

## Projekts No 1

### “Perspektīvie neorganiskie materiāli fotonikai un enerģētikai”

#### 5. etapa (2008.g.) darbu izpildes rezultāti

Projekta darbu tematika, organizācijas un galvenie izpildītāji :

Nanostrukturēti optiskie materiāli lāzeriem, scintilatoriem, ultravioletās gaismas detektoriem, skābekļa sensoriem	LU CFI	L. Grigorjeva, B. Bērziņa (11 cilv.)
Cietvielu elektrolīti, ūdeņraža enerģētika	LU CFI, RTU	J. Kleperis (9 cilv.)
Augstas noturības oksīdu stiklveida materiāli pielietojumiem optoelektronikā un pusvadītāju rūpniecībā	LU CFI	L.Skuja, A.Skudra, A. Truhins (10 cilv.)
Jaunas optiskās metodes pusvadītāju virsmas elektrisko lauku noteikšanā	LU ASI	R. Ferbers (15 cilv.)
Jauni amorfie materiāli un metodes hologrāfiskajam ierakstam	LU CFI, DU	J. Teteris (15)

## Izveidota jauna eksperimentālā sistēma augstas spektrālās un laika izšķiršanas luminiscences spektroskopijai



Nanostrukturēto materiālu (ar nanokristālu izmēru zem 100 nm) fundamentālo īpašību izpētei lietojot luminiscento metodiku, ir izveidota iekārta, kura diapazonā no 200 līdz 900 nm ar augstu izšķiršanas spēju (0,1 nm) var reģistrēt emisijas spektrus. Šajā pat spektrālajā diapazonā iespējams reģistrēt luminiscences dzišanas kinētiku ar laika izšķirtspēju līdz 3 nanosekundēm ( $\sim 3 \cdot 10^{-9}$  s). Pētāmā parauga temperatūru iespējams regulēt no 10.8 K līdz 350 K.

Iekārta tika izmantota luminiscences mehānismu un luminiscences centru dabas pētījumos oksīdu nanokristālos un nanokeramikās ( $ZrO_2$ , ZnO, YAG). Uzsākti luminiscences pētījumi (sadarbība ar RTU) kompozītu materiālos: polimērs – ZnO nanokristāli, kā arī salīdzinošie pētījumi: makroskopiski monokristāli un nanokristāli ( $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ). Pēdējie sniedz informāciju par īpašību un elektronisko procesu atšķirību makroizmēru un nanoizmēru materiālā.

# Skābekļa sensors uz cirkonija dioksīda nanokristālu bāzes

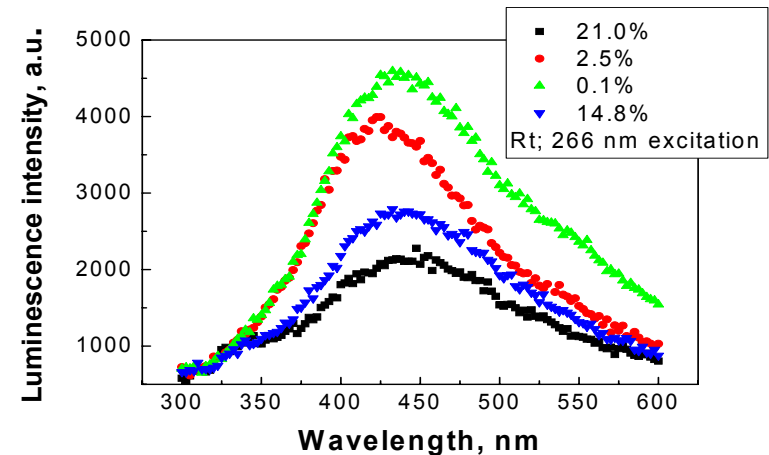
(L.Grigorjevas darba grupa)

**ZrO<sub>2</sub> nanokristālos** galvenais pašvielas defekts ir skābekļa vakance. Parādīts, skābekļa vakanču koncentrācijas pieaugums ZrO<sub>2</sub> stipri samazina pārneses procesu efektivitāti. Minētie pētījumi rāda, ka ZrO<sub>2</sub> nanokristāli ir perspektīvs daudzfunkcionāls materiāls luminescentā skābekļa sensora izveidei, ar kuru vienlaicīgi būtu iespējams kontrolēt skābekļa koncentrāciju un sensora temperatūru. Tehniski nanokristālus grūti izmantot, tādēļ sintezētas nanostrukturētas keramikas un pārbaudīta to piemērotība luminescentiem sensoriem .

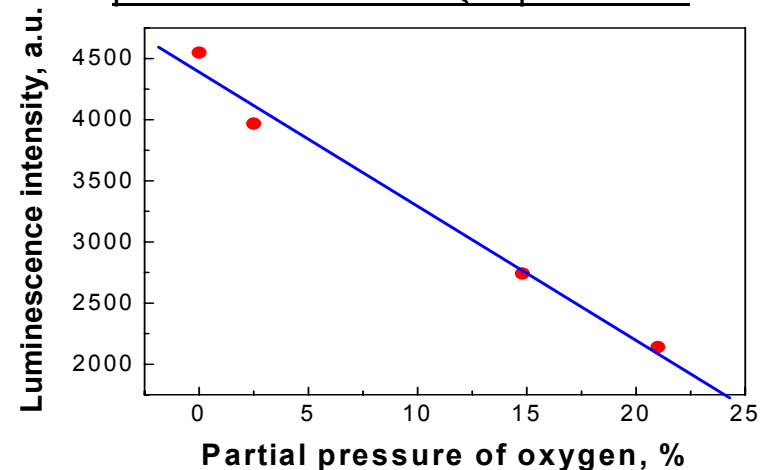
Luminescences intensitāte nanostrukturētā ZrO<sub>2</sub> ir lineāri atkarīga no skābekļa parciālā spiediena diapazonā 0.1-21.0%. 21% ir skābekļa parciālais spiediens gaisā.

Balstoties uz šiem pētījumiem un sadarbībā ar Polijas zinātniekiem 2008.g. ir iegūts patents: Patent No.06784042.1-2204 PCT/PL 2006000060 (date 08.04.08). Darbojas 31 valstī

## ZrO<sub>2</sub> keramikas luminescences spektra atkarība no skābekļa parciālā spiediena



## Luminescences intensitāte pieaug pazeminoties skābekļa spiedienam

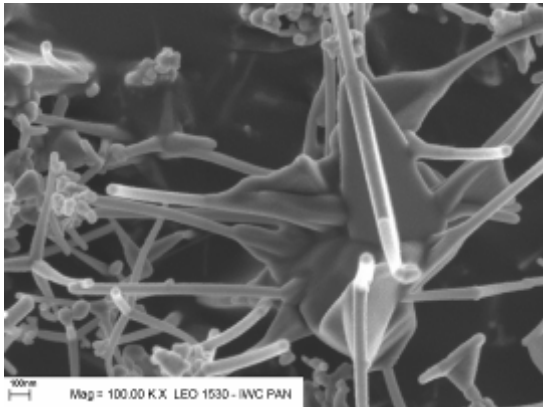


# Cinka oksīda nanokristāli: superātru scintilatoru meklējumi

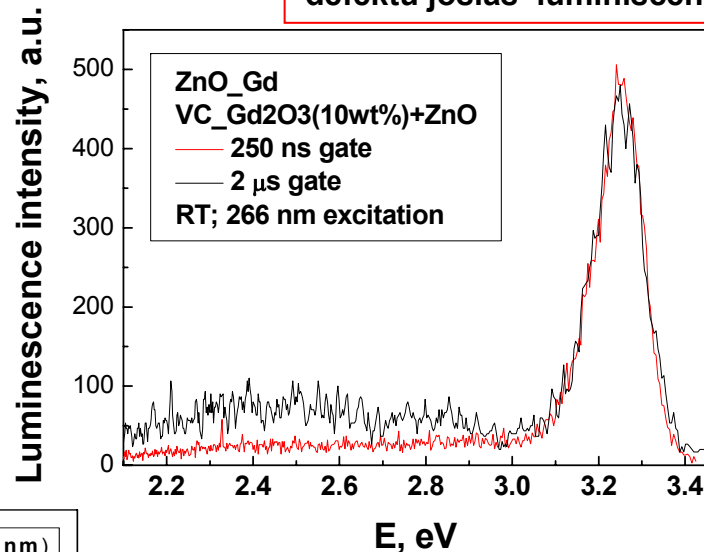
(L.Grigorjevas darba grupa)

Turpināti unikālo **ZnO nanokristālu** luminescento īpašību pētījumi: subnanosekunžu eksitonu luminescence, intensīva pašvielas defektu luminescence, lāzerefekts eksitonu luminescences apgabalā un citas. Īpaša uzmanība veltīta dopēšanas ietekmei uz šīm īpašībām, Lietojot kondensēšanas no gāzes fāzes metodi, sintezēti ZnO nanokristāliski pulveri, leģēti ar Ce, Gd joniem. Luminescences īpašības izpētītas plašā spektrālajā (1.8 - 3.4 eV), laika (10 ns - 10 μs) un temperatūru (12K-300K) apgabalos.

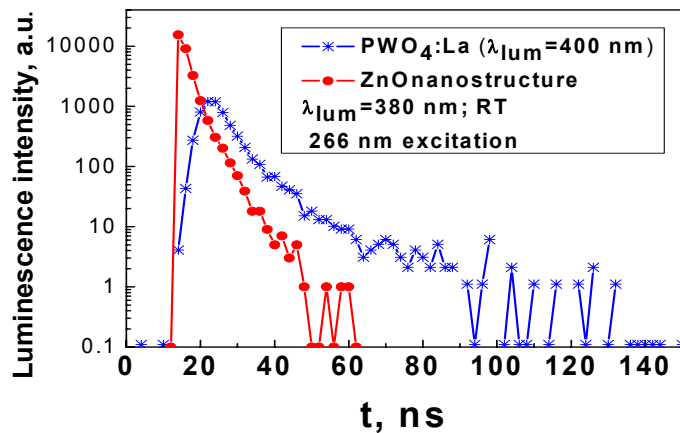
## ZnO-Gd nanokristāli un to luminescētās īpašības



Ar Gd aktivētos nanokristālos ir konstatēta vislielākā eksitonu joslas luminescences intensitātes attiecība pret defektu joslas luminescences intensitāti.



Paraugs	Luminiscences intensitāšu attiecības $I_{3.26 \text{ eV}}/I_{2.4 \text{ eV}}$
ZnO	19.8
ZnO-Gd	<b>21</b>
ZnO-Ce	5.9



Eksitonu luminescences joslas dzīves laiks ir mazāks par 2 ns un pēcspīdēšanas līmenis sastāda 0.05%. Tas norāda, ka materiāls ir perspektīvs superātru scintilatoru izstrādei.

# Cieto elektrolītu materiāli jauniem enerģētiski ietilpīgiem strāvas avotiem ūdeņraža enerģētikai un gāzu sensoriem

J. Klepera darba grupa

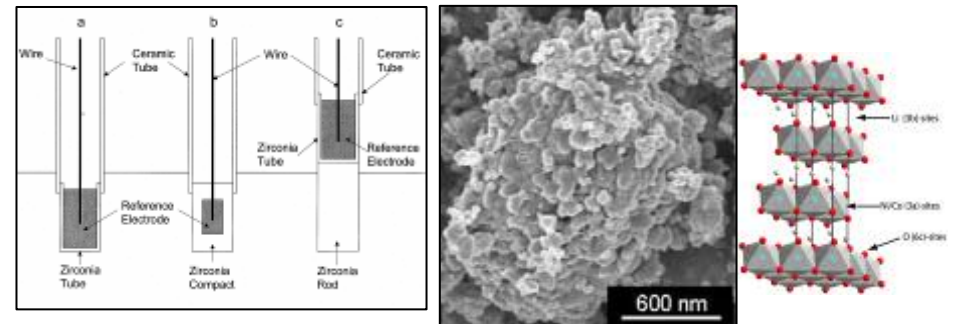
**2008.g. 1. uzdevums:** Izmantojot daudzpakāpju cietfāzu sintēzes metodi sintezēt savienojumus sistēmās  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  uz savienojuma  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  bāzes, un izpētīt šo savienojumu termisko stabilitāti, struktūru un elektrofizikālās īpašības - t.sk.  $\text{Li}^+$  jonu vadītspēju, izmantojot bezkontakta metodi, ar nolūku noskaidrot iespēju pielietot tos kā cietos elektrolītus (aktīvos elementus) gāzu sensoros.

**Rezultāti:** Sintezētie jaunie cietie elektrolīti ar vispārējo formulu  $\text{Li}_{3x}\text{Sc}_{2-2xy}\text{Y}_y\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$  (kur  $x = 0.1$ ,  $y = 0$  vai  $0.1$ ) pieder monoklīnajai singonijai (telpiskā grupa P21/n) ar četrām formulas vienībām telpiskajā režģī. Pētīta keramikas elektrofizikālo īpašību izmaiņa NASICON-a tipa savienojumā  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ , daļēji aizvietojojot  $\text{Sc}^{3+}$  ar  $\text{Zr}^{4+}$  (stehiometriskais faktors  $x$ ) t.i.  $\text{Li}_{2.9}\text{Sc}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$  un tālāk  $\text{Sc}^{3+}$  ar  $\text{Y}^{3+}$  (stehiometriskais faktors  $y$ ) t.i.  $\text{Li}_{2.9}\text{Sc}_{1.8}\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ .



**Daļēji aizvietojojot Sc ar Y un Zr**

**Li jonu vadītspēja -ot ievērojami pieaug,**



Savienojums	$\sigma_t (S \cdot m^{-1})$ $T = 520 \text{ K}$	$E_t (\text{eV})$
$\text{Li}_{2.9}\text{Sc}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	1.29	0.40
$\text{Li}_{2.9}\text{Sc}_{1.8}\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	1.04	0.42
$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	0.18	0.47

Ziņots Workshop „Materials for Functional Elements of Solid State Ionics.” Viļņa (Lietuva);

A.Dindune, Z.Kanepe, J.Ronis, A.Actinsh, T.Šalkus et al. International Baltic Sea Region conference: "Functional materials and nanotechnologies", (FM&NT), Riga, April 1-4, Abstract, p.51,2008.

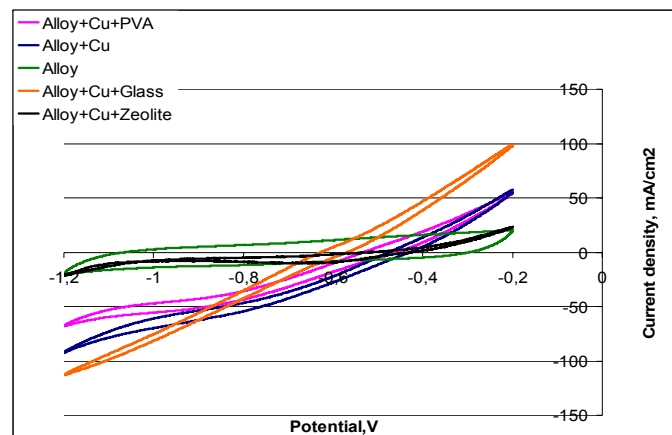
1. A.F.Orliukas, T.Šalkus, A.Dindune, Z.Kanepe, J.Ronis et al. **Solid State Ionics**, vol.179, pp.159-163, 2008.

# Nanomateriālu, kompozītu un keramikas izstrāde elektrodu, cieto elektrolītu materiāliem jauniem enerģētiski ietilpīgiem strāvas avotiem ūdeņraža enerģētikai un gāzu sensoriem

J. Klepera darba grupa

**2. uzdevums:** Sintezēt kompozītmateriālus ūdeņraža uzglabāšanai cietā fāzē, Pārbaudīt iegūto kompozītu ūdeņraža absorbcijas/desorbcijas spēju, veismīgākiem paraugiem nosakot sastāvu, aktīvās virsmas laukumu, termogravimetriskās īpašības.

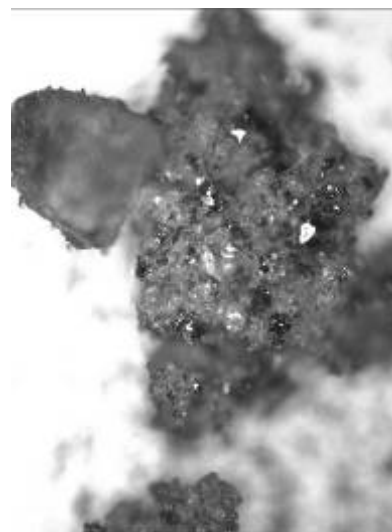
**Rezultāti:** Izveidoti dažādi kompozītmateriāli, sastāvoši no katalizatora LaNi<sub>5</sub> un dažādiem inertiem materiāliem – ogle un oksīdi, kas domāti ūdeņraža uzglabāšanai cietā fāzē. Veikti ūdeņraža absorbcijas/desorbcijas mērījumi pie dažādām temperatūrām un noteikts sorbcijas īpašību ziņā labākā materiāla virsmas laukums. Tiek pabeigts darbs pie ūdeņraža uzglabāšanas konteinerā.



Dalība 2 konferencēs („Materials for Functional Elements of Solid State Ionics.”, Viļņa; FM&NT`08 Rīga );

Publikācija: L. Grinberga, J. Kleperis, *Hydrogen sorption properties of metal hydride and glass phase*, konferences rakstu krājums NATO Science for peace and security series C: Environmental Security, Carbon nanomaterials in clean energy hydrogen systems., B. Baranowsky et. al. eds., 543-548

Pabeigts un aizstāvēts bakalaura darbs: Edgars Rancāns, *Saistītā ūdeņraža daudzuma noteikšana AB5 tipa kompozītmateriālos*

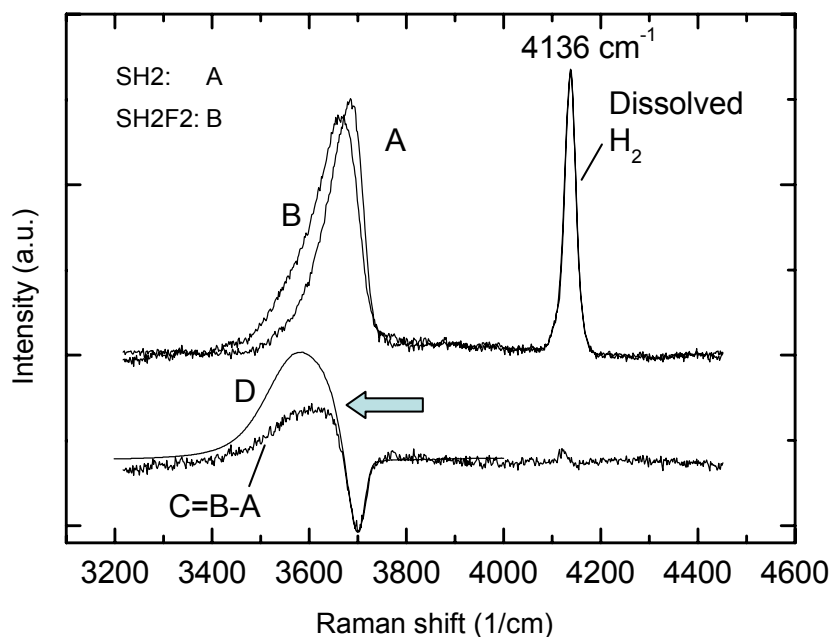
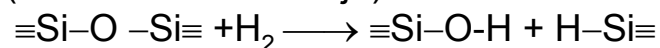


# Optiskie materiāli ultravioletajai un vakuuma ultravioletajai optikai

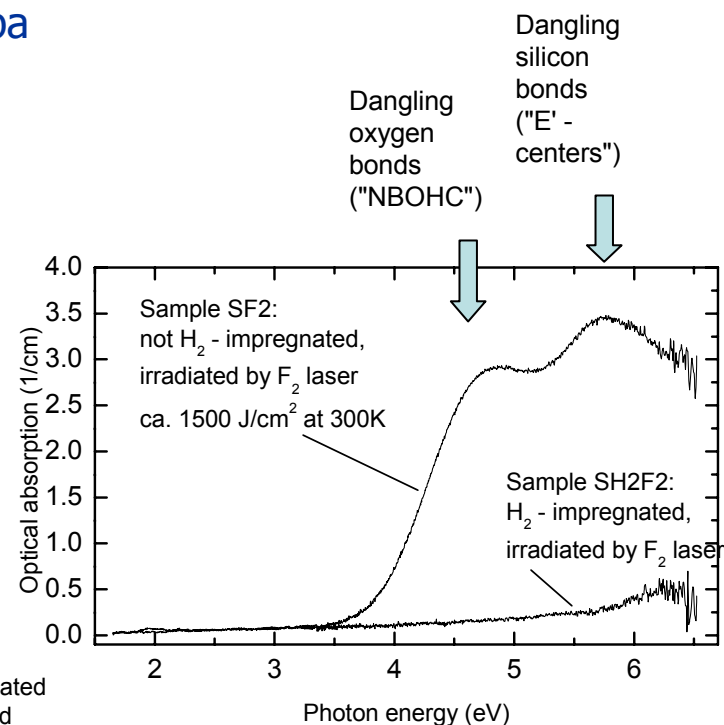
L.Skujas darba grupa



Ūdeņradis (H<sub>2</sub>) augstas tīrības kvarca stiklos dramatiski palielina noturību pret ultravioleto lāzera starojumu (samazina solarizāciju):



A: Raman, non-irradiated  
 B – Raman, irradiated  
 C- Raman, difference spectrum  
 D- infrared absorption, difference



**Rezultāts: Hidroksilgrupas saturošā kvarca stiklā ultravioletā F<sub>2</sub> lāzera apstarošanas rezultātā veidojas ar ūdeņraža saiti saistītās SiOH grupas. To infrasarkanās absorbcijas efektīvais šķēsgriezums tāpēc ir mainīgs (pieaug 2..3 reizes) un apgrūtina SiOH koncentrācijas noteikšanu. Parādīts, ka Ramana izkliedes spektros šis efekts ir mazāk izteikts, un tos va labāk izmantot koncentrācijas kontrolei.**

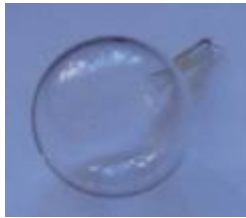
L. Skuja, K. Kajihara, M.Hirano, H.Hosono. *Hydrogen-related radiation defects in SiO<sub>2</sub> - based glasses.*

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section **B266**, No12-13, p.2971-75 (2008).

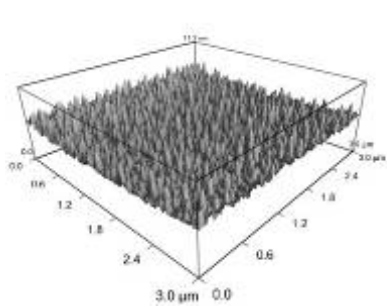
L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono, Variation of infrared absorption cross sections of hydrogen-bonded silanol groups in silica modified by vacuum-UV photons, *European Journal of Glass* 2008 (accepted).

# Optiskie materiāli augstfrekvences bezelektrodu lampām

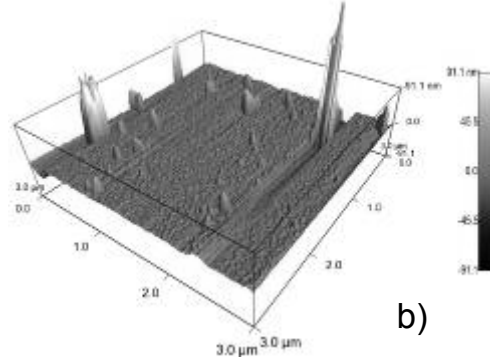
## A.Skudras darba grupa



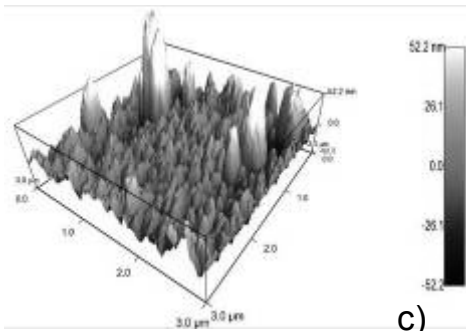
Augstfrekvences bezelektrodu spektrālās lampas (ABL)



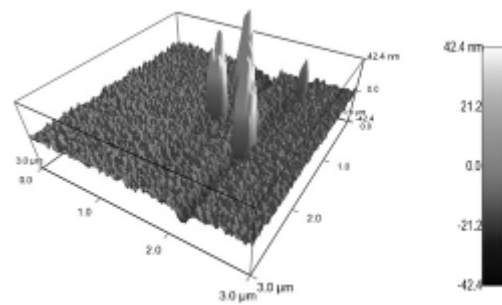
a)



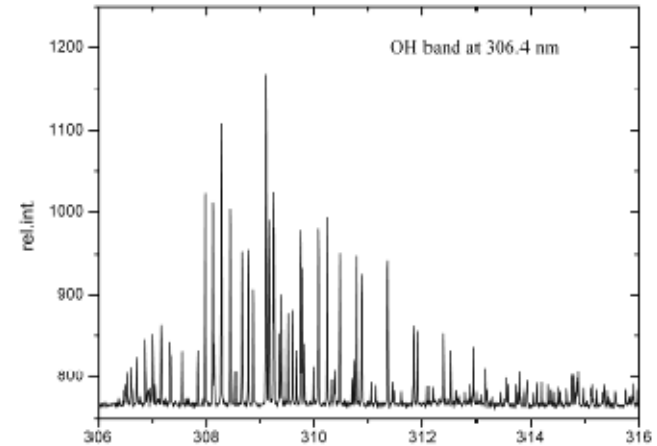
b)



c)



d)



OH grupu emisijas spektrs parādas Ar + H<sub>2</sub> pildītās lampās. Skābeklis tiek desorbēts no lampas virsmas.

- (a) sfēriska Ar ABL;
- (b) Hanteles tipa Ar+H<sub>2</sub> ABL (sfēriskā daļa);
- (c) Hanteles tipa Ar+H<sub>2</sub> ABL (kapilārā daļa);
- (d) Hanteles tipa Ar+H<sub>2</sub> ABL (cilindriskā daļa).

**Rezultāts: Parādīts, ka augstfrekvences bezelektrodu lampas degradācija notiek ūdeņradim desorbējot skābekli no lampas virsmas. Šajā procesā veidojas nanoizmēru virsmas "adatas", un šī procesa intensitāte ir atkarīga no lampas ģeometrijas.**



# Nano-biezuma magnētiskā lauka sensors: nano-šūna

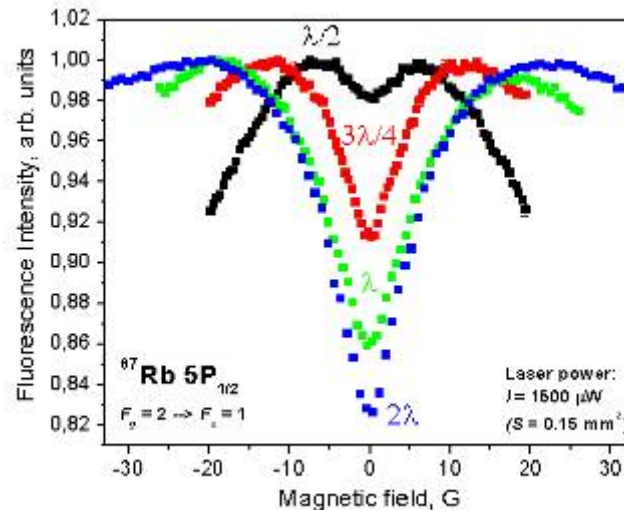
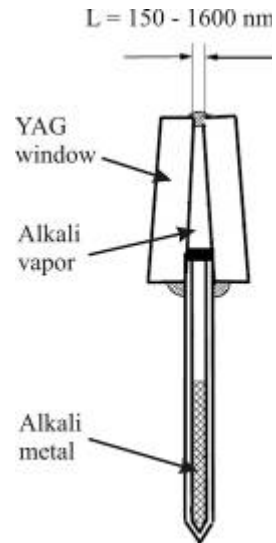
R. Ferbera darba grupa



nanošūnas attēls ar rubīdija rezervuāru;



skats no nanošūnas šaurās malas,



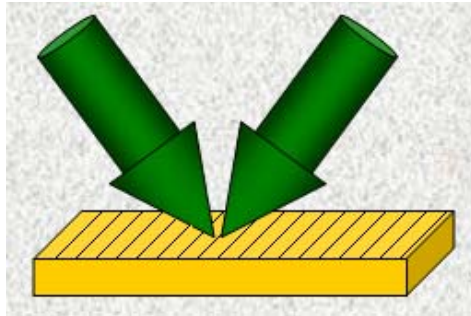
Rezonanses signāli atkarībā no nanošūnas biezuma:  
no  $L = \lambda/2 = 397 \text{ nm}$   
līdz  $L = 2\lambda = 1590 \text{ nm}$ .

– nanošūnas konstrukcija.

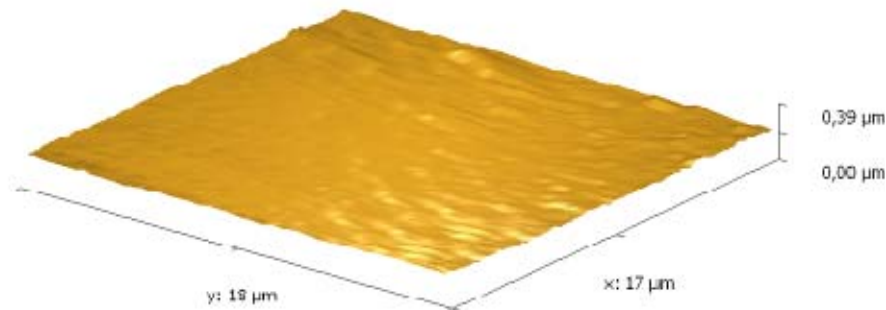
Tumšo rezonansu signāli rubīdija atomos nanoizmēra šūnās ir ar lielu kontrastu un ļoti labi aprakstās izveidotā teorijā. Ja pētījumi tiks turpināti, pavērsies iespējas un projektēt un izgatavot magnētiskus sensorus, kas ļaus mērīt magnētisko lauku lokalizētā telpiskā apgabalā, kurā viena no dimensijām ir noteikta ar nanoizmēra šūnas biezumu dotajā vietā, sasniedzot 150 – 1500 nm. Izmantojot nanoizmēra šūnas ar Rb atoma tvaikiem un komerciāli pieejamus enerģijas ziņā taupīgus diožu lāzerus, ir iespējams izveidot magnetometrus, kas lietojamas gan medicīnā, gan arī ģeofizikālos mērījumos

# Virsmas reljefa veidošanās hologrāfiskā ieraksta laikā fotorezistā ("surface relief gratings")

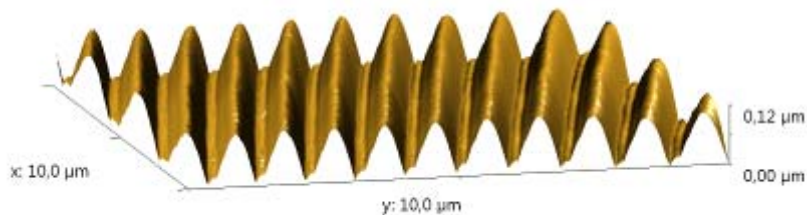
J.Tetera darba grupa (LU CFI un DU)



Hologrāfiskā ieraksta shēma



Pirms ieraksta



Pēc ieraksta

- I. Johnson , Jefimovs K., Bunk O., David C., Dierolf M., Gray J., Renker D., Pfeiffer F.  
*Coherent diffractive imaging using phase front modifications.* Phys. Rev. Lett, **100** 155503 (2008).  
A. Bulanovs, Vj. Gerbreders, V. Pashkevich. *Principles of creation and reconstruction of dot-matrix holograms.*  
Latvijas Fizikas un Tehnisko Zinātņu Žurnāls, Nr 2-2008, 44-51 (2008).

## Projekta dalībnieku no Cietvielu Fizikas institūta laboratorijās uzstādīta un palaista ekspluatācijā virkne materiālu raksturošanai būtisku iekārtu



← Rentgena mikroanalizators elementu  
sastāva ekspressanalīzei.

Jauni augstas koherences  
lāzeri (“Verdi-8”, frekvenču dubultošanai)

Impulsu lāzerspektroskopijas iekārta

Virkne elektronisko instrumentu

# Kopsavilkums

2008. gada laikā 1. projekta ietvaros iegūtie **rezultāti** apkopoti

**17 publikācijās** zinātniskos žurnālos,  
**23 referātos**, kas aprobēti 14 konferencēs, tai skaitā  
**13 starptautiskās konferencēs**,  
**1 raksts pieņemts** publicēšanai,

Projekta izpildē kopumā piedalījās **31 darbinieki**,  
to skaitā

**13 zinātņu doktori**,  
**2 doktoranti**,  
**7 studenti**.

Aizstāvēts **1** bakalaura darbs

Saņemts **1** starptautisks patents, kas darbojas 31 valstī