



UNIVERSITATEA DE STAT „ALECU RUSSO” DIN BĂLȚI

ISSN 1857-0437

FIZICĂ ȘI TEHNICĂ: **procese, modele, experimente**

**Revistă științifică a profilului de cercetare
„Fizica și tehnologia mediilor materiale”**

2
2012

Bălți

Fondatorul: Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Anul fondării: 2006

Colegiul de redacție:

Pavel Topală, dr. hab., prof., redactor-șef, Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

Valeriu Canțer, academician, Academia de Științe a Moldovei

Leonid Culiuc, academician, Academia de Științe a Moldovei

Alexandr Dikusar, membru corespondent, Academia de Științe a Moldovei

Petru Stoicev, dr. hab., prof., Universitatea Tehnică a Moldovei

Alexandr Mihailov, dr. hab., prof., Universitatea Tehnică din Donețk, Ucraina

Nicolai Zaicenco, dr. hab., prof., Academia Națională de construcție și arhitectură din Donbas, Ucraina

Valeriu Ureadov, dr. hab., Institutul de Radiofizică, Nijnii Novgorod, Rusia

Laurențiu Slătineanu, dr. ing., prof., Universitatea „Gheorghe Asachi”, Iași, România

Gheorghe Popa, dr., prof., Universitatea „Alexandru Ioan Cuza”, Iași, România

Vasile Șaragov, dr. hab., conf., Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

Valeriu Dulgheru, dr. hab., prof., Universitatea Tehnică a Moldovei

Alexandru Balanici, dr., conf., Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

Valeriu Guțan, dr., conf., Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

Eugeniu Plohotniuc, dr., conf., secr. științific, Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

Tehnoredactare:

Alexandr Ojegov, doctorand, Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Design și aspectul paginii de titlu:

Mihail Eșanu, Vladimir Gorbatii, studenți, Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Redactori:

Ala Sainenco, dr., conf., Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Elena Sirota, dr., conf., Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Iulia Ignatiuc, dr., conf., Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Adresa redacției: Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți,

str. Pușkin 38, 3100, Bălți, Republica Moldova

Tel.: (231)52368, fax: (231)52439

E-mail: fizica.inginerie@usb.md

libruniv.usarb.md/publicatie/fizteh.htm

Tiparul:

Tipografia Universității de Stat „Alec Russo” din Bălți

© Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Presa universitară bălțeană, 2012

ISSN 1857-0437

CUPRINS

Botez I., Colin T., Stoicev P., Botez A., Trifan N. Perspective ale procesului de sudare prin frecare cu element activ rotitor	5
Sirghi L. Forța capilară la contacte nanoscopice	11
Dmitroglu L., Evtodiev I., Caraman Iu., Nedeff V., Dafinei A. Fotoluminescența straturilor nanolamelare de GaSe obținute prin intercalarea cu Cd	16
Gheorghită E., Mihălache A., Evtodiev.I. Solubilitatea metalelor de Fe în cristalele GaSb	21
Topala P., Beșliu V., Surugiu R., Luca D., Mazuru S. Aplicarea peliculelor de grafit formate cu descărcările electrice în impuls la îmbunătățirea performanțelor de exploatare suprafețelor metalice	24
Racoveț O., Evtodiev I., Caraman Iu., Rotaru I., Lazăr G. Proprietățile optice ale compușilor cu puncte submicronice obținute în Ga ₂ S ₃ dopat cu Cd	32
Toca A., Stingaci I., Stroncea A. Esența și efectele compensării erorilor la prelucrarea mecanică	37
Caraman Iu., Stamate M., Evtodiev S., Untila D., Luchian E. Fotoluminescența structurilor nanolamelare cu puncte metalice obținute prin intercalarea monocristalului de GaS	44
Plohotniuc E., Borisova I. Dinamica neomogenităților ionosferice inițiate de procese seismice	48
Exigențe privind prezentarea lucrărilor științifice pentru revista „Fizică și tehnică: procese, modele, experimente”	53
Requirements for presenting scientific papers for the journal „Physics and engineering: processes, models, experiments”	55

CONTENTS

Botez I., Colin T., Stoicev P., Botez A., Trifan N. The perspective of the friction stir welding process	5
Sirghi L. Capillary force at single-asperity nanoscopic contacts	11
Dmitroglu L., Evtodiev I., Caraman Iu., Nedeff V., Dafinei A. The photoluminescence emission spectra of GaSe single crystal lamella intercalated with Cd	16
Gheorghită E., Mihălache A., Evtodiev.I. Solubility of Fe metals in GaSb crystals	21
Topala P., Besliu V., Surugiu R., Luca D., Mazuru S. Applying graphite pellicles formed by electrical discharges in impulse to improve the exploitation performances of metal surfaces	24
Racoveț O., Evtodiev I., Caraman Iu., Rotaru I., Lazăr G. Optical properties of compounds with submicron points obtained through Ga ₂ S ₃ intercalation with Cd	32
Toca A., Stingaci I., Stroncea A. Essences and effects of compensation machining errors	37
Caraman Iu., Stamate M., Evtodiev S., Untila D., Luchian E. Photoluminescence of nanolamellar structures with metal dots obtained by GaS monocrystal intercalation	44
Plohotniuc E., Borisova I. The dynamics of ionosphere inhomogeneities initiated by seismic processes	48
Exigențe privind prezentarea lucrărilor științifice pentru revista „Fizică și tehnică: procese, modele, experimente”	53
Requirements for presenting scientific papers for the journal „Physics and engineering: processes, models, experiments”	55

PERSPECTIVE ALE PROCESULUI DE SUDARE PRIN FRECARĂ CU ELEMENT ACTIV ROTITOR

Botez I., Colin T., Stoicev P.*, Botez A., Trifan N.

Universitatea Tehnică a Moldovei, bd. Ștefan cel Mare, 168, MD-2004, Chișinău, Republica
Moldova

*e-mail: petru_n@mail.utm.md

Procedeul de sudare prin frecare cu element activ rotitor, a devenit o metodă răspândită de îmbinare a materialelor, în special a metalelor neferoase ca aluminiul, cuprul, magneziu și aliajele acestora. Acest proces de sudare este un proces fiabil, pur mecanic, caracterizat printr-un număr redus de parametri, simplu de verificat și de reprodus. Procedeul prezentat este ecologic, se caracterizează printr-un consum energetic redus, fără degajare de noxe, stropi de metal și radiații.

Cuvinte-cheie: sudare, frecare, rotitor, parametrii, autoreglare.

The welding friction stir has become a widespread method of combining materials, especially metals like aluminum, copper, magnesium and their alloys. This welding process is reliable, purely mechanical, characterized by a small number of parameters, simple to check and replicate. The presented method is organic, characterized by a low energy, without release of pollutants, metal splashes and radiation.

Keywords: welding, friction, stir, parameters, self.

INTRODUCERE

Procedeul de sudare prin frecare, se realizează datorită încălzirii pieselor rezultat al eliminării căldurii în urma frecării reciproce a suprafețelor pieselor de îmbinat și se caracterizează în principiu prin numărul redus al parametrilor tehnologici, calitatea corespunzătoare a îmbinării obținute și reproductibilitatea relativ ușoară a produsului [1].

Această metodă de sudare nu necesită materiale de aport și consumabile (electrozi, fluxuri, gaze protectoare, etc.). Randamentul energetic al procesului de sudare prin frecare cu element activ rotitor este superior proceselor de sudare prin încălzire cu arc electric sau prin inducție. Procesul se caracterizează prin simplitatea constructivă a mașinilor de sudat, durata redusă de sudare și posibilitatea automatizării acestui proces. Această metodă de sudare permite realizarea îmbinărilor eterogene între materiale de diferite structuri compoziționale și cu diferite temperaturi de topire (MP – materiale elaborate prin metalurgia pulberilor).

De exemplu, prin frecare se pot suda materialele: aluminiu și aliajele sale cu: wolfram, cupru MP, wolfram MP, titan și aliajele sale, oțel turnat, fier, oțel MP, oțel pentru automate, oțel aliat (austenitic), oțel

aliat (feritic), oțel slab aliat, oțel nealiat, magneziu și aliajele sale, cupru și aliajele sale, fonta cenușie, aluminiu și aliajele sale, aluminiu MP.

Fonta cenușie se sudează cu: fier, oțel MP, oțel pentru automate, oțel aliat austenitic, oțel aliat feritic, oțel slab aliat, oțel nealiat, fontă cenușie.

Procedeul de sudare prin frecare este aplicabil, ca regulă, la îmbinarea materialelor fuzibile. Procesul are loc la temperaturi mai inferioare temperaturii de topire a materialelor, deaceia îmbinarea are loc la temperaturi mai joase decât temperaturile atinse la sudarea printopire sau prin rezistență electrică. Tensiunile remanente și deformațiile sunt mult mai joase. Modificarea compoziției chimice și diluția sunt minime, iar zona influențată termic are suprafață minimă. Sudarea prin frecare se realizează de obicei fără pregătire prealabilă a componentelor de sudat, fără utilizarea materialelor de adaos, cu deformații minime.

În prezent sunt cunoscute mai mult de 20 de procedee și variante tehnologice de sudare prin frecare, care cuprind o gamă variată de aplicații în sudare, brazare, încărcare, formare, procesare, tăiere etc.

Dintre aceste procedee moderne, sudarea cu element activ rotitor a cunoscut o dezvoltare rapidă și o utilizare industrială

vertiginoasă. Aplicată cu preponderență profilelor extrudate din aliaje de aluminiu, sudurile prin acest procedeu exclude în mare parte dificultățile tehnice existente la aplicarea sudării cu arc electric.

SUDAREA PRIN FRECARÉ CU ELEMENT ACTIV ROTITOR

Sudarea cu element activ rotitor derivă din procedeul de sudare prin frecare și constă în penetrarea unei scule rotitoare în rostul de sudat. Căldura degajată datorită frecării dintre elementul activ și materialul pieselor de sudat, generează o zonă concentrică de material plastifiat. Prin deplasarea sculei în lungul rostului, materialul plastifiat este omogenizat și transferat permanent din fața acesteia spre zona de degajare, unde se răcește și realizează o legătură, între reperele de sudat în fază solidă (Fig. 1).

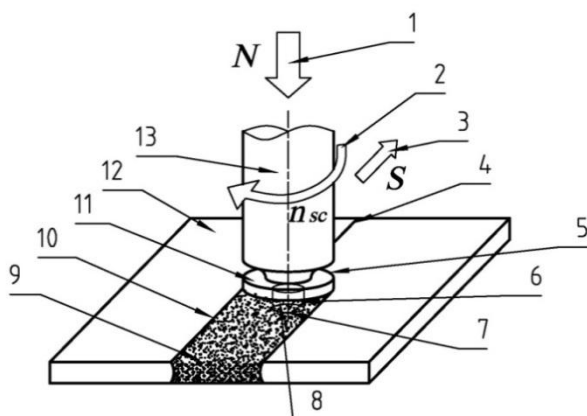


Fig. 1. Schema de principiu a procesului de sudare cu element activ rotitor: 1- forța de apăsare asupra elementului activ rotitor; 2- sensul de rotire al elementului activ rotitor; 3- direcția mișcării de avans a elementului activ rotitor; 4- linia de contact a tablelor; 5- partea de atac a sculei; 6- degetul elementului activ rotitor; 7- latura de limitare a sudurii; 8- partea de ieșire a sculei; 9- cusătura sudată, 10- latura de avans a sudurii; 11- umărul elementului activ rotitor; 12- ansamblul îmbinat (din două table); 13- element activ rotitor.

Sudarea prin frecare cu element activ rotitor este o metodă de îmbinare a semifabricatelor metalice, în stare solidă. Elementul activ rotitor constă dintr-un deget profilat, prevăzut cu un umăr,

ale căror suprafețe vin în contact cu materialul pieselor de sudat. În mișcarea lor aceste suprafețe generează căldură prin frecare și deformare plastică adevărată a materialului

pieselor, formînd un nucleu conic, concentric de material plastifiat al ambelor piese îmbinate [3].

Elementul activ, antrenat în mișcarea de avans la sudare, dizlocă materialul astfel plastifiat dinspre partea de atac spre zona posterioară a acesteia, aplicînd totodată prin umărul acesteia o forță de forjare, pentru trasarea materialului la nivelul suprafețelor superioare ale pieselor îmbinate, finisînd și consolidînd cusătura. Volumul conic de material plastifiat se deplasează simultan cu scula și se solidifică treptat, avînd ca plan vertical de simetrie, planul care trece prin suprafețele de contact reciproc al ambelor table care se îmbină [1].

Calitatea și microstructura îmbinărilor sudate prin frecare cu element activ rotitor, sunt determinate, ca regulă, de următorii factori:

- forma și dimensiunile elementului activ rotitor;
- viteza de rotație a sculei;
- viteza de avans la sudare;
- forța de apăsare frontală;
- natura și caracteristicile materialelor, semifabricatelor sudate.

Procesul de sudare prin frecare cu element activ rotitor se caracterizează prin regimurile de prelucrare mecanică: turația sculei- n , viteza de avans- s , forțele de sudare- f .

Procesul de sudare decurge după ciclul de sudare, prezentat pe Fig. 2:

1. așezarea semifabricatelor de sudat în dispozitivul de fixare instalat pe masa mașinii-unelte și strîngerea lor în așa fel, ca linia rostului dintre piese să fie aliniată în direcția avansului;

2. poziționarea sculei (elementului activ rotitor) ca axa de rotire a ei să se intersecteze cu linia rostului dintre semifabricate;

3. apropierea elementului activ rotitor, aflat în mișcare de rotație, de suprafețele superioare ale tablelor și pătrunderea acesteia în material, pînă cînd umărul acesteia va atinge suprafețele superioare ale tablelor;

4. antrenarea elementului activ rotitor (sau a semifabricatelor de sudat) după formarea coloanei plastice de material în mișcare de avans;

5. acoperirea prin avans constant a lungimii tablelor îmbinate;

6. retragerea elementului activ rotitor în poziția inițială și eliberarea ansamblului sudat din zona de lucru. Coloana plastică de material se deplasează împreună cu elementul activ rotitor, materialul fiind antrenat prin laminare și amestecare dinspre partea de atac a sculei în spatele acesteia, unde după răcire formează îmbinarea sudată (cordonul sudat) în fază solidă.

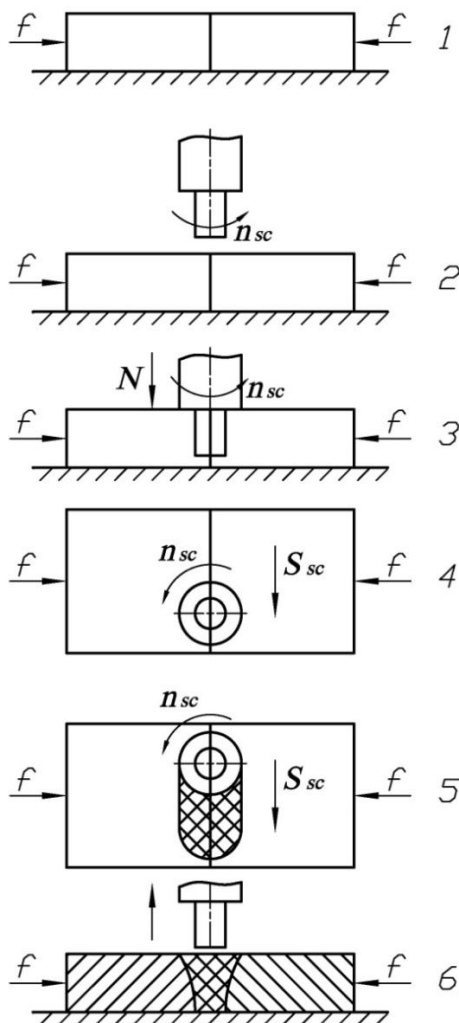


Fig. 2. Schema și secvențele procesului de sudare cu element activ rotitor.

PARAMETRII PROCESULUI DE SUDARE

Procedul de sudare prin frecare cu element activ rotitor se caracterizează printr-un număr redus de parametri. Dintre aceștia, cele care asigură generarea căldurii și formarea îmbinării sunt parametrii principali:

- forma constructivă și geometria elementului activ rotitor;
- viteza de rotație a sculei;
- viteza de avans la sudare;
- materialele semifabricatelor de sudat.

Căldura răspîndită în semifabricate este generată mecanic, datorită interacțiunii plastice a elementului activ cu materialele semifabricatelor de sudat. Datorită emanării de căldură, materialul se plastificază și sub acțiunea sculei, aflată în mișcare de rotație și de avans în lungul rostului, este antrenat din fața sculei în spatele acesteia. Materialul depus este apoi forjat și tasat de către umărul sculei.

Reacțiunea materialului de sudat asupra sculei se manifestă printr-o forță de rezistență, ale cărei componente sunt prezentate pe Fig. 3:

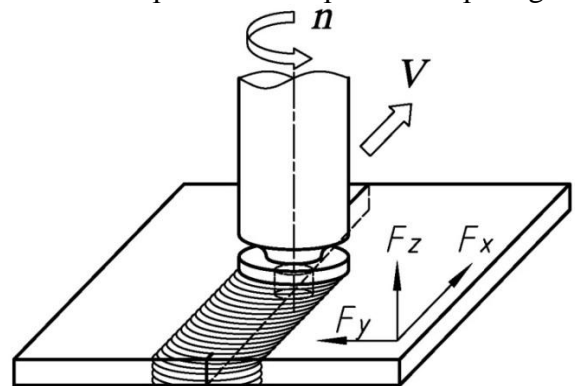


Fig. 3. Componentele forței de sudare:

- forța de avans- F_x , componenta după direcția de avans la sudare;
- forța laterală- F_y , componenta principală pe fețele pieselor de sudat;
- forța verticală (axială)- F_z , care acționează de-a lungul axei de rotație a sculei.

Forțele menționate pot fi considerate ca parametri derivați ai procesului de sudare și sunt utilizați pentru caracterizarea condițiilor de lucru pentru sculă și utilajul de sudat.

Parametrii secundari ai procesului de sudare determină condițiile suplimentare care influențează formarea îmbinării sudate: poziționarea elementului activ față de linia îmbinării; lungimea degetului sculei comparativ cu grosimea semifabricatelor; parametrii de precizie geometrică și de rigiditate a utilajului; condițiile de răcire ale pieselor și sculei; aportul suplimentar de căldură etc.

În urma sudării, materialul semifabricatelor (tablelor sudate) este influențat de un ciclu termic și o acțiune mecanică, care

determină procesele metalurgice prin care se obține îmbinarea sudată.

EFECTUL DE AUTOREGLARE AL PROCESULUI DE SUDARE CU ELEMENT ACTIV ROTITOR

Pentru realizarea unei îmbinări corespunzătoare prin procedeul de sudare prin frecare cu element activ rotitor, temperatura dezvoltată în materialul de bază trebuie să fie egală cu cca 80% din valoarea temperaturii de topire ale aliajelor din care sunt executate semifabricatele îmbinate.

Temperatura la care se încălzește materialul de bază depinde de proprietățile fizice ale acestuia, de forma și dimensiunile elementelor active și de parametrii regimului de sudare.

Generarea căldurii prin frecare se produce preponderent în partea superioară a piesei, datorită acțiunii umărului sculei. În partea inferioară predomină generarea căldurii ca consecință a deformării plastice. Aporturile de căldură generate pot fi estimate în prima aproximare, conform Fig. 4.

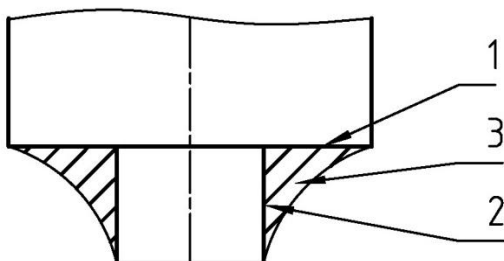


Fig. 4. Generarea căldurii prin frecarea elementelor active ale sculei:

1. Frecare umăr – 1...2 kW
2. Frecare deget – 100...200 W
3. Deformare plastică – 20...40 W

În condiții optime de sudare, în jurul sculei se formează o coloană traconică de metal plastificat, care se deplasează odată cu înaintarea sculei (Fig. 5).

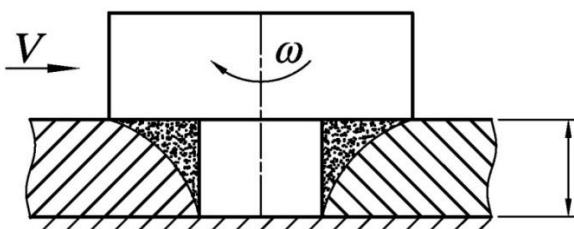


Fig. 5. Formarea coloanei plastice de material

NITUIRE ÎN PUNCTE CU ELEMENT ACTIV ROTITOR

Sudarea în puncte cu element activ rotitor a apărut ca alternativă de îmbinare a tablelor subțiri din aliaje de aluminiu a caroseriilor autovehiculelor moderne [3]. Sudarea constă în încălzirea locală a tablelor suprapuse cu ajutorul unui electrod (deget) rotitor (Fig. 6).

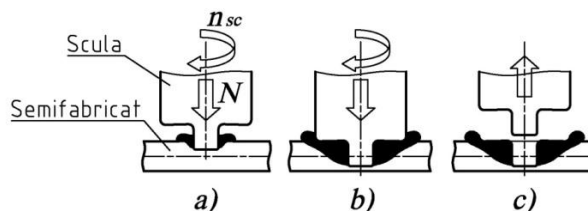


Fig. 6. Secvențele procesului de sudare în puncte prin frecare cu element activ rotitor:

- a. rotirea și apropierea sculei de semifabricate;
- b. sudarea;
- c. îndepărtarea rapidă a sculei.

Metoda propusă înlocuiește sudarea electrică a aluminiului în puncte, la care durabilitatea electrozilor din aliaje de cupru este redusă. După cum arată practica, sudarea în puncte cu element activ rotitor este extrem de avantajoasă la asamblarea semifabricatelor de lungimi mari. Astfel de îmbinări posedă rezistență sporită la oboseală, masă redusă și economie de metal [1].

SUDAREA TABLELOR CU ELEMENTE ACTIVE ȘI DEGET ÎNCLINAT (DEMONTABIL)

Aceasta este o variantă, de ultimă oră, pentru elementul activ rotitor prezentat anterior, la care degetul este prins demontabil de corpul sculei, permițând reglarea punctului focal al mișcării de rotație orbitală, respectiv a lățimii sudurii realizate. Procesul este mai flexibil și permite schimbarea simplă a lățimii cordonului sudat. Prin această metodă se poate rapid regla instalația de sudare pentru îmbinarea tablelor de diferite grosimi.

Capul pentru antrenarea orbitală a degetului înclinat (demontabil) pentru sudarea tablelor cu element activ rotitor a fost propus de studenții Universității Tehnice a Moldovei. Capul prezentat permite realizarea îmbinărilor

CONCLUZII

sudate cu element activ rotitor și automatizarea procesului de sudare. Construcția capului de forță pentru realizarea îmbinărilor sudate este prezentat în Fig. 7 și funcționează în modul următor: arborele principal 5 este antrenat în rotație de motorul electric 1 și transmite rotație capătului 8 cu degetul demontabil înclinat 6, instalat sub un unghi α față de axa capului. Degetul se rotește și reliează încălzirea tablelor îmbinate. Presiunea axială la deget se realizează de cilindru pneumatic cu pistoane cu dublu efect 2 și 3 prin piulița reglabilă 4.

Axa degetului este înclinată față de axa arborelui principal și se intersectează cu ea. Pastilele 7 servesc pentru stabilirea distanței focale – 7. Degetul este instalat demontabil de capătul 8, permițând reglarea punctului focal al mișcării de rotație orbitală, respectiva lățimii necesare a cordonului sudat.

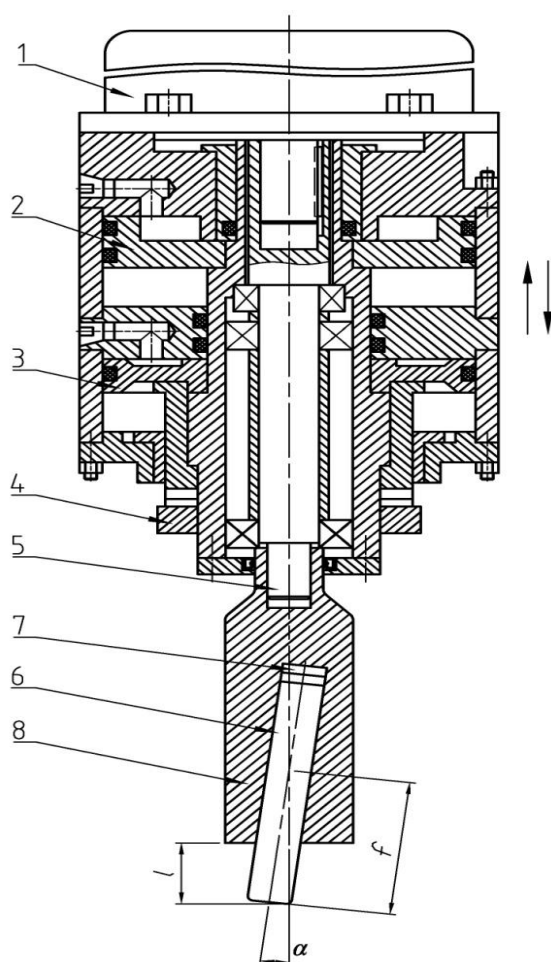


Fig. 7. Schema constructivă a capului instalației pentru antrenarea în mișcare orbitală a degetului înclinat pentru sudarea tablelor cu element activ rotitor (l-lungimea degetului sculei, f-distanța focală a sculei, α - unghiul focal de instalare a sculei).

Inventat recent, procedeul de sudare prin frecare cu element activ rotitor, a devenit o metodă răspândită de îmbinare a materialelor, în special a metalelor neferoase ca aluminiul, cuprul, magneziu și aliajele acestora. Îmbinarea acestor metale prin sudare cu arc electric prezintă dificultăți metalografice și tehnologice. Acest proces de sudare este un proces fiabil, pur mecanic, caracterizat printr-un număr redus de parametri, simplu de verificat și de reprodus.

Procedeul de sudare prin frecare cu element activ rotitor se utilizează pentru grosimi de materiale cuprinse între 1,0 și 25 mm, printr-o singură trecere. Sudarea poate fi realizată în orice poziție. Procedeul prezentat este ecologic, se caracterizează printr-un consum energetic redus, fără degajare de noxe, stropi de metal și radiații. Calitatea îmbinării nu este influențată de calificarea sau starea fizică sau psihică a operatorului. Căldura necesară realizării îmbinării este generată cu ajutorul unei scule rotitoare care plasticifică materialul și realizează îmbinarea printr-un proces de forjare-extrudere.

Temperatura maximă atinsă în timpul procesului de sudare ce menține sub temperatura de topire a materialului și ca consecință deformațiile ansamblului sudat, sunt minime. Aceasta permite formarea ansamblului de dimensiuni mari, la precizii dimensionale și abateri de formă acceptabile.

Temperaturile de lucru scăzute afectează în mică măsură structura materialului. Rezistența statică la solicitări la oboseală ating 80-100 % din cea a materialului de bază, fiind superioare celor obținute prin sudare cu arc electric.

Sudarea, prin metoda propusă, poate fi realizată pe mașini de frezat, pe mașini specializate și speciale, utilizând un cap de forță o masă suport pentru susținerea pieselor îmbinate și un dispozitiv pentru fixarea lor rapidă și sigură.

Durabilitatea sculelor și vitezele de avans mari (pînă la 10 m/min) precum și calitatea superioară și constantă a îmbinărilor conduc la consumuri mai reduse de producție față de sudarea cu arc electric.

În prezent mai mult de 130 de firme mondiale au adoptat procedeul de sudare prin frecare cu element activ rotitor. Majoritatea dintre acestea au un profil specializat pentru realizarea subansamblelor sudate din semifabricate extrudate, realizând anual sute de mii de kilometri de îmbinări.

BIBLIOGRAFIE

1. Panaitescu Ș. Sudarea prin frecare cu element activ rotitor. Timișoara, 2009. 210 p.

2. Panaitescu Ș. Influența parametrilor mecanici de intrare asupra parametrilor mecanici de ieșire, la sudarea prin frecare cu

element activ rotitor. Sudura. 2007. Nr.5. P. 13-19.

3. Bloschke T. ș.a. Construcții ușoare realizate economic folosind procedeul de sudare prin frecare cu element activ rotitor. Sudura, 2006, nr. 6, p. 17-19.

4. Botez I., Botez A. Sudarea prin frecare cu element activ rotitor. AGEPI, INFO, 2009, nr.3, p. 46-48.

5. Brevet de invenție. 2955, MD, B 23 K 20/12. Procedeu și dispozitiv de sudare prin frecare / I. Bostan, I. Botez, V. Dulgheru ș. a. (MD). Cererea depusă 01.08.2005, BOPI, nr. 1/2006.

Prezentat la redacție la 7 septembrie 2012

CZU: 538.956

CAPILLARY FORCE AT SINGLE-ASPERITY NANOSCOPIC CONTACTS**Sirghi L.**

Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, Carol I Blvd, Nr.11, 700506, Romania

e-mail: lsirghi@uaic.ro

This work presents the principles of atomic force microscopy investigation of capillary force and reports the main results obtained by the author concerning the dependence of capillary force on the contact geometry, hydrophilic property of surfaces, air humidity, and the contact time.

Keywords: capillary force, atomic force microscopy, hydrophilic property, air humidity, asperity

Aceasta lucrare prezintă principiile care stau la baza investigației cu ajutorul microscopiei cu forță atomică a forței capilare de la contactele nanoscopice. Lucrarea raportează principalele rezultate obținute de autor în ceea ce privește dependența forței capilare de geometria contactului, hidrofilicitatea suprafețelor, umiditatea aerului și timpul de contact.

Cuvinte-cheie: forță capilară, microscopia cu forță atomică, hidrofilicitatea, umiditatea aerului, asperitate

INTRODUCTION

The microscopic liquid-vapor interfaces are usually curved and their curvatures affect the values of equilibrium vapor pressure, p_0 . This is happening because molecules escape differently from a curved liquid meniscus (due to more or less interaction with neighbor molecules) than from a flat one. For concave liquid menisci the vapor equilibrium pressure, p_0' , is smaller than the vapor equilibrium pressure for the flat liquid-vapor interface, p_0 . Lord Kelvin [1] was the first to notice this phenomenon and to explain its consequences for liquid condensation in small gaps, i. e. the capillary condensation. The capillary condensation is the phenomenon of condensation of undersaturated vapor ($p < p_0$) in small gaps (pores, capillary tubes and microscopic contacts between solid bodies). At certain vapor pressure, $p < p_0$, the vapor condenses in a small gap until a liquid meniscus with a certain value of the curvature radius, r_K , is build up. For undersaturated water vapor, the liquid menisci are concave and have negative curvatures, $r_K < 0$. The value r_K is established by the Kelvin equation:

$$\frac{1}{r_K} = \frac{RT}{\sigma V_m} \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right), \quad (1)$$

where R is the constant of ideal gas, σ , the superficial tension of liquid-vapor interface, and V_m the molar volume of liquid. A practical formula for Kelvin radius of water menisci at room temperature ($\sigma = 0.072 \text{ N/m}$, $V_m = 18 \text{ ml/mol}$ at $T = 293 \text{ K}$) is:

$$r_k \text{ [nm]} = \frac{0.54}{\ln(p/p_0)}. \quad (2)$$

For water vapor in air, the relative pressure of water vapor expressed in percents is the relative humidity of air, $\text{RH} = 100 \cdot p/p_0$, and its value determines the value of curvature radius of water menisci in thermodynamic equilibrium with vapor according to the Kelvin equation. The value of r_k is of the order of few nanometers at moderate values of air RH ($r_k = 5.4 \text{ nm}$ at $\text{RH} = 90 \%$). Figure 1 shows a water liquid bridge formed by capillary condensation in the microscopic gap between two hydrophilic bodies. Such water liquid bridges form in very short time after the bodies are brought at a separation distance comparable with r_K (few nanometers). These microscopic water bridges are responsible for the adhesion forces between very small particles as in the case of the sand castles or in sintering process of powders.

Recently, the capillary condensation has received a great deal of attention because of its relevance to the fields of nanotribology [2], micro electro mechanic systems (MEMS) [3], colloidal physics [4], nanolithography [5]

and biochemistry [6]. The atomic force microscopy [7] (AFM) is one of the main techniques used for studying the capillary condensation.

Thus, many AFM studies have been dedicated to investigation of the effect of capillary condensation of water on adhesion and friction forces at nanocontacts of solid surfaces [8, 9]. The atomic force microscope allows imaging of surface topography of conducting or insulating samples, in some cases with atomic resolution.

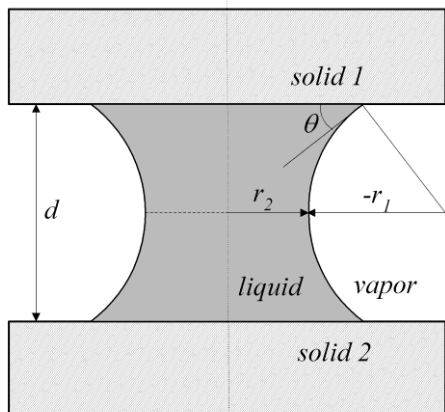


Fig. 1. Formation of water bridges through capillary condensation of water vapor in a small gap (d in the range of few nanometers) between two hydrophilic solid bodies ($\theta < 90^\circ$) bodies. The water meniscus is concave in vertical plane ($r_1 < 0$) and convex in horizontal plane ($r_2 > 0$).

The instrument is based on the detection of the interaction force between a microscopic sharpened tip and a sample surface. The attribute “atomic” comes from the fact that the interaction region between the tiny tip (radius of 10 nm) and sample includes a limited number of atoms. In the case of AFM measurements in air, capillary condensation of water vapor leads to formation of a water bridge that surrounds the nanoscopic contacts between the very sharp AFM tips and sample surfaces. Basically, the interaction between the AFM tip and sample surfaces is the result of the superposition of van der Waals, electrostatic, capillary and interfacial tension forces [10]. The latter two forces arise due to the capillary water bridge, which usually occurs at the tip-sample contact region in the ambient air, and their contribution to the tip-sample adhesive force is dominant [11]. Therefore, in the following the adhesion force measured by AFM pull-off experiments in air is interpreted as the capillary force, i. e. the force generated by the capillary water bridge formed at the AFM tip-sample surface.

Fig. 2 shows the typical variation of tip-sample interaction force in a pull-off experiment along with a sketch of the AFM probe position at three moments of time during the experiment.

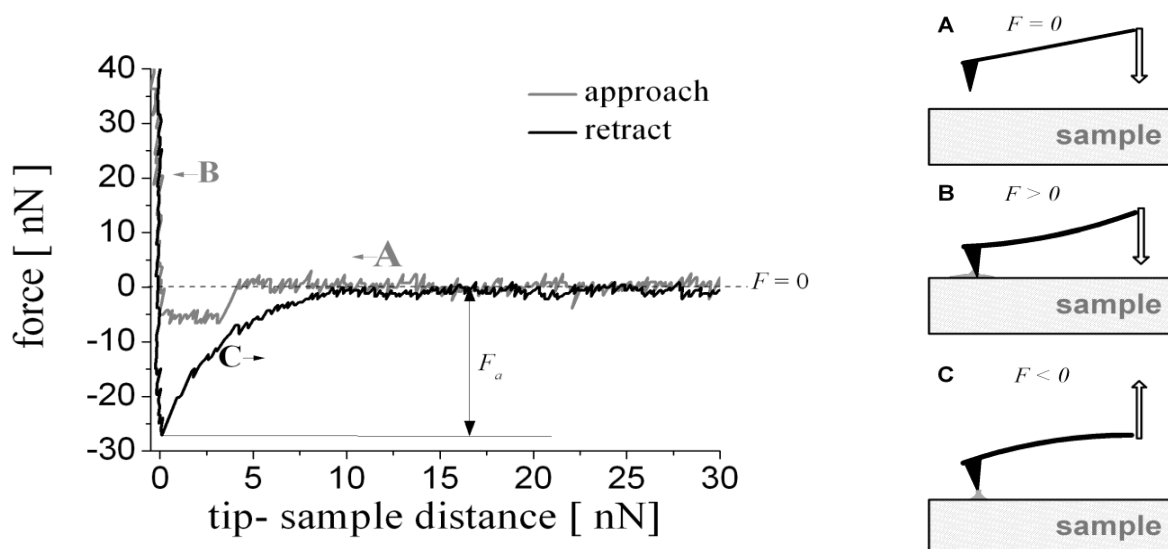


Fig. 2. Typical force displacement curve recorded in an AFM pull-off experiment. (A) The AFM tip is approaching the sample surface while the interaction force is negligible ($F = 0$). (B) The AFM tip is pushing on the sample surface. During the contact, the water vapor from the ambient air forms through capillary condensation a water neck that surrounds the tip-sample contact. (C) The AFM tip is retracting while the water bridge is elongated. The attraction force caused by the water bridge is the capillary force measured as the tip-sample adhesion force, F_a .

In such experiments the AFM tip is approached to the sample surface until contact. While the distance between the tip and sample surfaces is larger than 10 nm the tip-sample interaction force is zero (in absence of long range electric and magnetic forces). After contact, the movement of the

probe continues until certain value of the repulsive interaction force (positive) is reached. Then, the movement of the AFM probe is reversed and it is retracted until the initial position. The maximum attractive force (negative) measured during tip retraction is considered as the tip-sample adhesive force.

CAPILLARY FORCE

Very often capillary condensation of water at single-asperity contacts of two solid bodies is modeled for a small spherical particle in mechanical contact with a flat surface of a second body. This is happening to be the case of microscopic dust particles that adhere to the flat surface of a macroscopic body, but the model describes correctly also the water capillary condensation at the contact of the AFM tip (modeled by the spherical particle) and the sample (modeled by the flat surface). In short time after contact, the water vapor from the humid air condenses and builds up a water neck that surrounds the contact of the two bodies. The system has a cylindrical symmetry and the water meniscus has a concave curvature in vertical plane ($r_1 < 0$) and convex curvature in horizontal plane ($r_2 > 0$). Formation of the capillary water bridge at the single-asperity nanocontact of two solid bodies generates an attractive (adhesion) force called the capillary force. To understand the origin of this force and to find its mathematical expression let us consider the model of the capillary water bridge that surrounds the contact between a spherical microscopic particle and a flat surface (Fig. 3) and recall the fact that according to the Young-Laplace equation the pressure inside the concave water meniscus is smaller than the vapor pressure with $\Delta p = \sigma/r$, where r is total curvature of the water meniscus, which at thermodynamic equilibrium is equal to the Kelvin radius.

It is this pressure difference that generates the capillary force. If r_2 ($r_2 \ll R$) is the radius of the meniscus contact line with the spherical particle and we consider that Δp acts uniformly on a surface πr_2^2 , than the capillary force is:

$$F_c \cong \frac{\sigma}{r_1} \cdot \pi r_2^2 \cong 4\pi \sigma R_1 \cdot \cos \theta, \quad (3)$$

where the so called geometrical approximation of the meniscus shape for water menisci much smaller than the solid bodies in contact ($R \gg |r_2| \gg |r_1|$) has been used. In this approximation the meniscus shape in vertical plane is considered as a portion of a circle with radius $-r_1$ with $r_1 \cong r_K$.

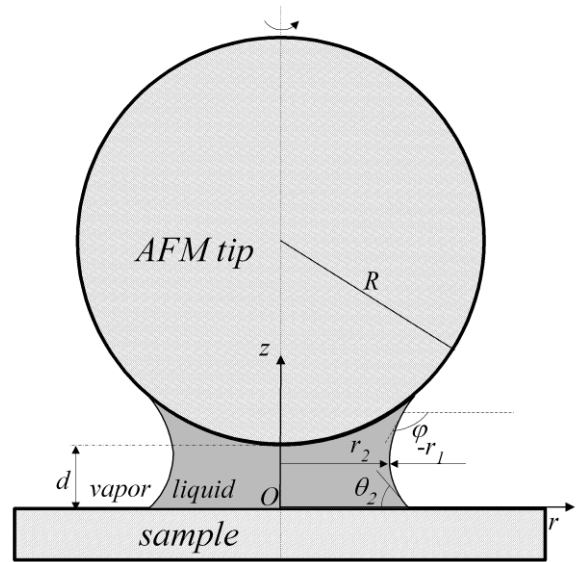


Fig. 3. Geometry of a water bridge formed by capillary condensation in the nanoscopic gap between a spherical particle (solid 1) of radius R and a flat solid surface ($R = \infty$, solid 2). The radii r_1 and r_2 are meniscus curvature radii in vertical and horizontal planes, respectively, φ the meniscus surface tilting angle with respect to the horizontal plane, and z and r are cylindrical coordinates used for computing of meniscus shape.

Moreover, since $|r_2| \gg |r_1|$, it is easy to show that:

$$r_2^2 \cong 2R \cdot |r_1| \cdot (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) \quad (4)$$

where θ_1 and θ_2 are the water contact angles of the tip and sample surfaces, respectively. With these approximations for r_1 and r_2 , the equation (3) derives the formula of O'Brien and Hermann [12] of capillary force:

$$F_c \cong 2\pi \sigma R \cdot (\cos \theta_1 + \cos \theta_2), \quad (5)$$

which for $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ becomes:

$$F_c \cong 4\pi\sigma R \cdot \cos\theta \quad (6)$$

The equation shows that the capillary force is proportional to the size of particles in contact (R can be considered the equivalent radius of two spherical particles in contact or, in case of AFM measurements, the equivalent radius of the AFM tip and sample: $1/R = 1/R_t + 1/R_s$, where R_t is the AFM tip radius and R_s is the local curvature of the AFM sample). The equation shows also that F_c is proportional with the superficial tension of water and depends on hydrophilicity of the solid surfaces in contact. No capillary meniscus and no capillary force exist between particles with non-wetting surfaces ($\theta \geq 90^\circ$). However, the formula is not accurate and a more careful analysis is based on an exact solution of the Young-Laplace differential equation of the water meniscus [13].

DEPENDENCE OF THE CAPILLARY FORCE ON HUMIDITY

According to the approximate equation (6), the capillary force does not depend on air humidity. This result is somehow counterintuitive, because computation of r_K shows that the size of the water meniscus increases steeply by the increase of RH. However the increase of the meniscus size with the increase of RH is compensated by the corresponding decrease of the Laplace pressure (which decreases with the increase of RH). The results of numerical computation of the capillary force based on the solutions of Young-Laplace equation for rotationally symmetric menisci with values of the total curvature radius r_K corresponding to different values of RH shows a slight decrease of the capillary force by the increase of RH (Fig. 4). The dependence of capillary force on RH was experimentally checked by AFM measurement of pull-off force between an AFM probe (NSC 36 from Mikromash, Inc.) and a flat sample [silicon wafer Si(1,0,0)]. The measurements were performed by a commercial AFM apparatus with an environmental chamber. Relative humidity (RH) of the measurement medium was controlled by flowing high purity nitrogen

and water vapor through the environmental chamber.

The obtained experimental results show a weak dependence of capillary force on humidity in agreement with the approximate equation (6). In this case the approximation worked well due to the large value of the tip radius, $R_t = 50$ nm, tip spherical shape at the tip apex. However, a strong dependence of capillary force can be obtained in the case of a blunt AFM tip (Fig. 5).

In this case, the meniscus size at small values of RH is larger than in the case of the ideal spherical tip and this causes a strong increase of capillary force at low humidity. An strong increase of capillary force can be obtained in the case of AFM tips with a very sharp singularity at the tip apex.

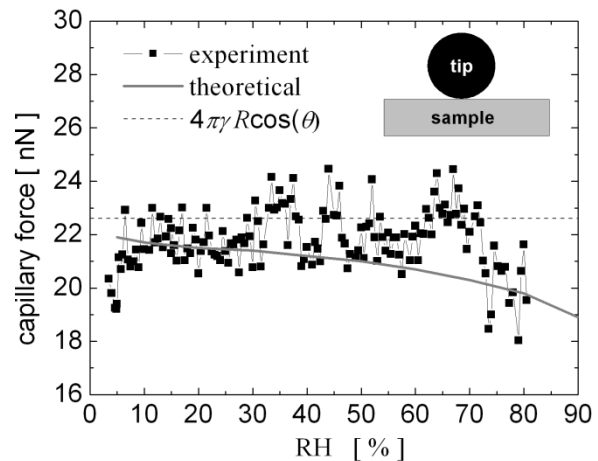


Fig. 4. Comparison of theoretical and experimental values of capillary force between an AFM tip (spherical silicon tip with curvature radius of 50 nm and water contact angle of 60°) and a sample (polished silicon wafer).

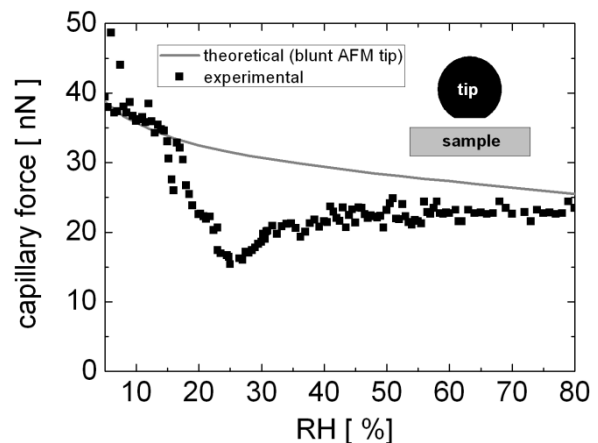


Fig. 5. Comparison of theoretical and experimental values of capillary force between a blunt AFM tip (curvature radius of 50 nm and water contact angle of 60°) and a flat sample (polished silicon wafer).

CONCLUSION

Atomic force microscopy is one of the main techniques used in study of the capillary condensation of water at nanoscopic contacts. The phenomenon occurs in short time after the very sharp tip of the AFM is brought in contact with the sample surface and results in formation of a water meniscus that surrounds the contact. The size of the water meniscus depends on air humidity. Increase of the air humidity results in increase of the water meniscus size. The capillary force is generated by the water meniscus that surrounds the tip-sample contact mainly as an effect of the Laplace pressure. The capillary force is directly measured by AFM pull-off experiments as the maximum attractive force experienced during tip retraction. Pull-off experiments performed with a spherical tip proved that capillary force has a weak dependence on air relative humidity, while similar experiments performed with a blunt AFM tip showed a strong decrease of the capillary force with the increase of humidity.

REFERENCES

1. Thomson W. T. On the equilibrium of vapor at a curved surface of liquid. *Phil. Mag.*, 1871, 42, p. 448-453.
2. Bhushan Bharat. Nanoscale tribophysics and tribomechanics. *Wear*, 1999, 465-492. p. 225-229.
3. Schenge M., Li X., Schaefer J. A. *Tribology Lett.*, 1999, 6, p. 215-220.
4. de Lazzer A., Dreyer M., Rath H. J. The effect of water on friction of MEMS. *Langmuir* 1999, 15, p. 4551-4559.
5. Piner Richard D., Zhu Jin, Xu Feng, Hong Seunghun, Mirkin Chad A. Dip-pen lithography. *Science*, 1999, 283, p. 661-664.
6. Shao Z. F., Mou J., Czajkowsky D. M., Yang J., Yuan J. Y. Biological atomic microscopy What is achieved and what is needed. *Adv. Phys.*, 1996, 45, p. 1-86.
7. Binnig G., Quate C. F., Gerber C. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56, p. 930-933.
8. Biggs S., Cain R. G., Dagastine R. R., Page N. W. Direct measurements between a glass particle and a glass surface in humid atmosphere. *Adhesion J. Sci. Technol.*, 2002, 16, p. 869.
9. Adams M. J., Briscoe B. J., Law J. Y. C., Luckham P. F., Williams D. R. Influence of vapor condensation on the adhesion and friction of carbon nanocontacts. *Langmuir*, 2001, 17, p. 6953-6960.
10. Burnham N. A., Colton R. J., Pollock H. M. Interpretation of force curves in force microscopy. *Nanotechnology*, 1993, 4, p. 64.
11. Sounilhac S., Barthel E., Creuzet F. Modeling the adhesion of spheres; When the form of interaction is complex. *J. Appl. Phys.*, 1999, 85, p. 222.
12. O'Brien W.J., Hermann J. J. The strength of liquid bridges between dissimilar materials. *J. Adhes.*, 1973, 5, p. 91.
13. Sirghi L., Nakamura M., Hatanaka Y., Takai O. Atomic force microscopy study of the hydrophilicity of TiO₂ thin films obtained by radio frequency magnetron sputtering and plasma enhanced chemical vapor depositions, *Langmuir*, 2001, 17, p. 8199-8203.

Prezentat la redacție la 5 septembrie 2012

FOTOLUMINESCENȚA STRATURILOR NANOLAMELARE DE GaSe OBȚINUTE PRIN INTERCALAREA CU Cd

Dmitroglu L.¹, Evtodiev I.^{1*}, Caraman Iu.², Nedeff V.², Dafinei A.³

¹Universitatea de Stat din Moldova, str. Alexei Mateevici, 60, Chișinău, MD-2009, Republica Moldova

²Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, Calea Mărășești, 157, Bacău, 600115, România

³Universitatea din București, bd. M. Kogălniceanu 36-46, Sector 5, 050107, București, România

*e-mail: jevtodiev@yahoo.com

S-au analizat spectrele de emisie fotoluminescentă a lamelor monocristaline p-GaSe cu concentrația golurilor $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ și a lamelor intercalate cu Cd în fază de vapori la temperatura 500 °C. Durata tratamentului termic a fost de 20 și 24 ore. Spectrul de emisie al cristalelor de GaSe conține liniile excitonilor direcți localizați cu energia de legătură ~6 meV, prima repetare fononică a acestora ($\hbar\omega_f = 20 \text{ meV}$) și banda de emisie a excitonilor indirecti cu emisia fononilor cu energia 15 meV. Spectrul de emisie a compozitelor obținute prin intercalarea lamelor de GaSe cu Cd se obține în rezultatul suprapunerii benzilor de emisie a compusului CdSe și banda impuritară a monoseleniurii de galiu. Structura spectrului FL depinde de durata tratamentului termic. La majorarea timpului de tratament se amplifică subbanda corespunzătoare compusului CdSe.

Cuvinte-cheie: GaSe, intercalare, fotoluminescență, straturi nanolamelare, tratamente termic.

The photoluminescence emission spectra of p-GaSe single crystal lamella with the holes concentration of $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ and of the lamella intercalated with Cd at 500 °C were analyzed. The annealing duration was of 20 and 24 hrs. The emission spectrum of GaSe lamella contains the lines of the direct exciton localized with the binding energy of ~6 meV, the first phonon replica of which is ($\hbar\omega_{ph} = 20 \text{ meV}$) and the indirect exciton emission band with emission of phonons with the energy of 15 meV. The emission spectrum of the composites obtained by GaSe lamella intercalation with Cd is obtained as a result of superimposing of the emission bands of CdSe compound with the impurity band of gallium selenide. The photoluminescence spectrum structure depends on heat treatment duration. At the annealing duration increase the subband corresponding to CdSe compound is more pronounced.

Keywords: GaSe, intercalation, photoluminescence, nanolamellar layers, thermal treatment.

INTRODUCERE

Ga și Se luate în cantități stoichiometrice formează compuși cu structură stabilă - GaSe stratificat și Ga₂Se₃ cu rețea hexagonală [1]. Acești compuși sunt pe larg investigați, pentru obținerea materialelor cu structură electronică bidimensională. GaSe se cristalizează sub formă de plachete stratificate de tipul Se-Ga-Ga-Se, caracterizate prin legături stabile dintre planele atomilor de Se [2]. O particularitate a legăturilor compusului GaSe constă în aceea, că permite difuzarea atomilor și ionilor în spațiul dintre planele atomilor de Se. Dacă elementele din grupa I cum ar fi Li sau K păstrează neutralitatea la temperaturile 500 ÷ 600°C [3], atunci metalele din grupa a II (Cd și Zn) la temperaturi mari pot forma legături chimice cu Se [4]. Prin această metodă pot fi obținute structuri lamelare cu puncte metalice și heterojoncțiuni de tipul A^{III}B^{VI} - A^{II}B^{VI}.

În lucrare se studiază transformările structurale care intervin în lamele

monocristaline de GaSe cu grosimi submicronice în rezultatul tratamentului termic la temperatura 480÷500 °C în vapori de Cd.

Întrucât legăturile dintre planele atomare de Se din împachetările Se-Ga-Ga-Se sunt slabe, preponderent atomii de Cd se intercalează între aceste plane. Temperatura de 480...500 °C este suficientă pentru formarea a noi legături chimice între atomii de Cd și Se cu formarea clusterilor de Ga.

METODICA EXPERIMENTULUI

Monocristalele lamelare p-GaSe (politipul hexagonal - ε) au fost crescute prin metoda Bridgman-Stockbarger din material sintezat preventiv a elementelor Ga și Se de puritate 5 N luate în cantități stoichiometrice. Plăcile plan-paralele cu grosimi de la 5 μm până la 300 μm au fost obținute prin despicare din lingou. Plăcile cu aria 0,5...1,0 cm², odată cu 2...5 mg/cm³ de Cd puritate 5 N, au fost introduse în fiole de cuarț și după evacuarea

până la $5 \cdot 10^{-6}$ torr au fost ermetizate și supuse tratamentului la temperatura $550 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 24 ore. În rezultatul acestui procedeu tehnologic, pe suprafețele lamelor, inițial șlefuite perfect, se formează microdefecte sub formă de puncte metalice. Acestea sînt microgranule din galiu, întrucît la temperatura $550 \div 580 \text{ }^\circ\text{C}$ sînt în stare lichidă. Structura suprafeței perpendiculare la axa C_6 a fost analizată cu microscopul SFM de tipul Nanoscope III^a Dimension 3000 SPM. Diametrul ascuțișului sondei- nu mai mare de 10 nm.

În calitate de sursă pentru excitarea fotoluminescenței s-a utilizat laserul He- N_2 ($\lambda=337,4 \text{ nm}$, $W=100 \text{ mWt}$). Intensitatea fascicolului de radiație putea fi variată cu ajutorul filtrelor optice neutre în limitele de la 10 mWt/cm^2 pînă la $0,7 \text{ Wt/cm}^2$. Fotoluminescența eșantioanelor primare de GaSe și a probelor de GaSe intercalate cu Cd s-a măsurat în intervalul de temperaturi de la 78 K pînă la temperatura ambiantă. Radiația emisă de eșantion a fost descompusă în spectru cu un monocromator cu rețea de difracție plană 600 mm^{-1} cu aria suprafeței $150 \times 135 \text{ mm}^2$. Spectrul de emisie de la suprafața perpendiculară la axa cristalografică C_6 a fost înregistrat cu fotomultiplicatorul cu fotocathod (caracteristica spectrală S-11). Etalonarea instalației monocromator-receptor s-a făcut folosind ca sursă de lumină o lampă cu filament conic din wolfram la temperatura 2800 K și termoelementul de tipul Vth-1 cu fereastră din cuarț ca receptor. Temperatura eșantionului în intervalul de la 78 K pînă la 300 K a fost măsurată cu ajutorul termocuplului diferențial Cu-Constantan.

REZULTATE EXPERIMENTALE

În Fig. 1 este prezentată imaginea AFM a suprafeței (0001) a lamei de GaSe:Cd după tratamentul termic la temperatura $480 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de ~ 4 ore (Fig. 1a).

Majorarea temperaturii sau a duratei tratamentului termic la temperatură înaltă duce la nanostructurarea suprafeței (Fig. 1b).

Odată cu structura submicronică granulară a suprafeței sînt prezente coagulări sub formă de micropicături de formă inelară din Ga în stare lichidă la temperatura $580 \text{ }^\circ\text{C}$.

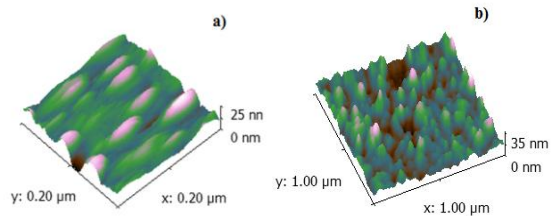


Fig. 1. Imaginea AFM a suprafeței lamei de GaSe:Cd: a) GaSe cu puncte de Ga; b) compozitul lamelar CdSe-GaSe cu clusteri de Ga.

La excitarea suprafeței (001) a lamei monocristaline GaSe cu radiația $\lambda=337,4 \text{ nm}$ (densitatea pe suprafață $\sim 100 \div 160 \text{ mW/cm}^2$) are loc emisia fotoluminescență (FL) de culoare roșie și intensitate mică la temperatura camerei. Distribuția spectrală a intensității FL este prezentată în Fig.1, curba 1. Spectrul FL la temperatura $T=300 \text{ K}$ este compus din două benzi cu maxim a intensității la $h\nu_1=2,00 \text{ eV}$, subbanda „a” și cu maxim de intensitate la $h\nu_2=1,94 \text{ eV}$ cu contur larg, care cuprinde intervalul de energii pînă la $h\nu \approx 1,8 \text{ eV}$.

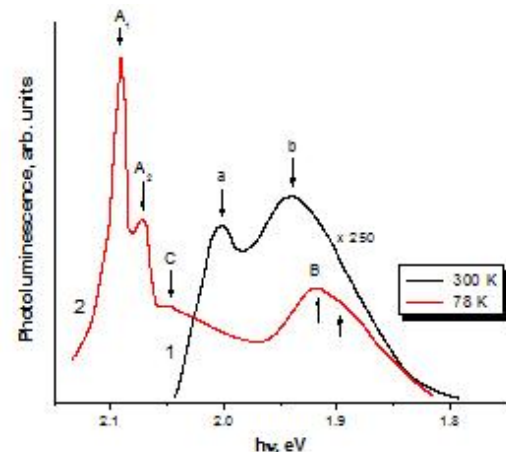


Fig. 2. Spectrele fotoluminescenței cristalelor ε -GaSe la temperatura 300 K (curba 1) și la temperatura 78 K (curba 2). Excitare cu $\lambda=337,4 \text{ nm}$, densitatea energetică $\sim 100 \text{ mW/cm}^2$

Energia maximului de intensitate a benzii FL de margine „a” coincide cu maximul benzii de margine a din spectrul de absorbție la această temperatură [5], interpretată ca absorbție excitonică în starea $n=1$. Așadar, putem admite că banda „a” ($h\nu_1=2,0 \text{ eV}$) reprezintă emisia luminescență obținută în rezultatul anihilării excitonilor direcți ($n=1$). Dacă admitem că energia de legătură a excitonilor direcți este egală cu $R=20 \text{ meV}$ [6], atunci lățimea benzii interzise

directe la $T=300$ K va fi egală cu $E_a=2,027$ eV.

Micșorarea temperaturii eșantionului de la 300 K pînă la 78 K duce la transformări structurale a benzii de margine odată cu deplasarea acesteia spre energii mari cu ~ 87 meV. Banda de margine la temperatura $T=78$ K este compusă din două subbenzi: A_1 cu maxim la $h\nu_1=2,092$ eV și A_2 cu maxim la $h\nu_2=2,072$ eV. Întrucît maximul benzii de emisie FL a excitonilor direcți liberi la temperatura 80 K corespunde energiei 2,098 eV [7] banda A_1 poate fi considerată ca emisie radiativă a excitonilor direcți, localizați cu energia de legătură ~ 6 meV. Banda de emisie A_2 reprezintă prima repetare fononică a benzii A_1 cu emisia fononului $\hbar\omega_f=20$ meV. Banda C cu maxim la 2,04 eV univoc se interpretează ca emisia excitonilor indirecti liberi, formați în punctul M al benzii Brillouin, cu emisia fononilor ~ 15 meV.

Spectrele de emisie FL a lamelor GaSe intercalate cu Cd din fază cu vapori timp de 24 ore și 20 ore la temperatura 500 °C sînt prezentate în Fig. 3 (curbele 1, 5). Pentru comparație, aici sînt prezente spectrele de emisie FL de la monocristalele de CdSe la temperatura 78 K (curba 4) și 300 K (curba 3).

Să analizăm influența duratei tratamentului termic la temperatura $t=500$ °C asupra structurii spectrului FL la temperatura $T=293$ K. Aceste două spectre sînt curbe fără structură cu maxime de intensitate la 1,78 eV și 1,72 eV, respectiv, cu contur puternic asimetric spre energii mari. După cum se vede din Fig. 3 majorarea duratei tratamentului eșantioanelor la temperatura $t=500$ °C duce la mărirea duratei procesului de intercalare cu 4 ore și conduce la deplasarea spre energii mici cu ~ 60 meV a maximului de emisie și totodată la majorarea de ~ 2 ori a intensității.

Așadar, maximul benzii FL la temperatura $t=500$ °C timp de 24 ore este în același interval de energii cu banda de emisie a cristalelor CdSe la $T=300$ K. Totodată are loc slăbirea intensității la energii mici, regiune în care se manifestă luminescența impuritară [8-10] în GaSe nedopat și dopat cu Mn, Cd, Sn, Cr.

Spectrul FL a monocristalului CdSe la această temperatură Fig. 3 (curba 3), este o

curbă cu maxim la 1,72 eV. După cum se vede din comparația spectrelor de FL, GaSe supus intercalării cu Cd (Fig. 3, curba 1) și CdSe (Fig.3, curba 3) este ușor de observat buna coincidență a maximelor. Alungirea conturului benzii de FL spre energii mari este rezultatul suprapunerii benzii impuritate de FL a lamelor de GaSe (Fig. 2, curba 1) și CdSe (Fig. 3, curba 3).

După cum s-a menționat mai sus, la micșorarea temperaturii de la 300 K la 78 K, intensitatea FL impuritate în GaSe se mărește cu mai mult de 200 ori. Dacă ținem cont de amplificarea termică a FL lamelor de GaSe este evidentă natura fotoluminescenței la energia $h\nu > 1,8$ eV, fapt care conduce la ponderea FL compozitului obținut prin intercalarea GaSe cu Cd (Fig. 3, curbele 2 și 6). Structura complexă a conturului FL lamelor GaSe intercalate cu Cd probabil este cauzată de faptul că în rezultatul acestui procedeu tehnologic se formează compozit din lame de GaSe și CdSe. Astfel, FL structurilor obținute prin intercalarea plăcilor de GaSe cu Cd este rezultatul suprapunerii spectrelor de emisie a componentelor CdSe și GaSe.

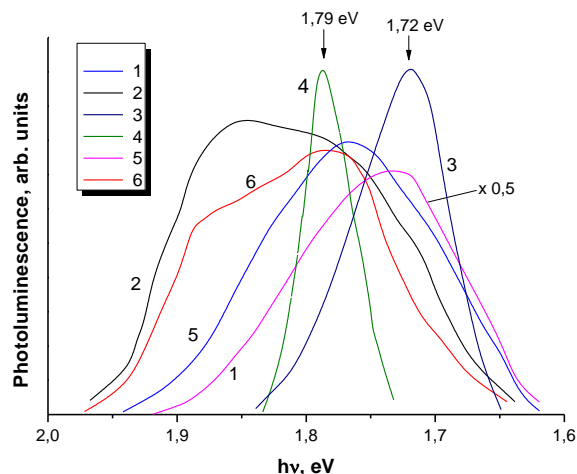


Fig. 3. Spectrele de emisie FL a lamelor de GaSe intercalate cu Cd din fază cu vapori: curba 1- GaSe tratat în vapori de Cd timp de 24 h la temperatura 500 °C; curba 2- GaSe tratat în vapori de Cd timp de 24 h la temperatura 500 °C; curba 3,4 - spectrele de emisie a monocristalului CdSe la temperatura 300 K; curba 5 – GaSe tratat la temperatura de 500 °C timp de 20 h; curba 6- GaSe tratat la temperatura de 500 °C timp de 20 h. Temperatura eșantionului 300 K (curbele 1,3,5) și 78 K (curbele 2,4,6).

Putem conchide, că structura complexă a spectrelor FL, găsește interpretare dacă

admitem că în rezultatul intercalării cu Cd a cristalelor de GaSe se obține un compozit lamelar din împachetări elementare de GaSe-CdSe și Ga metalic.

La mărirea temperaturii eșantionului de GaSe intercalat cu Cd timp de 24 ore de la 78 K pînă la 300 K intensitatea benzii FL monoton descrește. Dependența intensității FL (I_L) de temperatură (T) în intervalul de temperaturi de la 78 K pînă la 300 K după cum se vede din Fig.3 bine se descrie cu expresia [11]:

$$I_L = I_0 \left(1 + A \exp \left[-\frac{E_a}{kT} \right] \right),$$

unde I_0 –intensitatea FL extrapolată către 0 K, E_a - energia de activare termică a FL, A – constantă egală cu raportul probabilităților tranzițiilor emisionale și non-emisionale, k – konstanta Boltzmann. Energia de activare termică a FL, E_a în intervalul de temperaturi 80...300 K este o mărime constantă egală cu 23 meV. Așadar, putem admite că atomii de Cd din vapori la temperatura 500 °C intercalează între planele atomilor de Se din împachetările stratificate Se-Ga-Ga-Se formînd straturi de CdSe.

Această concluzie este argumentată și prin aceea că la doparea cu Cd (în concentrație de la 0,01 pînă la 0,1 % at) în procesul de sinteză a compusului GaSe, atomii de Cd formează nivele acceptoare adînci (0,26-0,28) eV .

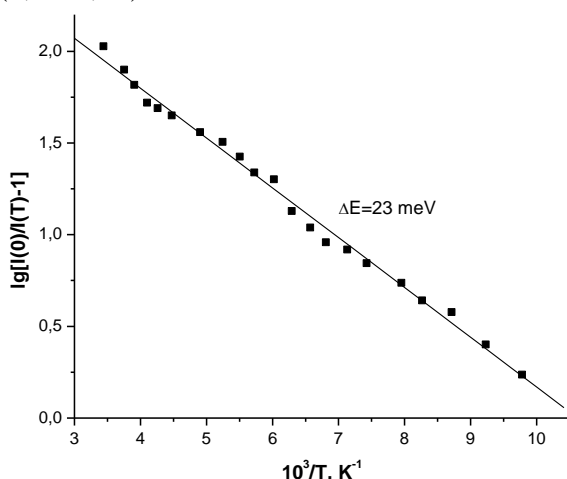


Fig. 4. Energia de activare termică a FL.

Energia de activare termică a benzilor impuritate ale spectrelor de emisie luminescentă a cristalelor GaSe dopate cu Cd de asemenea este de ordinul sutelor de meV

(130÷370 meV), pe cînd din dependența FL de temperatură a cristalelor GaSe intercalate cu Cd se obține energia de activare a FL mult mai mică - 23 meV (Fig. 4).

Mărimea relativ mică a energiei de activare termică a FL (23 meV) găsește interpretare dacă admitem că atomii de Ga care se obțin în rezultatul formării planelor de CdSe formează nivel donor cu energie mică în CdSe. Atunci banda de emisie FL cu maxim de intensitate larg (1,72÷1,73) eV la 300 K și (1,79÷1,80) eV la 78 K se obține în rezultatul tranziției nivel donor neionizat – banda de valență în straturile de CdSe a compozitului.

CONCLUZII

1. Spectrul de emisie FL a lamelor de *p*-GaSe (cu concentrația medie a golurilor ~ $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) nedopat, atât la temperatura camerei (300 K), cât și la 78 K, conține bandă de emisie a excitonilor direcți localizați la defectele acceptoare proprii cu energia de legătură ~ 6 meV, a excitonilor indirecti cu emisia fononilor ~15 meV și banda determinată de defectele structurale proprii și impuritățile necontrolabile cu maxim la 1,92 eV.

2. Tratatamentul termic de lungă durată ($t=24 \text{ h}$) la temperatura 480÷500 °C a lamelor de GaSe în vapori de Cd, conduce la formarea straturilor de CdSe prin ruperea legăturilor de valență dintre atomii de Ga din planele atomare a împachetărilor ...Se-Se-Ga-Ga-Se...

3. Spectrul de emisie a lamelor GaSe tratate în vapori de Cd la temperatura 480÷500 °C are un contur asimetric format prin suprapunerea benzilor de emisie impuritară a compusului GaSe și CdSe din compozit.

4. Energia de activare termică a FL a compozitului lamelar GaSe - CdSe determinată din graficul stingerii termice a FL este egală cu 23 meV.

BIBLIOGRAFIE

1. Schubert K., Dorre E., Kluge M. Kristallstruktur von GaSe und InTe. Zetschr. f. Metallkunde, 46, 1955, p. 216.

2. Ueno K., Takeda N., Sasaki K., Coma A. Investigation of the growth mechanism of layered semiconductor GaSe. *Appl. Surface Science*, 113/114, 1997, p. 38-42.
3. Julien C. M., Balkanski, M. Lithium reactivity with III-VI layered compounds. *Mater. Science and Engin. B*, 100, 2003, p. 263-270.
4. Henri C. H. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *J. Appl. Phys.*, 51, 1980, p. 4494-4500.
5. Kim Ch-D, Jang Ki-Won., Young-III Lee. Optical properties of Tm-doped GaSe single crystals. *Solid State Commun.*, 130, 2004, p. 701-704.
6. Cappozzi V., Minafra A. Photoluminescence properties of Cu-doped GaSe. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 14, 1981, p. 4335-4346.
7. Voitkovsky J. P., Mercier A. Photoluminescence of GaSe. *Il Nuovo Cimento*, 22 B (2), 1974, p. 273-292.
8. Sigetomi S., Ikari T., Nishimura H. Photoluminescence spectra of pGaSe doped with Cd. *J. Appl. Phys.*, 69 (11), 1991, p. 7936-7938.
9. Sigetomi S., Ikari T., Nishimura H. Radiative Centers in Layer Semiconductor p-GaSe Doped with Mn. *J. Appl. Phys.*, 38, 1999, p. 3506-3507.
10. Chung C. H., Hahu S. R., Park H.L., Kim H.T., Lee S. I. J. Photoluminescence of Mn-, Cr-doped and undoped ϵ -GaSe. *Journal of Luminescence*, 40&41, 1988, p. 405-406.
11. Krustok J., Collan H., Hjelt K. Does the low-temperature Arrhenius plot of the photoluminescence intensity in CdTe point towards an erroneous activation energy. *J. Appl. Phys.*, 81, 1997, p. 1442-1445.

Prezentat la redacție la 11 septembrie 2012

CZU: 621.311

SOLUBILITATEA METALELOR DE Fe ÎN CRISTALELE GaSb**Gheorghită E.¹, Mihălache A.¹, Evtodiev I.^{2*}**¹Universitatea de Stat din Tiraspol, str. Iablocikin 5, Chișinău, MD-2069, Republica Moldova²Universitatea de Stat din Moldova, str. Alexei Mateevici, 60, Chișinău, MD-2009, Republica Moldova*e-mail: ievtodiev@yahoo.com

În baza spectrelor de energie atomică s-a studiat distribuția atomilor de Fe în volumul materialului de puritate înaltă GaSb crescut prin metoda topirii zonale și dopat cu Fe.

Cuvinte-cheie: GaSb, dopare, Sb, solubilitate, distribuție.

In base of atomic energy spectra the distribution of Fe atoms in the volume of the high purity materials of GaSb grown by zone melting method and doped with Fe was studied.

Keywords: GaSb, dopation, Sb, solubility, distribution.

INTRODUCERE

Proprietățile fizice ale materialelor semiconductoare pot fi schimbate într-un domeniu larg de mărimi prin doparea controlabilă a compusului primar cu impurități în cantități destul de mici (0,001-0,01) % at. [1]. Aria proprietăților se mărește considerabil dacă acestea se dopează cu elemente din grupa de tranziție și pământuri rare [2]. În deosebi, sunt intens cercetate materialele semiconductoare de tipul $A^{III}B^V$ și $A^{III}B^{VI}$ dopate cu *Fe*, *Cr*, *Mn* [3].

În ultimii ani au fost elaborate multe metode fizice de analiză a cantităților mici de impuritate în materiale, în deosebi semiconductoare. Dar o mare parte din aceste metode sînt cu sensibilitate mică sau sînt puternic localizate la suprafață (XPS, XRD, SEM etc.). De exemplu, metoda de analiză pe baza spectrelor de emisie XPS permite determinări cantitative a elementelor impuritate și de bază într-un strat de la suprafață cu precizia ~0,5 % [4].

TEHNOLOGIA CERCETĂRII

Distribuția atomilor de *Fe* în procente atomare cît și analiza calitativă a impurităților în eșantioanele sintetizate de *GaSb* a fost analizată prin intermediul spectroscopiei atomice emisionale. Spectrele de energie au fost excitate în arc electric de curent alternativ cu ajutorul IVS-28. Probele cu masa bine determinată au fost selectate din trei părți a

lingoului așa încât să se omită posibilitatea impurificării lor cu elementele chimice componente a cuarțului din care se confecționează fiolele.

Materialul selectat cu masa de $0,050 \pm 0,001$ g a fost măcinat până la pulbere cu dimensiunile medii $50 \div 80$ μ m. Materialul pregătit pentru analiză a fost din nou cântărit și s-a încărcat în craterul electrodului de grafit spectral pur.

Spectrele de emisie au fost obținute la instalația, compusă din generatorul de tipul IVS-28 și spectrograful cu rețea de difracție DFS-8.

Puterea de rezoluție a spectrografului a fost de 6 Å/mm. Spectrele au fost imprimate pe plăci spectrale cu emulsie fotografică de tipul pancrom cu sensibilitatea 16 unit. fotometrice. Expoziția cu ardere completă a substanței din electrod s-a petrecut timp de 10 min la curent în arc electric de ~5 A.

În calitate de etalon de lungimi de undă a fost imprimat spectrul de emisie în arc electric de curent alternativ a electrozilor de fier. Conturul liniilor analitice a fost înregistrat cu ajutorul microfotometrului MF-2.

În calitate de linii analitice au fost luate liniile rezonante a atomilor de *Fe* din domeniul spectral de la 2500 Å până la 3500 Å. În acest domeniu spectral liniile analitice ale *Fe* nu sunt influențate de liniile spectrale a galiului și stibiului și permit determinări cantitative cu sensibilitate înaltă a metalelor din materialul analizat.

REZULTATE ȘI CONCLUZII

În figură (a, b, c și d) sînt prezentate, sub formă de diagramă câteva fragmente din spectrele de emisie al antimonidului de galiu dopat cu 0,38 și 3,0 % at. de Fe. Din analiza diagramei figurei. ușor se observă că intensitatea liniilor analitice crește odată cu mărirea concentrației atomilor dopanți în eșantioane în limitele erorii măsurătorilor și slab se schimbă de la o probă la alta selectate discret din materialul primar. Pe baza rezultatelor analizei spectrelor de emisie

atomice conchidem că în procesul de sinteză și creștere a monocristalelor atomii de Fe sunt solubili în antimonidul de galiu și în procesul de sinteză a compusului și de creștere a monocristalului prin metoda topirii zonale modificate se distribuie omogen în volumul monocristalului.

S-a stabilit lungimea de undă din spectrul de emisie a fierului ($\lambda = 302,064$ nm) intensitatea căreia liniar depinde de concentrația fierului în GaSb în limitele concentrației $0,38 \leq C \leq 3,0$ % at.

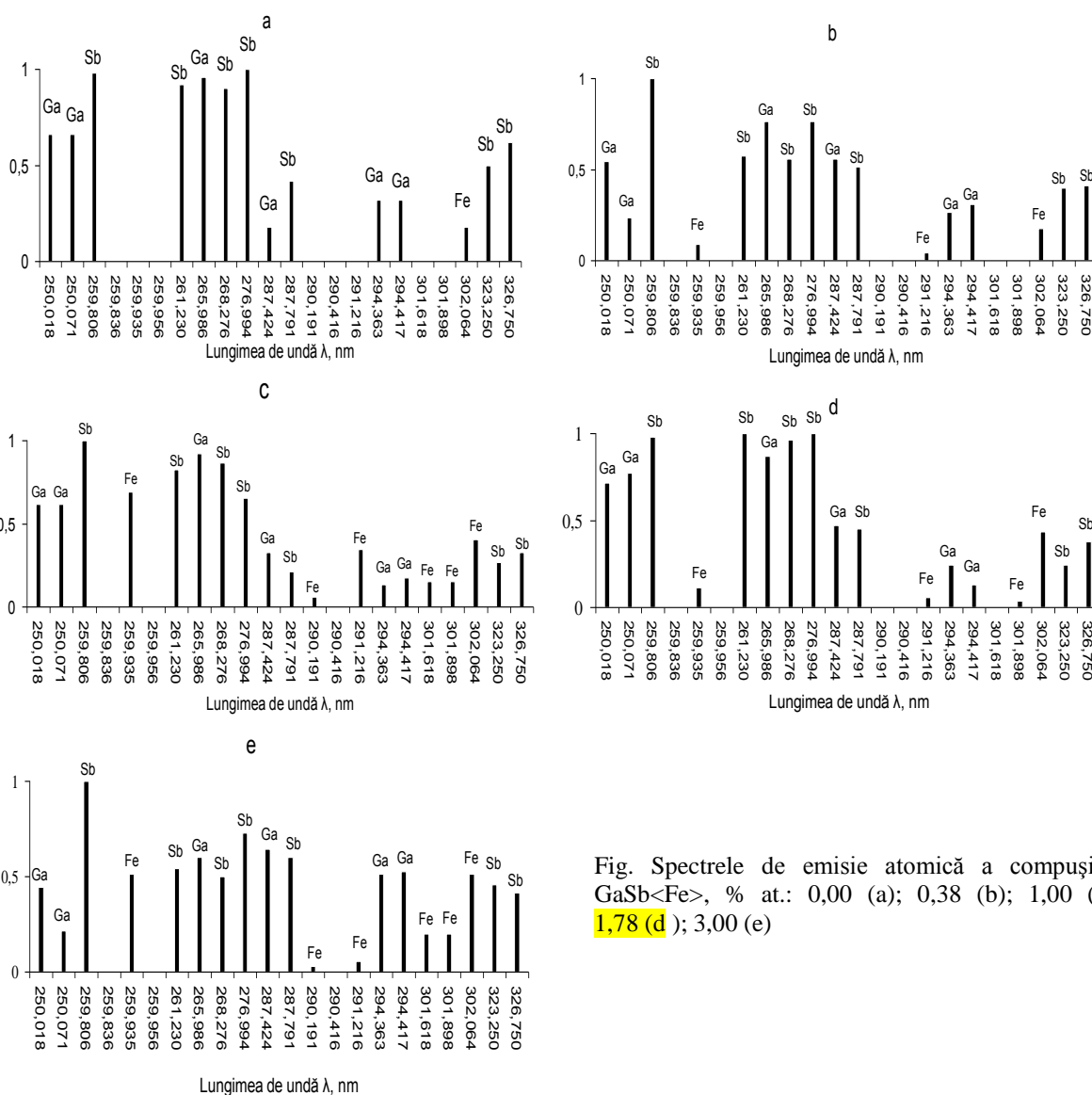


Fig. Spectrele de emisie atomică a compușilor GaSb<Fe>, % at.: 0,00 (a); 0,38 (b); 1,00 (c); 1,78 (d); 3,00 (e)

BIBLIOGRAFIE

1. Petr Y. Yu; Cardona M. Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties. Springer. 2003. P. 171.
2. Benoit C. a la Guillaume „Optical properties of II-Fe-VI” Semimagnetic Semiconductors. Handbook on Semiconductor Edit T.S. Moss and M. Bolkovski, 1994. Elsevier Science B.V. V.2. P. 507.
3. Aven M., Prener J. S. Physics and Chemistry of II-VI compounds New-York. 1967. P. 334-372.
4. Felmann L. C., Mayer J.W. Fundamentals of surface and. Thin Film analysis. Plenum Press. New York. 1985. P. 211.

Prezentat la redacție la 26 august 2012

APPLYING GRAPHITE PELLICLES FORMED BY ELECTRICAL DISCHARGES IN IMPULSE TO IMPROVE THE EXPLOITATION PERFORMANCES OF METAL SURFACES

Topala P.^{1*}, Besliu V.¹, Surugiu R.¹, Luca D.², Mazuru S.³

¹Alecu Russo Balti State University, 38, Puskin str., Balti, MD-3100, Republic of Moldova

²Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, Carol I Blvd, Nr.11, 700506, Romania

³Technical University of Moldova, 168, blvd. Ștefan cel Mare, MD-2004, Chisinau, Republic of Moldova

*e-mail: pavel.topala@gmail.com

There is a number of issues such as the effect of wax formation in the pipe plugs during the extraction and transportation of oil (petroleum) through pipelines. For this purpose, different technologies are used to avoid this effect (surface hardening, surface pellicle formation, ultrasound application, etc.). We have developed a technology of graphite pellicle formation by applying electrical discharges in impulse. For this purpose, a rotating tool-electrode made of graphite, included in the circuit of a current pulse generator, is applied, and the work piece serves as a counter-electrode. Continuous or strip-like pellicles are formed by establishing the required parameters of electrical discharge, the interstice size and the frequency of discharge impulse through a relative movement between the tool-electrode and piece. The formation of graphite pellicles on the piece surfaces does not lead to changes in their geometry but gives them new properties. The process of graphite pellicle formation is accompanied by hardening the surfaces made of construction steel by 3 to 8 times at the depth of 3...10 μm . As a result of this type of machining, carbon partially diffuses into the work piece surface with carbide formation. The continuity of processed surface reaches 90...100 % shares and the amount of carbon on the surface exceeds 90 % of carbon. Wear tests of glass mold poansons have demonstrated that they resist over 57 000 cycles without any change of geometry and dimensions. The paraffin casting inside the machined tubes with graphite pellicle formation have shown that it does not adhere to the pipe surface. The graphite pellicle formation on the frontal surfaces of the nuts demonstrates that it omits the effect of their sticking to the mating surfaces. Graphite pellicle formation is possible on flat and rotating surfaces, that is why it may be applied to cover the interior pipe surface in order to avoid the effect of wax formation in the pipes during oil extraction and transportation; in anti-stick pellicle formation in mechanical joints; to increase the wear resistance of form pieces for glass molding.

Keywords: graphite pellicles, electrical discharges in impulse, anti-stick, hardening, carbon

Există un șir de probleme cum ar fi efectul de formare a dopurilor de parafină în conducte în procesul extragerii și transportării petrolului prin conducte. În acest scop se aplică diferite tehnologii de omitere a acestui efect (durificarea suprafețelor, formarea peliculelor, aplicarea ultrasunetelor, etc). Noi am realizat o tehnologie de formare a peliculelor de grafit cu descărcări electrice în impuls. În acest scop se aplică un electrod-sculă rotitor executat din grafit care este inclus în circuitul unui generator de impulsuri de curent, iar în calitate de contra-electrod servește piesa de prelucrat. Stabilind parametrii necesari a descărcărilor electrice, mărimea interstițiului și frecvența impulsurilor de descărcare printr-o mișcare relativă între electrodul-sculă și piesă se formează peliculele continue sau sub formă de fășii. Formarea peliculelor de grafit pe suprafețele pieselor nu conduce la modificarea geometriei acestora ci le conferă noi proprietăți. Procesul de formare a peliculelor de grafit este însoțit de durificarea suprafețelor executate din oțeluri de construcție de la 3 la 8 ori la adâncimi de 3...10 μm . În rezultatul acestui tip de pelucrare carbonul parțial difuzează în suprafața pelucrată cu formarea carburilor. Continuitatea suprafețelor prelucrate atinge cote de 90...100 %, iar cantitatea de carbon pe suprafață depășește conținutul de 90 % carbon. Încercările de rezistență la uzură a puansoanelor formelor de turnare a sticlei au demonstrat că acestea rezistă la peste 57000 de cicluri de turnare în lipsa modificării geometriei și dimensiunilor. Turnarea parafinei în țevi prelucrate în interior cu formarea peliculelor de grafit au demonstrat că ea nu aderă la suprafața țevilor. Formarea peliculelor de grafit pe suprafețele frontale a piulițelor demonstrează că ele omit efectul de priză a acestora cu suprafețele de îmbinare. Formarea peliculelor de grafit este realizabilă pe suprafețe plane și suprafețe de rotație din care motiv poate fi aplicată la acoperirea suprafețelor interioare a țevilor în scopul omiterii efectului de formare a dopurilor de parafină în conducte atât la extragerea cât și la transportarea lui; la formarea peliculelor antipriză în îmbinările mecanice; la sporirea rezistenței de uzură a pieselor formelor pentru turnarea pieselor din sticlă.

Cuvinte-cheie: pelicule de grafit, descărcări electrice în impuls, antipriză, durificarea, carbon

INTRODUCTION

Modern technology continuously tends to save materials and energy consumed in realizing products and in the functioning of pieces, apparatus and tools in the building of which they had been used. An increase of metal surface durability permits the realization of these desiderata. For example, the industry of glass manufacturing faces a whole series of problems as far as transverse plates of glass molding are concerned. The increase of their durability would be possible if the active part is covered with a graphite pellicle via electric discharges in impulse that would allow to change the superficial stratum properties, namely the micro hardness and durability increase and would serve as an ointment to decrease the power of abrasion between the glass mass and the transverse plate. There are also problems in the oil industry where paraffin stoppers appear in the oil transport pipes that adhere to their surface and plug them.

It is known [1, 2] that pieces and machine aggregates wear out during the working process and this leads to the modification of geometric dimensions, form and superficial strata properties; in some cases fissures, curves, torsions, distortions or tears appear. To increase durability nowadays both traditional and non traditional methods of surface processing may be used. One of these is the method of electric discharges in impulse. To process the surface according to this method different electricity conducting materials may be used as anode tool electrodes, such as copper, nickel, metal alloys, metal carbides, graphite, etc. which influence the chemical composition and the physical – mechanical properties of the piece subjected to investigation (changing its hardness, resistance to fissures and roughness).

It was demonstrated that the use of tool-electrodes made of graphite may influence the decrease of roughness and the micro hardness increase in the superficial stratum subjected to processing; it increases the durability of pieces applied in machine and apparatus building [3-6]. In all the papers published by other authors the tool electrode made of

graphite is connected as an anode to the current source. We suggest it should be used as a cathode (a situation in which it wears away more strongly), anode and a combination (cathode-anode). Thus, as it was demonstrated in many papers [3-8], we will be able to increase the chemical composition and the physical-mechanic properties of the processed surfaces more efficiently.

MATERIALS AND METHODS OF RESEARCH

The experimental research has been done under conditions of air at atmospheric pressure in a regime of under-excitation in which the piece or the tool-electrode had the possibility to change its polarity during one cycle of processing or in alternative cycles. Under the influence of induction impulse a conductivity channel was formed through which the power impulse energy was emitted accompanied by the formation of the plasma channel which provokes essential modifications at the piece surface.

Construction steel 3, 45 and different types of cast iron were used to make pieces or samples subjected to processing. The tool-electrode is a bar with a 2-3 mm diameter and is made of pyrolytic graphite. The graphite tool-electrode was used as cathode, anode or in a combined regime. Based on the data given in specialized literature and taking into account our own experimental results [3-6], we may state that it wears out more strongly when it functions as a cathode than when it is an anode. It means that there is a greater quantity of carbon which due to the applied energy impulse diffuses in the surface stratum provoking structural and chemical composition modifications in it. When it is connected as an anode it may influence the modification of the surface stratum micro hardness, the roughness decrease and the oxidation of the processed surface. When the combined regime of processing is applied, a more advantageous modification of the processed piece hardness and durability takes place due to the physico-chemical processes that occur in the interstice and in the surface stratum of the piece [4, 6].

Unipolar and bipolar impulse energy sources were used to perform the experiments. The unipolar impulse supply source ensures the following parameters: emitted energy in the interstice - $W_S=0...4,8$ J, discharge frequency - $f=0...50$ Hz, impulse duration - $\tau=0...250$ μ s. The generator of bipolar impulses ensures the following technological parameters: energy emitted in the interstice - $W_S= 0...4,8$ J, discharge frequency - $f=0-50$ Hz, the impulse discharge duration varied between 9 and 94 μ s, the intervals between impulses constituted 6...15 μ s. During the experiments the interstice size was adjusted to the micrometric scale and varied between 0...2,5 mm.

Due to the technological parameters ensured by the installation, the processing could be realized in the regime of maintaining EDI on both „warm” electrode spots (when the processed surface melted) and on „cool” electrode spots (when the processed surface did not melt, though at nanometric depths the melting does take place).

EXPERIMENTAL RESULTS AND THEIR ANALYSIS

Below we offer a physical pattern of the graphite tool-electrode material transfer to the processed surface piece via electric discharges in impulse in a regime of under-excitation.

The concept of the physical pattern comes from the analysis of other authors' experimental results [7, 8] which stated that a more obvious graphite wearing away occurs when the electrode is connected to the discharge circuit of electric power impulse generator as a cathode. It was stated in paper [8] that the quantity of material drawn from the electrode surface during the process of electric discharges in impulse may be determined according to:

$$m = k\rho U_e \int_0^{\tau} i(t)dt \quad (1)$$

in which k is the proportionality coefficient; ρ is the density of the electrode material, U_e is the voltage decrease at the electrode surface; i is the power momentary

value of electric discharges in impulse; τ is the duration of the electric discharge in impulse.

According to papers [7, 8] the ratio for the same conditions of thermal or thermo-chemical treatment will be the following:

$$\frac{m_a}{m_c} = \frac{U_a}{U_c} \quad (2)$$

in which m_a and m_c are respectively the anode and cathode worn away mass, U_a and

U_c - the power decrease at the anode and cathode surface. If we take into account the fact that the graphite electrode wearing away is higher when it is connected as a cathode we have to conclude that the power decrease at the surface is higher too:

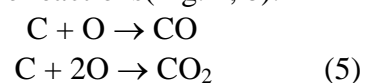
$$U_c > U_a \quad (3)$$

The higher the voltage decreases at the cathode-electrode surface the bigger the quantity of emitted energy at its surface which is equal to:

$$W_c = U_c \int i(t)dt \quad (4)$$

In conformity with the theory of electroerosion the material from the anode surface is drawn under the form of positive ions while electrons are mainly emitted from the cathode surface. These statements are not valid for electrodes made of graphite used as cathodes. As the process of electroerosion is an electrochemical one and occurs at high temperatures we may suppose that recombining and dissociative processes take place at the anode-electrode and cathode-electrode surfaces and in the plasma channel.

Concluding from the real conditions (working medium - air at atmospheric pressure) we could make the following assumption: due to the fact that the oxygen in the plasma channel interacts more intensively with the surface of the cathode - electrode, oxidation reactions take place accompanied by carbon oxide CO emission and possibly the formation of carbon dioxide CO₂ according to the reactions(Fig. 1, b):



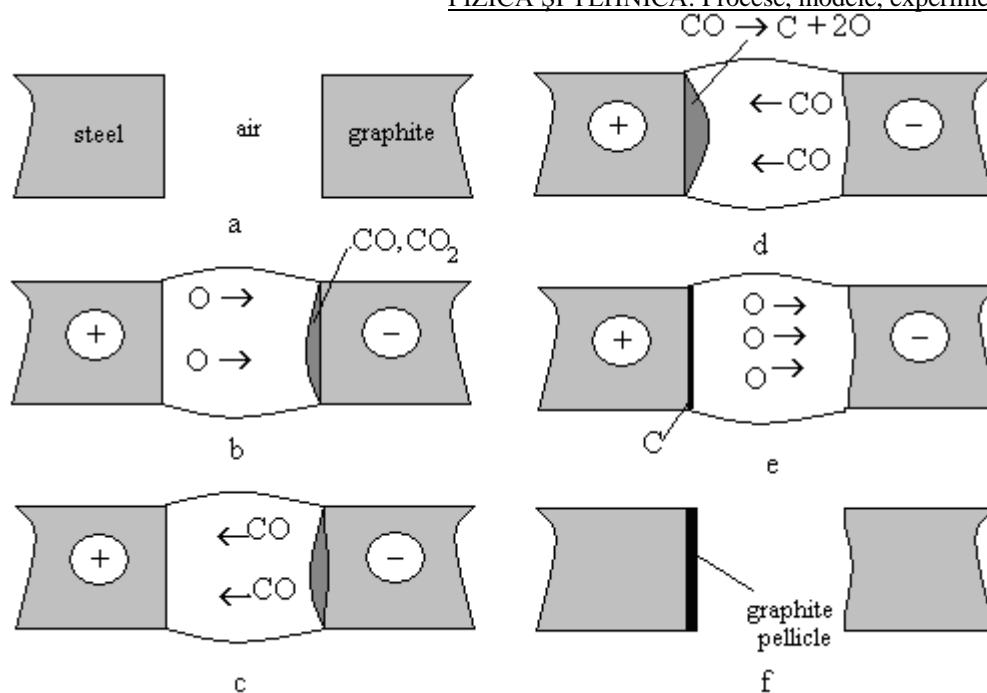


Fig. 1. Physical model of forming the graphite pellicle on the piece surface under the influence of electric discharges in impulse: a) initial state of electrodes; b) formation of oxide dioxide carbon; c) electrifying the gas molecule; e) formation of the graphite pellicle and of oxygen; f) the final state of electrodes.

The results obtained by the authors of the paper [9] concerning the processes of forming oxide pellicles on the metal piece surfaces by applying electric discharges in impulse may serve as confirmation of graphite oxidation processes at the cathode surface. The carbon oxide in the plasma of electric discharges in impulse electrifies negatively by picking up an electron and it is pushed towards the anode piece (Fig. 1, c).

Due to the fact that the emitted energy at the anode surface is greater than that in the interstice the gas molecule dissociates into carbon and oxygen ions (Fig. 1, d). The oxygen ions return to the plasma channel and again execute the superficial oxidation of the cathode, while the carbon ones recombine at the anode surface forming the graphite pellicle (Fig. 1, e). Then the graphite pellicle formed on the piece surface (Fig. 1, f) is influenced by the heat emitted at the interface with the plasma channel and is subjected to processes of diffusion in the piece surface accompanied by the formation of the hardened stratum. However the erosion of a certain amount of graphite from this surface is not excluded in the last phase.

When the polarity is changed the tool-electrode wears away less and under the

influence of the plasma channel energy the diffusion of the graphite pellicle in the piece and the micro hardening at the surface take place, thus intensifying the functional properties of the processed pieces.

The obtained experimental results are a good confirmation of this. The experimental research on the formation of graphite pellicles on the transverse plate surface of the glass molding form made of cast iron points out the following: the analysis of the processed surface morphology has shown that the formations on the surface do not exceed micrometric sizes. A considerable amount of carbon (about 80 %) is found in the atomic content besides initial components of the processed material [10].

It cannot freely exist as it forms connections in the metal structure forming carbides (maybe diamond phases too) or in separate structures under the form of graphite.

If we analyze what is represented in Fig. 2 we may state that the greater part of carbon transferred to the piece surface is found at micrometric depths which gives us the possibility to conclude that it is possible to form separate carbon and graphite phases.

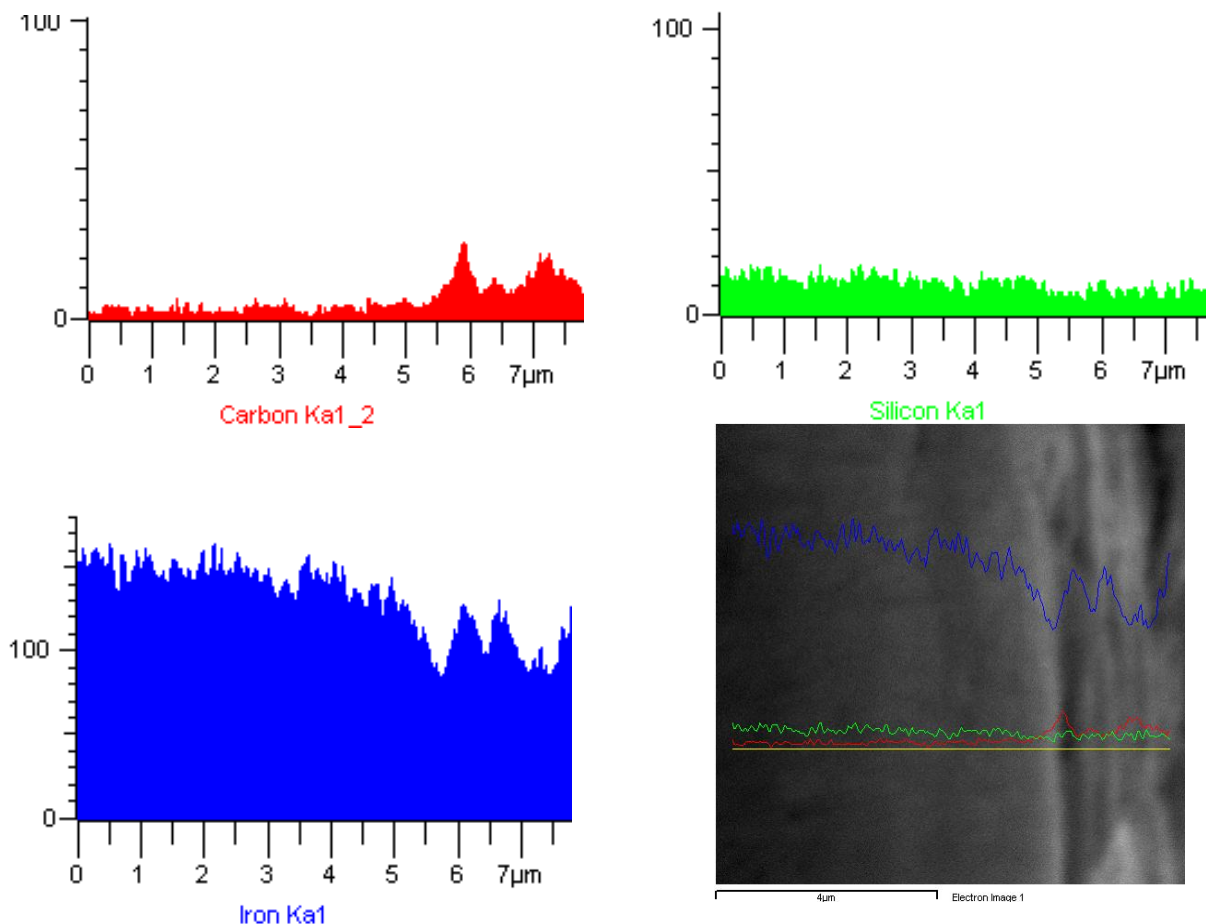


Fig. 2. Carbon distribution in the processed surface.

The above said is supported by the results obtained when testing the transverse plates from the glass molding forms under real conditions of exploitation. The thickness of the graphite pellicles formed on the transverse plate processed surfaces are within the limits of nano- and micrometric scale. It was stated that the transverse plates of the glass casting forms on the surface of which graphite pellicles were formed functioned in 57600 cycles with no modification of their geometric form and dimensions.

Taking this into account experimental research has been done in a technological cycle to compare the wearing away of transverse plates of glass molding forms. We tested transverse plates covered with graphite pellicles using the method of EDI and pieces without deposits. After depositing the graphite pellicle the transverse plate diameter increased approximately by 14 μm compared to the initial diameter, that is, graphite deposits were

formed with a thickness of about 7 μm on the surface under the form of a pellicle. After measuring the fissure of the iron cast transverse plate covered with graphite after functioning in the technological cycle (for 75 hours) it was possible to notice that its dimensions along its active length did not reach the initial quota, while the uncovered transverse plate was greatly worn away at about 10 μm on some portions, on others there was an increase of the initial dimension because of the adhered glass mass. Comparing the obtained results concerning the dimensional wearing away of transverse plates with and without graphite deposits we may state that the ones that have graphite deposits possess another reserve to function before reaching the initial dimensions and, of course, a considerable reserve before reaching the value of the admissible technological fissure. This proves that the graphite stratum deposited on the functional surface

simultaneously performs more functions: anti-wearing away protection, exclusion of glass mass adherence to its surface, it is a solid ointment and it intensifies the piece refractibility.

The practical applications, executed on steels confirming the fact that when the tool-electrode is used in any of the three suggested regimes of processing (described in details in papers [4, 6]) the white stratum of a certain hardness is formed, confirm the model of surface stratum formation when graphite is deposited. The experimental research shows that when the tool-electrode is used as cathode [5] a white stratum is formed under the graphite pellicle and its micro-hardness is higher than that of the basic material by about 1,5...2 times. When the tool-electrode functions in the regime of anode [8, 11] an intensification of the micro hardness is noticed by about 2-5 times; it is also noticed that the surface gets oxidized when the graphite pellicle is missing.

The surface hardening is probably caused by the chemical-thermal effects that are produced in the processed surface (micro-hardening and enrichment with elements that originate from the working medium: nitrogen, oxygen and hydrogen). The above mentioned confirms what was expressed in the initial hypothesis about wearing away and graphite transfer. When the combined regime of processing is used, we may notice that the

maximum micro-hardness is obtained in two passings, for the emitted energy in the interstice of $W=0,42$ J and it makes $101,8 \times 10^8$ Pa which is about 10 times higher than the micro-hardness value of the material used to make the piece Fig.3(2), after which the maximum micro-hardness of the white stratum decreases. For the energy emitted in the interstice of $W=0,58$ J Fig. 3(3) the maximum value of micro-hardness is also obtained for two passings that make $47,88 \times 10^8$ Pa, being approximately 4 times higher than that of the piece material, then also following a decrease of maximum micro-hardness at a greater number of passings. For energy emitted in an interstice of about $W=0,26$ J the curve of maximum micro-hardness of $22,6 \times 10^8$ Pa has an exponential form Fig. 3(1) because the maximum micro-hardness is obtained at a single passing. The thickness of the white stratum does not exceed 10...11 μm for maximum values of micro-hardness. In some cases, we can notice that the white stratum micro-hardness decreases while its thickness increases. This effect may be explained both by the processes of returning the material to the surface of the piece that is treated thermo-chemically via electric discharges in impulse and by the surface stratum self destruction under the influence of remanent voltages in it.

$H_{\max} \times 10^8, \text{ Pa}$

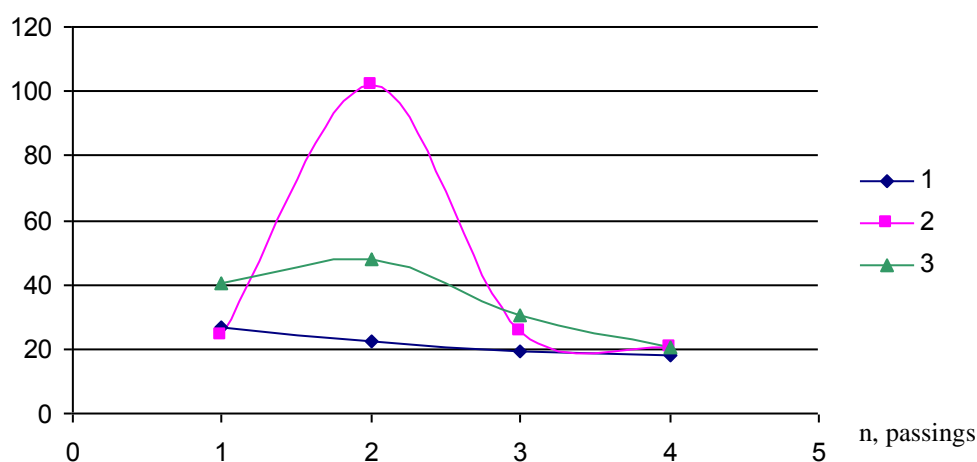


Fig. 3. Dependency of micro hardness maximum value on the number of passings for pieces made of steel 45 after the interaction of electric discharges in impulse through "cold" electrode spots for: $C=8 \mu\text{F}$; $f=8$ Hz; $S=0,5$ mm: 1)- $W=0,26$ J; 2)- $W=0,42$ J; 3)- $W=0,58$ J; the combined processing regime

Thus, in the case of combined processes, depending on the chosen technological regimes of processing, the increase in micro-hardening may be about 10 times higher than that of the material used for the pattern.

Latest experimental research attests the fact that the use of the graphite tool-electrode for the surface processing via EDI improves the mechanical properties at the macroscopic level, such as the mechanical resistance at tearing. The testing of patterns processed with uni and bipolar impulses in the presence or absence of the graphite pellicle showed that the maximum tearing force for the steel St 3 covered with graphite constitutes 81000 N and for the one that is uncovered - 80500 N, that is, as a result of processing with graphite the maximum tearing force increases with 500 N, which is not found when using electrodes made of metal carbides, a case when the maximum mechanical tearing force decreases after the deposit from the respective material is formed. That is why the carbide pellicles could be convenient for use in the formation of poly-component strata.

CONCLUSIONS

From what was shown in the present paper we may conclude the following principled moments:

- Graphite erosion is strongly conditioned by the energy emitted supplementary in the interstice under the influence of oxidation reactions;
- The graphite pellicle formation flows more intensive when the tool-electrode is connected in the circuit of discharge as cathode;
- The formation of metal carbides with an increased resistance to wearing away is possible under the graphite pellicle deposited on the piece surface;
- The deposited graphite pellicle simultaneously performs more functions: anti-wearing away protection, exclusion of glass mass adherence to its surface, it is a solid ointment and it intensifies the piece refractibility;

- The micro-hardness of processed piece surface stratum increases by about 10 times in comparison with the micro-hardness of the material used for execution at depths of maximum 10-11 μ m;

- The maximum force at mechanical tearing (at stretching) increases with 500 N compared to those not processed via EDI.

BIBLIOGRAPHY

1. Bardac D., Rinea C., Paraschiv D. Technology of surface processing. Junimea. Iasi. 2005. 180 p.
2. Paraschiv, D. Technology of recondition and processing of metal surfaces. Junimea. Iasi. 2005. 493 p.
3. Mihaliuc A. The roughness reduction of electro-spark CO rings during the following processing with graphite electrode. EPI, 2003, nr. 3, p. 21-23.
4. Beshliu V. Structure and Properties of Surface Layers of Pieces Cemented when Interacting with the Plasma Channel of Electric Discharges in Pulse. The annals of „Dunarea de Jos” University of Galati, Fascicle V, Technologies in machine building. 2008, vol. 1, p. 24-30.
5. Topala P., Besliu V. Graphite deposits formation on innards surface on adhibition of electric discharges in impulses. Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, 2008, T.LIV, p. 105-111.
6. Besliu V. Investigations aimed at thermal and thermo-chemical treatment of piece surfaces by applying electrical discharges in impulse. PhD thesis Resume. Galati. 2008. 53 p.
7. Topală P. The energy distribution in the technological gap applying the electrical discharges in impulse, Iasi, Edition PIM. Non-conventional technologies review, 2007, nr. 1, p. 129-132.
8. Topala P., Stoicev P. Technologies of processing conductible materials by applying electric discharges in impulse. Chisinau Technics-Info, 2008, 265 p.
9. Topală P., Ojegov A. Formation of oxide thin pellicles by means of electric discharge in pulse. Bulletin of the Polytechnic

Institute of Iasi, 2008, vol. LIV (LVIII), p. 121-128.

10. Topala P., Mazuru S., Besliu V., Cosovschii P., Stoicev P. Increasing the durability of glass moulding forms applying graphite pellicles. Proceedings of The 14th International Conference, Modern Technologies, Quality and Innovation, 2010, p. 635-638.

11. Topala P., Stoicev P., Epureanu A., Beshliu V. The hardening of steel surfaces on the sections for electro-spark alloying. International Scientific and Technical conference Machine-building and technosphere of the XXI century, Donetsk, 2006, p. 262-266.

Prezentat la redacție la 15 septembrie 2012

OPTICAL PROPERTIES OF COMPOUNDS WITH SUBMICRON POINTS OBTAINED THROUGH Ga_2S_3 INTERCALATION WITH Cd

Racoveț O.¹, Evtodiev I.^{1*}, Caraman Iu.², Rotaru I.¹, Lazăr G.²

Moldova State University, 60, Alexei Mateevici str., Chisinau, MD-2009, Republic of Moldova

“Vasile Alecsandri” University of Bacau, 157, Calea Marasesti, Bacau, 600115, Romania

*e-mail: ievtodiev@yahoo.com

Luminescence and optical absorption spectra of Ga_2S_3 single crystals were investigated at temperatures of 78 K and 293 K. Optical band gap is equal to 3.27 eV and 3.457 eV at 293 K and 78 K respectively. Luminescence spectrum of single crystal lamellas at temperature of 78K consists of three bands with peaks at 2.04 eV, 1.84 eV and 1.66 eV. Native structural defects form deep recombination and electronic capture levels localized within the Ga_2S_3 band gap.

Keywords: Ga_2S_3 , single crystals, intercalation, photoluminescence, absorption.

Au fost obținute spectrele de luminiscentă și absorbție ale monocristalelor Ga_2S_3 la temperaturi de 78 K și 293 K. Banda optică interzisă are mărimea de 3,27 eV la 293K și 3,457 eV la 78 K. Spectrul de luminiscentă al peliculelor monocristalului pentru temperatura de 78 K este format din trei benzi cu valorile maxime de 2.04 eV, 1.84 eV și 1.66 eV. Defectele structurale proprii inițiază formarea nivelelor de recombinare și captare de electroni, localizate în interiorul benzii interzise.

Cuvinte-cheie: Ga_2S_3 , monocristale, intercalare, fotoluminescență, absorbție.

INTRODUCTION

Interest towards $A_2^{III}B_3^{VI}$ semiconductors, which are still little studied, has increased with appearance of papers demonstrating that compounds of this group may have technical applications in various fields of optoelectronics, photonics and interferential optics [1 - 6].

Ga_2S_3 belongs to the class of materials with native structural defects Ga_2S_3 , which are less investigated. High concentration of native structural defects determines the physical properties of this material, and primarily, the low electrical conductivity. Being a semiconductor with wide band gap, Ga_2S_3 is characterized by strong photoconductivity in the blue-violet region of the spectrum [7, 8]. $\beta-Ga_2S_3$ has wurtzite-type structure with cell parameters: $a = 3,678\text{Å}$, $c = 16,018\text{Å}$ [9, 10]. Due to specific structural bonds, single crystals of $\beta-Ga_2S_3$ can be easily split in the perpendicular direction to the C axis. Ga_2S_3 is considered a prospective material for various technological applications: neutral layer heterojunctions [4, 5, 11], optical and optoelectronic applications [12, 13], photovoltaic structures [14, 15] and luminescent screens [16, 17]. In recent years, the attention of researchers is focused on

radiative properties of gallium sulphide doped with Mn^- , Ag^- , Cu^- , Ge și Sm [19-21]. These dopants form deep recombination levels and luminescence centers related to vacancy of metal sublattice.

Fundamental band edge absorption (AO) spectra and photoluminescence (PL) spectra of Ga_2S_3 compound intercalated with Cd in vapor phase are analyzed in the paper.

EXPERIMENTAL METHODS

PL and AO spectra were measured for plan-parallel plates of Ga_2S_3 and Ga_2S_3 intercalated with Cd in vapor phase. Optically homogeneous Ga_2S_3 single crystal layers with 2...8 mm² area and thickness varied from ~50 μm to 1...2 mm, were obtained using I_2 vapor transport at normal atmospheric pressure. As transport material, single crystals grown by Bridgman method from primary elements of Ga (4N) and S in stoichiometric proportions were used. Optically transparent plates of $\beta-Ga_2S_3$ with perfect surfaces were grown at temperature gradient of ~20° cm⁻¹. Single crystal plates of $\beta-Ga_2S_3$ were intercalated with Cd from vapor phase by means of heat treatment at $T = 500\text{ K}$ for 6 h.

Photoluminescence at 78 K and 293 K was registered for single crystal layers of Ga_2S_3 with the optical axis (C_6) perpendicular to the sample surface. Cd excess was evaporated from the Ga_2S_3 plate surface by heat treatment in vacuum at temperatures of 400...420 °C for 30 min.

The spectral characteristics of AO and PL spectra were registered using a spectrophotometer assembled on MDR-2 monochromator with diffraction grating (1200 mm^{-1} and 600 mm^{-1}). As a light source for optical measurements (transmission and reflection) at temperature of 293 K, a lamp with W filament was used. Photoluminescence was excited with He - N_2 laser radiation ($\lambda = 337,4$ nm). Excitation radiation density was varied using neutral density filters (thin layers of Pt on amorphous quartz supports).

EXPERIMENTAL RESULTS

Absorption spectra of $\beta - Ga_2S_3$ single crystals with hexagonal crystalline structure are shown in Figure 1 at 78 K (curve 1) and 293 K (curve 2). Two pronounced sectors with slopes of 3,15...3,20 eV and 3,33...3,35 eV are manifested on the line of $\alpha(h\nu)$ dependence at $T=293$ K. The second sector probably corresponds to the direct optical transitions between the valence band (VB) top and conduction band (CB) bottom. Fundamental band edge absorption in Ga_2S_3 crystals at 293 K is located in the energy range of 3,32...3,36 eV. Extrapolating linear segment of the $f(h\nu)$ dependence at $\alpha \rightarrow 0$, it was appreciated the width of band gap of $\beta - Ga_2S_3$ crystals equal to 3,27 eV. Relatively high values of absorption coefficient in the region of 3,20...3,33 eV are caused by the interaction of photon-electron-phonon type.

At low temperatures (Figure 1, curve 1), two narrow absorption lines are manifested at 3,48 eV and 3,42 eV. Rapid decrease of these bands intensity with increasing temperature indicates the excitonic nature of these lines. Considering the excitons in $\beta - Ga_2S_3$ crystals with structural defects as having large radii (Vanier Mott excitons), the binding

energy of the electron-hole pair is estimated to be equal to 72 meV, width of band gap is equal to 3,475 eV at $T=78$ K.

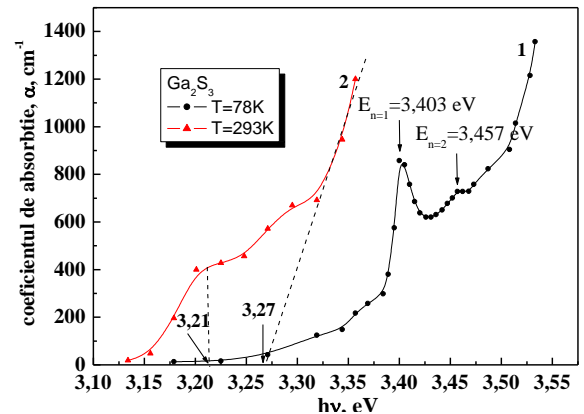


Fig. 1. $\beta - Ga_2S_3$ single crystals absorption spectra at 78 K (curve 1) and 293 K (curve 2).

Photoluminescence spectrum of $\beta - Ga_2S_3$ crystals at $T=78$ K (Fig. 2) consists of a dominant intensity band at 1,873 eV and a low intensity one with maximum at 2,84 eV. Since Ga_2S_3 crystals are of n -type, energy of levels corresponding to these PL bands can be equal to 0,43 eV and 1,40 eV above the valence band maximum.

Relatively large width of the dominant PL band and the lack of vibrational structure indicates a strong phonon emission. PL band half-width in the temperature range of 80 ÷ 293K weakly depends on temperature (increases by about 30 meV), which is in good correlation with the Debay temperature ($\theta \approx 280K$).

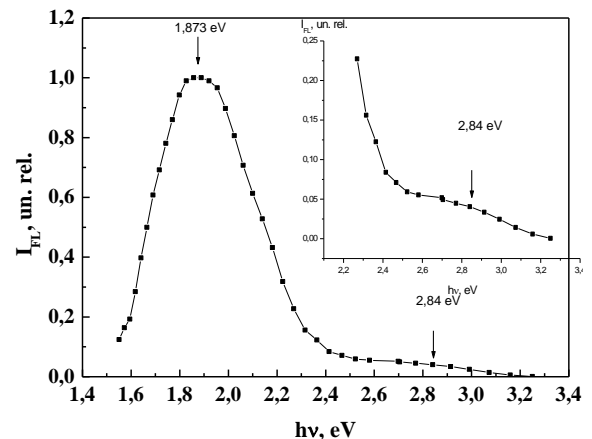


Fig. 2. Photoluminescence spectra of Ga_2S_3 single crystal at 78K.

If we admit that the luminescence is caused by radiative transitions of electrons from the conduction band to deep acceptor

levels, then the energies of these two levels of recombination (electron-hole) are found at 0,72 eV, and, respectively, at 1,62 eV above the valence band maximum.

Currently, there is no well-argued theory regarding the energy states of intrinsic and dopant electros. But analyzing the obtained results for two limiting cases, the strongly doped semiconductors [4, 5] and amorphous semiconductors [6], we can admit that the electronic bands on the edge of Brillouin band are easily curved, entering the band gap. Thus, optical transitions can occur between the *VB* and *CB* tails. Relatively high absorption coefficient in the middle slope can be explained by the presence of these absorption mechanisms.

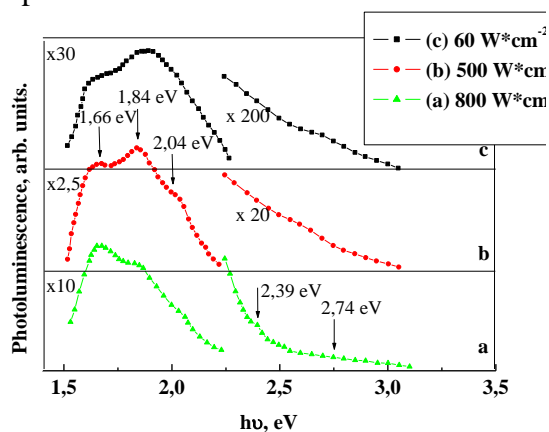


Fig. 3. Photoluminescence spectra of Ga_2S_3 single crystal layers ($d=58 \mu m$) at temperature 78 K for various excitation densities.

Further, we analyze the the photoluminescent properties of Ga_2S_3 single crystal plates with thickness of 58 μm . *PL* spectra at three excitation densities (800 W/cm^2 , 500 W/cm^2 and și 60 W/cm^2) of Ga_2S_3 single crystal plates at 78K are shown in Fig. 3. As we can see, *PL* spectra cover the wide range of energies from 1,5 eV up to 3,1 eV. *PL* intensity slowly increases in the range of absorption band edge, which, as noted above, may be determined by electronic transitions between the energy bands tails. The low intensity of photoluminescence is probably caused by high probability of non-radiative transitions between these states.

The intensive luminescence begins at energies less than 2,5 eV. Starting with the energy of 2,5 eV, *PL* increases rapidly irrespective of excited beam density and

reaches the maximum value at 1,84...1,95 eV. The *PL* band in this spectral region is due to overlapping of three *PL* bands with maxima at 2.04 eV, 1.84 and 1,67...1,65 eV. As we can see, comparing the curves a, b and c (Fig. 3), the intensity of this band depends ambiguously on the excitation beam intensity. Peculiarities at 2,39 eV and 2,74 eV (Fig. 3) are determined by the presence of two acceptor levels localized at 0,92 eV, and, 0,47 eV respectively above the valence band edge [7].

PL spectra of Ga_2S_3 single crystals subjected to the heat treatment at 480 °C for 6 h in *Cd* vapors are shown in Fig. 4, a. Energy of *PL* bands, as well as probable interpretation of the *PL* spectrum structure are presented in the Table.

Particles energy in absorption and luminescent spectra of Ga_2S_3 and $Ga_2S_3:Cd$ single crystals.

Compound	Optical band gap E_g , eV		Luminescence, arb. unit.					
	293 K	78 K	3.27		3.457			
Ga_2S_3			B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	
			2.74	2.39	2.04	1.84	1.66	
Ga_2S_3 tratat în vapori de Cd			A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆
			2.92	2.75	1.90	1.76	1.64	1.38

The *PL* integral intensity of the dominant band ($h\nu \approx 1,83eV$) decreases by more than 5 times in the temperature range from 78 K up to 293 K (room temperature). The temperature quenching of the dominant *PL* band with a maximum in the region of 1,64...1,76 eV is shown in Fig. 4, b. As one can see, the *PL* intensity (*L*) of Ga_2S_3 crystals intercalated with *Cd* is well described by the formula:

$$L = L(0) \left(1 + \exp \frac{\Delta E}{kT} \right) \quad (1)$$

where ΔE is the energy of temperature quenching of photoluminescence, $L(0)$ is *PL* intensity at $T=0K$, K is the Stefan-Boltzmann constant.

The PL intensity decreases by exponential law with the factor of 60 meV in the temperature range of 79...293 K, and this quenching is stronger at higher temperatures, the exponent factor being 100 meV. Thus, in Ga_2S_3 crystals intercalated with Cd, the thermal activation energy for orange band is 60 meV and 100 meV.

The PL spectra of Ga_2S_3 crystals at excitation densities from 60 W/cm² to 800 W/cm² are presented in Fig. 5. As one can see, the $L(W)$ dependence may be described by a power law of type:

$$L \propto W^p \quad (2)$$

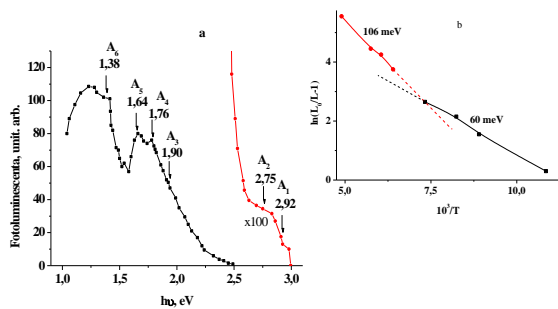


Fig. 4. Photoluminescence spectra of Ga_2S_3 single crystals intercalated with Cd (a) and temperature quenching of the dominant PL band with a maximum in the region of 1,64...176 eV (b).

The p index is a photoluminescence kinetics characteristic, which can be found from Fig. 5. This parameter is equal to 0.9 and 1,0 for 2,04 eV and 1.84 eV bands respectively, that indicates that these bands are due to monomolecular kinetic processes. The p parameter is equal to 1,4 for 1,65 eV band and this band is of recombination nature.

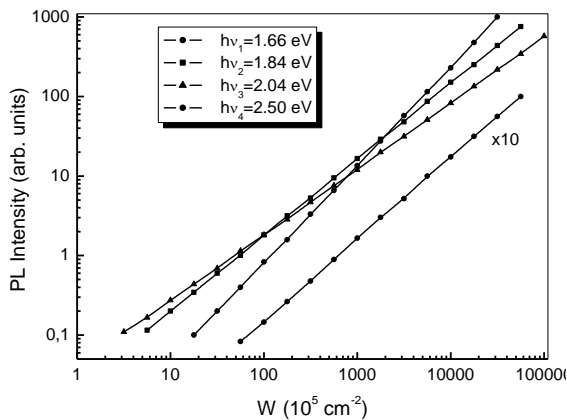


Fig. 5. The dependence of PL intensity, L , on excitation density power, W , for single crystal layers of Ga_2S_3 .

From the analysis of the absorption and photoluminescence spectra at temperature 78 K and 293 K, as well as temperature quenching, the diagrams of possible radiative energy transition in Ga_2S_3 and Ga_2S_3 crystals intercalated with Cd were elaborated (Fig. 6).

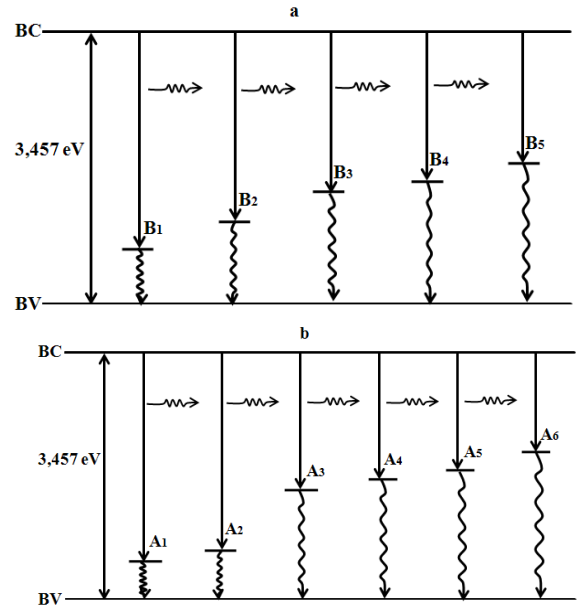


Fig. 6. Diagram of recombination levels in Ga_2S_3 (a) and Ga_2S_3 crystals intercalated with Cd (b) at temperature of 78K.

CONCLUSIONS

Heat treatment of single crystals in Cd vapors at temperature of 480 °C changes the diagram of levels of recombination luminescence. Cd atoms intercalated in Ga_2S_3 form recombination deep levels with energy of 0,72 eV and 1,62 eV.

The diagram of radiative levels within the band gap of Ga_2S_3 compound, formed as a result of heat treatment in Cd vapors at temperature 480 °C, was elaborated.

It was established that direct optical transitions in single crystal layers of $\beta-Ga_2S_3$ take place both at the temperature of 78 K and 293 K. The band gap energy is equal to 3,27 eV at temperature of 293 K, and 3,457 eV at 78 K.

REFERENCES

1. Webster J. G. (Ed.), The Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics

Engineering, Electronic Materials. John Wiley & Sons, New York, 2001. p. 17616.

2. Afzaal M., O'Brien P. J. Recent developments in II–VI and III–VI semiconductors and their applications in solar cells. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, p. 1597-1602.

3. Caraman M., Cuculescu E., Evtodiev I. Bistable optic modulators made from monocrystalline layers GaSe (Cu). *J. Optoelect. Adv. Mater.*, 2005, 7 (2), p. 805-810.

4. Matore H. F. Defect Electronics in Semiconductors. John Wiley & Sons, New York, 1971. P. 639.

5. Fistul V. I. Heavily Doped Semiconductors (Translated from the Russian by A. Tybulewicz). Plenum Press, New York, 1969. P. 418.

6. Mott N. F., Davis E. A. Electronic Processes in Noncrystalline Materials, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1979. P. 590.

7. Mushinski V. P., Caraman M. I. Photoelectrical and Luminescent Properties of Gallium and Indium Chalcogenides. Chisinau, Stiinta, 1975, p. 61 (in Russian).

8. Medvedev Z.S. Group III b Chalcogenides. Moscow, Nauka, 1968, p. 18-45 (in Russian).

9. Tomas A., Pardo M.P., Guittard M., Guymont M., Famery R. Determination des structures des formes α et β de Ga₂S₃ structural determination of α and β Ga₂S₃. *În: Mater. Res. Bull*, 1987, 22, p. 1549-1554.

10. Medvedeva S.A. (Ed.), Physico-chemical Characteristics of Semiconductor Compounds. Nauka, Moscow, 1979. P. 339 (in Russian).

11. Yüzer H., Doğan H., Köroğlu J., Kocakuşak S. Analysis of sulfide layer on gallium arsenide using X-ray photoelectron spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrosc.*, 2000, 55, p. 991-996.

12. Takebe H., Kitahawa R., Hewac D.W. Non-Toxic Sulfide Glasses and Thin Films for Optical Applications. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2005, 113 (1), p. 37-43.

13. Caricato A.P., Fernández M., Leggieri G., Luches A., Martino M., Montagna M., Prudenzeno F., Jha A. Chalcogenide glass thin film waveguides deposited by excimer laser ablation. *Applied Surface Science*, 2003, 208-209, p.632-637.

14. Weber A., Kotschau I., Shock H.W. Monitoring In–Ga interdiffusion during chalcopyrite formation in Ga_xS_y–(Cu,In) photovoltaic precursor layers. *Thin Solid Films*, 2007, 515, p. 6252-6255.

15. K. F. Abd El-Rahman. Charge conduction mechanisms and photovoltaic properties of n-(Ga₂S₃-Ga₂Se₃)/p-Si heterojunctions. *The European Physical Journal - Applied Physics*, 2007, 37 (2), p. 143-147.

16. Okamoto S., Tanaka K., Inoue Y. Blue emitting Sr 2 Ga 2 S 5 :Ce phosphor thin films grown by multisource deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76, p. 946-948.

17. Nakano, F.; Uekura, N.; Nakanishi, Y.; Hatanaka, Y.; Shimaoka, G. Preparation of CaGa₂S₄:Ce thin films for blue emitting thin-film EL device. *Appl. Surf. Sci.* 1997. 121/122, p. 160-162.

18. Springford M. The luminescence characteristics of some group III-VI compounds. *Proc. Phys. Soc.*, 2000, 82, 1020-1028.

19. Lee J.-S., Won Y.-H., Kim H.-N., Kim C.-D., Kim W.-T. Photoluminescence of Ga₂S₃ and Ga₂S₃:Mn single crystals. *Solid State Commun.*, 1996, 97 (12), p. 1101-1104.

20. Aono T., Kase K. Photoemission of Ag, Cu, and Ge-doped α -Ga₂S₃ crystals. *Solid State Commun.*, 1992, 83 (10), p. 749-752.

21. Georgobiani A. N., Tagiev B. G., Tagiev O. B., Ganbarova Kh. B. Photoluminescence of Ga₂S₃:Sm²⁺ crystals. *Inorg. Mater.* 2008, 44 (6), p. 563-565.

22. Birkle G. V. B., Gavrilo F. F., Kitaev G. A. Anomalous thermal quenching of luminescence in ZnS:Cu phosphor crystals. *Sov. Phys. J.*, 1979, 22, p. 718-722.

23. Aono T., Kase K. Green photoemission of Ga₂S₃ crystals. *Solid State Commun.*, 1992, 81 (4), p. 303-305.

Prezentat la redacție la 10 septembrie 2012

ESENȚA ȘI EFECTELE COMPENSĂRII ERORILOR LA PRELUCRAREA MECANICĂ**Toca A.*, Stângaci I., Stroncea A.**

Universitatea Tehnică a Moldovei, bd. Ștefan cel Mare, 168, MD-2004, Chișinău, Republica Moldova

*e-mail: a_toca@mail.utm.md

În lucrare este analizat fenomenul compensării erorilor la prelucrarea mecanică, sunt prezentate modalitățile de determinare a toleranțelor și a abaterilor limită pentru elementele lanțurilor dimensionale tehnologice. Se arată, că respectarea principiului orientării invariante la prelucrare permite sporirea preciziei prin manifestarea fenomenului de compensare a erorilor și în primul rând a erorii de instalare. Condițiile de prelucrare devin mai stabile, toleranțele adaosurilor de prelucrare - mai mici.

Cuvinte-cheie: prelucrare mecanică, precizia prelucrării, analiza dimensională, compensarea erorilor, abateri limită.

In the paper the analysis of the effect errors' compensation of machining is made, there are shown the ways of definition of tolerance and limit deviation of component links and closing link of technological dimensional chains. It is shown, that the observance of a principle of persistence of bases while machining allows to increase the processing's accuracy at the expense of the effect of errors' compensation and, first of all, of the installation errors. The machining conditions become more stable, the machining allowances' tolerances smaller.

Keywords: machining, machining accuracy, dimensional analysis, errors' compensation, limit deviations.

INTRODUCERE

Conceptul contemporan al fabricării prin prelucrare mecanică prevede utilizarea utilajului în care sunt înglobate în afara funcțiilor de prelucrare și funcții de elaborare a proceselor tehnologice și a programelor de prelucrare. Varietatea mare de produse, schimbarea frecventă a condițiilor de funcționare duce la creșterea cerințelor față de calitatea proceselor tehnologice, mai ales, în sensul micșorării rolului tradițional al operatorului și micșorării numărului de intervenții ale operatorului cu corecții operative. Crește substanțial ponderea deciziilor tehnologice luate definitiv înainte de începerea prelucrării. Utilajul tehnologic este polifuncțional, ce permite executarea unui mare număr de faze tehnologice deosebite prin precizie și efectul tehnico-fizic utilizat în cadrul aceleiași operații. Nu mai este valabilă interdicția de comasare într-o operație a fazelor tehnologice de degroșare și finisare, călirea se poate face cu raze laser pe mașina unealtă de prelucrare mecanică fiind posibilă și rectificarea ulterioară a suprafețelor respective.

Aceste modificări cu caracter conceptual necesită noi soluții în procesul de asigurare a calității și în primul rând ai parametrilor preciziei de prelucrare, care este asigurată mai

lesne la respectarea principiilor coincidenței bazelor și orientării invariabile.

În cazul proceselor tehnologice cu multe operații tehnologice, la fiecare din următoarea schema de orientare poate fi aleasă astfel încât să fie respectat principiul coincidenței bazelor tehnologice de instalare și constructive de măsurare. Prelucrarea integrală a unei piese dintr-o singură instalare exclude pentru majoritatea cotelor posibilitatea respectării principiului coincidenței bazelor, deoarece cotele constructive sunt stabilite reieșind din funcționalitatea piesei, iar pe mașini unelte pot fi asigurate distanțe liniare sau unghiulare dintre organele de lucru. Astfel crește considerabil rolul principiului orientării invariante în situația când cotele se formează de la suprafața de orientare sau de la o suprafață generată în cadrul aceleiași operații.

Analiza dimensională a proceselor tehnologice este o metodologie care oferă posibilitatea stabilirii relațiilor dimensionale la etapa de elaborare a procesului tehnologic, permite stabilirea preciziei de prelucrare, alegerea corectă a mașinilor unelte după precizia de prelucrare, stabilirea normelor de precizie pentru echipamentul tehnologic, permite depistarea locurilor înguste, face ca procesele tehnologice să fie echilibrate [1, 2, 3]. În același timp, abordarea problematicii

analizei dimensionale se face de pe poziții deosebite. Tradițional, analiza dimensională pentru cotele liniare se face utilizându-se metoda maximului și minimumului, mai rar - metoda probabilităților. Metoda maximului și minimumului nu este satisfăcătoare, deoarece precizia asigurată este estimată la nivel mai jos decât cea reală. Altfel spus, pentru cotele elemente ale lanțurilor dimensionale se stabilește o precizie de prelucrare mai mare decât este în realitate necesar. Acest fapt are loc datorită efectelor de compensare a erorilor [1, 2, 3, 4] de care, de obicei, nu se ține cont.

Analiza dimensională în varianta maximului și minimumului este bazată pe faptul că formarea tuturor cotelor-elemente ale lanțurilor dimensionale se produce în mod independent. Această independență face ca toleranța elementului de închidere să cumuleze toleranțele elementelor componente (Fig. 1, b). Logic este de afirmat, că la formarea cotelor în mod dependent sau parțial dependent, utilizarea metodei maximului și minimumului nu este corectă.

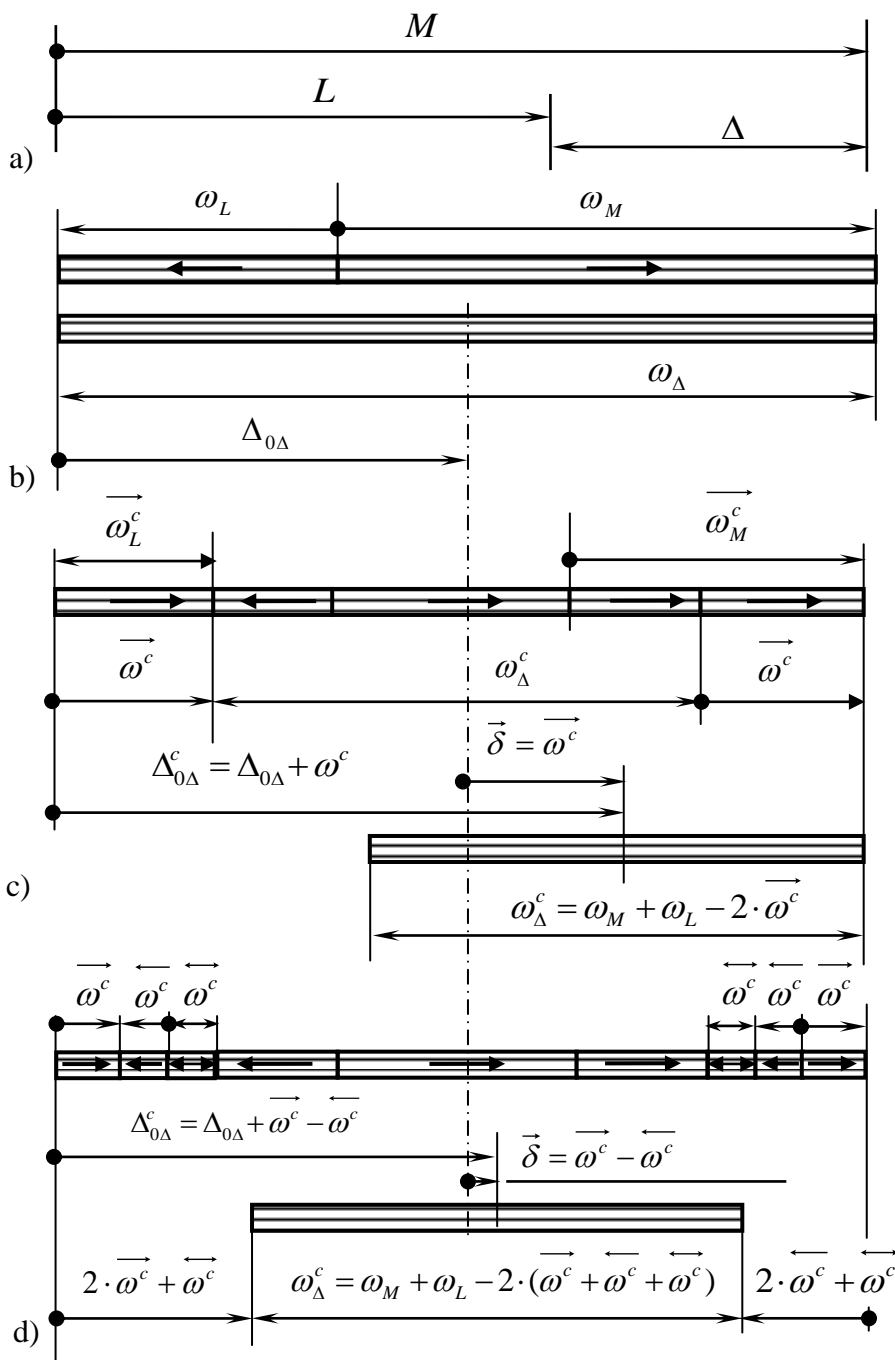


Fig. 1. Compensarea erorilor la prelucrarea mecanică: a) lanț dimensional tehnologic; b) rezolvare în varianta “maximum-minimum”; c) modificarea câmpului de toleranță al elementului de închidere; c) modificarea poziției câmpului de toleranță al elementului de închidere (rezolvare exactă).

ESENȚA COMPENSĂRII ERORILOR

Formarea corelată a cotelor se explică prin existența în anumite situații în structura erorilor de prelucrare a componentelor - vectori de aceeași direcție (erori provocate de cedarea elementelor sistemului tehnologic, de uzura sculelor, de orientare, etc.). Astfel, de exemplu, un element de mărire (conform schemei lanțului dimensional, Fig. 1, a) prin unele componente ale toleranței sale este de mărire, prin altele este de micșorare și invers (fig. 1, c). În aceste situații lanțul dimensional nu mai este omogen deoarece nu mai include elemente cu o influență strict de mărire sau strict de micșorare.

Prezența în lanțurile dimensionale a unor elemente cu influență contradictorie modifică modalitatea de cumulare a erorilor - o parte de erori se compensează reciproc.

În conformitate cu metoda maximului și minimului toleranța elementului de închidere ω_A este constituită prin cumulara toleranțelor elementelor componente. Prezența în componența câmpului de toleranță al elementului L (de micșorare) a erorilor cu efect de mărire duce la apariția erorilor compensabile $\overrightarrow{\omega}_L^c$ și $\overrightarrow{\omega}_M^c$. Compensarea are loc numai la mărirea efectului comun ambelor elemente și reprezintă valoarea minimă a erorilor compensabile ale elementelor M și L adică:

$$\omega^c = \text{Min}\{\omega_M^c, \omega_L^c\} \quad (1)$$

Prin urmare, toleranța elementului de închidere se va determina din relația:

$$\omega_A^c = \omega_M + \omega_L - 2 \cdot \omega^c \quad (2)$$

Compensarea erorilor nu numai că modifică câmpul de toleranță al elementului de închidere, dar și-l deplasează față de poziția determinată prin metoda maximului și minimului (fig. 1, c) în direcția vectorului erorii de compensare la distanța $\vec{\delta} = \overrightarrow{\omega}^c$.

În caz general, efectul de compensare poate avea loc datorită existenței a trei perechi de vectori compensatori - cu direcții opuse și aleatorie $\overrightarrow{\omega}^c$, $\overleftarrow{\omega}^c$ și $\overleftrightarrow{\omega}^c$, fiecare dintre care se determină din relația de tipul (1), iar ω_A^c va avea forma (Fig. 1, d):

$$\omega_A^c = \omega_M + \omega_L - 2 \cdot (\overrightarrow{\omega}^c + \overleftarrow{\omega}^c + \overleftrightarrow{\omega}^c) \quad (3)$$

Poziția modificată a câmpului de toleranță va fi determinată de vectorul rezultant $\vec{\delta} = \overrightarrow{\omega}^c + \overleftarrow{\omega}^c + \overleftrightarrow{\omega}^c$ (vectorul $\overleftrightarrow{\omega}^c$ nu modifică poziția câmpului de toleranță).

EFECTELE COMPENSĂRII ERORILOR

Lanțurile dimensionale cu efecte de compensare au caracter situațional. Una și aceeași cotă poate face parte simultan din două sau mai multe lanțuri dimensionale, în care efectele de compensare pot fi diferite sau nule.

Efectele de compensare provoacă dezechilibrarea lanțului dimensional constituit prin metoda maximului și minimului. Soluții corecte pot fi obținute prin utilizarea conceptului de lanț dimensional echivalent în care echilibrul este asigurat de modificarea toleranței și abaterilor cotelor elemente componente. Această modificare este valabilă numai în cadrul lanțului concret.

Efectele de compensare a erorilor permit:

- obținerea unei precizii mai înalte a elementului de închidere în comparație cu precizia estimată prin metoda maximului și minimului;
- executarea cotelor - elemente componente ale lanțului dimensional - cu o precizie mai joasă de cât cea determinată prin metoda maximului și minimului.

Prima posibilitate este reflectată de micșorarea toleranțelor cotelor elemente componente M și L în lanțul dimensional echivalent cu $\overrightarrow{\omega}^c + \overleftarrow{\omega}^c + \overleftrightarrow{\omega}^c$, fiind valabile relațiile:

$$\begin{aligned} ES_M^c &= ES_M + \xi \cdot \overrightarrow{\omega}^c + (|\xi| - 1) \cdot \overleftarrow{\omega}^c - \overleftrightarrow{\omega}^c / 2 \\ EI_M^c &= EI_M + (\xi + 1) \cdot \overrightarrow{\omega}^c + |\xi| \cdot \overleftarrow{\omega}^c + \overleftrightarrow{\omega}^c / 2 \\ ES_L^c &= ES_L + (|\xi| - 1) \cdot \overrightarrow{\omega}^c + \xi \cdot \overleftarrow{\omega}^c - \overleftrightarrow{\omega}^c / 2 \\ EI_L^c &= EI_L + |\xi| \cdot \overrightarrow{\omega}^c + (\xi + 1) \cdot \overleftarrow{\omega}^c + \overleftrightarrow{\omega}^c / 2 \\ \Delta_{oA}^c &= \Delta_{oA} + (\xi - |\xi| + 1) \cdot (\overrightarrow{\omega}^c - \overleftarrow{\omega}^c) \end{aligned} \quad (4)$$

unde ES , EI , Δ_{oA} și ES^c , EI^c , Δ_{oA}^c - abateri limită ale cotelor elemente componente M , L și coordonatele mijlocului câmpurilor de toleranță ale elementului de închidere în lanțul dimensional tradițional și respectiv în lanțul

echivalent, ξ - parametru ($\xi = 0$ pentru cazul coincidenței vectorului $\vec{\omega}^c$ cu direcția formării cotei - element de mărire a lanțului dimensional și $\xi = -1$ pentru cazul incoincidenței lor),

A doua posibilitate este reflectată în relațiile:

$$\begin{aligned} ES_M^c &= ES_M - \xi \cdot \vec{\omega}^c - (|\xi| - 1) \cdot \overleftarrow{\omega}^c + \overrightarrow{\omega}^c / 2 \\ EI_M^c &= EI_M - (\xi + 1) \cdot \overrightarrow{\omega}^c - |\xi| \cdot \overleftarrow{\omega}^c - \overrightarrow{\omega}^c / 2 \\ ES_L^c &= ES_L - (|\xi| - 1) \cdot \overrightarrow{\omega}^c - \xi \cdot \overleftarrow{\omega}^c + \overrightarrow{\omega}^c / 2 \\ EI_L^c &= EI_L - |\xi| \cdot \overleftarrow{\omega}^c - (\xi + 1) \cdot \overrightarrow{\omega}^c - \overrightarrow{\omega}^c / 2 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\Delta_{oM}^c = \Delta_{oM} + \frac{\overrightarrow{\omega}^c \cdot (1 + 2 \cdot \xi) - \overleftarrow{\omega}^c \cdot (1 - 2 \cdot |\xi|)}{2}$$

$$\Delta_{oL}^c = \Delta_{oL} - \frac{\overrightarrow{\omega}^c \cdot (1 - 2 \cdot |\xi|) - \overleftarrow{\omega}^c \cdot (1 + 2 \cdot \xi)}{2}$$

unde Δ_{oM} , Δ_{oL} și Δ_{oM}^c , Δ_{oL}^c - coordonatele mijlocului câmpurilor de toleranță ale cotelor M și L elemente componente ale lanțurilor dimensionale tradițional și respectiv echivalent. În acest caz toleranțele cotelor elemente componente M și L în lanțul dimensional echivalent se majorează cu $\overrightarrow{\omega}^c + \overleftarrow{\omega}^c + \overrightarrow{\omega}^c$, coordonata mijlocului câmpului de toleranță a elementului de închidere Δ rămâne neschimbată și determinată de relația $\Delta_{o\Delta}^c = \Delta_{o\Delta}$.

Analiza dimensională pentru cotele diametrice ale suprafețelor cilindrice (calculul adaosurilor de prelucrare, dimensiunilor intermediare, etc.) la faze succesive se face în mod diferit pentru cazurile când precizia este asigurată prin metoda individuală (cote formate independent) și pe mașini unelte reglate anterior (cote formate corelat în baza legii copierii erorilor). Deosebirea este reflectată în valoarea toleranței adaosului de prelucrare, respectiv:

$$\omega_{\Delta} = \omega_{i-1} + \omega_i, \quad (6)$$

$$\omega_{\Delta} = \omega_{i-1} - \omega_i. \quad (7)$$

Aici Δ este element de închidere - adaosul de prelucrare, $i-1$, și i sunt faze tehnologice succesive.

În realitate, erorile provocate de cedarea elementelor sistemului tehnologic nu au un efect dominant, în afară, doar, de unele cazuri

specifice. Analiza dimensională cu efecte de compensare duce la relația

$$\omega_{\Delta} = \omega_{i-1} + \omega_i - 2 \cdot \omega^c. \quad (8)$$

Rezultatele obținute din abordările bazate pe efectele de compensare și pe acțiunea legii copierii erorilor vor coincide numai dacă $\omega_{i-1} - \omega_i = \omega_{i-1} + \omega_i - 2 \cdot \omega^c$ sau $\omega^c = \omega_i$, ce corespunde, de fapt, condiției compensării tuturor componentelor erorilor de prelucrare la faza tehnologică i . Această condiție nu poate fi îndeplinită și, prin urmare, abordarea bazată pe legea copierii erorilor estimează precizia de prelucrare mai înaltă decât cea reală.

Astfel se poate afirma că precizia de prelucrare pentru elementul de închidere a lanțului dimensional este estimată prin metoda maximului și minimumului ca mai joasă (6), prin metoda bazată pe legea copierii erorilor ca mai înaltă (7), iar prin metoda ce ține cont de compensarea erorilor - ca soluție exactă (8).

COMPENSAREA ERORILOR LA PRELUCRĂRI DINTR-O INSTALARE

În procesul de prelucrare pe piese există două sisteme de suprafețe: suprafețe, starea cărora nu se modifică pe parcursul operației (suprafețe neprelucrate, suprafețe - baze tehnologice); suprafețe prelucrate.

În rezultatul prelucrărilor se modifică trei mulțimi de relații dimensionale:

- mulțimea relațiilor dimensionale dintre suprafețe prelucrate în cadrul operației și suprafețele - baze tehnologice;
- mulțimea relațiilor dimensionale dintre suprafețe prelucrate și suprafețele neprelucrate în cadrul operației;
- mulțimea relațiilor dimensionale dintre suprafețe prelucrate în cadrul operației;

Aceste trei mulțimi se deosebesc între ele prin modalitățile diferite de formare a preciziei.

Precizia cotelor dintre suprafețe prelucrate în cadrul operației și suprafețele - baze tehnologice este determinată în mod direct de precizia tehnologică a mașinii unelte (fig. 2, a):

$$\omega_L = \omega_{techL} \quad (9)$$

Cotele dintre suprafețele prelucrate și cele neprelucrate se formează în mod indirect de la baza tehnologică. Astfel precizia lor este determinată de precizia tehnologică a mașinii

unelte ω_{tech} , scade datorită erorii de orientare ε_{loc} (fig. 2, b), se îmbunătățește datorită efectului de compensare a erorilor, care are caracter interoperațional ($2 \cdot \omega_{comp}$) [2]:

$$\omega_L = \omega_{techL} + \varepsilon_{loc} - 2 \cdot \omega_{comp} \quad (10)$$

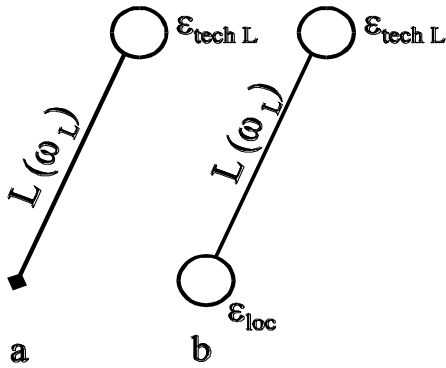


Fig. 2. Formarea preciziei de pre-lucrare a cotelor: a) dintre suprafața prelucrată și baza tehnologică; b) dintre suprafața prelucrată și suprafața neprelucrată.

Constituirea relațiilor dimensionale dintre suprafețele prelucrate este posibilă în două

variante. Una din ele prevede prelucrarea suprafețelor respective la cote controlate de la baza tehnologică. În rezultat, cotele dintre suprafețele prelucrate reprezintă elemente de închidere ale lanțurilor dimensionale (fig. 3). Eroarea de orientare este nulă la prelucrarea de la o singură bază tehnologică (Fig. 3, a), sau nenulă la prelucrarea de la diferite baze (fig. 3, b), și parțial se compensează (Fig. 3, c, zona hașurată) fiind parte a componentei $2 \cdot \omega_{comp}$.

Atunci:

$$\omega_L = \omega_{techM} + \omega_{techN} - 2 \cdot \omega_{comp} \quad (11)$$

În varianta a doua, cotele se formează în mod direct între suprafețele prelucrate fără participarea bazelor tehnologice (Fig. 4). În calitate de elemente de referință sunt:

- suprafețele prelucrate în cadrul operației actuale;
- orice suprafață de pe dispozitivul de instalare, de pe organul de lucru al mașinii unelte;
- puncte, suprafețe din spațiul de coordonate a mașinii unelte.

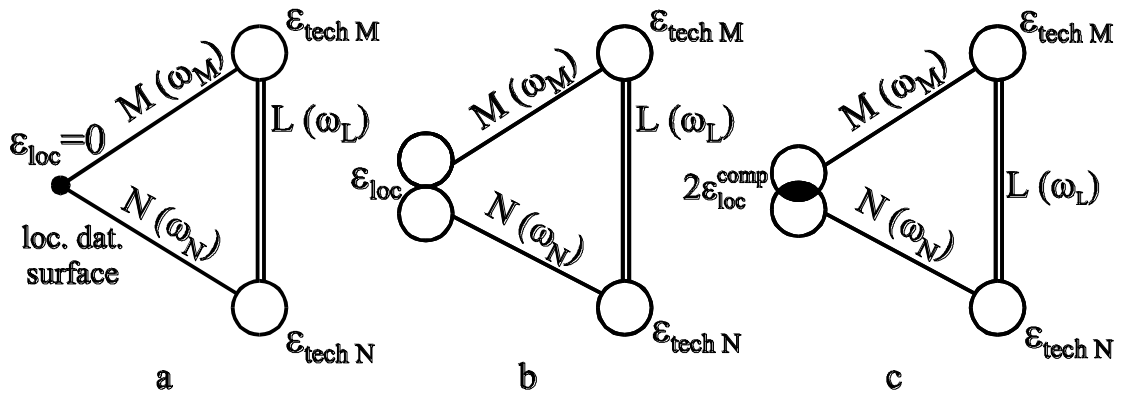


Fig. 3. Formarea preciziei cotei – element de închidere a lanțului dimensional. tehnologic

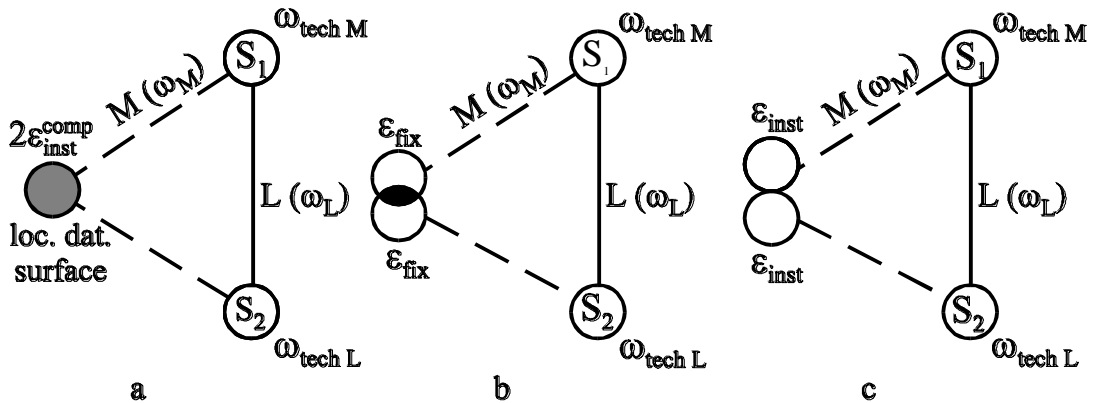


Fig. 4. Modalități de formare a preciziei de prelucrare a cotelor dintre suprafețele prelucrate.

Din fig. 4 se vede că eroarea de instalare nu influențează precizia cotei formate. Mai strictă este altă afirmație. Deoarece prelucrare are loc de la aceeași bază tehnologică – eroarea de instalare este compensată în întregime (fig. 4, a). În același context, se poate spune că la fixarea repetată a piesei apare o zonă ce nu se mai compensează – eroarea de fixare $2\varepsilon_{fix}$ (Fig. 4, b). Schimbarea bazelor tehnologice duce la mărirea zonei de erori necompensabile determinată de valoarea erorii de instalare - $2\varepsilon_{instal}$ (Fig. 4, c).

Respectarea principiului orientării invariante permite ca cota tehnologică să coincidă cu cota constructivă derivată. Dacă se formează o cotă dintre două suprafețe și punctul de referință se află pe una din ele, atunci precizia de reglare $\omega_{sett-up}$ este influențată numai de eroarea poziționare în coordonata celeilalte suprafețe ε_{poz} (fig. 5, a). Situația este caracteristică prelucrărilor pe mașini cu control numeric în coordonate relative. Dacă punctul de referință se găsește în afara suprafețelor prelucrate, atunci în structura $\omega_{sett-up}$ intră $2\varepsilon_{poz}$ (Fig. 5, b).

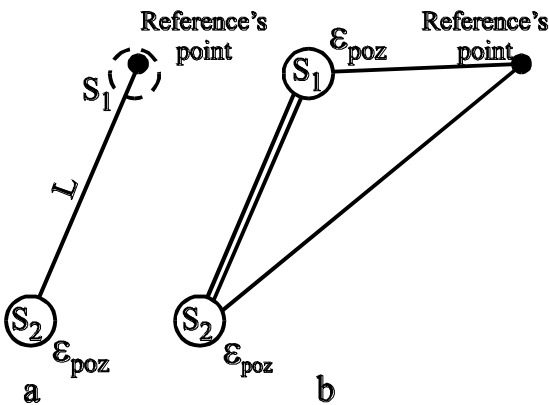


Fig. 5. Formarea erorii de instalare

Distanța L se formează pe mașini unelte cu precizia reglării $\omega_{sett-up}$. Cota pe piesă L dintre punctul de referință în apropierea suprafeței S_1 și suprafața S_2 se formează cu precizia tehnologică a mașinii unelte ω_{techL} (fig. 6, a). Poziția suprafeței S_1 după prelucrare este nedefinită în limitele propriilor erori de prelucrare și este determinată de

precizia cotei M formată de la baza tehnologică ω_{techM} (fig. 6, b). Se compensează în întregime eroarea de instalare, situațional se compensează eroarea de reglare și erorile de prelucrare. Astfel avem:

$$\omega_L = \omega_{techL} + \omega_{techM} - 2 \cdot \varepsilon_{inst} - 2 \cdot \varepsilon_{sett-up} - 2 \cdot \omega_{comp} \quad (12)$$

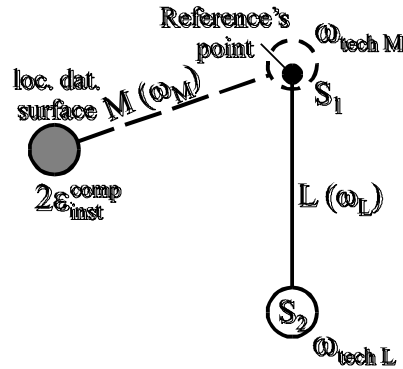


Fig. 6. Formarea preciziei cotelor dintre suprafețe prelucrate

Adaosul de prelucrare este și el o cotă cu caracter temporar, care se formează dintre o suprafață ce dispare în procesul prelucrării și o altă suprafață generată în rezultatul prelucrării. Utilizarea relației 12 pentru adaosuri permite să se afirme că efectul respectării principiului orientării invariante se manifestă prin creșterea preciziei tehnologice a mașinii unelte $\omega_{tech}^{T.S.}$ datorită micșorării toleranței adaosului de prelucrare și sporirii stabilității procesului de așchiere.

CONCLUZII

Conceptul contemporan în domeniul tehnologiilor de prelucrare mecanică a schimbat esențial accentele referitor procesul de asigurare a preciziei. Rolul operatorului ca factor decizional a scăzut odată cu creșterea ponderii soluțiilor tehnologice luate până la începutul prelucrărilor. Un rol deosebit aparține analizei dimensionale în varianta exactă ce ține cont de compensarea erorilor.

Utilizarea analizei dimensionale cu efecte de compensare permite o estimare mai exactă a preciziei de prelucrare în sensul că se exclude o rezervă nejustificată a preciziei de prelucrare. Cotele tehnologice – elemente componente ale lanțurilor dimensionale tehnologice pot fi executate la o precizie mai joasă.

Respectarea principiului orientării invariante oferă posibilitatea asigurării preciziei de prelucrare necesare mai lesne în baza efectelor de compensare a erorilor.

BIBLIOGRAFIE

1. Матвеев В. В., Тверской М. М., Бойков Ф. И. Размерный анализ технологических процессов. Москва: Машиностроение, 1982. 264 с.

2 Блюменкранц Д. Л., Матвеев В. В. Система автоматизированного проектирования с использованием размерного анализа.

Вестник машиностроения, 1988, № 4, с. 33 - 38.

3. Toca A., Stroncea A., Gonciar S. Aspecte ale analizei dimensionale cu efecte de compensare a erorilor. Tehnologii Moderne. Calitate. Restructurare. Chișinău: Tehnica-Info, 1999, vol. 1, p. 401 – 406

4 Ratchev S., Liu S., Huang W., Becker A. A. Milling error prediction and compensation in machining of low-rigidity parts. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2004, vol. 44, Issue 15, p. 1629-1641.

Prezentat la redacție la 17 septembrie 2012

PHOTOLUMINESCENCE OF NANOLAMELAR STRUCTURES WITH METAL DOTS OBTAINED BY GaS MONOCRYSTAL INTERCALATION

Caraman Iu.¹, Stamate M.¹, Evtodiev S.^{2*}, Untila D.², Luchian E.³

¹“Vasile Alecsandri” University of Bacau, 157, Calea Marasesti, Bacau, 600115, Romania

²Moldova State University, 60, Alexei Mateevici str., Chisinau, MD-2009, Republic of Moldova

*e-mail: jevtodiev@yahoo.com

In this work are studied photoluminescence (PL) spectra from *GaS* crystals and *GaS* crystals intercalated with *Zn* and *Cd* atoms. Metal atoms were intercalated by 6 hours heat treatment at the temperature of 750 K in metal vapor atmosphere. Gallium dots are created on external surface and between *S-Ga-Ga-S* packages. These dots are arranged as distorted hexagons. *Zn* intercalation leads to formation of two PL bands with maximum at 2.12 eV and 2.84 eV, energies. PL spectra of *Cd* intercalated crystals contains one simple contour band at 293 K, and two bands at 78 K. Band with maximum at 2.424 eV has a complex structure, composed by phononic repeats of indirect excitons emission.

Keywords: *GaS*, single crystals, intercalation, photoluminescence, thermal treatment.

În lucrare sunt studiate spectrele de fotoluminescență (FL) a cristalelor de *GaS* și *GaS* intercalat cu atomi de *Zn*, și *Cd*. Intercalarea cu *Zn*, și *Cd*, a lamelor de *GaS* s-a efectuat prin tratament termic la temperatura 750 K, timp de 6 ore, în atmosferă de vapori ai metalului. Pe suprafața exterioară și în spațiul dintre împachetările *S-Ga-Ga-S* se formează puncte de *Ga*, aranjate preponderent sub formă de hexagoane deformate. Intercalarea cu *Zn* conduce la formarea a două benzi de FL cu maxim la 2,12 eV și, respectiv, 2,84 eV. Spectrul de FL a cristalelor *GaS* intercalate cu *Cd* conține o bandă cu contur simplu la temperatura T=293 K; și două benzi la T=78 K. Banda cu maxim la 2,424 eV are structura compusă din repetări fononice ale emisiei excitonilor indirecti.

Cuvinte-cheie: *GaS*, monocristale, intercalare, fotoluminescență, tratament termic.

INTRODUCTION

GaS compound is a *n* type semiconductor, with large band gap. The conduction band absolute minimum is localized on *M* point of Brillouin zone. Because valence band maximum is localized in the center of the Brillouin zone, *GaS* is a typical semiconductor with an indirect band gap. Researchers are interested in this material because it has optical and electrical properties making it a perspective material for optico-electronical devices in UV and visible spectra region [1-3]. Practical utilization possibility is strongly related to the problem of absorption and emission properties control. These properties depend on impurity levels' energy localized in the band gap. Impurity levels' characteristics can be established from photoluminescence and light absorption measures in undoped and doped crystals with various chemical elements. In undoped crystals by means of electrical and photoelectrical properties measures impurity levels' energies, localized at 0,17 eV, 0,45 eV, 0,56 eV have been determined [4]. The *n* and *p-GaS* crystals PL occurs by donor-acceptor recombination. At low temperatures (78 K), in *n* type samples three bands are differentiated: two with low intensity, at 2,22 eV and 2,02 eV,

and one intensive band at 1,59 eV [5]. *GaS* crystals doping with elements from I, II, V groups (*Cu*, *Zn*, *P*) leads to formation of new PL bands. So, in *Zn* doped crystals, in absorption band edge region, at the same time with emission bands of indirect excitons with phonon emission at 2,510 eV, 2,550 eV, 2,534 eV, 2,521 eV, 2,480 eV, one band in red-orange region, with maximum at 1,55 eV can be observed. This band can be interpreted as emission from acceptor-vacancy complex center [6, 7]. Also, formation of recombination PL centers, by vacancy-acceptor type, which emits a large PL band, with maximum at 2,12 eV takes place. *I₂* molecules form deep donor levels (0,44 eV) in *GaS* crystals. *GaS* compound crystallizes as layered packages of *S-Ga-Ga-S* type. Valence bonds at packages' surface are closed. This ensures a low density of surface states. The chemical bonds between packages are weak, this permits intercalation of different nature atoms and molecules between *S* atoms planes, which in some conditions (concentration, temperature) forms new valence bonds. In this work PL from *GaS* lamella in which were obtained metal dots complex structures, by intercalation with *Cd* and *Zn* atoms are studied.

EXPERIMENTAL METHOD

GaS monocrystals were grown by Bridgman method, from elementary components *Ga* (5 N) and *S* (5 N) taken in stoichiometrical quantities. From massive crystals, plates of 0,1...0,5 mm thickness, and 3÷5 cm² surface were cleaved. *GaS* plates together with *Zn* (*Cd*), taken in 5 % quantity of *GaS* plate weight, were introduced in *SiO*₂ ampulla, which were welded after air evacuation (remanent pressure $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ Torr). *Cd* (*Zn*) atoms diffusion process occurs 6 hours at ~ 750 K. Metal vapors pressure at this temperature was ~ 10 mm col. Hg, for *Cd*, and ~ 2 mm col. Hg, for *Zn*.

Primary crystals had *n* type conductivity. In result of heat treatment in *Cd*, and *Zn*, vapors conductivity type has changed in *p*. Electrons concentration in undoped *GaS*, measured at 420 K, was $5 \cdot 10^{13}$ cm⁻³. PL was measured from 78 K to 300 K. Sample temperature was measured with a T type thermocouple. PL activation was performed with *He-N*₂ laser radiation ($\lambda=337,4$ nm; average power ~ 100 mWt). Laser radiation intensity could be attenuated by ~ 30 times, using neutral filters. PL spectra from perpendicular surface to *C* axis, were analyzed with MDP-2 monochromator with 600 mm⁻¹ diffraction grating and registred with a ФЭУ-59 photomultiplier with multialkalin cathode.

EXPERIMENTAL RESULTS

In Fig. 1 AFM image of *GaS* lamella (0001) surface, treated in *Zn* vapors at the temperature of ~ 750 K 30 min (a) and 6 h (b) (*Zn* concentration was ~ 2 mg/cm³) is shown.

In this figure, liquid points can be clearly observed at the temperature of 303 K. Because *Zn* and his *S* and *Ga* solutions have a highest melting temperature, this points can be interpreted as *Ga* liquid points. As it can be seen, *Ga* nodes have ~ 10 nm dimension. Metal points are arranged in hexagones.

It can be observed that this spectrum is composed of 2 bands. The first band localized in the fundamental band region has low intensity. This band is composed from two subbands at less, with maximum at 2,49 eV and 2,52 eV.

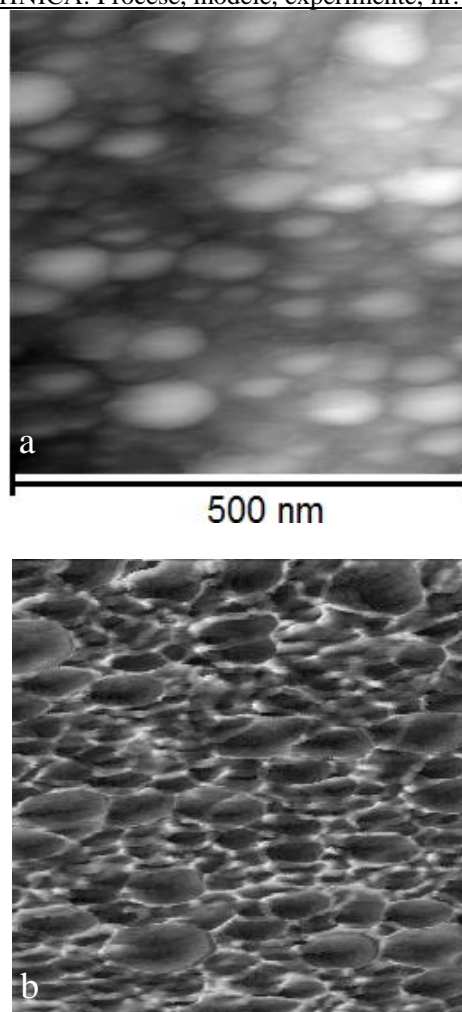


Fig. 1. AFM image of (0001) *GaS* lamella surface, treated in *Zn* vapors, at the temperature of ~ 750 K, 30 min (a) and 6 h (b).

In Fig. 2, *GaS* lamella PL spectrum (at the temperature of 78 K) before *Zn* vapor treatment, is shown.

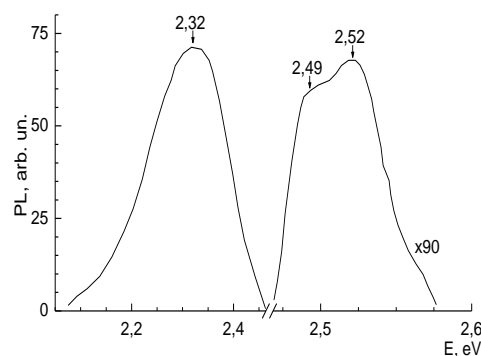


Fig. 2. *GaS* lamella PL specter, at the 78 K temperature.

This band presence is associated to radiative transitions with indirect exciton participation, with ~ 30 meV energy bond. The second band, has medium intensity. This band is located in the yellow-orange region, with maximum at 2,32 eV. This band is determined by distorsional defects presence, atomar planes

and *S-Ga-Ga-S* packages sliding. As a result of this distortions acceptor type centers are formed, localized near *S*-donor centers.

In Fig. 3 micrometrical lamella heat treated (in *Zn* vapors, at ~ 2 mm col. Hg pressure) PL spectra at chamber temperature (curve 1) and at 78 K (curve 2) are shown.

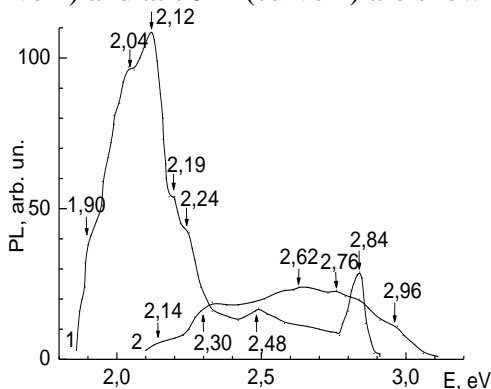


Fig. 3. *GaS-Zn* composite PL spectra, at 293 K (curve 1) and the temperature of 78 K (curve 2).

PL maximum bands' energies from Fig. 2 and Fig. 3, and their interpretations are indicated in the table below.

Table. PL maximum bands energies shown in Fig. 2 and Fig. 3 and their interpretation

Compound	Energy, eV	Interpretation
<i>GaS</i>	2,52; 2,49	exciton-fonon
	2,32;	donor-acceptor tranzition
<i>GaS:Zn</i> , at 78 K	2,84	-
	2,54÷2,35	band-band tranzition
	2,24; 2,19; 2,12; 2,04; 1,90	impuritar bands in <i>GaS-ZnS</i> compound
<i>GaS:Zn</i> , at 293 K	2,96	-
	2,62÷2,36	-
	2,44	-

PL spectra from *Cd* intercalated *GaS* lamella at 293 K (Fig. 4) and at 78 K (Fig. 5) are shown.

As it can be seen in Fig. 4, *GaS* PL spectra at the temperature of 293 K occurs by conduction band (in Brillouin zone *M* point) – valence band (Brillouin zone center) transitions, with 34 meV energy transversal optic phonon participation. Temperature decreasing, from 300 K to 78 K, leads to edge

band displacement with ~ 70 meV to highest energies (Fig. 6).

Heat displacement coefficient of PL edge band at 140÷280 K is $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ and it corresponds to absorbtion spectra measures at 78 K to 293 K (Fig. 6, curve 2). Indirect optic band width in *GaS* crystals at 78K is equal to 2,457 eV. By this we can judge that PL band with maximum at 2,424 matches the indirect radiative transitions with 34 meV phonon emission.

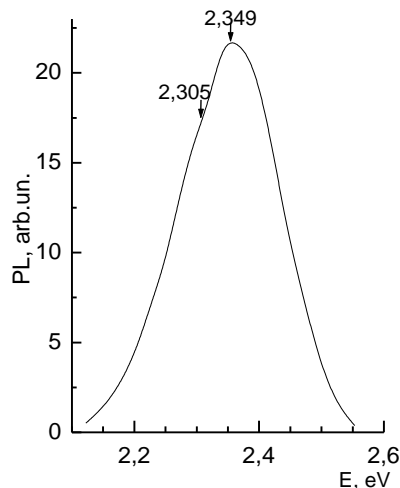


Fig. 4. PL spectrum of *GaS* lamella, *Cd* intercalated at the temperature of 750 K, 6 h. T = 293 K.

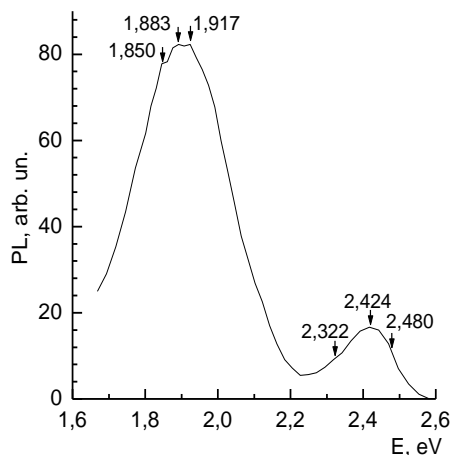


Fig. 5. PL spectrum of *GaS* lamella, *Cd* intercalated at the temperature of 750 K, 6 h. T = 78 K.

In Fig. 6 temperature dependence of edge band maximum energy is shown. Heat displacement coefficient coincidence of indirect band decreases at temperature increase with edge PL band heat displacement coefficient is a criterion that allows us to assign this band to radiative transition with phonon participation category.

In PL spectra at 78 K band with maximum of 1,883 eV prevails. Symetric contour of this band allows us to suppose that it is about emission from acceptor center associated to *Cd* donor ion. It is known that luminescence by center is strongly attenuated at temperature increase and at the same time bands' contour increases. In reality this band completely attenuates at ~ 130 K.

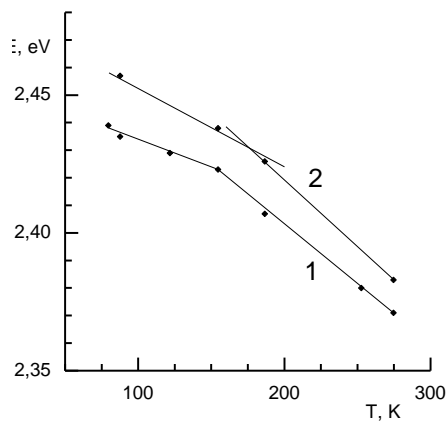


Fig. 6. Temperature dependence of edge band maximum energy, $h\nu=2,43$ eV (curve 1) and indirect band gap width (curve 2)

CONCLUSIONS

- *GaS* monocristalline lamella PL at chamber temperature is determined by indirect radiative transitions, with 34 meV phonon participation.

- At 78 K indirect transitions with exciton and transversal optic phonon participation (with 33 meV energy) contribute to PL bands formation. Also deep impuritar levels participation transitions contribute to this PL bands formation.

- *Cd* atoms intercalated in *GaS* crystals, stimulate indirect radiative transitions with phonon emission and at the same time create donor-acceptor type PL centers.

- *Zn* atoms intercalated in *GaS* crystals form deep acceptor levels and donor-acceptor type luminescence centers associated to *Zn* ion.

REFERENCES

1. Sasaki Y., Hamaguchi C., Nakai J. Electroabsorption of GaS around the Indirect Edge. J. Phys. Soc. Jpn., 1975, 38 (6), p. 1698-1702.
2. Okamoto N., Hara N., Tanaka H. Surface passivation of InGaP/InGaAs/GaAs pseudomorphic HEMTs with ultrathin GaS film. IEEE Trans. Electron. Devices, 2000, 47 (12), p. 2284.
3. Micocci C., Rella R., Siciliano P., Tepore A. Investigation of electronic properties of gallium sulfide single crystals grown by iodine chemical transport. J. Appl. Phys., 1990, vol. 68, p. 138.
4. Manfredotti C., Murri R., Rizzo A., Vasanelli L. Hall effect in n-type GaS. Solidi. State Commun., 1976, 19, p. 339-342.
5. Aydinli A., Gasanly N. M., Göksen K. Donor-acceptor pair recombination in gallium sulfide. J. Appl. Phys., 2000, 88, p. 7144-7149.
6. Shigetomi S., Ikari T. Radiative centers in layered semiconductor GaS doped with Zn. J. Luminescence, 2005, 113, p. 137-142.
7. Chiricenco V., Caraman M., Rusu I.I., Leontie L. On the luminescence of GaS(Cu) single crystals. J. of Luminescence, 2003, 101, p. 71-77.

Prezentat la redacție la 14 septembrie 2012

DINAMICA NEOMOGENITĂȚILOR IONOSFERICE INIȚIATE DE PROCESE SEISMICE

Plohotniuc E.*, Borisova I.

Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, str. Pușkin, 38, Bălți, MD-3100, Republica Moldova

*e-mail: eugenplohotniuc@yahoo.com

În lucrare sînt prezentate valorilor frecvențelor critice pentru stratul *E* al ionosferei pentru perioada 0...8 mai 2011, obținute din ionogramele înregistrate pe traseul Cipru-Bălți în cazul cutremului din Vrancea care a avut loc pe data de 01.05.2011 la ora 5 și 31 minute (timpul local). Abaterea frecvenței critice înainte de cutremur atinge valoarea de 0,8 MHz.

Cuvinte-cheie: frecvență critică, ionosferă, procese seismice, cutremur, stratul E

The work presents the values of critical frequencies of E layer of ionosphere for the period 0...8 May 2011 obtained from the ionograms registered on the route Cyprus – Bălți in case of the Vrancea earthquake that took place on 01 May 2011 at 5:31 a.m. local time. The deviation of the critical frequency before the earthquake reaches the value of 0.8 MHz.

Keywords: critical frequency, ionosphere, seismic processes, earthquake, E layer

INTRODUCERE

Procesele ondulatorii care excită neomogenități în sistemul atmosfera-ionosfera-magnetosfera reprezintă un factor important în circulația generală a atmosferei. Fără a lua în considerație aceste procese este imposibil de a rezolva problemele legate de dinamica atmosferei superioare. Ar trebui remarcat și faptul că neomogenitățile ionosferice, inițiate de undele interne gravitaționale, au impact semnificativ asupra procesului de lucru al sistemelor radioelectronice. Cu regret, pînă în prezent nu este clar mecanismul transformării diferitor tipuri de energie în atmosferă și nu este identificat agendul principal care duce la transmiterea și transformarea energiei stocate din litosferă în ionosferă.

În cazul cercetării efectelor inițiate în ionosferă de unde acustice generate de procese seismice, ca regulă, se iau în considerație undele acustico-gravitaționale care se propagă prin ionosferă. Referitor la neomogenitățile care apar de asupra sursei de cutremur se considera că ultimele relaxează într-un interval de timp foarte scurt. Această afirmație nu este corectă deoarece odată cu dispariția sursei de excitare are loc procesul de adaptare geostrofic [1]. Conform procesului de adaptare geostrofic numai o parte nesemnificativă de energie este transferată din zona apariției neomogenității ionosferice de către unda acustico-gravitațională. De aici rezultă că majoritatea

energiei rămîne localizată în regiunea apariției neomogenității ionosferice inițiale sau undele acustico-gravitaționale generează neomogenități ionosferice care există o perioadă semnificativă de timp.

În continuare vor fi prezentate efectele ce au loc în regiunile *D*, *E* și *F* ale ionosferei inițiate de procese seismice.

EFECTE ÎN REGIUNEA *D* A IONOSFEREI

Procesele seismice din interiorul scoarței terestre care au loc în perioada pregătirii cutremurelor inițiază procese electromagnetice. Valorile curenților pot atinge mărimi de $\sim 10^3 \dots 10^4$ A [2] și crearea unor regiuni de dimensiuni mari cu sarcini spațiale. După dimensiune aceste regiuni sînt aproximativ de mărimea epicentrului cutremurului. Măsurările caracteristice a acestor regiuni arată că mărimea lor este de ordinul $l=50 \dots 100$ km, pentru adîncimea epicentrului egală cu $z_d \sim 10$ km.

În lucrarea [3] a fost determinată valoarea cîmpului magnetic la suprafața pămîntului. Măsurările experimentale arată că valoarea medie a cîmpului magnetic $H \approx 10^3 \dots 10^4$ Gs în intervalul de altitudini 0...1000 km. Frontiera de sus a acestui interval corespunde excitațiilor magnetice în magnetosferă [4]

În perioada de pregătire a cutremurului în stratul D au fost depistate următoarele efecte ionosferice:

1. Excitarea undelor magnetohidrodinamice;
2. Schimbarea concentrației electronilor;
3. Lărgirea spectrului de deplasare doppler a frecvenței.

Excitarea undelor magnetohidrodinamice. Excitarea ionosferei cu unde electromagnetice inițiate de procesul seismic, are drept efect mișcarea sarcinilor electrice în stratul D . Acest proces duce la generarea undelor magnetohidrodinamice, ce se propagă la distanțe mai mari ca dimensiunile sursei cu o viteză ≥ 500 km/s.

Undele magnetohidrodinamice, la rîndul său, modifică proprietățile de dispersie a plasmii ce duce la atenuarea oscilațiilor ondulatorii. Mărima atenuării și viteza de fază depind de direcția propagării și unghiul de înclinare a cîmpului magnetic exterior.

Schimbarea concentrației electronilor. Conform lucrării [5] în perioada de pregătire a cutremurilor sub acțiunea cîmpurilor electrice în ionosferă, de asupra epicentrului cutremurului se crează o neomogenitate a plasmii, ce este distribuită de-a lungul cîmpului geomagnetic.

Pentru estimarea concentrației electronilor în stratul D în perioada de pregătire a cutremurului poate fi utilizată ecuația staționară a continuității pentru concentrația electronilor N_e ,

$$\alpha N_e^2 + \ell N_e - q = 0, \quad (1)$$

unde $\alpha = 6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ – coeficientul recombinărilor pătrate,

$$\ell = k_1(N_2)N^2(O_2) + k_2(O_2) \cdot N(N_2),$$

– coeficientul recombinărilor liniare a ionilor de N_2 și O_2 ,

– $N(O_2)$ și $N(N_2)$ – concentrațiile moleculelor de O_2 și N_2 ,

$$k_1 = 1,41 \cdot 10^{-29} \left[\frac{300}{T_n [K]} \right] \exp \left[-\frac{600}{T_n [K]} \right] \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1} -$$

coeficientul de recombinare a ionilor de N_2 ,

$$k_2 = 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1} - \text{coeficientul de recombinare a ionilor de } O_2,$$

T_n – temperatura atmosferei neutre,

$q = Q + q_I$ – viteza totală a ionizării ce depinde de ionizarea de șoc Q și ionizarea liniară q_I cu lungimea de undă solară 1216 \AA [6-8].

Viteza de ionizare a q perechi de ioni într-o unitate de volum formată de fluxul energetic F cu energia E_0 se determină conform următoarei relații:

$$\frac{q}{F} = q_e(E_0) = \frac{E_0}{r_0 \Delta E_{ion}} \lambda \left(\frac{z}{R} \right) \frac{n(M)_z}{n(M)_R}, \quad (2)$$

unde $\Delta E_{ion} = 0,035 \text{ keV}$ – energia de ionizare a unei perechi de ioni,

$$r_0 = \frac{R}{\rho} - \text{raportul dintre altitudinea de}$$

pătrundere a electronilor din ionosferă în troposferă R și densitatea aerului ρ ,

$\lambda \left(\frac{z}{R} \right)$ – funcția de distribuire a pierderilor energiei,

$$z = \int_h^{h_{top}} \rho dh' - \text{altitudinea de pătrundere a}$$

electronilor din troposferă în ionosferă la înălțimea h la care se efectuează calculul vitezei de ionizare a ionosferei,

h_{top} – înălțimea maximă a ionosferei,

$n(M)_z$ și $n(M)_R$ – concentrațiile atomilor și moleculelor ionizate la altitudinile z și R [8].

Lărgirea spectrului de deplasare doppler a frecvenței. În perioada de pregătire a multor cutremure a fost observată lărgirea spectrului de deplasare doppler a frecvenței și mărirea dispersiei lui. Analiza dopplerogramelor au arătat o lărgire considerabilă a spectrului de deplasare doppler a frecvenței cu 10 minute înaintea cutremurului.

Lărgirea spectrului de deplasare doppler a frecvenței a fost observată și în urma altor procese geliofizice și radiofizice, ca de exemplu exploziilor solare, fulgerelor etc. De aceea pentru evidențierea efectelor seismoionosferice trebuie de analizat minuțios și celelalte efecte geliofizice (pentru a exclude acțiunea în același moment de timp a mai multor factori ce pot duce la mărirea spectrului).

Analiza dopplerogramelor au arătat și un alt efect a acestui proces – apariția pantei efectului, adică observarea acestui efect nu numai deasupra epicentrului cutremurului, dar

la o distanță de ~ 10 km, dacă magnitudinea cutremurului este mai mică ca 7 și până la ~ 200 km, dacă magnitudinea este mai mare de 7 [8].

EFECTE ÎN REGIUNEA *E* A IONOSFEREI

În perioada pregătirii cutremurului în stratul *E* a fost depistată mărirea densității și temperaturii plasmei. Acest efect duce la apariția stratului *E* – sporadic. Apariția acestui efect duce la schimbarea proprietăților de recombinare a ionilor ionosferei.

În urma analizei datelor experimentale [9] a fost demonstrat că neomogenitățile ionosferice au următoarele dimensiuni caracteristice față de epicentrul cutremurului: $\pm 2^\circ$ după latitudine și $\pm 60^\circ$ după longitudine. În această lucrare se presupune că excitarea radiației de frecvență joasă este asociată cu penetrarea în ionosferă, apoi la altitudinea magnitosferei, a câmpurilor electrice cvasistaționare generate de sursele terestre.

EFECTE ÎN REGIUNEA *F* A IONOSFEREI

În perioada de pregătire a cutremurului în stratul *F* au fost depistate următoarele efecte ionosferice:

1. Cu 1 – 2 zile înainte de cutremur se observă o mărire a frecvenței critice în stratul *F* a ionosferei, cea ce duce la mărirea altitudinii de pătrundere a undelor radio în ionosferă, sau chiar la absorbția lor.

2. În această perioadă are loc micșorarea concentrației electronilor, variația temperaturii și a densității plasmei ionosferice.

3. Din cauza turbulenței electrice apar și alte efecte. Unul din ele este instabilitatea „etajelor turbulente” Rayleigh–Taylor. Această instabilitate apare din cauza apariției derivei gravitaționale a plasmei și gradientului concentrației ce sînt ortogonale pe câmpul geomagnetic. Odată cu evoluarea în volum a acestui efect, „etajele turbulente” se ridică la altitudini mai mari ca maximul de ionizare a stratului *F*. Aceste procese sînt mai active și mai evidente în perioada de pregătire a cutremurelor. Acest efect de asemenea are ca

rezultat micșorarea concentrației electronilor în stratul *F* al ionosferei.

4. Odată cu amplificarea efectului Rayleigh – Taylor are loc apariția altui efect numit instabilitatea de derivă. Acest efect apare din cauza măririi gradientului concentrației în ionosferă la altitudinea $h \geq 220$ km.

5. Multe date experimentale demonstrează apariția radiației specifice în diapazonul frecvențelor joase (FJ) (< 15 kHz) la altitudinea $h \geq 220$ km a ionosferei de asupra epicentrelor cutremurului. Amplitudinea câmpului electric atinge valoarea $10^{-5} - 10^{-6}$ V/m în diapazonul 1 – 15 kHz.

DATE EXPERIMENTALE

Cercetările experimentale au fost efectuate pe traseul Cipru-Bălți cu ajutorul ionosondei cu modulație liniară a frecvenței (MLF) pe parcursul anilor 2008-2012. Emițătorul MLF în Cipru (35.1N 34.1E) a lucrat în banda de frecvență 5...30 MHz cu o viteză de baleaj de 150 kHz/s. Recepția semnalelor MLF în Bălți (47.75 N 27.92 E) a fost efectuată de o antenna de tip romb orizontal RG65/4-1 ($h=18$ m), receptorul MLF și stocate în memoria calculatorului de tip IBM.

Sincronizarea emițătorului și receptorului MLF a fost realizată cu ajutorul semnalelor GPS cu o precizie de 10 μ s. Semnalul obținut la ieșirea receptorului a fost digitizat cu ajutorul unui convertor analog-digital pe 14-biți cu o frecvență de discretizare de 50000 Hz, care este semnificativ mai mare decât lățimea de bandă pentru frecvența intermediară (3000 Hz) a receptorului utilizat. Ionogramele au fost înregistrate cu un interval de 5 minute (vezi Fig. 1). Distanța de la emițător la receptor a fost de 1631,3 km. Reflectarea semnalului radio MLF de la ionosferă a avut loc în regiunea cu coordonatele (40.98 N 31.88 E). Pentru prelucrare au fost luate ionogramele, obținute în zilele cînd, în conformitate cu datele Institutului Național de Fizică a Pământului [<http://www.infp.ro>] (România), Laboratorului Roentgen a Soarelui [www.thesis.lebedev.ru] (FIAN, Rusia) și Serviciului Național Meteo (NOAA, SUA) [www.swpc.noaa.gov], activitatea geomagnetică și solară a fost nesemnificativă.

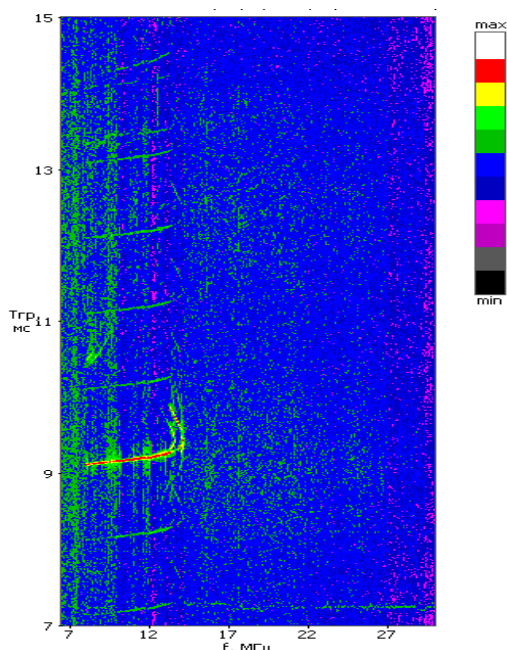


Fig. 1. Ionograma înregistrată pe traseul Cipru-Bălți pe data de 30.04.2011.

În figura 2 sînt prezentate abaterea valorilor frecvențelor critice pentru stratul E al ionosferei pentru perioada 0...8 mai 2011, obținute din ionogramele înregistrate pe traseul Cipru-Bălți. Cu săgeată este indicat cutremul din Vrancea care a avut loc pe data de 01.05.2011 la ora 5 și 31 minute (timpul local). Abaterea frecvenței critice înainte de cutremur atinge valoarea de 0,8 MHz.

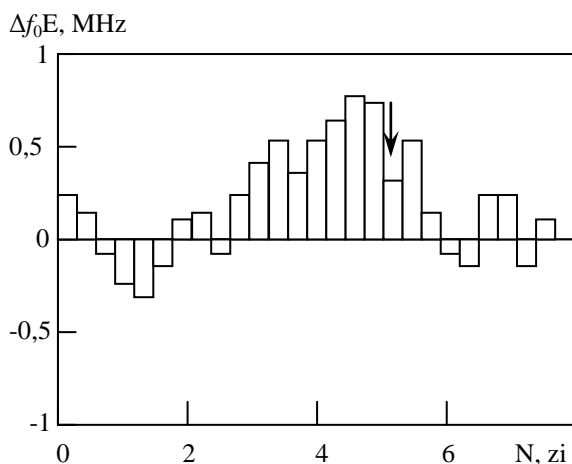


Fig. 2. Abaterile valorilor frecvențelor critice de la valoarea medie lunară.

Fenomenul înregistrat poate fi inițiat de excitarea câmpului electric în ionosferă. Drept sursă de câmpuri electrice pot fi sistemele mecano-electrice de dimensiuni mari (200...300 km) din regiunea inițierii cutremurului. Intensitatea câmpului electric din aceste zone atinge valori de 100...105 V/m în banda de frecvențe de 1...10³ Hz.

Pentru câmpuri suficient de lente, variația căroră poartă un caracter cvasi-periodic și depinde doar de procesele care au loc în interiorul Terei, are loc micșorarea intensității lor odată cu majorarea altitudinii. La altitudinea de 70...75 km (regiunea de jos a ionosferei) valoarea câmpului electric atinge mărimea de ~ 10...100 mV/m.

BIBLIOGRAFIE

1. Обухов А. М. К вопросу о геострофическом ветре. Изв. АН СССР. Сер. Геогр. и геофиз, 1949, т. 13, № 4. с. 281.
2. Гохберг М. Б., Гуфельд И. Л., Добровольский И. П. Электромагнитные предвестники землетресений. М: Наука, 1982, 46 с.
3. Andronic I. Noi posibilități de prezicere a cutremurelor. Fizica și tehnologiile moderne, 2003, vol. 1, nr.1, p. 54-56.
4. Рубенко Г. В. Возбуждение ионосферного МГД-волновода подземными токами в зоне подготовки землетресений. Геомагнетизм и аэрономия, 1985, т. XXV, №5, с. 799-805.
5. Ким В. П., Пулинец С. А., Хегай В. В. Теоретическая модель возмущения изменений в ночной среднеширотной D – области ионосферы над зоной подготовки сильного землетресения. Известия вузов. Радиофизика, 2002, т. XLV, №4, с. 289-296.
6. Михайлова Г. А., Голявин А. М., Михайлов Ю. М. Динамические спектры ОНЧ-излучений во внешней ионосфере, связанных с иранским землетресением 21 июня 1990 г. (ИСЗ "Интеркосмос - 24"). Геомагнетизм и аэрономия, 1991, т. 31, №5, с. 801-807.
7. Чмырев В. М. и др. Электрические поля и гидромагнитные волны в ионосфере над очагом землетресения. Геомагнетизм и аэрономия, 1986, № 6, с. 1020-1022.
8. Молчанов О. А. Прохождение электромагнитных полей от сейсмических источников в верхнюю ионосферу земли. Геомагнетизм и аэрономия, 1991, т. 31, №1, с. 111-119.
9. Ларкина В. И., Мигулин В. В., Молчанов О. А. и др. Особенности возбуждения низко-частотных излучений в

FIZICĂ ȘI TEHNICĂ: Procese, modele, experimente, nr. 2, 2012

верхней атмосфере над районами 1988, т. 26, №5, с. 802-806.
землетрясений. Геомагнетизм и аэрономия,

Prezentat la redacție la 29 august 2012

**EXIGENȚE PRIVIND PREZENTAREA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PENTRU
REVISTA
„FIZICĂ ȘI TEHNICĂ: PROCESE, MODELE, EXPERIMENTE”**

I. Destinația revistei

Materialele prezentate în revistă vor reflecta realizările obținute în ultimii ani în cadrul catedrelor, laboratoarelor de cercetări științifice ale USB, instituțiilor de învățământ și de cercetare din Republica Moldova și de peste hotarele ei.

În revistă se publică articole științifice ce țin de următoarele domenii de cercetare:

- propagarea undelor de radio în diverse medii;
- elaborarea dispozitivelor electronice analogico-numerice;
- elaborarea laserilor și aplicarea lor în tehnologiile de prelucrare a materialelor;
- studierea influenței factorilor exteriori asupra proprietăților fizice ale substanței;
- tehnologii clasice și neconvenționale de prelucrare a materialelor.

II. Cerințe față de articolele prezentate

2.1. Dispoziții generale

Nu se vor admite pentru publicare materiale care au fost publicate în alte ediții. Articolele vor fi însoțite de extrasul din procesul verbal al ședinței de catedră, al laboratorului sau seminarului științific la care au fost discutate și propuse pentru publicare. Lucrările primite la redacție vor fi recenzate de specialiști calificați în domeniul respectiv, numiți de colegiul de redacție.

2.2. Structura lucrărilor și regulile de prezentare

O persoană poate fi autor sau/și coautor la maximum două articole. Volumul unui articol nu va depăși, ca regulă, 7 pagini.

Fiecare articol va cuprinde:

- CZU;
- titlul în limbile română /rusă și engleză;
- date despre autor/autori în limbile română/rusă și engleză;
- rezumatul în limbile română/rusă și engleză;
- articolul propriu-zis;
- bibliografie.

2.3. Întrebuințarea suportului electronic

Materialele vor fi redactate în **Microsoft Word**, fontul **Times New Roman** și vor fi prezentate pe foi în formatul A4 (297X210 mm). Parametrii paginii: 25 - stînga (Left), 20 - sus (Top), 20 - jos (Bottom), 15 - dreapta (Right), 17,5 - antet (Header), 0 - subantet (Footer), 2 coloane. Dimensiunile fontului de imprimare - 12 points. Aliniatele – 1 cm. Spațiul dintre liniile (Line Spacing) aceluiași paragraf, inclusiv titlul lucrării și informațiile despre autori - un interval. Se va accepta cu trecerea cuvintelor dintr-un rînd în altul. Ultima pagină, în limita posibilităților, va fi completă.

2.4. Structura articolului

CZU se va situa în partea stîngă a paginii.

Titlul se va da complet, maximum 3 rînduri, pe toată lățimea paginii (12points, BOLD, CENTER, ALL CAPS).

Informațiile despre autori se vor da cu aldine, în limba în care este scrisă lucrarea, în următoarea consecutivitate: Prenumele și Numele autorului (complet), afilierea. Dacă coautorii lucrării sînt angajații aceleiași instituții, denumirea ei se va da o singură dată.

Rezumatul va cuprinde descrierea succintă a obiectului, metodelor și rezultatelor cercetării și nu va depăși 10 rînduri. Mărimea caracterilor – 10 points. Cuvîntul „Rezumat” nu se va indica.

Introducerea va reflecta stadiul actual al cercetărilor în domeniu. În caz de necesitate, va cuprinde o scurtă analiză istorică. Introducerea se va încheia cu expunerea scopului lucrării.

Conținutul lucrării va include expunerea metodicii cercetării (experimentală sau teoretică), obiectul cercetării, echipamentul, metodele de măsurare și de observare, precizia și erorile metodicii experimentului. Se vor indica rezultatele obținute și analiza lor. Nu se va admite repetarea datelor în tabele, desene și texte.

În concluzii se va expune succint esența cercetării efectuate, relievăndu-se importanța și gradul de noutate a rezultatelor obținute.

Titlul fiecărui paragraf se va evidenția cu aldine. Titlurile de capitol vor fi separate de textul curent printr-un spațiu.

În fața textului fiecare titlu de subcapitol cu doi indici se lasă un spațiu liber de un rând. Aliniatele se vor marca prin introducerea unui „<Tab>”. Pentru scoaterea în relief a unor concepte se vor folosi aldinele (**fără subliniere**).

Tabele se vor numerota cu cifre arabe în partea stângă (de ex.: „Tabelul 1”), după care, în același rând, va urma denumirea și tabelul propriu-zis. Tabelele vor fi separate de textul curent printr-un spațiu. Toate liniile ce formează coroaiajul tabelului vor avea aceeași grosime (1 points). În tabela textuală cifrele se vor scrie cu fontul 10 points, normal. Dacă textul va conține un singur tabel, acesta nu se va numerota.

Ilustrațiile (figurile, schemele, diagramele, fotografiile etc.) se vor prezenta în alb-negru, inserate în textul de bază sau pe foi aparte. Toate figurile se vor numerota cu cifre arabe (în ordinea apariției lor în lucrare), după care se va da legenda lor. Toate semnele sau marcările ilustrate se vor defini în legendă. În cazul mărimilor fizice, se vor indica unitățile de măsură. Dacă lucrarea va conține o singură figură, ea nu se va numerota. Figurile vor fi separate de textul curent printr-un spațiu. Fotografiile introduse în text se vor scana cu o rezoluție de minim 300 dpi (preferabil 600 dpi) și se vor prelucra pentru un contrast bun.

Nu se admite lipirea fotografiilor sau desenelor pe foi separate. Adnotările de pe figuri se vor face în cifre sau litere cu înălțimea caracterelor echivalentă fontului 10 points. Legenda se va culege cu 10 points.

Formule matematice. Toate formulele matematice se vor scrie, **ÎN MOD OBLIGATORIU**, cu editorul de ecuații din procesorul de texte Microsoft Word for Windows'95/, 97/, 98/, 2000, (Version 6.0./, Version 7.0, 2000) italice, centrat, prin culegerea fiecăreia din rând nou. Exigențele corespunzătoare vor urma imediat după formulă și se vor introduce prin „unde”, respectându-se ordinea semnelor din ecuație sau relație. Dacă textul va conține mai multe ecuații sau relații, acestea se vor numerota cu cifre arabe la sfârșitul rândului, în partea dreaptă a coloanei. După descifrarea simbolului-literă, se va pune virgula, apoi se va indica unitatea de măsură.

Unitățile de măsură ale mărimilor fizice se vor prezenta în sistemul internațional de unități (SI).

Bibliografia Termenul „Bibliografie” va fi separat de textul curent prin spațiu. În text, referințele se vor insera prin cifre încadrate între croșete, de exemplu: [2],[5-7], și se vor prezenta la sfârșitul articolului într-o listă aparte, în ordinea apariției lor în text. Referințele bibliografice se vor da în limba originalului. Nu se vor accepta referințe la surse nepublicate.

III. Observații finale

Informația despre autori și rezumatele în alte limbi decât originalul se vor plasa după bibliografie. Conținutul rezumatului expus în trei limbi va fi identic.

Materialul cules se va prezenta pe dischetă, precum și într-un exemplar printat (cu contrastul bun) semnat de toți autorii (după bibliografie).

Pentru relații suplimentare se va indica adresa, numărul de telefon și E-mailul unuia dintre autori.

Articolele care nu vor corespunde cerințelor expuse, normelor limbii și stilului vor fi respinse. Materialele prezentate la redacție nu se vor restitui autorului.

**GUIDELINES FOR SUBMISSION OF SCIENTIFIC PAPERS TO THE JOURNAL
„PHYSICS AND TECHNICS: PROCESSES, MODELS, EXPERIMENTS”**

I. The Journal Scope

The submitted materials should reflect recent achievements of Balti Sate University departments and research laboratories and of educational and research institutions from the Republic of Moldova and abroad.

The journal publishes scientific articles related to the following research areas:

- radio wave propagation in various media;
- development of numerically- analogical electronic devices;
- development of lasers and their application in material processing technologies;
- the study of external factor influence on the physical properties of the substance;
- classical and non-conventional technologies of material processing.

II. Requirements for Article Submission

2.1. General arrangements

Papers that have been published in other editions are not accepted. Articles should be accompanied by an extract from the minutes of the Chair/Laboratory/Scientific Seminar sitting where the papers had been discussed and recommended for publication. The submitted papers should be subject to the review of qualified specialists in the field, appointed by the editorial board.

2.2. Paper format and rules for submission

A person may be the author and / or coauthor of at most two articles. The volume of an article should not exceed, as a rule, 7 pages.

Each article should include:

- UDC;
- the title in Romanian / Russian and English;
- information about the author / authors in Romanian / Russian and English;
- the abstract in Romanian / Russian and English;
- the article itself;
- the bibliography.

2.3. Use of electronic support

Materials should be edited in **Microsoft Word**, **Times New Roman** font and page size should be A4 (297X210 mm). Page parameters: 25 - Left, 20 - Top, 20 - Bottom, 15 - Right, 17.5 - Header, 0 - Footer, 2 columns. Font size Print - 12 points. Paragraphs - 1 cm. Line Spacing within the same paragraph including the title and information about the author – one interval. Transference of words from one line to another is accepted. It is desirable that the last page should be complete.

2.4. Structure of the article

UDC should be placed on the left side of the page.

The title should be complete, up to 3 lines, on the full width of the page (12 points, BOLD, CENTER, ALL CAPS).

The information about the authors should be given in bold in the language of the written paper in the following sequence: author's surname and first name (full), affiliation. If the co-authors are employees at the same institution, its name should be given only once.

The abstract should include a brief description of the subject matter, methods and research findings and should not exceed 10 lines. Font size - 10 points. The word "Abstract" should not be typed. *The introduction* should reflect the current state of research in the field. If need be, it will include a brief historical analysis. The introduction should end with an account of the paper aims.

The main text should include an account of the research methodology (experimental or theoretical), subject of research, equipment, measurement and observation methods, the precision and errors of the experiment methodology. It should include the results and their analysis. It is not allowed to repeat data in tables, drawings and texts.

The conclusion should briefly expound on the essence of conducted research highlighting the importance and degree of the novelty of results.

The title of each paragraph should be in bold. A space should be left between chapter titles and the text.

One line space is left before the text of each two index sub-chapter title. Paragraphs should be marked by the introduction of a "<Tab>". Bold type (no underlying) should be used to emphasize certain concepts.

The tables should be numbered with Arabic numerals on the left (e.g.: "Table 1"); this should be followed in the same line by the title and the table itself. The tables should be separated from the current text by one space. All the lines that form the table welding should have the same thickness (1 point). The font of the figures in the text of the table should be normal, 10 points. If the text contains a single table, it should not be numbered.

The illustrations (figures, charts, diagrams, photos, etc...) should be black and white, inserted in the main text or on separate sheets. All figures should be numbered with Arabic numerals (in order of their appearance in the paper) after which they should be explained. All signs and markings should be defined in the explanatory text. If there are physical dimensions, the measurement units should be indicated. In case the work contains only one figure it should not be numbered. The figures should be separated from the current text by a space. The photographs included in the text should be scanned at a minimum of 300 dpi (preferably 600 dpi) resolution and should be processed for a good contrast.

It is not allowed to stick photos or drawings on separate sheets. The notes on figures should be in numbers or letters with similar 10 point font characters. The explanatory text should be typed with the same character size - 10 points.

Mathematical formulas. **It is obligatory** to write all mathematical formulas using the equation editor of Microsoft Word processor for Windows 95/97/98/2000, (Version 6.0 /, Version 7.0, 2000) in italics, centered, each one should be typed beginning with a new line. The corresponding requirements should immediately follow the formula beginning with "where" and observing the order of signs in the equation or relation. If the text contains more equations or relations, they should be numbered with Arabic numerals at the end of the line on the right side of the column. A comma should be used after the letter - symbol is deciphered; the measurement unit should be indicated.

The measurement units of physical dimensions should be presented through the International System of Units (SI).

The Bibliography. The term "*Bibliography*" should be separated from the text by space. In the text, the references should be inserted by numbers enclosed in square brackets, e.g. [2], [5-7], and should come at the end of the article in a separate list in order of their appearance in the text. The references should be given in the source language. References to unpublished sources are not allowed.

III. Concluding remarks

The information about authors and the abstracts in languages other than the source one should be placed after the bibliography. The content of the abstract presented in three languages should be identical.

The typed material should be presented both on a diskette and in a printed copy (with good contrast) signed by all authors (after the Bibliography).

One of the authors' address, telephone number and E-mail should be indicated for additional information.

The articles that do not meet the described requirements, the norms of language and style will be rejected.

The materials submitted to the editorial board will not be returned to the author.