

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Füüsika Instituut

Siim Kanne
**MURDUMISNÄITAJA SÕLTUVUS TITAANOKSIIDI
KONTSENTRATSIOONIST AMORFSETES
RÄNIOKSIIDKILEDES**

Bakalaureusetöö

Juhendaja: Aigi Salundi, M. Sc

Tartu 2012

Sisukord

1	Sissejuhatus	3
1.1	Üldosa ja valdkonna aktuaalsus.....	3
1.2	Uurimuse kasulikkus ja uudsus	4
1.3	Autori osa töös.....	4
2	Valdkonna ülevaade	5
2.1	Sool-geel protsess	5
2.2	Kilede sadestamine	6
2.3	Geel-klaas dispergeeritud vedelkristall elektro-optilised kiled	7
2.3.1	Ränimaatriksi ja vedelkristalli dispersiooniseosed	8
2.4	Ellipsomeetria.....	9
2.5	Spektroskoopia	10
3	Ekspérimentaalne osa	11
3.1	Kasutatud seadmed	11
3.1.1	Ellipsomeeter M-2000.....	11
3.1.2	Spektrofotomeeter JASCO V-570.....	11
3.2	Kasutatud meetodid	11
3.2.1	Kilede valmistamine.....	11
3.2.2	Cauchy mudel.....	13
3.2.3	Murdumisnäitaja arvutamine läbilaskvusspektrist	14
3.3	Tulemused	17
3.3.1	Ellipsomeetria tulemused	17
3.3.2	Spektroskoopia tulemused.....	19
4	Kokkuvõte	22
5	Summary	23
6	Kasutatud kirjandus.....	24

1 Sissejuhatus

1.1 Üldosa ja valdkonna aktuaalsus

Materjaliteaduses nähakse palju vaeva uute funktsionaalsete materjalide väljatöötamises, mis suudaksid oma omaduste poolest ületada traditsioonilisi materjale ning luua võimalusi uutele rakendustele. Selle tegevuse eesmärk ei ole ainult teostada fundamentaaluuringuid, vaid ka rahuldada suureneva energiavajadusega ja kasvava tehnoloogilise keerukusega maailma vajadust uute materjalide järele, mis suudaksid homsetele väljakutsetele vastu tulla.

Üheks selliseks materjaliklassiks on sool-geel materjalid, mis avastati küll juba 1846. aastal [1], aga suurem huvi valdkonna vastu tekkis mõnikümmend aastat tagasi, mil hakati valmistama hübriidmaterjale, kus orgaanilised ja anorgaanilised komponendid on kombineeritud molekulaarsel tasemel. D. Avnir dopeeris anorgaanilisi oksiide värvainemolekulidega aastal 1984 [2] ning sool-geel meetodil valmistatavate hübriidmaterjalide uurimine sai olulise tõuke 1985. aastal H. Schmidt-i tööst, kus kirjeldati esmakordselt hübriidmaterjali valmistamist, kus orgaanilised ja anorgaanilised komponendid on atomaarsel tasemel seotud tugevate keemiliste sidemetega [3].

Need materjalid on erilised sellepolest, et erinevalt tavalisest klaasist saab neid valmistada madalal temperatuuril, mis võimaldab lisada neisse orgaanilisi ühendeid. Seega avab sool-geel meetod ukse uut sorti komposiitmaterjalide maailma, kus saab ühendada traditsiooniliselt kõrgel temperatuuril valmistatavate amorfsete ainete ning kõrget temperatuuri mitte taluvate orgaaniliste ainete omadused.

Ühed sool-geel meetodil saadavad materjalid on amorfsed läbipaistvad ränioksiidkiiled, (murdumisnäitaja $\sim 1,43$). Optilises piirkonnas läbipaistvates komposiitsetes sool-geel materjalides, kus ühe faasi karakterne mõõde on võrreldav valguse lainepikkusega, sõltub valguse liikumine komponentide murdumisnäitajate dispersioonist. Seega soovitud optiliste omadustega komposiidi saamiseks on tarvilik osata valmistada kindlate parameetritega materjale – üheks selliseks parameetriks on murdumisnäitaja.

Näiteks sool-geel meetodil valmistatavast komposiitmaterjalist on ka 1990ndate alguses avastatud elektro-optiline komposiitmaterjal, mida nimetatakse geel-klaas dispergeeritud vedelkristalliks (GDLC) [4], kus maatriks-faasi (amorfne orgaaniliste lisanditega oksiid) murdumisnäitaja kontrollimine võimaldab oluliselt parendada elektro-optilise komposiitmaterjali parameetreid, nagu läbilaskvus, hajutavus ja kontrastsus, võimaldades seeläbi laiendada nendest valmistatud seadmete kasutusvaldkondi. Oksiidmaatriksist

valmistatud kile murdumisnäitajat on võimalik tõsta lisandite abil, millede murdumisnäitajad on kõrgemad kui dopeeritava kilel [5].

Käesolevas töös selgitatakse GDLC maatriksmaterjali murdumisnäitaja kontrollimise eesmärgil välja, kuidas mõjutab titaanoksiidi lisamine metüülrühmadega modifitseeritud ränioksiidkile murdumisnäitajat, kuidas see sõltub titaani kontsentratsioonist ning mis kujuga on dispersiooniseos.

Tehtud eksperimentides varieeriti titaanoksiidi sisaldust ränioksiidkiledes 5%-st kuni 30%-ni (5% sammuga). Kuna titaanoksiidi murdumisnäitaja on kõrgem ränioksiidi omast, suurendab titaanoksiidi osakaalu kasv oletatavalt ränioksiidkile murdumisnäitajat.

1.2 Uurimuse kasulikkus ja uudsus

GDLC-materjali hajutavust on võimalik elektriväljas muuta, kuna vedelkristalli näol on tegemist nii dielektriliselt kui ka optiliselt anisotroopse materjaliga, mis orienteerub vastavalt elektriväljale ning millel on 2 erinevat murdumisnäitaja piirväärtust: tavaline ja ebatavaline murdumisnäitaja, sõltuvalt valguse langemise suunast molekuli telje suhtes (mis ühtlasi on optiliseks teljeks) ja polarisatsioonist.

GDLC-materjalis asuvad vedelkristalli tilgad ränimaatriksi poorides, kus neid on võimalik orienteerida elektrivälja abil nõnda, et materjal muutub tugevalt hajutavast materjalist valgust läbilaskvaks materjaliks. GDLC-materjalis on vajalik ühildada maatriksi ja vedelkristalli tavalise kiire murdumisnäitajad, kuna see võimaldab saavutada GDLC-materjali maksimaalse läbilaskvuse [4].

Varasemalt ei ole antud töös uuritud koostisega orgaaniliselt modifitseeritud seguoksiidkilede murdumisnäitajaid mõõdetud. Antud töö on vajalik GDLC maatriksmaterjali dispersiooniseose määramiseks, olles alternatiivne meetod suure aja- ja materjalikuluga erinevate titaani kontsentratsiooniga GDLC kilede seeriade läbilaskvuse pingesõltuvuste mõõtmisele. Uurimus ei ole vajalik ainult tehnoloogiliselt, vaid ka uurimaks materjali hajutavusomadusi erinevate dispersiooniseoste korral.

1.3 Autori osa töös

Autori osa töös seisnes kirjanduse ülevaate koostamises, mõõtmiste teostamises ning tulemuste töötlemises ja analüüsimises. Uuritavate kilede valmistamisprotsessidega tegelesid Aigi Salundi, Martin Timusk ja Martin Järvekül.

2 Valdkonna ülevaade

2.1 Sool-geel protsess

Traditsiooniliselt valmistatakse klaasi kõrgel temperatuuril: komponendid sulatatakse ~1500°C juures. Sellise valmistamismeetodi miinuseks lisaks suurele energiakulule on, et orgaanilisi lisandeid, nagu näiteks paljud värvid või vedelkristallid, ei saa kasutada: need võivad laguneda juba mõnesaja kraadi juures. Sool-geel protsess võimaldab amorfseid kilesid valmistada juba toatemperatuuri lähedal. Sool-geel kiled erinevad veel klaasist sellepoolest, et kiledel murdumisnäitaja võib olla võrdlemisi madal (~1,43).

Sooliks nimetatakse tahke aine (~1-1000 nm läbimõõduga) osakeste suspensiooni vedelikus. **Geeliks** nimetatakse liitsüsteemi, mis koosneb tahke aine skeletist ning tühimikke täitvast vedelikufaasist.

Soolide lähteaineteks on metalli alkoksiidide monomeerid, nende hürdolüüsi ning edasise polümerisatsiooni käigus moodustub polümeervõrgustik (reeglina viiakse need reaktsioonid läbi solvendi keskkonnas) – tekib geel. Polümerisatsioonireaktsioonide lõpuni kulgemine saavutatakse enamasti järgnevas vanandamise etapis, kus toimub materjali üha sügavam polümeriseerumine ja solvendi eraldumine. Vanandatud geelmaterjali kuumutamisel kõrgemate temperatuurideni tiheneb materjal veelgi ning saadakse täielikult polümeriseerunud oksiidmaterjal.

Protsessi tulemusel valminud materjalid, näiteks räni-, alumiinium- või tinaoksiid on sobilikud aktiivsetele orgaanilistele lisanditele mitmel põhjusel.

- Need on läbipaistvad kogu optilises piirkonnas.
- Need on poorsed: neisse saab kergelt lõksustada vedelaid ja gaasilisi lisandeid.
- Neid valmistatakse madalal temperatuuril: lisandid saab lisada kohe sooli. Viimased jäävad lõksu pooridesse, mis moodustavad maatriksi geelistumisel.
- Tegemist on amorfsete materjalidega, seega need on heade keemiliste ja füüsikaliste omadustega: fotostabiilsed, keemiliselt inertsed ja kõvad. [6]

Sool-geel protsessi saab kasutada paljudes rakendustes: peegeldumisvastased või peegeldavad kiled, valgusfiltrid, lainejuhid [7], skaneeriva teravikmikroskoobi teravike valmistamine [8], erinevad elektro-optilised seadmed [6] (sh muudetava hajutavusega aknad [9]). Sool-geel meetodit on Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis edukalt kasutatud geel-klaas dispergeeritud vedelkristallmaterjalide valmistamiseks [5].

Rakenduste väljatöötamist raskendavad sool-geel meetodiga seotud keerukused, nagu tulemuste reprodutseeritavus, sest protessi mõjutavad mitmed parameetrid: näiteks keskkonna niiskus, temperatuur, materjali kokkutõmbumine (geelistumisel, vanandamisel ja lõõmutamisel), mis võib põhjustada materjali pragunemist. [10]

2.2 Kilede sadestamine

Vedelate pinnakatete peale kandmiseks on erinevaid viise, milledest tuntumad meetodid on pöörleva plaadi meetod (*spin-coating*), sukelduskatmine (*dip-coating*), pihustamine (*spraying*), värvirulli meetod (*roller coating*) ja selle modifitseering nn. värvinoa või pilu meetod, kus pinnatav materjal surutakse koos paksu kihi vedela pinnakattega läbi pilu (noa), millega lükatakse üleliigne lähtematerjal maha (*doctor blade coating* või *knife over roll coating*). [7,11]

Tehnoloogiliselt kõige lihtsamad ja seetõttu laialdasemalt kasutatavad sool-geel kilede valmistamismeetodid on pöörleva plaadi ja sukelduskatmise meetod. Neist esimesel asetatakse substraat (näiteks kvarts või räniklaas) pöörlevale alusele ja sool tilgutatakse plaadi peale. Materjal jaotub ühtlaselt üle pinna ning üleliigne paiskub ära. Meetodi puuduseks on suur materjali kulu (materjalikadu kuni 98% [12]).

Sukelduskatmise meetodit kasutades kastetakse substraat lahusesse ning tõmmatakse sealt kontrollitud kiirusega välja. Gravitatsiooni abil voolab liigne materjalikogus pinnalt maha ja moodustub ühtlane kiht. Sel meetodil saab valmistada väga kõrge optilise kvaliteedi ja homogeense paksusega kilesid [13]. Nimetatud meetodit kasutades saab valmistada paksemaid kilesid (võrreldes pöörleva ketta meetodiga [7]). Kastmise käigus jääb samuti suur osa lähtematerjalist kasutamata (kulukas kallimate lahuste korral).

Käsitletud meetodite abil on keerukas katta suuremõõtmelisi pindasid (suurusjärgus 20 cm ja suuremad), kuna esimesel juhul tuleb pöörlema panna terve substraat, teisel juhul tuleb see kasta lahusesse. Seetõttu on eelnevalt nimetatud meetodid kohmakad ja ebapraktilised. Suurte pindade katmiseks on otstarbekam kasutada rulli või pihustusmeetodit. Nende meetodite eeliseks on paindlikkus ja võrdlemisi madal kulu suurte substraatide töötlemisel. Rulli meetodi miinusteks on, et seda saab kasutada vaid tasapindade puhul ja pinna ühtlus ning kvaliteet on kehvad (pind praguneb). [11]

Pihustusmeetodiga on võimalik valmistada väga ühtlase paksusega suuri kilesid (paksuse variatsioon 5% [14]). Meetodi eelisteks on suur töökiirus, paindlikkus substraadi kujus,

väiksem katematerjali kulu, katmislahuse vähesem vananemine ja saastumine ning kuna pihustustehnika kasutamine on laialt levinud, siis ka selle kättesaadavus [15]. Selle meetodi miinuseks on tehnoloogia keerukus, mis nõuab paljude parameetrite optimeerimist. Erinevad sadestamismeetodid nõuavad erinevate omadustega soole vastavalt iga meetodi omapäradele.

Antud töös kasutatakse pöörleva ketta meetodit, kuna uuritavad objektid olid väikesemõõdulised.

2.3 Geel-klaas disperseeritud vedelkristall elektro-optilised kiled

Elektro-optilised kiled on materjalid, mille optilisi omadusi on võimalik muuta elektrivälja toimel. Nende paksus varieerub mõnest mikromeetrist kuni paarisajani [16,17].

GDLC-d on klass sool-geel meetodil valmistatavaid elektro-optilisi kilematerjale, mis koosnevad tahkest anorgaanilise klaasi või orgaaniliselt modifitseeritud anorgaanilise klaasi maatriksist ja sellesse disperseeritud mikroskoopilistest vedelkristalli tilkadest. Üldiselt on kõik sool-geel kiled, mis ei ole kõrgel temperatuuril kuumutatud, poorsed: neis on mikropoorid (ca. 2 nm), mis on reeglina täidetud solvendi molekulidega. GDLC-materjalid on erilised sellepoolest, et neis esinevad ka makropoorid (ca. 1 μm), mis tekivad vedelkristalli faasialduse käigus. Vedelkristalli tilgad saadakse maatriksisse järgnevalt: vedelkristall lahustatakse sünteesitud soolis ning edasiste hüdrolyüsi ja polükondensatsiooni reaktsioonide käigus toimub faasialdus (vedelkristalli tilgad jäävad geeli makropooridesse lõksu). Neis tilkades taastub pärast faasialdust vedelkristalli nemaatiline olek.

GDLC-materjalides toimub elektro-optilise efekti esilekutsumine elektrivälja rakendamisega materjalile, mis saavutatakse materjali asetamisega kahe elektrit juhtiva ja läbipaistva elektroodi vahele. Kui elektroodidele elektrilist pinget rakendatud ei ole, siis materjal ei ole läbipaistev. Selle põhjus on, et vedelkristalli molekulidel tekib ühe tilga piires spetsiifiline vedelkristalli molekulide orientatsiooni väli e. konfiguratsioon, kus lokaalne optiline telg on määratud tilga kuju ning poori piirpinnal olevate keemiliste rühmadega [4,9,18]. Konkreetset, teatud konfiguratsioonis olevat vedelkristalli tilka, iseloomustab efektiivne murdumisnäitaja, mis erineb geel-klaas maatriksi omast. Sellisel juhul toimub kilele langeva valguse elastne hajumine faaside murdumisnäitajate erinevuse tõttu.

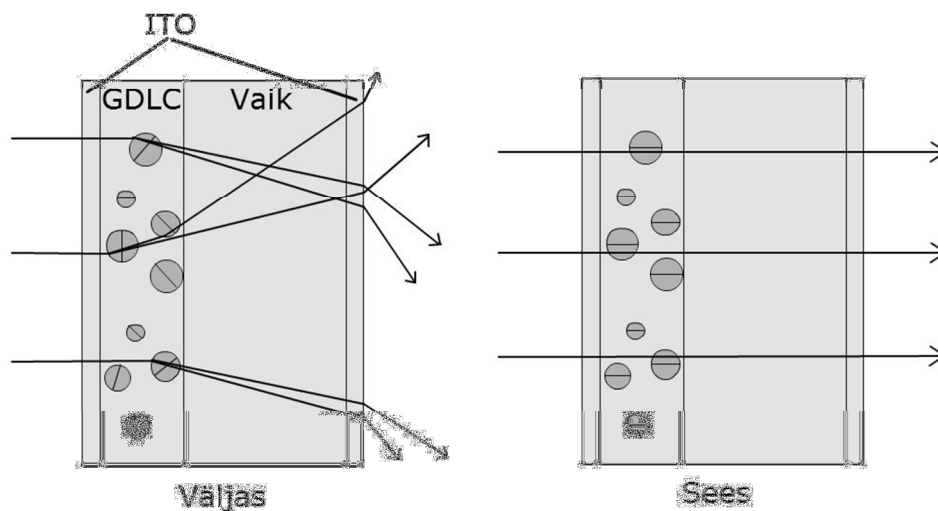
Rakendades elektrivälja, pöörduvad polaarsed vedelkristalli molekulid (tulenevalt antud töös kasutatava vedelkristalli 5 CB positiivsest dielektrilisest anisotroopiast), kuni molekulide optiline telg langeb keskmistatult kokku välise välja sihiga. Vedelkristalli tilga efektiivne

murdumisnäitaja saab võrdseks maatriksmaterjali murdumisnäitajaga, valguse hajumine väheneb ning materjali läbilaskvus suureneb.

Vedelkristall- ja maatriksmaterjal tuleb valida selliselt, et vedelkristalli murdumisnäitaja molekuli sihis liikuva valguse (tegemist on nn. tavalise murdumisnäitajaga) jaoks oleks lähedane maatriksi murdumisnäitajale. Sellisel juhul ei muutu üleminekul maatriksist vedelkristalli valguse jaoks murdumisnäitaja ning hajumist ei toimu, seega materjal on läbipaistev [9]. Murdumisnäitajate sobitamisetä jääb materjal valgust hajutama ka rakendatud elektrivälja korral [16].

GDLC-seadmetes sadestatakse elektro-optiline kile indium-tinaoksiidiga kaetud klaasi e. ITO klaasi pinnale, mis on ühtlasi elektroodiks ja substraadiks. Kile lahtisele pinnale kantakse vaigukiht, mille abil liimitakse peale teine ITO klaas, mis on vastaselektroodiks. Sellist konfiguratsiooni nimetatakse GDLC-seadmeks. [9]

Seadme tööpõhimõtte skeem on toodud joonisel 1.



Joonis 1. GDLC-seadme tööpõhimõtte skeem.

2.3.1 Ränimaatriksi ja vedelkristalli dispersiooniseosed

Kui kahe keskkonna murdumisnäitajad on võrdsed, siis ei toimu valguskiire murdumist keskkondade piirpinnal, aga kui murdumisnäitajad erinevad, siis murdub kiir seda enam, mida suurem on murdumisnäitajate erinevus.

GDLC-seadme läbilaskvus paraneb maatriksi ja vedelkristalli murdumisnäitajate ühildamisel. Murdumisnäitajaid on näiteks võimalik ühildada, kui lisada ränimaatriksisse kõrge

murdamisnäitajaga lisandeid või muutes lähteaineks oleva alkoksiidi mitte-reageerivat orgaanilist rühma. Murdamisnäitajate sobitamisega on väidetavalt võimalik suurendada läbilaskvust kuni kaks korda rakendatud elektrivälja režiimis [4].

Seadme läbilaskvuse parandamise teeb keerulisemaks murdamisnäitaja sõltuvus lainepikkusest, antud **dispersiooniseose** kuju erineb ainelt-ainele. See tähendab, et on väga raske sobitada maatriksi ja vedelkristalli murdamisnäitajad terves nähtavas piirkonnas, kuna see eeldaks dispersiooniseose kuju muutmist.

2.4 Ellipsomeetria

Ühe meetodina murdamisnäitaja dispersiooni uurimisel kasutati käesolevas töös ellipsomeetria. Kasutati ellipsomeetrit J.A. Woolam CO INC M-2000.

Ellipsomeetria on mitte-invasiivne ja kontaktivaba optiline meetod, mis annab informatsiooni kile struktuuri ja omaduste kohta, nagu murdamisnäitaja, poorsus, läbilaskvus ja dielektrilised omadused. Samuti saab ellipsomeetria kasutada reaajas tulemuste saamiseks ja *in situ* mõõtmiste teostamiseks. [19]

Meetodi nimi „ellipsomeetria“ tuleneb sellest, et lineaarselt polariseeritud valgus, mis objektilt peegeldub, polariseerub elliptiliselt. Ellipsomeetrid on väga levinud kiletehnoloogia laborites. Nende rakendused ulatavad pooljuhtfüüsikast bioloogiani, teadustööst kuni tööstuslike rakendusteni. Näiteks, kasutatakse seda meetodit tihti suure täpsusega ühe või mitmekihiliste kilede paksuste määramiseks, mis võivad varieerida mõnest ongströmist kuni mitme mikromeetrini.

Nimetatud meetod on väga tundlik, mistõttu on see sobilik õhukeste kilede uurimisel. Uurides objektilt peegeldunud kiire polarisatsiooni muutust, suudab ellipsomeetria anda informatsiooni valguse lainepikkusest olulisemalt õhemate kilede kohta (isegi kuni ühe aatomi paksuste kihtide kohta).

Ellipsomeetrias uuritakse objekti kas ühel kindlal lainepikkusel (laser-ellipsomeetria) või mingis spektraalvahemikus (spektraalne ellipsomeetria). Polariseeritud valguse muutus objektilt peegeldudes on määratud kile omadustega, nagu paksus ja murdamisnäitaja. Kui tavalised optilised meetodid on piiratud difraktsiooniga, siis ellipsomeetria, kasutades informatsiooni kiirguse polarisatsiooni ja amplituudi kohta, suudab saavutada ongströmilise resolutsiooni. Kuna mõõdetakse ainult faasi ja amplituudi, siis tegemist on mitteotsese meetodiga, mis toetub andmete sobitamisele mudelisse, millest avaldatakse tundmatud suurused, nagu

murdamisnäitaja ja paksus. Meetodi põhilised eelised traditsiooniliste peegeldunud või läbiva kiire intensiivsuse mõõtmise meetodite ees on:

- **täpsus:** kuna mõõdetakse suhtelist polarisatsioonioleku muutust, siis ei sõltu tulemus absoluutsest intensiivsuse muutusest. Seega ei ole tarvis referentsmõõtmist (mudelis on vähem muutujaid);
- **tundlikkus:** informatsiooni (faasiinformatsiooni) on võimalik saada ka väga õhukeste (alla nanomeetri paksuste) kilede kohta. [20,21]

2.5 Spektroskoopia

Teise meetodina murdamisnäitaja mõõtmiseks ja ellipsomeetriast saadud tulemuste võrdlemiseks kasutati spektroskoopiat.

Spektroskoopia uurib elektromagnetkiirguse ja aine vahelist vastasmõju, esitades kiirguse võimsuse vastavalt tema lainepikkusele või sagedusele [22].

Spektroskoopiat kasutatakse füüsikalises ja analüütilises keemias, et uurida aatomeid ja molekule, sest iga element omab ainulaadset kiirgus- ja neeldumisspektrit. Aine kiirgusspektrit saab kasutada ainete identifitseerimiseks. Läbilaskvusspektrist on võimalik tuletada aine murdamisnäitaja dispersioon [23].

Antud töös kasutatakse objektide uurimiseks spektrofotomeetrit JASCO V-570. Spektrofotomeetri näol on tegemist monokromaatoriga, milles lahutatakse ruumiliselt valgusallikast lähtuv ja kollimeeritud kiirgus spektraalselt selektiivse elemendi (prisma või difraktsioonivõre) abil spektriks [22]. Olles eraldanud kiirguse ruumiliselt lainepikkuste järgi, suunatakse kitsas lainepikkuste vahemikus asuv kiirgus (väike spektraalvahemik) uurimisobjektile ja mõõdetakse fotodetektori abil läbiva valguse intensiivsus antud lainepikkusel.

Prismat pöörates spektrist eraldatud monokromaatse valguse lainepikkus muutub – niimoodi skaneeritakse kiirguse intensiivsuse sõltuvus lainepikkusest terve spektri ulatuses.

3 Eksperimentaalne osa

3.1 Kasutatud seadmed

3.1.1 Ellipsomeeter M-2000

Valmistaja: J.A. Woolam CO INC.

Skaneerimispiirkond: 245-1000 nm

Samm: 1,6 nm



Joonis 2. Ellipsomeeter M-2000. [29]

3.1.2 Spektrofotomeeter JASCO V-570

Valmistaja: JASCO

Skaneerimispiirkond: 190-2500 nm

Samm: 0,1 nm



Joonis 3. Spektrofotomeeter JASCO V-570. [28]

3.2 Kasutatud meetodid

3.2.1 Kilede valmistamine

Käesolevas töös kasutati kilede valmistamiseks sool-geel meetodit ning lähteainetena räni- ja titaani alkoksiide. Alkoksiidid reageerivad veega (hüdrolüüsuvad), sageli kasutatakse katalüüsivat hapet või alust. Antud töös kasutati ränialkoksiidide hüdrolüüsil solvendi keskkonnas happelist katalüüsi. Hüdrolüüsunud alkoksiidimolekulid ühinevad kondensatsioonireaktsioonide tulemusena, mille lisasaadusena tekib kas vesi, mis võimaldab käivitada edasist hüdrolüüsi, või lahusest reeglina kergesti eraldatav alkohol. [24]

Eksperimentides varieeriti titaanoksiidi kontsentratsiooni räni- ja titaaniaatomite koguhulgast piirides 5-30% (5 %-lise sammuga). Uuritavate kilede valmistamiseks kasutati seitset viaali, milledest kuues segati toatemperatuuril kokku tetraetüülortosilikaat (molaarne kaal 0,7), metüültrietoksüsilaan (molaarne kaal 0,15), isopropanool (molaarne kaal 0,7) ja vesi (molaarne kaal 1,2325). Igas viaalis oli segu kokku 4,718 mL. Seitsmendas viaalis segati kokku titaanisopropoksiid (molaarne kaal 0,17) ja atsetüülatseton (molaarne kaal 0,17). Seitsmendas viaalis olevat sooli tehti seitsmekordne kogus (segu oli kokku 8,974 mL). See oli vajalik, et varieerida titaanoksiidi sisaldust ränioksiidkiles. Saadud segusid segati magnetsegajal kaks tundi. Järgnevalt lisati viaalidesse 1-6 seitsmendas viaalis olevat segu. Tabel 1 toob välja viaalidesse 1-6 lisatud titaanisopropoksiidi ja atsetüülatsetonni segu kogused ja titaani kontsentratsiooni vastavas segus. Saadud segudele lisati polüvinüülpirrolidooni, et vältida kilede pragunemist. Segudel lasti pärast kokkusegamist reageerida 15 minutit.

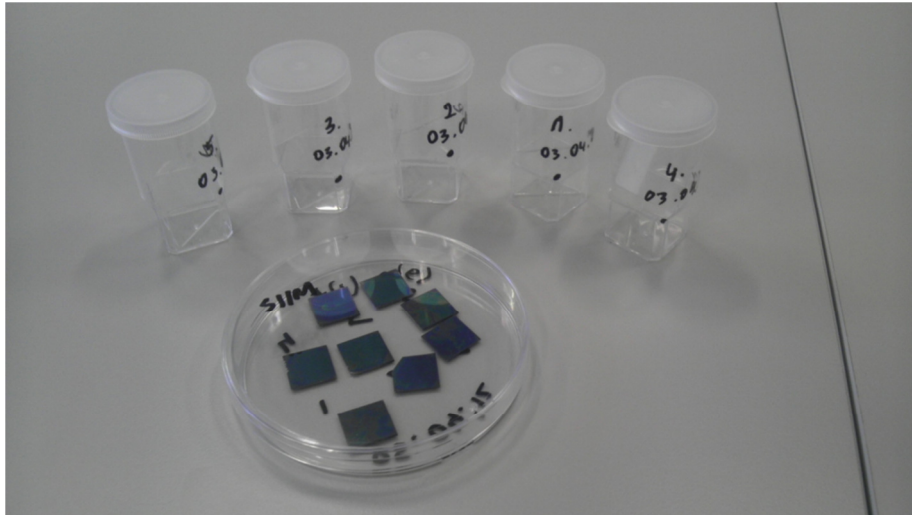
	Viaal 1	Viaal 2	Viaal 3	Viaal 4	Viaal 5	Viaal 6
Lisatud titaanisopropoksiidi ja atsetüülatsetonni segu kogus	168 µL	336 µL	504 µL	672 µL	839 µL	1007 µL
Titaani kontsentratsioon	5%	10%	15%	20%	25%	30%

Tabel 1. Viaalidesse 1-6 lisatud titaanisopropoksiidi ja atsetüülatsetonni segu kogus ning titaani kontsentratsioon vastavas segus.

Ellipsomeetriga mõõtmisteks tehti kiled läbipaistmatule ränialusele (mõõtmetega 10x10mm) Spektromeetriga mõõtmisteks tehti kiled läbipaistvale klaassubstraadile (mõõtmetega 25x25mm). Kiled valmistati pöörleva ketta meetodil, kus pöörleva substraadi peale tilgutati tilk lähtesegu, mis jaotub ühtlaselt üle pöörleva substraadi pinna. Kilede valmistamiseks klaasile lahjendati lähtesegu isopropanooliga suhtes 1:0.4. Klaasalusele, mille pöörlemiskiirus oli 2000 pööret minutis, tilgutati 60 µL suurune lähtesegu kogus. Kilede valmistamiseks ränialustele lahjendati lähtesegu isopropanooliga suhtes 1:3. Ränialusele, mille pöörlemiskiirus oli 3000 pööret minutis, tilgutati 30 µL suurune lähtesegu kogus. Seejärel lasti kiledel 96 tundi vananeda kinnistes anumates, kuhu õhk pääses aeglaselt ligi, et

aeglustada solvendi aurustumise protsessi (õhuniiskuse tõttu võib kile liiga kiiresti ja ebahühtlaselt vananeda, mille tagajärjel võib kile praguneda ja muutuda kasutuskõlbmatuks).

Pärast kinnises anumates vananemist kuumutati kilesid 10 tundi 100°C juures (kiled kuumutati 7 tunniga 100°C-ni ja seda temperatuuri hoiti 10 tundi), et aurustada allesjäänud solvent ja veenduda vananemisprotsessi lõppemises. Vastasel juhul võivad kile omadused mõõtmiste käigus veel muutuda.



Joonis 4. Katseobjektid.

3.2.2 Cauchy mudel

Antud töös kasutatakse ellipsomeetrias murdumisnäitaja mudelina prantsuse matemaatiku Augustin-Louis Cauchy (1789-1857) poolt 1836. aastal koostatud empiirilist valemit, mis kirjeldab murdumisnäitaja sõltuvust lainepikkusest konkreetses läbipaistvas aines.

Cauchy mudel on antud töö jaoks sobiv, sest GDLC rakendustes on huviobjektiks nähtav piirkond (Cauchy mudel kehtib nähtavas piirkonnas).

Cauchy võrrand esitleb murdumisnäitaja eksponentsiaalse neeldumissabaga ja kergelt kahanevalt sõltuvalt lainepikkuse kasvust:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (1)$$

kus $n(\lambda)$ – murdumisnäitaja sõltuvus lainepikkusest,

λ – vastav lainepikkus,

A, B, C – konkreetset materjali iseloomustavad positiivsed konstandid.

3.2.3 Murdumisnäitaja arvutamine läbilaskvusspektrist

R. Swanepoel pakkus 1983. aastal välja meetodi õhukese amorfse räni kile murdumisnäitaja leidmiseks spektroskoopia meetodeid kasutades. [23]

Meetodis sisalduvad valemid võimaldavad läbilaskvusspektrit ja selles sisalduvaid interferentsimaksimume ja -miinimume kasutades välja arvutada kile murdumisnäitaja dispersiooni ja paksuse. Dispersiooniseose saamiseks on vaja leida interferentsimaksimumide ja -miinimumide mähisjoon (joonised 5-10).

Järgnevad valemid võimaldavad arvutada uuritava kile murdumisnäitaja:

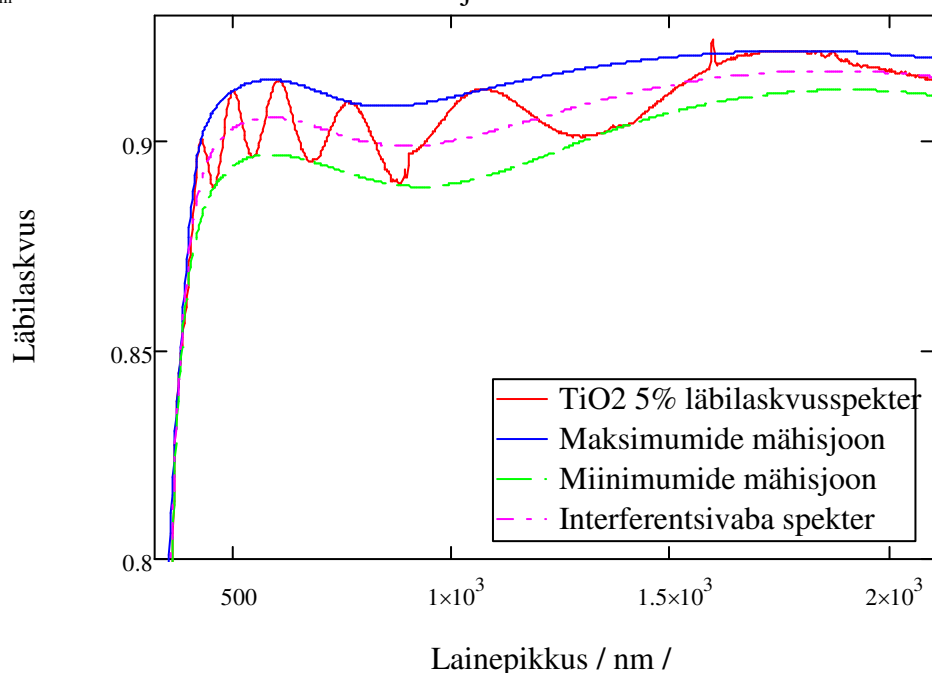
$$n = \left(M + (M^2 - s^2)^{\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$M = \frac{2s}{T_m} - \frac{s^2 + 1}{2} \quad (3)$$

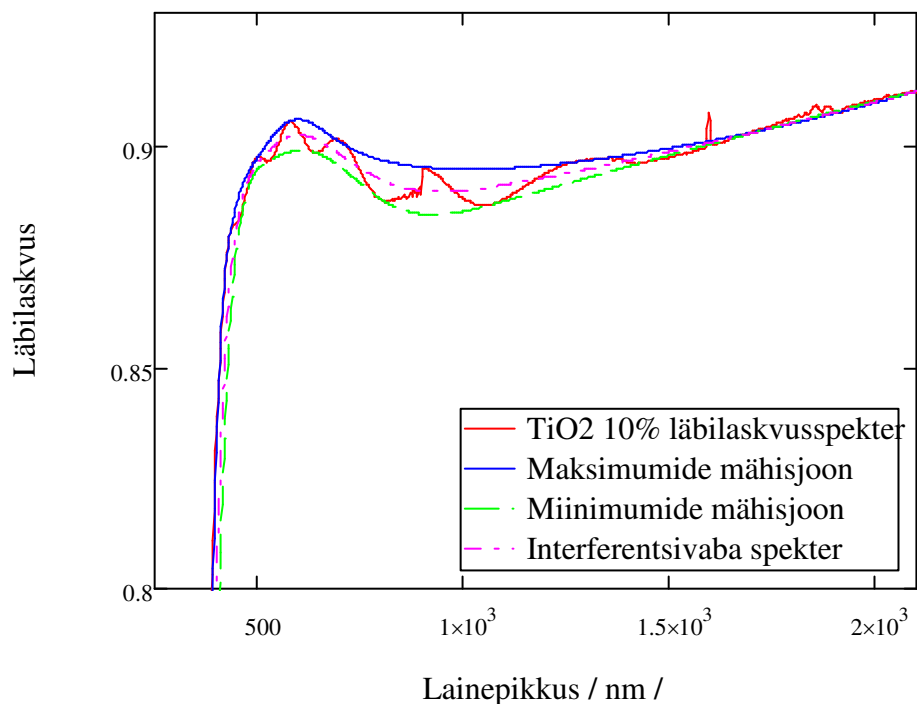
kus n – uuritava kile murdumisnäitaja,

s – substraadi murdumisnäitaja,

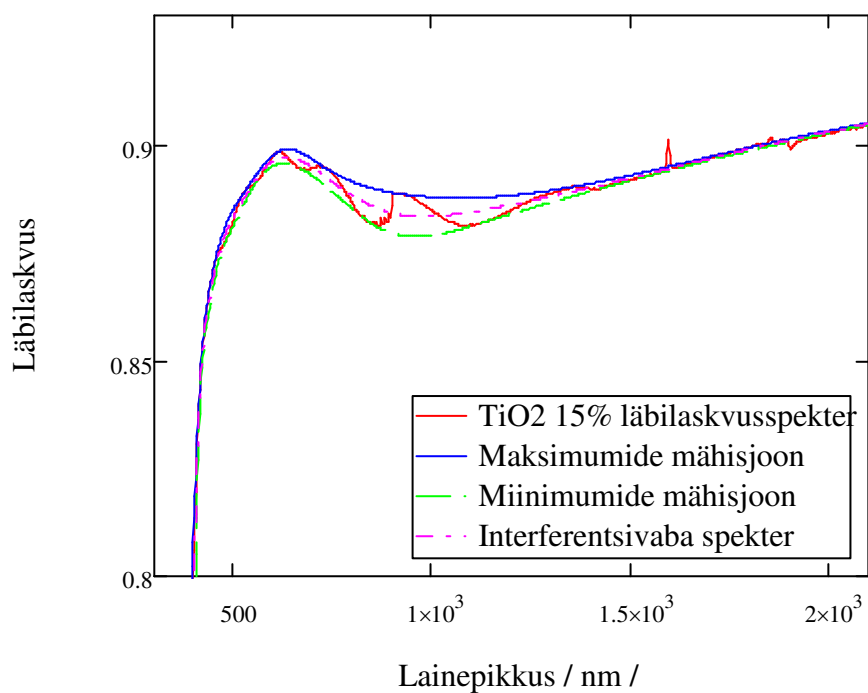
T_m – interferentsi miinimumide mähisjoon.



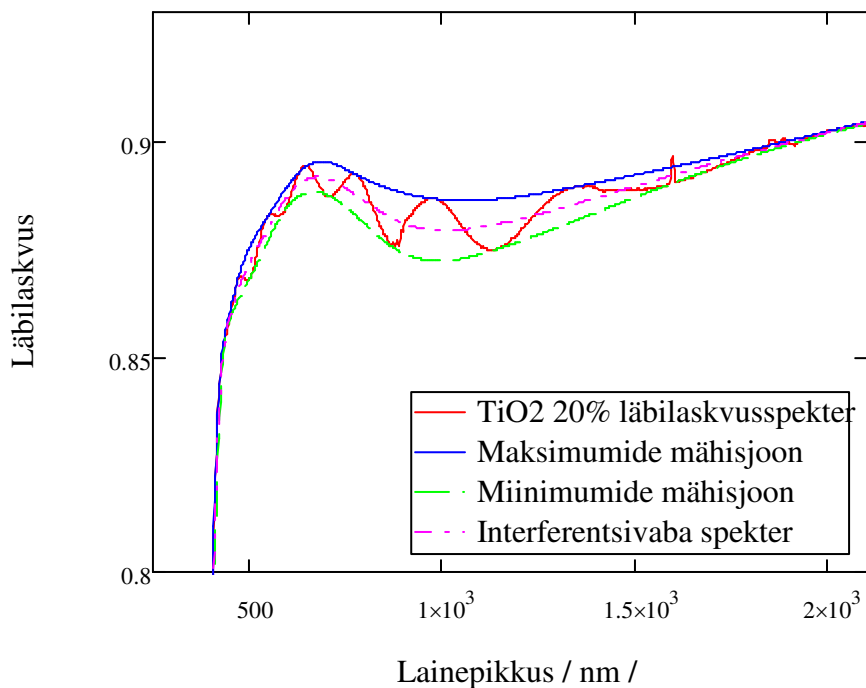
Joonis 5. 5% TiO_2 -e sisaldusega kile läbilaskvusspekter, millele on leitud interferentsimaksimumide ja -miinimumide mähisjoon ja interferentsivaba spektri kuju



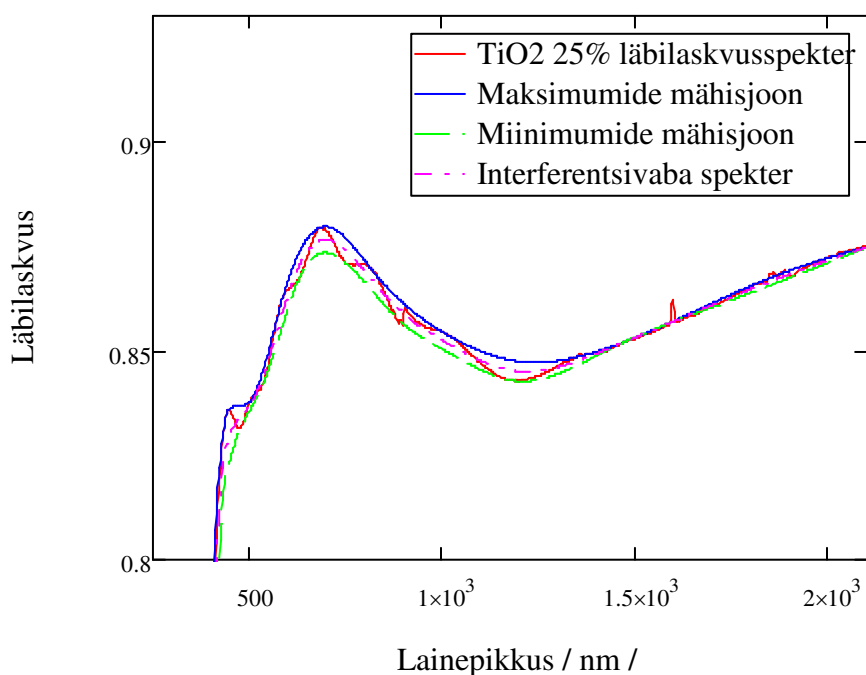
Joonis 6. 10% TiO₂-e sisaldusega kile läbilaskvusspekter, millele on leitud interferentsimaksimumide ja – miinimumide mähisjoon ja interferentsivaba spektri kuju.



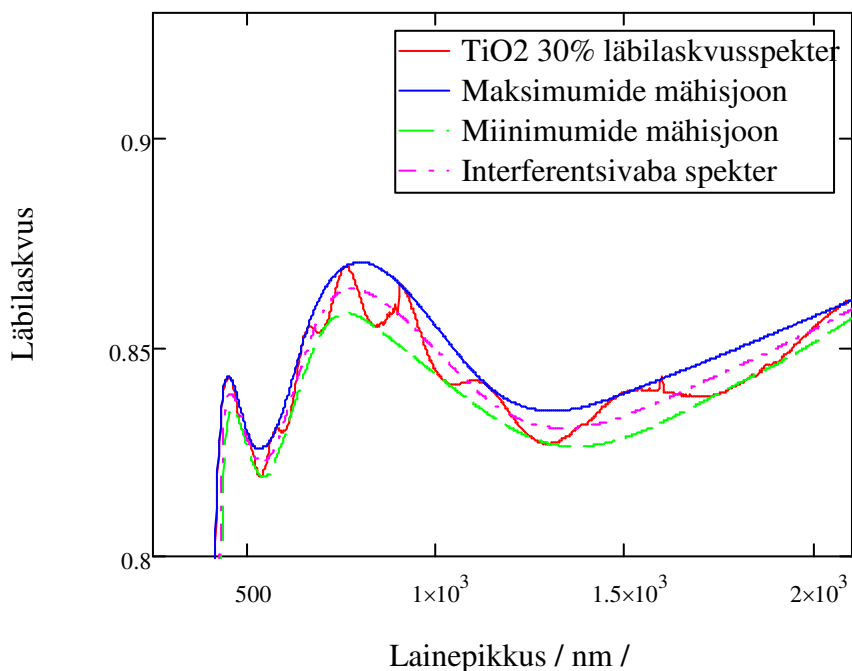
Joonis 7. 15% TiO₂-e sisaldusega kile läbilaskvusspekter, millele on leitud interferentsimaksimumide ja – miinimumide mähisjoon ja interferentsivaba spektri kuju.



Joonis 8. 20% TiO_2 -e sisaldusega kile läbilaskvusspekter, millele on leitud interferentsimaksimumide ja – miinimumide mähisjoon ja interferentsivaba spektri kuju.



Joonis 9. 25% TiO_2 -e sisaldusega kile läbilaskvusspekter, millele on leitud interferentsimaksimumide ja – miinimumide mähisjoon ja interferentsivaba spektri kuju.



Joonis 10. 30% TiO₂-e sisaldusega kile läbilaskvusspekter, millele on leitud interferentsimaksimumide ja – miinimumide mähisjoon ja interferentsivaba spektri kuju.

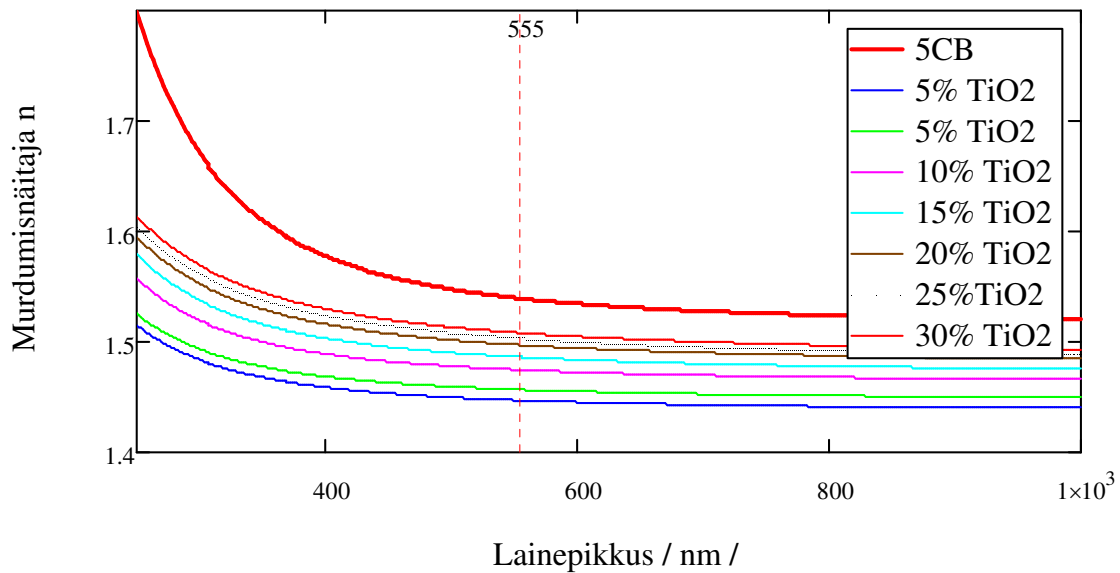
3.3 Tulemused

Töö käigus selgitati välja titaanoksiidi kontsentratsiooni mõju ränioksiidkile murdumisnäitajale. Murdumisnäitajate mõõtmiseks kasutati ellipsomeetrit ja spektromeetrit.

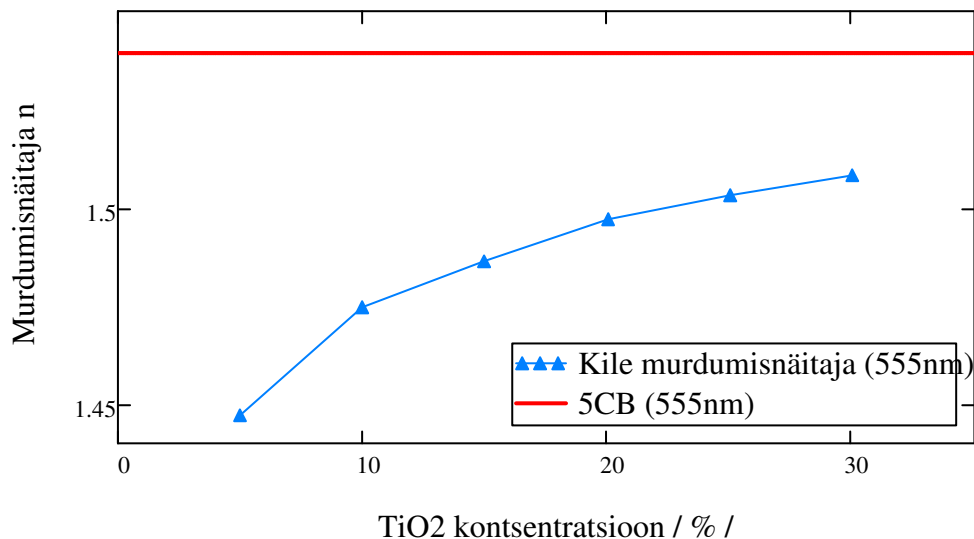
3.3.1 Ellipsomeetria tulemused

Ellipsomeetri andmete analüüsis kasutati Cauchy mudelit murdumisnäitaja dispersiooni leidmiseks (tulemused on näidatud joonisel 11). On selgelt näha, et murdumisnäitaja kasvab koos titaanoksiidi sisalduse kasvuga ränioksiidkiledes, saavutades kõrgeima väärtuse 30%-lise titaanoksiidi sisalduse korral.

Jooniselt 11 selgub samuti, et dispersiooniseoste kujud vedelkristallil 5 CB ja geel-klaas maatriksil on erinevad, mis tähendab, et murdumisnäitajaid ei ole võimalik ühildada laiemas spektraalvahemikus, vaid mõnel kindlal lainepikkusel, mis omakorda tähendab, et ideaalse läbilaskvusega GDLC-seadet ei ole antud koostisega maatriksmaterjali kasutades võimalik konstrueerida.



Joonis 11. Ellipsomeetria tulemused: ränioksiid geel-klaas kile murdamisnäitaja sõltuvus TiO_2 kontsentratsioonist. Rasvane punane joon kirjeldab vedelkristalli 5 CB tavalise kiire dispersiooniseost.



Joonis 12. Ellipsomeetria tulemused: ränioksiid geel-klaas kile murdamisnäitaja sõltuvus TiO_2 kontsentratsioonist lainepikkusel 555nm. Rasvane punane joon märgib vedelkristalli 5 CB tavalise kiire murdamisnäitaja.

Joonis 12 kirjeldab erineva titaanoksiidi sisaldusega kilede murdamisnäitajaid lainepikkusel 555 nm sõltuvana titaani kontsentratsioonist.

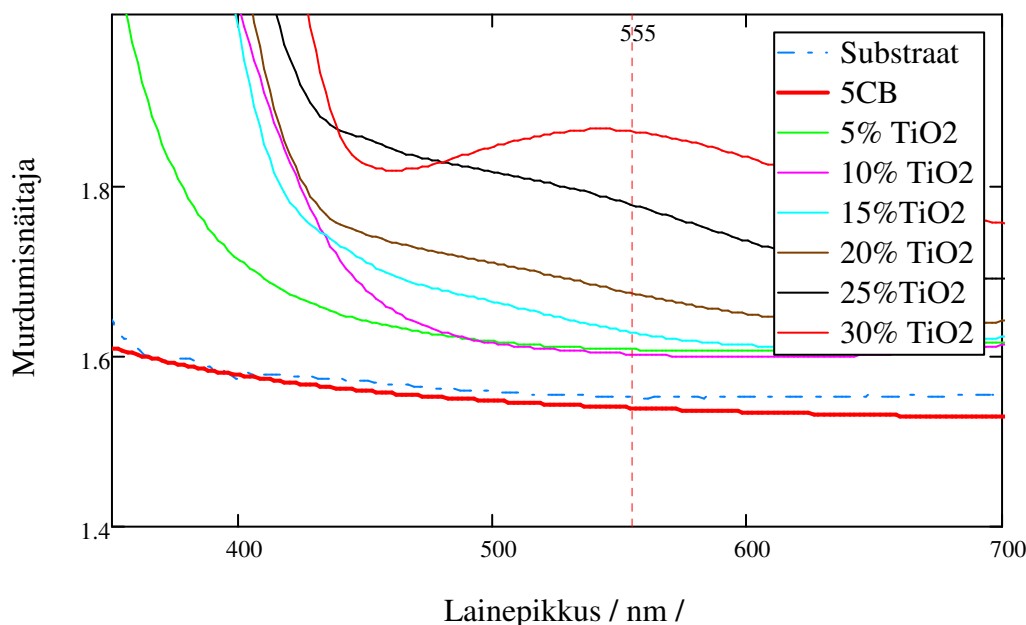
Tõstes titaanoksiidi kontsentratsiooni viielt protsendilt kolmekümneni kasvab ränioksiidkile murdamisnäitaja 0,0610 võrra (1,4470-lt 1,5082ni). Saavutatud murdamisnäitaja ole siiski piisavalt kõrge, et ühtlustada maatriksi murdamisnäitajat vedelkristalli 5 CB murdamisnäitajaga (5 CB tavalise kiire murdamisnäitaja on 1,5392).

Saadud tulemused on heas kooskõlas H. Xie poolt tehtud mõõtmiste tulemustega, kus ellipsomeetriga mõõdeti puhta SiO₂ kile murdumisnäitaja dispersiooniseose sõltuvust orgaanilise rühma valikust ning leiti, et ränikilede murdumisnäitaja sõltuvalt kasutatud orgaanilisest rühmast lainepikkusel 555 nm on 1,420 kuni 1,465 [19].

3.3.2 Spektroskoopia tulemused

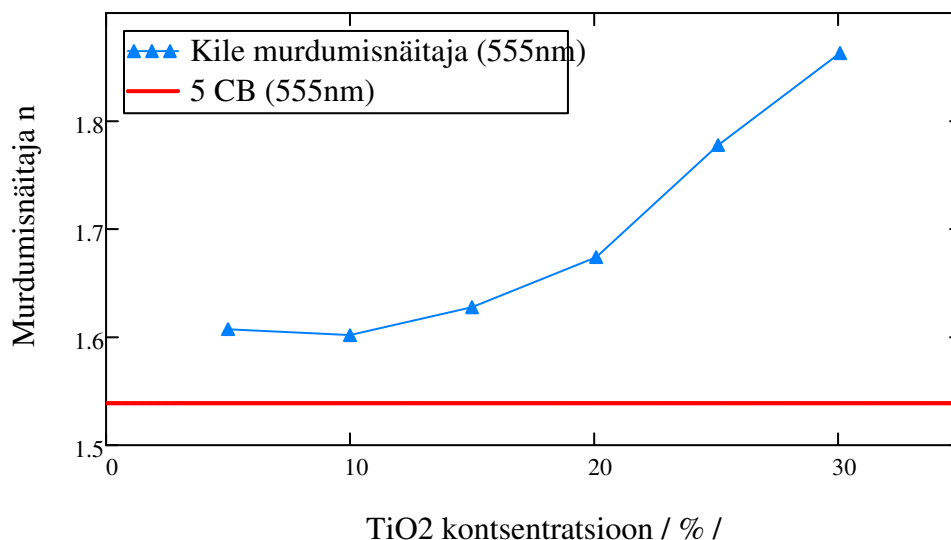
Spektromeetri tulemuste interpreteerimisel kasutati R. Swanepoel'i poolt välja pakutud meetodit kile murdumisnäitaja leidmiseks, mille abil on kile ja substraadi läbilaskvuspektrit teades võimalik leida dispersiooniseos. Swanepoel'i meetodit on varasemalt edukalt kasutanud Díaz-Parralejo *et al*, et määrata sool-geel meetodil valmistatud tsirkooniumoksiid kilede murdumisnäitajat [25].

Joonis 13 esitab spektroskoopia teel saadud dispersiooniseosed. Jooniselt 13 on näha, et kõrgema titaanoksiidi kontsentratsiooniga ränioksiidkiledes kasvab murdumisnäitaja koos titaanoksiidi kontsentratsiooni kasvuga. Kilede dispersiooniseoste kuju erinev vedelkristalli omast.



Joonis 13. Spektroskoopia tulemused: ränioksiid geel-klaas kile murdumisnäitaja sõltuvus TiO₂ kontsentratsioonist. Rasvane punane joon kirjeldab vedelkristalli 5 CB dispersiooniseost.

Huvitav on, et kilede murdumisnäitajad on vedelkristalli 5 CB ja klaassubstraadi omast kõrgemad, samas kui ellipsomeetriga mõõdetud tulemustes on need oluliselt madalamad.



Joonis 14. Spektroskoopia tulemused: ränioksiid geel-klaas kile murdumisnäitaja sõltuvus TiO₂ kontsentratsioonist lainepikkusel 555nm. Rasvane punane joon märgib vedelkristalli 5 CB tavalise kiire murdumisnäitaja.

Joonis 14 esitab spektroskoopia teel saadud murdumisnäitajate sõltuvuse kontsentratsioonist. Saadud tulemused kinnitavad taaskord, et titaanoksiidi lisamine ränioksiidkiledesse kasvatab oluliselt murdumisnäitajat. Murdumisnäitaja kasvab 0,2610 võrra (1,6024-lt 1,8634ni). Tulemused äratavad kahtlust, sest kahe erineva murdumisnäitajaga aine segunemisel peaks murdumisnäitaja asümptootiliselt lähenema kõrgema murdumisnäitajaga aine omale (selle kontsentratsiooni kasvades). Antud juhul on trend vastupidine (vt. joonis 14).

Spektroskoopia teel leitud murdumisnäitaja väärtused on oluliselt kõrgemad, kui ellipsomeetria teel saadud. Selliste tulemuste üheks põhjuseks võib olla titaanoksiidi tingitud liigne neeldumine, mis tingib läbilaskvuse vähenemise, mis omakorda tingib Swanpoel'i arvutusmeetodi tulemusel saadava kõrgema murdumisnäitaja. Teine põhjus võib olla kilede kvaliteet – meetod eeldab kilede kõrget optilist kvaliteeti, suurt paksuse homogeensust ning valguse lainepikkuse suurusjärgus või suuremat kile paksust. Kõrgema titaanoksiidi sisaldusega ränioksiidkiled olid võrdlemisi halva kvaliteediga (pragunenud, ebahühtlase paksusega) ning see võis olla üks põhjustest, miks tekkis nõrk interferentsipilt, mille kvaliteet on otseselt seotud kile pinna homogeensusega. Kõige suurema titaanoksiidi sisaldusega kile dispersiooniseos on väga ebahariliku kujuga läbipaistva substraadi kohta – see on ilmselt samuti tingitud kile halvast kvaliteedist. Mõõtmise ebaõnnestumine näitab sool-geel kilede valmistamise ja omaduste mõõtmise keerukust. Kiled olid pragunenud suure paksuse tõttu, kuid samas õhukesi kilesid ei saa Swanepoel'i meetodiga mõõta.

Selge on, et ellipsomeetriga ning spektromeetriga saadud tulemuste vahel on ilmne vastuolu. Seega vähemalt ühe meetodi abil saadud tulemused ei ole korrektsed.

Murdumisnäitaja edasine tõstmine titaani kontsentratsiooni suurendamise teel on omakorda raskendatud, sest kiled kipuvad kõrge titaanoksiidi sisalduse korral pragunema. Samuti ei ole teada, kas kile murdumisnäitaja ühtlustub vedelkristalli murdumisnäitajaga. Jooniselt 12 on selgelt näha, et kui alguses koos kontsentratsiooni kasvuga murdumisnäitaja kasvab kiiresti, siis kontsentratsiooni suurenedas kasv aeglustub ning hakkab asümptootiliselt lähenema mingile väärtusele, mis ei pruugi saavutada vedelkristalli murdumisnäitaja väärtust.

4 Kokkuvõte

Antud töös uuriti Si-Ti seguoksiidkilede murdumisnäitaja sõltuvust Ti kontsentratsioonist. Kasutades sool-geel protsessi sünteesiti ränioksiidkiled, milles varieeriti titaanoksiidi kogust 5-30% (5% sammuga), ning mõõdeti nende kilede murdumisnäitajate sõltuvused lainepikkusest.

Kilede murdumisnäitajate sõltuvused lainepikkusest mõõdeti ellipsomeetriaat ja spektromeetriaat rakendades.

Ellipsomeetriga mõõtmisteks tehti kiled läbipaistmatule ränialusele ning mõõdeti peegeldunud kiirgust. Spektromeetriga mõõtmisteks tehti kiled läbipaistvale klaassubstraadile ja mõõdeti objekti läbinud kiirgust. Mõõtmistes kasutati ellipsomeetrit J.A. Woolam CO INC. M-2000 ja spektromeetrit JASCO V-570.

Titaanoksiidi kontsentratsiooni kasvuga amorfses ränioksiid geel-klaas kiles täheldati murdumisnäitaja kasvu. Ellipsomeetriga mõõdetud 5%-lise titaanoksiidi sisaldusega ränioksiidkile murdumisnäitaja 1,4470 tõuseb titaanoksiidi kontsentratsiooni kasvuga 30%-ni 1,5082-ni ning spektromeetriga tehtud mõõtmistes vastavalt 1,6024-lt 1,8634ni. Esimesel juhul ei ole murdumisnäitaja piisavalt kõrge ning teisel juhul piisavalt madal, et ühtsustada maatriksi murdumisnäitajat vedelkristalli 5 CB murdumisnäitajaga GDLC-seadmetes. Nimetatud meetoditel saadud tulemuste vahel on ilmne vastuolu. Seega vähemalt ühe meetodi tulemused ei ole korrektsed.

Kuigi ellipsomeetriga ja spektromeetriga mõõdetud tulemused läksid murdumisnäitaja absoluutväärtuste osas lahku, kinnitasid siiski mõlemad meetodid ränioksiidkile murdumisnäitaja kasvu titaanoksiidi kontsentratsiooni suurendamisel. Tõenäoliselt on erinevate tulemuste põhjuseks mõõdetud kilede kehv optiline kvaliteet ning suur valguse neeldumine titaanoksiidi tõttu.

Murdumisnäitaja edasine tõstmine titaanoksiidi kontsentratsiooni suurendamise teel ränioksiidkiledes on raskendatud, sest kiled kipuvad kõrge titaanoksiidi sisalduse korral pragunema.

5 Summary

Dependence of refractive index on the concentration of titanium oxide in amorphous silicon oxide films

By Siim Kanne

In the present work the dependence of refractive index on the concentration of titanium oxide in amorphous silicon oxide films was investigated. A series of silicon oxide films were prepared via the sol-gel method in which the concentration of titanium oxide was varied from 5% to 30% (with 5% step) and the dependence of refractive index on wavelength was measured using ellipsometry and spectrometry.

Ellipsometric measurements were carried out on the films deposited onto silicon substrates and for capturing the transmission spectra with the spectrometer the films were deposited on transparent glass substrates. The J.A. Woolam CO INC. ellipsometer M-2000 and spectrometer JASCO V-570 were used as measuring equipment.

The results indicated that the rise of the concentration of titanium oxide in amorphous silicon oxide films resulted in the growth of the refractive index of the film. The index of refraction measured with the ellipsometer rose from 1,4470 at 5% titanium oxide concentration to 1,5082 at titanium oxide concentration of 30%, the refractive index values at corresponding titanium oxide concentration levels by spectrometer measurements are 1,6024 and 1,8634 accordingly. In the first case, the index of refraction appears not to be high enough and in the second case low enough to match the index of refraction of the matrix to the liquid crystal 5 CB's index of refraction in a GDLC-device. There is an apparent contradiction of the results of the two used methods. Thus, at least the results of one of the applied methods must be incorrect.

Although the results of the two different methods differ in the absolute values they agree in the rise of the index of refraction in accordance with the growth of the concentration of titanium oxide. The most probable reasons for different result of the two methods are insufficient optical quality of the films and too great absorption caused by titanium oxide.

The further rise of the refractive index through the increasing of the concentration of titanium oxide in silicon oxide thin films is complicated because the films tend to crack with high concentrations of titanium oxide.

6 Kasutatud kirjandus

- [1] M. Ebelmann, Ann. Chem. Phys, nr. 16 (1846).
- [2] D. Avni, D. Levy, R. Reisfeld, J. Phys. Chem. 88, no. 16, lk. 5956-5959 (1984).
- [3] H. Schmidt, J. Non-Crystalline Solids, no. 73, lk. 681-691 (1985).
- [4] David Levy, "Electrooptical Properties of Gel-Glass Dispersed Liquid Crystals," Journal of Sol-Gel Science and Technology, no. 2, lk. 803-807 (1994).
- [5] M. Timusk, M. Järvekülg, A. Salundi, R. Lõhmus, S. Leinberg, I. Kink, K. Saal, "Optical properties of high-performance liquid crystal-xerogel microcomposite electro-optical film," Journal of Materials Research, nr. 27(9), lk. 1257-1264 (2012).
- [6] David Levy, "Organic doped sol-gel glasses for electro-optics and display applications," Pure Appl. Opt., lk. 621-629 (1996).
- [7] D. R. Uhlmann, J. M. Boulton, G. Teowee, L. Weisenbach, B. J. J. Zelinski, "Sol Gel Synthesis of Optical Thin Films and Coatings," SPIE, Sol Gel-Optics 1328, 270-295 (1990).
- [8] Madis Paalo, "Sool-geel-meetodil saadavate tinaoksiidteravike parameetrite sõltuvus valmistamistingimustest," Tartu Ülikool, magistritöö (2005).
- [9] Martin Timusk et al., "Meetod muutuva läbilaskvusega pinnakatte saamiseks ja seda sisaldav elektrooptiline seade," patent P200900022 (2011).
- [10] Aigi Salundi, "Viskoosel alusel ujuva geelkile pragunemise selgitamine uue rullstruktuuriga materjali väljatöötamiseks," Tartu Ülikool, magistritöö (2011).
- [11] L. Lopez, W. A. Daoud, D. Dutta, "Preparation of large scale photocatalytic TiO₂ films by the sol-gel process," Surface & Coatings Technology 205 nr. 2, 251-257 (2010).
- [12] P. Haaland, J. McKibben, M. Paradi, "Constraints on Thin Film Coatings for Flat Panel Display Manufacturing," kogumikus *Display Manufacturing Technology Conference*, San Jose, lk. 79-81 (1995).

- [13] M. A. Aegerter, J. Puetz, G. Gasparro, N. Al-Dahoudi, "Versatile wet deposition techniques for functional oxide coatings," *Optical Materials* 26, 155-162 (2004).
- [14] K. V. Dukel'skii and S.K. Evstrop'ev, "Forming protective nanoscale coatings based on Al₂O₃ (Al₂O₃–AlF₃) on a glass surface," *Journal of Optical Technology* 78-2, 137-144 (2011).
- [15] J. Puetz, G. Gasparro, M. A. Aegerter, "Liquid film spray deposition of transparent conducting oxide coatings," *Thin Solid Films* 442, 40-43 (2003).
- [16] J. M. Otón, A. Serrano, C. J. Serna, D. Levy, "Glass dispersed liquid crystals," *Liquid Crystals* 10 nr. 5, 733-739 (1991).
- [17] Martin Timusk, Martin Järvekülg, Rünno Lõhmus, Ilmar Kink, Kristjan Saal, "Sol-gel matrix dispersed liquid crystal composite: Influence of methyltriethoxysilane precursor and solvent concentration," *Materials Science and Engineering B* 172, 1-5 (2010).
- [18] Marcos Zayat and David Levy, "The performance of hybrid organic-active-inorganic GDLC electrooptical devices," *Journal Materials Chemistry* 15, 3769-3775 (2005).
- [19] H. Xie, J. Wei, X. Xhang, "Characterisation of Sol-gel Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry," *Journal of Physics: Conference Series*, no. 28, lk. 95-99 (2006).
- [20] Inc. J. A. Woolam Co., *CompleteEASE Data Analysis Manual* (2011).
- [21] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* (John Wiley & Sons Inc., 2007).
- [22] H. Kaur, *Spectroscopy* (Global Media , 2009).
- [23] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon," *J.Phys.E:Sci.Instrum.*, vol. 16, lk. 1214-1222 (1983).
- [24] N. Y. Turova, E. P. Turevskaja, V. G. Kessler, and M. I. Yanovskaya, *The Chemistry of Metal Alkoxides. Dordrecht* (Kluwer Academic Publishers, 2002).

- [25] A. Díaz-Parralejo, R. Caruso, A.L. Ortiz, and F. Guiberteau, "Densification and porosity evaluation of ZrO₃ - 3 mol.% Y₂O₃ sol-gel thin films," Thin Solid Films, no. 458, lk. 92-97 (2004).
- [26] D. Levy, C. J. Serna, and J. M. Otón, "Preparation of Electro-optical Active Liquid Crystal Microdomains by the Sol-Gel Process," Material Letters 10, 470-476 (1991).
- [27] Spectroscopic Ellipsometers - J.A. Woolam Co. [Online].
http://www.jawoollam.com/Gallery/m2000_autoangle2_high.jpg
- [28] King Fahd University of Petroleum & Minerals. [Online].
<http://faculty.kfupm.edu.sa/phys/kuhaili/TSF/JASCO.bmp>

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina SIIM KANNE (sünnikuupäev: 16.11.1989)

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

**MURDUMISNÄITAJA SÕLTUVUS TITANOKSIIDI KONTSENTRATSIOONIST
AMORFSETES RÄNIOKSIIDKILEDES,**

mille juhendaja on Aigi Salundi,

- 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.

Tartus, **19.05.2013**