

SPECTROSCOPIA MÖSSBAUER: METODA DE STUDIU A SUPRAFEȚEI

Ion BIBICU

Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor

REZUMAT. Studiul suprafețelor implică o categorie foarte largă de tematici de cercetare și metode. Tipul de informație de suprafață înregistrată este controlat de metodologia folosită și implică, în mod obișnuit, o interacție între o proba selectată și atomii de suprafață. Particule de joasă energie ca electronii, razele gama sau X și neutronii sunt probe de suprafață populare. Prin interacțiunile cu materialul o probă secundară, sensibilă pentru suprafață, poate fi emisă pentru detecție. Acesta este cazul în spectroscopia Mössbauer. Spectroscopia Mössbauer (sau rezonanța nucleară gama) reprezintă fenomenul de absorbție sau emisie fără recul a radiației gama de către nuclee încorporate într-o matrice solidă. După absorbția rezonantă a radiației gama, nucleul se poate dezexcita prin emisia radiației gama sau printr-un proces de conversie internă. În acest proces de conversie internă un electron din straturile interne (K sau L) este emis. Emisia electronilor de conversie internă este acompaniată de o radiație X caracteristică emisă ca rezultat al repopulării nivelelor energetice interioare. Studiile de suprafață la diferite adâncimi pot fi realizate prin detecția celor 3 radiații retroîmprăștiate. Spectroscopia Mössbauer are una din cele mai importante caracteristici: capacitatea de a efectua simultan analize de suprafață și volum. Spectroscopia Mössbauer este o tehnică nedistructivă care poate fi aplicată *in situ* pentru a cerceta suprafețe folosind radiația secundară emisă după absorbția rezonantă a radiației gama. O scurtă descriere a metodei este prezentată. Metoda permite o analiză detaliată a stării chimice a atomilor Mössbauer în cadrul materialului studiat, incluzând starea de valență și compusul chimic. Sunt date aplicații selectate ale Spectroscopiei Mössbauer în studiul suprafețelor obținute de autor în Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, București – Magurele. Aplicații au fost realizate cu toți izotopii Mössbauer, măsurabili la temperatura camerei: ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu . Sunt prezentate dispozitive experimentale realizate pentru aceste studii.

Cuvinte cheie: spectroscopie Mössbauer, studii de suprafață, ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu .

ABSTRACT. The study of surfaces covers a very broad category of research topics and methods. The type of surface information recorded is controlled by the used methodology and typically involves an interaction between a selected probe and surface atoms. Low energy particles such as electrons, gamma or X rays and neutrons are popular surface probes. Through interactions with the material a surface sensitive secondary probe may be emitted for detection. Such is the case in Mössbauer spectroscopy. Mössbauer spectroscopy (or nuclear γ resonance) is based on the incorporation of the emitting and absorbing nuclei within a solid matrix, which enables resonant recoil free absorption and emission of γ -rays. Following resonant absorption of a gamma ray, the nucleus may de-excite by emission of a gamma ray or by the process of internal conversion where an inner (K or L) shell electron is emitted. Accompanying conversion electron emission is a characteristic X-ray emitted as a result of the repopulation of the inner energy levels. Detecting the three backscattered particles, it is possible to perform surface studies at different depths. Mössbauer spectroscopy has, one of its most important features, the ability to simultaneously undertake bulk and surface analyses. It is a non-destructive technique that can be applied *in situ* to investigate surfaces of varying thickness using the secondary radiation emitted after resonant absorption of a gamma ray. A short description of the technique is presented. It allows a detailed analysis of the chemical state of Mössbauer atoms within the material, including valence state and chemical compound. Some applications of Mössbauer spectroscopy in the surface studies obtained by author, in National Institute of Materials Physics, are given. The applications were performed with all Mössbauer isotopes, measurable at room temperature: ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu . The experimental devices, realized for such studies are presented.

Keywords: Mössbauer Spectroscopy, Surface studies, ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu .

1. INTRODUCERE

Studiul suprafețelor implică o categorie foarte largă de tematici de cercetare și metode. Tipul de informație de suprafață înregistrată este controlat de metodologia folosită și implică, în mod obișnuit, o interacție între o proba selectată și atomii de suprafață. Particule de joasă energie ca electronii, razele gama sau X și neutronii sunt probe de suprafață populare. Prin interacțiunile lor cu materialul, o

probă secundară, sensibilă pentru suprafață poate fi emisă pentru detecție. Acesta este cazul în spectroscopia Mössbauer.

Spectroscopia Mössbauer (sau rezonanța nucleară gama) [1, 2] reprezintă absorbția sau emisia fără recul a razelor gama de către nuclee înglobate într-o matrice solidă. Importanța ei constă într-o lărgime foarte mică a liniei razelor gama; o valoare tipică este de ordinul 10^{-8} eV. Apare astfel abilitatea de a examina variațiile în energia nivelelor nucleare care

rezultă din schimbări discrete ale stării chimice sau vecinătății nucleului Mössbauer. Aceste schimbări energetice sunt măsurate prin modificarea energiei razelor gama prin efect Doppler, incidente pe proba studiată. Frații fără recul semnificative se obțin numai la energii gama mai mici de 150 keV.

Metoda permite o analiză detaliată a stării chimice a atomilor Mössbauer în cadrul materialului studiat, incluzând starea de valență și compusul chimic. Măsurători Mössbauer la temperatura camerei sunt posibile numai pentru 3 izotopi: ^{57}Fe , ^{119}Sn și ^{151}Eu . După absorbția rezonantă nucleul se dezexcită prin emisia razelor gama sau printr-un proces de conversie internă în care electroni ai paturilor interioare sunt emisi. Emisia de electroni este acompaniată de o radiație X caracteristică. Detecția celor 3 radiații retroîmprăștiate (raze gama, raze X și electroni) permite efectuarea unor studii de suprafață pentru adâncimi diferite. Trebuie menționat că măsurătorile Mössbauer în geometria de retroîmprăștiere sunt mult mai dificile decât cele uzuale prin transmisie și sunt puține laboratoare în lume în care ele se realizează. Marea majoritate a acestor măsurători s-au realizat prin electroni iar cele mai puține prin raze gama. Spectroscopia Mössbauer este o tehnică nedestructivă care poate fi aplicată în *situ* pentru a investiga suprafețe de grosimi variabile de la filme subțiri la acoperiri fără a fi nevoie a le îndepărta de pe substratul lor. Pe de altă parte metoda suferă datorită unei sensibilități mai scăzute și pentru suprafețe și interfețe reale necesită, de multe ori, timpi de achiziție mari. O scurtă descriere a metodei este prezentată. Aplicații selectate ale Spectroscopiei Mössbauer în studiul suprafețelor, obținute de autor în Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, București-Magurele, sunt date. Aplicații au fost realizate cu toți izotopii Mössbauer măsurabili la temperatura camerei: ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu . Dispozitive experimentale realizate pentru aceste studii sunt prezentate.

2. PREZENTAREA SPECTROSCOPIEI MÖSSBAUER

Spectroscopia Mössbauer studiază următoarele interacții hiperfine:

a) Deplasarea izomeră (σ), care apare ca urmare a faptului că nivelele energetice nucleare sunt sensibile la schimbarea densității de sarcină la nucleu ca urmare a diferențelor în topologia locală și în starea de valență a izotopului Mössbauer. Efectele de ecranare datorită orbitalilor modifică deplasarea izomeră. Schimbările în sarcina de valență ce rezultă din adăugarea sau îndepărtarea electronilor de asemenea modifică deplasarea izomeră. Este prin urmare posibil

să se determine schimbările în starea de oxidare sau să se obțină o informație despre intensitatea legăturii dintre izotopul Mössbauer și atomii sau ionii învecinați. Este de notat că valoarea lui σ depinde direct de diferența dintre razele nucleului în starea fundamentală și excitată.

b) Despicarea cuadrupolară electrică (ΔE_Q) apare pentru orice nucleu cu numărul cuantic de spin I mai mare decât $1/2$ și care, astfel, posedă o distribuție de sarcina nesferică. Amplitudinea nesfericității este dată de momentul nuclear cuadrupolar Q , al cărui semn depinde de forma deformării. Dacă simetria sarcinii electronice înconjurătoare nu este sferică (pentru electronii atomici) sau cubică (pentru ionii învecinați), degenerarea spinului nuclear este ridicată și 2 sau mai multe linii de absorbție sunt prezente, numărul lor fiind dat de valorile lui I ale stărilor fundamentale și excitate.

c) Despicarea hiperfină magnetică (H). Orice interacțiune între momentul magnetic nuclear și un câmp magnetic ridică degenerarea nivelelor magnetice și dă naștere la $2I + 1$ subnivele. Pentru Fe, cel mai studiat element prin efect Mössbauer, unde $I = 1/2$ și $3/2$, se obține prin aplicarea regulii de selecție $m_i = \pm 1/2$, un spectru de 6 linii. Măsurarea despicărilor magnetice hiperfine permite obținerea unor informații extrem de utile despre compoziții magnetice investigați, despre direcțiile de ușoară magnetizare și dimensiunea interacțiilor magnetice. Determinări de dimensiuni de particule pot fi efectuate deoarece temperatura la care ordonarea magnetică se realizează depinde critic de dimensiunea particulei.

Toate interacțiunile hiperfine menționate se pot realiza simultan. În compoziții magnetice ordonați cu un gradient de câmp electric diferit de zero, forma spectrului depinde de intensitatea relativă a interacțiilor magnetice și cuadrupolar electrice.

d) Frațiunea fără recul (f -factor). O condiție necesară pentru realizarea absorbției este aceea ca atomii care emit sau absorb să aparțină unei rețele rigide, astfel ca energia de recul asociată cu emisia și absorbția radiației gama să fie preluate de rețea în întregime. Probabilitatea unui astfel de eveniment depinde de mărimea energiei de recul și spectrul nivelelor energiei de vibrație asociate mișcării rețelei. Intensitatea efectului Mössbauer este astfel determinată de frațiunea fără recul numită și factorul f , $f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle)$, unde k este numărul de undă al radiației gama ($k = 2\pi/\lambda$), iar $\langle x^2 \rangle$ reprezintă deplasarea medie patritică a atomilor din poziția lor medie datorită vibrațiilor rețelei.

Aceste interacțiuni pot fi dependente de timp, temperatură (difuzie, superparamagnetism, timp de viață etc). Din parametrii menționați se poate obține analiza de fază și gradul de populare al diferitelor poziții ale unei faze specifice. Spectroscopia Möss-

bauer este una din numeroasele metode de analiză a compoziției fazelor și microstructurii materialelor.

3. PARTE EXPERIMENTALĂ

Studiile de fizica suprafeței s-au realizat cu toți izotopii care se pot măsura la temperatura camerei: ^{57}Fe , ^{119}Sn și ^{151}Eu . Pentru efectuarea acestor studii s-au dezvoltat o serie de detectoare proporționale. Astfel, pentru izotopul ^{57}Fe s-au realizat următoarele detectoare: detector pentru electroni și spectroscopie Mössbauer de transmisie [3-5], detector pentru raze X și spectroscopie Mössbauer de transmisie [6], ansamblu de detectoare pentru măsurători simultane prin electroni, raze X și radiație gama transmisă [3]. În urma experienței câștigate prin măsurătorile pe izotopul ^{57}Fe s-a realizat un detector multifuncțional care poate fi utilizat pentru toți izotopii amintiți prin detecția electronilor sau a radiației X caracteristice [7].

Toate detectoarele sunt de tipul cu flux de gaz și funcționează la temperatura camerei. Fondul datorat fotoelectronilor a fost micșorat prin folosirea unor materiale cu Z cât mai mic posibil. Suportul probei permite manipularea ușoară a probei în afara detectorului și re poziționarea ei într-o manieră reproductibilă în raport cu corpul detectorului. Pentru detectoare s-a folosit o ecranare economica care consta dintr-o combinație de discuri de plumb, cupru și otel. Pentru ^{57}Fe , în fața ecranului a fost plasat un filtru de plexiglas pentru absorbția radiațiilor Fe KX emise de sursa folosită. În cazul izotopului ^{119}Sn s-a utilizat un filtru de Pd pentru absorbția radiației X apropiată de energia radiației Mössbauer. Detectoarele pentru electronii emiși de ^{57}Fe au fost realizate folosind 2 variante în dispunerea firului anodic: un cerc în jurul probei [3, 4] și linii paralele și echidistante în fața probei [5]. A doua variantă prezintă mai bune performanțe. Detectorul pentru raze X și radiație gama transmisă [6] folosit pentru ^{57}Fe are o formă toroidală a spațiului de detecție și prezintă o eficiență scăzută pentru radiația gama Mössbauer de 14,4 keV a ^{57}Fe . Proiectul său a fost mai simplu decât al altor detectoare similare descrise în literatură. Ansamblul detector pentru măsurători simultane prin electroni, raze X și radiație gama transmisă [4] constă din 2 detectoare cu flux de gaz combinate împreună.

Proba de măsurat este montată în interiorul detectorului mai mic proiectat pentru detecția electronilor. Detectorul mai mare [6] este folosit pentru detecția razelor X emise de probă și care trec prin detectorul de electroni. Construcția sa și modul sau de operare au fost mai simple decât ale altor detectoare similare descrise în literatură. Comparativ cu detectoarele realizate anterior, detectorul multi-

funcțional prezintă următoarele elemente de noutate: firul anodic, sub forma unor linii echidistante și paralele deasupra probei, este fixat pe o coroană circulară care se poate cu ușurință monta sau demonta; s-au realizat mai multe coroane circulare identice ca dimensiuni de gabarit dar pe care configurația firului anodic este diferită de la o coroană la alta; astfel, prin alegerea unei anumite configurații anodice se poate optimiza eficiența de detecție a radiațiilor de interes; volumul de detecție poate fi variat în limite foarte largi; spațiul de detecție poate fi ales simetric sau asimetric în raport cu planul firului anodic în vederea eficientizării măsurătorilor. Prin schimbarea gazului de detecție și a volumului de detecție se pot efectua măsurători prin electroni sau raze X. Detectoarele au fost înserate într-un spectrometru Mössbauer standard. Lanțul spectroscopic a fost suplimentat cu module aditionale care permit acumularea simultană a spectrelor. Centrul mondial de date Mössbauer a solicitat un abstract consacrat detectoarelor menționate, abstract care a fost publicat în revista bazei de date a centrului [8].

În literatura de specialitate [9, 10] sunt date energiile electronilor și razelor X emise prin dezexcitarea nucleelor Mössbauer, pe baza cărora se pot evalua adâncimile maxime studiate. Astfel, în cazul ^{57}Fe adâncimile maxim studiate sunt: 250 nm prin electroni, 15 micrometri prin raze X, 30 micrometri prin raze gama. Pentru ^{119}Sn adâncimile maxime sunt: 1000 nm prin electroni, 5 micrometri prin raze X, 60 micrometri prin raze gama. Pentru ^{151}Eu adâncimile maxime sunt 15 micrometri prin raze X și 40 micrometri prin raze gama. Studiul literaturii de specialitate Mössbauer arată că prin dezexcitarea nucleului de ^{151}Eu se emit numai raze X de conversie și raze gama. În lucrarea [11] am demonstrat în premiera mondială că pentru ^{151}Eu se pot efectua studii de suprafață la o adâncime maximă de 250 nm prin detecția electronilor Auger emiși ca urmare a tranzițiilor de raze X [12]. Acești electroni au energii în jur de 7 keV și pe o probă test din Eu_2O_3 s-a obținut efect rezonant mai mare și lărgime de linie mai mică comparativ cu geometria de transmisie.

4. REZULTATE

Au fost studiate pentru Fe prin electroni următoarele subiecte: efectele induse în principal pe suprafață prin tratarea în câmp de radiofrecvență a substanței amorfe $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{3,5}\text{C}_2$ (Metglass 2605 SC) [13-16]; proprietățile structurale și magnetice ale diferitelor filme: filme din $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{3,5}\text{C}_2$ [17], filme din Cu și Ag implantate cu Fe [18], filme din ferite MnZnTi și NiZn [19], filme din $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ [20]; caracterizarea superficială a oxidilor $\alpha\text{-Fe}$ obținuți prin sinteză

hidrotermală [21] și a anatase-TiO₂ dopat cu ⁵⁷Fe [22]; procesul de nanocrystalizare al compusului amorf Fe₈₇Zr₆B₆Cu₁ [23]; procese de coroziune [24-38]; starea suprafeței înainte de galvanizare electrochimică și stratul de interfață dintre oțel și depunerea de Zn [39]. În studiul proceselor de coroziune s-a urmărit coroziunea oțelului slab aliat în medii amoniacale diluate conținând NH₃, [26], NH₃ cu NH₄Cl [28], NH₄Cl, [27], NH₄Cl cu NH₄NO₃ [27], cu sau fără următorii inhibitori de coroziune: 2-mercapto-benzothiazol (MBT) [25], N-ciclohexil-benzothiazole-sulphenamida (NCBSA) [29] și etilentiouree (ETU) [24]; coroziunea oțelului slab aliat în soluții diluate de HCl [34, 36, 37] cu sau fără următorii inhibitori de coroziune: ammonium polymolybdate (APM) [30, 34], n-acetyl p-aminobenzene sulfonamide (APAS) [36], N-(2hydroxybenzilidene) thiosemicarbazide (HBTC), [37], Bis (benzothiazolyl) disulphide (BTD) [38], 2-(cyclohexylaminomercapto) benzothiazole (CMB) [35], coroziunea oțelului inox în medii fiziologice artificiale [31, 32, 33]. În lucrările [16] și [39] datele obținute prin electroni au fost completate cu cele obținute prin raze X.

Măsurătorile de suprafață pentru ¹¹⁹Sn prin electroni au fost efectuate pe următoarele probe: folie de staniu β [7], [40]; straturi de staniu depuse electrochimic [41], SnSe₂ și filme obținute din SnSe₂, [42, 43], filme obținute din sistemul SnSe₂Ag_x [41], sistemul de nanoparticule xSnO₂-[(1-x)(a-Fe₂O₃)] [44]. Măsurători prin raze X s-au efectuat pe folia de staniu β [7, 40], în premieră mondială după cunoștințele mele.

Măsurătorile de suprafață pentru ¹⁵¹Eu prin electroni au fost efectuate pe următoarele probe: Eu₂O₃ [11], vanadatul de ytriu dopat cu Eu (YVO₄:Eu) [45]. Prin raze X a fost studiat compusul Eu₂O₃ [7], [46].

În lucrarea [39] s-a urmărit obținerea de informații despre starea suprafeței înainte de galvanizarea electrochimică și despre stratul interfață oțel și depunerea de zinc. Probe din oțel Fe-C cu un conținut scăzut de carbon (până la 0,10% în greutate) au fost galvanizate la întreprinderea SC BETAK SA – Bistrița. Înainte de galvanizare probele pot fi prelucrate superficial prin șlefuire și finisare cu pâslă. Spectre reprezentative sunt date în figura 1.

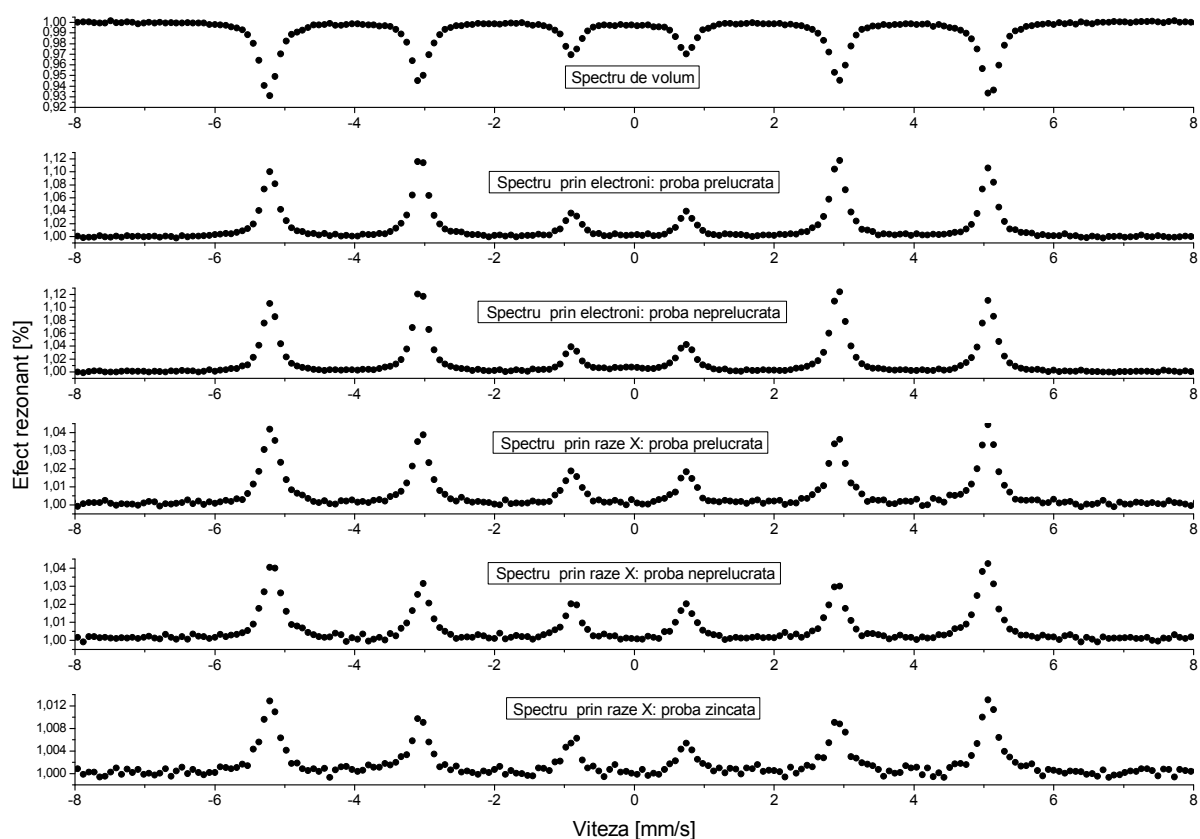


Fig. 1. Spectre Mössbauer obținute în studiul zincării electrolitice a oțelului carbon slab aliat.

Spectrele prin electroni arată că la suprafață există o anizotropie magnetică: o orientare preferențială a momentelor magnetice în planul probei; orientare practic perpendiculară pe direcția radiației gama. Această anizotropie nu există în spectrele de raze X și de volum. Anizotropia este rezultatul pro-

cesului de pregătire în unitatea metalurgică a oțelului ce urmează a fi galvanizat. În proba neprelucrată prin spectrul de electroni s-a pus în evidență și prezența unui compus superficial, fără ordonare magnetică, în care Fe are valență +3. Acest compus poate fi atribuit urmelor de compuși oxidici reziduale

operațiilor metalurgice. Spectrele prin raze X au parametri similari spectrului de volum. Spectrul de raze X al probei galvanizate pune bine în evidență spectrul suportului de oțel cu parametri practic identici cu cei ai spectrelor obținute înainte de acoperire. El nu relevă prezența unui compus între suportul de oțel și stratul depus. Pentru siguranța informației s-a repetat măsuratoarea prin raze X pe o gama de viteza mică ($-/+ 2$ mm/s), la o statistică mare. Spectrul nou obținut cât și varianta sa netezită prin 2 puncte adiacente nu pun în evidență prezența unui compus la stratul de interfață. Tehnica de netezire a spectrelor Mössbauer mărește raportul semnal/zgomot în cazul lor.

Mulțumiri

Autorul mulțumește Autorității Naționale pentru Cercetare Științifică pentru sprijinul financiar acordat acestor cercetări prin Programul Nucleu, contract PN09-45.

BIBLIOGRAFIE

- [1] R. L. Mössbauer, Z. Physik, **151** (1958) 124.
- [2] A. G. Maddock: *Moessbauer Spectroscopy: Principles and Applications of the Techniques*, Horwood Chemical Science Series, Horwood, (1997).
- [3] I. Bibicu, M. S. Rogalski, Gh. Voiculescu, G. Nicolescu, D. Barb Rev.Roum.Phys. **37** (1992) 315.
- [4] I. Bibicu, M. S. Rogalski, G. Nicolescu, Meas. Sci. Technol., **7** (1996)113.
- [5] I. Bibicu, M. S. Rogalski, G. Nicolescu Rom. J. Phys., **45**(1-2) (2000) 87.
- [6] I. Bibicu, M. S. Rogalski, G. Nicolescu, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **94** (1994) 330.
- [7] I. Bibicu, G. Nicolescu, C. Cretu, Hyperfine Interactions, **192**(1) (2009) 85.
- [8] I. Bibicu Moessbauer Effect Reference and Data Journal, **27**(10) (2004) 2.
- [9] E. Browne, R. B. Firestone, *Table of radioactive Isotopes*, Publ. John Wiley & Sons, 1986.
- [10] <http://www.mossbauer.org/151Eu.html>.
- [11] I. Bibicu, Eur. Phys. J. Appl. Phys., **62** (1) (2013) 11302 (3 pages), Doi: <http://dx.doi.org/10.1051/epjap/2013120328> (About DOI).
- [12] <http://nucleardata.nuclear.lu.se/nucleardata/toi>.
- [13] M. Rogalski, I. Bibicu, Mater. Lett., **13** (1992) 32.
- [14] I. Bibicu, M. S. Rogalski, G. Nicolescu, Phys. Stat. Sol. (b), **178** (1993) 459.
- [15] M. S. Rogalski, I. Bibicu, M. Sorescu, Hyperfine Interactions, **92** (1994) 1317.
- [16] M. S. Rogalski, I. Bibicu, Physica Stat. Sol (b), **195** (1996) 531.
- [17] M. S. Rogalski, T. J. Jackson, I. Bibicu, S. B. Palmer, J. Phys. D Appl. Phys., **27** (1994) 2167.
- [18] M. M. Pereira de Azevedo, J. B. Sousa, J. A. Mendes, B. G. Almeida, M. S. Rogalski, Yu. G. Pogorelov, I. Bibicu, L. M Redondo, M. F. da Silva, C. M. Jesus, J. G. Marques, J. C. Soares, J. Magn. Mater., **173** (1997) 230.
- [19] M. M. Amado, M. S. Rogalski, L. Guimaraes, J. B. Sousa, I. Bibicu, R. G. Welch, S. B. Palmer, J. Appl. Phys., **83** (1998) 6852.
- [20] L. Duta, G. Dorcioman, A. C. Popescu, I. N. Mihailescu, P. Nita, I. Mercioniu, A. Birsan, I. Bibicu, Optoelectron. Adv. Mater.-R. C., **6**(11-12) (2012) 1073-1080.
- [21] L. Diamandescu, D. Mihaila-Tarabasanu, N. Popescu-Pogrion, A. Totovana, I. Bibicu, Ceram. Int., **25** (1999) 689.
- [22] M. N. Grecu, S. Constantinescu, D. Tarabasanu-Mihaila, D. Ghica, I. Bibicu, Phys. Stat. Sol. (b) **248**(2) (2011) 2927.
- [23] I. Bibicu, S. Garitaonandia, F. Plazaola, E. Apinanz, J. Non-Cryst. Solids, **287** (2001) 277.
- [24] A. Samide, I. Bibicu, M. Rogalski, M. Preda, Rev. Chim-Bucharest, **54** (2003) 927.
- [25] A. Samide, I. Bibicu, M. Rogalski, M. Preda, Acta Chim. Slovenica, **51** (2004) 127.
- [26] I. Bibicu, A. Samide, M. Preda, Mat. Lett., **58** (2004) 2650.
- [27] A. Samide, I. Bibicu, M. Rogalski, M. Preda, J. Radioanal. Nucl. Chem., **261** (2004) 593.
- [28] A. Samide, I. Bibicu, B. Tutunaru, M. Preda, Rev. Chim-Bucharest, **56** (2005) 850.
- [29] A. Samide, I. Bibicu, M. S. Rogalski, M. Preda, Corros. Sci., **47** (2005) 1119.
- [30] A. Patru, I. Bibicu, M. Preda, M. Floroiu, B. Tutunaru, Rev. Roum. de Chimie. **52**(6) (2007) 569.
- [31] B. Tutunaru, A. Pătru, I. Bibicu, M. Preda, J. Optoelectron. Adv. Mater. **9**(11) (2007) 3400.
- [32] A. Samide, I. Bibicu, B. Oprea, N. Cioatera, A. Ciuciu, J. Optoelectron. Adv. Mater., **10**(6) (2008) 1431.
- [33] I. Bibicu, A. Samide, B. Oprea, B. Tutunaru, J. Optoelectron. Adv. Mater. **10**(8) (2008) 2156.
- [34] A. Patru, I. Bibicu, M. Agiu, M. Preda, B. Tutunaru, Mater. Lett., **62** (2008) 320.
- [35] A. Samide, I. Bibicu, Surf. Interface Anal., **40** (2008) 944.
- [36] A. Samide, I. Bibicu, E. Turcanu, Rev. Chim-Bucharest, **60** (2009) 564.
- [37] A. Samide, I. Bibicu, E. Turcanu, Chem. Eng. Commun., **196** (2009) 1008.
- [38] A. Samide, I. Bibicu, Rev. Roum. Chem., **54** (2009) 33.
- [39] I. Bibicu C. Bulea, V. Rus, in curs de publicare.
- [40] I. Bibicu, G. Nicolescu, C. Cretu, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, volume **7297**, 72971T, 2009, p. 72971T1-4;DOIlink:.
- [41] I. Bibicu, Proceedings of VI-th ASTR International Conference, ISSN 2066-6586, Timisoara, Romania, 22-23 September 2011, Part 1/B5/p. 154-159.
- [42] I. Bibicu, A. Lőrinczi, M. Popescu, Proc. SPIE, vol. **7821**, 78210K (2010); doi:10.1117/12.881773.
- [43] I. Bibicu, A. Lőrinczi, A. Velea, F. Sava, M. Popescu, Optoelectro. Adv. Mater.- R. C, **4**(10) (2010) 1568.
- [44] S. Constantinescu, L. Diamandescu, I. Bibicu, D. Tarabasanu-Mihaila, M. Feder, Rom. Journ. Phys. **56**(5-6) (2011) 692.
- [45] I. Bibicu, S. Constantinescu, L. Diamandescu, A. M. Voiculescu, E. Cotoi, Rom. Rep. Phys. **66**(4) (2014), acceptata spre publicare.
- [46] I. Bibicu, C. Cretu, Rom. Journ. Phys. **54**(5-6) (2009) 515.