

1. projekts

"Perspektīvie neorganiskie materiāli fotonikai un enerģētikai"

Projektā piedalījās 4 zinātniskās iestādes :

LU Cietvielu fizikas institūts,

LU Fizikas un matemātikas fakultātes Atomfizikas un Spektroskopijas institūts

RTU Neorganiskās ķīmijas institūts,

Daugavpils Universitāte

Projekts organizēts 7 darba grupās

Kopā 49 cilvēki, to skaitā

28 zinātnu doktori (11: LU CFI, 12: LU FMF ASI, 3: RTU NĶI, 2: DU),

4 doktoranti,

8 studenti.

1. projekta

"Perspektīvie neorganiskie materiāli fotonikai un enerģētikai" darba grupas un to tematikas

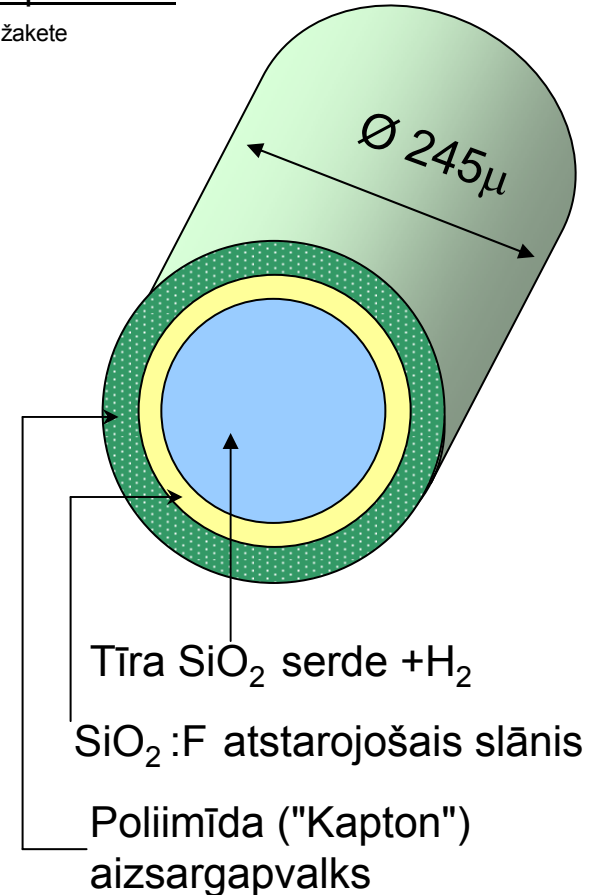
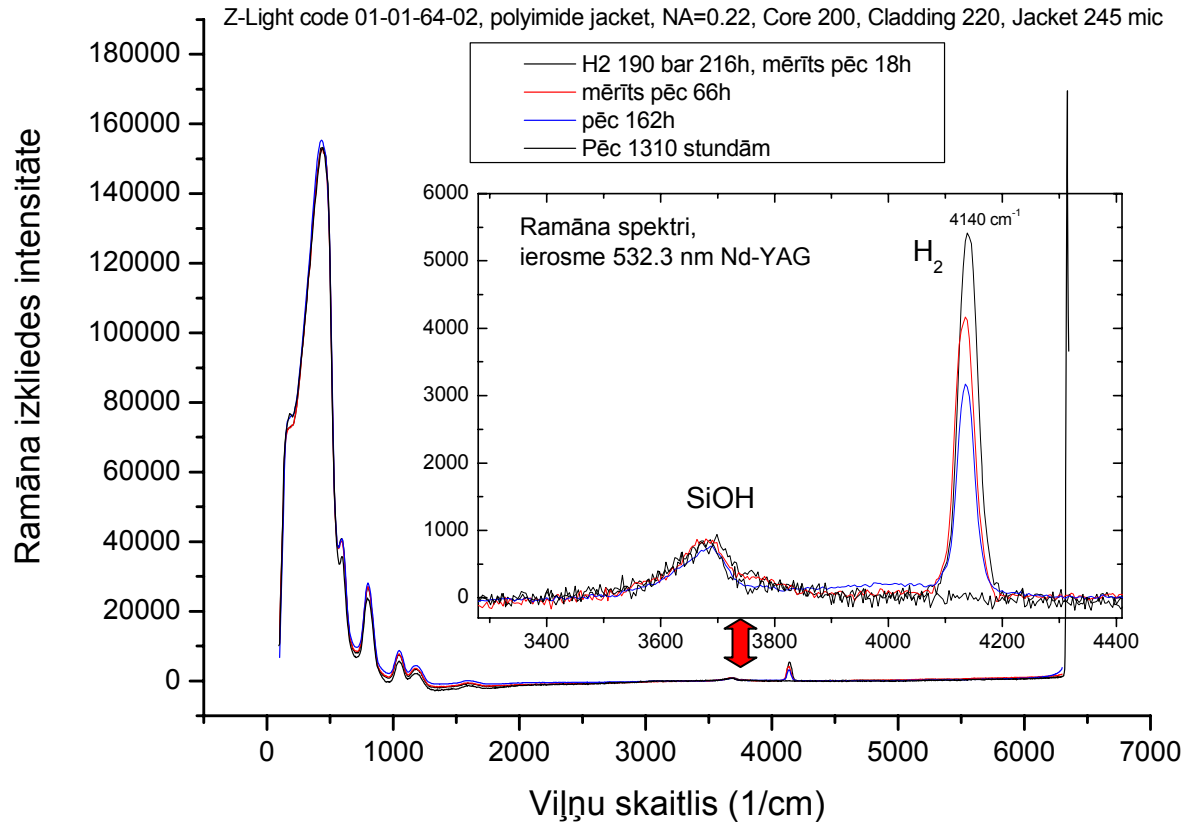
Vadītājs	Inst.	Tematika
B. Bērziņa	CFI	Bora nitrīda materiālu luminiscence zilās un UV gaismas avotiem
R. Ferbers	LU ASI	Elektromagnētiskā lauka sensori, kas balstīti uz koherento kvantu stāvokļu magnetooptiskiem efektiem.
L. Grigorjeva	CFI	Nanostrukturēti scintilatoru materiāli
J. Kleperis	CFI, RTU NKI	Superjonu vadītāju materiāli un materiāli ūdeņraža uzglabāšanai
L. Skuja A. Skudra	CFI LU ASI	Difūzijas un fotoķīmiskie procesi SiO ₂ stiklos un uz to virsmas, to ietekme uz pielietojumiem spektrālās lampās un gaismas vados
J. Teteris	CFI DU	Materiāli hologrammu tiešajam ierakstam un virsmas reljefa veidošanās mehānismi
A. Truhins	CFI	SiO ₂ stiklu īpašības tālajā UV rajonā, stiklu lokalizētie stāvokļi.

Starpmezglu ūdeņraža difūzija SiO₂ optisko gaismasvadu struktūrā

(L.Skujas darba grupa)

Ūdeņraža impregnēšanas un prom-difūzijas mērījumi ar Ramāna izkliedes palīdzību

Mērīts 2009-09-18...25, 2009-11-11, , šķiedra ZLDUV3e , 200 μ serde (SiO₂) , 220 μ apvalks (SiO₂:F) , 245 μ poliimīda žakete



Starpmezglu ūdeņradis optiskajos viļņvados uzlabo to noturību pret lāzeru starojumu
Praktiskā problēma - kā kontrolēt H₂ saturu un to noturēt viļņvada serdē.

Starpmezglu skābekļa difūzija SiO₂ stiklā

(L.Skujas darba grupa, sadarbībā ar Tokijas Tehnoloģisko institūtu)

SiO₂ stikla struktūra ir "atvērta", ar lielām starpmezglu telpām, kas ir lielākas kā kvarca kristālā, tajās var difundēt mazas molekulas un izmainīt materiāla īpašības

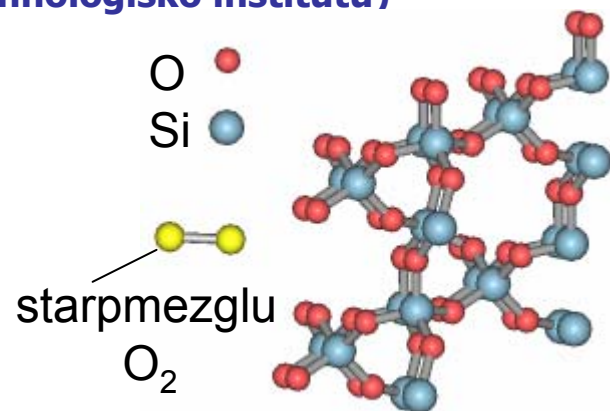
Starpmezglu skābeklis O₂ SiO₂ stiklā:

- absorbē starojumu vakuuma UV apgabalā
- izmaina stikla stehiometriju - stimulē norauto skābekļa saišu defektu veidošanos
- nooksidē ar skābekļa deficītu saistītos pašvielas defektus

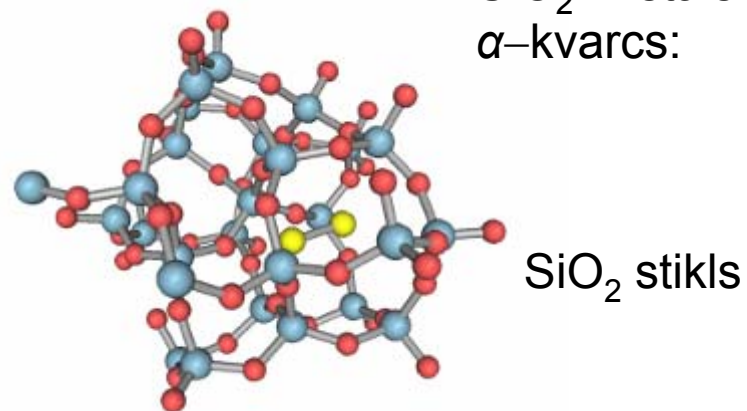
Tas viss ietekmē SiO₂ stikla praktiskos pielietojumus tālajā UV un vakuuma UV apgabalos.

Difūzijas procesā O₂ daļēji var apmainīties ar skābekļa atomiem SiO₂ stikla struktūrā.

Mēs to izpētījām ar "iezīmētā atoma" metodi, izmantojot ¹⁸O izotopu.

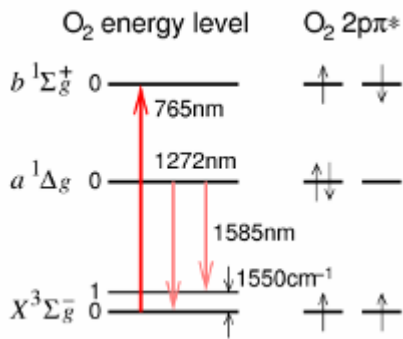


SiO₂ kristāls:
α-kvarcs:

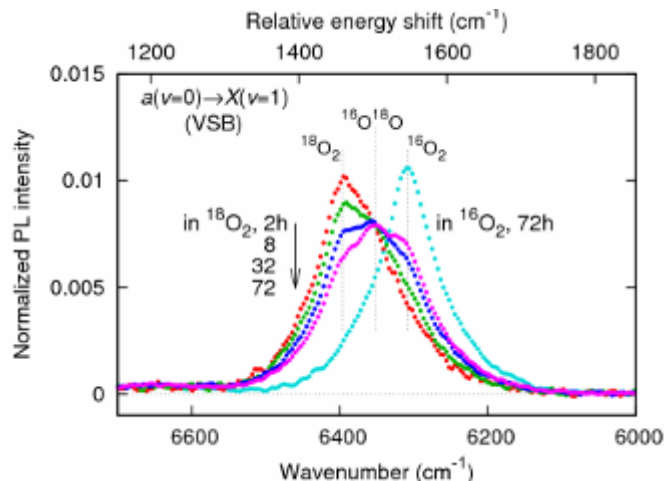
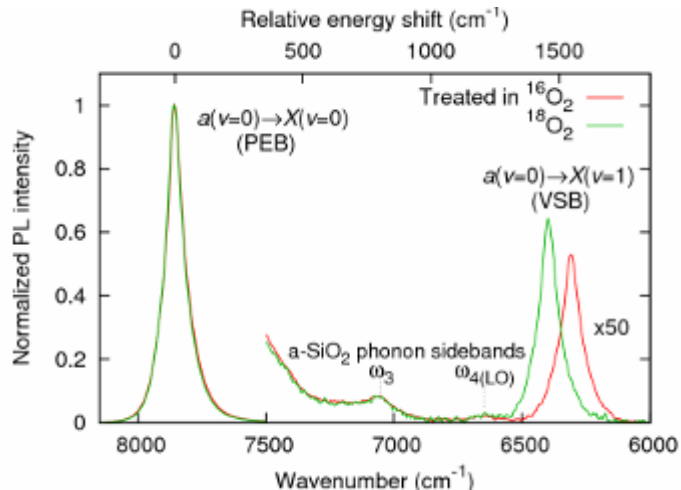
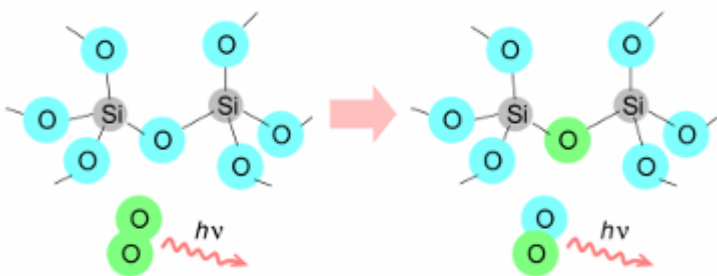


SiO₂ stikla blīvums
(2.20 g/cm³ ir *mazāks* kā α-kvarca kristālam (2.65 g/cm³): lielākas starpmezglu telpas

Starpmezglu O_2 difūzijas SiO_2 stiklā novērtējums, izmantojot luminiscences vibronu blakusjoslu spektrālās nobīdes (L.Skujas darba grupa, sadarbībā ar Tokijas Tehnolģisko institūtu)



O_2 emisijas svārstību blakusjoslu spektrālās nobīdes, karsējot skābekļa atmosfērā pie 700 C

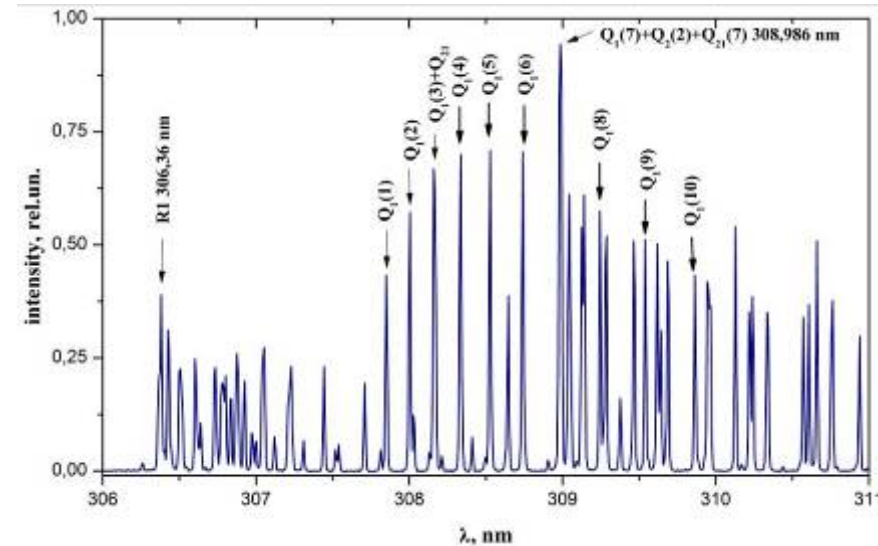
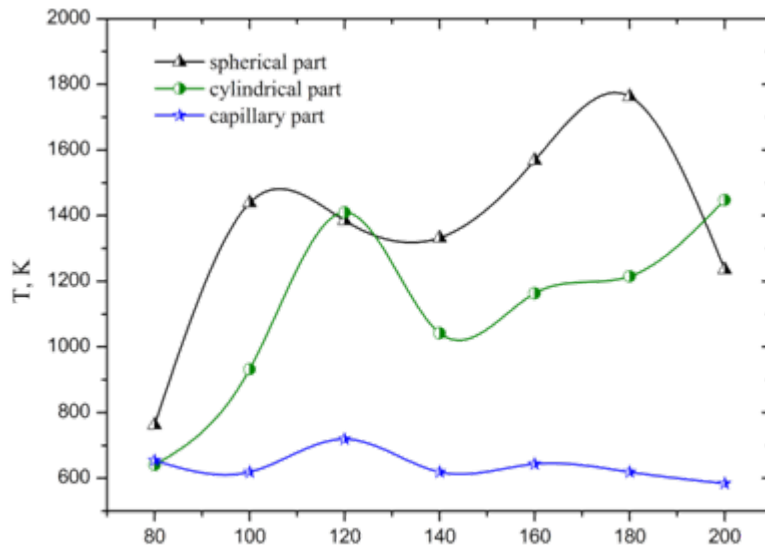
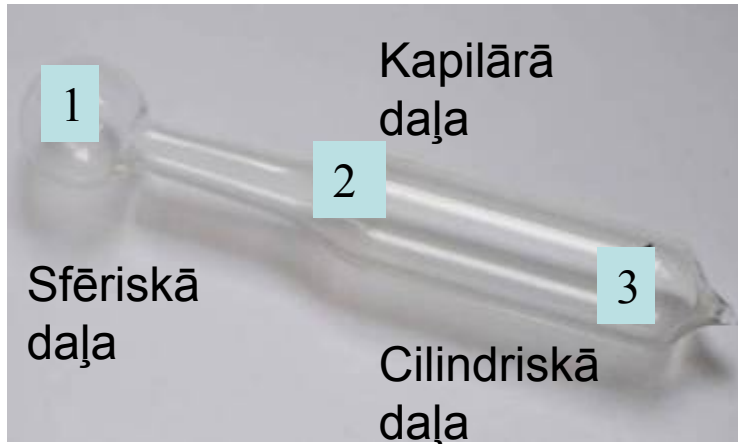


Secinājumi: aktivācijas enerģija skābekļa atomu apmaiņai ar stikla struktūras tīklu ir ≈ 2.1 eV, kas ir ievērojami lielāka kā O_2 difūzijas aktiv. enerģija (0.9..1.1eV). Pie 900C skābekļa molekula difundē vidēji virs 1 mikrona garumā pirms notiek apmaiņa ar režģi.

Publicēts:
Phys. Rev. Lett. 102,175502(2009),
Referāts: Electrochemical Society
Symposium (Vīne, 5-10 okt.)

Optiskie materiāli augstfrekvences bezelektrodu lampām

(A. Skudras darba grupa, LU FMF ASI)



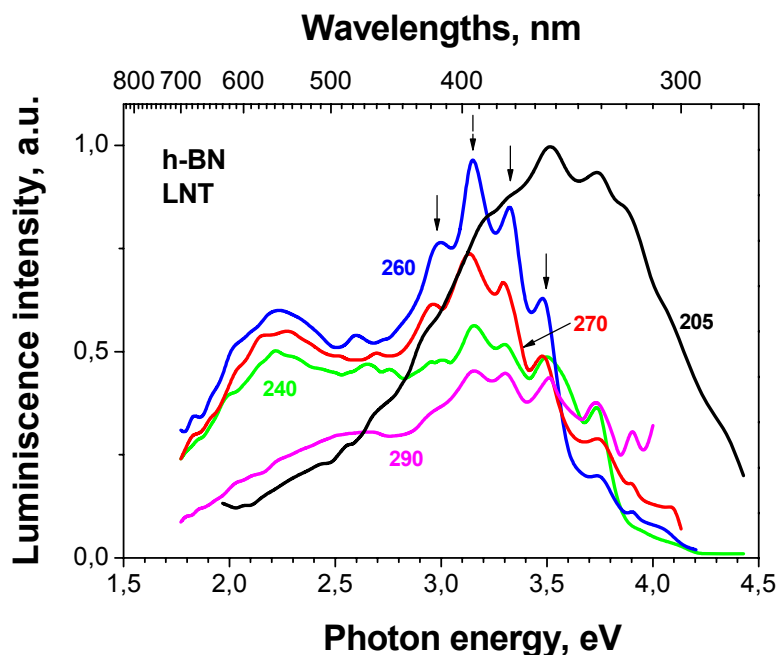
Temperatūra katrā lampas rajonā var noteikt no OH rotācijas joslas spektra

Temperatūru sadalījums trijos bezelektrodu lampas apgabalos atkarībā no ierosmes strāvas.

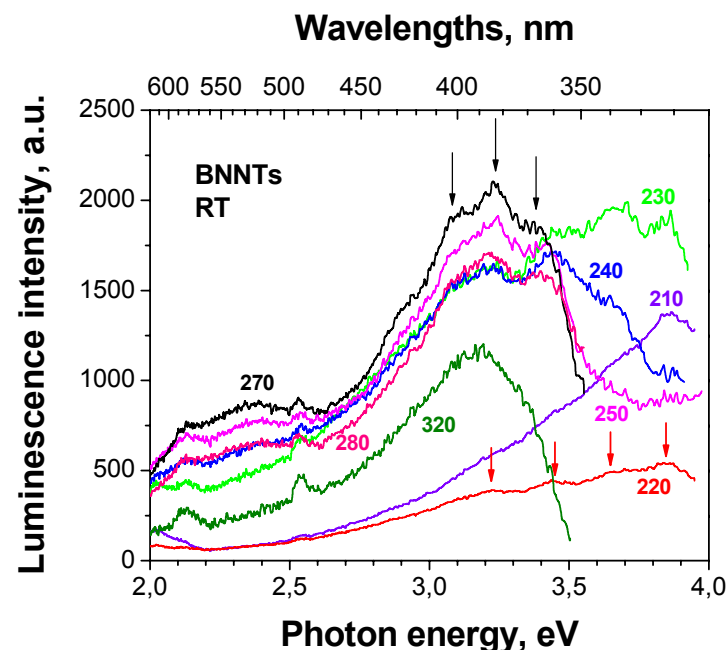
Luminiscences pētījumi BN nanomateriālos un to salīdzinājums ar izejmateriālu – hBN pulvera īpašībām

(B. Bērziņas darba grupa)

h-BN pulvera fotoluminiscence pie dažādiem ierosinājumiem, parādītiem zīmējumiem.



BN nanomateriāla luminiscence pie dažādiem ierosinājumiem.

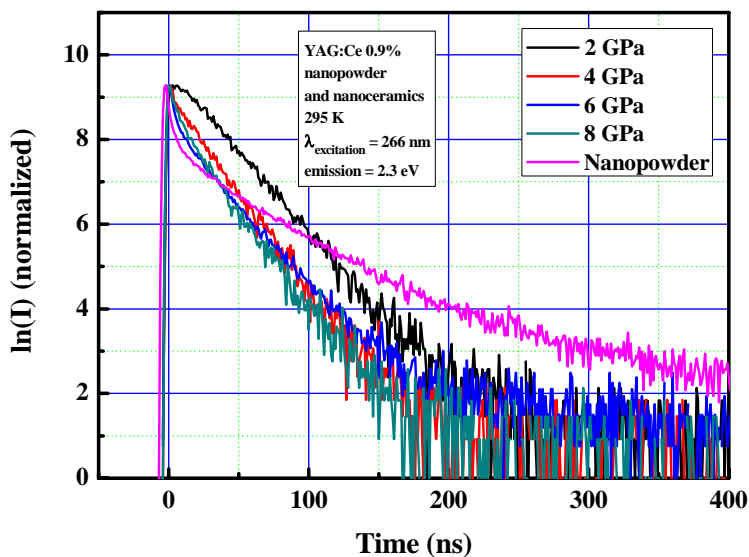
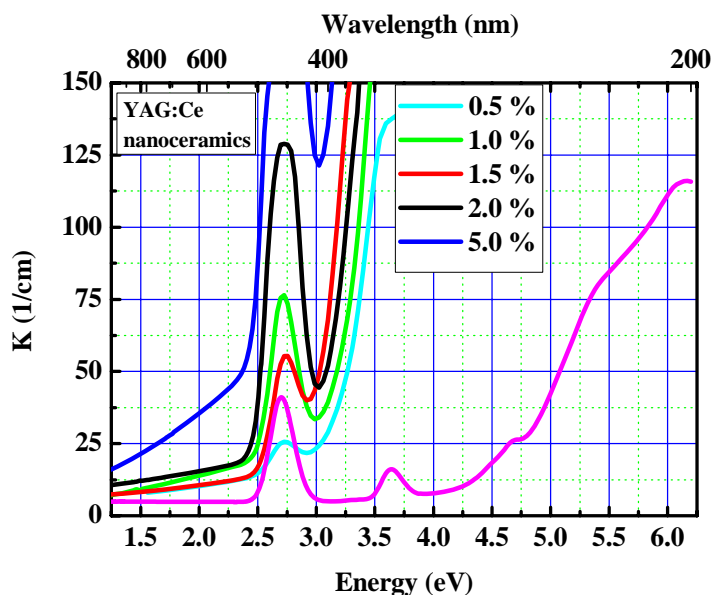


Rezultāts: Tās pašas luminiscence joslas ar sīkstruktūru parādās gan nanomateriāla gan makromateriāla gadījumā zilā un redzamā spektra daļā.

Iespējamais pielietojums: Materiāls zilās un baltās gaismas avotiem.

Nanostrukturētie scintilatoru materiāli : Itrijs-Alumīnijs granāti (YAG), ZnO, ZnWO₄ (L.Grigorjevas darba grupa)

YAG:Ce nanostrukturētās keramikas



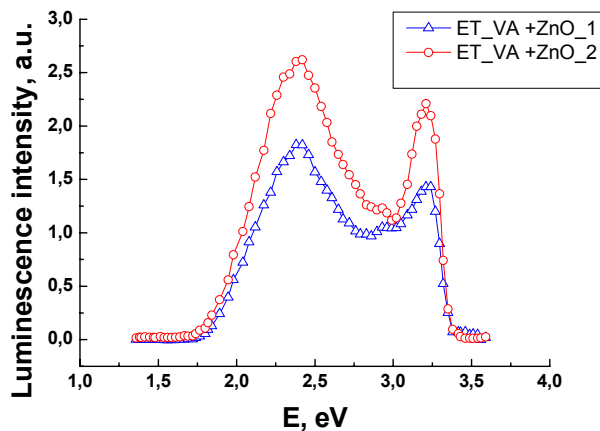
Nanostrukturētās YAG:Ce keramikās detektēta ievērojama absorbcija pie $\lambda < 400$ nm, kura ir atkarīga no spiediena pie kura keramikas tika sintezētas. Absorbpcija ir saistīta ar defektiem, pārsvarā uz grauda virsmām un šie defekti ievērojami ietekmē keramikas scintillācijas parametrus. Noteikti optimālie spiedieni un Ce koncentrācija pie kuriem pētāmās keramikas dod labākos scintillācijas parametrus.

ZnO nanodaļiņas polimēru matricās

(L.Grigorjevas darba grupa, sadarbībā ar RTU, Prof. M.Knite)

ZnO nanodaļiņas tika ievadītas dažādās polimēru matricās:

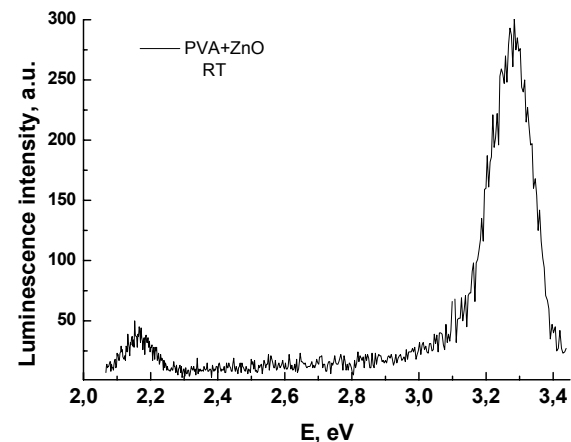
PVA	polivinilspirts (<i>polyvinyl alcohol</i>)
PLLA	poliaktīds (<i>polylactic acid</i>)
PMMA	polimetilmetakrilāts (<i>poly(methyl methacrylate)</i>)
PP	polipropilēns (<i>polypropylene</i>)
PS	polistirols (<i>polystyrol</i>)
ET-VA	etilēna un vinilacetāta kopolimērs



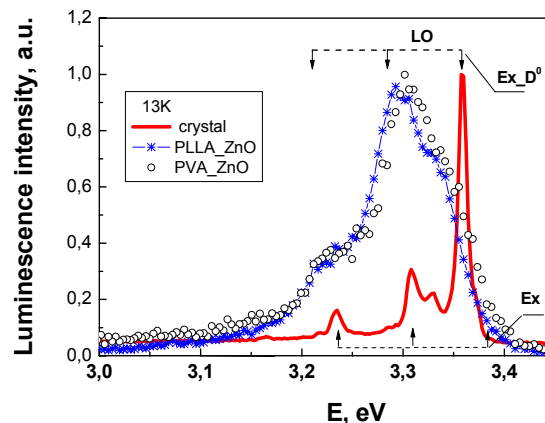
Tīra ET_VA kopolimēra luminiscences spektrs atņemts no ZnO/ET_VA kompozītu luminiscences spektriem

•Kompozītos tika novērota gan ZnO defektu, gan eksitonu luminiscence, kā arī polimēru matricas luminiscence.

•ZnO nanokristālu defektu luminiscence kompozītos ir atkarīga no matricas polimēra veida, kurā nanokristāli ir iebūvēti. Mainās gan luminiscences spektrālais sastāvs, gan joslu intensitāte.



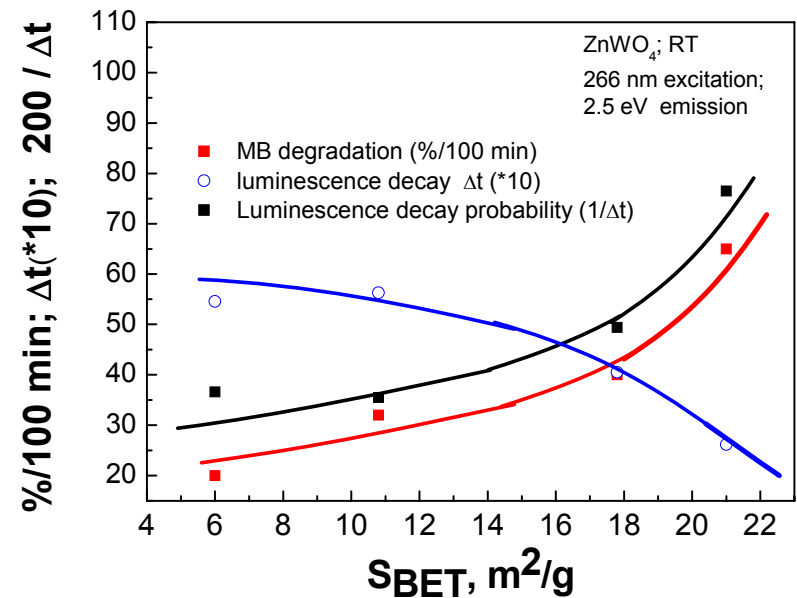
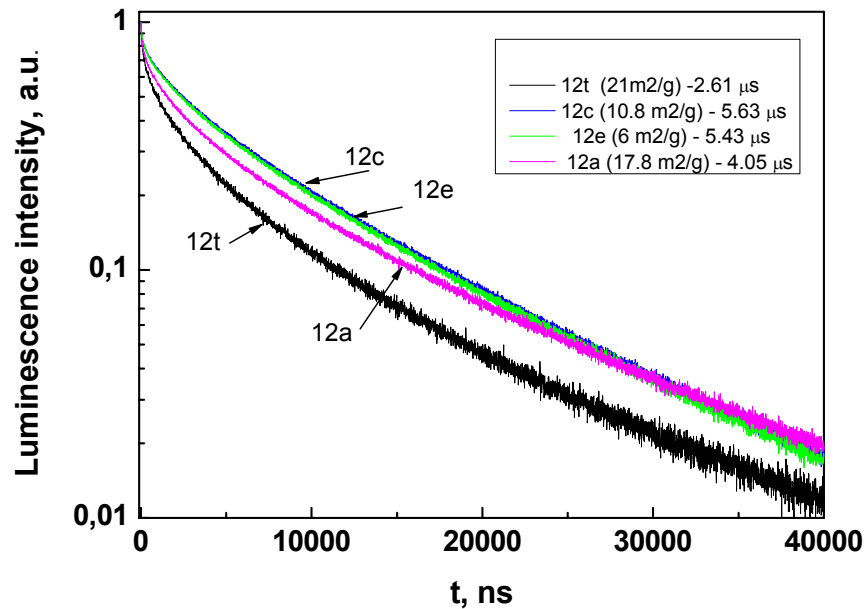
Luminiscences spektrs, 266 nm ierosme, 13K (labi izteikta ZnO eksitonu (ILO_Ex) luminiscence pie 3.3 eV)



Luminiscences spektrs 266 nm ierosme, 13K (labi izteikta ZnO eksitonu (ILO_Ex) luminiscence pie 3.3 eV)

Metilēnzilā (MB) sadalīšanas un luminiscences dzišanas kinētikas atkarībā no ZnWO_4 grauda izmēra (vai virsmas īpatnējā laukuma (S_{BET})).

(L.Grigorjevas darba grupa, sadarbībā ar RTU NĶI, prof. J.Grabis)



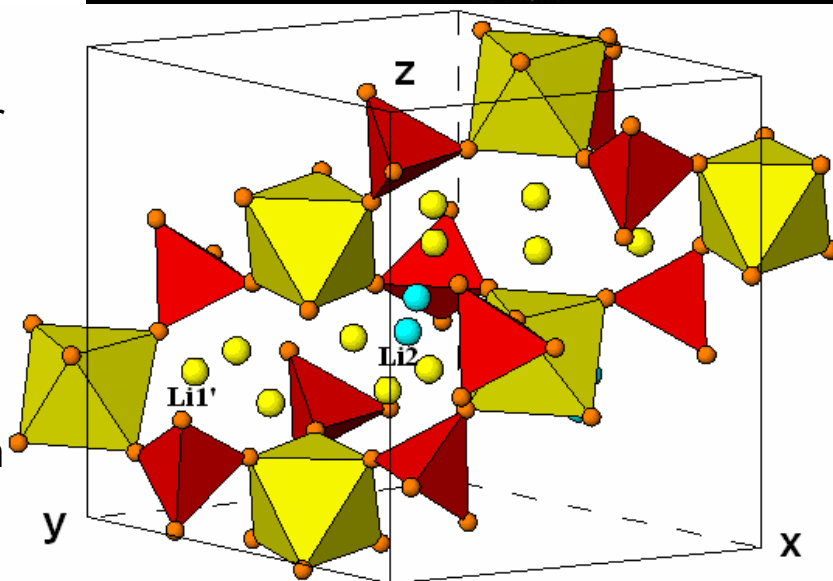
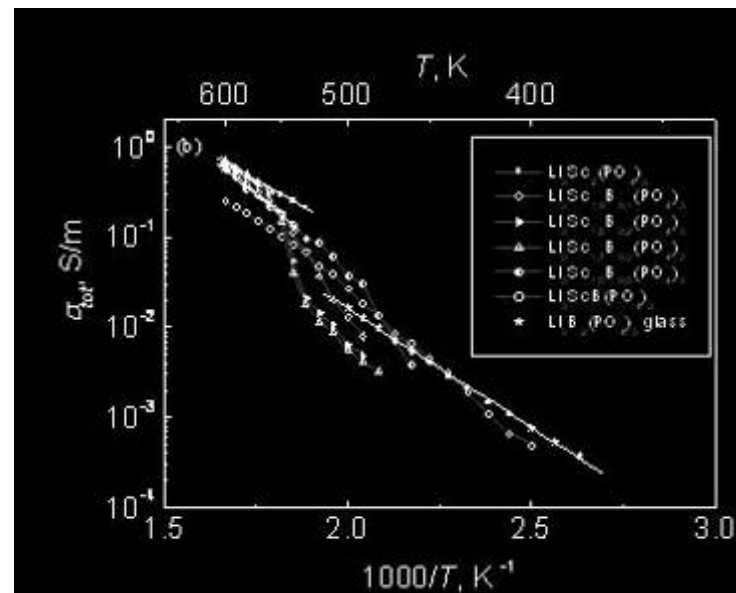
Parādīts, ka metilēnzilā degradācijas ātrumu un luminiscences dzišanas kinētiku nosaka viens process (elektronu-caurumu saistīto stāvokļu dzīves laiks uz nanokristāla virsmas)

“Nanomateriālu, kompozītu un keramikas izstrāde elektrodu, cieto elektrolītu materiāliem, ūdeņraža enerģētikai un gāzu sensoriem (J. Klepera darba grupa, sadarbībā ar RTU NĶI)”

Atbilstoši plānotajiem uzdevumiem, cietfāžu reakcijā iegūts savienojums $\text{Li}_{1,4}\text{Ti}_{1,9}\text{Nb}_{0,1}\text{P}_{2,8}\text{O}_{12}$, ar tipisku NASICON-a struktūru - romboedriskā simetrija, telpiskā grupa R_c. Iegūtā keramiskā parauga vadītspējas mērījumi parāda, ka Li jonu vadāmība šim paraugam ir vairākas reizes lielāka nekā pamatsavienojumam $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Pie 500K litija-titāna-niobija fosfātam elektrovadītspēja ir $\sigma_{gb}=0,11 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

Noskaidrota individuālo savienojumu veidošanās iespēja cietfāžu sintēzes gaitā un temperatūru intervālā 1200–1300 °C un iegūti savienojumi ar vispārējo formulu $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$, kur $x = 0,1; 0,2; 1,0; y = 0,1; 0$.

Ar rentgendifraktometrijas metodi noteikta sintezēto savienojumu struktūra - monoklīna simetrija, telpiskā grupa P21/n, Z =4, līdzīgi kā $\text{Li}_{3-x}\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Savienojumiem ar lielāku cirkonija daudzumu raksturīga ortorombiska simetrija, telpiskā grupa Pbcn (D2h14); Z =4.



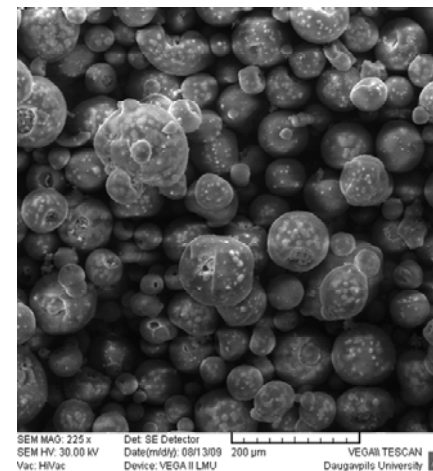
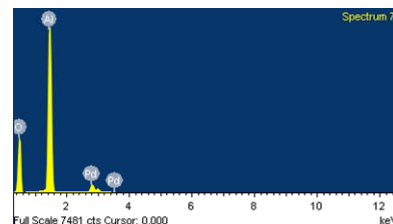
“Nanomateriālu, kompozītu un keramikas izstrāde elektrodu, cieto elektrolītu materiāliem, ūdeņraža enerģētikai un gāzu sensoriem (II) (J. Klepera darba grupa)

Atbilstoši plānotajiem uzdevumiem, meklēti efektīvi materiāli ar porainu virsmu kompozītu veidošanai ūdeņraža absorbcijai. Sadarbībā ar RTU Neorganiskās Ķīmijas institūtu (E.Palčevskis, L.Kuļikova, V.Serga) sintezētas Al_2O_3 un Y_2O_3 nanodaļiņas, kuras nanopulveru (daļiņu izmēri 20-80 nm) un no tiem veidotu porainu granulu (izmēri 100-300 nm) veidā pārklātas ar pallādiju (līdz 5% un 10% no svara).

Labākie iegūti pirmie paraugi ar pallādiju uz stikla pulvera (daļiņu izmēri 0,1-10 nm), kuriem adsorbētā ūdeņraža daudzums sasniedza pat 8% svara.

Elementu analīze $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Pd}$ (5%) pa visu laukumu

Element	Weight%	Atomic%
C K	15.55	24.19
O K	43.09	50.33
Al K	35.24	24.41
Pd L	6.12	1.07
Totals	100.00	



Nemta dalība divās konferencēs:

“Properties of ferroelectric and superionic systems.” Užgoroda, 2009, 19-20.oktobris (1 referents)

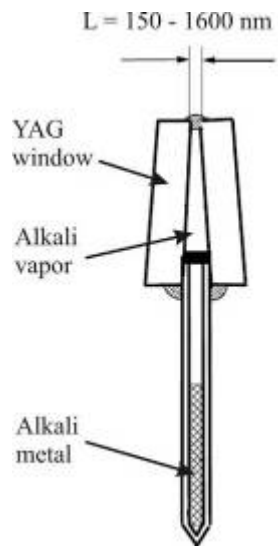
“Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials” XI International Conference ICHMS’09, Jalta, Ukraina, 25. - 31. augusts, 2009 (2 referenti)

Publikācijas:

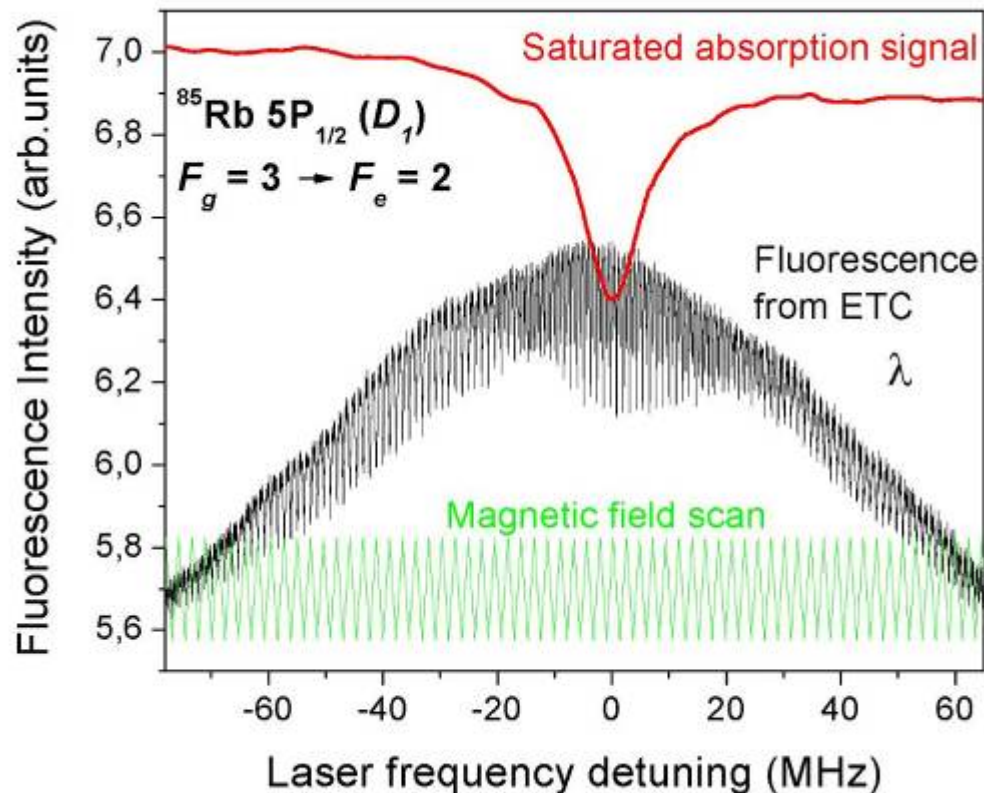
T.Šalkus, E.Kazakevičius, A.Kežionis, A.Dindune, Z.Kanepe, J.Ronis, J.Emery, A.Boulant, O.Bohne, A.F.Orliukas. Peculiarities of ionic transport in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ceramics. *J.Phys. Condens. Matter*, v.21, 185502, pp.1-7, 2009.

L.Grinberga, J.Kleperis. Hydrogen sorption properties of metal hydride and glass phase. **Book:** NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, Carbon nanomaterials in clean energy hydrogen systems, SPRINGER, 2009, p. 279-286.

Magnetooptisko šūnu izmantošana elektromagnētisko lauku mērišanai nanoizmēra apgabalos (R. Ferbera darba grupa)



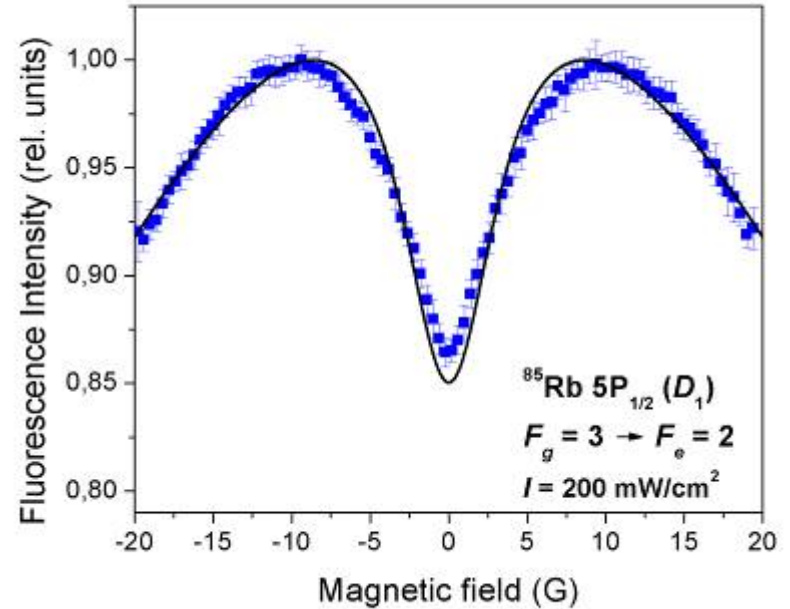
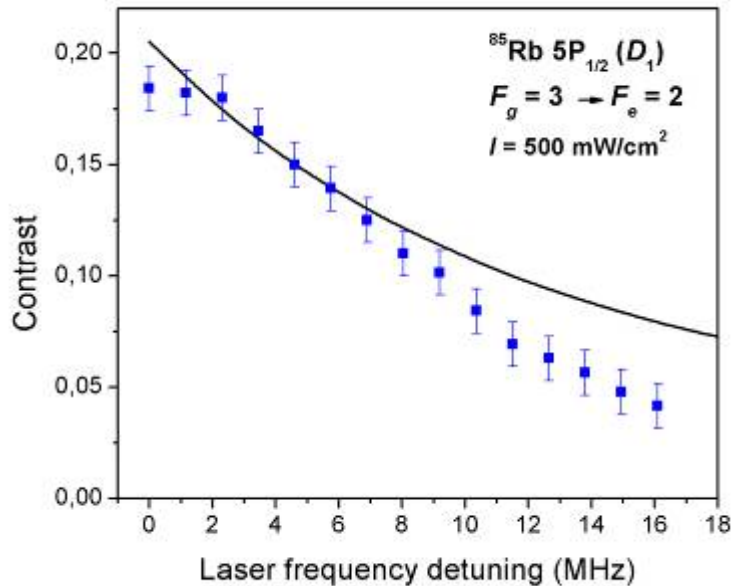
Nanošūna ar Rb tvaikiem
(ETC= "extermely thin cell")



legūtais dubultās skenēšanas signāls (piemērs).

Tika lēni skenēta lāzera frekvence (no -60 līdz + 60 MHz), pie katras frekvences ātri mainot magnētisko lauku (zaļš zāģveida signāls) un mērot magnētiskā lauka rezonanses signālus atkarībā no lāzera starojuma frekvences. Tas ļauj optimizēt magnētiskā lauka mērišanu nano-apgabalos, precīzi piemeklējot lāzera frekvenci katram lauka vērtību rajonam.

Magnetooptisko šūnu izmantošana elektromagnētisko lauku mērīšanai nanoizmēra apgabalos (R.Ferbera darba grupa)

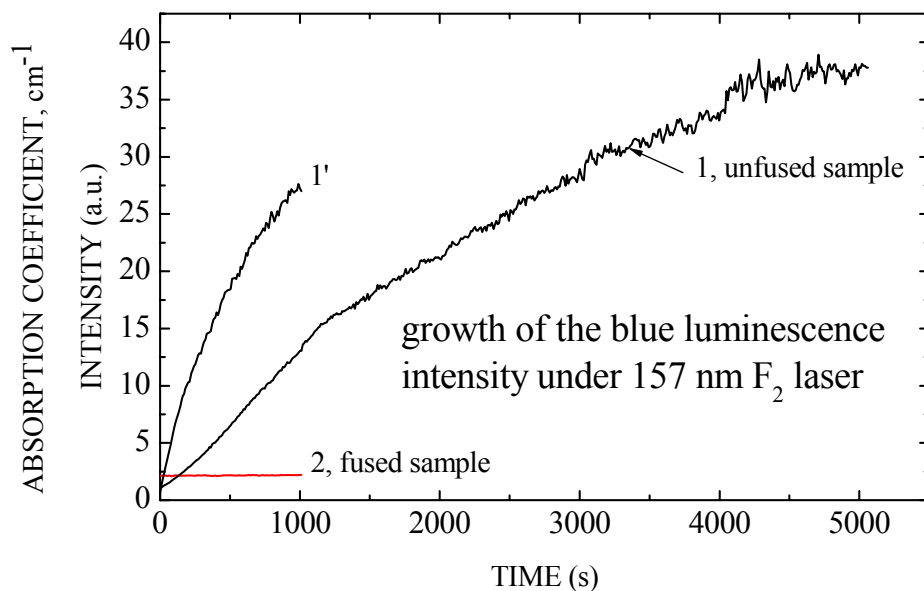
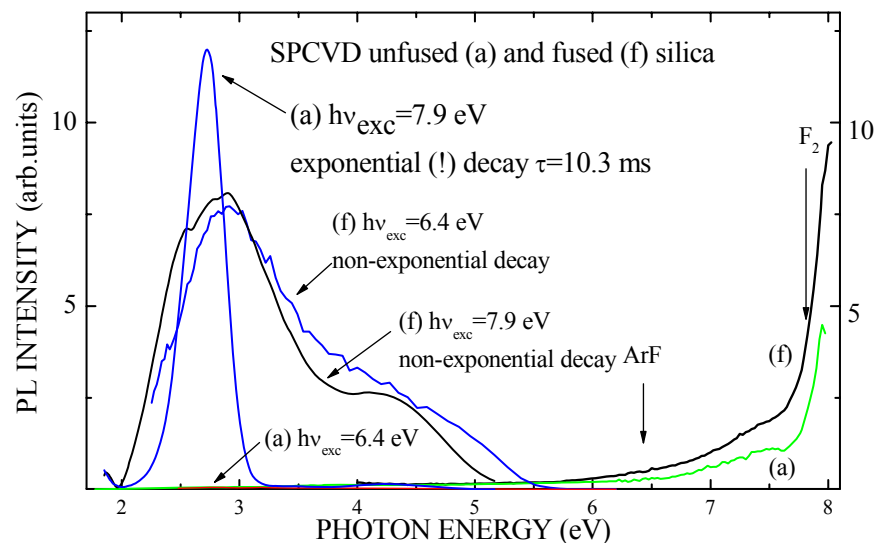


Signāla kontrasts (punkti - eksperiments, līkne - teorija) atkarībā no lāzera frekvences izskenēšanas. Var redzēt, ka (a) ir nepieciešams ļoti precīzs lāzera frekvences iestādījums (izskenēšana pa 10 MHz samazina signālu 4 reizes!) (b) ka teorētiskais modelis pietiekami detalizēti un precīzi apraksta šo sakarību.

Augstas jūtības magnētiska lauka rezonances signāla piemērs 3 – 2 pārejai (pie fiksētās lāzera frekvences) nanoizmēra šūnā ar rubīdija tvaikiem (punkti) un tā teorētiskais apraksts (līkne).

Lokalizēto stāvokļu izpēte stiklveida SiO₂ (A. Truhina darba grupa)

SPCVD nekausēts (< T_g) un kausēts (> T_g) silīcija dioksīds ierosināti ar eksimera lāzeriem



Absorbcijas un fotoluminiscences spektri tīros SPCVD kvarca stiklos, ierosinātos ar ArF un F₂ lāzeriem: (a) – nekausēts (T<T_g); (f) –kausēts (T>T_g). Absorbcijas spektri mērīti pie 290 K; fotoluminiscences spektri – pie 80 K. ArF lāzers (193 nm) praktiski neierosina luminiscenci nekausētā paraugā.

Fotoluminiscences intensitātes augšanas kinētika (290 K) SPCVD tīrajam kvarca stiklam pie apstarošanas ar F₂ lāzera impulsiem. (1) – nekausēts “svaigs” (T<T_g); (1') – nekausēts apstarots un izturēts tumsā 30 min. (2) –kausēts (T>T_g).

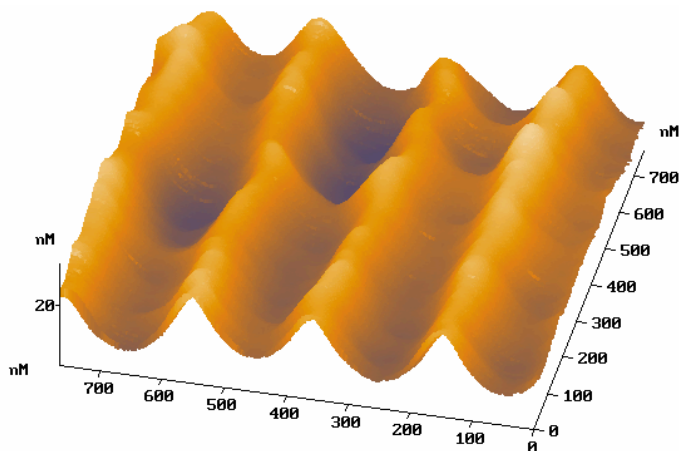
Noskaidrots, ka stiklveida SiO₂, izveidotam ar SPCVD metodi pie temperatūrām zemākām un augstākām par stiklošanas temperatūru T_g lokalizēto stāvokļu spektrālais sadalījums, struktūra un elektroniskās īpašības atšķiras. Kausētam kvarca stiklam raksturīgi pret radiāciju stabilāki lokalizētie stāvokļi, nekā no nano daļiņām veidotajam (T<T_g) kvarca stiklam. Lokalizētie stāvokļi kausētajam stiklam ir spektrāli izstiepti uz zemo enerģiju pusi, bet nekausētam stiklam tie koncentrējas pie fundamentālās absorbcijas malas, kuras abu tipu stikliem ir līdzīgas. Līdzīgi ir arī Ramana spektri, ko nosaka līdzīgas stiklu pamatstruktūras.

Rezultāti risina problēmu par kvarca stikla lokalizēto stāvokļu dabu un to foto transformāciju, kas var ietekmēt dažādu optoelektronisko ierīču funkcionēšanu.

A.N. Trukhin, K.M. Golant, *Peculiarities of photoluminescence excited by 157 nm wavelength F₂ excimer laser in fused and unfused silicon dioxide*, Journal of Non-Crystalline Solids 355 (2009), pp. 1719-1725

*) SPCVD= Surface Plasma Chemical Vapor Deposition

Tiešais hologrāfiskais ieraksts amorfos halkogenīdu pusvadītājos. (J. Tetera darba grupa)



Hologrāfiskais ieraksts As_2S_3 ar 248 nm KrF eksimēru lāzeru. ($\tau=5$ nsec; impulsa enerģija ~ 4 mJ; $S=0.25$ cm²). Ieraksta enerģija 16 mJ/cm².

Tika izpētīti virsmas reljefa veidošanās procesi amorfās As-S-Se un As-S plānās kārtiņās hologrāfiskā ieraksta laikā, izmantojot impulsa lāzera starojumu. Tika izdarīti virsmas reljefa hologrāfisko režģu ieraksti ar ultravioleto eksimeru lāzeru starojumu (ArF: 193 nm, KrF: 248 nm) un Nd-YAG lāzera 4. harmoniku (266nm).

Impulsa ieraksta gadījumā halkogenīdu fotorezistu *gaismas jūtība būtiski pieaug*, kas paver iespēju šāda veida vienas pakāpes fotorezistus izmantot praksē. Parādīts, ka virsmas reljefa ieraksts izskaidrojams ar masas pārnesi gaismas intensitātes gradienta dēļ, ko pierāda sastāva atšķirības hologrāfiskā režģa maksimos un minimos.

1. J.Teteris, Journ. of Material Science: Materials in Electronics, 20 (2009) 149-152.
2. Vj.Gerbreders, E.Sledevskis, V.Kolbjonoks, J.Teteris, A.Gulbis, Journ.Non-Cryst.Sol., 355 (2009) 1959-1961.

Eksperimentālās/tehnoloģiskās bāzes attīstība (L.Grigorjevas darba grupa)

Uzstādīta augsttemperatūru indukcijas krāsns paraugu atdedzināšanai, sintēzei un keramiku sacepināšanai



Krāsns MKH-4.8

Parametri:

Temperatūru diapazons
350 – 1750 °C

Temperatūras mērīšanai
pirometrs 300 – 2000 °C

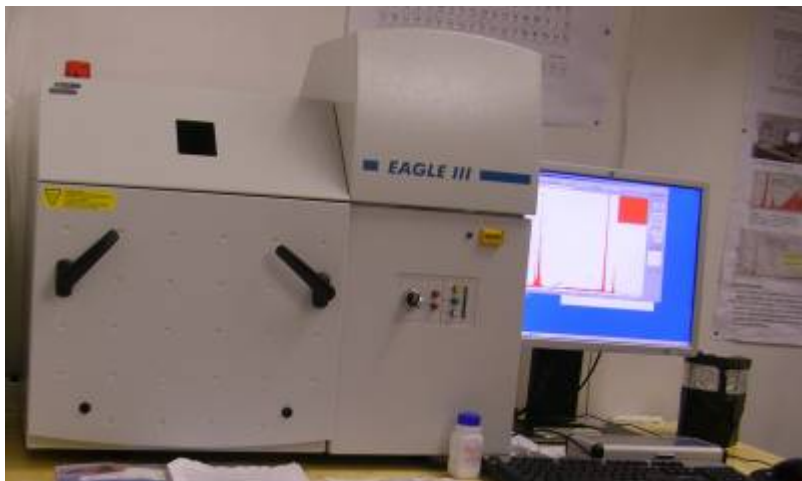
Pievadāmā mikroviļņu
jauda līdz 4,8 kW,
regulējama no ~15% līdz
100%

Sildīšanas kamera
vakuumējama un pildāma
ar gāzi (regulējama gāzes
caurplūde)

Sildīšanas kameras tilpums
2 l

Iestādāmi dažādi režīmi

Eksperimentālās/tehnoloģiskās bāzes attīstība (L.Skujas darba grupa)



- Modificēta vakuumsistēma (regulējams spiediena izmaiņas ātrums) pulverveida paraugu XRF spektru mērīšanai
- Modificēta elektriskā shēma rentgenstaru avota darba resursa pagarināšanai
- Veikti sagatavošanās darbi pulverveida paraugu mīksto rentgenfluorescences spektru mērīšanai mērīšanai vakuumā izmantojot ultraplānas (Mylar) un mikroporainas membrānas.
- Uzrakstīti papildus programmoduļi ķīmisko elementu lineāro sadalījumu bināro datu failu analīzei uz datoriem, kuri nav saistīti ar spektrometru

Rentgenfluorescences
mikroanalizātors EDAX
Eagle III

Parametri:

Telpiskā izšķiršana 50 μm

Analizējamo elementu
diapazons: Na..U

Si enerģiju dispersīvs
detektors (fwhm 150 eV)

Minimālā koncentrācija -
ca. 10..100 ppm

Kopsavilkums 1. projekta zinātniskajiem rezultātiem 2009.g. 11 mēnešos:

- 12 raksti zinātniskos žurnālos, tai skaitā:
 - 11 raksti starptautiski citējamos zinātniskos žurnālos
 - 1 raksts Latv. Journ. Phys. Techn. Sciences
- 25 uzstāšanās konferencēs (22 starptautiskās, 3 – CFI konferencē)
- 4 bakalaura, 6 maģistra darbi studentiem
- 5 doktorantu darbi