

Wanda SOKOŁOWSKA

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

„Unitra-ITME”

ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa

Tad

## Badania na podwyższenie wykrywalności pierwiastków w spektralnej analizie emisyjnej

Fem

### 1. WPROWADZENIE

Oznaczanie pierwiastków w ilościach śladowych metodami spektralnej analizy emisyjnej może być wykonywane bezpośrednio w analizowanej próbce lub po uprzednim wzbogaceniu śladów [1, 2].

Analiza materiałów wysokiej czystości wymaga wstępnego, chemicznego rozdzielania materiału podstawowego od zanieczyszczeń, z uwagi na niedostateczną wykrywalność metod bezpośrednich. Oddzielenie głównego składnika przeprowadza się najczęściej metodą destylacji, ekstrakcji, strącania lub wykorzystania innych zjawisk fizykochemicznych na przykład chromatografii czy wymiany jonowej. Zanieczyszczenia wzbogacone, tak zwane koncentraty zanieczyszczeń otrzymuje się na ogół w postaci roztworów. Jedną z najbardziej rozpowszechnionych technik w spektralnej analizie roztworów jest umieszczenie kropli roztworu badanego na powierzchni elektrody pomocniczej i po wysuszeniu wzbudzenie w iskrze lub łuku. Równoległe z tą techniką rozpowszechnione jest odparowywanie zagęszczonych zanieczyszczeń śladowych na kolektorze grafitowym i wzbudzenie w postaci proszku w łuku prądu stałego z krateru elektrody węglowej.

W ramach prac badawczych Pracowni Spektrometrii Emisyjnej Zakładu Analiz Chemicznych Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych opracowano metody analizy wielu materiałów wysokiej czystości stosowanych w przemyśle półprzewodnikowym. Można tu wymienić przykładowo: srebro [3, 4, 5], gal [6, 7, 8], fosfor [9], bizmut [10], złoto [11, 12, 13], arsen [14], antymon [15, 16, 17], trójtlenek boru [18, 19], czterochlorek krzemu [20],

chlorki fosforu [21], bromek boru [22], kwas szczawiowy [23], kwas boro-  
wy [23], tellur [24, 25].

Krótką charakterystykę opracowanych metod [26] wraz z podaniem granicy  
oznaczalności /definiowanej jako najmniejsza, możliwa do oznaczenia za-  
wartość określonego pierwiastka z danej odważki/ poszczególnych pierwiast-  
ków przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Spektrochemiczne lub spektrograficzne metody analizy materiałów

Nazwa materiału	Charakterystyka metody	Oznaczone pierwiastki	Granica oznaczalności [%]
1	2	3	4
Srebro 3, 4, 5	Metoda spektrochemiczna. Rozpuszczenie Ag w $\text{HNO}_3$ i od- dzielenie w postaci $\text{AgCl}$ . Osadzenie zanieczyszczeń na kolektorze grafitowym. Wielkość próbki wyjścio- wej: 1 g	Au, Fe, Cu Bi, Cd, Pb Al, Mg Sb Pd, Pt Te, Zn	$3 \cdot 10^{-6}$ $8 \cdot 10^{-6}$ $3 \cdot 10^{-5}$ $8 \cdot 10^{-5}$
Gal 6, 7, 8	Metoda spektrochemiczna. Rozpuszczenie galu w wodzie królewskiej. Oddzielenie matrycy z 6n HCl przez ekstrakcję eterem ety- lowym. Osadzenie zanieczysz- czeń na kolektorze grafito- wym. Wielkość próbki wyjścio- wej: 0,5 g	Mn, Mg, Pb, In Ni, Bi, Al Cu, Ag Cd, Cr	$3 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$
Fosfor 9	Metoda spektrochemiczna. Rozpuszczenie P w $\text{HNO}_3$ , ekstrakcja dwuetylodwutio- karbaminianów zanieczyszczeń czterochlorkiem węgla. Osa- dzenie zanieczyszczeń na ko- lektorze grafitowym. Wielkość próbki wyjścio- wej: 1 g	Cu Ni, Cd, Pb Bi, Mn, Ag Fe	$1 \cdot 10^{-6}$ $3 \cdot 10^{-6}$ $3 \cdot 10^{-5}$

1	2	3	4.
Bizmut [10]	Metoda spektrochemiczna. Oddzielenie Bi w postaci BiOOH. Osadzenie zanieczysz- czeń na kolektorze grafito- wym. Wielkość próbki wyjścio- wej: 1 g	Cu, Al Ni, Pb, Mn, Cd, Ag	$6 \cdot 10^{-6}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-6}$
Złoto [11] oraz stopy: AuIn-1 } AuSb-1 } [12] AuGe-12 } AuSi-3 } [13]	Metoda spektrochemiczna. Rozpuszczenie Au w wodzie królewskiej. Oddzielenie matrycy przez ekstrakcję kompleksu złota eterem etylowym. Osadzenie zanieczyszczeń na kolektorze grafitowym. Wielkość próbki wyjścio- wej: 0,5 g	Cu, In, Ag } Bi, Ga, Pb } Al, Fe Zn Pd, Mg	$1 \cdot 10^{-5}$ $8 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-4}$
Arsen i $AsCl_3$ [14]	Metoda spektrochemiczna. Rozpuszczenie As w HCl z $Br_2$ . Oddestylowanie As w postaci związków chlorowcowych. Osa- dzenie zanieczyszczeń na ko- lektorze grafitowym. Wielkość próbki wyjścio- wej: 1,5 g	Bi, Al, Mg } Pb, Co, Fe } Mn, Cu Cd, Ca Ni, Cr Te	$5 \cdot 10^{-7}$ $5 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-5}$
Antymon [15] $Sb_2O_3$ [16] $SbCl_3$ [17] $SbCl_5$ [17]	Metoda spektrochemiczna. Rozpuszczenie Sb lub $Sb_2O_3$ w HCl z dodatkiem $Br_2$ . Oddes- tylowanie Sb w postaci związ- ków chlorowcowych. Osadzenie zanieczyszczeń na kolektorze grafitowym. Wielkość próbki wyjścio- wej: 0,5 g	Ag, Bi, Mn Cu, Al In, Ni, Ga } Cr, Pb, Au } Cd, Mg, Fe Zn	$7 \cdot 10^{-7}$ $2 \cdot 10^{-6}$ $7 \cdot 10^{-6}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-4}$

1	2	3	4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [18, 19]	Metoda spektrochemiczna. Oddzielenie B w postaci lotnego fluorku. Osadzenie zanieczyszczeń na kolektorze grafitowym. Wielkość próbki wyjściowej: 1 g	Bi, Mn, Al Ag, Pb, Cr Ti, Au, Cd } Mg, Co, Fe } Ca, Cu, Ni }	2·10 <sup>-6</sup> 7·10 <sup>-6</sup> 2·10 <sup>-5</sup>
SiCl <sub>4</sub> [20]	Metoda spektrochemiczna. Odprowadzenie lotnego SiCl <sub>4</sub> . Osadzenie zanieczyszczeń na kolektorze grafitowym. Wielkość próbki wyjściowej: 10 ml	Fe, Au, Mg, } Cr, Ga, In, } Ni, Bi, Ti, } Cu, Al } Mn, Ag Ca Sb Zn	5·10 <sup>-8</sup> 1·10 <sup>-8</sup> 1·10 <sup>-7</sup> 5·10 <sup>-7</sup> 3·10 <sup>-6</sup>
PCl <sub>3</sub> POCl <sub>3</sub> [21]	Metoda spektrochemiczna. Odprowadzenie matrycy w postaci lotnych związków chlorowcowych. Osadzenie zanieczyszczeń na kolektorze grafitowym. Wielkość próbki wyjściowej: 10 ml	Bi, Cu, Ag, Mn } Fe, Pb, Al } Mg, Au, Ti } Sb, Ca Ni, Cd Zn	1·10 <sup>-7</sup> 4·10 <sup>-7</sup> 4·10 <sup>-6</sup> 1·10 <sup>-6</sup> 1·10 <sup>-5</sup>
BBr <sub>3</sub> [22]	Metoda spektrochemiczna. Odprowadzenie matrycy w postaci lotnych związków chlorowcowych. Osadzenie zanieczyszczeń na kolektorze grafitowym. Wielkość próbki wyjściowej: 2 ml	Fe, Mg, Cu, Pb Ni, Cd Al, Ca Zn	4·10 <sup>-7</sup> 4·10 <sup>-6</sup> 1·10 <sup>-6</sup> 4·10 <sup>-5</sup>
Kwas szczawiowy [23]	Metoda spektrochemiczna. Termiczny rozkład szczawianów. Przeprowadzenie zanieczyszczeń w chlorki. Osadzenie zanieczyszczeń na kolektorze grafitowym. Wielkość próbki wyjściowej: 1 g	Fe, Pb, Cu } Bi, Cd }	1·10 <sup>-5</sup>

1	2	3	4
Kwas borowy [23]	Metoda spektrochemiczna. Oddzielenie B w postaci lotnego fluorku. Osadzenie zanieczyszczeń na kolektorze grafitowym. Wielkość próbki wyjściowej: 1 g	Bi Cu, Pb, Ag Fe, Ca, Cd	$2 \cdot 10^{-6}$ $7 \cdot 10^{-6}$ $2 \cdot 10^{-5}$
Tellur [24, 25]	Spektrograficzna metoda po przeprowadzeniu telluru w tlenek.	Cu, Fe, Al, } Mn, Mg, Ag, } Bi } Pb, Ni, Cr, } Sn, Ti } Sb }	$1 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-4}$

Metody te służą do oceny zastosowanej technologii otrzymywania materiałów /szczególnie oczyszczania metali/ w innych zakładach naukowo-badawczych Instytutu. Służą również do oceny jakości produkowanych materiałów w Centrum Naukowo-Produkcyjnym Materiałów Elektronicznych.

W wyniku procesu wzbogacania, oznaczane pierwiastki śladowe znajdują się w roztworze przeważnie w postaci soli chlorkowych /tabela 1/. Fakt ten jest korzystny, bowiem przeważająca ilość chlorków metali ma temperatury wrzenia niższe od temperatur parowania metali lub innych ich związków. Wykonanie wzorców, składających się z roztworów chlorków oznaczanych pierwiastków stwarzało trudności z uwagi na równoczesne oznaczanie kilkunastu pierwiastków z różnych grup układu okresowego. Poza tym, ze względu na różną częstotliwość przychodzenia próbek do badań, wykonywanie za każdym razem serii roztworów wzorcowych /w tym również bardzo rozcieńczonych/, byłoby nieekonomiczne zarówno pod względem zużycia materiałów jak i czasu niezbędnego na wykonanie analizy. Biorąc to pod uwagę, w powyższych pracach stosowano syntetyczne wzorce na osnowie proszku grafitowego. Podstawową zaletą wzorców proszkowych jest ich trwałość. Można ich używać nawet po kilku latach.

Jak wynika z tabeli 1 zanieczyszczenia śladowe zawarte w analizowanych materiałach są odparowywane /po oddzieleniu matrycy/ na kolektorze grafitowym i wzbudzone z krateru elektrody węglowej. Cechą charakterystyczną takiego wzbudzenia jest zmienność w czasie składu par próbki wchodzących do plazmy, czyli tak zwane zjawisko parowania frakcyjnego. Podczas ogrzewania próbki w elektrodzie zachodzą różnego rodzaju reakcje chemiczne między składnikami próbki, elektrodą i otoczeniem [29-30].

W wyniku tych reakcji pierwiastki występujące w próbce zmieniają swoją postać chemiczną. Zmiany te mają podwójny charakter: jedne przebiegają niezależnie od woli eksperymentatora, drugie mogą być celowo wywołane dodaniem pewnej ilości związku chemicznego zwanego odczynnikiem termochemicznym lub nośnikiem spektrochemicznym.

Biorąc pod uwagę wpływ reakcji chemicznych w elektrodzie na procesy przechodzenia próbki z elektrody do plazmy, w opisanych wyżej pracach jako odczynnik termochemiczny jest stosowany chlorek sodu. Uzyskano w ten sposób znaczny wzrost wykrywalności oznaczanych pierwiastków. Działanie NaCl polega w tym przypadku nie tylko na tworzeniu ze składnikami próbki w temperaturze panującej w elektrodzie łatwo lotnych związków pierwiastków oznaczanych, ale również przeciwdziała on reakcjom niekorzystnym, takim jak powstawanie węglików. Uzyskano także znaczne zmniejszenie tła.

Jednak wzbudzeniu próbek o podłożu grafitowym w atmosferze powietrza towarzyszą reakcje chemiczne węgla z azotem atmosfery. Powstające w wyniku tych reakcji widmo ciągłe i pasmowe jest nałożone na widmo liniowe badanej próbki. Obecność pasm cyjanowych utrudnia, a w wielu przypadkach uniemożliwia oznaczanie pierwiastków mających w tym obszarze dogodnie linie analityczne. Jednym ze sposobów eliminujących pasma CN jest wzbudzanie próbek w atmosferze gazów pozbawionych azotu. Literaturę na temat roli atmosfery ochronnej w analizie spektralnej i korzyści wynikających z zastąpienia powietrza innymi gazami zebrano w pracy [27]. Z przeglądu literatury wynika, że wybór odpowiedniej atmosfery umożliwia analitykowi częściowe kierowanie procesem przechodzenia próbki z elektrody do plazmy. W związku z powyższym, uznano za celowe zastosowanie atmosfery ochronnej do analizy spektralnej materiałów wysokiej czystości otrzymywanych bądź stosowanych w Centrum Naukowo-Produkcyjnym Materiałów Elektronicznych.

Założono, że praca zostanie wykonana przy użyciu klasycznej aparatury spektralnej, uzupełnionej palnikiem do wzbudzania próbek w atmosferze ochronnej oraz uchwytami elektrod chłodzonymi wodą. Plan pracy przewidywał przeprowadzenie na wykonanych urządzeniach badań wpływu składu atmosfery ochronnej na wykrywalność pierwiastków w matrycy grafitowej uzyskanej po wzbogaceniu zanieczyszczeń przy spektrograficznej analizie materiałów wysokiej czystości zestawionych w tabeli 1.

### 1.1. Natężenie linii widmowych

W emisyjnej spektrometrii atomowej do wykrywania i oznaczania pierwiastków chemicznych służą linie atomowe i jonowe tych pierwiastków. Natężenie linii widmowej, uzyskane na płycie fotograficznej, nie informuje jednak analityka bezpośrednio o zawartości oznaczanego pierwiastka w próbce

badanej. Jest to tylko informacja o obsadzeniu odpowiedniego poziomu wzbudzonego zgodnie z wyrażeniem:

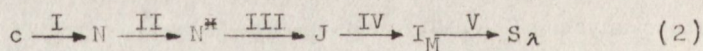
$$I_{ki} = N_k A_{ki} h \nu_{ki} \quad (1)$$

gdzie:  $I_{ki}$  - natężenie linii odpowiadającej przejściu między poziomami  $k$  oraz  $i$ ,  $N_k$  - obsadzenie poziomu wzbudzonego  $k$ ,  $A_{ki}$  - prawdopodobieństwo przejścia spontanicznego z poziomu  $k$  na poziom  $i$ ,  $h$  - stała Plancka,  $\nu_{ki}$  - częstotliwość promieniowania.

Obsadzenie poziomu wzbudzonego jest wypadkową szeregu skomplikowanych procesów zachodzących podczas zderzeń cząstek w plazmie. I tak Mandelsztam [28] całość procesów wzbudzania od próbki do mierzonego natężenia linii dzieli następująco:

1. Przechodzenie atomów analizowanej próbki ze stanu stałego do plazmy:  $c \rightarrow N$
2. Przechodzenie pewnej liczby atomów ze stanu podstawowego w stany wzbudzone:  $N \rightarrow N^*$
3. Wypromieniowanie części dostarczonej energii wzbudzenia w postaci kwantów energii promieniowania:  $N^* \rightarrow J$
4. Zsumowanie natężenia tego promieniowania po całym obszarze świecącej plazmy:  $J \rightarrow I_M$
5. Wydzielenie interesującej nas linii i zamiana energii promieniowania na rejestrowany przez aparaturę sygnał, odpowiadający natężeniu linii o długości fali  $\lambda$ :  $I_M \rightarrow S_\lambda$

Wszystkie te procesy można zapisać symbolicznie w następującej postaci /rys. 1/:



Proces I obejmuje to wszystko, co dzieje się na elektrodach i dotyczy przechodzenia materiału próbki do plazmy. Odgrywają tu rolę takie czynniki, jak: charakter wyładowania elektrycznego, kształt i materiał elektrod, przewodnictwo cieplne i elektryczne, atmosfera, w której odbywa się wzbudzenie, struktura i skład chemiczny próbki itp. Mechanizm tych procesów jest tak złożony, że ilościowe ujęcie tego zagadnienia jest na razie niemożliwe. Dlatego analiza spektralna posługuje się wzorcami, od których wymaga się, aby odpowiadały składem, strukturą i postacią analizowanemu próbkom. Procesy II, III i IV związane z jonizacją, dysocjacją i transportem materii w plazmie decydują o efekcie tzw. wzbudzenia próbki i obejmują przejście od stężenia atomów w plazmie do natężenia linii V.

Reasumując, wzrost natężenia linii widmowych można uzyskać wpływając na następujące procesy:

1. Parowanie próbki
2. Transport par przez plazmę
3. Wzbudzenie cząstek w płazmie

Jednym z wielu czynników wpływających na powyższe procesy jest skład atmosfery gazowej, w której odbywa się wzbudzenie.

#### 1.2. Reakcje chemiczne w elektrodzie

Reakcje chemiczne w elektrodach węglowych szczegółowo opisano w pracach Schrolla [29, 30], Nickela [31, 32, 33, 34, 35] i Rautschke [36, 37, 38].

Schroll wyróżnia cztery zasadnicze typy reakcji:

1. Reakcje redukcji - korzystne dla pierwiastków, których temperatury wrzenia tlenków są wyższe niż samych pierwiastków, np. Zn, Cd, Hg, As. Czynnikiem redukującym jest zwykle proszek węglowy. Węgiel jest wprowadzany również w takich przypadkach, gdy chcemy główny składnik podłoża o bogatym widmie przeprowadzić w trudno lotny węgiel, np. Ta, Ti, Zr, W, V, Mo, Nb.
2. Reakcje utleniania - korzystne dla pierwiastków, których tlenki są bardziej lotne niż pierwiastki, np. Mo, As, Sb lub w celu zabezpieczenia przed przejściem w trudno lotne węgliki. Czynnikiem utleniającym są: tlenki, nadtlenki, azotany, węglany.

3. Reakcje chlorowcowania - stosowane najczęściej ze względu na to, że duża liczba halogenków metali ma temperaturę wrzenia niższą od temperatur parowania metali i innych ich związków.

Schroll zaleca fluorowanie takich pierwiastków, jak: Be, Ti, Ta, Zr, Al, Si; chlorowanie: Mg, Ca, Cr, Mo, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Ge, Ga, Sn, Bi. Jako czynniki fluorujące stosuje się najczęściej  $\text{CuF}_2$ , LiF i teflon, a chlorujące - AgCl i  $\text{PbCl}_2$ .

4. Reakcje siarczowania - korzystne dla pierwiastków, które tworzą łatwo lotne siarczki, np. In, Pb, Tl, As, Sb, Bi.

Substancje stosowane jako tzw. dodatki powinny spełniać według Schrolla szereg warunków. Szczególnie ważna jest współzależność temperaturowa: temperatury parowania próbki, temperatury elektrody i temperatury wrzenia lub sublimacji odczynnika.

Prawdopodobieństwa przebiegu reakcji chemicznych pozwalają ocenić rozważania termodynamiczne. Badana jest zwykle zależność entalpii swobodnej reakcji od temperatury. Pozwala to określić temperaturę potrzebną, by dana reakcja mogła przebiec w elektrodzie. Na przykład Nickel [33] obliczył, że reakcja między borem i NaF wymaga temperatury ponad  $2450^\circ\text{C}$ , podczas gdy reakcja między borem i  $\text{AlF}_3$  tylko ponad  $1370^\circ\text{C}$ . Obliczenia te są jednak przybliżone, ponieważ wartości wielu parametrów termodynamicznych



zostały obliczone i podane w literaturze dla warunków normalnych, a procesy w elektrodzie zachodzą w temperaturach rzędu kilku tysięcy kelwinów.

Oprócz zamierzonych reakcji chemicznych, które mają na celu polepszenie warunków analizy, w elektrodach węglowych przebiega również szereg reakcji niezależnie od woli analityka, często w niepożądanym przez niego kierunku.

Schroll podał w postaci układu okresowego zachowanie się poszczególnych pierwiastków w redukującej atmosferze węglowej w powietrzu. Biorąc pod uwagę prawdopodobieństwo przebiegu reakcji redukcji i powstawania węglików wpływających na lotność pierwiastków, podzielił on je na następujące grupy:

1. Bardzo łatwo lotne /temp. wrz.  $< 500^{\circ}\text{C}$ /: Hg, N, P, O, S, F, Cl, Br, J.
2. Łatwo lotne /temp. wrz.  $500\text{--}2000^{\circ}\text{C}$ /, pod warunkiem poddania procesowi redukcji węglem: Li, Na, K, Rb, Cs, Zn, Cd, Tl, As, Sb, Bi, Se, Te,
3. Łatwo lotne /temp. topn.  $\leq 2000^{\circ}\text{C}$ , temp. wrz. nieco powyżej  $2000^{\circ}\text{C}$ /: Mn, Cu, Ag, Ga, In, Ge, Sn, Pb.
4. Trudno lotne /temp. wrz.  $2000\text{--}3500^{\circ}\text{C}$ / i pierwiastki "lotne", które redukują się w temperaturze wyższej niż  $2000^{\circ}\text{C}$ : Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Pd, Au, Al, Fe, Co, Ni.
5. Bardzo trudno lotne /temp. wrz. powyżej  $3500^{\circ}\text{C}$ /: Zr, Hf, B, Nb, Ta, Pt, C, Si.
6. Pierwiastki "słabo" tworzące węgliki, tzn. takie, dla których temperatura tworzenia węglika jest wyższa niż  $2000^{\circ}\text{C}$ , lub których węgliki nie są trwałe termicznie: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Al.
7. Pierwiastki "silnie" tworzące węgliki, tzn. takie, które tworzą węgliki w temperaturze niższej niż  $2000^{\circ}\text{C}$ , lub których węgliki są trwałe termicznie: Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, B, C, Si.

### 1.3. Wpływ parametrów plazmy na natężenie linii widmowych

Plazma spektralnych źródeł wzbudzenia, ze względu na to, że nie jest układem zamkniętym i izolowanym od otoczenia, nie może znajdować się w stanie całkowitej równowagi termodynamicznej /RT/. Stałe oddziaływanie między plazmą i otoczeniem powoduje występowanie procesów transportu energii i materii. Plazma taka, ze względu na niejednorodność i cienkość optyczną, może znajdować się jedynie w stanie lokalnej równowagi termicznej /LRT/, to znaczy, że w każdym małym elemencie objętości plazmy może istnieć równowaga termiczna opisywana przez lokalną temperaturę  $T(x, y, z)$ .

Uwzględniając podstawowe procesy zachodzące w plaźmie /dysocjacja, jonizacja, wzbudzenie i transport/, od których zależne jest natężenie linii widmowych, można napisać następujące wyrażenie [2] na natężenie linii emitowanej przez atom obojętny:

$$I_{ki} = \text{const } n \frac{(1 - \alpha)\beta}{1 - \alpha(1 - \beta)} 10^{-\frac{\alpha g_k}{Z}} \exp[-E_k/kT] \quad (3)$$

gdzie:

$n$  - całkowita gęstość atomów danego rodzaju [ $\text{cm}^{-3}$ ]

$\alpha$  - stopień jonizacji

$\beta$  - stopień dysocjacji

$g_k$  - waga statystyczna poziomu  $k$

$Z$  - funkcja podziału

$E_k$  - energia stanu  $k$  [eV]

$k$  - stała Boltzmana

$T$  - temperatura [K]

Z równania tego wynika zależność natężenia linii od dwóch podstawowych parametrów plazmy: temperatury i ciśnienia elektronowego. Zależność od temperatury, poza występującą w wykładniku potęgowym, jest ukryta dodatkowo w wielkościach  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $Z$ . Zależność od ciśnienia elektronowego mieści się w wielkości  $\alpha$ .

Z prawa Sahy:

$$\lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} = - \lg p_e + \frac{5}{2} \lg T - \frac{5040}{T} E_j + \lg \frac{Z_j}{Z_a} - 6,18 \quad (4)$$

gdzie:  $p_e$  - ciśnienie elektronowe,  $E_j$  - energia jonizacji, opisującego równowagę procesu jonizacji wynika, że gęstość elektronów jest nie tylko rosnącą funkcją temperatury, lecz zależy w znacznym stopniu także od energii jonizacji danego składnika. Z rozważań tych wynika, że temperatura plazmy jest determinowana naturą pierwiastka dostarczającego elektrony, a ciśnienie elektronów  $p_e$  /lub stężenie  $n_e$ / jest proporcjonalne do zawartości tego pierwiastka w próbce.

#### 1.4. Pomiar temperatury plazmy i ciśnienia elektronowego

Pomiar temperatury plazmy jest dokonywany najczęściej metodą spektralną [1, 2, 39]. Wykorzystuje się tu ładunek informacji, jaki zawiera promieniowanie elektromagnetyczne emitowane przez plazmę w toku procesu analitycznego.

Zasada pomiaru temperatury wg Ornsteina polega na wykorzystaniu zależności od temperatury względnej intensywności dwu linii wybranego pierwiastka o znanych prawdopodobieństwach przejść. Stosunek natężeń dwu linii widmowych  $a$  i  $b$  można napisać jako:

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{(gA)_a \lambda_b}{(gA)_b \lambda_a} \exp[-(E_a - E_b)/kT] \quad (5)$$

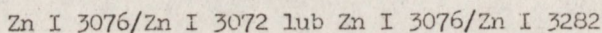
gdzie:  $E_a$  i  $E_b$  są potencjałami wzbudzenia w eV obydwu linii spektralnych,  $g_a$  i  $g_b$  - wagi statystyczne,  $A_a$  i  $A_b$  - odpowiednie prawdopodobieństwa przejść,  $\lambda_a$  i  $\lambda_b$  - długości fali,  $I_a$  i  $I_b$  są wartościami odpowiednich intensywności,  $T$  - temperatura,  $k$  - stała Boltzmannna.

Stąd:

$$T = \frac{5040(E_a - E_b)}{\lg(gA)_a : (gA)_b - \lg \lambda_a / \lambda_b - \lg I_a / I_b} \quad (6)$$

Aby była zapewniona prawidłowość pomiaru temperatury na podstawie tego równania, pierwiastek-termometr musi spełniać szereg warunków odnośnie szybkości parowania, wartości energii jonizacji, odległości między liniami i różnic energii wzbudzenia, zapewniających dużą wartość stosunku:  $(gA)_a : (gA)_b$ .

Najczęściej stosowanym pierwiastkiem-termometrem jest cynk z parami linii:



Po podstawieniu do poprzedniego równania liczbowych wartości stałych otrzymuje się następujące wyrażenie na temperaturę plazmy:

$$T = \frac{20510}{2,580 + \Delta Y \frac{3076}{3072}} \quad (7)$$

$$T = \frac{18850}{3,258 + \Delta Y \frac{3076}{3282}} \quad (8)$$

$$\text{gdzie: } Y_b^a = \lg I_a / I_b \quad (9)$$

Ciśnienie elektronowe mierzy się metodą opartą na pomiarze względnych natężeń dwu linii należących do jonów i atomów tego samego pierwiastka, w przypadku, gdy znana jest temperatura plazmy [1].

Wychodząc z wyrażenia na stosunek natężeń takiej pary linii oraz ze wzoru Sahy, otrzymuje się zależność:

$$\lg p_e = \lg \frac{g^+ A^+ \nu^+}{g A \nu} - \frac{5040}{T} (E_j + E_w^+ - E_w) + \frac{5}{2} \lg T - 6,18 - \lg \frac{I^+}{I} \quad (10)$$

gdzie:

$p_e$  - ciśnienie elektronowe [at]

$g^+$ ,  $g$  - wagi statystyczne poziomu wzbudzonego jonu i atomu

$A^+$ ,  $A$  - prawdopodobieństwa przejść dla linii jonowej i atomowej  
 $\nu^+$ ,  $\nu$  - częstotliwość promieniowania linii jonowej i atomowej [eV]  
 $T$  - temperatura [K]  
 $E_j$  - energia jonizacji [eV]  
 $E_w^+$ ,  $E_w$  - energia wzbudzenia linii jonowej i atomowej [eV]  
 $I^+$ ,  $I$  - natężenie linii jonowej i atomowej

Do pomiaru ciśnienia elektronowego najczęściej są stosowane linie magnezu, a mianowicie pary:

Mg II 2796/Mg I 2780                      lub                      Mg II 2796/Mg I 2852

Jeśli oznaczy się:

$$\Delta Y_1 = \lg \frac{I^+}{I} \left( \frac{\text{Mg II } 2796}{\text{Mg I } 2780} \right) \quad (11)$$

$$\Delta Y_2 = \lg \frac{I^+}{I} \left( \frac{\text{Mg II } 2796}{\text{Mg I } 2852} \right) \quad (12)$$

to po podstawieniu do wzoru (10) liczbowych wartości stałych otrzymuje się następujące wyrażenie na ciśnienie elektronowe:

$$\lg p_e = - \Delta Y_1 - 4,91 \frac{5040}{T} + \frac{5}{2} \lg T - 6,68 \quad (13)$$

$$\lg p_e = - \Delta Y_2 - 7,72 \frac{5040}{T} + \frac{5}{2} \lg T - 6,11 \quad (14)$$

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W celu podwyższenia wykrywalności stosowanych metod analizy materiałów wysokiej czystości /tabela 1/ przeprowadzono próby wzbudzania grafitowych koncentratów zanieczyszczeń w atmosferze innej niż powietrze [40].

Wykonano trzy typy palników umożliwiającą pracę w atmosferze ochronnej. Badano wpływ składu atmosfery gazowej otaczającej łuk na natężenie linii widmowych. Uzyskano wykresy parowania pierwiastków z matrycy grafitowej w obecności chlorku sodu jako nośnika w atmosferze powietrza, argonu i mieszanie argonu z tlenem. Zmierzono temperaturę plazmy i ciśnienie elektronowe przy różnym składzie atmosfery. Określono wpływ prędkości przepływu gazu na temperaturę plazmy, ciśnienie elektronowe i natężenie linii widmowych.

### 2.1. Palnik do wzbudzania próbek w atmosferze ochronnej

Wymienione w literaturze palniki do wzbudzania próbek w atmosferze

ochronnej są zaopatrzone często w specjalne komory zapewniające całkowitą izolację od atmosfery powietrza.

Praca z takimi komorami jest niewygodna. Przed każdą ekspozycją trzeba komorę przepłukać strumieniem gazu ochronnego. Próbka proszkowa, wybita z krateru elektrody, krąży po komorze i osadza się na jej ściankach. Są więc trudności z oznaczaniem pierwiastków w ilościach śladowych. Utrudniona jest również wymiana próbek i elektrod. Nie jest łatwe dobranie odpowiedniej prędkości przepływu gazu, powstają przeciwprądy istotnie wpływające na stabilność łuku.

Biorąc to wszystko pod uwagę, wykonano trzy typy palników umożliwiających pracę w atmosferze ochronnej /rys. 2, 3, 4/. Próby wstępne dotyczyły jakościowej oceny zachowania się łuku przy zmiennym składzie atmosfery, tzn. stabilności palenia, wędrowania łuku, zużycia elektrod, zachowania się próbki, obrazu plazmy łuku itp. Stosowano argon i mieszaniny argonu z tlenem w różnych stosunkach ilościowych: 20:1, 10:1, 6:1, 4:1, 2:1 i 1:1. Zmieniano również prędkość przepływu gazu ochronnego.

Stwierdzono, że każdy typ palnika wymaga innych warunków pracy. Przyczyną tkwią przede wszystkim w sposobie chłodzenia elektrod i kierunku przepływu gazu. Osobne zagadnienie stanowi zawartość tlenu w argonie. Zaobserwowano różnice rozkładu temperatur w obszarze elektroda-plazma. Ze wzrostem zawartości tlenu wzrasta temperatura anody i powiększa się odległość między elektrodami, pogarsza się również stabilność łuku. Duże zużycie elektrod zaobserwowano już przy 33% zawartości tlenu w argonie.

W wyniku prób wstępnych odrzucono mieszanki argonu z tlenem 2:1 i 1:1, jako powodujące zbyt dużą "konsumpcję" elektrod. Odrzucono również palnik przedstawiony na rys. 2. Największe nadzieje łączono z palnikiem o podwójnym przepływie gazu, wykonanym według własnej konstrukcji /rys. 4/. Elektrode z próbką, otoczoną płaszczem wodnym, umieszczano na specjalnej metalowej podstawie, tzw. wyrzutniku, który po zakończeniu ekspozycji pozwala na szybką wymianę elektrod. Gaz płynie dwoma niezależnymi strumieniami. Zewnętrzny strumień argonu cylindrycznie otacza łuk, strumień wewnętrzny bierze udział w tworzeniu plazmy. Pozwala to na odizolowanie łuku od otaczającego powietrza, a więc pozbycie się w widmie pasm cyjanowych. Całe urządzenie jest połączone ze statywem spektrografu PGS-2 /lub Q-24/ za pomocą specjalnego ceramicznego łącznika. Palnik ten jest prototypem i wymaga jeszcze dopracowania konstrukcyjnego. Ze względu na zbyt duże wymiary niektórych zespołów nie jest zbyt wygodny w obsłudze. Do dalszych prac zmodyfikowano palnik Margoshesa /rys. 3/. Zmieniono tu sposób chłodzenia próbki i przepływ gazu. W celu ustalenia optymalnych warunków pracy dla tego palnika przeprowadzono szereg doświadczeń, zmieniając skład atmosfery, prędkość przepływu gazu, czas naświetlania, odległość i kształt elektrod, natężenie prądu, chłodzenie elektrod, zewnętrzny układ optyczny itp.

## 2.2. Warunki wykonywania doświadczeń

Do prac nad poprawą wykrywalności pierwiastków w analizie spektralnej materiałów wysokiej czystości posłużył proszek grafitowy jako materiał do badań zawierający pierwiastki - zanieczyszczenia rzędu  $10+300 \mu\text{g}$  i chlorek sodu w ilości 4%.

Do badań wybrano celową próbkę zawierającą zanieczyszczenia o stężeniach znacznie przekraczających wykrywalności w stosowanych metodach, ze względu na konieczność pomiarów zaczerpień linii również przy stosowaniu niekorzystnych warunków analizy. Wszystkie zanieczyszczenia wraz z postacią związku chemicznego w jakiej oznaczane pierwiastki wprowadzono do proszku grafitowego, liniami pomiarowymi, potencjałami jonizacji pierwiastków i potencjałami wzbudzenia linii zebrano w tabeli 2.

Tabela 2

Wykaz oznaczanych pierwiastków

Związek chemiczny wyjściowy	Charakterystyka spektralna pierwiastków [41]			
	Pierwiastek	Długość fali linii analitycznej	Potencjał wzbudzenia linii analitycznej	Potencjał jonizacji atomu
		nm	eV	
1	2	3	4	5
$\text{In}_2\text{O}_3$	In	I 325,6	4,08	5,78
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	Ga	I 294,3	4,31	6,00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Al	I 308,2	4,02	5,98
$\text{CaCO}_3$	Ca	II 317,9	7,05	6,11
$\text{Tl}_2\text{O}_3$	Tl	I 276,7	4,48	6,10
$\text{V}_2\text{O}_5$	V	I 318,5	3,96	6,74
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Cr	II 283,5	5,93	6,76
$\text{Ti}_2\text{O}_3$	Ti	II 307,8	3,68	6,82
$\text{MoO}_3$	Mo	II 281,6	6,06	7,10
$\text{SnO}_2$	Sn	I 283,9	4,78	7,28
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	Bi	I 306,7	4,04	7,28
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	Mn	I 279,8	4,43	7,43
$\text{PbO}$	Pb	I 283,3	4,37	7,41
$\text{MgO}$	Mg	II 279,5	4,43	7,64

1	2	3	4	5
NiO	Ni	I 305,0	4,09	7,63
Ag <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag	I 328,0	3,78	7,57
CuO	Cu	I 327,3	3,78	7,72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	I 302,0	4,11	7,87
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co	II 345,3	4,03	7,86
GeO <sub>2</sub>	Ge	I 265,1	4,85	7,88
SiO <sub>2</sub>	Si	I 288,1	5,08	8,14
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	Pd	I 324,2	4,64	8,33
Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sb	I 259,8	5,98	8,63
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	B	I 249,7	4,96	8,29
CdO	Cd	I 228,8	5,41	8,99
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Pt	I 265,9	4,66	9,00
Au	Au	I 267,5	4,63	9,22
BeO	Be	I 234,8	5,28	9,32
ZnO	Zn	I 328,2	7,78	9,39
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As	I 234,9	6,59	9,81
HgO	Hg	I 253,6	4,88	10,43

Jak wynika z tabeli 2 prawie wszystkie pierwiastki wprowadzono do matrycy grafitowej jako tlenki, z wyjątkiem Ca, B, Pd, Pt i Au. Złoto, po rozpuszczeniu w wodzie królewskiej, odparowywano do sucha z dodatkiem proszku grafitowego i ucierano w moździerz agatowym z innymi związkami. Przy wyborze testowanych pierwiastków kierowano się częstotliwością wymaganych oznaczeń w różnych materiałach wysokiej czystości. Z tak przygotowanej próbki sporządzano odważki 20 mg, które umieszczano w kraterkach elektrod węglowych wysokiej czystości firmy Ringsdorff-Werke. Przed użyciem elektrody przedpalano w ciągu 20 s w 10 A łuku prądu stałego dla oczyszczenia powierzchni. Z uwagi na silne nagrzewanie się górnej elektrody zastosowano chłodzenie wodne wykonane według własnej konstrukcji /rys. 5/.

Badaną próbkę wzbudzano przy użyciu różnych palników w atmosferze powietrza, argonu, mieszaninach argonu z tlenem w różnych stosunkach ilościowych i stosując zmienne prędkości przepływu gazu. Mierzono stosunek natężenia linii do tła fotometrowanego obok linii. Kalibrację emulsji

fotograficznej dla różnych długości fal wykonywano za pomocą filtra 6-stopniowego. Po uwzględnieniu poprawki na tło, uzyskiwano wartości logarytmów intensywności linii. Jako źródło wzbudzenia służył łuk prądu stałego o natężeniu prądu 10 A z generatora ABR-3 połączonego z prostownikiem selenowym. Warunki, w jakich wykonywano doświadczenia przedstawiono poniżej:

spektrograf	- siatkowy, typ PGS-2, I rząd widma, szerokość szczeliny 12 $\mu\text{m}$
elektrody	- grafitowe, RW-O $\varnothing$ 6 mm, dolna: krater $\varnothing$ 4 mm, głębokość 4 mm, górna: stożek ścięty $\varnothing$ 2 mm, chłodzone wodą
odległość elektrod	- 3 mm
odważka	- 20 mg
skład atmosfery	- powietrze argon argon + tlen
płyty fotograficzne	- 34B50, firmy Gevaert
wywoływacz	- metolo-hydrochinonowy
czas wywoływania	- 70 s

W celu kontroli stabilności warunków wzbudzenia dokonywano pomiaru temperatury plazmy i ciśnienia elektronowego.

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

#### 3.1. Wpływ zawartości tlenu w argonie na natężenie linii

Przeprowadzono badania wpływu zawartości tlenu w argonie na intensywność linii widmowych poszczególnych pierwiastków. Testowane pierwiastki, zgodnie z propozycją Schrolla podzielono następująco:

I. Bardzo łatwo lotne : Hg.

II. Łatwo lotne: Zn, Cd, Tl, As, Bi, Mn, Cu, Ag, Ga, In, Ge, Sn, Pb.

III. Trudno lotne: Be, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Pd, Al, Au.

IV. Bardzo trudno lotne: Mo, Pt, B, Si.

Uzyskane wyniki przykładowo przedstawiono na rysunkach od 6 do 10. Zaobserwowano znaczny wzrost natężenia linii pierwiastków trudno lotnych /Mo, Ti, Si, Al, Ni, B, V, Pd, Fe, Au, Cu/ ze wzrostem zawartości tlenu, poczynając już od stężenia 10:1. Intensywność linii Hg, Zn, Cd i In nie zależy od zawartości tlenu w argonie. Rtęć, cynk i kadm odparowują z krateru elektrody w wyniku procesu redukcji, a  $\text{In}_2\text{O}_3$  sublimuje już w temperaturze 850°C.

Charakter zmian intensywności linii Ge, Sn, Sb, Tl, As, Ga, Ag, Cr, Bi i Mn jest podobny do pierwiastków trudno lotnych, ale wpływ tlenu nie zaznacza się tutaj tak ostro. Intensywność linii rośnie już od stężenia 10:1, ale łagodniej. Intensywność linii Ca i Mg ma tendencję lekko malejącą.



### 3.2. Wpływ składu atmosfery na prędkość parowania pierwiastków z matrycy grafitowej w obecności chlorku sodu jako nośnika

Wpływ składu atmosfery na przebieg procesów zachodzących w elektrodzie, a decydujących o prędkości przechodzenia próbki z elektrody do plazmy, przedstawiono w postaci tzw. krzywych parowania na rysunkach od 11 do 38. Mierzono tu intensywność linii w funkcji czasu podczas odparowywania próbki w atmosferze powietrza, argonu i mieszaniny argonu z tlenem w stosunku 4:1.

Zaobserwowano zupełnie inny sposób parowania pierwiastków w atmosferze powietrza od parowania w argonie lub jego mieszaninie z tlenem. Ogólnie można powiedzieć, że parowanie w powietrzu odbywa się bardzo szybko, nierzadko eksplozywnie, wpływając niekorzystnie na precyzję metody analitycznej. Oczywiście nakłada się tu jeszcze chlorujące działania NaCl i ono to przede wszystkim powoduje, że chlorki oznaczanych pierwiastków wyparowują z elektrody w pierwszych 20 czy 30 sekundach palenia się żuku. Dotyczy to takich pierwiastków, jak: Cu, Mg, Ag, Al, V, Mn, Cr, Co, Ni, Fe, Ti, których charakter parowania jest podobny. Zbliżony kształt krzywych parowania zaobserwowano dla krzemu i palladu. Po pierwszych 20 sekundach intensywność linii osiąga maksimum, by potem opaść gwałtownie. Kształt krzywych parowania kadmu, cynku i rtęci potwierdza wnioski wyciągnięte z wykresów 6, 7, 8.

Zupełnie inny kształt krzywych parowania zaobserwowano w argonie. Pierwiastki parują bardzo stabilnie, by po 50 sekundach osiągnąć niewielkie maksimum /Cu, Ag, Mg, Ge, Sn, Mn, Fe/ lub jak Co, Pd, Au, Al, Ti, V, Sb, B po pewnym osłabieniu intensywności osiągnąć maksimum wyraźne. Wyraźnie różnie w czasie intensywność linii Ca i Cr, natomiast krzywe parowania In i Bi mają tendencję lekko malejącą. Rtęć wyparowuje natychmiast z elektrody /rys. 18/, kadm po 30 s /rys. 12/, a czas parowania cynku jest wyraźnie wydłużony /rys. 33/.

Krzywe parowania w mieszaninie Ar + O<sub>2</sub> /4:1/ wszystkich pierwiastków mają tendencję malejącą wolniej: Be, B, Mn, Mg, Cu, Ag, lub nieco szybciej: Au, Cd, Ca, Zn, Ga, Ge, Sn, Si, Ti, Bi, Cr, Mo, Co, Fe, Ni, Pb. Bardzo szybko parują: Pd, Tl, In, Al, V, Sb.

### 3.3. Wpływ składu atmosfery na intensywność linii widmowych

Wpływ składu atmosfery na intensywność linii poszczególnych pierwiastków przedstawiono w tabeli 3. Jako punkt odniesienia przyjęto intensywność linii uzyskaną w tzw. wolno palącym się żuku węglowym w powietrzu, czyli warunki w jakich dotychczas wykonywano w naszym laboratorium analizy materiałów wysokiej czystości. Prędkość przepływu argonu i jego mieszanin z tlenem wynosiła 120 l/h.

## Wpływ składu atmosfery na natężenie linii

Pier- wiastek	lg $I_L/I_T$					
	Powie- trze	Argon	Mieszanka Ar+O <sub>2</sub>			
			20:1	10:1	6:1	4:1
Hg	1,00	1,50	1,42	1,62	1,54	1,42
Zn	1,00	1,00	0,95	0,92	0,95	1,04
Cd	1,00	1,66	1,86	1,84	1,71	1,61
Tl	1,00	0,72	0,79	0,78	0,70	0,74
As	1,00	0,90	0,89	0,89	1,11	1,15
Sb	1,00	0,69	0,60	0,57	0,67	0,91
Bi	1,00	0,96	0,90	0,87	0,94	1,05
Mn	1,00	0,82	0,79	0,76	0,80	0,98
Cu	1,00	0,91	0,84	0,83	0,96	1,05
Ag	1,00	0,95	0,95	0,94	0,93	0,99
Ga	1,00	0,68	0,63	0,53	0,61	0,77
In	1,00	0,83	0,87	0,84	0,77	0,78
Ge	1,00	0,86	0,81	0,75	0,85	1,04
Sn	1,00	0,81	0,76	0,72	0,79	0,90
Pb	1,00	0,93	0,94	0,91	0,91	0,97
Be	1,00	1,04	1,00	1,01	1,04	1,13
Mg	1,00	1,12	1,12	1,12	1,09	1,10
Ca	1,00	1,14	1,11	1,08	1,00	0,96
Ti	1,00	0,62	0,50	0,48	0,67	0,82
V	1,00	0,49	0,37	0,35	0,53	0,67
Cr	1,00	0,96	0,94	0,94	0,94	0,97
Fe	1,00	0,69	0,61	0,58	0,73	0,85
Co	1,00	0,65	0,56	0,53	0,75	0,91
Ni	1,00	0,55	0,42	0,41	0,62	0,82
Pd	1,00	0,55	0,47	0,43	0,55	0,75
Al	1,00	0,48	0,42	0,40	0,47	0,61
Au	1,00	0,63	0,53	0,51	0,61	0,90
Mo	1,00	0,47	0,09	0,01	0,65	1,18
Pt	1,00	-	-	-	0,21	0,38
B	1,00	0,58	0,50	0,48	0,66	0,90
Si	1,00	0,48	0,37	0,34	0,48	0,75

Jak widać z tabeli 3 wyraźnie niekorzystna jest atmosfera powietrza dla rtęci i kadmu. Intensywność linii cynku nie ulega zmianom. Mimo, że obecność tlenu wpływa wyraźnie na wzrost intensywności linii pierwiastków trudno lotnych, to ogólnie biorąc najwyższa jest intensywność linii w powietrzu.

Biorąc pod uwagę wykresy obrazujące prędkość parowania pierwiastków w łuku /rys. 11-38/ możemy stwierdzić, że przyczyną są tu różnice w procesach transportu materii i energii w płazmie łuku w powietrzu, argonie i mieszaninach argonu z tlenem. Transport cząstek w kierunku osiowym, związany głównie z procesem konwekcji i działaniem pola elektrycznego, jest inny przy wolnym spalaniu w powietrzu a inny podczas odparowywania przy wymuszonej prędkości przepływu gazu. Wiąże się z tym ściśle czas przebywania cząstek w łuku, a tym samym stężenie atomów w płazmie, co w konsekwencji wpływa na natężenie linii widmowych.

### 3.4. Pomiar temperatury plazmy i ciśnienie elektronowe przy różnym składzie atmosfery

Wykonano pomiary temperatury plazmy i ciśnienia elektronowego przy różnych składach atmosfery gazowej otaczającej łuk. Na rysunkach 39, 40 i 41 przedstawiono zmianę temperatury plazmy i ciśnienia elektronowego podczas odparowywania pierwiastków w wolno palącym się łuku węglowym w powietrzu /rys. 39/, argonie /rys. 40/ oraz mieszaninie argonu z tlenem w stosunku 4:1 /rys. 41/, przy ustalonej prędkości przepływu gazu równej 120 l/h.

Jak wiadomo [1, 2] głównym źródłem elektronów w płazmie jest pierwiastek o najniższej energii jonizacji. Na rys. 42 przedstawiono zmianę intensywności linii sodu podczas odparowywania próbki w atmosferze powietrza, argonu i mieszaninie argonu z tlenem. Z wykresu widać, że istnieje korelacja między intensywnością linii sodu Na 285,3 mm a ciśnieniem elektronowym.

W tabeli 4 przedstawiono wpływ składu atmosfery na średnią temperaturę plazmy i średnie ciśnienie elektronowe.

Tabela 4

Wpływ składu atmosfery na temperaturę plazmy i ciśnienie elektronowe

	Powietrze	Argon	Mieszanina Ar+O <sub>2</sub>			
			20:1	10:1	6:1	4:1
T [K]	6405	6352	6341	6341	6341	6545
p <sub>e</sub> [at <sup>m</sup> ]	9,3·10 <sup>-4</sup>	3,2·10 <sup>-4</sup>	3,3·10 <sup>-4</sup>	3,2·10 <sup>-4</sup>	3,5·10 <sup>-4</sup>	6,7·10 <sup>-4</sup>
n <sub>e</sub> [cm <sup>-3</sup> ]	1,0·10 <sup>15</sup>	3,7·10 <sup>14</sup>	3,8·10 <sup>14</sup>	3,7·10 <sup>14</sup>	4,0·10 <sup>14</sup>	7,5·10 <sup>14</sup>
*) 1 at = 0,980·10 <sup>-1</sup> MPa						

Dla porównania wartości ciśnienia elektronowego p<sub>e</sub> przeliczono na stężenie /gęstość/ elektronów n<sub>e</sub>.

Jak wynika z tabeli 4 niewielkie różnice w zawartości tlenu nie wpływają na wartość temperatury plazmy. Znacznie wyższa /ok. 200°C/ jest temperatura plazmy zawierającej 20% tlenu. Daje się zauważyć wzrost ciśnienia elektronowego ze wzrostem zawartości tlenu. Potwierdza się również wzrost ciśnienia elektronowego ze wzrostem temperatury.

### 3.5. Wpływ prędkości przepływu gazu na temperaturę plazmy, ciśnienie elektronowe i intensywność linii widmowych

Wykonano pomiary temperatury plazmy i ciśnienia elektronowego przy zmiennej prędkości przepływu argonu. Wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Wpływ prędkości przepływu argonu na temperaturę plazmy i ciśnienie elektronowe

	Prędkość przepływu argonu [l/min]					
	50	100	150	200	250	300
T [K]	6225	6330	6405	6382	6257	6026
$p_e$ [at <sup>**</sup> ]	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
$n_e$ [cm <sup>3</sup> ]	$1,5 \cdot 10^{15}$	$5,5 \cdot 10^{14}$	$4,5 \cdot 10^{14}$	$4,3 \cdot 10^{14}$	$3,7 \cdot 10^{14}$	$2,6 \cdot 10^{14}$
*) $1 \text{ at} = 0,980 \cdot 10^{-1} \text{ MPa}$						

Jak wynika z tabeli 5 temperatura plazmy wzrasta do pewnego momentu i przy większej prędkości przepływu gazu maleje. W celu przekonania się jaki jest wpływ prędkości przepływu gazu na natężenie linii widmowych podano przykładowo /rys. 43, 44/ zmiany natężenia linii miedzi, magnezu, bizmutu, srebra, cynku i sodu.

We wszystkich przypadkach /poza cynkiem/ wzrost prędkości przepływu gazu powoduje spadek intensywności linii. Wyniki te potwierdzają wpływ procesów transportu na stężenie atomów w plaźmie. Stwierdzono również obniżenie intensywności tła ze wzrostem prędkości przepływu gazu.

## 4. WNIOSKI

Uzyskane wyniki potwierdzają zależność natężenia linii widmowych od składu atmosfery gazowej otaczającej łuk.

Wydaje się, że sposób parowania pierwiastków jest inny w wolno palącym się łuku węglowym w powietrzu i podczas odparowywania próbki przy wymuszonej prędkości przepływu gazu. Wiąże się z tym ściśle czas przebywania cząstek w łuku, a tym samym stężenie atomów w plaźmie, decydujące przeciw

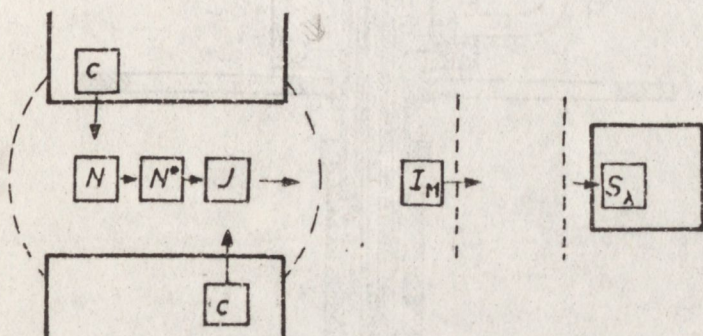
o natężeniu linii widmowych.

Analizując wykresy parowania pierwiastków i dane zawarte w tabeli 3 napotkano na trudności ze sformułowaniem wniosków o charakterze ogólnym. Poszczególne pierwiastki zachowały w znacznej mierze własną indywidualność przy zmianie parametrów procesu analizy. Jedne pierwiastki /np. Cu, Mn, Ag, Ca, Ga, Fe, Be, B/ wymagały długiego czasu do całkowitego wyparowania z krateru elektrody węglowej, inne /np. Hg, Tl/ parowały prawie natychmiast. Dla jednych pierwiastków /np. Sb, Be, Ti, V, Fe, Co, Ni, Pd, Al, Au, Mo, Pt, B, Si/ najlepsza była atmosfera składająca się z 4 części argonu i 1 części tlenu, dla innych /np. Zn, Tl, Ag, Pb, Mg, Cr/ zmiana zawartości tlenu nie miała specjalnego znaczenia. Dla jednych pierwiastków ważniejszy był skład atmosfery, dla innych czas ekspozycji a dla jeszcze innych prędkość przepływu gazu. Zastąpienie powietrza argonem, czy jego mieszaniną z tlenem zmniejszyło tło. Umożliwia to korzystanie z linii analitycznych o niższych energiach wzbudzenia, a więc o wyższej wykrywalności, ale położonych w zakresie pasm cyjanowych, np. Ti 337,2 nm,  $E_w = 3,68$  eV, a nie Ti 308,8 nm, o  $E_w = 4,07$  eV; Co 345,3 nm,  $E_w = 4,02$  eV, a nie Co 241,1 nm, o  $E_w = 5,24$  eV.

W świetle przedstawionego materiału doświadczalnego można stwierdzić, że procesy decydujące o natężeniu linii widmowych są trudne i skomplikowane. Za stężenie atomów w płazmie są odpowiedzialne przede wszystkim procesy transportu energii i materii.

Atmosfera otaczająca łuk działa wybiórczo na poszczególne pierwiastki, zwiększając natężenie linii jednych, a obniżając drugich. W tej sytuacji, w celu jednoznacznego określenia optymalnych wartości rozpatrywanych parametrów, postanowiono utworzyć modele matematyczne badanych zależności na podstawie matematycznej teorii planowania, doświadczeń ekstremalnych [42, 43]. Uzyskane wyniki [44] zostaną przedstawione w następnym artykule.

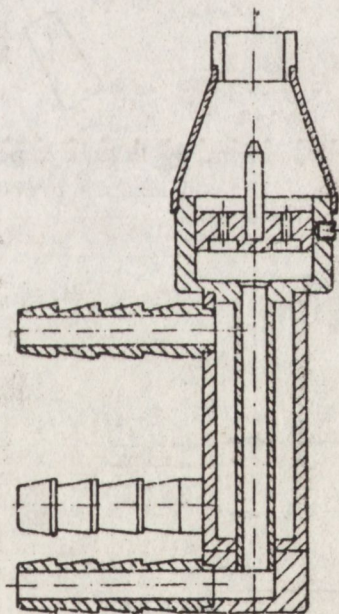
/Tekst dostarczono 28.02.1984 r./



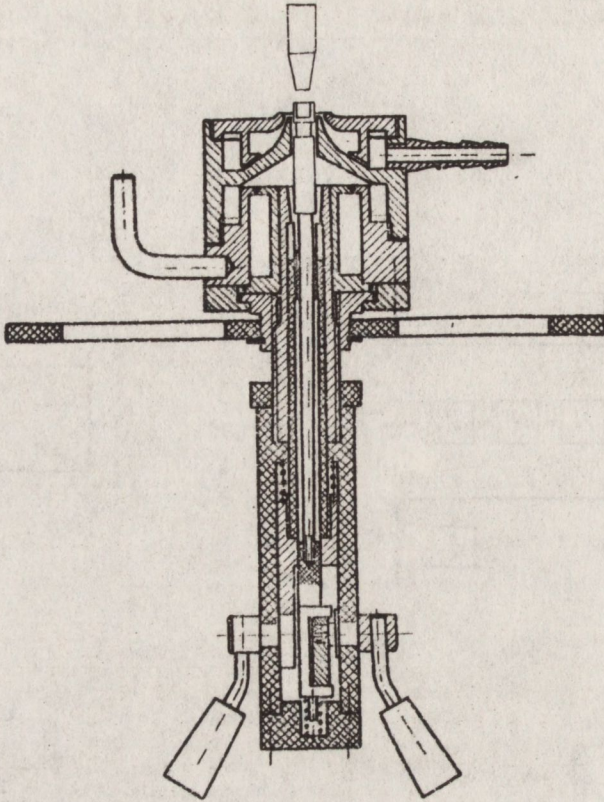
Rys. 1. Procesy wzbudzania próbki



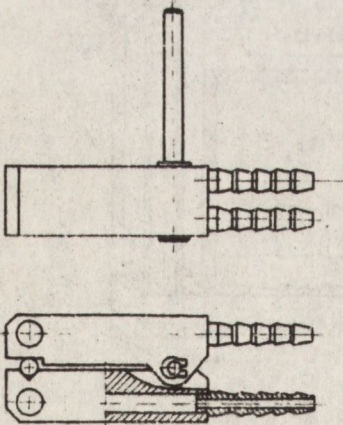
Rys. 2. Palnik do wzbudzania próbek w atmosferze ochronnej



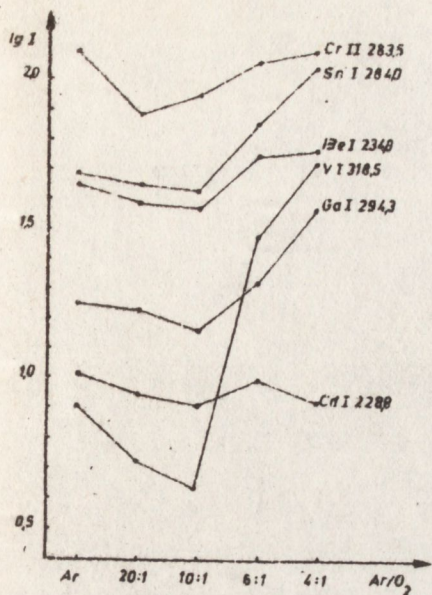
Rys. 3. Palnik do wzbudzania próbek według Margoshes'a



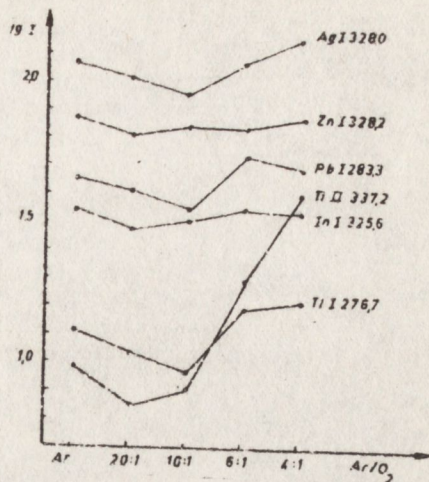
Rys. 4. Palnik z podwójnym przepływem gazu do wzbudzania próbek w atmosferze ochronnej



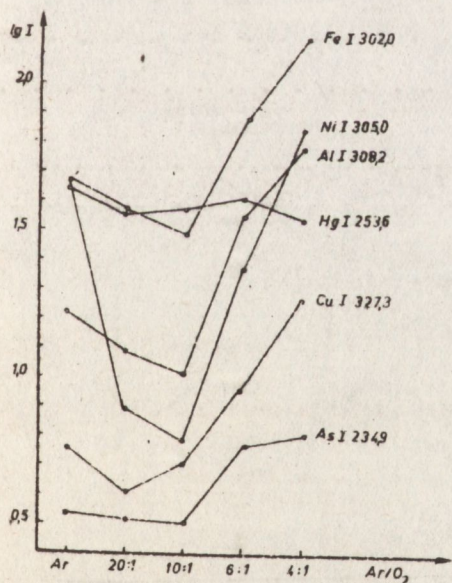
Rys. 5. Uchwyty elektrod chłodzone wodą



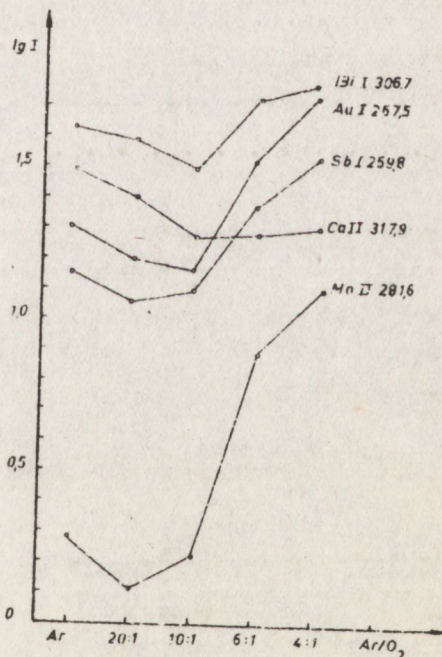
Rys. 6. Wpływ zawartości tlenu w argonie na intensywność linii Cr, Sn, Be, V, Ga, Cd



Rys. 7. Wpływ zawartości tlenu w argonie na intensywność linii Ag, Zn, Pb, Ti, In, Tl

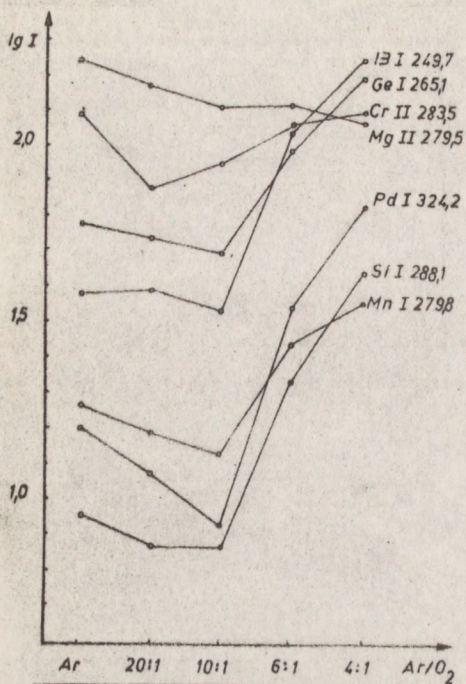


Rys. 8. Wpływ zawartości tlenu w argonie na intensywność linii Fe, Ni, Al, Hg, Cu, As

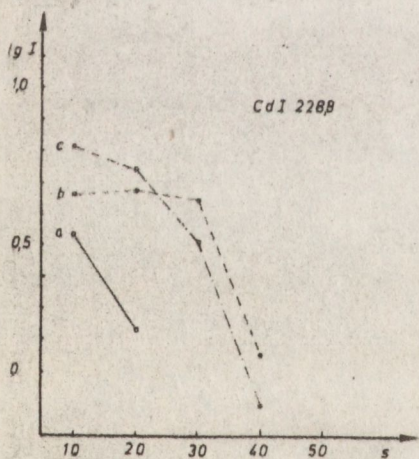


Rys. 9. Wpływ zawartości tlenu w argonie na intensywność linii Bi, Au, Sb, Ca, Mo

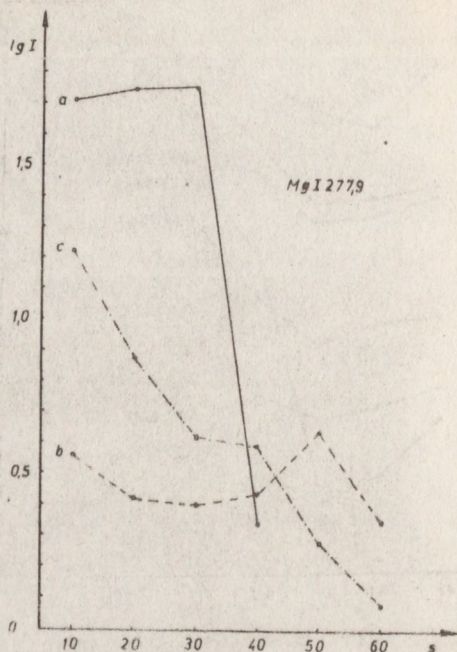




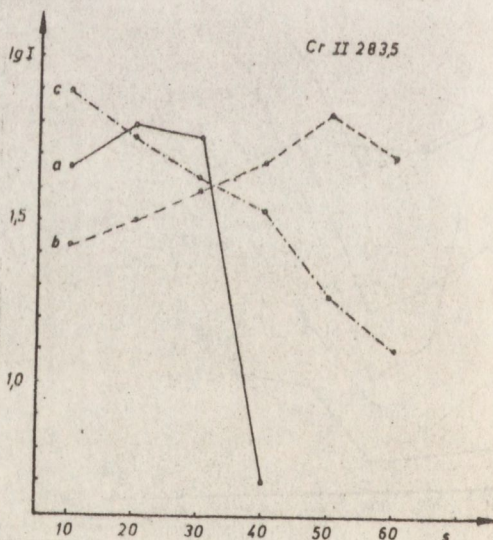
Rys. 10. Wpływ zawartości tlenu w argonie na intensywność linii B, Ge, Cr, Mg, Pd, Si, Mn



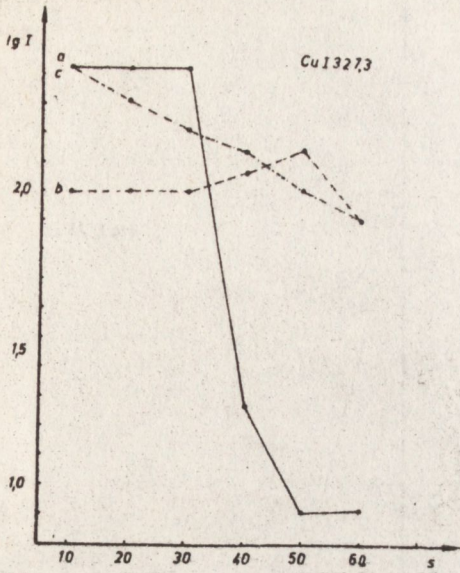
Rys. 12. Zmiany intensywności linii kadmu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



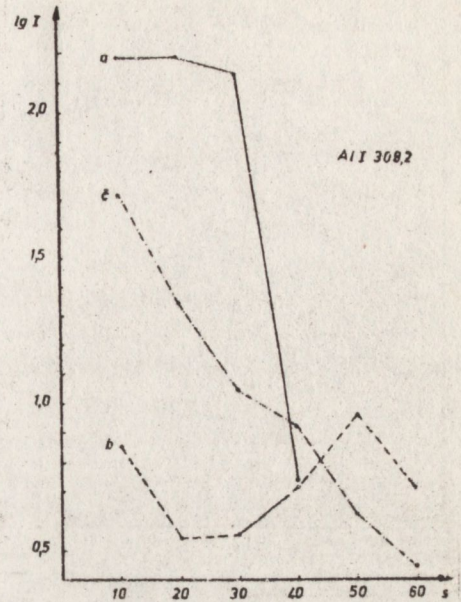
Rys. 11. Zmiany intensywności linii magnezu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



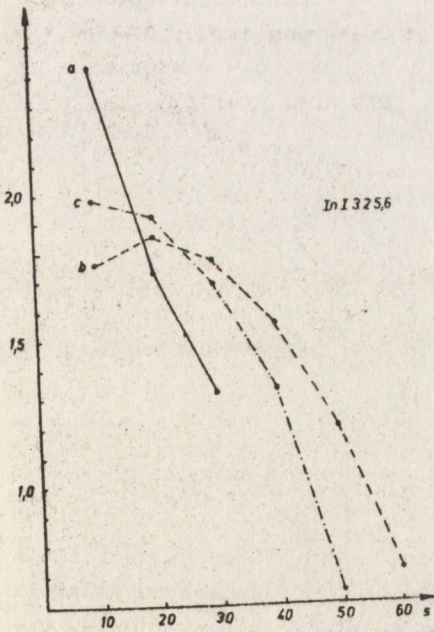
Rys. 13. Zmiany intensywności linii chromu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



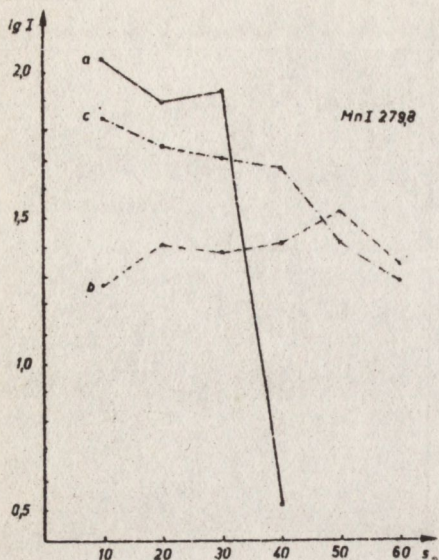
Rys. 14. Zmiany intensywności linii miedzi w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



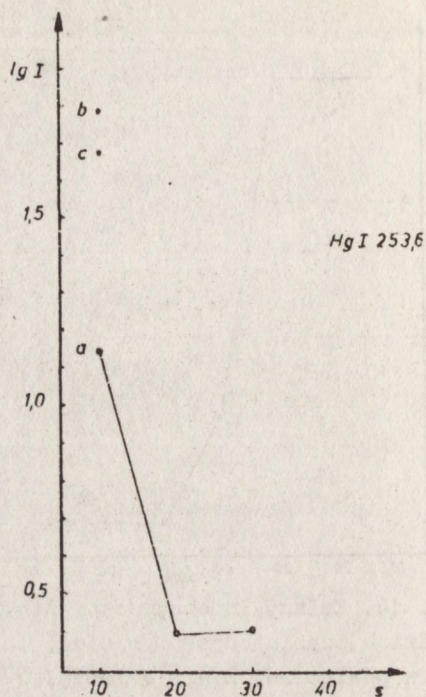
Rys. 15. Zmiany intensywności linii glinu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



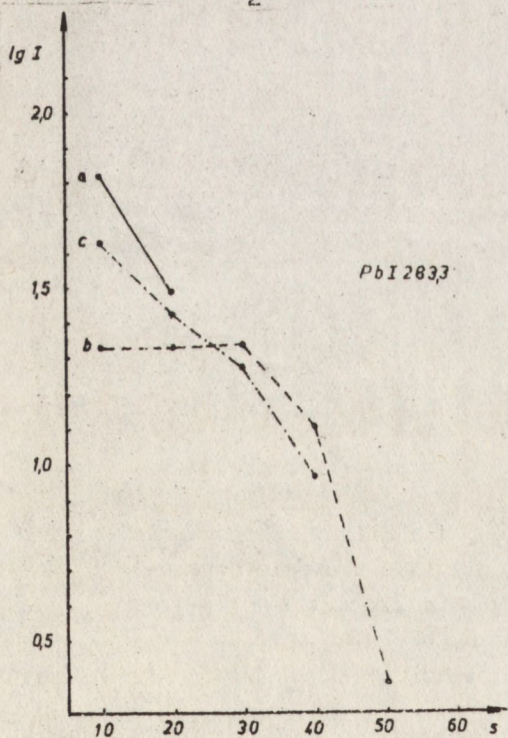
Rys. 16. Zmiany intensywności linii indu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



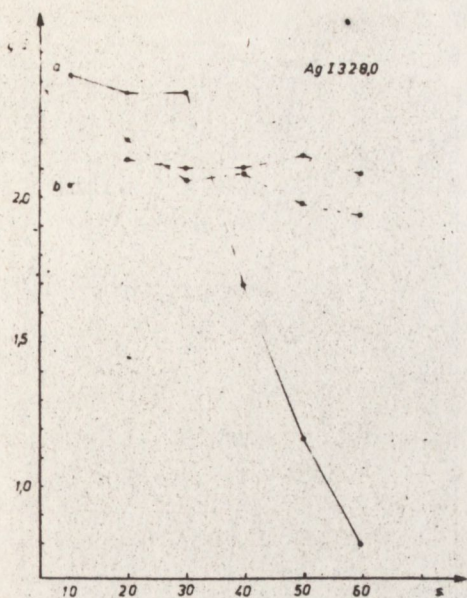
Rys. 17. Zmiany intensywności linii manganu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



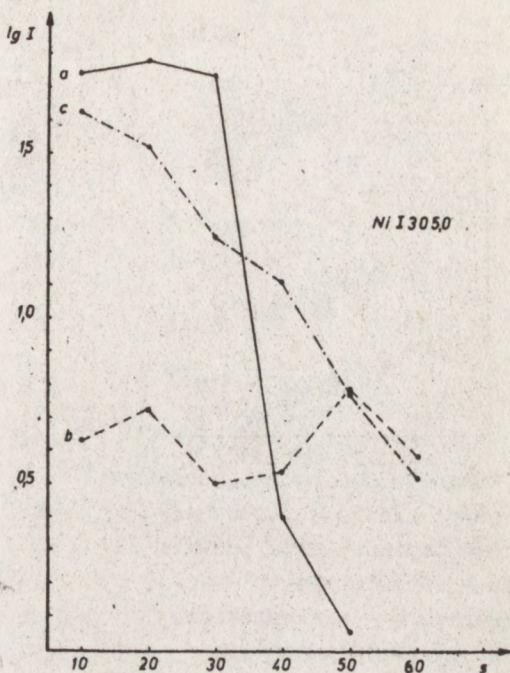
Rys. 18. Zmiany intensywności linii rtęci w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



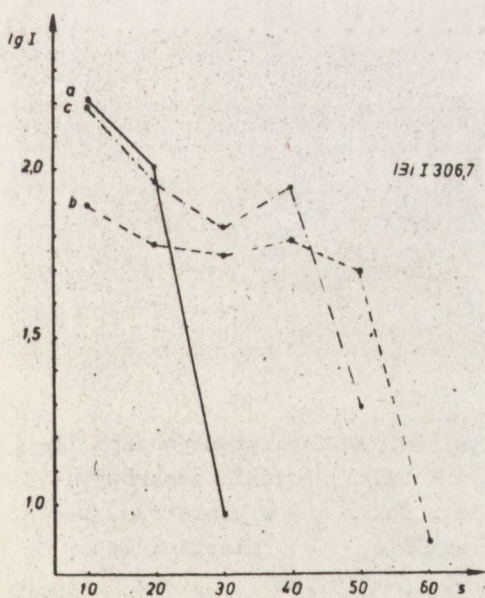
Rys. 19. Zmiany intensywności linii ołowiu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



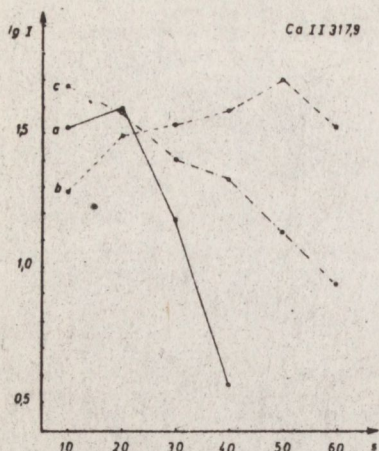
Rys. 20. Zmiany intensywności linii srebra w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



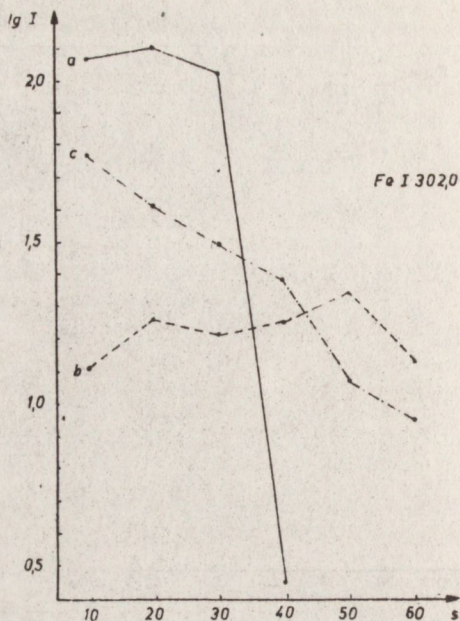
Rys. 21. Zmiany intensywności linii niklu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



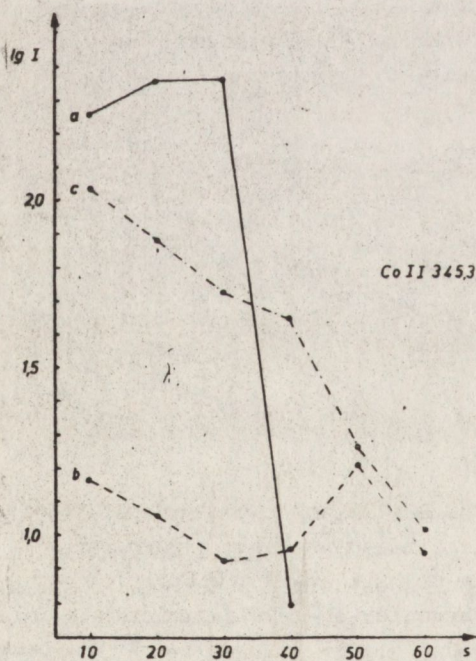
Rys. 22. Zmiany intensywności linii bizmutu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



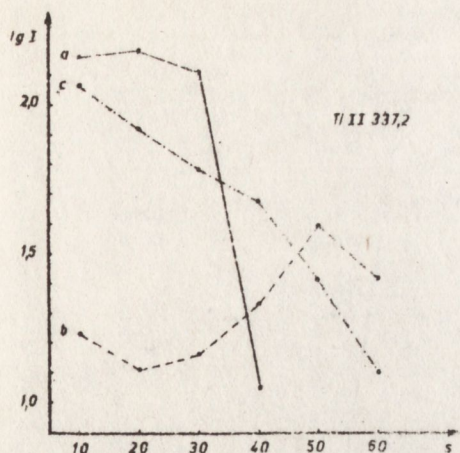
Rys. 23. Zmiany intensywności linii wapnia w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



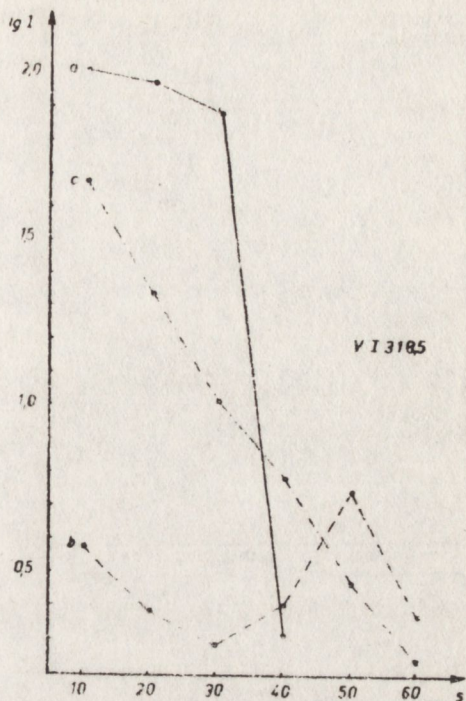
Rys. 24. Zmiany intensywności linii żelaza w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



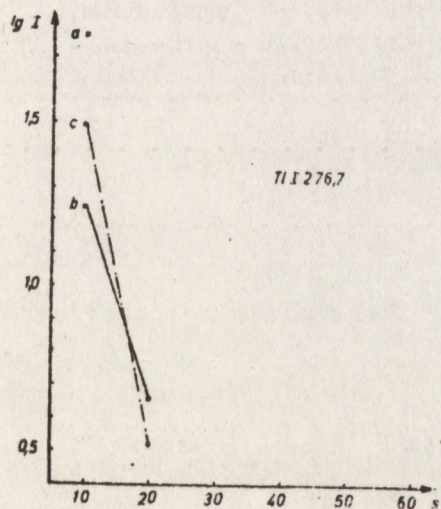
Rys. 25. Zmiany intensywności linii kobaltu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



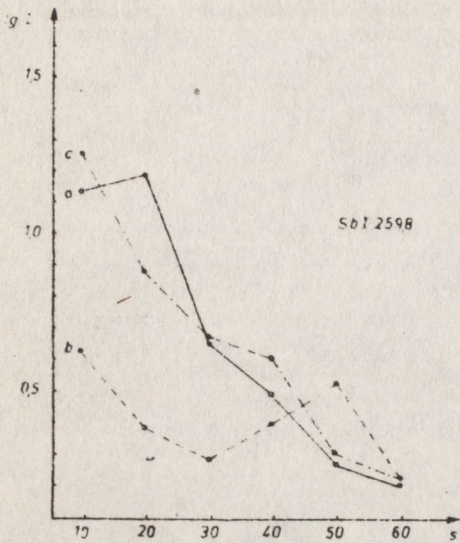
Rys. 26. Zmiany intensywności linii tytanu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



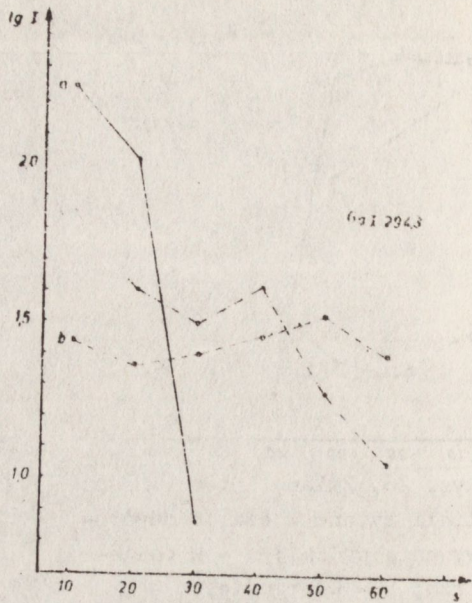
Rys. 27. Zmiany intensywności linii wanadu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



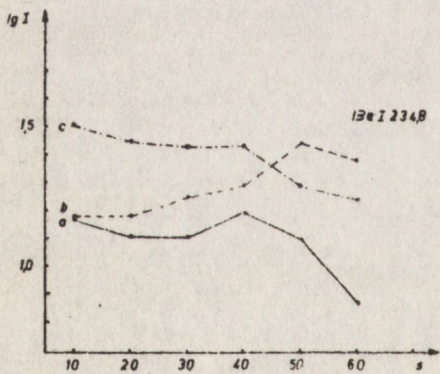
Rys. 28. Zmiany intensywności linii talu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



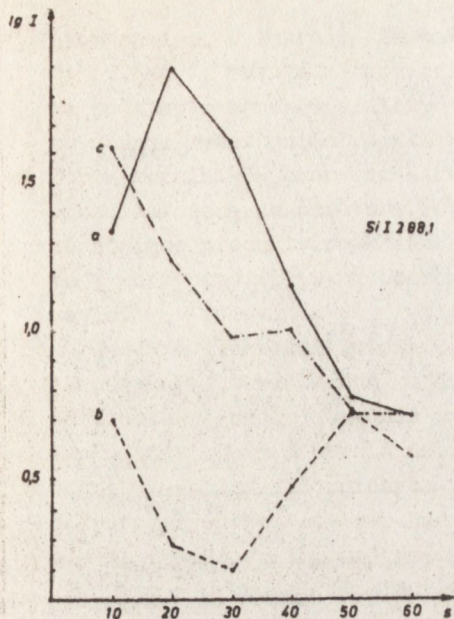
Rys. 29. Zmiany intensywności linii antymonu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



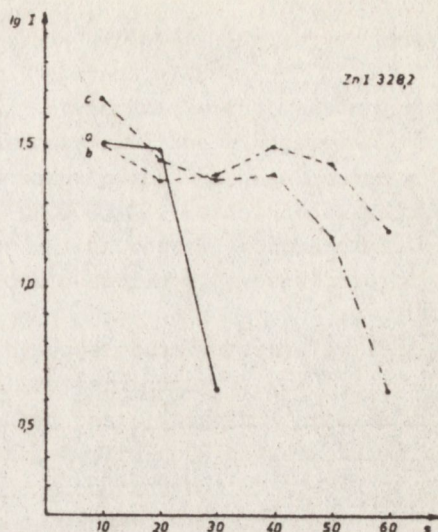
Rys. 30. Zmiany intensywności linii galu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



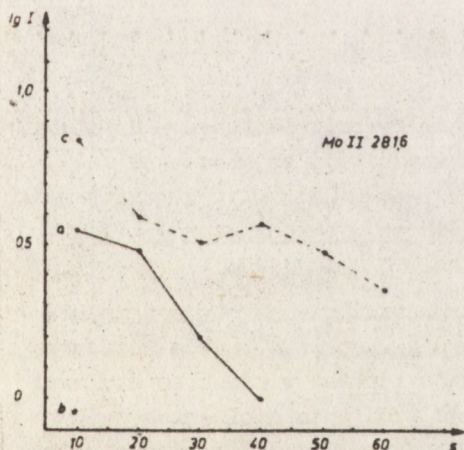
Rys. 31. Zmiany intensywności linii berylu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



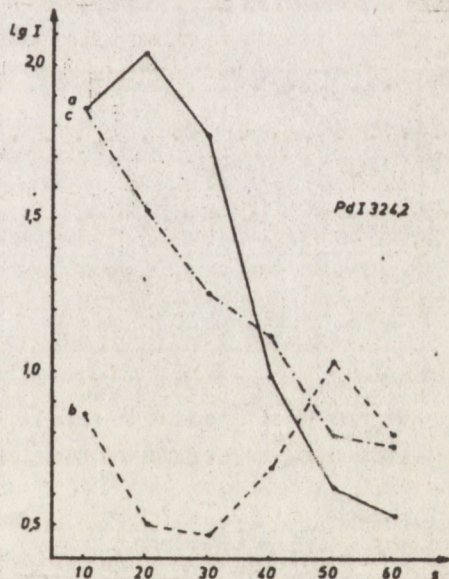
Rys. 32. Zmiany intensywności linii krzemu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



Rys. 33. Zmiany intensywności linii cynku w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/

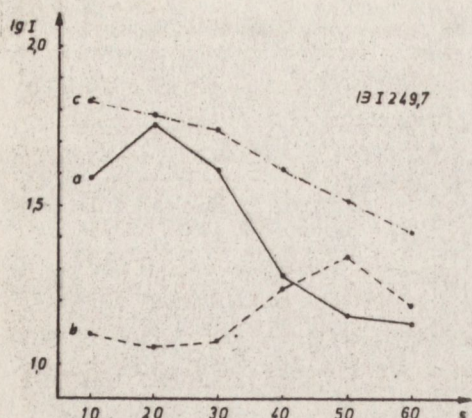


Rys. 34. Zmiany intensywności linii molibdenu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/

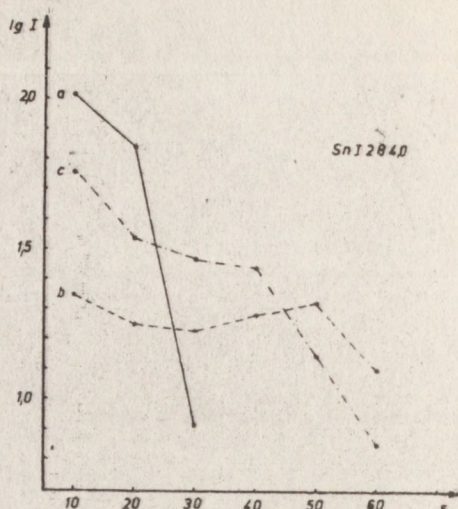


Rys. 35. Zmiany intensywności linii palladu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/

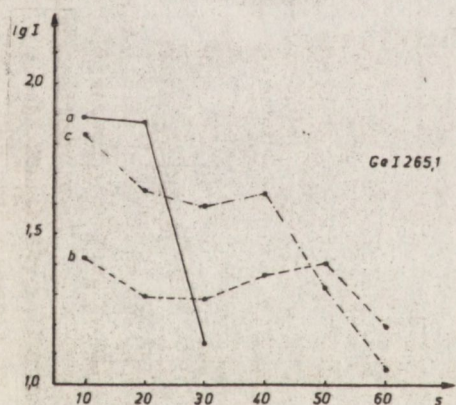




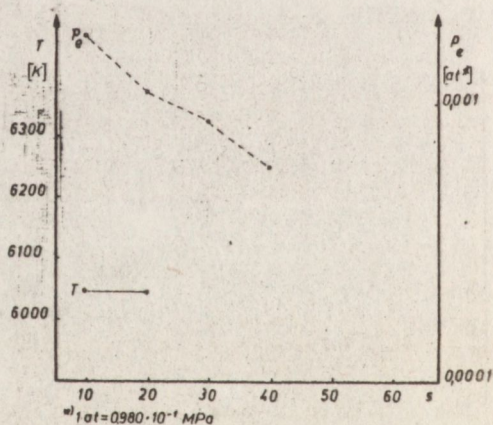
Rys. 36. Zmiany intensywności linii boru w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie  $\text{Ar}+\text{O}_2$  /4:1/



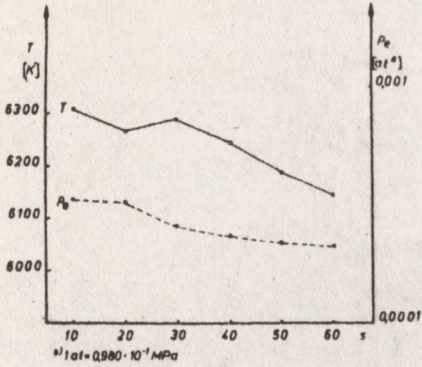
Rys. 37. Zmiany intensywności linii cyny w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie  $\text{Ar}+\text{O}_2$  /4:1/



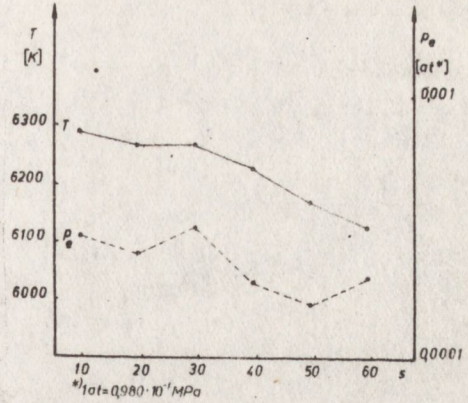
Rys. 38. Zmiany intensywności linii germanu w czasie odparowywania próbki: a - w powietrzu, b - w argonie, c - w mieszaninie  $\text{Ar}+\text{O}_2$  /4:1/



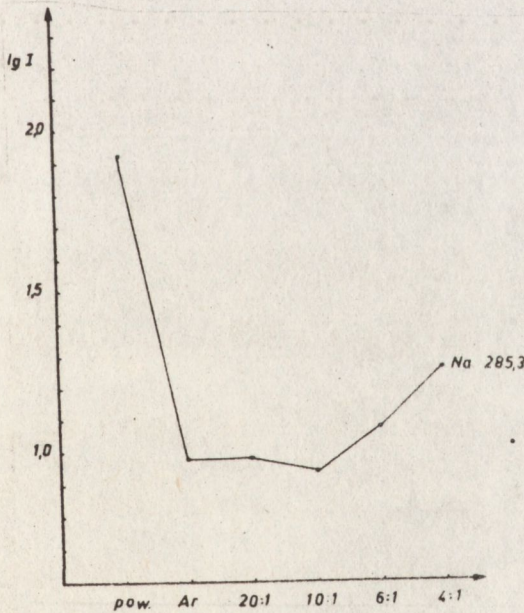
Rys. 39. Zmiana temperatury łuku i ciśnienia elektronowego w czasie odparowywania próbki w powietrzu



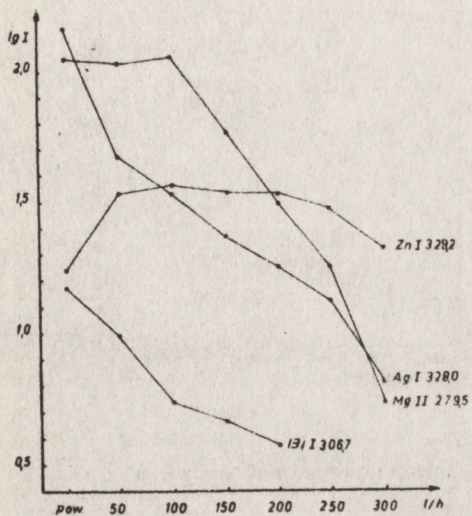
Rys. 40. Zmiana temperatury łuku i ciśnienia elektronowego w czasie odparowywania próbki w argonie



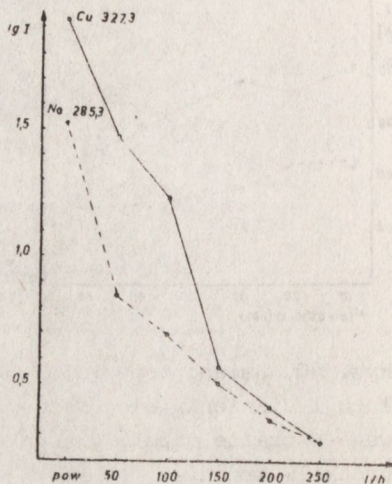
Rys. 41. Zmiana temperatury łuku i ciśnienia elektronowego w czasie odparowywania próbki w mieszaninie Ar+O<sub>2</sub> /4:1/



Rys. 42. Wpływ składu atmosfery ochronnej na intensywność linii sodu



Rys. 43. Wpływ prędkości przepływu argonu na intensywność linii Zn, Ag, Mg, Bi



Rys. 44. Wpływ prędkości przepływu argonu na intensywność linii Na, Cu

## LITERATURA

1. Boumans P. W. J. M.: Theory of Spectrochemical Excitation. Hilger and Watts, London, 1966.
2. Zagadnienia podstawowe spektralnej analizy atomowej. Praca zbiorowa, WNT, Warszawa, 1972.
3. Sokołowska W.: Oznaczanie zanieczyszczeń w srebrze stosowanym w elektronice do lutów próżniowych. Sprawozdanie PIE, 1968.
4. Sokołowska W.: Spektrochemiczna analiza srebra stosowanego w elektronice do lutów próżniowych. Prace PIE 2/3, 99-108, 1969.
5. Sokołowska W.: Spektrochemiczna analiza srebra wysokiej czystości. Sprawozdanie PIE, 1970.
6. Sokołowska W.: Analiza spektrochemiczna galu wysokiej czystości. Sprawozdanie ONPMP nr 20, 1970.
7. Sokołowska W.: Spektrochemiczne oznaczanie zanieczyszczeń w galu wysokiej czystości. Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, 17, 405-408, 1973.
8. Sokołowska W.: Spektrochemiczne oznaczanie zanieczyszczeń w galu wysokiej czystości. Biul. Inf. CEMI, 5, 26-33, 1972.
9. Sokołowska W.: Spektrochemiczna metoda oznaczania zanieczyszczeń w fosforze o czystości 6 N. Sprawozdanie ONPMP nr 221, 1972.
10. Sokołowska W.: Spektrograficzne oznaczanie zanieczyszczeń w bizmucie wysokiej czystości. Sprawozdanie ONPMP nr 55, 1971.
11. Jaxa-Bykowski W.: Analiza spektrochemiczna złota wysokiej czystości. Sprawozdanie ONPMP nr 37, 1970.
12. Jaxa-Bykowski W.: Spektrochemiczna metoda oznaczania zanieczyszczeń w stopach AuIn-1 i AuSb-1. Sprawozdanie ONPMP, 1971.
13. Jaxa-Bykowski W.: Spektrochemiczna metoda oznaczania zanieczyszczeń w stopach AuGe-12 i AuSi-6. Sprawozdanie ONPMP, 1971.
14. Wierzchowska W.: Spektrochemiczna metoda oznaczania zanieczyszczeń metalicznych w As i AsCl<sub>3</sub>. Sprawozdanie ONPMP nr 315, 1973.
15. Jaxa-Bykowski W.: Oznaczanie zanieczyszczeń w antymonie wysokiej czystości metodą spektrochemiczną. Sprawozdanie PIE, 1969.
16. Jaxa-Bykowski W.: Spektrochemiczna metoda oznaczania zanieczyszczeń metalicznych w Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sprawozdanie ONPMP nr 195, 1972.
17. Jaxa-Bykowski W.: Spektrochemiczna metoda oznaczania zanieczyszczeń metalicznych w SbCl<sub>3</sub> i SbCl<sub>5</sub>. Sprawozdanie ONPMP, 1973.
18. Sokołowska W.: Oznaczanie zanieczyszczeń w czystym B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sprawozdanie PIE nr 58, 1969.
19. Sokołowska W.: Spektrochemiczne oznaczanie zanieczyszczeń w trójtlenku boru wysokiej czystości. Sprawozdanie ONPMP nr 38, 1971.
20. Wierzchowska W.: Opracowanie i adaptacja metod analizy czterochloru krzemu do celów półprzewodnikowych. Sprawozdanie ONPMP nr 160, 1972.

21. Sokołowska W., Wierzchowska W.: Spektrochemiczne oznaczanie zanieczyszczeń metalicznych w  $\text{PbCl}_2$  i  $\text{POCl}_3$ . Sprawozdanie ONPMP nr 78, 1971.
22. Wierzchowska W.: Spektrochemiczne oznaczanie zanieczyszczeń metalicznych w  $\text{BBr}_3$ . Sprawozdanie ONPMP nr 80, 1971.
23. Witkowska J., Sokołowska W.: Opracowanie metod analizy kwasu borowego i kwasu szczawlowego dla potrzeb TVC. Sprawozdanie ONPMP nr 1259, 1978.
24. Sokołowska W.: Spektrograficzna metoda oznaczania zanieczyszczeń metalicznych w tellurze wysokiej czystości. Materiały Elektroniczne, 6, 48-51, 1974.
25. Sokołowska W.: Spektrograficzne oznaczanie zanieczyszczeń metalicznych w indzie i tellurze wysokiej czystości. Chem. Anal. 20, 655-660, 1975.
26. Jaworski Cz., Patryas Z., Sokołowska W., Witkowska J.: Przegląd metod analizy metali i materiałów półprzewodnikowych. Materiały Elektroniczne, 2, 40-49, 1975.
27. Sokołowska W.: Podwyższenie wykrywalności zanieczyszczeń w analizie spektralnej materiałów wysokiej czystości. Rozeznanie literaturowe odnośnie stosowanych w analizie spektrograficznej atmosfer ochronnych. Sprawozdanie ONPMP nr 430, 1973.
28. Mendelsztam S. L.: Izv. AN. CCCP, Ser. fiz., 26, 848, 1962.
29. Schroll E.: Z. Anal. Chem., 198, 40-55, 1963.
30. Schroll E.: Proc. XIV Coll. Spectr. Intern. Debrecen, 397, 1967.
31. Nickel H.: Z. Anal. Chem., 198, 55-70, 1963.
32. Nickel H.: Proc. XIV. Cool. Spectr. Intern. Debrecen, 467, 1967..
33. Nickel H.: Spectrochim. Acta., 21, 363, 1965.
34. Nickel H.: Z. Anal. Chem., 225, 324, 1967.
35. Nickel H.: Z. Anal. Chem., 249, 353, 1970.
36. Rautschke R.: Spectrochim. Acta., 238, 1967.
37. Rautschke R.: Proc. XIV Coll. Spectr. Intern. Debrecen, 487, 1967.
38. Rautschke R.: Nada N., Chem. Anal., 21, 23, 1976.
39. Celiński Z.: Plazma. PWN, Warszawa, 1980.
40. Sokołowska W.: Podwyższenie wykrywalności zanieczyszczeń w analizie spektralnej materiałów wysokiej czystości. Zastosowanie wybranej atmosfery i przebadanie jej wpływu na wzrost wykrywalności poszczególnych pierwiastków w spektralnej analizie galu wysokiej czystości. Wpływ atmosfery ochronnej na wzrost wykrywalności pierwiastków w innych materiałach. Sprawozdanie ONPMP nr 798, 1976.
41. Zajdel A. N., Prokofjew W. R., Rajskij S. M., Szrejder S.: Tablice spektralnych linii. Moskwa, 1962.
42. Sokołowska W.: Zastosowanie statystycznych metod planowania doświadczeń ekstremalnych w spektralnej analizie emisyjnej. Materiały Elektroniczne, 4, 7-20, 1978.
43. Sokołowska W.: Application of Empirical Mathematical Models to Optimization of Spectral Analysis of High Purity Materials, Chem. Anal. 24, 577-584, 1979.
44. Sokołowska W.: Praca doktorska. Instytut Badań Jądrowych, Świerk, 1981.

W dniach 4-9 października 1983 r. odbyła się w Juracie VI SZKOŁA FIZYKI I ZASTOSOWAŃ MONOKRYSTAŁÓW I MATERIAŁÓW CIEKŁOKRYSTALICZNYCH. Głównymi organizatorami tego kolejnego spotkania krajowych specjalistów z dziedziny fizyki i technologii monokryształów i ciekłych kryształów były: Wojskowa Akademia Techniczna, Komisja Wzrostu Kryształów Komitetu Krystalografii PAN oraz Instytut Fizyki Politechniki Łódzkiej.

Zasadniczym tematem organizowanych co dwa lata spotkań jest wymiana doświadczeń w zakresie technologii nowych materiałów krystalicznych dla potrzeb detekcji promieniowania elektromagnetycznego o różnej długości fali, poprawy jakości materiałów laserowych i opracowania nowych materiałów dla potrzeb zobrazowań.

W poszukiwaniu oryginalnych rozwiązań technologicznych możliwych do bezpośredniego zastosowania w produkcji, organizatorzy zwrócili uwagę na nadanie odpowiedniej rangi technicznemu aspektowi wyników badań nie unikając analizy i przedstawienia badań podstawowych i rozwiązań teoretycznych, jako wstępu do wszelkich rozwiązań aplikacyjnych. W trakcie spotkania dyskutowano nad możliwościami finansowania badań podstawowych i zachowaniem ich odpowiedniego udziału w całości podejmowanych prac.

Obrazy toczyły się w dwu sekcjach: Fizyki, zastosowań i badań strukturalnych monokryształów oraz Chemii, fizyki i zastosowań ciekłych kryształów.

W sekcji pierwszej przedstawiono 13 referatów - wykładów będących kompilacjami ważnych problemów naukowych lub podsumowujących dorobek naukowy poszczególnych ośrodków badawczych. Zaprezentowano również 75 komunikatów będących szczegółowym omówieniem istotnych zagadnień badawczych.

Obrazy rozpoczął referat prof. B. Paszkowskiego /IF PW/ poświęcony omówieniu wybranych aspektów fenomenologicznych fazy skondensowanej.

Następnie cały cykl wystąpień pracowników IF PAN, WAT, WSI Radom, WSOWCh Kraków, poświęcono omówieniu wyników badań zjawisk fotochromowych w kryształach  $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{20}$  /BGO/ domieszkowanych pierwiastkami przejściowymi. Zjawisko to odkryto w 1975 roku przy ścisłej współpracy IF PAN i WAT. Obecnie trwają intensywne badania fizyki tego zjawiska, głównie przy udziale IF PAN i WAT oraz badania nad kryształami BGO do zobrazowania informacji oraz detekcji promieniowania gama. Kompleksowym podsumowaniem zagadnień badania efektu fotochromowego w BGO w Polsce był referat prof. W. Wardzyńskiego /IF PAN/.

Zgodnie z zasadniczym celem Szkoły, znaczną część obrad poświęcono problematyce sterowania i kontroli w procesach krystalizacji z fazy ciekłej zwłaszcza dla otrzymania monokryształów o dużych wymiarach geometrycznych. Omówiono również krystalizację z fazy gazowej. Interesujące materiały na ten temat przedstawili m.in. naukowcy WAT, IF PAN, IF Politechniki Łódzkiej.

Badaniu realnej struktury kryształów poświęcono dwa referaty: prof. J. Auleytnera /IF PAN/ i dra E. Michalskiego /WAT/ oraz szereg komunikatów.

Uwieńczeniem omawianej tematyki były komunikaty o praktycznym wykorzystaniu materiałów krystalicznych do budowy detektorów podczerwieni / $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ /, detektorów promieniowania gamma / $\text{HgI}_2$ , BGO/. Omówiono technologię i parametry materiałów laserowych /YAG :  $\text{Nd}^{3+}$ /, akustooptycznych / $\text{TeO}_2$ ,  $\text{PbMoO}_4$ / i luminescencyjnych / $\text{ZnSe}$ /. Wiele uwagi poświęcono technologii krzemu jako materiału na elementy półprzewodnikowe. Prof. Igras z WAT mówił o termoakceptorach w krzemie, prof. Rzewuski z IBJ o laserowym wygrzewaniu defektów poimplantacyjnych a dr A. Bukowski z ITME o domieszkowaniu neutronowym krzemu. Przedstawiono również komunikaty na temat wzrostu epitaksjalnego i praktycznego wykorzystania tej technologii.

W sekcji drugiej poświęconej materiałom ciekłokrystalicznym wygłoszono 12 referatów-wykładów oraz przedstawiono 37 komunikatów. Również w tej sekcji przedstawione materiały obejmowały całokształt zagadnień począwszy od badań podstawowych i podstaw fizycznych istnienia mezofazy; były to referaty prof. A. Mięśowicza, prof. A. Śliwińskiego /IFG Uniwersytetu Gdańskiego/, doc. A. Adamczyka /IF Politechniki Warszawskiej/. Praktyczne zastosowania w budowie wskaźników i ekranów omówiono w referatach prof. J. Żmija /WAT/, prof. R. Dąbrowskiego /WAT/ i dr D. Bauman /IF Politechniki Poznańskiej/.

Ciekłe kryształy są materiałem badanym od prawie 100 lat /jednym z pierwszych Polaków badających tę fazę był prof. M. Mięśowicz/, ale ich praktyczne wykorzystanie do budowy wskaźników to lata siedemdziesiąte bieżącego stulecia. O naszych polskich możliwościach w tym zakresie świadczą uruchomiona linia produkcyjna oraz ciekawe, oryginalne rozwiązania. Niektóre z nich przedstawili naukowcy z IF Politechniki Poznańskiej i WAT.

Drugi aspekt aplikacyjny to wykorzystanie cholesterycznych ciekłych kryształów do zobrazowania pól temperatury dla potrzeb medycyny i techniki. Najciekawsze materiały przedstawili naukowcy WAT, Politechniki Rzeszowskiej i IF Politechniki Łódzkiej. Aktualny stan wiedzy i opracowań pozwala na szybkie uruchomienie produkcji folii termograficznych i termometrów medycznych.

Ogółem w spotkaniu wzięło udział 160 naukowców z 27 ośrodków badawczych.

prof. dr hab. Józef Żmija