

Wojciech DALECKI  
 INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH  
 ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Luzja ROWIŃSKA, Lech WALIŚ  
 INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ  
 ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

## Badanie zachowania się arsenu w antymonie w procesie topienia strefowego

### 1. WSTĘP

Antymon wysokiej czystości znajduje podstawowe zastosowanie w technice półprzewodnikowej. Różne gatunki antymonu wysokiej czystości zostały opisane w normie branżowej BN-75/0899-07 (tablica 1). Aby otrzymać tak czysty antymon stosuje się metody doczyszczające oparte o różne fizyko-chemiczne właściwości układów: metaliczny antymon - zanieczyszczenie lub związek antymonu - zanieczyszczenie. Wybór tego lub innego wariantu technologicznego zależy nie tylko od natury i ilości zanieczyszczeń w materiale wyjściowym, ale także od ostatecznego zastosowania antymonu i skali produkcji.

Antymon wysokiej czystości (wg BN-75/0899-07)

Tablica 1

Gatunek		Sb %, min.	Skład chemiczny								
			Dopuszczalne zanieczyszczenia w ppm <sup>1), 2)</sup>								
znak	cecha		Cu	Mg	Ni	Fe	Pb	In	Ga	As	ogółem
Sb 99,9999	Sb6N	99,9999	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	-	1
Sb 99,9995	Sb5N5	99,9995	0,5	1	0,5	0,5	1	0,5	1	2	5
Sb 99,999	Sb5N	99,999	0,5	1	1	1	2	1	2	3	10

1) Inne zanieczyszczenia niewykrywalne w warunkach analizy wg 5.5.  
 2) Po uzgodnieniu między wytwórcą i zamawiającym dopuszcza się produkcję antymonu wysokiej czystości o innej zawartości zanieczyszczeń przy zachowaniu warunku, że suma ich nie przekroczy dopuszczalnej zawartości maksymalnej.

W literaturze można spotkać następujący umowny podział technik doczyszczania antymonu: chemiczne, fizyczne, elektrochemiczne fizyko-chemiczne. Zwykle w praktyce przyjmuje się wielostopniowe schematy technologiczne uwzględniające kilka sposobów (procesów) doczyszczania. Wynika to z faktu, iż każdy z nich usuwa z antymonu zaledwie część lub niektóre zanieczyszczenia. Należy jednakże zwrócić uwagę, że zwiększenie liczby operacji i ich czasu trwania podwyższa potencjalną możliwość ponownego zanieczyszczenia obrabianego metalu. Zatem prawidłowo dobrana kombinacja sposobów do - czyszczenia pozwala otrzymać metal najwyższej czystości nie przekraczając przy tym rozsądnej granicy kosztów własnych.

W ITME także poszukiwano drogi technologicznej [1, 2], według której postępując można byłoby otrzymać antymon wysokiej czystości. Konieczność szczegółowych badań wynikała z faktu otrzymywania do procesów doczyszczających antymonu o wysokim stopniu zanieczyszczenia (tablica 2) w szczególności pierwiastkami As, S, Bi,  $\text{Cu}$ , Pb, Fe, które według literatury [3, 4, 5] w praktyce należą do trudnusuwalnych. W naszym szeregu technologicznym końcowym procesem doczyszczającym jest proces topienia strefowego.

Tablica 2

Antymon wyjściowy (handlowy) do procesów doczyszczających

Pierwiastek	Zawartość zanieczyszczeń [ppm wag.]		Pierwiastek	Zawartość zanieczyszczeń [ppm wag.]	
Na	5,0	110	Ga	0,1	0,3
Al	0,1	0,2	As	1600	1800
S	390	120	Se	22,0	7,5
K	1,5	14,0	Ag	1,5	7,4
Cr	0,3	1,4	Cd	2,9	7,6
Mn	0,1	0,3	In	0,9	0,7
Fe	130	100	Sn	1,5	0,2
Co	6,4	9,7	Te	0,7	3,9
Ni	18,0	34,0	Tl	29,0	18,0
Cu	63,0	170	Pb	600	2700
Zn	1,5	8,5	Bi	7,5	9,7

Biorąc pod uwagę mechanizm i dynamikę tego procesu należy zauważyć, iż najwyższą jego efektywność osiąga się przy stosowaniu dostatecznie czystego materiału wyjściowego. Jednakże doczyszczające antymon procesy poprzedzające topienie strefowe, w świetle danych z tablicy 2, mogą nie zapewnić tego warunku w szczególności w odniesieniu do trudnusuwalnego arsenu. Wobec powyższego, dla naszych warunków procesu, konieczna stała się znajomość rozkładu tego pierwiastka wzdłuż oczyszczanego wlewka, aby na tej podstawie wyznaczyć nie tylko jego podział na tzw. część "czystą" i "brudną", ale również określić optymalny poziom stężenia arsenu dla materiału wyjściowego.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

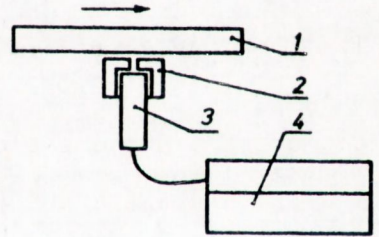
### 2.1. Topienie strefowe antymonu

#### 2.1.1. Prace przygotowawcze

Dla szybkiej oceny zachowania się arsenu w procesie topienia strefowego postanowiono zastosować w badaniach promieniotwórczy izotop arsenu -  $^{76}\text{As}$ . Zastosowanie znacznika odpowiadającego obserwowanemu zanieczyszczeniu pozwala - poprzez pomiar intensywności promieniowania jonizującego określonych stref wlewka - wyznaczyć jego stężenie; z kolei na jego podstawie wnioskuje się o rozkładzie tego zanieczyszczenia. Znajomość tego rozkładu pozwala następnie wyznaczyć stopień oczyszczenia i jego zasięg we wlewku.

Punktem wyjścia do badań było naświetlenie w reaktorze jądrowym w strumieniu neutronów termicznych niewielkiej masy (0,5 g) metalicznego arsenu, który w formie rozdrobnionej wprowadzono do zamykanych otworków (15 szt.) rozmieszczonych, w miarę symetrycznie, wzdłuż wcześniej uformowanego wlewka z oczyszczonego antymonu. Ilość znacznika była równoważna średniej ilości arsenu w antymonie przeznaczanym dotychczas do procesu topienia strefowego ( $1 \times 10^{-2}\%$  As).

Wprowadzając do antymonu znacznik promieniotwórczy, w celu równomiernego zaznakowania całej jego masy, wlewek przetapiano dwukrotnie, uprzednio każdorazowo krusząc go i mieszając. Dla przeprowadzenia pomiarów radiometrycznych (natężenia promieniowania jonizującego od  $^{76}\text{As}$ ) w przekrojach poprzecznych wlewka (co 20 mm), po każdorazowym przejściu strefy, przygotowano aparaturę zliczająco-rejestrującą sprzężoną z sondą scyntylacyjną umieszczoną w ołowianym kolimatorze, w którym szerokość szczeliny kolimacyjnej wynosiła 0,5 cm. Sposób tego pomiaru schematycznie przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat stanowiska do pomiarów radiometrycznych  
1 - wlewek antymonu znakowany  $^{76}\text{As}$ , 2 - kolimator ołowiany, 3 - sonda scyntylacyjna, 4 - aparatura zliczająco-rejestrująca

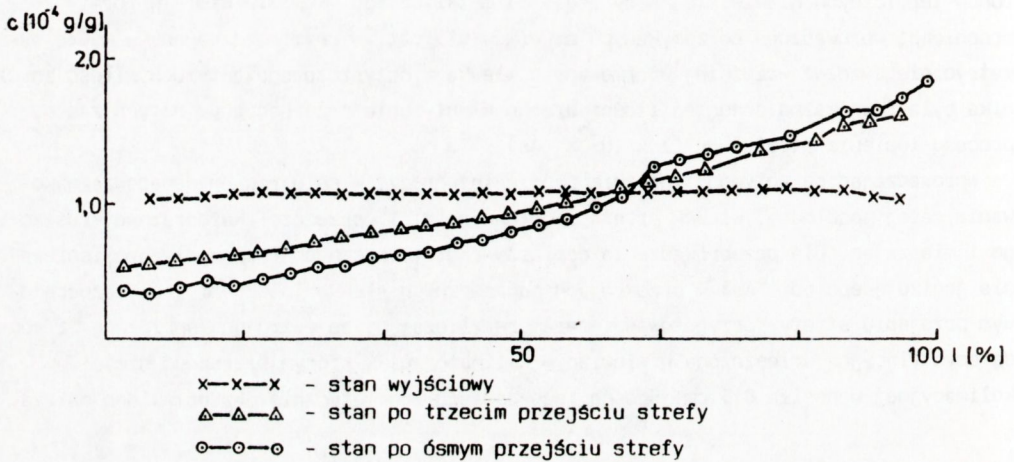
#### 2.1.2. Przebieg procesu topienia strefowego

Masa wlewka doświadczalnego wynosiła 4800 g. Łódka była wykonana z grafitu wysokiej czystości. Proces topienia strefowego prowadzono następująco: łódkę z wlewkiem antymonu umieszczano w kwarcowej rurze, której końce umocowano w uchwytach stanowiska, hermetyzując i odcinając w ten sposób przestrzeń roboczą od atmosfery otoczenia. Następnie do przestrzeni roboczej wprowadzano mieszaninę gazu inertnego złożoną z argonu i wodoru. Dla otrzymania strefy roztopionego metalu stosowano grzanie prądami wysokiej częstotliwości (0,4 MHz). Moc urządzenia dobrano tak, aby przy założonej prędkości

przesuwu strefy (3,5 cm/h) zapewnić nie tylko roztopienie antymonu w całym przekroju wlewka, ale także aby utrzymać w trakcie procesu stałą wartość stosunku długości strefy do długości wlewka na poziomie 1 : 6. Po zakończeniu topienia strefowego urządzenie ochładzано, odłączano dopływ gazu i wyjmowano wlewki. Gotowy wlewki kierowano do pomiarów radiometrycznych i pobrania niezbędnych próbek.

### 2.1.3. Wyniki pomiarów i ich omówienie

Wyniki pomiarów radiometrycznych w poszczególnych przekrojach wlewka, po odpowiednich przeliczeniach (uwzględnienie okresu półrozpadu, tła, stanu wyjściowego i inne) obrazują przykładowo po trzecim i ósmym przejściu strefy krzywe na rys. 2, a także tablica 3.



Rys. 2. Stężenie arsenu  $^{76}\text{As}$  w antymonie wzdłuż wlewka po procesie topienia strefowego

Skuteczność przemieszczania  $^{76}\text{As}$  w antymonie

Tablica 3

Liczba przejść	Ilość $^{76}\text{As}$ w oczyszczonej części wlewka		Ilość usuniętego $^{76}\text{As}$	
	średnie stężenie [ $10^{-4}$ g/g]	[%]	ogólnie [%]	w trakcie jednego przejścia [%]
0	1,040	100		
1	0,8613	82,8	17,2	17,2
2	0,7576	72,8	27,2	10,0
3	0,7106	68,3	31,7	4,5
4	0,6918	66,5	33,5	1,8
5	0,6829	65,6	34,6	1,1
6	0,6373	61,2	38,8	4,2
7	0,6325	60,5	39,2	0,4
8	0,5723	55,0	45,0	5,8

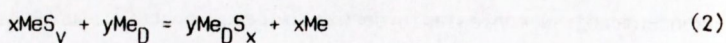
Krzywa obrazująca stan wyjściowy, a przy tym stopień równomierności rozproszczenia znacznika (izotopu arsenu) w antymonie, stanowiła odniesienie do dokonania oceny zachowania się tego zanieczyszczenia w wyniku kolejnych przejść strefy.

Analizując pojedynczo krzywe rys. 2, jak również we wzajemnym ich odniesieniu, można zauważyć, że w wyniku topienia strefowego następuje przemieszczenie arsenu zgodnie z kierunkiem przesuwania się strefy, gdyż wartość stężenia arsenu wzdłuż wlewka przyjmuje tendencję wzrastającą. W pierwszej części wlewka, tj. do odległości ok. 60% jego długości (niezależnie od liczby przejść strefy), ilość arsenu jest poniżej jego koncentracji w odniesieniu do wlewka przed procesem topienia strefowego. Druga jego część cechuje się zwiększoną zawartością tego zanieczyszczenia. Korzystając z zebranych danych doświadczalnych, drogą obliczeniową wyznaczono (dla kilku kolejnych przejść strefy) efektywność przemieszczania się  $^{76}\text{As}$  w antymonie. Rezultaty te przedstawiono w tablicy 3. Na podstawie tych rezultatów stwierdzono, że w wyniku ośmiu przejść strefy ponad 60% długości wlewka wykazuje obniżoną zawartość arsenu w stosunku do stanu wyjściowego. Jego ilość jest jednakże jeszcze bardzo wysoka i wynosi 55% wartości wyjściowej. Każde kolejne przejście strefy powodowało obniżenie ilości arsenu w antymonie. Nie każde jednak w równym stopniu. Najefektywniejszym było przejście pierwsze, w którego wyniku ubyło ponad 17% arsenu. Równie skutecznym okazało się przejście drugie - 10%. Najmniej efektywne to siódme przejście strefy, gdyż w wyniku jego oddziaływania ubyło zaledwie 0,4% arsenu. Zatem stopień oczyszczania maleje w miarę zmniejszania się stężenia arsenu w antymonie. Ta nierówność skuteczności oddziaływania kolejnych przejść strefy jest prawdopodobnie wynikiem wypadkowym dwóch nakładających się procesów, tj. dużego rozrzutu w nasyceniu arsenem fazy ciekłej tuż przed frontem krystalizacji oraz zdolności rozpuszczania się arsenu w stałym antymonie. Z powyższego można wnioskować, iż również nie bez znaczenia jest tutaj ogólnie wysoka jego zawartość w obrabianym materiale. Tak więc dotychczas stosowane dziesięć przejść strefy jest niewystarczające, bowiem przemieszcza w dalsze części wlewka z górą 50% arsenu. W świetle powyższego w sposób krytyczny zrewidowano nie tylko dotychczasowy pogląd odnośnie do sposobu podziału wlewków na tzw. część "czystą" i "brudną", ale w ogólności skuteczność eliminacji arsenu w procesach poprzedzających proces topienia strefowego. Należy zauważyć, że dla otrzymania antymonu spełniającego jakościowe wymagania dla Sb5N (według tablicy 1) stężenie tego zanieczyszczenia w antymonie przed topieniem strefowym nie powinno być wyższe niż 10 ppm. W przypadku produkcji Sb6N wymagania to należało jeszcze zaostrzyć. W związku z tym w wyniku kolejnych badań, tym razem wszystkich procesów poprzedzających topienie strefowe antymonu, dokonano istotnej zmiany w sposobie i parametrach ich prowadzenia.

## 2.2 Topienie strefowe antymonu pod żuźlem rafinacyjnym

Wykazana powyżej niewysoka efektywność oczyszczania antymonu z arsenu, przez zwykły proces topienia strefowego, stała się przyczynkiem do prześledzenia takiegoż procesu, lecz z jednoczesnym zastosowaniem żuźla rafinacyjnego. Wykorzystano sposób znany w praktyce produkcji antymonu jako rafinacja ogniowa pod żuźlami. Założono przy tym, że proces ten będzie skuteczny także w odniesieniu do znacznie obniżonej

zawartości arsenu w antymonie (poniżej 0,05%). Rafinacja ta polega na przeprowadzeniu domieszek antymonu w tlenki lub siarczki, a te z kolei do fazy żuźlowej. W ogólności mechanizm tej reakcji jest następujący. Początkowo tlen lub siarka oddziałują z antymonem, którego w strefie reakcji jest przeważająca ilość w stosunku do poszczególnych zanieczyszczeń. Następnie zachodzi wymiana jonowa pomiędzy tlenkami (siarczkami) podstawowego metalu z metalicznymi zanieczyszczeniami w myśl poniżej przytoczonego schematu:



gdzie: Me - metal podstawowy,

Me<sub>D</sub> - zanieczyszczenie metaliczne.

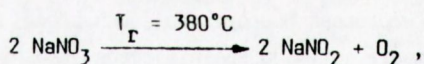
Należy przy tym podkreślić, że przytoczone reakcje będą przebiegały z lewa na prawo wówczas, gdy potencjał termodynamiczny tworzenia tlenku (siarczku) domieszki będzie korzystniejszy aniżeli antymonu. Z przebiegu tej reakcji można wnioskować również, że najefektywniejszymi procesami w odniesieniu do eliminacji zanieczyszczeń będą te, w których w wyniku reakcji wymiany jonowej i termicznych warunków procesu (sublimacja, parowanie) utworzą się tlenki (siarczki) jako faza gazowa. Ta bowiem z łatwością może przechodzić do żuźła, tworząc w nim odpowiednio trwałe kompleksowe połączenia lub do atmosfery.

#### 2.2.1. Przebieg procesu i wyniki pomiarów

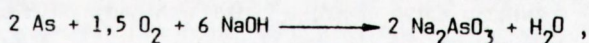
W eksperymencie topienia strefowego antymonu pod żuźłem rafinacyjnym przeprowadzono dwa procesy. W nich także zastosowano znacznik promieniotwórczy <sup>76</sup>As. Sposób przygotowania znakowanego wlewka i warunki w jakich prowadzono te procesy były identyczne z wcześniej już opisywanymi.

Do sporządzenia żuźła rafinacyjnego zastosowano:

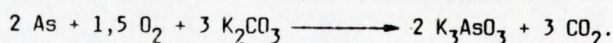
- saletrę sodową NaNO<sub>3</sub>, spełniającą rolę utleniacza w myśl reakcji rozkładu:



- sodę kaustyczną NaOH, jako składnik wiążący arsen do postaci arseninu:



- węgiel potasu K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dla uzyskania żuźła odpowiednio kruchego w wyniku pienia spowodowanego przez wydzielający się CO<sub>2</sub>:

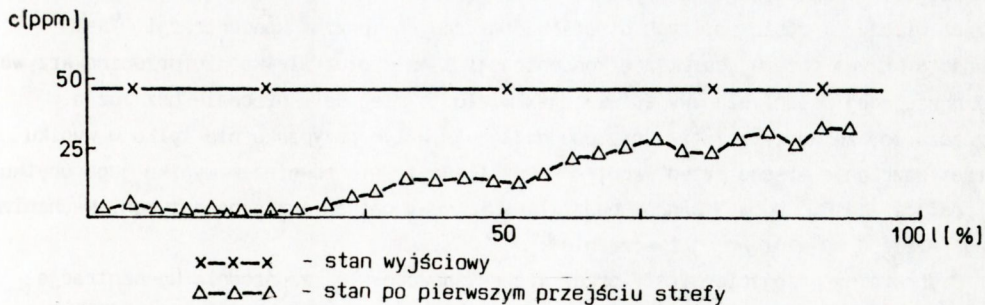


Składniki te zestawiono tak, aby 50% ogólnej ilości żuźła stanowił składnik utleniający, a 30% - składnik wiążący. Ilość żuźła jaką wprowadzano każdorazowo na powierzchnię wlewka wynosiła ok. 1/10 masy wlewka antymonowego.

Po procesach topienia strefowego dokonywano odcinkowych pomiarów radiometrycznych:

- wlewka antymonu oczyszczonego od żużla,
- samego żużla.

Wyniki tych pomiarów zestawiono w tablicach 4 i 5 oraz na rys. 3.



Rys. 3. Stężenie arsenu  $^{76}\text{As}$  w antymonie wzdłuż wlewka po procesie topienia strefowego pod żużlem

Tablica 4

Rozkład  $^{76}\text{As}$  w antymonie wzdłuż wlewka. Topienie strefowe pod żużlem rafinacyjnym

Długość wlewka [%]		1,5	5,0	8,5	11,5	15,0	18,5	21,5	25,0	28,5	31,5	35,0	38,5	41,5	45,0	
Stężenie $^{76}\text{As}$ [ppm]	po pierwszym przejściu strefy	3,8	4,3	2,0	1,6	1,0	0,8	0,6	0,2	3,5	7,6	8,9	16	12	13	
	po drugim przejściu strefy			0,12					0,22		0,28					
Długość wlewka [%]		48,5	51,5	55,0	58,5	61,5	65,0	68,5	71,5	75,0	78,5	81,5	85,0	88,5	91,5	śred.
Stężenie $^{76}\text{As}$ [ppm]	po pierwszym przejściu strefy	12	11	15	22	21	25	28	42	42	28	30	24	32	32	16
	po drugim przejściu strefy		0,35							0,28						0,25

Tablica 5

Rozkład arsenu  $^{76}\text{As}$  w żużlu wzdłuż wlewka. Topienie strefowe antymonu pod żużlem rafinacyjnym

Długość wlewka [%]		1,5	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0
Stężenie $^{76}\text{As}$ w żużlu [ppm]	po pierwszym przejściu strefy	38,9						90,3	60,8	49,4	41,0	56,3
	po drugim przejściu strefy	15,9	16,7	15,7	13,7	15,7	20,3	17,9	16,5	14,8	30,7	
Długość wlewka [%]		55,0	60,0	65,0	70,0	75,0	80,0	85,0	90,0	95,0	śred.	
Stężenie $^{76}\text{As}$ w żużlu [ppm]	po pierwszym przejściu strefy	68,8	33,8	32,1	32,1	35,8	58,6	38,0	39,9	58,4	50,4	
	po drugim przejściu strefy	27,0	27,4	25,7	27,6	27,8	20,4				20,9	

## 2.2.2. Omówienie wyników

Po pierwszym przejściu strefy stopionej mierzone natężenie promieniowania na całej długości wlewka w odstępach co 20 mm wykazało, że zachowanie się arsenu w antymonie jest teraz nieco inne (rys. 3). Przede wszystkim zauważalną różnicą jest znacząco niższy, w poszczególnych strefach pomiarowych, poziom koncentracji  $^{76}\text{As}$ . Ponadto krzywa obrazująca zmianę koncentracji  $^{76}\text{As}$  wzdłuż wlewka nie przecina krzywej wyznaczającej średni stan wyjściowy, jak miało to miejsce w procesie bez żużla. Oznacza to, że doczyszczanie antymonu następuje w tym przypadku nie tylko w wyniku przemieszczania arsenu przed frontem krystalizacji, ale również w wyniku jego ubytku w postaci  $^{76}\text{AsO}_3$ , spowodowanego oddziaływaniem składników żużla na antymon. Mechanizm tego procesu wyjaśniono już wcześniej.

Jednokrotne przejście strefy przez wlewek spowodowało, że średnia koncentracja w nim arsenu wynosi 16 ppm (tablica 4), co w odniesieniu do średniego stężenia wyjściowego wynoszącego 47 ppm stanowi trzecią jego część. Zatem 66% arsenu opuściło antymon. Dodatkowo przeprowadzone obliczenia pozwoliły także oszacować średni poziom koncentracji tegoż zanieczyszczenia do połowy wlewka. Wynosiło ono 6,2 ppm, co w odniesieniu do stanu początkowego pozwala stwierdzić, że z tej części wlewka ubyło go 87%.

Pomiary radiometryczne żużla potwierdziły jego promieniotwórczość wskazując na pozostawanie w nim części zanieczyszczenia usuwanego z antymonu. Po pierwszym przejściu strefy czyszczącej średnie w nim stężenie wynosiło 50,4 ppm (tablica 5). Gdyby cała masa znaczonego arsenu, wprowadzonego do antymonu, przeszła do żużla i w nim pozostała, to jego średnie stężenie wyniosłoby 488 ppm (ilość znacznika - 0,22 g, ilość żużla - 450 g). Zatem tylko trochę więcej niż 10% arsenu pozostało w żużlu wiążąc się z jego składnikami do postaci arseninów. Reasumując, w oparciu o wyznaczony podział znacznika możliwym stało się zamknięcie jego bilansu. I tak: z całkowitej ilości arsenu, wniesionego do procesu z antymonem, po pierwszym przejściu strefy w metalu pozostało 33%, w żużlu - 10%; pozostała część tj. 57% w postaci fazy gazowej przeszła do atmosfery procesu.

Drugie przejście strefy czyszczącej przez wlewek ze świeżo naprowadzonym żużlem spowodowało dalsze jego doczyszczanie i obniżenie zawartości  $^{76}\text{As}$  do poziomu, który w przyjętych dotychczas warunkach pomiarowych był już na granicy rejestracji. Poziom częstotści zliczeń był bowiem prawie na poziomie rejestrowanego tła. W związku z tym przypadkiem oznaczenia poziomu stężenia arsenu w antymonie dokonano na układzie pomiarowym bez kolimatora. Próby do pomiarów pobrano z pięciu różnych miejsc wlewka (tablica 4). Średnia koncentracja znacznika wyniosła w nich 0,25 ppm. Pomiarami potwierdzono także radioaktywność żużla (tablica 5) ze średnią w nim koncentracją arsenu równą 20,9 ppm. Przyjmując analogiczny tok przeliczeń jak po pierwszym przejściu strefy wyznaczono także w odniesieniu do stanu początkowego, podział arsenu. I tak: we wlewku antymonowym pozostało go 0,5%; do żużla przeszło 10% a pozostałe 89,5% - do atmosfery procesu.

Zbrane w powyższym eksperymencie doświadczenie wskazuje, że syntetycznie zestawiony i zastosowany żużel charakteryzuje się znaczącą efektywnością w eliminacji arsenu



z antymonu. Jednakże z uwagi na okoliczności poniżej przytoczone żużel nie może być użyty w końcowej operacji doczyszczającej, bowiem:

- w czasie procesu agresywny żużel wtapia się głęboko w grafitową łódkę, a także - po wypłynięciu - w kwarc, niszcząc te kosztowne materiały,
- żużel w stanie stałym dość trudno oddziela się od antymonu, co wiąże się z koniecznością zastosowania dodatkowych przetopień filtrujących,
- do metalu mogą dostawać się składniki żużla zarówno te w postaci związanej, jak i w postaci elementarnej tworząc z antymonem związki międzymetaliczne np.: NaSb.

### 3. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania pozwoliły na wyciągnięcie następujących praktycznych wniosków:

1. Proces topienia strefowego antymonu jest przydatny do oddzielenia od niego arsenu. Efektywność oddzielenia arsenu jest jednak niewysoka (maks. 50%) i jest w ścisłym związku z jego ilością w materiale przeznaczonym do tego procesu.
2. Występujący we wlewkach rozkład arsenu pozwolił wyznaczyć (dla założonej koncentracji zanieczyszczenia) tzw. część "czystą" wlewka. Zwykle stanowi ona nie więcej niż 50% masy wlewka.
3. Otrzymanie antymonu w gatunku Sb6N wymaga, aby wsad do procesu topienia strefowego zawierał nie więcej niż 5 ppm arsenu.
4. Wykazana skuteczność żużli syntetycznych w usuwaniu arsenu wskazuje na celowość ich stosowania. Traktowanie antymonu żużlem należy jednak stosować przed destylacją próżniową.
5. Wykonany bilans arsenu pozwolił uświadomić autorom, iż tylko 10% arsenu usuwanego z antymonu za pośrednictwem żużli pozostaje w nim. Pozostała część przechodzi do atmosfery procesu.

### BIBLIOGRAFIA

1. Bogacki J., Kusowski M., Wójcik L.: Opracowanie metod otrzymywania antymonu i indu o czystości większej niż 6N. 1973, ON-PMF
2. Kusowski M., Dalecki W. i inni: Opracowanie technologii i uruchomienie produkcji parowników antymonu. 1986, ITME
3. Iwanow W.E. i inni: Czystyże i swierchczystyże metalle. 1965, Wydawnictwo Metalurgija
4. Bonnier E., Charveriat M.: Purification de l'antimoine par sublimation. Metallurgie, 1965-66
5. Huntley D.A., Ahah Y.S.: J. of Crystal Growth, 1970, Vol. 6, 216-218