



UNIVERSITATEA DE STAT „ALECU RUSSO” DIN BĂLȚI

ISSN 1857-0437

FIZICĂ ȘI TEHNICĂ:
Procese, modele, experimente

PHYSICS AND TECHNICS:
Processes, models, experiments

special issue dedicated to
International Year of Light 2015

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

2
2015

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

Ion Tighineanu, academician, Academia de Științe a Moldovei

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

Dumitru Nedelcu, dr. ing., prof., Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi”, Iași, România

Makio Naito, dr. ing., prof., Universitatea din Osaka, Japonia

Alexandar Makedonski, dr. ing., prof., Universitatea Tehnică din Sofia, Bulgaria

Andrzej Wrobel, dr. ing., Universitatea Tehnologică din Silezia, Gliwice, Polonia

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

Laurențiu Slătineanu, dr. ing., prof., Universitatea Tehnică „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

Alexandr Ojegov, dr., lect., **secretar științific**, Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

Tehnoredactare:

Alexandr Ojegov, dr., lect., Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Design și aspectul paginii de titlu:

Alexandr Ojegov, dr., lect., 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: libruniv.usarb.md/publicatie/fizteh.htm

Tiparul:

Tipografia Indigou Color

© Universitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți

Presa universitară bălțeană, 2015

ISSN 1857-0437

CUPRINS

Cârlig S. Dinamica corelată a răcirii fononice.....	5
Evtodiev S. Absorbția luminii în microparticule neorganice individuale depuse pe suport transparent optic și suspendate în lichid omogen optic.....	9
Nicorici V., Chetruș P., Nicorici A. Distribuția impurității de Ga în cristalele PbTe crescute prin metoda de sublimare zonală.....	13
Ceban V., Macovei M. Dinamica cuantică a statisticii fononilor acustici.....	18
Untila D. Fotoluminescența ionilor Eu^{3+} în structuri nanolamelare de GaSe intercalat cu Cd.....	23
Brinza C.C. Predarea interdisciplinară a unui proces biologic bazat pe lumină: fotosinteza.....	27
Istrate B., Barca E.S., Munteanu C. Aspecte morfologice a unor depuneri de zirconiu obținute prin tehnica de depunere în jet de plasmă pe un aliaj de Ti-Zr.....	32
Gritco (Todirascu) A., Morosanu C., Creanga D.-E. Influența naturii solventului asupra spectrelor de absorbție electronică a unor compuși organici.....	38
Spoiala D. Instabilitatea electrică în structuri nanolamelare GaSe intercalate din soluția CdCl_2	46
Cărăușu C., Pruteanu O., Ciofu C., Nedelcu D. Prelucrarea inelelor de rulmenți prin deformarea plastică la rece.....	53
Exigențe privind prezentarea lucrărilor științifice pentru revista „Fizică și tehnică: procese, modele, experimente”	58
Requirements for presenting scientific papers for the journal „Physics and engineering: processes, models, experiments”	60

CONTENTS

Cârlig S. Phonon cooling correlating dynamics.....	5
Evtodiev S. Light absorption in individual inorganic micro particles deposited on optical transparent support and suspended in optical homogenous liquid.....	9
Nicorici V., Chetruș P., Nicorici A. Distribution of Ga impurity in crystals grown by zone sublimation.....	13
Ceban V., Macovei M. Quantum dynamics of acoustical phonon statistics.....	18
Untila D. Eu ³⁺ ions photoluminescence in Cd intercalated GaSe nanolamellar structures.....	23
Brinza C.C. Interdisciplinary teaching of a light-based biological process: photosynthesis.....	27
Istrate B., Barca E.S., Munteanu C. Morphological aspects of zirconia coating on Ti-Zr alloy obtained with atmospheric plasma spraying technique.....	32
Gritco (Todirascu) A., Morosanu C., Creanga D.-E. The influence of solvent nature on the electronic absorption spectra of some organic compounds.....	38
Spoiala D. Electrical instability in GaSe nanolamellar structures intercalated from CdCl ₂ solution.....	46
Cărăușu C., Pruteanu O., Nedelcu D. Bearing rings processing by cold plastic deformation.....	53
Exigențe privind prezentarea lucrărilor științifice pentru revista „Fizică și tehnică: procese, modele, experimente”	58
Requirements for presenting scientific papers for the journal „Physics and engineering: processes, models, experiments”	60

UDC: 621.375.826

PHONON COOLING CORRELATING DYNAMICS

Cârlig S.*

Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova, Academiei str. 5, Chisinau,
MD-2028, Republic of Moldova

*e-mail: carligsergiu@gmail.com

We investigated the unsteady-state cooling dynamics of vibrational quanta related to a nanomechanical oscillator coupled with a laser-pumped quantum dot in an optical resonator. Nanoresonator flexion modifies dot's energy levels and for a set of parameters absorption of laser photon and nanoresonator phonon is followed by photon emission in cavity mode. Such scheme of photon/phonon absorption/emission allows detection of nanoresonator cooling due to cavity photon emission.

Keywords: nanomechanical resonator, quantum dot, quantum cooling.

Am investigat dinamica nestaționară a răcirii cuantelor de vibrație ale unui oscilator nanomecanic cuplat cu un punct cuantic pompat din exterior cu radiație coerentă, plasat într-o cavitate optică. Flexiunile nanorezonatorului modifică nivelele energetice ale punctului cuantic și pentru anumiți parametri absorbția unui foton laser, însoțită de absorbția unui fonon al nanorezonatorului este urmată de emisia unui foton în cavitate. O astfel de schemă a emisiei/absorbției fotonilor/fononului permite detectarea răcirii datorită fotonului emis în cavitatea optică.

Cuvinte-cheie: rezonator nanomecanic, punct cuantic, răcire cuantică.

INTRODUCTION

The last years are marked by fulminant developing of nanotechnologies based particularly on mechanical structure like nano mechanical resonators (NMR) [1-3].

They are more attractive because of their capabilities to measure small and ultrasmall forces or masses with order 10^{-21} N or 10^{-21} g.

In addition, the "symbiosis"/coupling of NMR and optical resonators leads to improve the response to electromagnetic field with numerous applications such as single electron spin detection [1] or laser cooling [1, 4, 5].

Systems combining mechanical and optical subsystems give the necessary opportunities to quantum control mechanical object and quantum information processing.

The paper is outlined as follows: Section II presents the model Hamiltonian and approximation used to obtain master equation. In Section III the corresponding equations of motion are provided and obtaining results are analyzed, followed by a conclusion.

MODEL

We consider the situation presented in fig. 1, in which a semiconductor flexible beam is suspended in an optical cavity. Exteriorly laser pumped artificial two-level atomic structure is attached to the beam. The difference between ground and excited dot level is ω_0 , laser and cavity frequencies are ω_L and ω_C , then nanoresonator one is ω .

Model Hamiltonian is given:

$$H = \hbar\omega_c a^\dagger a + \hbar\omega b^\dagger b + \hbar\omega_0 S_z + \hbar g(a^\dagger S^- + a S^+) + \hbar\Omega(S^+ e^{-i\omega_L t} + S^- e^{i\omega_L t}) + \hbar\lambda S_z(b^\dagger + b) \quad (1)$$

where S^\pm the first three terms describe the free energies of the artificial two-level system as well as of the optical and mechanical modes. The fourth and the fifth terms characterize the interaction of the quantum dot with the laser field and optical resonator mode, respectively. The last term takes into account the interaction of the vibrational degrees of freedom with the radiator [6].

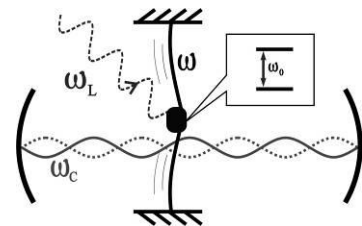


Fig. 1. Studied model consisting of semiconductor beam with attached quantum dot suspended in optical cavity

Correspondingly, g and λ denote the interaction strengths among the two-level emitter and the involved optical and mechanical modes, while Ω is the corresponding Rabi frequency due to external laser pumping. S^\pm , S_z are the qubit operators satisfying the standard commutation relations,

$$\frac{d}{dt}\rho(t) + \frac{i}{\hbar}[H, \rho] = -\gamma[S^+, S^- \rho] - \gamma_c[S_z, S_z \rho] - \kappa_a[a^\dagger, a \rho] - \kappa_b(1 + \bar{n})[b^\dagger, b \rho] - \kappa_b \bar{n}[b, b^\dagger \rho] + H.c., \quad (2)$$

where γ and γ_c are the single-qubit spontaneous decay and dephasing rates, respectively, whereas κ_a (κ_b) is the photon (phonon) resonator damping rate, and \bar{n} is the mean-phonon number corresponding to temperature T and vibrational frequency ω . $\Delta = \omega_0 - \omega_L$ describes the detuning of the laser frequency from the two-level transition frequency, while $\Delta_1 = \omega_L - \omega_C$ accordingly

while $\{a^\dagger, a\}$ and $\{b^\dagger, b\}$ are the generation and annihilation operators for photon and phonon subsystems, respectively, and obey the boson commutation relations [7].

In the Born-Markov approximation, then the whole system is rotated with laser frequency master equation is giving:

is the detuning of the cavity frequency from the laser one.

RESULTS

Using the master equation (2), in the dressed states picture, the following equations of motion can be obtained for the mean photon and phonon numbers, respectively:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle a^\dagger a \rangle &= \langle a^\dagger a \rangle (A_1 - B_1 + A_1^* - B_1^*) + \langle a^\dagger b \rangle (C_2^* - D_2) + \langle b^\dagger a \rangle (C_2 - D_2^*) + A_1 + A_1^*, \\ \frac{d}{dt}\langle b^\dagger b \rangle &= \langle b^\dagger b \rangle (A_2 - B_2 + A_2^* - B_2^*) - \langle a^\dagger b \rangle (C_1^* - D_1) - \langle b^\dagger a \rangle (C_1 - D_1^*) + A_2 + A_2^*, \\ \frac{d}{dt}\langle a^\dagger b \rangle &= \langle a^\dagger b \rangle (A_1^* - B_1 + A_2 - B_2^* - i(\Delta_1 + \omega)) - \langle a^\dagger a \rangle (C_1 - D_1^*) + \langle b^\dagger b \rangle (C_2 - D_2^*) - C_1 - D_2^*, \\ \frac{d}{dt}\langle b^\dagger a \rangle &= \langle b^\dagger a \rangle (A_1 - B_1^* + A_2^* - B_2 + i(\Delta_1 + \omega)) - \langle a^\dagger a \rangle (C_1^* - D_1) + \langle b^\dagger b \rangle (C_2^* - D_2) - C_1^* - D_2. \end{aligned} \quad (3)$$

where:

$$\begin{aligned} A_1^* &= \frac{1}{4} \frac{g^2 \sin^2 2\theta}{\Gamma_{\%0} - i\Delta_1} + \frac{g^2 P_- \sin^4 \theta}{\Gamma_{\perp} + i(2\Omega_R - \Delta_1)} + \frac{g^2 P_+ \cos^4 \theta}{\Gamma_{\perp} - i(2\Omega_R + \Delta_1)}, \\ A_2^* &= \frac{1}{4} \left(\frac{\lambda^2 \cos^2 2\theta}{\Gamma_{\%0} + i\omega} + \frac{\lambda^2 P_- \sin^2 2\theta}{\Gamma_{\perp} + i(2\Omega_R + \omega)} + \frac{\lambda^2 P_+ \sin^2 2\theta}{\Gamma_{\perp} - i(2\Omega_R - \omega)} \right) + \kappa_b \bar{n}, \\ C_1^* &= \frac{P_+}{2} \frac{g\lambda \sin 2\theta \cos^2 \theta}{\Gamma_{\perp} - i(2\Omega_R + \Delta_1)} - \frac{P_-}{2} \frac{g\lambda \sin 2\theta \sin^2 \theta}{\Gamma_{\perp} + i(2\Omega_R - \Delta_1)} - \frac{1}{4} \frac{g\lambda \sin 2\theta \cos 2\theta}{\Gamma_{\%0} - i\Delta_1}, \\ C_2^* &= \frac{P_-}{2} \frac{g\lambda \sin 2\theta \cos^2 \theta}{\Gamma_{\perp} + i(2\Omega_R - \omega)} - \frac{P_+}{2} \frac{g\lambda \sin 2\theta \sin^2 \theta}{\Gamma_{\perp} - i(2\Omega_R + \omega)} - \frac{1}{4} \frac{g\lambda \sin 2\theta \cos 2\theta}{\Gamma_{\%0} - i\omega}. \end{aligned} \quad (4)$$

with:

$$\begin{aligned} \Omega_R &= \sqrt{\Omega^2 + (\Delta/2)^2}, \\ \Gamma &= \gamma(1 - \cos^2 2\theta) + \gamma_c \sin^2 2\theta, \\ \Gamma_{\perp} &= 4\gamma_0 + \gamma_+ + \gamma_-, \\ \gamma_+ &= \gamma \cos^4 \theta + \frac{\gamma_c}{4} \sin^2 2\theta, \end{aligned}$$

$$\gamma_- = \gamma \sin^4 \theta + \frac{\gamma_c}{4} \sin^2 2\theta,$$

$$\gamma_0 = \frac{1}{4}(\gamma \sin^2 2\theta + \gamma_c \cos^2 2\theta).$$

Dressed states population are:

$$P_+ = \frac{\gamma_-}{\gamma_+ + \gamma_-}, \text{ and } P_- = \frac{\gamma_+}{\gamma_+ + \gamma_-}.$$

In the system (3) coefficients B_i^* can be obtained from A_i^* by substitution $P_{\mp} \leftrightarrow P_{\pm}$, and adding κ_a to B_1^* or κ_b to B_2^* . D_i^* are obtained from C_i^* by changing $P_{\mp} \leftrightarrow P_{\pm}$, where $\{i \in 1, 2\}$.

Mean photon and phonon numbers are drawn in fig. 2 for a set of parameters normed to γ (the single-qubit spontaneous decay).

After some oscillations a system can be described in the steady states approximation and the scheme of photon/phonon absorption/emission are giving in fig. 3, with steady states of the cavity mean-photon number and the vibrational NMR mean-phonon number, respectively in fig. 4.

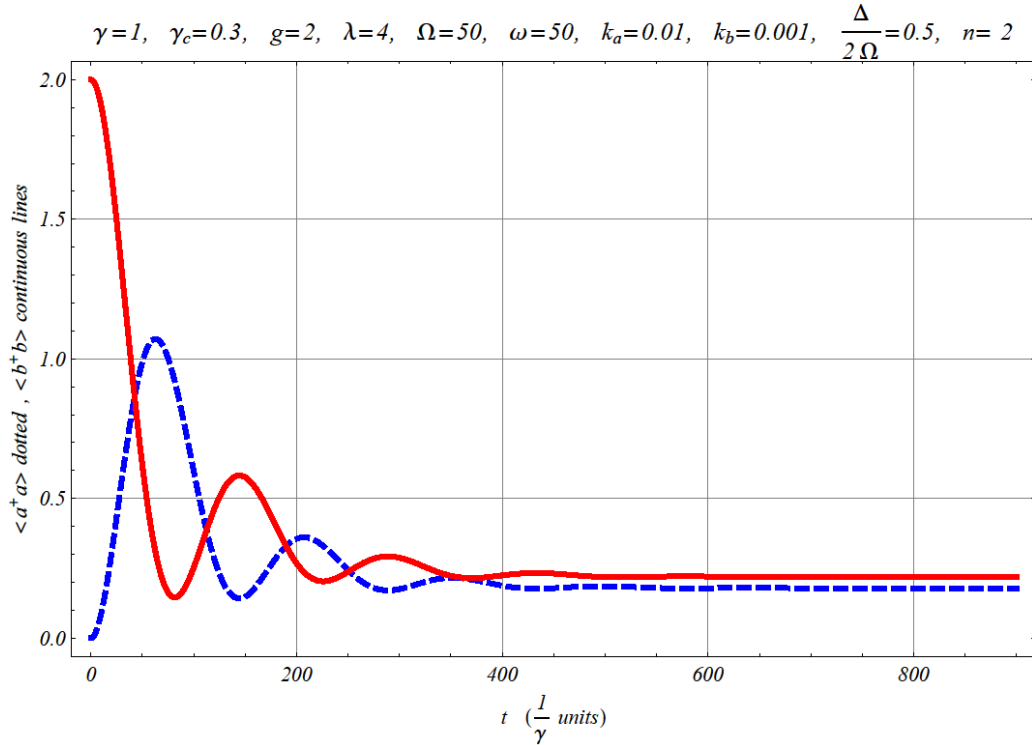


Fig. 2. Time dependence of the mean photon (dotted line) and phonon numbers (solid line)

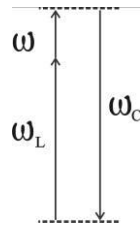


Fig. 3. Collective absorptions of a laser photon $\hbar\omega_L$ and a phonon $\hbar\omega$ are followed by cavity photon $\hbar\omega_c$ emission

The maximum photon detection corresponds to the NMR phonon minimum around $\Delta_1 + \omega \approx 0$.

Quantum cooling occurs for vibrational-mean-phonon numbers below those values imposed by the environmental incoherent reservoir. Furthermore, the quantum cooling is more efficient while increasing the temperature.

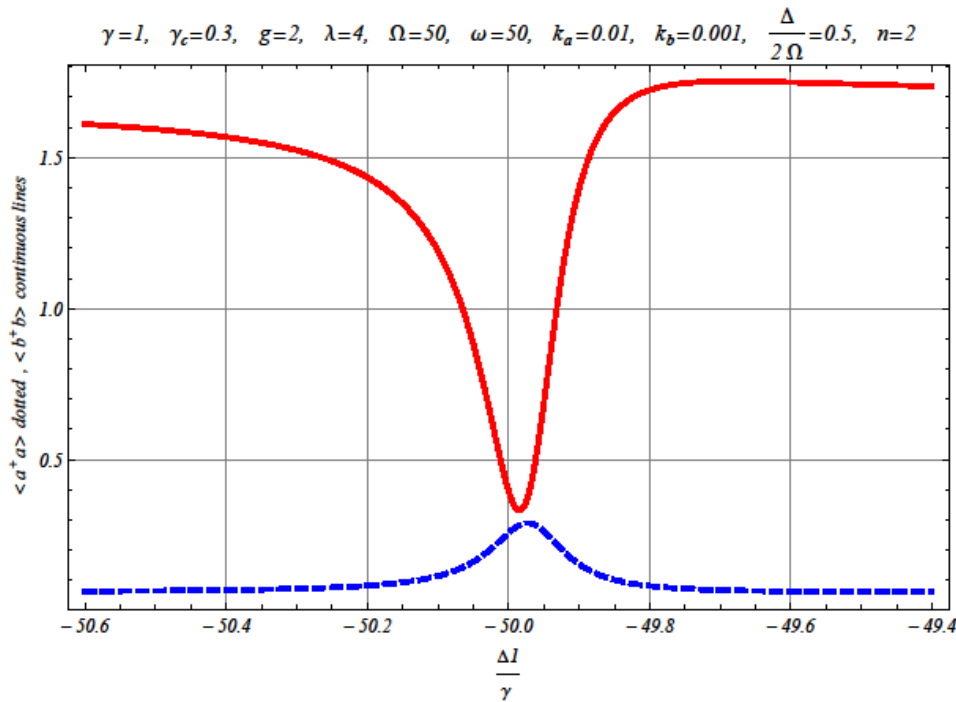


Fig. 4. The steady state mean-value of the photon $\langle a^+ a \rangle$, phonon $\langle b^+ b \rangle$ numbers as a function of Δ_1 / γ . Vibrational-mean-phonon number $\langle b^+ b \rangle$ is less than n (the mean phonon number imposed by the environmental incoherent reservoir)

CONCLUSION

We are obtained equations of motion for the mean photon and phonon number and showed their evolution. For steady states approximation can used a scheme to detect the vibrational phonon cooling of a nanomechanical oscillator. Correlating the vibrational degrees of freedom with those of a laser-pumped quantum dot when fixed on a nanomechanical beam while interacting with an optical cavity and when the quantum dot dynamics is faster than the corresponding ones of other involved subsystems, one needs to match the laser frequency such that both photon laser and NMR phonon absorption processes are accompanied by photon emission in the resonator mode. Therefore, detection of the cavity photons is followed by cooling of the nanomechanical oscillator.

BIBLIOGRAPHY

1. Markus Aspelmeyer, Tobias J. Kippenberg, Florian Marquardt. Cavity optomechanics,

Rev. Mod. Phys. 86, p. 1391, 2014, arXiv:1303.0733.

2. Philipp Treutlein, Claudiu Genes, Klemens Hammerer, Martino Poggio, Peter Rabl. Hybrid Mechanical Systems, Quantum Science and Technology 2014, pp. 327-351, arXiv:1210.4151.

3. Гринберг Я.С., Пашкин Ю.А., Ильичёв Е.В. Наномеханические резонаторы, УФН, 182, 2012 pp. 407-436.

4. Aurélien Dantan, Bhagya Nair, Guido Pupillo, Claudiu Genes. Hybrid cavity mechanics with doped systems, Phys. Rev. A 90, 033820, 2014.

5. S. Cârlig and M. A. Macovei. Long-time correlated quantum dynamics of phonon cooling, Phys. Rev. A 90, 013817, 2014.

6. Laser Cooling of a Nanomechanical Resonator Mode to its Quantum Ground State, I. Wilson-Rae, P. Zoller, and A. Imamoglu, Phys. Rev. Lett. 92, 075507, 2004.

7. M. Kiffner, M. Macovei, J. Evers, C. H. Keitel. Vacuum-Induced Processes in Multilevel Atoms, Prog. Opt. 55, 85, 2010.

Prezentat la redacție la 1 mai 2015

CZU: 621.315.592

ABSORBȚIA LUMINII ÎN MICROPARTICULE NEORGANICE INDIVIDUALE DEPUSE PE SUPORT TRANSPARENT OPTIC ȘI SUSPENDATE ÎN LICHID OMOGEN OPTIC

Evtodiev S.*

Didact Vega SRL, bd. Ștefan cel Mare și Sfânt, 200, MD-2004, Chișinău, Republica Moldova

*e-mail: silvicaidi@yahoo.com

S-a studiat indicatrisa împrăștierii radiației monocromatice cu lungimea de undă 623,8 nm de la nanoparticule din cuarț și germaniu și spectrele de împrăștiere difuză a luminii de la aceste particule în intervalul spectral 400-700 nm. În calitate de difuzie etalon s-a folosit pulbere din BaF_2 .

Cuvinte-cheie: absorbție, micro- și nanoparticule, indicatrisa, reflexie difuză, împrăștiere, refractanță, absorbanță.

In this work were studied the indicatrix of monochromatic radiation scattering with 623,8 nm wavelength from quartz and germanium nanoparticles and the diffuse light scattering spectra from these particles, in 400-700 nm spectral range. As diffusion etalon a BaF_2 bulk was used.

Keywords: absorption, micro- and nanoparticles, indicatrix, diffuse reflection, scattering, refraction, absorbance.

INTRODUCERE

Printre varietatea metodelor de identificare a substanțelor cea mai răspândită este metoda optică. Unda electromagnetică interacționează cu materia în stare gazoasă, lichidă sau solidă, prin intermediul caracteristicilor optice n (indicele de refracție) și k (indicele de absorbție) [1]. Acești doi parametri caracterizează proprietățile optice ale materialelor cu orice dimensiune, inclusiv și de dimensiune moleculară. În eșantioanele cu dimensiuni mult mai mari decât lungimea de undă sondă, n și k pot fi determinați experimental din măsurători de absorbție (A) și de reflexie (R). Dimensiunile obiectelor supuse indentificației, în ultimii ani s-a redus la scala de nanometri (straturi subțiri, particule aranjate haotic, particule individuale). Aceste obiecte cu dimensiuni nanometrice se indentifică preponderent prin intermediul analizei intensității și polarizației luminii difuzate. Una din problemele actuale ale științei în domeniile mediului, biologiei, medicinei ș.a.m.d. este identificarea și caracterizarea microparticulelor disperse pe suprafață și a particulelor micro și nanometrice individuale.

În lucrare se analizează distribuția planară a luminii împrăștiată de două tipuri de particule nanometrice (SiO_2 și Ge), cu indici de refracție diferiți și spectrele de reflexie difuză a acestor microparticule dispersate în lichid transparent optic.

Împrăștierea luminii de la particule solide individuale. Informație privitor la proprietățile microparticulelor solide sau lichide se conține în caracteristicile optice ale acestora: coeficientul volumic de împrăștiere σ , coeficientul de atenuare a radiației incidente ε ($\varepsilon = \sigma + \alpha$) către coeficientul de absorbție α ($\alpha = 4\pi k/\lambda$, λ – lungimea de undă a radiației incidente), g_φ indicatrisa împrăștierii de recul ($\varphi = \pi$) coeficientul de împrăștiere de recul σ_φ .

Dacă înregistrarea se face la frecvența radiației incidente atunci caracteristicile împrăștierii radiației la microparticule sunt descrise cu egalitatea [2]:

$$\sigma \cdot g_\varphi = \sigma_\alpha g_{\varphi\alpha} + \sigma_M g_{\varphi M} + \sigma_P g_{\varphi P} + \sigma_e g_{\varphi e}, \quad (1)$$

unde σ_α este coeficientul de împrăștiere a clusterilor de microparticulelor individuale σ_M – coeficientul de împrăștiere moleculară, σ_P – coeficientul de împrăștiere rezonantă, σ_e – coeficientul de împrăștiere a electronilor, $g_{\varphi\alpha}$, $g_{\varphi M}$, $g_{\varphi P}$, $g_{\varphi e}$ sunt indicatrisele împrăștierii de recul corespunzătoare împrăștierii la frecvența ansamblului de microparticule (pentru particulele din atmosferă acestea sunt aerozoli) a moleculelor de aer, împrăștierii rezonante și a împrăștierii la electronii liberi din mediu.

Aceste caracteristici optice depind de lungimea de undă analogic ca pentru materia macroomogenă optic, iar valorile spectrale ale acestor caracteristici sunt definite prin

caracteristicile microfizice N , $f(a)$, n și factorii eficacității și se scriu sub forma [3]:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\lambda) &= N \int_0^\infty K_\varepsilon(\rho, n) f(a) da; \\ \alpha(\lambda) &= N \int_0^\infty K_\alpha(\rho, n) f(a) da; \\ \sigma(\lambda) &= N \int_0^\infty K_\sigma(\rho, n) f(a) da, \end{aligned} \quad (2)$$

unde N este numărul de particule care împrăștie lumina în unitate de volum, $f(a)$ – funcția de distribuție a particulelor după dimensiune (probabilitatea prezenței în volumul dat a particulei cu raza „ a ” care satisfac egalitatea:

$$N'(a') da = N f(a) da, \quad (3)$$

unde $N'(a')$ este numărul de particule în unitatea de volum.

METODICA CERCETĂRII ȘI EȘANTIOANELE

Cuarțul (SiO_2) sub formă de nanoparticule cu dimensiuni de ordinul $1 \div 10$ nm au fost sintetizate din fază de vapori, iar micro și nanoparticulele de Ge au fost obținute prin despicare electrică în atmosferă normală a condensatorului cu capacitatea 100 pF, încărcat la diferența de potențial de 30 kV (scânteie) dintre electrodul de W cu diametrul 30 μm și monocristalul de $n-Ge$ cu concentrația electronilor $3,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, la temperatura camerei.

Particulele cu formă preponderent sferică au fost depuse pe suport din sticlă $K-8$. Totodată, au fost studiate spectrele de reflexie difuză a acestor particule suspendate în alcool etilic. Pentru înregistrarea indicatrisei împrăștierii luminii de la nanoparticulele disperse din SiO_2 și Ge acestea au fost luminate cu radiația laserului $He-Ne$ cu $\lambda = 632,8$ nm. Selectarea particulelor individuale s-a făcut prin focalizarea sondei laser cu o lentilă cu distanța focală de 25 cm. Măsurătorii au fost efectuați la o instalație asamblată pe baza goniometrului $GS-5$. În calitate de receptor s-a folosit fotodiodă de siliciu de tipul $FD-10KP$ cu fereastra de 0,5 mm.

Spectrele de împrăștiere difuză a luminii de la micro- și nanoparticule de SiO_2 și Ge au fost înregistrate cu spectrofotometrul de tip $Specord M-40$ cu sferă integrată.

REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETĂRI

În Fig. 1 este prezentată distribuția intensității radiației monocromate cu $\lambda = 632,8$ nm de la nanoparticule de SiO_2 (curba 1) și Ge (curba 2) în funcție de unghiul ϕ de împrăștiere.

Indicele de refracție a cuarțului (SiO_2) topit la lungimea de undă 632,8 nm este egal cu 1,457. Indicele de refracție a plăcii de $n-Ge$ folosită în calitate de sursă de particule cu dimensiuni submicrometrice a fost determinat din măsurări a coeficientului de reflexie la unghiul de incidență de $\sim 5^\circ$, care la lungimea de undă corespunzătoare liniei de emisie a laserului $He-Ne$ (632,8 nm) este egal cu 0,39.

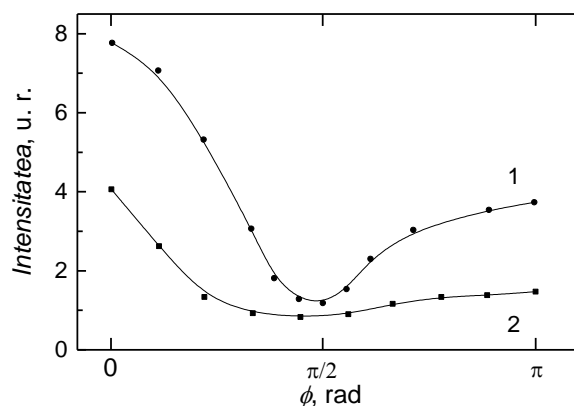


Fig. 1. Indicatrisea împrăștierii radiației laser ($\lambda = 632,8$ nm) de la nanoparticule de SiO_2 (curba 1) și Ge (curba 2)

La incidență normală indicele de refracție și coeficientul de reflexie sunt legați prin egalitatea

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2. \quad (4)$$

Astfel, indicele de refracție la $\lambda = 632,8$ nm a plăcilor din Ge folosite ca sursă de microparticule este egal cu 4,3. După cum se vede din Figura 1 intensitatea împrăștierii difuze în intervalul unghiurilor $0 \div 180^\circ$ este mai mare la materialul SiO_2 a cărui indice de refracție este de aproximativ 3 ori mai mic decât la microparticulele de Ge . Caracteristic pentru reflexia difuză a particulelor studiate este intensitatea împrăștierii mai mare în direcția de propagare a undei. Acest rezultat bine corelează cu experimentele efectuate la aerosoli din atmosferă [4].

Intensitatea împrăștierii pe direcția normală la propagarea radiației laser ($\varphi = \frac{\pi}{2}$) după cum se vede din Figura 1 capătă valoare minimă. Raportul intensității la $\varphi = 0$ și $\varphi = \frac{\pi}{2}$ este egală cu 6,5 pentru particulele din SiO_2 și 5 pentru particulele din Ge .

În cazul modelului împrăștierii moleculare a luminii coeficientul de împrăștiere moleculară $\sigma_M(\lambda)$ și indicatrisa împrăștierii sunt funcții de unghiul de împrăștiere și se prezintă prin formula [5]:

$$\sigma_M = \frac{\gamma\pi^2(n^2-1)^2}{3\lambda^4\rho} \chi \quad (5)$$

$$\chi_M(\varphi) = \frac{3}{16\pi} (1 + \cos^2\varphi) \quad (6)$$

După cum se vede din formula (6) $\chi_M\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{3}{16\pi}$ și nu depinde de indicele de refracție a materialului particulei.

Tendința de apropiere a intensității radiației împrăștiate de la particulele de SiO_2 și Ge indică despre faptul că rezultatele experimentale a împrăștierii luminii de către particule solide disperse în spațiu pot fi interpretate pe baza teoriei împrăștierii moleculare.

Spectrele de reflexie difuză de la particule submicronice de SiO_2 și Ge dispersate în alcool etilic sunt prezentate în Fig. 2.

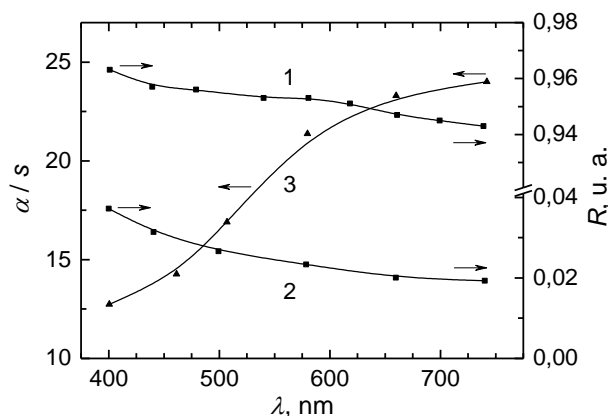


Fig. 2 Spectrele de reflexie difuză de la particule submicronice de SiO_2 (curba 1) și Ge (curba 2) dispersate în alcool etilic. Dependința spectrală a absorbției relative (α/S) a particulelor de Ge suspendate în alcool etilic (curba 3)

Micșorarea lentă a coeficientului de reflexie difuză de la particule din SiO_2 cu dimensiuni 1÷10 nm este determinată de

dispersia indicelui de refracție în regiunea de transparentă optică a cuarțului. După cum se vede din comparația curbelor 1 și 2 coeficientul de reflexie difuză de la nanoparticulele de Ge suspendate în lichid cu indice de refracție de 1,320 este de cel puțin două ori mai mic decât de la particulele de SiO_2 , pe când densitatea volumică a particulelor de Ge a fost de ~3,2 ori mai mare decât a particulelor din SiO_2 .

Valoarea relativ mică a coeficientului de reflexie difuză (Figura 2, curba 2), cât și micșorarea lentă a coeficientului de reflexie difuză la mărirea lungimii de undă poate fi determinată de faptul că o parte din radiația incidentă intens se absoarbe în particulele de Ge .

Coeficientul de absorbție a radiației în nanoparticulele din Ge suspendate în alcool etilic poate fi calculat folosind aproximația Kubelka-Munk. Pentru aceasta se consideră că radiația incidentă este difuză cu o distribuție izotropică, respectiv particulele în probă sunt orientate haotic și au dimensiuni mai mici decât stratul analizat. Reflexia difuză se prezintă prin formula [6]:

$$R_\infty = \frac{S}{\alpha + S + \sqrt{\alpha(\alpha + 2S)}} \quad (7)$$

Funcția de atenuare Kubelka-Munk este definită de expresia:

$$F(R_\infty) = \frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R_\infty)}{2R_\infty} \quad (8)$$

aici, α este coeficientul de absorbție, S (cm^{-1}) – coeficientul de împrăștiere.

În Figura 2, curba 3, este prezentată dependența spectrală a absorbției relative (α/S) pentru particulele de Ge suspendate în alcool etilic. Creșterea absorbției relative probabil este determinată de factorul dimensiunilor mici a particulelor de Ge .

CONCLUZII

Împrăștieria difuză a luminii monocromate și polarizate liniar de nanoparticule dielectrice (SiO_2) și semiconductoare (Ge) cu dimensiuni nanometrice bine se descrie cu teoria reflexiei difuze moleculare;

Coeficientul de reflexie difuză de recul depinde de indicele de refracție a nanoparticulelor și este în creștere odată cu micșorarea indicelui de refracție a materialului din care sunt preparate microparticulele;

Coeficientul de reflexie difuză de la nanoparticule dielectrice și semiconductoare se micșorează odată cu mărirea lungimii de undă.

BIBLIOGRAFIE

1. Max Born, Emil Wolf. Principles of optics. London: Pergamon Press Ltd, 1968.
2. C. F. Bohren, D. R. Huffman. Absorption and scattering of light by small particles. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: Wiley-Interscience, 1998. p. 530.
3. T. P. Ackerman, O. B. Toon. Absorption of visible radiation in atmosphere containing mixtures of absorbing and nonabsorbing particles. 1981, Applied Optics, Vol. 20 (20), pp. 3661-3668.
4. T. P. Charlock, W. D. Sellers. Aerosol effects on climate: Calculations with time-dependent and steady-state radiative-convective models. 1980, Journal of the atmospheric sciences, Vol. 37, pp. 1327-1341.
5. R. W. Ditchburn. Light. London, Glasgow: Blackie & Son Limited, 1958. p. 680.
6. P. Kubelka, F. Munk. Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche. 1931, Zeitschrift für Technische Physik, Vol. 12, pp. 593-601.

Prezentat la redacție la 7 mai 2015

CZU: 537.311.322

DISTRIBUȚIA IMPURITĂȚII DE Ga ÎN CRISTALELE PbTe CRESCUTE PRIN METODA DE SUBLIMARE ZONALĂ

Nicorici V.^{1*}, Chetruș P.¹, Nicorici A.²

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

²Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghițu”, AȘM, str. Academiei, 3/3, Chișinău, MD-2028, Republica Moldova

*e-mail: vnicorici@yahoo.com

În lucrarea dată sunt prezentate rezultatele cercetărilor fenomenelor de transport în calcogenidele de plumb dopate cu Ga ($N_{Ga} = 0,5$ at. %) în procesul de creștere prin metoda sublimării zonale. Eșantioanele studiate spre deosebire de cristalele PbTe nedopate aveau conductibilitate electrică de tip *n*. Lungimea cristalelor crescute a fost de 5-6 cm, având concentrația electronilor de la $2,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (segmentul inițial) până la $6,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (segmentul final). În eșantionul cu $N_{Ga} = 0,5$ at.% concentrația electronilor practic nu depinde de temperatură, ceea ce este legat cu fixarea nivelului Fermi. Cristalele au fost supuse tratamentului termic (la 540°C și la 650°C) cu cercetarea intermediară a proprietăților galvanomagnetice. Tratarea la 540°C duce la micșorarea concentrației purtătorilor de sarcină cu 2-3 ordine de mărime (până la $1,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) și creșterea mobilității lor până la $3 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (la 80K). Tratarea la 650°C modifică tipul conductibilității electrice din *n*- în *p*-tip și micșorează mobilitatea purtătorilor de sarcină până la $\sim 9000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Cuvintele-cheie: cristalele PbTe cu banda interzisă îngustă, impuritatea de Ga, proprietățile galvanomagnetice, tratarea termică.

The results of the investigations of charge flow phenomena in Ga doped lead chalcogenides ($N_{Ga} = 0.5$ at. %) during the growth process by zone sublimation are presented in the given paper. The studied samples unlike of undoped PbTe crystals had the *n*-type electrical conductivity. The grown crystal length was of 5-6 cm, at this the electron concentration varied in the limits from $2.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (the initial segment) to $6.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (the final segment). In the sample with $N_{Ga} = 0,5$ at. % the electrons concentration practically does not depend on temperature (i.e. the pinning of the Fermi level is observed). The crystals were subjected to thermal treating (at 540°C and 650°C) with the intermediate investigation of galvano-magnetic properties. The annealing at 540°C decreases the charge carriers concentration by 2-3 orders of magnitude and allows to decrease the electron concentration to $1,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and to increase their mobility to $3 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (at 80K). The annealing at 650°C changes electrical conductivity type from *n*- to *p*-type and decreases the holes mobility (up to $\sim 9000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$).

Keywords: narrow-gap PbTe crystals, impurity of Ga, galvanomagnetic properties, isothermal annealing.

INTRODUCERE

Compușii calcogenici de plumb (PbTe, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$) reprezintă materialele de perspectivă pentru optoelectronica din domeniul infraroșu al spectrului [1]. Aceste materiale cu banda interzisă îngustă pot folosite cu succes ca corp de lucru a laserelor, termogeneratoarelor, traductoarelor tensometrice, termovizoarelor, detectoarelor sensibile într-un interval destul de larg al spectrului de la lungimile de undă $1 \mu\text{m}$ până la $40 \mu\text{m}$.

Cristalele de PbTe nedopate ca regulă au conductibilitatea de tip-*p* cu concentrația înaltă a golurilor $p \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [2], ce este legat cu existența defectelor proprii, și anume, vacanțelor de plumb în rețeaua cristalină. Doparea semiconductoarelor de tip $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ cu impuritățile din grupul III al Sistemului Periodic [3] duce la apariția anumitor proprietăți ce survin datorită formării nivelelor impuritate adânci și rezonante ale electronilor. Un efect comun se dovedește a fi stabilizarea potențialului chimic pe nivelele

impuritate. Însă proprietățile electrice ale semiconductorului dopat cu diferite elementele din grupul III, se dovedesc a fi diferite. Mai mult decât atât, introducerea uneia și aceleiași impurități din grupul III în diferite substanțe din acest grup nu dau rezultate analogice. Diferența dintre proprietăți depinde de regiunea spectrului energetic unde se află nivelele impuritate. Astfel, indiul în PbTe și alți compuși calcogenici de plumb creează în apropierea marginii benzii de conducție niște stări energetice, potențialul chimic al cărora se stabilizează în această regiune al spectrului energetic și de aceea indiul se consideră ca o impuritate donoare în PbTe. Comportarea impurității donoare de galiu în compușii binari PbTe este studiată cu mult mai puțin, proprietățile cristalelor dopate în procesul de creștere nu întotdeauna corespund cerințelor necesare [4], ceea ce poate fi legat cu distribuția neomogenă a galiului de-a lungul cristalului crescut.

PROCEDURI EXPERIMENTALE

Cristalele PbTe:Ga au fost crescute prin metoda sublimării zonale. Concentrația galiului în lingoul sintetizat constituia 0,5 % at. Mai întâi de-a lungul lingoului, care avea lungimea 5 – 6 cm, în direcția de creștere a cristalului au fost tăiate plachete (grosimea plachetelor ~ 2,5 mm), din care ulterior au fost obținute eșantioane în forma de paralelipiped. Numerotarea cristalelor cercetate 1, 7 și 9 corespund numerelor plachetelor tăiate de-a lungul lingoului. Pentru măsurarea proprietăților galvanomagnetice (efectul Hall și conductibilitatea) a fost folosită metoda cu 4 sonde. Coeficientul Hall și concentrația purtătorilor de sarcină au fost calculate conform expresiilor corespunzătoare

$$R_H = \frac{U_H \cdot d}{I \cdot B}$$

și

$$n = \frac{1}{e R_H},$$

unde U_H – este diferența de potențial Hall, ce apare în cristal la aplicarea cîmpului magnetic cu inducția B și trecerea curentului de-a lungul probei cu intensitatea I , d este grosimea probei în sensul de aplicare al cîmpului magnetic. Toate valorile mărimilor măsurate au fost registrate la instalația, care este conectată la PC prin interfață.

REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETĂRI

În intervalul de temperaturi 80-400 K au fost cercetate dependențele concentrației, conductibilității și mobilității purtătorilor de sarcină de temperatură. Toate probele erau de tip-n, ce este legat cu doparea cu impuritatea donoare – galiu. Dependența concentrației purtătorilor de sarcină de temperatura pentru toate trei probe este reprezentată în fig. 1.

Se observă că în cristalele studiate concentrația practic nu depinde de temperatură în tot intervalul de temperaturi cercetat. Se observă, că eșantionul 1, tăiat de la începutul cristalului are concentrația electronilor mai mare, decât în eșantioanele tăiate de la capătul lui. Putem considera, că există distribuția galiului de-a lungul

cristalului, deci în timpul creșterii monocristalelor porțiunile inițiale ale lingoului sunt îmbogațite cu galiu. Aceasta indică, că coeficientul de segregare a galiului în PbTe $k > 1$. Deoarece probele sunt de tip-n, rezultă că anume impuritatea de Ga duce la apariția concentrației înalte a electronilor.

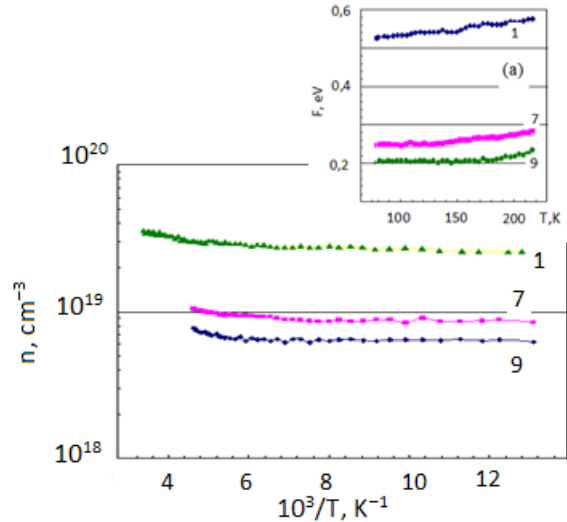


Fig. 1. Dependența concentrației de temperatură, n (80K): 1–2,7·10¹⁹ cm⁻³; 7–8,7·10¹⁸ cm⁻³; 9 – 6,4·10¹⁸ cm⁻³; (a) – poziția nivelului Fermi

Este cunoscut, că concentrația purtătorilor de sarcină slab depinde de temperatură, dacă gazul electronic este degenerat. Pentru a analiza acest fapt a fost calculată poziția nivelului Fermi în toate trei probe. Pentru calculele s-a folosit expresia [6]:

$$n = \frac{2(m_n kT)^{3/2}}{3 \pi^2 \hbar^3} \eta^{3/2},$$

unde m_n –este masa efectivă a electronilor ($m_n=0,06m_0$); $\eta=F/k_0T$ – nivelul Fermi raportat la temperatura. Este cunoscut, că valoarea pozitivă a nivelului Fermi F ($\eta>0$) indică că gazul electronic este degenerat, ceea ce înseamnă că nivelul Fermi se află în benzile fundamentale. Utilizînd aceasta expresie a fost calculată valoarea energiei nivelului Fermi F în toate trei cristale studiate (fig. 1 (a)), care la temperatura 80 K pentru cristalele 1, 7 și 9 este egală cu 0,54 eV, 0,25 eV și 0,20 eV, corespunzător. Se poate observa, că nivelul Fermi se află adînc ($\eta > 10$) în banda de conducție și cu creșterea temperaturii gradul de degenerare se mărește, ce se explică prin deplasarea slabă a nivelului Fermi în banda de conducție.

Luând în considerație; că gazul electronic este degenerat se poate aștepta ca dependența conductibilității de temperatură să aibă un caracter metalic. Într-adevăr (fig. 2) cu creșterea temperaturii conductibilitatea σ scade.

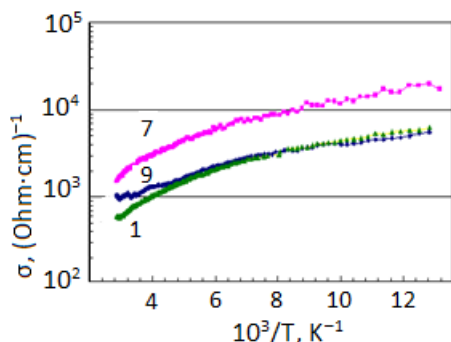


Fig. 2. Dependenta conductibilității de temperatură

Conform teoriei $\sigma = e \cdot n \cdot \mu$, reese că asupra dependenței conductibilității de temperatură influențează sau dependența concentrației n de temperatură sau dependența mobilității μ de temperatură. Deoarece în cristalele cercetate concentrația depinde foarte slab de temperatură, rezultă, că asupra dependenței conductibilității de temperatură în aceste probe influențează dependența mobilității de temperatură. Menționăm, că în toate cristalele cercetate cu creșterea temperaturii conductibilitatea scade slab și forma curbelor este identică. Se observă numai diferența în valorile a conductibilității în probele diferite, ce este legat cu existența distribuției galiului de-a lungul lingoului.

Valoarea mobilității Hall a electronilor a fost calculată reieșind din rezultatele măsurării efectului Hall și a conductibilității $\mu = R_H \cdot \sigma$. În intervalul de temperaturi 80-200 K cu creșterea temperaturii mobilitatea se micșorează (fig. 3) și dependența $\mu(T)$ în coordonatele logaritmice este aproape liniară, ce ne vorbește despre variația mobilității conform legii $\mu \sim T^v$.

Pentru toate probele panta dependențelor mobilității de temperatură este practic aceeași și coeficientul v este egal cu $-1,8$. Este cunoscut, că în cazul împrăstierii purtătorilor de sarcină pe fononii acustici acest coeficient este $v = -1,5$. În cazul dat dependența $\mu(T)$ este mai puternică, ce este legat cu suprapunerea dependenței masei efective de temperatură în cristalele PbTe conform expresiei $m_n \sim T^{5/2}$.

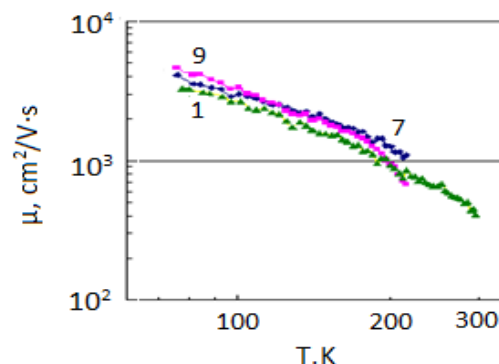


Fig. 3. Dependenta mobilității purtătorilor de sarcină de temperatură

După măsurări cristalele obținute din placheta 7 au fost supuse unei tratări termice cu scopul micșorării concentrației electronilor. Tratarea termică a fost efectuată timp de o sută de ore la temperatura de 540 °C, apoi cristalele au fost măsurate și supuse tratării ulterioare în timp de 120 de ore la temperatura de 650°C. Tratarea termică a fost efectuată în atmosfera de hidrogen. După tratarea termică la 650°C pe suprafața cristalelor s-au format niște adâncituri în forma de piramide-figurile de corodare, ce a fost observat la cercetările metalografice. Rezultă, că în timpul tratării termice a avut loc corodarea termică, care predomină în punctele, unde au existat niște dislocații sau altele defecte. Forma piramidală a acestor figuri formate la suprafața probei sub acțiunea temperaturii demonstrează că cristalele sunt tăiate în direcția cristalografică [110]. Menționăm, că cristalele PbTe au structura cristalină cubică de tip NaCl.

Înainte de măsurare probele au fost prelucrate mecanic și chimic în același mod ca și la pregătirea probelor pentru măsurători inițiale. S-a stabilit, că în urma tratării termice la 650°C cristalele PbTe:Ga și-au schimbat tipul de conductibilitate din n-tip în p-tip. Aceasta poate fi legat atât cu evaporarea galiului, cât și plumbului în timpul tratării termice, ce depinde de presiunea vaporilor saturați a acestor substanțe. Evaporarea atomilor de Pb este mai puțin posibilă, deoarece presiunea vaporilor saturați a s-a micșorat, ce corespunde presupunerii noastre despre comportarea atomilor de galiu în rețeaua cristalină în timpul tratării.

În domeniul de temperaturi joase în dependența concentrației purtătorilor de plumbului este cu mult mai mare decât cea de

Ga. De aceea considerăm, că pînă la tratarea termică galiul se află între nodurile rețelei cristaline și fiind electric activ eliberează cîte 3 electroni-donori. La tratarea termică atomul de galiu intră în nodul rețelei cristaline, ocupînd locul vacant de Pb și în rezultat se micșorează activitatea lui donoare. Din fig. 4, unde sunt prezentate dependențele concentrației de temperatură se observă, că în urma primii tratări termice concentrația brusc sarcină de temperatură există o regiune liniară, ce are un caracter activant. A fost evaluată energia de activare în aceasta regiunea și obținută mărimea 40 meV, iar în regiunea temperaturilor ridicate energia de activare este aproximativ 0,15 eV, ce indică trecerea la conductibilitatea intrinsecă. Tratarea la temperatura 650°C practic nu schimbă concentrația purtătorilor de sarcină, însă dispare domeniul cu creșterea concentrației la temperaturi joase. Pentru cristalele tratate termic la 650°C energia de activare calculată are valori mari și este egală cu 0,34 eV. Se poate considera, că la tratarea termică la temperatura înaltă atomii de galiu întrînd în rețeaua cristalină a compusului binar PbTe formează un aliaj nou ternar $Pb_{1-x}Ga_xTe$, ce are banda interzisă mai lată, decît PbTe.

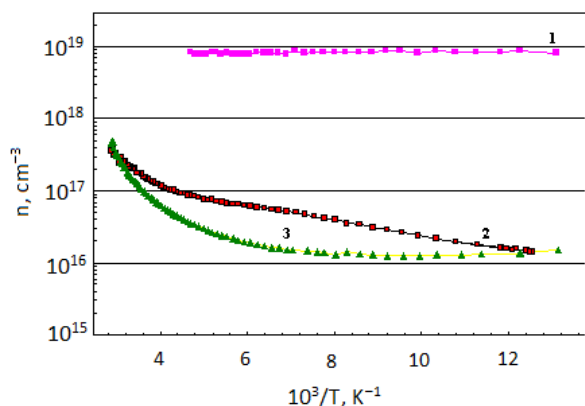


Fig. 4. Dependenta concentrației purtătorilor de sarcină de temperatură în eșantionul 7: 1 – înainte de tratare; 2 – după tratarea la $T= 540^\circ C$; 3 – după tratarea la $T= 550^\circ C$.

Dependenta conductibilității de temperatură este reprezentată în fig. 5, de unde observăm că și valorile conductibilității nu numai au scăzut în urma tratării termice, dar puțin s-a schimbat și forma curbilor, și anume a apărut regiune cu creșterea conductibilității.

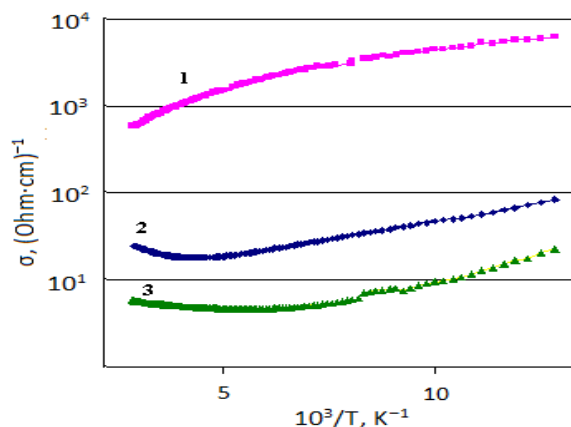


Fig. 5. Dependenta conductibilității de temperatură în eșantionul 7: 1 – înainte de tratare; 2 – după tratarea la $T= 540^\circ C$; 3 – după tratarea la $T= 550^\circ C$.

Dacă concentrația în urma a două tratări practic nu se schimbă, conductibilitatea după fiecare tratare termică se micșorează cu aproximativ 3 ordine de mărime. Cea mai mare valoare a mobilității, care constituie $\sim 3 \cdot 10^4 cm^2/V \cdot s$ (80 K) a fost obținută după tratare la temperatura de $540^\circ C$. Apoi, tratarea la temperatura $650^\circ C$ duce la micșorarea mobilității pînă la $9200 cm^2/V \cdot s$ (80 K), ce de asemenea poate fi explicată prin apariția unui aliaj nou.

CONCLUZII

- Eșantioanele de Pb:Ga au conductibilitate de n -tip, ce confirmă caracterul donor al impurității de Ga.
- După creșterea cristalelor prin metoda sublimării zonale se observă distribuția galiului de-a lungul lingoului, concentrațiile electronilor la porțiunile inițiale este mai mare decît la cele finale aproape cu un ordin de mărime, ce indică că coeficientul de segregare $k > 1$.
- Se poate considera, că pînă la tratarea termică galiu se află între nodurile rețelei cristaline și fiind electric activ eliberează cîte 3 electroni-donori. La tratarea termică atomul de galiu intră în nodul rețelei, ocupînd locul vacant de Pb și în rezultat se micșorează activitatea lui donoare.
- Tratarea la temperatura de $540^\circ C$ permite de a micșora concentrația electronilor pînă la $1,4 \cdot 10^{16} cm^{-3}$ și de a mări mobilitatea pînă la $\sim 3 \cdot 10^4 cm^2/V \cdot s$ la temperatura de 80 K.

BIBLIOGRAFIE

1. Кайданов В.И., Равич Ю.И. УФН, 145 (1), 1985, с. 51-86.
2. Равич Ю.И., Немов С.А. ФТП, 36 (1), 2002, с. 3-23.
3. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. УФН, 172 (8), 2002, с. 875-906.
4. Мустафаев Н.Б., Багиева Г.З., Ахмедова Г.А., Агаев З.Ф., Абдинов Д.Ш. ФТП, 43 (2), 2009, с.149-151.
5. Долженко Д.Е., Демин В.Н., Иванчик И.И., Хохлов Д.Р. ФТП, 34 (10), 2000, с. 1194-1196.
6. Аскеров Б. Кинетические эффекты в полупроводниках. Ленинград: Наука, 1970, 304 с.

Prezentat la redacție la 8 mai 2015

QUANTUM DYNAMICS OF ACOUSTICAL PHONON STATISTICS

Ceban V. *, Macovei M.

Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova, Academiei str. 5, Chisinau, MD-2028, Republic of Moldova

*e-mail: victor.ceban@phys.asm.md

We present a model of the quantum control via a laser light of the phonon statistics of an acoustical field and of the population inversion of a qubit. The phonon field is created in an acoustical multilayered nanocavity with a single-mode field being selected and it interacts with the thermal environment as well as with a qubit embedded in the cavity. The considered qubit is made of a quantum dot (QD). The confinement of the acoustical fields' quantum statistics is possible via driving the QD with an intense laser light, which for a proper detuning from the QD's transition frequency and for a well-chosen intensity may lead to sub-Poissonian distributed steady-state phonon fields. Furthermore, we show that for higher damping rates phonon assisted QD's population inversion occurs under the action of the created phonon fields with quantum statistics.

Keywords: quantum statistics, quantum coherence, phonon laser, population inversion, quantum dots.

În acest articol este prezentat studiul controlului cuantic al statisticii fononilor a unui câmp acustic și al inversiei de populație a unui qubit, folosind lumina unui laser. Câmpul fononic este creat într-o cavitate acustică multistrat, astfel fiind selectat un singur mod al câmpului ce interacționează atât cu o baie termală cât și cu un qubit încastrat în cavitate. Qubitul considerat este format dintr-un punct cuantic. Obținerea și controlul statisticii cuantice a câmpului fononic este posibilă prin utilizarea unui laser intens, care pentru o frecvență corect defazată de cea de tranziție a punctului cuantic și o intensitate bine aleasă poate duce la obținerea câmpurilor fononice staționare cu distribuții sub-poissoniene. Mai mult, pentru rate de amortizare înalte, este obținută inversia de populație a punctului cuantic sub acțiunea câmpurilor fononice, inversia fiind mai pronunțată pentru câmpuri cu statistică sub-poissoniană.

Cuvinte-cheie: statistică cuantică, coerență cuantică, laser fononic, inversie de populație, puncte cuantice.

INTRODUCTION TO THE MODEL

The generation of coherent phonons plays an important role in the quantum electrodynamics' (QEDs) research field, as phonon assisted processes reveal new quantum properties for QED setups, e.g., phonon assisted Mollow splitting [1], population inversion [2] or quantum statistics [3].

In the meantime, the study of the quantum dynamics of the acoustical fields, itself, leads to a new domain for QEDs, e.g., sub-Poissonian distributed phonon fields [4,5], phonon antibunching [6] and squeezing [7].

Remarkable results recently have been achieved in this domain for different experimental setups acting as an acoustical analog of the optical laser [8-10] and, furthermore, theoretical studies propose more new models [11-15] as well as new improvements [15,16].

In this paper, we describe a theoretical model of the generation of acoustical fields having sub-Poissonian distributions of quanta and we show that the created phonon fields may lead to the qubit's population inversion.

The qubit is made of a two level QD with a transition frequency ω_{qd} between its ground state $|g\rangle$ and its excited state $|e\rangle$ and it is embedded in an acoustical multilayered nanocavity [17] with a frequency ω_{ph} and a damping rate κ .

The single-mode phonon field is obtained by driving the QD by an intense laser with a frequency ω_L which interacts with the qubit in a semi-classical way with the Rabi oscillation Ω .

The QD interaction with the cavity's phonons is given by the coupling constant g .

The system's Hamiltonian consists of the free QD's and phonon field's terms and the QD-laser and QD-phonon interaction terms, given respectively as [18,19]:

$$H = \hbar\omega_{qd}S_z + \hbar\omega_{ph}b^\dagger b + \hbar\Omega(S^+e^{-i\omega_L t} + S^-e^{i\omega_L t}) + \hbar g S^+ S^-(b^\dagger + b),$$

where the QD's operators are: $S^+ = |e\rangle\langle g|$, $S^- = |g\rangle\langle e|$, $S_z = 1/2(|e\rangle\langle e| - |g\rangle\langle g|)$ and the phonon creation and annihilation operators are b^\dagger and respectively b . The system's dynamics are solved by using the Lindblad form of the master equation [19]:

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] + \mathcal{L}_{qd}\rho + \mathcal{L}_{ph}\rho,$$

where ρ is the density matrix operator and \mathcal{L}_{qd} , \mathcal{L}_{ph} are the Liouville super-operators describing the damping phenomena, with \mathcal{L}_{qd} corresponding to the QD's spontaneous emission and dephasing processes and \mathcal{L}_{ph} describing the phonon damping by a thermal reservoir.

MODEL'S SOLUTIONS

The system dynamics, i.e., the previously mentioned master equation, are solved as follows. As a first step the system's Hamiltonian is transformed to a form which would give a solvable master equation. Then, the master equation is projected into QD's

basis and, after some transformations in the phonon basis, leads to a system of infinite coupled equation. The transformations on the equations are made in order to obtain a system of equations that can be truncated. Once truncated it can be numerically solved and the parameters of interest can be deduced.

As a first step, we apply an unitary transformation to go in a frame rotating at the laser's frequency ω_L and then we use the dressed-state transformation defined by

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \sin\theta |g\rangle + \cos\theta |e\rangle, \\ |-\rangle &= \cos\theta |g\rangle - \sin\theta |e\rangle, \end{aligned}$$

where $\theta = 1/2 \arctan(2\Omega/\Delta)$ and

$\Delta = \omega_{qd} - \omega_L$. After one more unitary transformation $U(t) = e^{-iH't}$ corresponding to $H' = \hbar\bar{\Omega}R_z + \hbar\omega_{ph}b^\dagger b$, the system's Hamiltonian may be written as a sum of two terms corresponding to their rotation frequency, i.e., a slow rotating term and a fast rotating one by considering that $g \ll \{\omega_{ph}, \omega_{ph} + 2\bar{\Omega}\}$:

$$\begin{aligned} H &= H_{slow} + H_{fast}, \\ H_{slow} &= -\hbar g \frac{\sin(2\theta)}{2} \{b^\dagger R^- e^{i(\omega_{ph} - 2\bar{\Omega})t} + \text{H. c.}\}, \\ H_{fast} &= \hbar g (\sin^2\theta R_{--} + \cos^2\theta R_{++}) \{b^\dagger e^{i\omega_{ph}t} + \text{H. c.}\} \\ &\quad + \hbar g \frac{\sin(2\theta)}{2} \{b^\dagger R^+ e^{i(\omega_{ph} + 2\bar{\Omega})t} + \text{H. c.}\}, \end{aligned}$$

where $R^+ = |+\rangle\langle -|$, $R^- = |-\rangle\langle +|$, $R_{++} = |+\rangle\langle +|$, $R_{--} = |-\rangle\langle -|$ are the new QD's operators in the dressed-state basis. Instead of applying a usual secular

approximation by simply canceling the fast rotating terms, we consider their main contribution as follows:

$$\begin{aligned} H_{fast}^{eff} &= -\frac{i}{\hbar} H_{fast}(t) \int dt' H_{fast}(t') = H_0 - \hbar\bar{\Delta}R_z + \hbar\beta b^\dagger b R_z, \\ \bar{\Delta} &= \frac{g^2}{2} \left(\frac{\cos(2\theta)}{\omega_{ph}} - \frac{\sin^2(2\theta)}{4(\omega_{ph} + 2\bar{\Omega})} \right), \quad \beta = g^2 \frac{\sin^2(2\theta)}{4(\omega_{ph} + 2\bar{\Omega})}. \end{aligned}$$

with H_0 being a constant term which can be dropped as it does not contribute to the system's dynamics. The new obtained Hamiltonian, i.e., $H = H_{slow} + H_{fast}^{eff}$, may be resumed to the secular approximation case if $\{\bar{\Delta}, \beta\} \approx 0$, which is not always the case. In our previous works we have already shown

that the main contribution of the fast rotating terms is essential to describe the quantum properties of the phonon statistics [20]. A final unitary transformation is applied according to the slow rotating terms, so that the final system's Hamiltonian is:

$$H = \hbar(\omega_{ph} - 2\bar{\Omega})b^\dagger b - \hbar\bar{\Delta}R_z + \hbar\beta b^\dagger b R_z - \hbar g \frac{\sin(2\theta)}{2} (b^\dagger R^- + b R^+).$$

In order to introduce the final Hamiltonian in the master equation, similar transformation has to be applied to the

$$\mathcal{L}_{ph}\rho = -\kappa(1 + \bar{n})[b^\dagger, b\rho] - \kappa\bar{n}[b, b^\dagger\rho] + \text{H. c.} ,$$

where the first term represents the damping and the last one the pumping processes of the interaction of the cavity's phonons with a

$$\mathcal{L}_{qd}\rho = -\gamma[S^+, S^-\rho] - \gamma_c[S_z, S_z\rho] + \text{H. c.} ,$$

where γ and γ_c are, respectively, the QD's spontaneous emission and the dephasing rates. The dressed-state transformation leads

$$\mathcal{L}_{qd}\rho = -\gamma_+[R^+, R^-\rho] - \gamma_-[R^-, R^+\rho] - \gamma_0[R_z, R_z\rho] + \text{H. c.} ,$$

expressed by the QD's dressed-state decay rates:

$$\gamma_+ = \gamma \cos^4\theta + \frac{1}{4}\gamma_c \sin^2(2\theta),$$

$$\gamma_- = \gamma \sin^4\theta + \frac{1}{4}\gamma_c \sin^2(2\theta),$$

$$\text{and } \gamma_0 = \frac{1}{4}\left[\gamma \sin^2(2\theta) + \frac{1}{4}\gamma_c \cos^2(2\theta)\right].$$

After all the terms of the master equation are determined, one can solve the system dynamics by projecting the equation in the QD-phonon system's basis. The projection in the system's state basis in the steady-state regime leads to a set of infinite linear coupled equation. Once truncated by considering the asymptotic behavior of the phonon distribution, the system of equations can be numerically solved (*the complete method is given in [20]*).

RESULTS AND DISCUSSIONS

The focus of this study is made on the statistics of the created steady-state phonon fields in the acoustical nanocavity and, furthermore, we investigate how the created phonon field influences the quantum dot state in the steady-state regime. The entire process is controlled by the laser's parameters and different nanocavities with different damping rates are used. In order to characterize the phonon field, we investigate the behavior of the second-order correlation function $g^{(2)}(0)$, which equals unity for coherent phonons, goes below unity for quantum fields with sub-Poissonian distribution and goes above unity

damping terms. The phonon damping term rests unchanged and is given by:

thermal bath. The QD's damping term is given in the bare state basis as:

to a new expression of \mathcal{L}_{qd} after a secular approximation applied on the QD's counter-rotative terms:

for classical fields with $g^{(2)}(0) = 2$ for thermal fields. The QD's behavior is described by the population inversion W term, which has negative values when the QD is more likely to be in the ground state and positive values for the QD more probably to be found in the excited state.

Two different damping regimes are observed for the studied model, corresponding to high and low damping rates. The first case shown in fig. 1(b), corresponding to high damping rates of the order of $\kappa/\gamma \approx 10$, is described, for a well-chosen detuning, by weak phonon fields with a prominent sub-Poissonian distribution. Under the phonon field's action, the QD's population is inverted in the region where the field is more intense and reaches the maximum level in the region of sub-Poissonian fields. Thus, the information about the QD's state can be obtained by monitoring the phonon fields' statistics and vice versa.

In the second case shown in fig. 1(a), for low damping rates of the order of $\kappa/\gamma \approx 10^{-3}$, the acoustical field's statistics are modified to a less prominent sub-Poissonian behavior but a higher mean phonon number in the cavity. The population inversion is always negative, so that this regime is of no interest for monitoring the QD's state. However, for the studies of the phonon fields' statistics only, we show that quite strong fields with quantum statistics may be obtained in an enough realistic case.

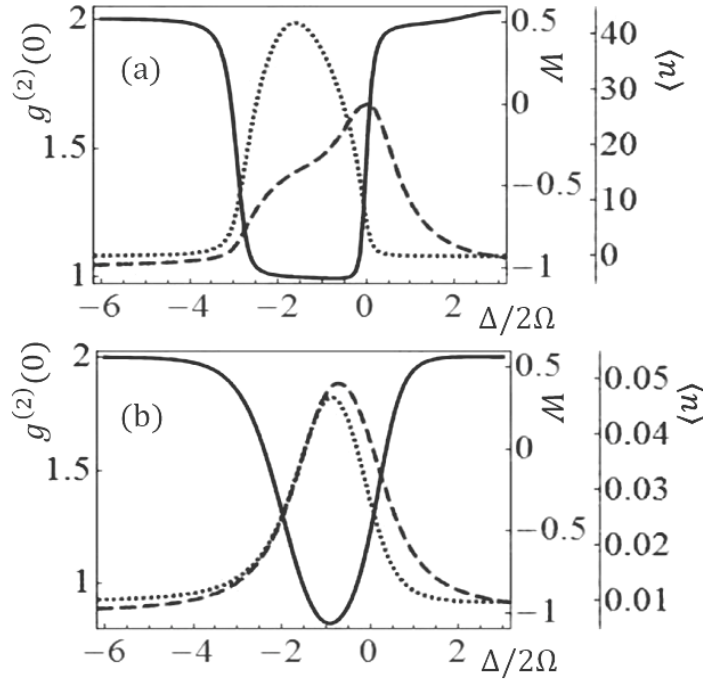


Fig. 1. The second-order correlation function $g^{(2)}(0)$ (continuous curve), the mean phonon number $\langle n \rangle$ (dotted curve) and the QD's population inversion W (dashed curve) as functions of the laser's detuning $\Delta/2\Omega$. (a) For a low damping regime with $\kappa/\gamma = 5 \times 10^{-3}$ and (b) for a high damping regime with $\kappa/\gamma = 15$. The vertical axis are representing, from left to right: $g^{(2)}(0)$, W and $\langle n \rangle$. The other model's parameters are: $\bar{n} = 0.01$, $2\Omega/\gamma = 25$, $\gamma_c/\gamma = 0.1$, $\omega_{ph}/\gamma = 35$, $g/\gamma = 25$

As about the control parameters, i.e., the drive laser's parameters, beyond a well-chosen detuning, a moderate laser's intensity is required, corresponding to $\Omega/\Delta \approx 10 - 20$ in our case. For higher intensities, the phonon statistics does not manifest quantum properties and the population inversion's values decrease.

CONCLUSIONS

The proposed model showed that phonon fields showing pure quantum features as sub-Poissonian distributed quanta might be obtained for different damping regimes. First regime is related to low damping rates where quite intense sub-Poissonian distributed phonon fields are obtained. The second regime, related to high damping rates, corresponds to the case where the QD's population is inverted by the created phonon fields. Moreover, we show that for this regime the maximum of the population inversion is located in the region where the phonons have are more prominent sub-Poissonian distributions and a more intense field.

BIBLIOGRAPHY

1. Y.-J. Wei, Y He, Y.-M. He, Ch.-Y. Lu, J.-W. Pan, Ch. Schneider, M. Kamp, S. Höfling, D. P. S. McCutcheon, A. Nazir, Phys. Rev. Lett. 113, 097401 (2014).
2. S. Das, M. A. Macovei, Phys. Rev. B 88, 125306 (2013).
3. S. Carlig, M. A. Macovei, Phys. Rev. A 90, 013817 (2014).
4. H. Wang, Z. Wang, J. Zhang, S. K. Ozdemir, L. Yang, Yu-xi Liu, Phys. Rev. A 90, 053814 (2014).
5. H. Wu, G. Heinrich, F. Marquardt, New J. Phys. 15, 123022 (2013).
6. R. Okuyama, M. Eto, T. Brandes, New J. Phys. 15, 083032 (2013).
7. A. Kronwald, F. Marquardt, A. A. Clerk, Phys. Rev. A 88, 063833 (2013).
8. I. Mahboob, K. Nishiguchi, A. Fujiwara, H. Yamaguchi, Phys. Rev. Lett. 110, 127202 (2013).
9. I. S. Grudinin, H. Lee, O. Painter, K. J. Vahala, Phys. Rev. Lett. 104, 083901 (2010).

10. K. Vahala, M. Hermann, S. Knünz, V. Batteiger, G. Saatho, T. W. Hansch, Th. Udem, Nat. Phys. 5, 682 (2009).
11. H. Wu, G. Heinrich, F. Marquardt, New J. Phys. 15, 123022 (2013).
12. J. Kabuss, A. Carmele, T. Brandes, A. Knorr, Phys. Rev. Lett. 109, 054301 (2012).
13. J. Kabuss, A. Carmele, A. Knorr, Phys. Rev. B 88, 064305 (2013).
14. R. Okuyama, M. Eto, T. Brandes, New J. Phys. 15, 083032 (2013).
15. H. Wang, Z. Wang, J. Zhang, S. K. Ozdemir, L. Yang, Yu-xi Liu, Phys. Rev. A 90, 053814 (2014).
16. H. Jing, S. K. Ozdemir, Xin-You Lu, J. Zhang, L. Yang, F. Nori, Phys. Rev. Lett. 113, 053604 (2014).
17. O. O. Soykal, R. Ruskov, Ch. Tahan, Phys. Rev. Lett. 107, 235502 (2011).
18. M. Kira, S. W. Koch, Semiconductor Quantum Optics, Cambridge University Press, Cambridge, (2012).
19. M. Scully, M. S. Zubairy, Quantum Optics (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).
20. V. Ceban, M. A. Macovei, arXiv:1502.01198 [quant-ph] (2014).

Prezentat la redacție la 4 mai 2015

CZU: 621.315.592

FOTOLUMINESCENȚA IONILOR Eu^{3+} ÎN STRUCTURI NANOLAMELARE DE *GaSe* INTERCALAT CU *Cd*

Untila D.*

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

*e-mail: dumitru.untila@yahoo.com

În prezenta lucrare s-a studiat structura cristalină și fotoluminescența (PL) la temperatura 78K a compozitului obținut prin intercalarea lamelor monocristaline de *GaSe:Eu*, cu *Cd* din fază de vapori, la temperaturi de 753K. Compozitul studiat este alcătuit din monocristalite de *CdSe* și *GaSe* microstructurat, și centre de Eu^{3+} . Spectrul de PL al lamelor monocristaline de *GaSe* dopat cu *Eu* este compus din benzile de emisie a ionului Eu^{3+} în *GaSe* (tranzițiile $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,2,4}$, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_6$), banda de emisie a excitonilor indirecti în cristalitele *GaSe* și banda de emisie a cristalitelor de *CdSe* din compozit.

Cuvinte-cheie: *GaSe*, *Eu*, *Cd*, intercalare, structură cristalină, fotoluminescență.

In this work were studied the crystalline structure and photoluminescence (PL) at 78K of the composite obtained by *Cd* intercalation of *GaSe:Eu* single crystalline lamella, at 753K temperature. The studied composite consist of microstructured *CdSe* and *GaSe*, and Eu^{3+} centers. The PL specter of *Eu* doped *GaSe* single crystalline lamella intercalated with *Cd* is composed from Eu^{3+} ion emission bands in *GaSe* (transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,2,4}$, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_6$), emission band of indirect excitons in *GaSe* crystallites and emission band of *CdSe* crystallites from compound.

Keywords: *GaSe*, *Eu*, *Cd*, intercalation, crystalline structure, photoluminescence.

INTRODUCERE

Compușii din clasa semiconductorilor lamelari $A^{III}B^{VI}$ (*GaS*, *GaSe*, *InSe*) reprezintă materiale de perspectivă pentru dispozitive optoelectronice. Monocristalele acestor compuși reprezintă structuri atomare planare de tipul B-A-A-B. *GaSe*, în stare monocristalină, este un material transparent optic într-un interval larg de lungimi de undă ($0,6 \div 28 \mu\text{m}$) [1, 2], cu conductibilitate electrică prin goluri [3] și bandă interzisă de $\sim 2,0 \text{ eV}$ [4].

Aceste proprietăți, odată cu anizotropia înaltă structurală, determină direcțiile prioritare de aplicare, care odată cu dispozitivele fotoelectrice [5], includ diverse aplicații în optica liniară și neliniară, modulatori electrooptici și generatori de oscilații electromagnetice în domeniul frecvențelor de ordinul THz [6].

Domeniul proprietăților compușilor stratificați, și în particular al compusului *GaSe*, poate fi lărgit prin dopare [7] și intercalare [8].

În această lucrare sunt studiate structura cristalină și luminescența microcompozitului obținut prin intercalarea monocristalelor de *GaSe:Eu*, cu *Cd* din fază de vapori.

PROCEDURI EXPERIMENTALE

În calitate de material primar pentru intercalare s-au luat plăci monocristaline de *GaSe:Eu* (0,49% at. și 1,0% at.) crescute prin metoda Bridgman-Stockbarger.

Doparea cu *Eu* a compusului *GaSe* s-a efectuat la etapa sintezei materialului. Din lingouri monocristaline de *GaSe:Eu* au fost despicate plăci plan-paralele, cu aria suprafeței de $0,5 \div 2 \text{ cm}^2$. Plăcile monocristaline cu grosimea de la $15 \mu\text{m}$ până la $600 \mu\text{m}$, au fost introduse în fiole din cuarț împreună cu cantitatea de $2,5 \text{ mg/cm}^3$ de *Cd* metalic. După evacuarea atmosferei până la $\sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$, fiolele au fost ermetizate și apoi introduse într-un cuptor cu temperatura stabilizată. Tratamentul termic al fiolelor s-a petrecut la temperaturi de la 753K până la 830K, cu durata de 12 ore și 24 ore.

Compoziția eșantioanelor primare și a materialului obținut prin intercalare s-a studiat prin metoda XRD, cu un difractometru DRON-4, cu lungimea de undă a radiației emise $\text{Cu}_{K\alpha}$ de 0,154182 nm.

REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETĂRI

În Fig. 1 sunt prezentate diagramele XRD, în intervalul de unghiuri 2θ de la 10° până la 80° , ale compușilor *GaSe* neintercalat (a) și *GaSe* dopat cu 0,49% at. de *Eu* (b) și *GaSe* intercalat cu *Cd* din fază de vapori, la temperatura 753K, timp de 24 ore (c).

Identificarea liniilor de difracție a razelor X din Fig. 1, c, este prezentată în tabelul 1.

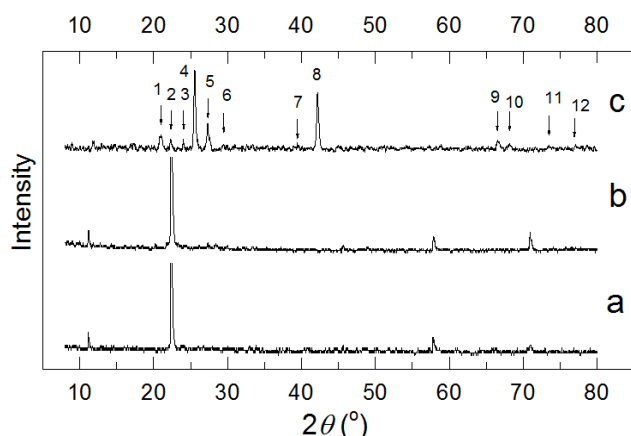


Fig. 1. Diagramele XRD ale compușilor *GaSe* neintercalat (a), *GaSe* dopat cu 0,49% at. de *Eu* (b) și *GaSe* intercalat cu *Cd* din fază de vapori la temperatura 753K, timp de 24 ore (c)

Tabelul 1. Identificarea liniilor de difracție a razelor X de la compusul *GaSe* intercalat cu *Cd* din fază de vapori la temperatura 753K, timp de 24 ore

Nr.	Valori experimentale			Carduri ICDD-JCPDS			
	2θ (°)	Int.	Proba	PDF	2θ (°)	Int.	h k l
1	20,99	14,45					
2	22,35	10,42	<i>GaSe</i>	81-1971	22,338	99,3	0 0 6
3	24,05	10,66					
4	25,56	69,34	<i>CdSe</i>	65-2891	25,480	99,9	1 1 1
5	27,35	24,22	<i>GaSe</i>	78-1740	27,442	88,1	1 0 0
6	29,52	5,97	<i>CdSe</i>	65-2891	29,505	40	2 2 0
7	39,45	7,63	<i>GaSe</i>	29-0628	39,479	20	1 0 10
8	42,17	49,98	<i>CdSe</i>	19-0191	42,044	55	2 2 0
9	66,50	9,78	<i>CdSe</i>	08-0459	66,386	8	2 1 0
10	68,16	6,51					
11	73,50	4,99	<i>GaSe</i>	81-1971	73,511	26	0 1 17
12	76,95	4,67	<i>CdSe</i>	19-0191	76,851	4	4 2 2

Spectrele de FL la temperatura 78K, a cristalelor *GaSe* dopate cu 0,49% at. (curba 1) și 1,0% at. de *Eu* (curba 2) sunt prezentate în Fig. 2. După cum se vede din această

prezentare spectrele de FL ale acestor două eșantioane sunt identice după formă. Majorarea de ~2 ori a concentrației dopantului duce la o amplificare neproportională a intensității benzilor de luminescență A și B. Intensitatea relativă a benzii A crește mai mult de 2,5 ori, pe când pentru banda B acest raport este mai mic.

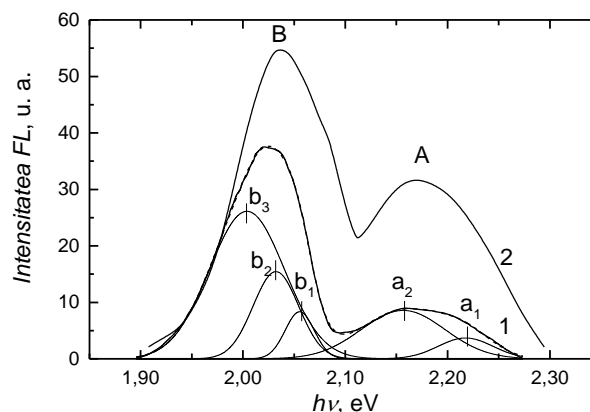


Fig. 2 Spectrul de FL de la *GaSe:Eu* (0,49 at.%) (curba 1) și *GaSe:Eu* (1,00 at.%) (curba 2), la $T = 78K$. Linia întreruptă – suma benzilor elementare

Banda A cu maxim la $\sim 2,16$ eV pentru *GaSe:Eu* 1,0% at., la $T = 78K$ (curba 2), are un contur slab asimetric în regiunea energiilor mari. Mult mai clar se evidențiază o structură compusă din cel puțin două subbenzi în spectrul de FL al cristalelor dopate cu 0,49% at. de *Eu* (curba 1). De asemenea, o structură complexă are și banda B cu maxim la $\sim 2,04$ eV. Pentru a determina structura spectrului de FL a compusului *GaSe:0,49% at. Eu*, la temperatura 78K, acesta s-a descompus în curbe elementare. După cum se vede din Fig. 2, benzile A și B (curba 1) pot fi prezentate prin două și, respectiv, trei curbe de tip Gauss, cu maxim la energia 2,218 eV și 2,156 eV (banda A) și 2,055 eV, 2,032 eV și 2,004 eV (banda B). O structură analogică, dar de intensitate mai mare se obține și pentru spectrul de FL la concentrația de 1,0% at. de *Eu* în *GaSe*.

În conformitate cu diagrama energetică a nivelelor ionului Eu^{3+} [9, 10], subbanda de FL descrisă cu curba a_1 , se obține în rezultatul tranziției ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$, iar subbanda a_2 , se obține în rezultatul tranziției ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. De asemenea, în rezultatul tranziției dipol a ionului Eu^{3+} de pe nivelul 5D_0 pe nivelul 7F_2 se obține o structură din două

subbenzi b_2 și b_3 , cu maxime la 2,032 eV și 2,004 eV. Energia corespunzătoare maximului curbei b_1 , egală cu 2,055 eV bine corelează cu banda de emisie a excitonilor indirecti în cristalitele de *GaSe* la temperatura 78K [11].

Spectrul de FL a compozitului *GaSe:Eu-CdSe*, la temperatura 78K, reprezintă o bandă slab conturată, care acoperă un interval larg de energii de la ~1,4 eV până la ~2,55 eV (Fig. 3).

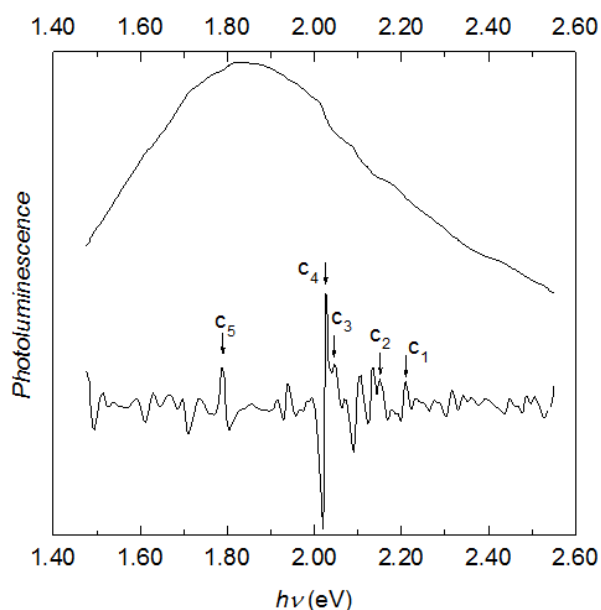


Fig. 3. Spectrul de FL a compozitului *GaSe:Eu - CdSe*, la temperatura 78K și derivata a doua.

Dacă comparăm spectrele de FL ale compozitului obținut pe baza compusului *GaSe* [12], cu spectrele compozitului *GaSe:Eu-CdSe* (Fig. 3) se vede deplasarea maximului benzii de FL de la 1,85 eV până la 2,1 eV și, totodată, o lărgire a benzii în domeniul energiilor mari până la ~2,9 eV. Pentru a evidenția particularitățile de bază ale spectrului de FL, în Fig. 3 este prezentat și spectrul derivatei secunde în intervalul de energii de la 1,5 eV până la 2,6 eV. Maximele bine pronunțate din acest spectru reprezintă benzile componente de emisie FL. Aici bine se evidențiază maximele c_1 (2,210 eV), c_2 (2,150 eV), c_3 (2,045 eV), c_4 (2,026 eV) și c_5 (1,790 eV). Interpretarea acestor benzi efectuată în urma calculelor ce au la bază valorile energetice ale nivelelor ionului Eu^{3+} [10] este prezentată în Tabelul 2.

Tabelul 2. Interpretarea benzilor componente ale emisie FL a compozitului *GaSe:Eu-CdSe*.

Banda	Energia tranziției, eV		Tranziția electronică
	experimental	teoretic	
c_1	2,210	2,220	${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$
c_2	2,150	2,154	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$
c_3	2,045	2,044	${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_6$
c_4	2,026	2,026	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
c_5	1,790	1,798	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$

Prezența acestor particularități în spectrul de FL a compozitului de *GaSe:Eu-CdSe* poate fi explicată dacă se admite că în procesul de FL au loc tranziții radiative a ionului Eu^{3+} în cristalitele de *GaSe* și tranziții donor-acceptor în cristalitele de *CdSe* a compozitului.

CONCLUZII

- prin intercalarea cu *Cd* din fază de vapori a plăcilor de *GaSe* dopat cu 0,49% at. de *Eu*, s-a obținut compozit microcristalin *GaSe:Eu-CdSe*. În calitate de centre de formare a cristalitelor de *CdSe* servesc defectele de pe suprafața exterioară și cele de pe interfața împachetărilor elementare a monocristalelor *GaSe:Eu*.

- Europiul ca dopant în concentrație de 0,49% at. și 1,0% at., formează în cristalele de *GaSe* centre de luminescență de tipul Eu^{3+} . Spectrul de FL a cristalelor *GaSe:Eu* conține benzile de emisie FL a ionului Eu^{3+} și banda de emisie a excitonilor indirecti în *GaSe*.

- Compozitul *GaSe:Eu-CdSe* este un material fotoluminescent în regiunea energiilor 1,45-2,55 eV. Spectrul de FL a acestui material conține benzile de emisie a ionului Eu^{3+} (tranzițiile ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,2,4}$, ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_6$) în *GaSe* și banda de emisie a cristalitelor de *CdSe* din compozit.

BIBLIOGRAFIE

1. K. L. Vodopyanov, and L. A. Kulevskii. New dispersion relationships for *GaSe* in the 0.65–18 μm spectral region (1995). *Optics Communications*, 118 (3-4), pp. 375-378.
2. V. G. Voevodin, O. V. Voevodina, S. A. Bereznaya, Z. V. Korotchenko, A. N. Morozov, S. Yu. Sarkisov, N. C. Fernelius, J.

T.Goldstein. Large single crystals of gallium selenide: growing, doping by In and characterization (2004). *Optical Materials*, 26, pp. 495-499.

3. Y. Depeursinge, and C. Depeursinge. Photovoltaic effect in GaSe (1979). *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 12, pp. 4851-4856.

4. R. Le Toullec, N. Piccioli, J. C. Chervin. Optical properties of the band-edge exciton in GaSe crystals at 10 K (1980). *Physical Review B*, 22, pp. 6162-6170.

5. A. G. Kyazym-zade, A. A. Agaeva, V. M. Salmanov, A. G. Mokhtari. Optical detectors on GaSe and InSe layered crystals (2007). *Technical Physics*, 52 (12), pp. 1611-1613.

6. Lu Y.-Z., Wang X.-B., Miao L., Zuo D.-L., Cheng Z.-H. Terahertz Generation in Nonlinear Crystals with Mid-Infrared CO₂ Laser (2011). *Chin. Phys. Lett.*, 28 (3), pp. 1-4 (034201).

7. A. Kuhn. Atomic structure of a 4H GaSe polytype named δ -type (1975). *Acta Cryst.*, B31, pp. 2841-2842.

8. C. M. Julien. Lithium intercalated compounds: Charge transfer and related properties (2003). *Materials Science and Engineering*, R 40, pp. 47-102.

9. Cees Ronda [ed.]. *Luminescence (From Theory to Applications)* (2008). WILEY-VCH Verlag GmbH, p. 69.

10. Shyama P. Sinha. *Europium* (1967). Springer-Verlag, New York, p. 188.

11. V. Capozzi, and A. Minafra. Photoluminescence properties of Cu-doped GaSe (1981). *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 14, pp. 4335-4346.

1. 12. D. Untila, V. Canțer, M. Caraman, I. Evtodiev, L. Leontie, L. Dmitroglo. Photoluminescence properties of lamellar nano-composites obtained by Cd intercalation of GaSe and GaSe:Eu single crystals (2015) (2014). *Phys. Status Solidi C*, 12 (1-2), pp. 65-69.

Prezentat la redacție la 7 mai 2015

CZU: 53(072.3)

INTERDISCIPLINARY TEACHING OF A LIGHT-BASED BIOLOGICAL PROCESS: PHOTOSYNTHESIS

Brinza C.C.*

Theoretical High School "Alexandru Ioan Cuza", Ion Creanga Str. 37, 700317, Iasi, Romania

*e-mail: cristina_brinza_2@yahoo.com

The interdisciplinary study of light propagation and interaction with different environments can be performed to Physics classes and also in related disciplines such as Science discipline classes. The interdisciplinary approach ask the teacher to have knowledge of both specialized disciplines and related fields, very well mastered, to observe and explain complex phenomena of nature that lends itself to such studies.

Keywords: light, interdisciplinary, photosynthesis, physics, sciences

Studiul interdisciplinar al propagării luminii și interacțiunii acesteia cu diverse medii poate fi realizat la orele de fizică, dar și la discipline înrudite din liceu, cum ar fi disciplina Științe. Abordarea interdisciplinară a subiectului solicită profesorului să aibă cunoștințe din aria mai multor discipline și domenii înrudite, pe care să le stăpânească foarte bine pentru a observa și explica fenomenele complexe ale naturii ce se pretează la acest mod de abordare.

Cuvinte-cheie: lumină, interdisciplinar, fotosinteză, fizică, științe

INTRODUCTION

In middle school, in biology classes, only a few simple concepts about photosynthesis are introduced because students do not have chemistry concepts necessary to address this complex process.

In high school, also to Biology discipline, students meet the concept of photosynthesis in the Xth class, chapter "fundamental structure and functions of living organisms", when to the Autotrophic nutrition section they study the following aspects of photosynthesis process: chemical equation, the stages of photosynthesis (without the intimate mechanism of photosynthesis); highlighting photosynthesis (by CO₂ absorbed, by organic matter produced and by O₂ produced); importance; role of assimilating pigments (chlorophyll a and chlorophyll b) [1].

From the analysis of contents related to photosynthesis taught in the classroom at Biology, is noted that at the Xth classroom level does not enter into details on the mechanism of this process and is only specified stages of process progress and main issues, the photosynthesis taking place in two phases, interdependent: one to light and another in the dark.

THEORETICAL AND METHODOLOGICAL ASPECTS ON INTERDISCIPLINARY STUDY OF PHOTOSYNTHESIS

Under the action of light, plants convert minerals from water and carbon dioxide from atmosphere into organic matter and the oxygen is released. In the process of photosynthesis is used only 1% of incident light on the leaves (Fig. 1).



Fig. 1. Percentage of using of incident light on the leaves

In order to approach in the interdisciplinary manner the photosynthesis mechanism, should be examined in more detail the light and dark phases of process and the teacher should state that:

- **the light phase** – called Hill phase, is the process where reactions take place under the incident light and assimilating pigments, processes taking place in the chloroplast

granum and assuming: entering CO₂ into chloroplasts; absorption of light energy; converting light energy into chemical energy;

- **the dark phase** - Blakman phase, is the phase that occurs in the absence of light, depending on the temperature and a number of enzymes involved in chloroplast stroma.

The interdisciplinary study class of XIIth requires only describing the processes occurring in the light phase. For this, based on the literature, it is considered that there are two photosystem inside of thylakoid membranes, I and II, which operate in series connection, each containing about 300 pigment molecules called photoreceptors antennas that are designed to receive electromagnetic radiation and transmit incident photon energy to the reaction center represented by the *chlorophyll molecule a₇₀₀* so called because it has absorption maximum radiation in the wavelength range of 700 nm and respectively *chlorophyll molecule a₆₈₀* that absorbs radiation in the wavelength range of 680 nm [2, 3].

The processes suffered by the chlorophyll molecules from the photosystems I and II are:

- After absorption of a single photon energy, *chlorophyll molecule a₇₀₀* of photosystem I reaction center passes in excited state;

- Chlorophyll molecule *a₇₀₀* of the photosystem I reaction center undergoes an oxidation process, releasing the electron from the excited state, the electron finally reach ferredoxin molecule that reduced.

- Ferredoxin releasing the electron to the NADP⁺, which, in the presence of protons resulting from photolysis of water, forms a strong reducing substance (nicotinamide adenine dinucleotide diphosphate):



- Chlorophyll *a₆₈₀* from photosystem II, absorbing one incident photon energy, passes in the excited state, then gives up the electron in the excited state out of the chlorophyll molecule *a₇₀₀* via a chain of electron-transporting substance and finally recover an

electron from the water which is decomposed by photolysis [4, 5].

It should be made clear that at the high school, can not analyze in detail such a complex process as is photosynthesis. From the analysis of the mechanism of photosynthesis process is observed that it can be easily explained and understood at the XIIth class, after students have assimilated a series of physics notions (hypothesis of Planck, Bohr's model, energy levels and excitation-relaxation processes, emission spectra and absorption) and a series of Chemistry knowledges about the processes of oxidation and reduction. To facilitate the understanding of the mechanism of light phase of photosynthesis process described above, can use a series of sketches and drawings in which suggestive images, shown the steps described above (fig. 2).

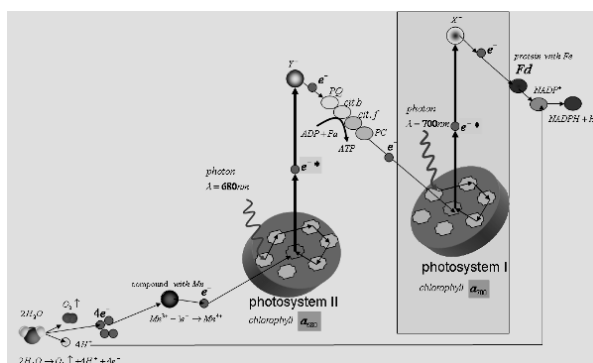


Fig. 2. The light phase of photosynthesis

This mechanism can be implemented in a specific schematic diagrams of XIIth Physics course, the transitions experienced by different systems or molecules are represented by with energy levels [6] (Fig. 3).

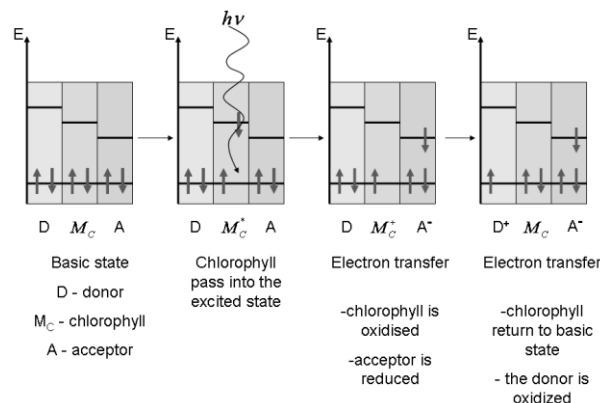


Fig. 3. Explication of photosynthesis using energy level schematic diagrams

As regards the the intimate mechanism of the process of photosynthesis, it consists of a series of reactions that occur under the action of light, which are called photochemical reactions, molecules passing from the ground state to higher energy states, called excited states, naming the activation process. Such reactions can be described by the following diagram (fig. 4) [7].

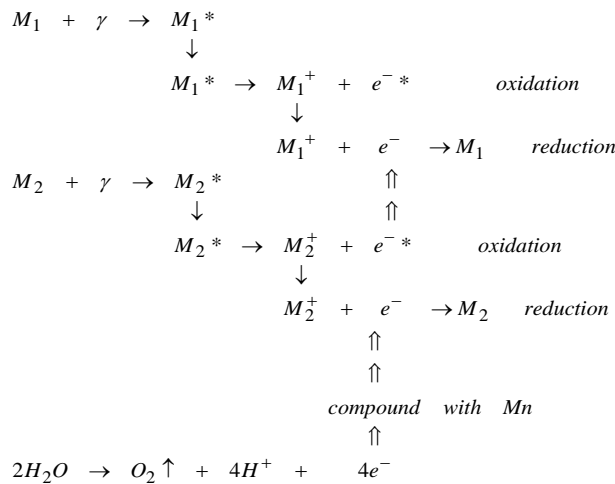


Fig. 4. Mechanism of photochemical reactions

In fig. 4:
M is the ground state;
*M** is the activated chlorophyll molecule, in excited state;
e^{-}* is an electron with high energy potential;
 γ is the photon producing excitation of molecule, photon energy calculated with relation: $\varepsilon = h\nu$,
 where $h = 6,6 \cdot 10^{-34} J \cdot s$ - Planck constant,
 ν - the frequency of the incident electromagnetic radiation.

The above scheme is also found in the XII-th classroom manual, below shows the interaction of electrons with atoms (

Fig. 5) or photon-atom interaction (fig. 6) [8].

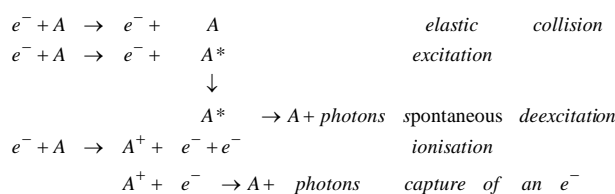


Fig. 5. The interaction of electrons with atoms

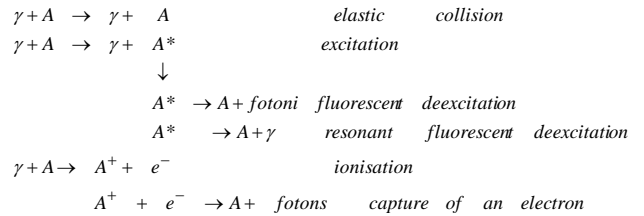


Fig. 6. The interaction of photons with atoms

After absorption of a photon, an electron from the molecule of chlorophyll moves on a higher energy level.

In the study of chlorophyll molecule excitation are taken into account two excitation energy levels, which determine the presence of two main lines of absorption.

Ground state is the state denoted *S₀* where the e molecule is in thermal equilibrium with the environment, and pairs of electrons into occupy the lowest energy orbitals in its atoms.

Under the influence of radiation in the red area of the visible spectrum, electrons can pass onto the level *S₁* and under the influence of higher energy blue radiation can pass on *S₃* level, or otherwise chlorophyll molecule passes into excited states (Fig. 7).

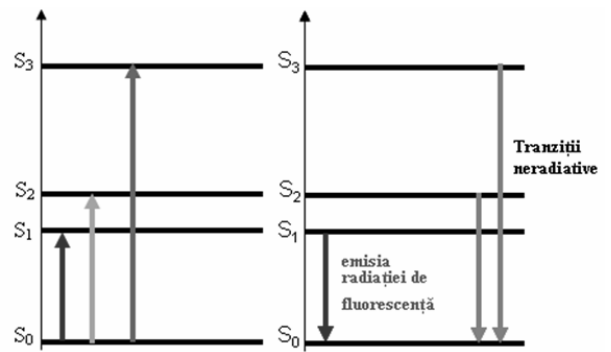


Fig. 7. Processes of excitation and relaxation

After expiring time in the excited state, the molecule of chlorophyll is relaxed and go in the ground state, a process that may or may not be accompanied by emission of light:

- transition *S₁ → S₀* is followed by fluorescence radiation emission;
- in transitions *S₃ → S₀* or *S₂ → S₀*, given energy disperses off as heat, or is transferred to another molecule of chlorophyll.

It should be noted that if the transition *S₁ → S₀* occur, some of the transferred energy

is wasted as heat and the rest by fluorescence emission, photon is emitted with less energy than that of the absorbed photon, and therefore, the fluorescent light has a wavelength higher.

At Physics discipline, of the particular interest, the experiences underline the absorption spectrum of chlorophyll fluorescence phenomenon, so the laboratory experiments can be made at the XIIth grades, to the study of the Atom and Molecule concepts.

In the XIIth class, Chapter Atomic physics, in addition to observing continuous spectrum and discrete spectrum (of lines) which are typically studied, could be studied also the absorption spectrum of chlorophyll, so students become familiar with the practice.

As regards the phenomenon of chlorophyll fluorescence, it can be revealed by a simple experiment, observing in light from the Sun a test tube containing an extract of chlorophyll (fig. 8).



Fig. 8. Observing fluorescence in solar light. The entire sample tube is red, excepting area observed by transparency which is green

Looking chlorophyll solution, it was found that through transparency it appears green because it absorbs blue and red radiation, leaving to pass the yellow and green if the tube is observed from the side - reflection - appear colored red, because of red light emission - fluorescence phenomenon [9]. This phenomenon becomes more pronounced in the dark, if the tube is illuminated with an ultraviolet light source or a continuous emission spectrum (Fig. 9, Fig. 10).

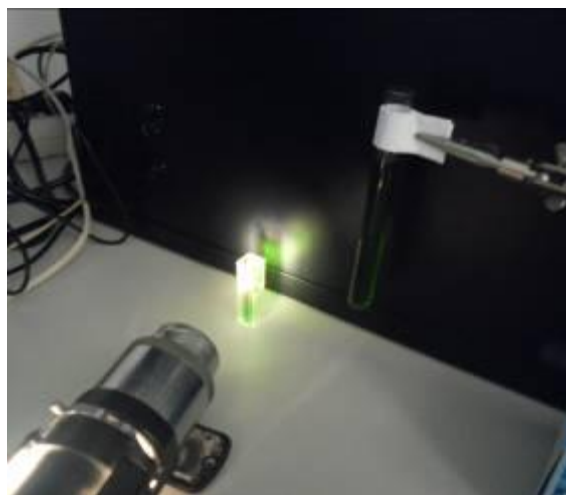


Fig. 9. Experimental setup for fluorescence observation

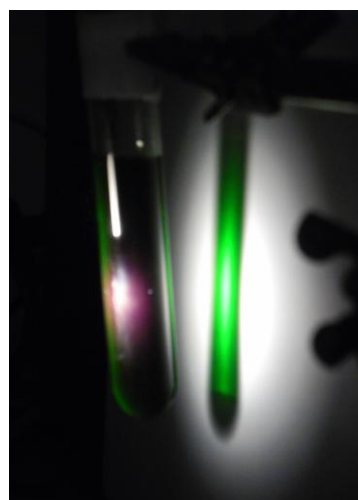


Fig. 10. Observing transmitted light and fluorescence (tube is red, image on the screen is green)

It should be noted that chlorophyll pigments exhibit powerful fluorescence when the extraction of chlorophyll is made with polar organic solvents.

The non-polar organic solvents, such as benzene, do not show the phenomenon of chlorophyll fluorescence, this occurring if trace quantities of water or polar solvent are added [10]. The explanation for this phenomenon is related to the presence of magnesium atom in the molecule of chlorophyll.

CONCLUSIONS

The interdisciplinary approach of complex topics such as is photosynthesis, request from teacher training, additional depth study of materials comprising theoretical concepts related to phenomena addressed, specific language acquisition and handling,

formation of specific work skills, subject to certain rules and norms.

These additional efforts are aimed by a better understanding of the concepts taught and studied phenomenon by students.

Studiul experimental al fenomenelor abordate interdisciplinar contribuie la creșterea interesului elevilor pentru disciplinele cu caracter științific, la trezirea dorinței de cunoaștere a lumii înconjurătoare și de explicare a fenomenelor observate, doar pe baze științifice.

Experimental study of phenomena approached interdisciplinary helps to increase pupils' interest in scientific disciplines, to instill the desire for knowledge of the surrounding world and to explain the observed phenomena based only scientifically tools.

BIBLIOGRAPHY

1. Programa pentru disciplina Biologie Nr.4598/31.08.2004.
2. I. Burzo, S. Toma, C. Crăciun, V. Voican, A. Dobrescu, E. Delian, "Fiziologia plantelor de cultură", vol1, Editura Știința, Chișinău, 1999.
3. O. Boldor, M. Trifu, O. Raianu, „Fiziologia plantelor”, E.D.P., București, 1981.
4. I. Andronic, M. Frunză, V. Dușciac, „Unele aspecte fizice ale fotosintezei”, Fizica și tehnologiile moderne, vol 5, nr.1-2, 2007.
5. L. Atanasiu, “Fotosinteza sau cum transformă plantele lumina Soarelui”, Editura Albatros, București, 1988.
6. A. Ardelean, A. X. Lupea „Biochimie - Fotosinteza, Reglajul hormonal, informația genetică” vol II., Editura Academiei Române, București, 2007.
7. C.C. Brînză, ”Aspecte interdisciplinare în aplicarea noțiunilor de Fizica atomului și moleculei la explicarea procesului de fotosinteză la nivel liceal” Conferința Fizica și Tehnologiile educaționale moderne- Poster-Universitatea”Al. I. Cuza”, Iași, 2012.
8. D. Ciubotaru, T. Angelescu, I. Munteanu, M. Melnic și M. Gall, Manual de fizică pentru clasa a XII-a, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1986.
9. <http://www.tutorvista.com/content/biology/biology-iv/photosynthesis/photosynthetic-pigments.php>.
10. N. Sălăgeanu, L. Atanasiu „Fotosinteza”, Editura Academiei R.S.R., București, 1981.

Prezentat la redacție la 6 mai 2015

MORPHOLOGICAL ASPECTS OF ZIRCONIA COATING ON Ti-Zr ALLOY OBTAINED WITH ATMOSPHERIC PLASMA SPRAYING TECHNIQUE

Istrate B.¹, Barca E.S.², Munteanu C.^{1*}

¹Technical University “Gheorghe Asachi” of Iasi, Blvd. Mangeron, No. 59A, 700050, Iasi, Romania

²Pitesti University, Str. Targu din Vale, nr.1, 110040, Pitesti, Arges, Romania

*e-mail: cornelmun@gmail.com

In recent years different types of titanium alloys have been investigated with the aim of utilizing materials in biomaterials field, and Ti-Zr system alloys are very promising materials. In this paper, microstructure and morphology of ZrO₂-CaO coating deposited on Ti-55Zr alloy is investigated. Zirconia ceramic coating was deposited using Sulzer Metco 9MCE atmospheric plasma spraying, in order to improve corrosion resistance and biocompatibility. Microstructure and phase analysis of based material and ceramic coating were investigated using scanning electron microscopy, X-ray diffractometry (XRD). The coated layer presents a homogenous aspect with an average thickness layer of 120 microns and some small cracks and splats.

Keywords: ZrO₂-CaO coating, Ti-Zr alloy, SEM, XRD.

În ultimii ani diferite tipuri de aliaje de titan au fost analizate în scopul utilizării lor în aplicațiile biomedicale, sub diverse forme de proteze și implanturi. În această lucrare au fost analizate microstructura și morfologia stratului de ZrO₂-CaO depus pe un aliaj Ti-55Zr. Acoperirea ceramică de zirconiu a fost realizată utilizând o instalație de depunere în jet de plasmă Sulzer Metco 9MCE, în scopul îmbunătățirii rezistenței la coroziune și a biocompatibilității. Microstructura și analiza de fază a materialului de baza și stratului ceramic depus au fost efectuate utilizând microscopia cu scanare de electroni și difracția de raze X. Stratul depus a prezentat un aspect omogen cu o grosime medie a stratului de 120 micrometri și cu prezența unor “splat-uri” și mici fisuri.

Cuvinte-cheie: strat de ZrO₂-CaO, aliaj Ti-Zr, SEM, XRD.

INTRODUCTION

Titanium and its alloys are especially used as biomaterials, for orthopedic field and dental implants. Titanium alloys are the second generation biomaterials and replaced Co-Cr alloys and 316L stainless steel due improving corrosion resistance Young modulus, tensile strength, and biocompatibility. The most important fact of these alloys is to obtain materials with better properties for implants for a long time [1]. In order to improve characteristics of material it is necessary alloying with several elements like Nb, Mo, Ta, and Zr, elements that do not present cytotoxicity in the human body. Several authors reveal that Ti has hexagonal metastable phases α' and orthorhombic α and orthorhombic α'' [2].

Li et al. [3] showed the shape memory aspect of Ti-Zr alloys and revealed that these alloys are suitable for dental implants in medical field.

Zr is known to be as an element with identical allotropic transformation with Ti. α and β phases of zirconium, exhibits hardening and decreases the phase transformation velocity

[4, 5]. Zr is non-toxic element and it is in the class of allergy-free element [6]. It has strong corrosion resistance alloying with Ti [7]. Ti alloys with 25%Zr prevent calcium phosphate formation, which is an important aspect of the human bones [8]. Ti alloys up to 56%Zr It is also reported that the tensile strength maintains fairly high, however, elongation decreases when Zr content exceeds 56 wt.% [9].

APS (atmospheric plasma spraying) technique is shown in fig. 3a having as main components: plasma gun, powder feeder and control unit. The equipment must contain four types of gases: H₂, Ar, He, N₂. Between anode and cathode, by high voltage discharge a continuous current arc is established that ionizes Plasma gas, leading to good electrical conductivity. At the exit of the nozzle gas ions recombines, yielding the energy absorbed in a very short time, leading to the formation of a plasma jet with a temperature of 10000-16000°C. The powder is injected directly into the plasma jet which accelerates to surface area [10].

Commercial ZrO₂ oxide ceramics are basically known as partial stabilized zirconia

and tetragonal zirconia crystals. The addition of „stabilizing” oxide, like CaO, to pure ZrO₂ allows forming multiphase materials, but in last period of time authors keep their focus on ZrO₂-CaO ceramics [11]. Ceramic coatings generated by plasma spraying have been used as anti-corrosion layers for metallic components [11].

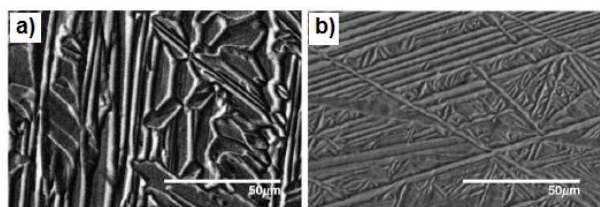


Fig. 1. SEM images of Ti-Zr alloys: a) Ti-30Zr; b) Ti-40Zr [12]

Kim et al. [12] reveals in fig. 1 the microstructures of the Ti-Zr alloy with Zr content of 30% (wt.), respectively 40% (wt.). The microstructures of the Ti-30Zr and Ti-40Zr alloys have two constituents compose of a lamellar structure and a needle-like structure.

Cao et al. studied ZrO₂ stabilized by CaO and MgO as thermal barrier coatings [13] and could be a reasonable phase for obtaining a protective coating and promoting adhesion in Ti-ceramic dental restorations. The purpose of this paper is to observe the morphology and phase analysis of a ZrO₂-CaO ceramic layer deposited with APS technique on Ti-55Zr based material.

MATERIALS AND METHODS

A binary Ti-Zr alloy was prepared in a high frequency induction furnace, followed by a process of rolling to a thickness of 600 microns. Authors used raw materials of high purity.

Table 1. Deposition parameters for plasma-sprayed coating

Coating	ZrO ₂ CaO 95-5
Powder Supplier	MTS 8013
Feeding mode	Internal
Arc current(A)	500
Arc voltage(V)	50
Working gases	Ar, H ₂
Torch traverse	layer-6 passes
Spray distance (mm)	150

Final chemical composition was obtained by repeated melting with the following chemical composition, presented in fig. 7b).

ZrO₂ - CaO coating was deposited using atmospheric plasma spraying system SULZER METCO 9MCE – SPRAYWIZARD. Spraying parameters are shown in table 1.

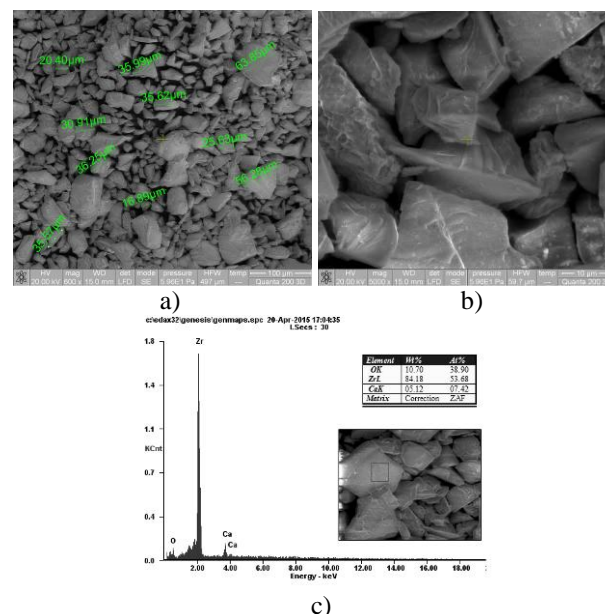


Fig. 2. SEM images of ZrO₂CaO powder (a-b) and EDAX analysis (c)

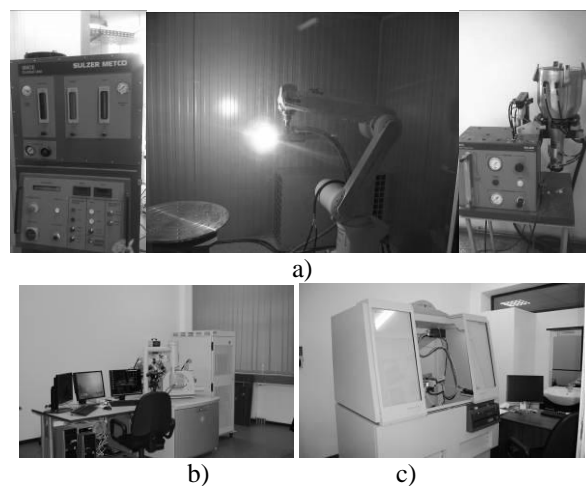


Fig. 3. a) Sulzer Metco 9MCE facility; b) SEM QUANTA 2003D; XRD X'Pert PRO MPD

Samples of Ti-55Zr were investigated by scanning electron microscopy – FEI SEM Quanta 200 3D with EDS detector for chemical composition and X –ray diffraction using an X'Pert Pro MPD diffractometer with the following parameters: continuous scan, 2θ – (10°-90°), Step size: 0.0131303, Time per step: 61.20, Scan speed: 0.05471, 45 KV and 40 mA using a copper anode X-ray tube. The

equipments used for coating process and materials characterization are shown in fig. 3 [14]. ZrO₂CaO powder morphology and chemical composition is presented in fig. 2 having a grain range between: 5μm-60μm.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Structural analysis. The surface SEM images of the ZrO₂-CaO are shown in fig. 4 (a-d). The metallic surface covered by ZrO₂-CaO exhibited pores and splats. Coating presents some unmelted particles of ZrO₂ and CaO, which are revealed by their aspects and chemical composition (fig. 4d and fig. 5b).

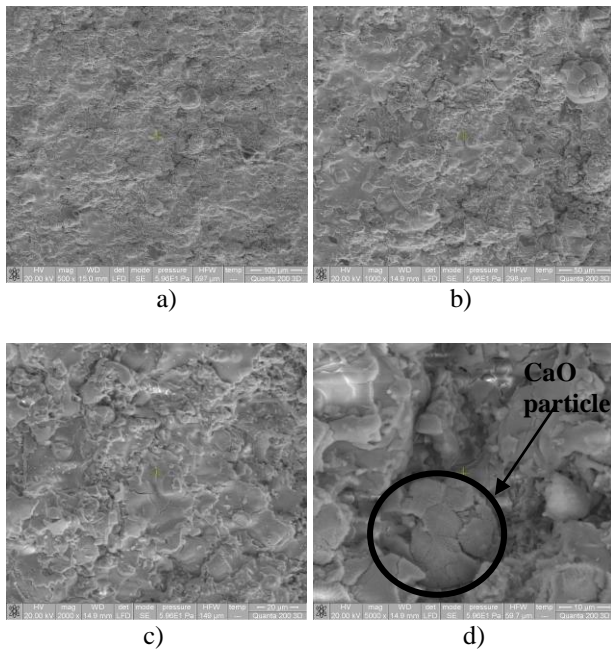


Fig. 4. SEM images of ZrO₂-CaO surface coating

The surface SEM images of the ZrO₂-CaO are shown in fig. 6 (a-d). Thickness of the deposited layer is in the range of approximately 120μm. Plasma deposition led to a compact layer with small cracks and specific morphology of a ceramic layer called “splats” (fig. 6). In fig. 7 are shown cross section EDAX analysis for the coating and the base material. Fig. 8 reveals a uniform distribution of elements in the deposited layer.

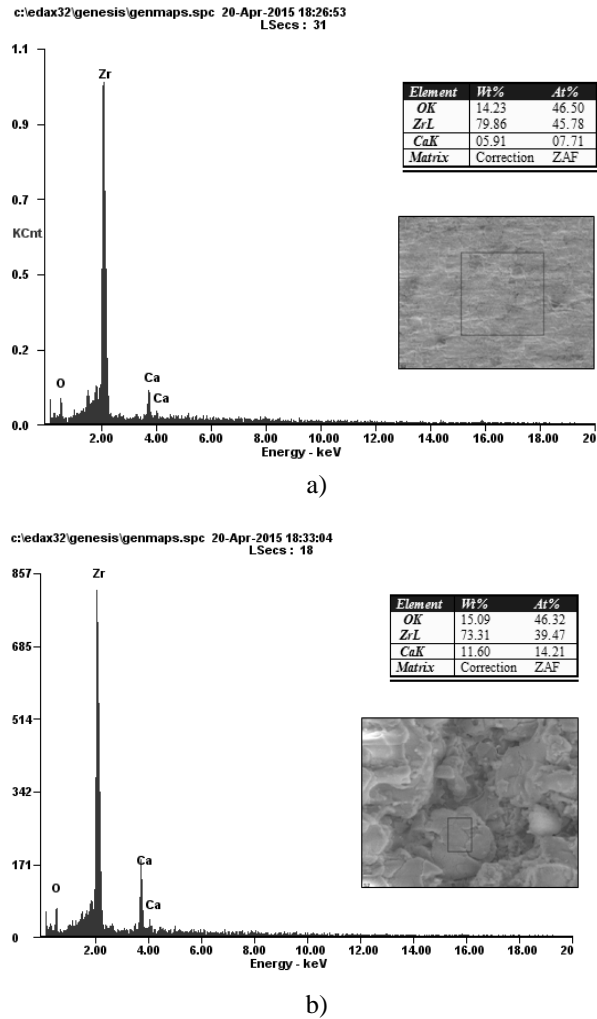


Fig. 5. EDAX analysis of surface coating

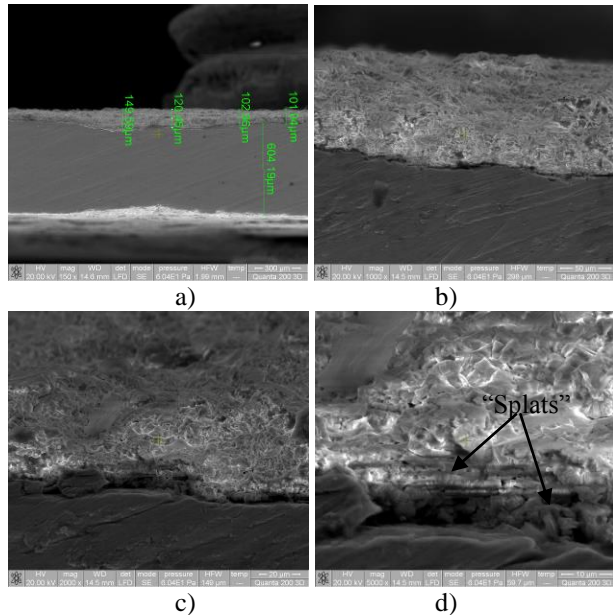


Fig. 6. SEM images of ZrO₂-CaO cross-section coating

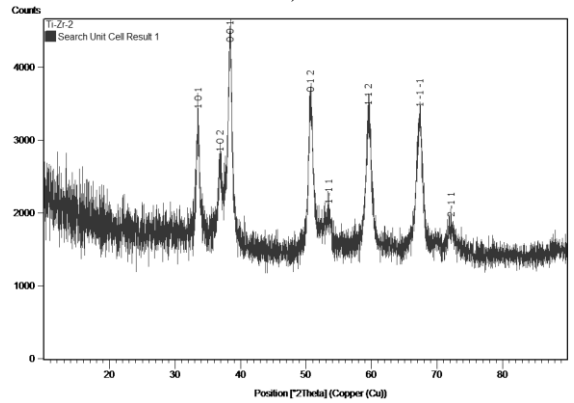
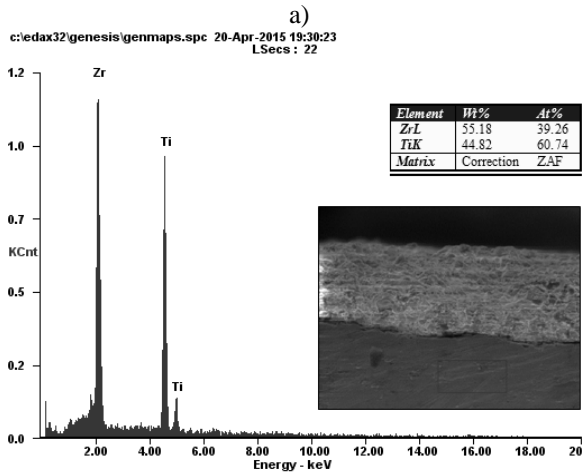
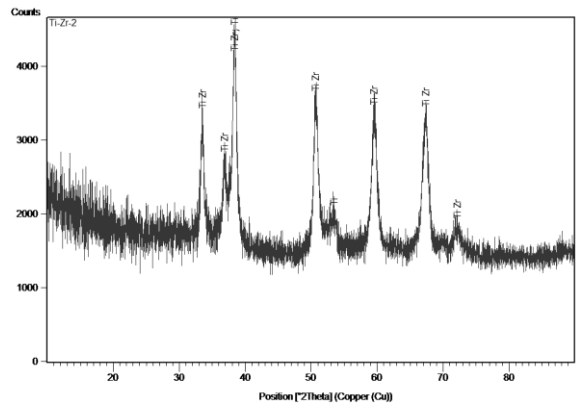
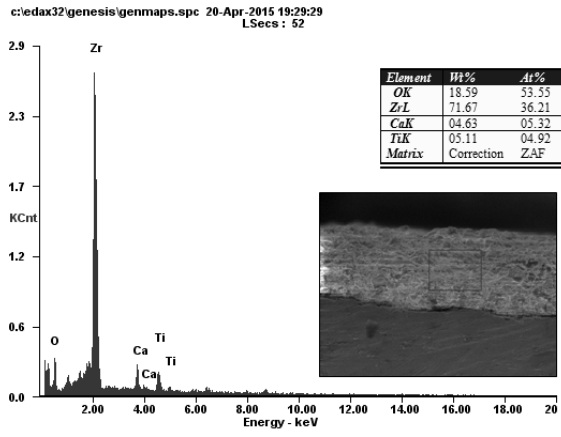


Fig. 7. EDAX analysis of cross-section coating

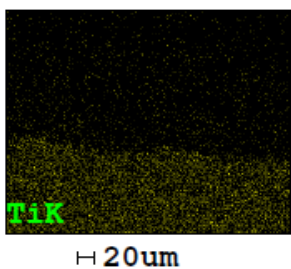
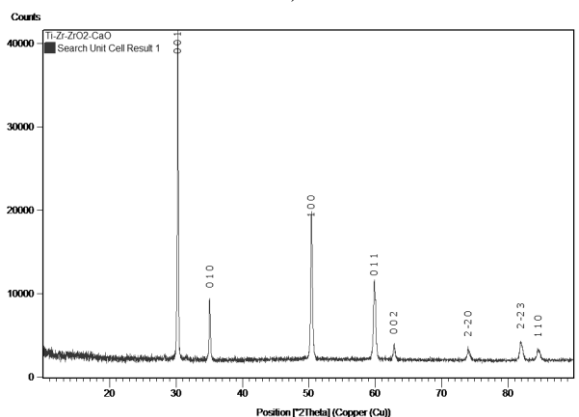
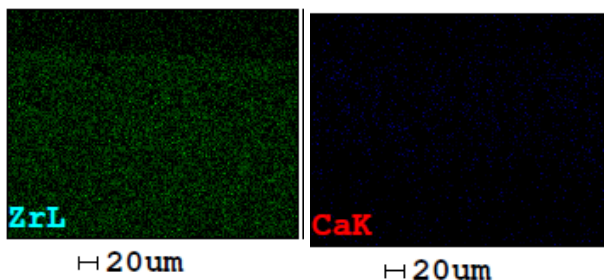
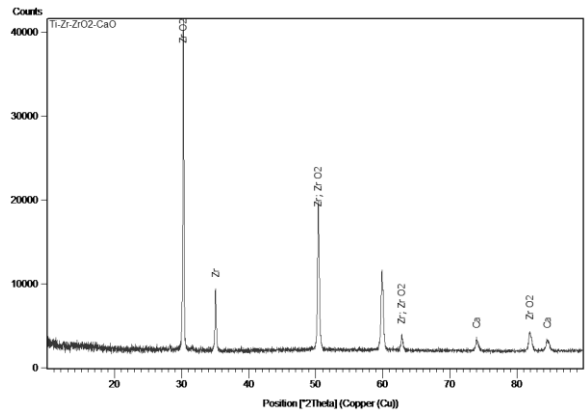
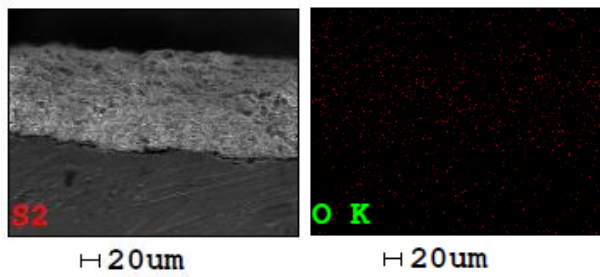


Fig. 8. Distribution map of the elements

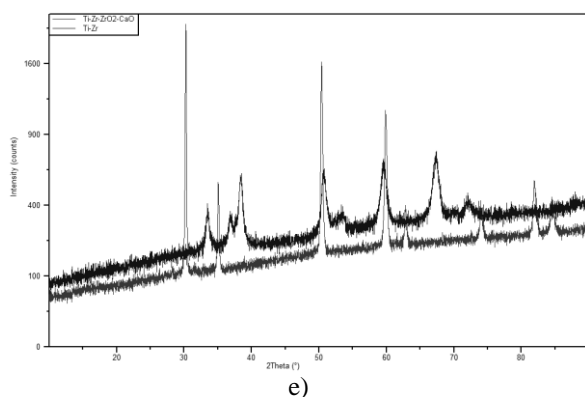


Fig. 9. X-ray diffraction of sample and Miller parameters: a), b) – Ti-55Zr alloy; c), d) ZrO₂-CaO coating; e) comparative results

XRD analysis. XRD results, phase analysis, respectively Miller parameters of as cast Ti-55Zr and ZrO₂-CaO coating alloys are shown in fig. 9 (a, b, c, d).

Fig. 9 and table 2 presents XRD pattern with typically peaks of Ti-Zr alloy and ZrO₂-CaO layer. Ti-Zr alloy consists two compounds (Ti-Zr and Ti) in hexagonal crystal system. Zirconia coating presents four phases: ZrO₂ (tetragonal form), β-Zr (cubic form) and two α-Ca phases in cubic crystal system.

Table 2. Compound parameters

	Compound	Crystal system	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Cell volume (10 ⁶ pm ³)
Ti-Zr uncoated	Ti-Zr	Hexagonal	3,1100	3,1100	4,9010	90	90	120	41,05
	Ti	Hexagonal	2,9064	2,9064	4,6667	90	90	120	34,14
ZrO ₂ CaO coated Ti-Zr	ZrO ₂	Tetragonal	3,5961	3,5961	5,1770	90	90	90	66,95
	β-Zr	Cubic	3,6162	3,6162	3,6162	90	90	90	47,29
	α-Ca	Cubic	5,5884	5,5884	5,5884	90	90	90	174,53
	α-Ca	Cubic	5,6120	5,6120	5,6120	90	90	90	176,75

CONCLUSIONS

In this paper authors used a modern plasma deposition technique of a ZrO₂-CaO ceramic layer on a Ti-55Zr substrate. SEM, EDAX, XRD analysis showed the uniformity of the deposited layer and also the morphology and chemical composition.

Structural analysis revealed the presence of some CaO unmelted particles, segregated during the spraying process with a negative effect on the structural uniformity. “Splat” type morphology of a specific ceramic layer has been highlighted.

The analysis of the deposited thickness layer showed an irregular thickness layer with a possible negative effect (flaking effect). It is needed an automatic deposition process with control over the plasma jet deposition.

It was noticed a large surface roughness of the coated layer, aspect which can be useful for bone implants, because it accelerates the phenomenon of osteosynthesis

BIBLIOGRAPHY

1. M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia. Ti based biomaterials, the ultimate

choice for orthopaedic implants – A review, Progress in Materials Science, Vol. 54, Is.3, May 2009, pp. 397–425.

2. C. Lin, G.L. Yin, Y.Q. Zhao, P. Ge, Z.L. Liu, Analysis of the effect of alloy elements on martensitic transformation in titanium alloy with the use of valence electron structure parameters, Mater. Chem. Phys. 125 (2011), pp. 411–417.

3. Y. Li, Y. Cui, F. Zhang, H. Xu, Scr. Mater. 64 (2011), pp. 584–587.

4. W.-F. Ho, W.-K. Chen, S.-C. Wu, H.-C. Hsu, J. Mater. Sci. Mater. Med. 19 (2008), pp. 3179-3186.

5. H.-C. Hsu, S.-C. Wu, Y.-C. Sung, W.-F. Ho, J. Alloys Compd. 488 (2009), pp. 279–283.

6. H. Kawahara, S. Ochi, K. Tanetani, K. Kato, M. Isogai, Y. Mizuno, H. Yamamoto, A. Yamaguchi, J. Jpn. Soc. Dent. Appar. Mater. 4 (1963), p. 65.

7. S. Steinemann, Evaluation of Biomaterials, John Wiley, Chichester, 1980.

8. N. Narushima, J. Jpn. Soc. Biomater. 23 (2005), p. 86.

9. E. Kobayashi, H. Doi, T. YONEYAMA, H. Hamanaka, S. Matsumoto, K. Kudake, Jpn. Soc. Dent. Mater. Devices 14 (1995), p. 321.

10. P. Avram, B. Istrate, M. S. Imbrea, M. V. Lozneau, C. Paulin & C. Munteanu. Friction Studies Over Idlers sprayed with Al_2O_3 powder Using Atmospheric Plasma Spraying Method, *Advanced Materials Research* Vol. 1036 (2014), pp. 218-222.
11. L.G. Pintilei, D. Mareci, S.C.I. Strugaru, C. Munteanu. Electrochemical and SEM characterization of plasma sprayed YsZ Coating, *Rev. Roum. Chim.*, 2012, 57(12), pp. 1057-1064.
12. W. Kim, H.-C. Choe, Y.-M. Ko, W. A. Brantley. Nanotube morphology changes for Ti-Zr alloys as Zr content increases, *Thin Solid Films* 517 (2009), pp. 5033–5037.
13. Cao XQ, Vassen R, Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, 2004, pp. 1-10.
14. C. Mnteanu, S. I. Strugaru, B. Istrate. *Studiul materialelor – indrumar de laborator*, 126 p., Editura Universitas XXI, Iasi, 2010, ISBN: 978-606-538-057-8.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work of Barca Sebastian Eduard was supported by the strategic grant POSDRU/159/1.5/S/138963 - PERFORM, co-financed by the European Social Fund – Investing in People, within the Sectoral Operational Programme Human Resources Development 2007-2013.

Prezentat la redacție la 27 aprilie 2015

THE INFLUENCE OF SOLVENT NATURE ON THE ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF SOME ORGANIC COMPOUNDS

Gritco (Todirascu) A.*, Morosanu C., Creanga D.-E.

“Al.I.Cuza” University, Faculty of Physics, 11, Carol I Bvd. 700506, Iasi, Romania

*e-mail: antoninagritco@yahoo.com

The study of solvent influence on the molecular electronic spectra of biologically active compounds is crucial for the explanation of chemical and physical properties of studied compounds, in establishing of solute-solvent interaction nature, in obtaining information on the nature of energetic transitions underlying the generation of electronic spectral bands as well as for the understanding of reaction mechanisms. The main purpose of this study was the application of spectral method for revealing the rifampicinei interaction ability with various organic solvents. From the accomplished study it was found that to the increase of the solvent refractive index the red shift also increased, as proof of the dominance of dispersive interactions in the rifampicin diluted solutions.

Keywords: solvent influence, rifampicin, nonpolar solvent.

Studiul influenței solventului asupra spectrelor electronice moleculare ale compușilor biologic activi este important pentru explicarea proprietăților chimice și fizice ale compușilor studiați, în stabilirea naturii de interacțiune dintre substanță dizolvată și solventul, în obținerea informațiilor cu privire la natura tranziției energetice care stau la baza în generarea benzilor spectrale electronice, precum și pentru înțelegerea mecanismelor de reacție. Scopul principal al acestui studiu a fost aplicarea metodei spectrale pentru dezvăluirea capacității de interacțiune a rifampicinei cu diverși solvenți organici. Din studiul realizat s-a constatat că la creșterea indicelui de refracție al solventului de asemenea a crescut și deplasarea spre roșu, ca rezultat al predominării interacțiunilor dispersive în soluțiile diluate de rifampicină.

Cuvinte-cheie: influența solventului, rifampicină, solventul nepolar.

INTRODUCTION

The solid powder solvation in adequate solvents induces changes on the absorption spectra. The study of solvent influence on the molecular electronic spectra of biologically active compounds is crucial for the explanation of chemical and physical properties of studied compounds, in establishing of solute-solvent interaction nature, in obtaining information on the nature of energetic transitions underlying the generation of electronic spectral bands as well as for the understanding of reaction mechanisms. In the theory of liquid state the spectral changes have been correlated with solvent electro-optical parameters so at the present time it is possible both describing of local order in liquid solutions and estimating of electro-optical parameters of spectrally active molecules.

Since the begining of spectroscopy, the comparison of spectra recorded in isolated, gaseous state and in liquid solution has evidenced that solvent causes changes in position, intensity and shape of electronic absorption bands. This phenomenon was named "solvatochromism" by Hantzsch [1] than while Scheibe [2] showed that solvent influence on reaction rate, chemical equilibrium or absorption bands is due to the solvent capacity of solvation.

ELECTROMAGNETIC RADIATION – OPTICAL SPECTRUM

The mechanism of absorption energy is different in the ultraviolet, visible or infrared regions of electromagnetic spectrum (fig. 1) – optical radiations although the fundamental process is the absorption of certain amount of energy (quantum).

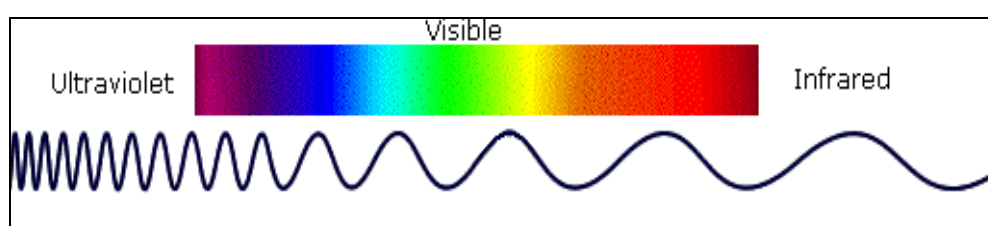


Fig. 1. Optical radiation spectrum

The energy required for the transition from a lower energy state to a higher energy one is directly related to the frequency of electromagnetic radiation that causes the transition and to the molecular structure of absorbing molecule. While energy absorption in IR domain results in nuclei vibrations and rotations (energy absorption in far IR) the absorption of UV-VIS range energy results in atoms or molecules excitation (and sometimes molecular dissociation in free radicals= photolysis); this occurs when the absorbed energy is sufficiently high to exceed the energy of formation of certain bonds among molecular atoms.

When the white light, (which contains a whole spectrum of wavelengths in visible region), interacts with an object, only some of the component radiations/wavelengths will be absorbed, while the unabsorbed radiations/wavelengths are transmitted or re-emitted (reflected); those visible radiations give the object color.

Ultraviolet and visible radiations have sufficient energy to cause transitions of the outermost or valence electrons.

THE MAIN DOMAINS OF OPTICAL ELECTROMAGNETIC SPECTRUM AND OPTICAL SPECTROSCOPY

The **ultraviolet** region (UV) extends from about 10 to 380 nm (fig. 2).

The most useful region for analytical applications is ranging from 200 to 380 nm - named the near- ultraviolet region or quartz UV region.

The **visible** (VIS) region extends from about 380 to 780 nm.

The infrared (IR) region extends from about 0.78 μm to 300 μm .

The near-infrared (IR) region extends from about 0.80 μm to 2.5 μm .

The far-infrared (IR) region extends from about 2.5 μm to 16 μm .

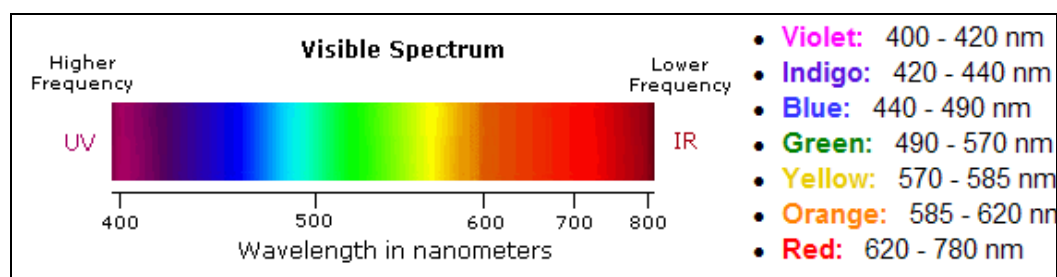


Fig. 2. Visible spectrum of electromagnetic radiation

In the electromagnetic radiation spectrum the ultraviolet domain is placed between the X-ray region and visible radiation domain, ranging between 10 and 400 nm wavelength.

There are also three sub-domain of UV spectral domain: UV-A (400-320 nm), UV-B (320-280 nm) and UV-C (280-10 nm), established in concordance with differentiated biological effects in living bodies.

Electromagnetic optical radiation used to investigate biological compounds by spectral techniques is the so called **near UV radiation** (with characteristic wavelengths between **200-400 nm**) or **visible radiation** (from the spectral domain between **400-800 nm**).

Absorption spectrum of certain material is a plot/graph of the absorbed light by a studied material sample as a function of wavelength or energy or wavenumber.

Molecule total energy. The total energy of a molecule is given by:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{electronic}} + E_{\text{vibrational}} + E_{\text{rotational}}$$

At room temperature most substances are in their lowest energy or **ground state** ($E_{\text{electronic}}^{\text{g}}$). When an atom, molecule (or molecular chromophore) or ion absorbs electromagnetic radiation, it is promoted to higher energy states or **excited states** ($E_{\text{electronic}}^{\text{ex}}$) (where “ex” and “g” are for excited and ground state nomination).

$E_{\text{electronic}}^{\text{ex}} - E_{\text{electronic}}^{\text{g}} = h\nu$ -the energy of the absorbed photon [3]; ν is the frequency of the absorbed radiation. When a molecule interacts with photons of UV or VIS radiation then electron excitation takes place to higher electronic energy level *at any of its vibrational level*. Pure rotational transitions can be caused by microwave radiation absorption.

Wave properties. The wave is described either in terms of its **wavelength** (λ), the distance between successive maxima or minima of a wave (nm), or in terms of the

frequency (ν), the number of oscillation of the field per second (fig. 3).

The velocity of light, c , is given by the equation: $c = \nu \lambda$, $\nu = \frac{c}{\lambda}$.

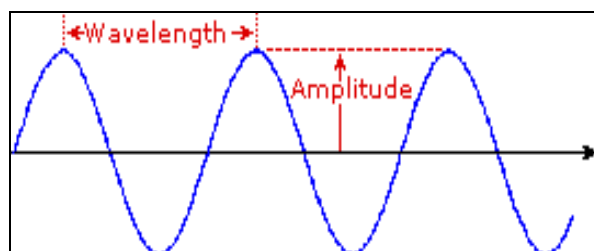


Fig. 3. Light wave physical parameters

TYPES OF ELECTRON ORBITALS: BONDING, NONBONDING, ANTIBONDING AND CORRESPONDING ELECTRON TRANSITIONS

In the ultraviolet range the highest energy transitions occur at generating spectral electronic bands: $\sigma \rightarrow \sigma^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ types. Excited (short life time) orbitals are denoted with “*”. In the visible range some lower energy transitions of $\pi \rightarrow \pi^*$ type could be also

found; nonbonding electronic states can be found only in some molecular structures so that $n \rightarrow \pi^*$ transitions are rather rare (as well as $n \rightarrow \sigma^*$ type); they can be recorded in the visible range of electromagnetic spectrum. Electronic transitions in the UV-Vis spectral range are given by an electron excitation from a valence bonding molecular orbital (MO) of σ or π type, to a non-bonding orbital of type n or to an antibonding molecular orbital (MO) of σ^* or π^* type (fig. 4).

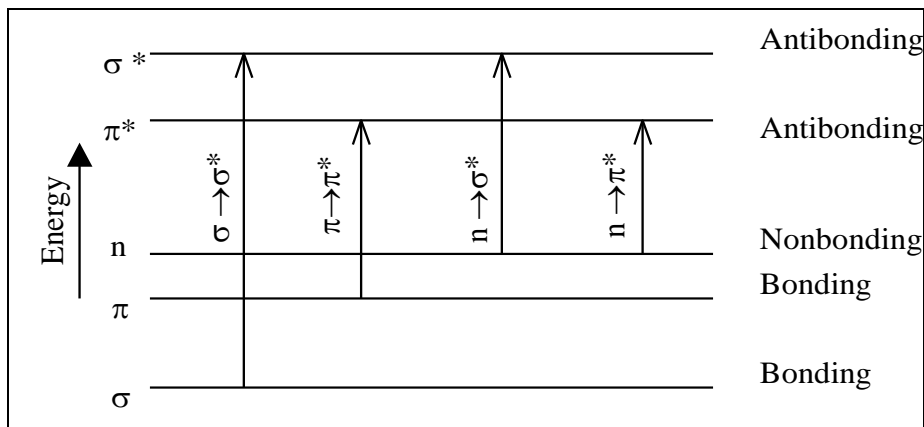


Fig. 4. Usual notations for the molecular orbitals

In the case of UV-Vis spectra of organic compounds with complex structure, the most probable is the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition which determines the promotion of an electron from *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) to the vacant *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO).

However other transitions can be also observed from other occupied MO to some unoccupied MO if the selection criteria for electronic transitions are fulfilled. Most general classification of electronic transitions allowed

between organic compounds MOs is given below [4]:

– **$\sigma \rightarrow \sigma^*$ transitions** for electron promotion from a σ type bonding MO to antibonding σ^* MO. Since there are relatively high energy difference between σ and σ^* MO (≈ 185 kcal/mol) the occurrence of such bands involves UV radiations with short wavelengths ($\lambda \approx 150$ nm), being situated outside of spectral recording domain. They are characteristic to alkan molecules that, due to this fact, can be

used as "transparent" solvents to record UV-Vis spectra of absorbing compounds.

– **$n \rightarrow \sigma^*$ transitions** of an n type electron from an electron pair non-participant to heteroatom system bonds that can be promoted from an atomic orbital to an antibonding MO type σ^* . Selection rules allow such molecular transitions so that corresponding intense bands appear in the UV spectrum at short wavelength ($\lambda \approx 150\text{-}250$ nm). Molecular substances characterized by $n \rightarrow \sigma^*$ spectral bands are saturated organic compounds containing functional groups formed by atoms having electrons not involved in molecular bonds (halogen derivatives like ethers, alcohols, amines and thiols). These compounds are often used as solvents to record spectral bands in UV range for other molecules with intense absorption at longer wavelengths.

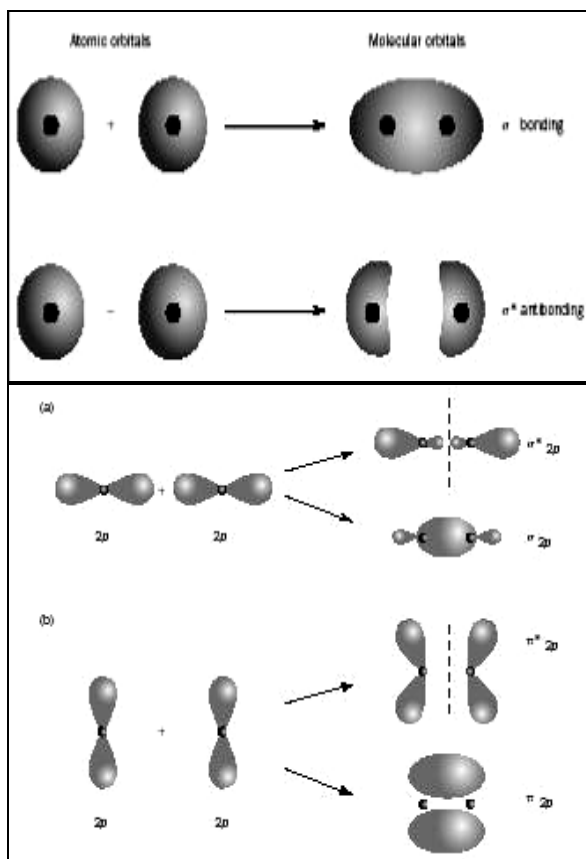


Fig. 5. Formation of molecular orbitals from atomic orbitals (according to [5])

– **$\pi \rightarrow \pi^*$ transitions** with promotion of bonding π MO to a non-bonding π^* MO. These transitions occur at wavelengths situated at usual measure domain (near UV and visible); they are the most studied from experimental view point. The $\pi \rightarrow \pi^*$ bands are the most intense from UV domain,

characterizing organic compounds containing nonsaturated groups like alkynes, alkenes, aldehydes, ketones etc).

– **$n \rightarrow \pi^*$ transitions** involving an n electron from non-participating electrons to molecular bands that can be promoted from atomic orbital to antibonding π^* type MO. These transitions are forbidden by selection rules based on symmetry properties, so that the probability of their occurrence is rather small (low), while the intensity of corresponding bands from UV-Vis spectra is also rather small (low). The main categories of electron orbitals are presented in (fig. 5).

QUANTITATIVE ASPECTS IN MOLECULAR ELECTRONIC SPECTROSCOPY

The nature of molecular electronic transitions related to the main types of energetic states provides the general, qualitative features of molecule electronic spectra (absorption and emission ones, fig. 6). **Absorption** (a) represents a transition from a lower level to a higher level with transfer of energy from the radiation field to an absorber molecule; and **emission** (b); it is a transition from a higher level to a lower level with transfer of energy from the emitter to the radiation field. If no radiation is emitted, the transition from higher to lower energy levels is called non radiative decay.

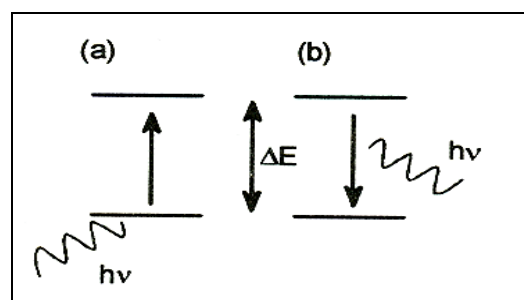


Fig. 6. Absorption (a) and emission (b) diagrams

The qualitative description of molecular spectra contains the positions (in the frequency scale) of the recorded spectral bands with no precise values of band intensity.

When band intensity is measured then we have to do with quantitative approach based on some parameter definitions.

BEER-LAMBERT LAW

Radiation parameters (fig. 7):

- Light transmittance: $T = I_1/I_0$;
- I_1 – and I_0 - light intensity at the issue from the absorbent sample and respectively at the entrance in the molecular sample;
- Absorbance: $A = -\log_{10} T = \log_{10} I_0/I_1$.

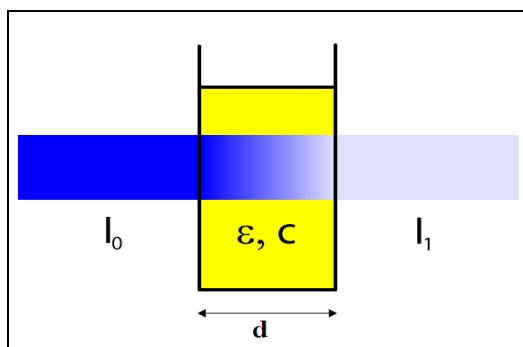


Fig. 7. Illustration of Beer-Lambert spectral law [5]

Molecular sample parameters:

- The sample layer width (transverse to the radiation light beam direction) – d ;
- Sample concentration – the concentration of absorbing chemical species in the diluting non-absorbent solvent – c (expressed in mol L^{-1} (or M , molarity).

The spectral extinction coefficient (or molar absorptivity with units of $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), that characterizes the absorbent molecule capacity of absorb differently light radiations with different wavelengths - ϵ_λ .

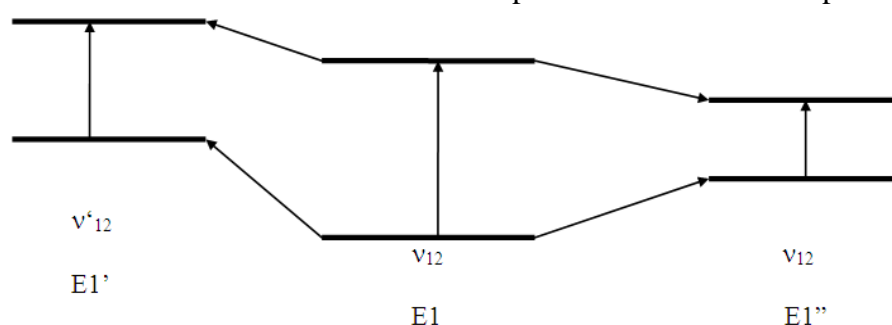


Fig. 7. Electronic transition frequency shift toward lower values

- when the molecular structures allowed, interactions of the hydrogen bond type may appear, but no longer have universal character;
- since do not involve all molecules in a considered volume - but are so-called specific or local interactions. The main effect of dispersion environment consists in shifting of electronic bands in the electronic spectrum of

Beer-Lambert Law can be given through the mathematical relations:

$$I_1 = I_0 \exp(-\epsilon_\lambda dc)$$

$$A = \epsilon_\lambda dc$$

where the absorbance A has no units, since $A = \log_{10} I_0 / I_1$.

Linear absorbance dependence on concentration - directly proportionality - makes UV spectroscopy useful for quantitative analysis and in HPLC detectors.

NOTE: Above a certain concentration the linearity curves is no more observed, because of molecular associations of dissolved molecular substance at higher concentrations. It must be demonstrated the linearity in validating response in an analytical procedure.

Interactions solute-solvent. The main types of interactions that may occur between solute and solvent molecules are:

- electrical interaction between permanent dipoles (if both species are characterised by nenule molecular dipole moments) which are named **the orientation interactions**;
- interactions between permanent dipole moments of solvent molecules and the dipole moments induced by them in solute molecules: **the polarization - induction interactions**;
- interactions that may occur even when both molecular species brought into contact are non-polar but because of Brownian motion, temporary deformation of electronic molecular clouds are induced in form of small electric dipolare moments-the dispersion **interactions**;

solute molecule, so moving energy levels between which are placed these transitions. If the level of the original absorption transition is even the fundamental/ground level then it can only be moved toward lower energy values while final level can be moved in both directions.

PROPOSED QUANTITATIVE RELATIONSHIPS

In the case of dispersive interactions, theory shows that the wavenumbers $\bar{\nu}_{disp}$ in the maximum of electronic absorption band of

$$hc\Delta\bar{\nu}_{disp} = hc(\bar{\nu}_{disp} - \bar{\nu}_0) = (\alpha_g - \alpha_e) \frac{3}{2a^3} \frac{II'}{I + I'} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

where wavenumber of isolated molecule is ν_0 , molecule volume is a^3 and molecule polarizability in ground and excited states is α_g and α_e .

This proposed relationship is based on

$$hc\Delta\bar{\nu}_{pol.} = hc(\bar{\nu}_{pol.} - \bar{\nu}_0) = -\frac{hc^2 f}{8\pi m \nu_0 a^3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

where m is the molecule solute mass and f is the strength of the oscillator associated to the studied absorption transition - linked to the full

$$hc\Delta\bar{\nu}_{or.ind.} = hc(\bar{\nu}_{or.ind.} - \bar{\nu}_0) = -\frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left\{ \frac{2\mu_g(\mu_g - \mu_e \cos\varphi)}{a^3} \left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] + \frac{(\mu_g - \mu_e)^2}{a^3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right\}$$

where ε is solvent electric permittivity and μ_g and μ_e are electric dipolar moments in ground state (before absorption) and excited (after absorption) of the solute molecule.

molecule dissolved in - a non-polar solvent characterized by the refractive index n and the ionizing potential I - in comparison with the same molecule in isolated state can be written as a function of the refractive index:

some simplifying hypotheses or some approximations: both molecules are non-polar while solute is a polar molecule.

In the case of polarization interactions the next relationship has been deduced:

surface of the absorption band in spectral recording.

Interactions of orientation-induction type lead to the relationship:

In more general case when all of these types of interactions coexist one could write simply:

$$hc\Delta\bar{\nu} = hc(\Delta\bar{\nu}_{disp.} + \Delta\bar{\nu}_{pol.} + \Delta\bar{\nu}_{or.ind.})$$

that is:

$$hc\Delta\bar{\nu} = \left\{ (\alpha_g - \alpha_e) \frac{3}{2a^3} \frac{II'}{I + I'} - \frac{hc^2 f}{8\pi m \nu_0 a^3} + \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left[\frac{2\mu_g(\mu_g - \mu_e \cos\varphi)}{a^3} - \frac{(\mu_g - \mu_e)^2}{a^3} \right] \right\} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \frac{2\mu_g(\mu_g - \mu_e \cos\varphi)}{a^3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$$

It can be written also:

$$hc\Delta\bar{\nu} = A \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + B(n) \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$$

where:

$$A = (\alpha_g - \alpha_e) \frac{3}{2a^3} \frac{II'}{I + I'} - \frac{hc^2 f}{8\pi m \nu_0 a^3} + \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left[\frac{(\mu_g^2 - \mu_e^2)}{a^3} \right],$$

$$B(n) = -\frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \frac{2\mu_g(\mu_g - \mu_e \cos\varphi)}{a^3}.$$

Practically the researcher should proceed to the recording of electronic absorption of the solute substance in different solvents and verify dependencies which exist between wavelengths numbers and functions of n or ϵ - or of n and ϵ - referred to the solvatochromic theory. Interpretation of these dependences makes it possible to assess major types of interactions that exist between solute and solvent.

EXPERIMENTAL PART

Rifampicin is a semi-synthetic compound derived from the rifamycin B family, produced by strains of *Nocardia (Streptomyces) mediterranei* which focused not only the microbiologist attention, but also the interest of several multidisciplinary research groups (fig. 8).

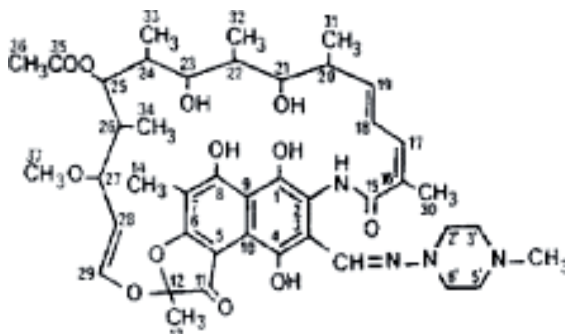


Fig. 8. Rifampicin chemical structure

The main purpose of this study was the application of spectral method for revealing the rifampicin interaction ability with various organic solvents. Pure crystalline powders of rifampicin (from SIGMA) was solved in an array of non-polar solvents (Table 1) resulting in highly diluted (about 10^{-5} M) solutions.

Table 1. Solvent macroscopic parameters

No.	Solvent	n	ϵ
1	<i>n</i> -Hexane	1.3749	1.89
2	Petroleum ether	1.3650	2.20
3	Carbon tetrachloride	1.4602	2.24
4	Toluene	1.4969	2.38
5	Diethyl ether	1.3524	4.33
6	Chloroform	1.4459	4.81

The electronic absorption spectra (EAS) of the rifampicin diluted solutions were recorded by a Shimadzu UV-1700 double beam UV/Visible spectrophotometer (quartz cells of 1 cm width versus the reference corresponding solvent) with data acquisition software.

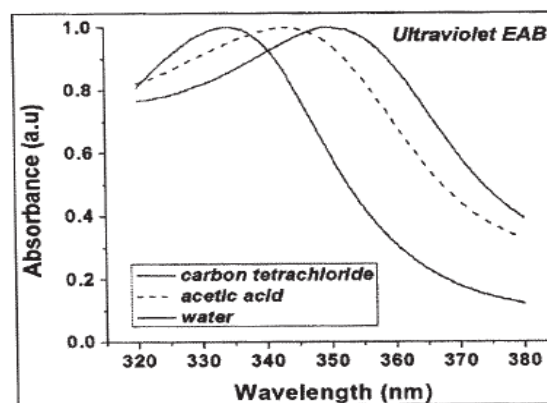


Fig. 9. The rifampicin ultraviolet EAB recorded in various solvents emphasizing the solvatochromic shift

THE RESULTS

In order to evidence the solute interactions with nonpolar solvents based on the theory of solvent influence on the electronic transitions energy two bands of rifampicin EAS, from ultraviolet and respectively visible domains, were analyzed. The nature of the studied electronic transitions was discussed according to the literature data [7-8], so that the band at about 340 nm was assigned to the π - π^* transition of the naphthohydroquinone chromophore, while the band at about 474 nm was assigned to a n - π^* transition.

In the next figures (Fig. 9), the EAB taken into the study is presented, aiming to evidence the solvatochromic shift of the spectral maxima in some non-polar solvents.

We can assume that the coefficient corresponding to the theoretical term that depends on the solvent dielectric constant becomes non-significant (as in the case on non-polar solvents, fig. 10 a-b), where linear regression line was fitting the dependence of experimental wavenumbers on the function $f(n)$. The statistical significance of the correlation coefficient was found to be $p < 0.0005$ [9].

This red shift is in concordance with aromatic chromophores behavior due to the dispersive solute-(nonpolar) solvent interactions, the shift being usually larger, for larger refractive index of the solvent. The interpretation of the bathochromic shift may be understood based on the stabilization of the excited state more than that of the ground state.

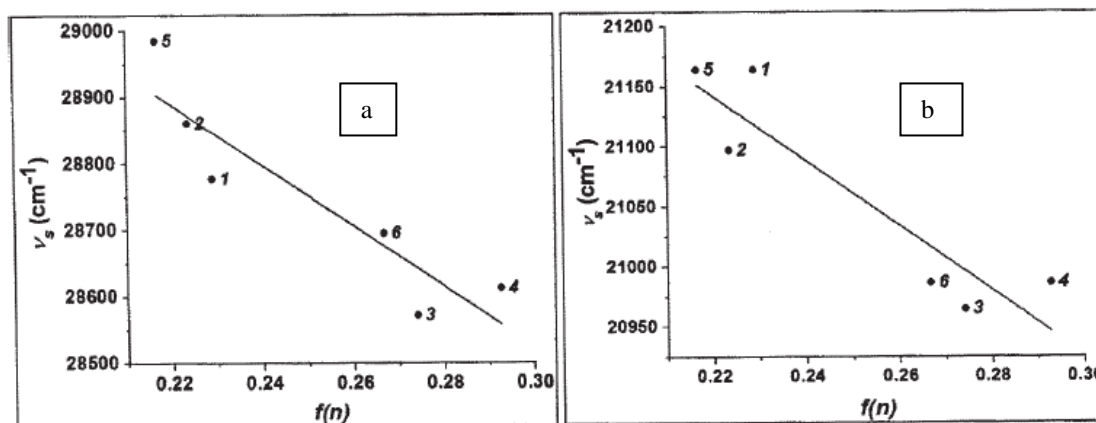


Fig. 10. The linear dependence on the function $f(n)$ of the wavenumbers from a) UV and b) VIS range, in the case of non-polar solvents

CONCLUSIONS

Linear dependences between the frequencies in the absorption band maxima and distinct functions on the solvent macroscopic parameters (n - the refractive index of non-polar solvents, and both n and ϵ - the dielectric constant - in the case of polar solvents) were studied.

From the accomplished study it was found that to the increase of the solvent refractive index the red shift also increased, as proof of the dominance of dispersive interactions in the rifampicin diluted solutions.

One may conclude that the dispersive interaction dominance in nonpolar solvents stabilized the excited state electronic level relatively to the ground state one for both analyzed bands, while the role of orientation-induction interactions is lower as well as that of possible specific interactions.

BIBLIOGRAPHY

1. A. Hantzsch. Chem. Ber., 55, 953, 1922.
2. G. Scheibe, E. Felger, G. Rössler. Chem. Ber., 60, 1406, 1927.

3. M.A. Eliasevici. Spectroscopia atomica si moleculara, Editura Rep. Soc. Romania, Bucuresti, 1966.
4. L. David, O. Cozar, C. Cristea, L. Gaina. Identificarea structurii moleculare prin metode spectroscopice, Presa Universitara Clujeana, 2004.
5. <http://www.chemistryexplained.com/Ma-Na/Molecular-Orbital-Theory.html>.
6. T. Piasecki, A.B. Azouz, B. Paull, M. Macka, D. Brabazon. Numerical Modelling of Light Propagation for Development of Capillary Electrophoretic and Photochemical Detection, in Systems Chemistry «Analytical Chemistry», "Electrophoresis", Ed. K. Ghowsi, 2012.
7. HYPERCHEM RELEASE 8.0.10, Molecular Visualization and Simulation Program Package, Hypercube Inc., 2011.
8. Ch. Reichardt. Solvents and solvent effects in organic chemistry, John Wiley & Sons Inc., 2003.
9. M. Dulcescu., C. Stan, D. Dorohoi, Rev. Chim., Bucharest, 61, No. 12, 2010, p.1219.
10. C. Nadejde, L. Ursu, D. Creanga, D. Dorohoi. Solvatochromic Behaviour of Rifampicin in Diluated Solution, Rev. Chim. (Bucuresti), 66, No.3, 2015.

Prezentat la redacție la 23 aprilie 2015

УДК: 621.315.592

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ В НАНО-СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ GaSe, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ИЗ РАСТВОРА CdCl₂

Споляр Д.*

Государственный Университет Молдовы, ул. А. Матеевич, 60, MD-2009, Кишинев, Республика Молдова

*e-mail: spodor@mail.ru

În lucrarea de față sunt prezentate rezultatele cercetărilor a proprietăților electrice ale monocristalelor laminare GaSe intercalate din soluția CdCl₂. În procesul de intercalare au fost observate schimbări radicale ale rezistivității electrice și a caracteristicilor curent-tensiune. În primul rând remarcăm faptul apariției în dependențele curent-tensiune a domeniilor cu conductibilitate diferențială negativă de tip N și S, care se manifestă la ambele polarități ale tensiunii aplicate. În al doilea rând, se evidențiază o histereză largă a curentului în procesul de ridicare și micșorare a tensiunii externe. În al treilea rând, la toate caracteristicile curent-tensiune ridicate se observă instabilități ale curentului electric, care se manifestă printr-o schimbare bruscă și haotică a curentului odată cu schimbări neesențiale a tensiunii aplicate. În sfârșit, au fost detectate caracteristicile curent-tensiune cu efect de memristor. Dispozitivele în baza memristorului sunt componente de perspectivă cu aplicații în nanoelectronică, pentru crearea memoriei și circuitelor logice nevolatile superdense, inclusiv pentru computerele neuromorfe.

Cuvinte-cheie: monocristale laminare GaSe, intercalare, caracteristica curent-tensiune, conductibilitate diferențială negativă, instabilități ale curentului, histereză, memristor.

In this work, we report the results of our researches concerning the electrical properties of GaSe single crystals intercalated from CdCl₂ solution. In the process of intercalation a radical change of the resistance and I-U characteristics were observed. First, we note the appearance of regions with N- and S-types negative differential conductivity which was manifested at both polarities of the external bias voltage. Secondly, attention is drawn to existence on I-U curves of the broad current hysteresis at increasing and decreasing of applied voltage. Thirdly, on all I-U curves were observed current instabilities, which appear as sharp chaotic current changes at a slight change of applied voltage. And finally, the memristor effect in this study was detected. Memristive devices are promising components for nanoelectronics with applications in nonvolatile memory and storage, defect-tolerant circuitry, and neuromorphic computing.

Keywords: GaSe single crystals, intercalation, I-U characteristics, negative differential conductivity, current instabilities, hysteresis, memristor.

ВВЕДЕНИЕ

Моноселенид галлия GaSe, является представителем широкого класса слоистых полупроводниковых соединений A^{III}B^{VI} и используется в качестве базового материала для создания на его основе различного типа фоточувствительных структур. На основе GaSe созданы солнечные элементы, высокоэффективные фотодиоды, датчики поляризованного излучения и т.д. [1]. Известно, что легирование слоистых соединений A^{III}B^{VI} примесями Au, Ag, Cu, Zn, Fe и др. приводит лишь к незначительным изменениям их электропроводности [2]. Это обстоятельство делает процесс управления электрофизическими параметрами слоистых полупроводников достаточно проблематичным, а получение подложек, удельное сопротивление которых сопоставимо с удельным сопротивлением таких классических

полупроводников как Si, GaAs, CdTe, практически невозможным [3]. Одним из эффективных методов изменения электрических свойств слоистых материалов является их наноструктурная модификация – интеркаляция, в процессе которой межслоевое пространство (ван-дер-ваальсовы щели) можно заполнить инородными атомами, ионами и молекулами [3]. Однако, интеркаляция не всегда приводит к уменьшению удельного сопротивления. Например, в [4] показано, что внедрение в InSe и GaSe ионов Na⁺, K⁺, Ca²⁺ и Ba²⁺ приводит к уменьшению электропроводности σ_{\perp} (перпендикулярно слоям), за счет уменьшения перекрытия волновых функций носителей заряда разных слоев. Вдоль слоев также наблюдалось незначительное уменьшение σ_{\parallel} (параллельно слоям), которое приписано увеличению доли ионных связей в слоях. В итоге, в результате интеркалирования, степень анизотропии

электропроводности $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ увеличивается. При интеркаляции монокристаллов *GaSe* из паровой фазы молекулами бензола и нафталина наблюдается увеличение удельной электропроводности σ_{\perp} [3]. При лазерной интеркаляции *GaSe* медью наблюдается значительное увеличение σ_{\perp} (до $2 \cdot 10^4$ раз), а при интеркаляции галлием уменьшение σ_{\perp} (~ в 145 раз) [5].

Если способ внедрения инородного вещества (из паровой фазы, электролита, жидкости или из расплава) в область кристалла, где действуют молекулярные силы позволяет осуществить этот процесс без протекания химического и деформационного взаимодействия между вводимым веществом и матрицей, то таким способом (интеркаляцией) можно сформировать многослойную наноструктуру. В этой структуре двумерные слои матрицы слоистого кристалла будут расположены между слоями нанометровой толщины интеркалянта. Электронные свойства таких интеркалированных кристаллов хорошо описываются моделью, в рамках которой они рассматриваются как набор независимых 2D объектов, расположенных вдоль кристаллографической оси симметрии *C* кристалла. При химическом и деформационном взаимодействии, которое может иметь место между вводимым в материал веществом и матрицей СК, на ван-дер-ваальсовых (ВдВ) поверхностях слоев формируются заполненные инородным материалом и разделенные между собой наноразмерные полости. Они охватывают несколько слоев СК и распространяются в глубину кристалла на расстояние около нескольких нанометров от ВдВ поверхности. Такую композитную наноструктуру можно рассматривать как объемный СК (естественную сверхрешетку), в которой встроены трехмерные нанобразования (см. [6] и приведенные там ссылки).

В данной работе представлены некоторые предварительные результаты исследований электрических свойств слоистых полупроводников *GaSe* электрохимически интеркалированных кадмием из раствора *CdCl₂*.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы ϵ -*GaSe* выращивались методом Бриджмена и имели ярко выраженную слоистую структуру. Для исследований были использованы монокристаллы ϵ -*GaSe* толщиной $d \approx 0,054$ см и размерами $0,84 \times 0,35$ см² которые скалывались вдоль плоскости слитка (0001). Методом вакуумного термического напыления на противоположные поверхности пластинки *GaSe* напыляли пленки *In* в форме дисков площадью $1,77 \cdot 10^{-2}$ см², которые служили контактами при электрических измерениях. Расстояние между контактами 2-3 $l \approx 0,3$ см. Схематическое изображение исследованных образцов представлено на рис. 1.

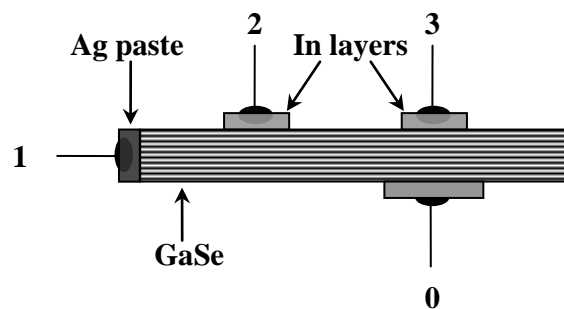


Рис. 1. Схематическое представление исследованных образцов

Обычно, процесс электрохимического интеркалирования осуществляется методом “тянущего” электрического поля в гальваностатическом режиме с применением трехэлектродной электрохимической ячейки [4], схематическое изображение которой представлено на рис. 2.

В качестве рабочего электрода I применяется сам слоистый монокристалл, а роль вспомогательного электрода играет платиновая проволока II.

В качестве электрода сравнения III обычно применяют *Ag/AgCl* электрод III (рис. 2).

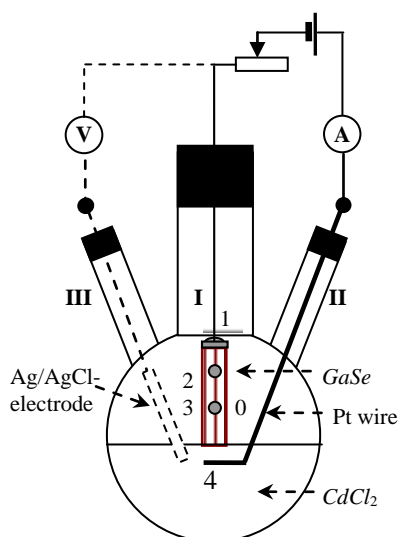


Рис. 2. Схематическое изображение трехэлектродной электрохимической ячейки

Процесс интеркалирования проводят при определенной поляризации рабочего электрода, подбирая оптимальные величины концентрации электролита, плотности тока и продолжительность интеркалирования. При этом электрическое поле приложено вдоль слоев монокристалла *GaSe* ($E \perp C_6$)

В представленной работе применялся несколько иной, чем описанный выше способ интеркаляции. Образец погружался в электролит приблизительно на 1 мм, а электрическое поле при измерении сопротивления R и вольт-амперных характеристик (ВАХ) прикладывалось перпендикулярно слоям монокристалла *GaSe* ($E \parallel C_6$). Кинетика изменения сопротивления в данной геометрии (см. рис. 1, 2) измерялась с момента соприкосновения грани образца с электролитом. Периодически измерения R прерывались и измерялись ВАХ как в данной геометрии, так и при $E \perp C_6$ (контакты 2 и 3 на рис. 1, 2). Общее время выдержки образца в электролите составило 1300 часов. В качестве электролита применялся раствор соли $CdCl_2$ в дистиллированной воде (40 г/100 мл H_2O).

Измерение электрического сопротивления проводилось при помощи мультиметра UT-70С подключенного к компьютеру и позволяющему производить одно измерение в секунду. ВАХ измерялись с использованием двух

мультиметров UT-70С и блока питания, позволяющего повышать и понижать напряжение с регулируемой скоростью (10,45 мV/s) в интервале $-8,0 \div 8,0$ V.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 3 представлена зависимость сопротивления R от времени, полученная на первом этапе выдержки образца в электролите. Представленную зависимость можно разделить на четыре участка, отмеченные на рис. 3 вертикальными стрелками.

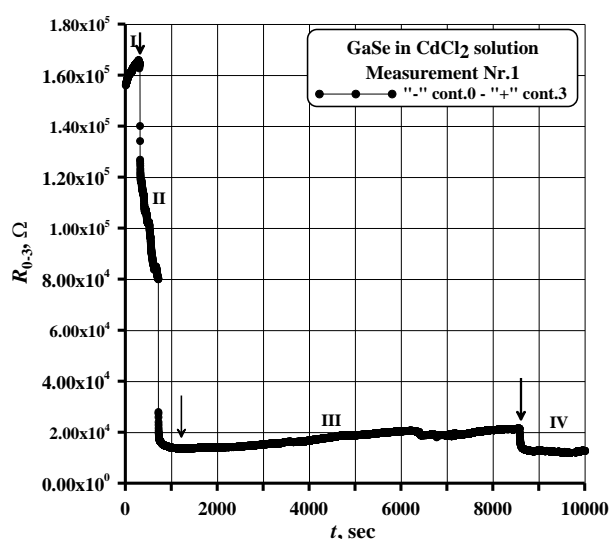


Рис. 3. Изменение сопротивления в начальный период выдержки образца в электролите

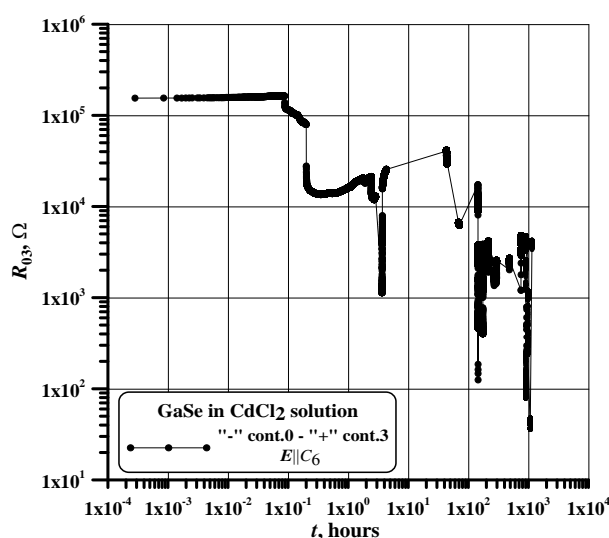


Рис. 4. Кинетика изменения сопротивления образца в течение всего времени его выдержки в электролите

Участок I (рис. 3) характеризуется некоторым ростом начального сопротивления образца от $R_0=156,1 \text{ k}\Omega$ до $R_1=164,7 \text{ k}\Omega$ за 310 секунд. Затем следует резкое уменьшение сопротивления до $R_2=13,67 \text{ k}\Omega$ (участок II), которое сменяется плавным ростом сопротивления до $R_2=21,54 \text{ k}\Omega$ ($t=8575 \text{ s}$). На участке IV также наблюдается ступенчатое понижение R , сменяющееся плавным уменьшением сопротивления со временем.

Резкие ступенчатые изменения сопротивления встречаются в течении всего времени экспонирования образца в электролите. При этом, как видно из рис.4 проявляются как ступеньки роста, так и ступеньки понижения сопротивления.

Минимальное значение $R_{\min}=36,0 \text{ }\Omega$ было отмечено через 1060 часов наблюдения, при этом начальное сопротивление уменьшилось в 4336 раза.

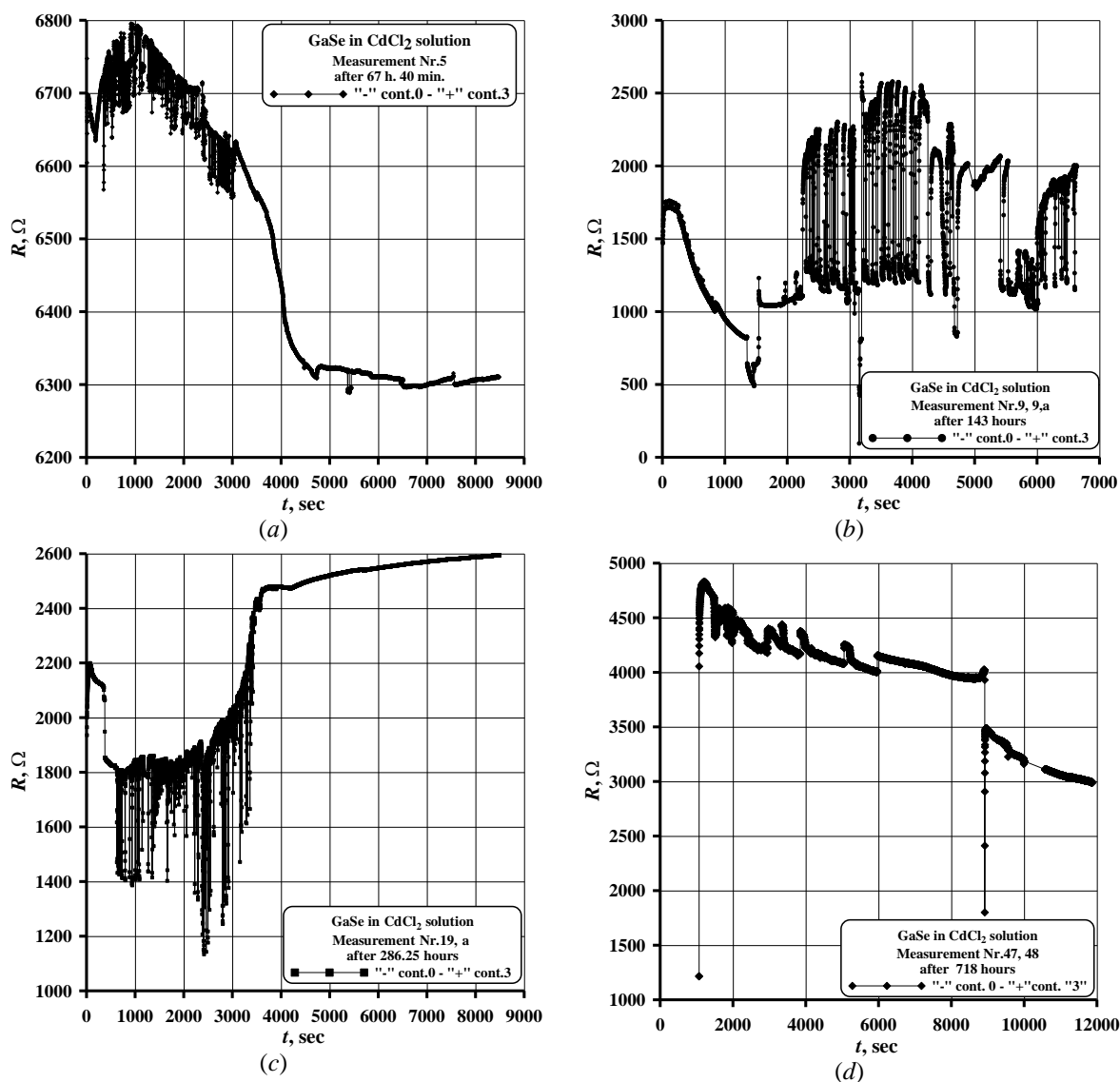


Рис. 5. Кинетика изменения сопротивления образца в различные моменты его выдержки в электролите: a – 68 часов, b – 143 часа, c – 286 часов, d – 718 часов.

На рис.5 представлены зависимости сопротивления R от времени в различные моменты экспонирования образца в электролите. Обращает на себя внимание осциллирующее поведение R , имеющее на отдельных участках кривой регулярный, а на других хаотический характер (рис. 5, a -

c). Осциллирующее поведение сопротивления проявляется на отдельных участках как возрастающей, так и спадающей зависимости $R=f(t)$. Амплитуда осцилляций R является сложной функцией времени выдержки образца в электролите. Наиболее регулярные осцилляции с

наибольшей амплитудой наблюдаются через 143 часа наблюдений (рис. 5, *b*) а через 700 часов наблюдения они вообще пропадают, сменяясь чередующимися ступеньками с релаксирующим характером поведения R (рис. 5, *d*).

ВАХ полученные для исходного образца и в различные моменты его выдержки в электролите представлены на рис. 6. Темновые ВАХ исходного образца могут быть описаны зависимостями вида $I \sim U^n$, где $n=1$, $1 < n < 2$ и $n \geq 2$ для различных величин приложенного напряжения (рис. 6, *a*), что является характерным для токов ограниченных пространственным зарядом.

ВАХ являются практически симметричными относительно смены полярности приложенного напряжения.

Радикальные изменения вида ВАХ наблюдаются в различные моменты процесса интеркаляции (рис. 6, *b-d*). В первую очередь необходимо отметить появление участков с отрицательной дифференциальной проводимостью (ОДП) N - и S -типов, которые проявляются при обеих полярностях внешнего напряжения смещения. Во-вторых, обращает на себя внимание наличие на ВАХ достаточно широкого гистерезиса тока при повышении и понижении напряжения.

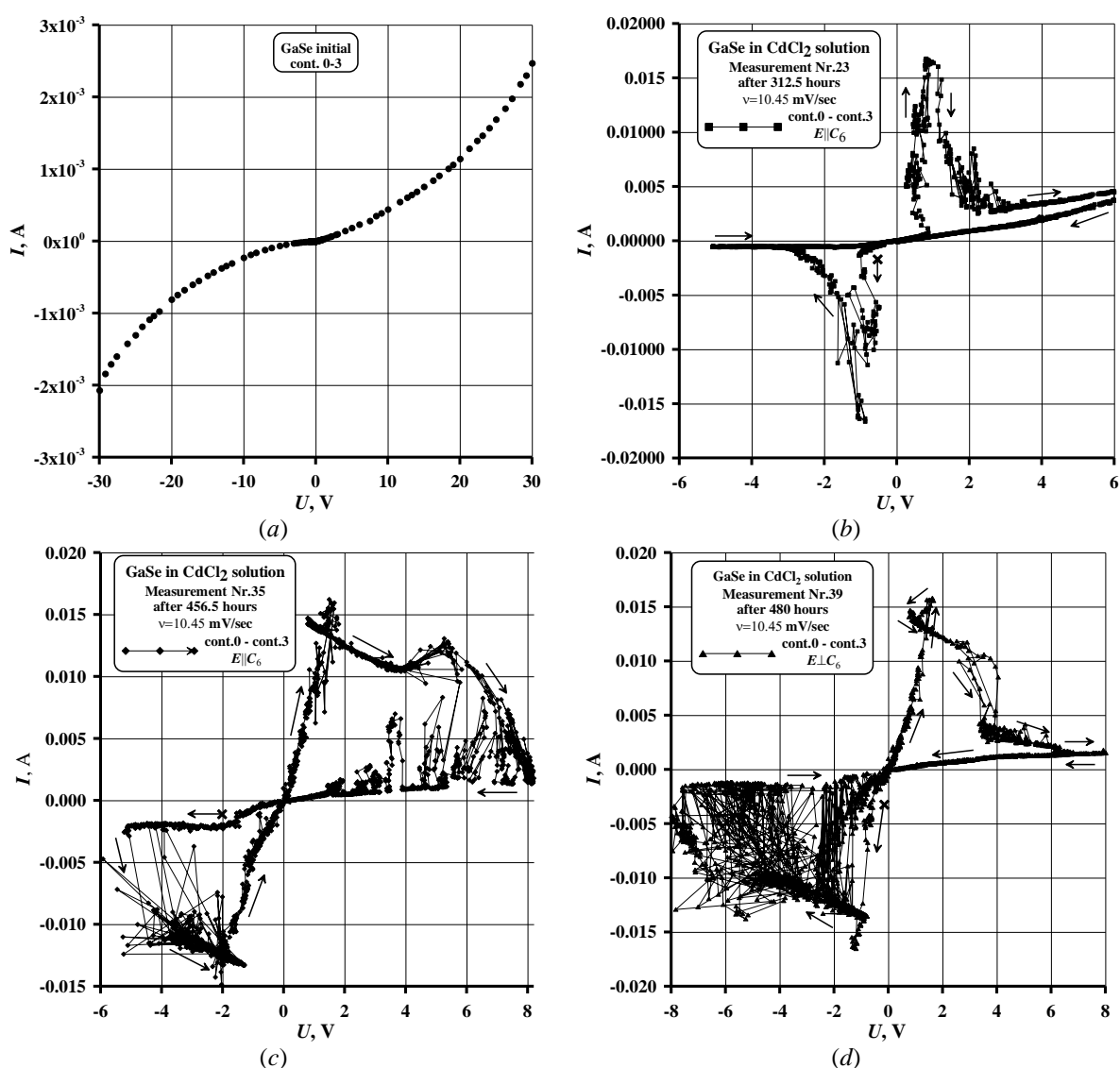


Рис. 6. ВАХ полученные для исходного образца (*a*) и в различные моменты его выдержки в электролите: *b* – 312.5 часов, *c* – 456.5 часов, *d* – 480 часов. Стрелками отмечено направление развертки напряжения смещения по схеме $0 \rightarrow$ отрицательные значения \rightarrow положительные значения $\rightarrow 0$.

При достаточно большом времени выдержки образца в электролите на ВАХ четко проявляется второй максимум (рис. 6, *c*), который с увеличением времени экспозиции практически исчезает (рис. 6, *d*).

Кроме того на всех приведенных ВАХ отмечаются токовые неустойчивости, проявляющиеся в виде резкого хаотического изменения тока при незначительном изменении приложенного напряжения. При этом токовые неустойчивости увеличиваются как по амплитуде, так и по частоте следования вместе с увеличением времени экспозиции, что особенно заметно при обратном напряжении смещения.

Следует отметить, что, несмотря на некоторую общую схожесть графиков, представленных на рис.6, *b-d*, существует одно существенное отличие. На рис 6, *c, d*, при обеих полярностях приложенного напряжения ток растет линейно с ростом напряжения. При определенном значении напряжения ток начинает расти более резко. После достижения максимального значения ток уменьшается с ростом напряжения (область ОДС) переходя в область насыщения или слабого роста. При уменьшении напряжения, ток уменьшается линейно с различными наклонами. Подобная форма ВАХ является характерной для транспорта носителей заряда в многослойных структурах с квантовыми ямами.

Перенос носителей заряда происходит посредством их резонансного тунеллирования через систему барьеров при участии одного или нескольких резонансных уровней в квантовых ямах. Данные эффекты приводят к появлению на ВАХ одной или нескольких областей ОДС [7].

На Рис.6,*c* наблюдается совершенно иная картина. При увеличении отрицательного напряжения смещения рост тока является слабым. Переход к области ОДС проявляется при больших напряжениях, а в интервале изменения напряжения от -2 V до +2 V ток изменяется по линейному закону. Далее наблюдаются две чередующиеся области ОДС.

При понижении напряжения наблюдается линейная зависимость тока, на фоне которой проявляются интенсивные токовые неустойчивости.

Подобные циклические ВАХ являются характерными для мемристоров. Мемристор представляет собой пассивный элемент, состояние проводимости которого зависит от величины проходящего через него заряда. Пока величина заряда остается неизменной, мемристор ведет себя подобно резистору и демонстрирует линейные вольтамперные характеристики.

В зависимости от величины проходящего заряда или времени его прохождения мемристор может переходить из состояния с высокой проводимостью (СВП) в состояние с низкой (СНП) и наоборот, то есть демонстрировать резистивное переключение. Данное свойство называется мемристивностью и указывает на способность мемристора запоминать свое состояние после отключения напряжения [8, 9].

Мемристорный эффект был обнаружен во многих материалах и различных структурах на их основе: *Pt/TiO₂/Pt* [8, 10, 11], *Pt/Si-Ag/Ag/Pt* [9], *Al/NiO/ITO* [12], *Ag/La₂O₃/Pt* [13], *Ag/ZnO:Mn/Pt* [14], *Ag/Ag-Ge-Se/Pt* [15] и др.

Анализ литературных данных показывает, что вид ВАХ в СВП и СНП может иметь как линейный [8, 12], так ярко выраженный сверхлинейный [12] либо экспоненциальный характер [10].

При этом переход из СВП в СНП (или наоборот) может происходить как строго вертикально [12], так и через одну или несколько ступеней [11]. При этом на ВАХ можно наблюдать одну или несколько ОДС [8-15] подобных обнаруженным в данной работе (рис.6, *c*).

ВЫВОДЫ

В заключении необходимо отметить, что мемристивные устройства являются перспективными компонентами наноэлектроники для создания сверхплотных энергонезависимых элементов памяти и логических цепей, в том числе и для нейроморфических компьютеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Драпак С.И. и др. ФТП, 2003, том 37, вып.2, с. 180-186.
2. Ковалюк З.Д. В кн.: Физические основы полупроводникового материаловедения. Киев, "Наук. Думка", 1982, с. 14.
3. Драпак С.И., Ковалюк З.Д. ФТП, 2007, том 41, вып.10, с. 1214-1217.
4. Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1981, том 17, №3, с.412.
5. Будзуляк И.М. и др. ЖТФ, 2002, том 72, вып.6, с. 41-43.
6. Бахтинов А.П. и др. ФТП, 2011, том 45, вып.3, с. 348-359.
7. Бузанева Е.В. Микроструктуры интегральной электроники. М. "Радио и связь", 1990, 304 с.
8. Strukov D. et al. Nature. 2008, vol. 453, p. 80-83.
9. Шевырталов С. Н. и др. Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. 2014, вып. 4. с. 24-28.
10. Yang J.J. et al. Nature. Nanotechnology. 2008, vol. 3, p. 429-433.
11. Yang J.J. et al. Nature. Nanotechnology. 2008, vol. 3, p. 429-433.
12. Yuan X.C. et al. Nanoscale Research Letters. 2014, vol. 9, p. 1-5.
13. Zhao H. et al. Electron Devices Society, 2015, vol. 9, p. 254-258.
14. Yang Y.C. et al. Nano Lett. 2009, vol. 9, p. 1636-1643.
15. Waser R. et al. Advanced Materials. 2009, vol. 21, p. 2632-2663.

Prezentat la redacție la 23 aprilie 2015

CZU: 621.771.06

BEARING RINGS PROCESSING BY COLD PLASTIC DEFORMATION**Cărăușu C.*, Pruteanu O., Ciofu C., Nedelcu D.**

”Gh. Asachi” Technical University of Iași, Blvd. Dimitrie Mangeron 67, 700050, Iași, Romania

*e-mail: c_carusu@yahoo.com

Cold plastic deformation is high productivity processing solution of bearing rings. In this paper, experimental research aimed at establishing the influence of the deformation feed on quality parameters (roughness, out-of-roundness and circularity deviations of bearing rings raceways). The bearing rings raceways from the current production of SC Rulmenți SA Bârlad have been processed by cold plastic deformation. The paper presents the results of the aforementioned quality parameters based on the limit values of technological equipment for working parameters (deformation force 18000 daN, rapid feed 180 mm/min, work feed 30 - 50 mm/min). There are graphs of variation of roughness, out-of-roundness and circularity deviations for different values of the work feed; then, by mathematical processing using specific functions (linear, logarithmic, reversed, square, exponential), were established empirical relationships.

Keywords: cold plastic deformation, feed, roughness, out-of-roundness, circularity deviations

Prelucarea prin deformare plastică la rece este o soluție de prelucrare a inelelor de rulmenți de înaltă productivitate. În această lucrare, cercetarea experimentală urmărește stabilirea influenței avansului de deformare asupra unor parametri calitativi ai procesului (rugozitatea, ovalitatea și abaterea de la circularitate a căilor de rulare a inelelor de rulmenți). Căile de rulare a inelelor de rulmenți din producția curentă a S.C. Rulmenți Bârlad SA au fost prelucrate prin deformare plastică la rece. Lucrarea prezintă rezultatele obținute asupra parametrilor calitativi mai sus menționați la prelucrarea pe echipamentul tehnologic oentru parametrii de lucru (forța de deformare 18000 daN, avansul rapid 180 mm/min, avansul de lucru cuprins între 30-50 mm/min). Sunt prezentate graficele de variație a rugozității, ovalității și abaterii de la circularitate pentru diferite valori ale avansului de lucru. Ulterior, prin prelucrarea matematică utilizând diferite funcții specifice (liniară, logaritmică, inversă, pătratică, exponențială) au fost stabilite relațiile empirice ale acestor variații.

Cuvinte-cheie: deformare plastică la rece, avans, rugozitate, ovalitate, abaterea de la circularitate

INTRODUCTION

Cold plastic deformation has taken a relatively large expansion at the expense of mechanical processing by cutting [1]. Among the main advantages compared to mechanical processing by cutting we can mention:

- material savings by using almost entirely the blank material,
- high productivity due to multiple possibilities of mechanization and automation of production,
- dimensional and shape accuracy of products,
- high product quality, low cost etc.

Processing has become widespread in the motor industry: electrical machinery and appliances, vehicle construction, fine mechanics and construction of agricultural machinery [2].

Due to the development of the motor industry, special machines for cold plastic deformation of metals were designed and built. These include special machines of Japanese origin that are used for processing

by cold deformation of bearing rings raceways - CRF 120 OR used for outer rings processing and CRF 70 IR used for inner rings processing. Both products were purchased by SC Rulmenți SA Bârlad for processing by cold plastic deformation of outer and inner rings of deep groove ball bearings raceways, with a possibility of extension to the processing of cylindrical and tapered rolls bearings raceways [3, 4, 5].

EXPERIMENTATION CONDITION

The experiments have been conducted at SC Rulmenti SA Bârlad and the following materials were used during experimentation:

- material: bearing steel 100Cr6;
- hot rolled and forged blank material;
- special equipment CRF 120 OR for processing outer rings raceways;
- measuring and control devices;
- Taylor Hobson – for measuring roughness, Perthometer Marsurf CD120 – for measuring shape deviations.

RESULTS

During the experiment the outer ring raceway of the bearing 6207-10 was processed by cold plastic deformation.

We have followed the influence that the deformation advance f [mm/min] had on the quality parameters: roughness of the processed surfaces R_a [μm], out-of-roundness [mm], circularity deviation [μm].

The tests were carried out with a variable deformation advance, while maintaining a constant deformation force and piece roundness.

The values shown in Table 1 were obtained as a result.

Table 1. Quality parameters according to the deformation feed.

Deformation force $F = 6.5$ MPa;
workpiece revolution $n = 95$ rpm

Feed, f [mm/min]	Roughness R_a [μm]	Out-of-roundness [mm]	Circularity deviation [μm]
28	0.46	0.27	20.77
30	0.41	0.20	15.85
32	0.45	0.24	17.22
34	0.42	0.18	10.33

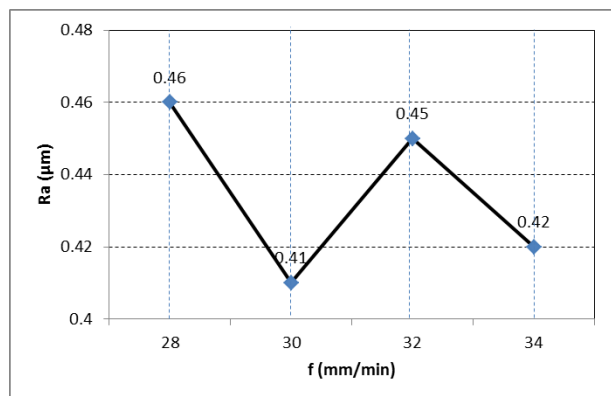


Fig. 1. Influence of the deformation feed (f) on roughness

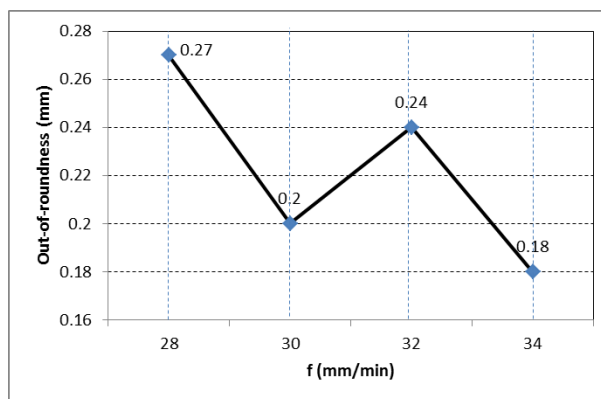


Fig. 2. Influence of the deformation feed (f) on the out-of-roundness

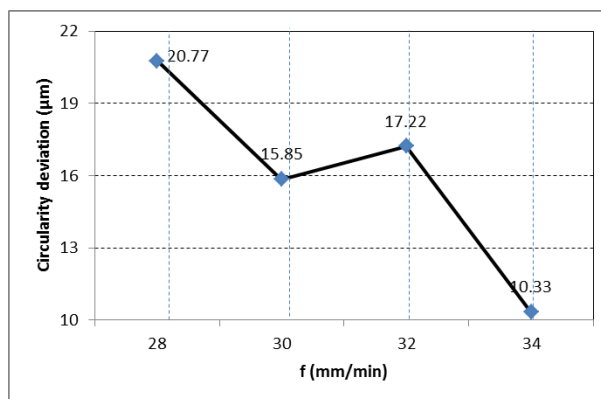


Fig. 3. Influence of the deformation feed on circularity deviations

Graphical representation of the quality parameters based on the deformation feed is shown as follows: fig. 1 – the raceway roughness, fig. 2 – the out-of-roundness and fig. 3 – the circularity deviations.

MATHEMATICAL PROCESSING OF EXPERIMENTAL DATA

The experimental data were statistically processed in order to obtain empirical relations that describe the influence of operating parameters on the quality parameters. In order to achieve the empirical relations, the following functions have been taken into consideration:

$$F_1(x) = a.x + b \quad - \text{linear function}, \quad F_2(x) = a.e^{b.x} \quad - \text{exponential function},$$

$$F_3(x) = a + b.\ln x \quad - \text{logarithmic function}, \quad F_4(x) = a + b/x \quad - \text{reverse function}$$

$$F_5(x) = a + b.x + c.x^2 \quad = \text{square function}.$$

The correlation coefficient R has been deduced, the error has been estimated, the F test for significance has been applied and by comparison, the most suitable model for the experimental data has been established.

The data processing and the graphic representation of the tested empirical models have been performed using SPSS vcer. 23.0.

The influence of the deformation feed on the roughness of bearing rings raceways is shown in Table 2. The influence of the deformation feed on the out-of-roundness is shown in Table 3 and Table 4 shows the influence of the deformation feed on the circularity deviations.

Table 2. Estimated parameters of the model.
Dependent variable: roughness, Ra.
Independent variable: deformation feed, f

Model type	Model synthesis					Estimated parameters		
	R ²	F	f1	df2	Significance level	a	b	c
linear	0.217	0.554	1	2	0.534	0.558	-0.004	
logarithmic	0.226	0.584	1	2	0.525	0.862	-0.125	
reverse	0.235	0.615	1	2	0.515	0.309	3.872	
square	0.295	0.209	2	1	0.840	1.691	-0.078	0.001
exponential	0.208	0.525	1	2	0.544	0.573	-0.009	

The mathematical expression of the model that best describes the influence of the deformation feed on the roughness is:

$$Ra = 0.309 + 3.872/f, [\mu\text{m}] \quad (1)$$

Fig. 4 shows the graphical variation of experimental functions regarding the influence of the deformation feed on the roughness of the bearing rings raceways.

The influence that the deformation feed has on the out-of-roundness of bearing rings raceways processed using cold plastic deformation is shown in Table 3.

The mathematical expression of the model that best describes the influence of the deformation feed on the out-of-roundness is:

$$Ov = -0.112 + 10.272/f, [\text{mm}] \quad (2)$$

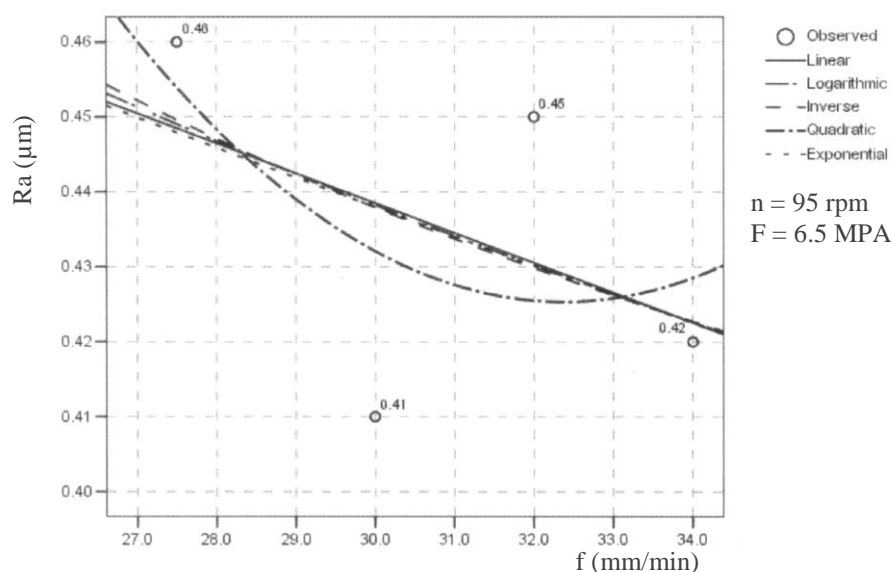


Fig. 4. Empirical models of the roughness variation Ra with the deformation feed

Table 3. Estimated parameters of the model.
 Dependent variable: out-of-roundness.
 Independent variable: deformation feed f

Model type	Model synthesis					Estimated parameters		
	R ²	F	f1	df2	Level of significance	a	b	c
linear	0.570	2.647	1	2	0.345	0.560	-0.011	
logarithmic	0.574	2.692	1	2	0.243	1.374	-0.336	
reverse	0.578	2.735	1	2	0.240	-0.112	10.272	
square	0.576	0.679	2	1	0.651	1.103	-0.046	0.001
exponential	0.564	2.578	1	2	0.249	0.999	-0.49	

Fig. 5 shows the graphical variation of experimental functions regarding the influence of the deformation feed on the out-of-roundness of the bearing rings raceways.

The influence that the deformation feed has on the circularity deviations of bearing rings raceways processed using cold plastic deformation is shown in Table 4.

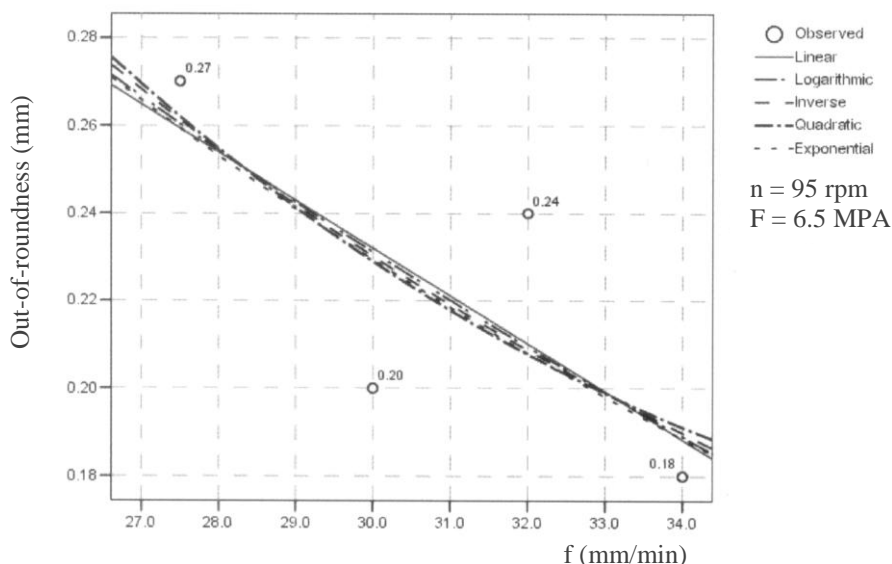


Fig. 5. Empirical models of the out-of-roundness variation depending on the deformation feed

Table 4. Estimated parameters of the model.
 Dependent variable: circularity deviation.
 Independent variable: deformation feed

Model type	Model synthesis					Estimated parameters		
	R ²	F	f1	df2	Level of significance	a	b	c
linear	0.798	7.919	1	2	0.106	59.069	-1.394	
logarithmic	0.790	7.513	1	2	0.111	1612.381	-42.411	
reverse	0.780	7.105	1	2	0.117	-25.809	1284.190	
square	0.820	2.282	2	1	0.424	-50.465	5.782	-0.117
exponential	0.766	6.559	1	2	0.125	274.946	-0.093	

The mathematical expression of the model that best describes the influence of the deformation feed on the circularity deviation is:

$$\text{Cir} = 59.069 - 1.394 \cdot f, [\mu\text{m}] \quad (3)$$

Fig. 6 shows the graphical variation of experimental functions regarding the influence of the deformation feed on the circularity deviations of the bearing rings raceways.

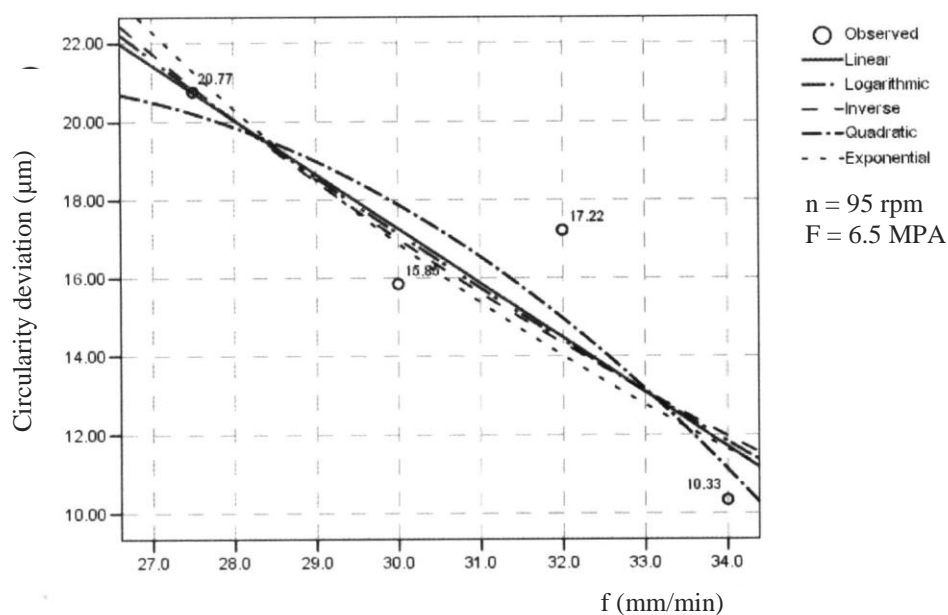


Fig. 6. Empirical models of the circularity deviation variation depending on the deformation feed

CONCLUSIONS

From the graphical representations and the mathematical processing of the obtained values of quality parameters, the following conclusions can be drawn:

- by reducing the deformation feed, the raceways roughness decreases with the favorable value of 30 mm /min,
- by increasing the deformation feed, the raceways out-of-roundness decreases with the minimum value for $f = 34$ mm / min,
- by increasing the deformation feed, the circularity deviation decrease with the minimum value for $f = 34$ mm / min.

It should be mentioned that the optimal value for the deformation feed is $f = 34$ mm / min.

REFERENCES

1. Octavian Lupescu. Netezirea suprafetelor prin deformare plastic. Ed. TehnicaInfo, Chisinau, Rep. Moldova, 1999, 222 p.

2. Vasile Braha, Gheorghe Nagat, Florin Negoescu. Tehnologia presarii la rece. Ed. Tehnica, Stiintifica si Didactica, CERMI, Iasi, 2003, 508 p.

3. L. Petre, O. Pruteanu, C. Cărașu, Ș. Cătălin. The Effect of Deformation Degree upon the Form, the Roughness and the Microhardness of Surface Processing by Cold Plastic Deformation. Proceedings of the 13th International Conference – Modern Technologies, Quality and Innovation, 21-23 May 2009, p. 371.

4. Petre Leonte, Constantin Carausu, Octavian Pruteanu, Lucian Tabacaru – The influence of technological factors upon accuracy surfaces of cold plastic deformation bearing rings – Int. Journal of Modern Manufacturing Technologies, vol. II, nr. I/2010, Ed. Politehnia Iasi, p. 37-42.

5. C. Schnakovsky, G. Brabie, Dr. Paraschiv, D. Nedelcu, O.V. Pruteanu, and C. Cărașu. Considerations on the experimental researches regarding the influence on residual stress of bearing ring cold plastic deformation. Bul. Inst. Politehnic din Iasi, fasc. 3-4, Tomul LII (LVI), 2006, p. 35-43.

Prezentat la redacție la 18 mai 2015

**EXIGENȚE PRIVIND PREZENTAREA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PENTRU
REVISTA
„FIZICĂ ȘI TEHNICĂ: PROCESSE, 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-numeric;
- 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. Aliniatale – 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 coroiajul 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 prezintă 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.

Lista recenzițiilor la lucrările publicate în revista FIZICĂ ȘI TEHNICĂ: Procese, modele, experimente, nr. 1, 2, 2015:

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

Pavel Pereteatcu, dr., conf., Universitatea de Stat “Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

Ion Olaru, dr., conf., Universitatea de Stat “Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

Vitalie Beșliu, dr., conf., Universitatea de Stat “Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

Vladislav Rusnac, dr., conf., Universitatea de Stat “Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

Simion Băncilă, dr., conf., Universitatea de Stat “Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

Mihail Popa, dr., conf., Universitatea de Stat “Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova

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

Alexandru Ursu, dr., conf., Universitatea de Stat “Alec Russo” din Bălți, Republica Moldova