigmendi lahuse (EU VTLUNP) veel 100 kordselt lahjendatud lahuse ergastus- ja kiirgusspektrid (Joonis 20). Kiirguses täheldati küll Eu^{3+} ioonile iseäralikke jooni, kuid ergastusspektri maksimum asus firma poolt lubatust (390 nm) veelgi oluliselt sinisemas piirkonnas (340 nm).

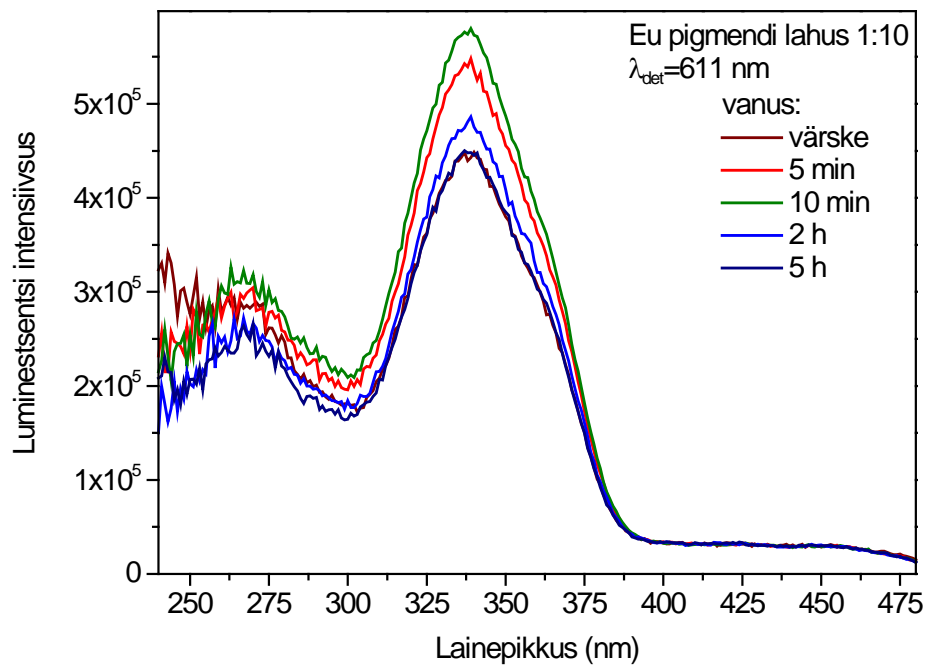


Joonis 20. Luminochem'ist ostetud euroopiumi sisaldava orgaanilise pigmendi ergastus- ja kiirgusspekter.

Sellest hoolimata prooviti siiski euroopiumi ergastusprotsessi võimendada. Selleks täideti kahest identsest kvartsküvetist üks viie tilga puhta pigmendi lahusega (10-kordne lahjendus originaallahusest) ning teine hõbenanoosakeste (1 tilk) ja pigmendi lahuse (4 tilka) seguga. Ergastusspektrite mõõtmisel selgus, et nii spektri kuju kui ka signaali tugevus olid peaaegu identsed (Joonis 21, 22). Eeldusel, et hõbenanoosakestel ja pigmendi osakestel võib lahuses kuluda aega, et teineteisega kohtuda, mõõdeti ergastusspektrid ka ajaintervallidega. 5 minuti möödudes oli hõbeda osakestega segatud lahuse signaal pea kahekordselt kasvanud, kuid kahjuks oli ka puhta pigmendi lahusel märgata sama kalduvust. Põhjenduseks oli vee aurumine lahustest, mis omakorda suurendas pigmendi kontsentratsiooni. Seda tõestab ka see, et peale pikemaajava vahemikke hakkab signaal uuesti langema, kuna lahuste nivood langevad allapoole detektori akent. Erinevate lahuste ergastusspektrite intensiivsuste muutuse kiirus on erinev, kuna eeldatavasti muudavad hõbenanoosakesed plasmonresonantsi abil ergastuseks kasutatavat kiirgust küllaltki efektiivselt soojuseks, mis omakorda kiirendab vee aurumist lahusest.



Joonis 21. Luminochem'ist ostetud euroopiumi sisaldava orgaanilise pigmendi ergastusspektri .



Joonis 22. Luminochem'ist ostetud euroopiumi sisaldava orgaanilise pigmendi ergastus- ja kiirgusspekter.

8 Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli valmistada plasma sünteesi abil pindaktiivsete ainete vabasid ja võimalikult kitsa suurusjaotusega hõbenanoosakesi, kasutades AgNO_3 lahuseid, sadestada sünteesitud osakesi ühtlaselt tahketele alustele ja uurida nende mõju orgaanilise pigmendi luminescentsomadustele.

1. Erinevate lahuste sünteesimisel tehti kindlaks, et kõige sobivamaks alglahuseks hõbenanoosakeste sünteesimiseks on AgNO_3 vesilahus kontsentratsiooniga 0,1 mM.
2. Läbiviidud tsentrifuugimisrežiimide abil suudeti edukalt eraldada sünteesitud lahustest väiksemate läbimõõtude ja ühtlasema suurusjaotusega nanoosakeste osa.
3. Kiirkuivatuse teel oli võimalik sadestada klaasjast süsinikalusele küllaltki homogeenseid hõbenanoosakeste katteid.
4. Kahjuks ei olnud hõbenanoosakeste abil võimalik uuritava orgaanilise pigmendi luminescentsomadusi parandada

9 Summary

CHARACTERIZATION OF SILVER NANOPARTICLES MADE BY PLASMA TREATMENT AND THEIR INFLUENCE ON THE LUMINESCENT PROPERTIES OF EUROPIUM CONTAINING ORGANIC PIGMENT

The aim of the work was to demonstrate the synthesis of electrostatically stabilized, surfactant-free Ag nanoparticles by using plasma treatment of AgNO₃ water solution, separation of smaller particles by centrifugation methods and to deposit the preformed nanoparticles onto glassy carbon substrates.

1. It was concluded that the best starting solution to synthesize Ag nanoparticles from is 0,1 mM AgNO₃ in water.
2. It was possible to separate nanoparticles with different sizes by using different centrifugation regimes.
3. The silver nanoparticles were deposited reasonably well on the glassy carbon substrate.
4. Unfortunately it was not possible to improve the luminescent properties of the specific organic pigment by the prepared Ag nanoparticles.

10 Kasutatud kirjandus

- [1] M. Gutierrez, A. Henglein, “Formation of colloidal silver by “push-pull” reduction of Ag⁺”, *J. Phys. Chem.* 97 (44), 11368–70 (1993)
- [2] I. G. Koo, M. S. Lee, J. H. Shim, J. H. Ahn, W. M. Lee, “Platinum nanoparticles prepared by a plasma- chemical reduction method”, *J. Mater. Chem.* 15 (38), 4125 (2005)
- [3] C. Richmonds, R. M. Sankaran, “Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations”, *Appl. Phys. Lett.* 93 (13), 131501 (2011)
- [4] C. Richmonds, M. Witzke, B. Bartling, S. W. Lee, J. Wainright, C. C. Liu, R. M. Sankaran, “Electron-transfer reactions at the plasma-liquid interface”, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (44), 17582–5 (2011)
- [5] J. Patel, L. Němcová, P. Maguire, W. G. Graham, D. Mariotti, “Synthesis of surfactant-free electrostatically stabilized gold nanoparticles by plasma-induced liquid chemistry”, *Nanotechnology.* 24 (24), 245604 (2013)
- [6] L. Lin, Q. Wang, “Microplasma: A new generation of technology for functional nanomaterial synthesis”, *Chem. Plasma. Process.* 35 (6), 925–62 (2015)
- [7] S. M. Lee, K. C. Choi, “Enhanced emission from BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ by localized surface plasmon resonance of silver particles”, *Opt. Express* 18, 12144–12152, (2010)
- [8] N. I. Cade, T. R. Meer, K. A. Kwakwa, D. Richards, “The plasmonic engineering of metal nanoparticles for enhanced fluorescence and Raman scattering”, *Nanotechnol.* 20, 285201, (2009)
- [9] R.P. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom”, *Caltech. Eng. Sci.* 23, 22–36 (1960)
- [10] T. Ahmed, S. Imdad, K. Yaldram, N. M. Butt, A. Pervez, “Emerging nanotechnology-based methods for water purification: a review”, *Desalination and Water Treatment* 52, 4089–4101 (2014)
- [11] M. A. Albrecht, C.W Evans, C.L Raston, “Green chemistry and the health implications of nanoparticles”, *Green. Chem.* 8, 417–432 (2006)
- [12] S. Sinha, I. Pan, P. Chanda, S. K. Sen, “Nanoparticles fabrication using ambient biological resources”, *J. Appl. Biosci.* 19, 1113–1130 (2009)
- [13] A. Bhattacharyya, A. Bhaumik, P. U. Rani, S. Mandal, T. T. Epiidi, “Nanoparticles—a recent approach to insect pest control”, *Afr. J. Biotechnol.* 9, 3489–3493 (2010)

- [14] M. Rai, A. Yadav, A. Gade, “Current trends in phytosynthesis of metal nanoparticles”, *Crit. Rev. Biotechnol.* 28 (4), 277–284 (2008)
- [15] C. Dipankar, S. Murugan, “The green synthesis, characterization and evaluation of the biological activities of silver nanoparticles synthesized from *Iresine herbstii* leaf aqueous extracts”, *Colloids. Surf. B: Biointerfaces* 98, 112–119 (2012)
- [16] M.C. Roco, “The long view of nanotechnology development: The national nanotechnology initiative at 10 years”, *J. Nanopart. Res.* 13, 427–445 (2011)
- [17] S. F. Hansen, L. R. Heggelund, P. R. Besora, A. Mackevica, A. Boldrin, A. Baun, “Nanoproducts – what is actually available to European consumers?”, *Environ. Sci.: Nano*, 3, 169-180 (2016)
- [18] V. K. Sharma, R. A. Yngard, Y. Lin, “Silver nanoparticles green synthesis and their antimicrobial activities”, *Adv. Colloid. Interf. Sci.* 145, 83–96 (2009)
- [19] J. Y. Song, B. S. Kim, “Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts”, *Bioprocess. Biosyst. Eng.* 32, 79–84 (2009)
- [20] <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html#optical>, viimati uuendatud 31.05.2016
- [21] Q. Yao, S. L. Brock, “Porous CdTe nanocrystal assemblies: ligation effects on the gelation process and the properties of resultant aerogels”, *Inorg. Chem.*, 50 (20), 9985–9992 (2011)
- [22] D. D. Evanoff, G. Churmanov, “Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays”, *Chem. Phys. Chem.* 6, 1221-123 (2005)
- [23] P. Kouvaris, A Delimitis, V. Zaspalis, D. Papadopoulos, S. A. Tsipas, N. Michailidis, “Green synthesis and characterization of silver nanoparticles produced using *arbutus unedo* leaf extract”, *Mat. Lett.* 76, 18-20 (2012)
- [24] M. G. Guzmán, J. Dille, S. Godet, “Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity”, *Int. J. Chem. Biomol. Eng.* 2, 3 (2009)
- [25] M. L. Rodríguez-Sánchez, M. C. Blanco, M. A. López-Quintela, “Electrochemical synthesis of silver nanoparticles”, *J. Phys. Chem. B.* 104, 9683–9688 (2000)
- [26] D. S. Goodsell, “Bionanotechnology: lessons from nature”, Wiley Publishing, 285-286 (2004)
- [27] S. L. Nair, C. T. Laurencin, “Silver nanoparticles: synthesis and therapeutic applications,” *J. Biomed. Nanotechnol.* 3, 4 (2007)

- [28] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.-L. Marignier, M.-O. Delcourt, “Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids”, *New. J. Chem.* 22 (11), 1239–55 (1998)
- [29] A. Henglein, D. Meisel, 1998. “Radiolytic control of the size of colloidal gold nanoparticles”, *Langmuir* Volum 14 (26), 7392–7396 (1998)
- [30] A. Henglein, “Radiolytic preparation of ultrafine colloidal gold particles in aqueous solution: optical spectrum controlled growth, and some chemical reactions” *Langmuir* 15, 6738–6744 (1999)
- [31] Q. Chen, M. Zhou, Y. Fu, J. Weng, Y. Zhang, L. Yue, F. Xie, C. Huo, “Magnetron sputtering synthesis silver and organic PEO nanocomposite,” *Surf. Coat. Techn.* 202, 5576–5578 (2008)
- [32] N. Nuntawong, M. Horprathuma, P. Eiamchai, K. Wong-ek, V. Patthanasettakul, P. Chindaudoma, “Surface-enhanced Raman scattering substrate of silver nanoparticles depositing on AAO template fabricated by magnetron sputtering”, *Volume 84, Issue 12, Vacuum*, 1415-1418 (2010)
- [33] V. N. Popok, A. L. Stepanov, V. B. Odzhaev, “Synthesis of silver nanoparticles by the ion implantation method and investigation of their optical properties,” *J. of Appl. Spectr.* 72, 2 (2005)
- [34] M. Dubiel, H. Hofmeister, E. Schurig, E. Wendler, W. Wesch, “On the stress state of silver nanoparticles in ion-implanted silicate glasses,” *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 166–167, 871–876 (2000)
- [35] A. L. Stepanov, D. E. Hole, A. A. Bukharaev, P. D. Townsend, N. L. Nurgazizov, “Reduction of the size of the implanted silver nanoparticles in float glass during excimer laser annealing,” *Appl. Surf. Sc.* 136, 298–305 (1998)
- [36] V. Švrček, D. Mariotti, K. Kalia, C. Dickinson, M. Kondo, “Formation of single crystal spherical particle architectures by plasma-induced low-temperature coalescence of silicon nanocrystals synthesized by laser ablation in water,” *J. Phys. Chem. C* 115, 6235–6242 (2011)
- [37] T. Tsuji, D.-H. Thang, Y. Okazaki, M. Nakanishi, Y. Tsuboi, M. Tsuji, “Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions”, *Appl. Surf. Sc.* 254, 5224–523 (2008)
- [38] N. T. Binh, D. T. Ly, N. T. Hue, L. T. Quyen, “Silver nanoparticles prepared by laser ablation and their optical characteristics,” *VNU J. Sc., Math.– Phys.* 24, 1–5 (2008)

- [39] S. H. Choi, S. H. Lee, Y. M. Hwang, K. P. Lee, H. D. Kang, “Interaction between the surface of the silver nanoparticles prepared by γ -irradiation and organic molecules containing thiol group”, *Radiat. Phys. Chem.* 67 (3-4), 517–521 (2003)
- [40] C. Rehbock, J. Jakobi, L. Gamrad, S. van der Meer, D. Tiedemann, U. Taylor, W. Kues, D. Rath, S. Barcikowski, “Current state of laser synthesis of metal and alloy nanoparticles as ligand- free reference materials for nano-toxicological assays”, *Beilstein. J. Nanotechnol.* 5 (1), 1523–41 (2014)
- [41] X. Z. Huang, X. X. Zhong, Y. Lu, Y. S. Li, E. Rider, S. Furman, K. Ostrikov, “Plasmonic Ag nanoparticles via environment-benign atmospheric microplasma electrochemistry”, *Nanotechnology* 24, 095604 (2013)
- [42] M. Bau, “Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect”, *Contrib. Mineral. Petrol.* 123, 323-333 (1996)
- [43] M. Bau, “Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y–Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect”, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 67–77 (1999)
- [44] P. Censi, S. Mazzola, M. Sprovieri, A. Bonanno, B. Patti, R. Punturo, S. E. Spoto, F. Saiano, “Rare earth elements distribution in seawater and suspended particulate of the Central Mediterranean Sea”, *Chem. Ecol.* 20, 323–343 (2004)
- [45] C. Inguaggiato, P. Censi, P. Zuddas, J. M. Londoño, Z. Chacón, D. Alzate, L. Brusca, W. D’Alessandro, “Geochemistry of REE, Zr and Hf in a wide range of pH and water composition: the Nevado del Ruiz volcano-hydrothermal system (Colombia)”, *Chem. Geol.* 417, 125–133 (2015)
- [46] M. J. Greaves, P. J. Statham, H. Elderfield, “Rare earth element mobilization from marine atmospheric dust into seawater”, *Mar. Chem.* 46, 255–260 (1994)
- [47] A. Cooley, A. Robert, M. Yost, M. Don, W. Hosmer, “Europium(II) salts”, *Inorganic Syntheses* 2, 1946, p. 69-73
- [48] P. Jiang, M. J. McFarland, “Large-scale of water-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (42), 13778-13786 (2004)
- [49] A. Freytag, S. Sanches-Paradinas, S. Naskar, N. Wendt, M. Colombo, G. Pugliese, J. Poppe, C. Demirci, I. Kretschmer, D. F. Bahnemann, P. Behrens, N. C. Bigall, “Versatile

- aerogel fabrication by freezing and subsequent freeze-drying of colloidal nanoparticle solutions”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 1200-1203, (2016)
- [50] Y. Li, Q. Yang, M. Li, Y. Song, “Rate-dependent interface capture beyond the coffee-ring effect”, *Scientific Reports* 6, Article number: 24628 (2016)
- [51] R. Cahn, P. Haasen, E. Kramer, “Materials science and technology”, volume 9, 1991, p. 549-571
- [52] P.J.F. Harris, “Fullerene-related structure of commercial glassy carbons”, *Philosophical Magazine A* 84 (29), 3159-3167 (2003)
- [53] V. Kiisk, “Spektroskoopia alused”, Tartu, Tartu Ülikooli Füüsika Instituut, 26-28 (2016)
- [54] J. M. Hollas, “Modern Spectroscopy”, 4th edition, Wiley, 2004, p. 64
- [55] Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., El-Sayed, M. A., „Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes,“ *Chem. Rev.* 105, 1025–1102 (2005)
- [56] G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, “Handbook of spectroscopy”, Volume 1, 2002, 44-45
- [57] D. A. Skoog, F. J. Holler, J.J. Leary, “Principles of instrumental analysis”, 4th ed., 1992, p. 358-399
- [58] Reginald H. Garrett, Charles M. Grishman (2013). “Biochemistry”, 5th ed. Belmont, CA: Brooks/Cole, Cengage Learning., 2013, p. 111
- [59] G. Karp, “Cell and molecular biology: Concepts and experiments”, fourth edition, 2005
- [60] G. Cepria, J. Pardo, A. Lopez, E. Pena, J. R. Castillo, “Selectivity of Silver nanoparticle sensors: discrimination between silver nanoparticles and Ag⁺”, Volume 230, 25-30 (2016)
- [61] C. A. de Lima, E. R. Santana, J. V. Piovesan, A. Spinelli, “Silver nanoparticle-modified electrode for the determination of nitro compound-containing pesticides”, *Anal. and Bioanal. Chem.*, Issue 10, 2595-2606 (2016)

11 Tänuavaldused

Eelkõige sooviksin tänada oma juhendajaid Laurits Puusti ja Aleksei Treštšalovit nende abi ja nõuannete eest. Suureks abiks oli ka Valter Reedo, kellega koos teostati vurrkatmised. Täna ka Sergei Tsarenkot eksperimentide ettevalmistamisel ja läbiviimisel ning Rando Saart SEM-i piltide tegemise eest.

12 Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Sandra Kuusik

Sünnikuupäev: 12. September 1992

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Plasma redutseerimise teel sünteesitud hõbenanoosakeste karakteriseerimine ja mõju euroopiumi sisaldava pigmendi luminesentsomadustele“, mille juhendajad on Aleksei Treštšalov ja Laurits Puust.
 - 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.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 01.06.2016