

О.Б. ШПЕНИК, М.М. ЕРДЕВДІ, П.П. МАРКУШ, Є.Е. КОНТРОШ,  
І.В. ЧЕРНИШОВА

Інститут електронної фізики НАН України  
(Вул. Університетська, 21, Ужгород 88017; e-mail: 1988.markus@gmail.com)

УДК 539.186.2

## ЕЛЕКТРОННЕ ЗБУДЖЕННЯ ТА ІОНІЗАЦІЯ ПАРІВ СІРКИ, СЕЛЕНУ, ТЕЛУРУ<sup>1</sup>

---

*Досліджено процеси збудження та іонізації парів сірки, селену, телуру при зіткненнях з електронами низьких енергій (1–50 eV). Вивчено спектри випромінювання в діапазоні 200–590 нм, а також оптичні функції збудження найбільш інтенсивних атомних і іонних спектральних ліній та молекулярних смуг і емісій. Виміряно також енергетичні залежності повних перерізів утворення негативних і позитивних іонів сірки та селену при їх взаємодії з повільними електронами. Визначено енергії іонізації сірки і селену та ідентифіковано природу особливостей, які були виявлені на вимірних кривих іонізації. Встановлено, що при температурах проведення експериментів, у парах крім багатоатомних молекул у значних концентраціях присутні двоатомні молекули досліджених елементів. Показано, що атоми у збудженому стані утворюються, переважно, в процесі дисоціації двоатомних молекул.*

*Ключові слова:* електрон, атом, молекула, збудження, іонізація, дисоціація, фрагментація.

### 1. Вступ

На сьогодні накопичено багато експериментальних результатів із вивчення елементарних процесів зіткнень електронів низьких енергій з атомами I, II, III та VIII груп Періодичної системи. У той самий час практично відсутні роботи з дослідження процесів збудження та іонізації елементів VI групи, зокрема S, Se, Te. Скоріше за все, це пов'язано зі складністю проведення експериментів з цими елементами, хімічна активність яких достатньо висока, а також важко коректно визначити склад їх парів. Як показано в роботах [1–6], в парах цих елементів, залежно від температури випаровування, в різних співвідношеннях можуть знаходитися атоми, двоатомні та багатоатомні молекули.

Сірка, селен і телур є поширеними елементами в природі, крім того сірку можна знайти в атмосфері деяких космічних об'єктів [7]. Ці елементи

мають також важливе біологічне значення в організмі людини. Сірка, зокрема, входить до складу деяких амінокислот (цистеїн, метонін), вітамінів (біотин, тиамін) і ферментів, а окислювально-відновлювальні реакції за участю сірки є джерелом енергії в хемосинтезі [8]. Селен в організмі людини взаємодіє з вітамінами, ферментами і біологічними мембранами, бере участь у регуляції обміну речовин, в обміні жирів, білків і вуглеводів.

Завдяки унікальним властивостям досліджуваних елементів, вони широко застосовуються в різних галузях науки і техніки. Зокрема, селен і телур, маючи відмінні фотоелектричні і фотопровідні властивості, широко використовуються у фотоелементах і сонячних батареях та різних напівпровідникових пристроях. Сірка використовується у процесах плазмового травлення при прецизійному обробленні поверхонь різних металів.

© О.Б. ШПЕНИК, М.М. ЕРДЕВДІ, П.П. МАРКУШ,  
Є.Е. КОНТРОШ, І.В. ЧЕРНИШОВА, 2015

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2015. Т. 60, № 3

<sup>1</sup> Автори з почуттям глибокої поваги цю роботу присвячують М.Г. Находкіну в зв'язку з його 90-річчям.

Все сказане вище, з точки зору фундаментальних знань, зумовлює актуальність і важливість вивчення елементарних процесів зіткнення низькоенергетичних електронів з елементами VI групи, які знаходяться в газовій фазі.

Мета даної роботи – дослідження процесів збудження та іонізації парів сірки, селену, телуру електронним ударом в області енергій від порога процесу до 50 еВ.

## 2. Експеримент

### 2.1. Оптичний метод

Дослідження процесів збудження сірки, селену та телуру здійснювалося оптичним методом з використанням світлосильного дифракційного монохроматора МДР-2 в області спектра 200–590 нм на автоматизованій установці, детальний опис якої, а також методики вимірів і калібрування енергетичної шкали пучка збуджуючих електронів наведено в [9].

Пучок електронів діаметром  $\sim 1,5$  мм, який емітувався оксидним катодом, формувався 4-х електродною електронною гарматою, проходив через паронаповнену комірку зіткнень висотою 12 мм, діаметром 10 мм і детектувався глибоким циліндром Фарадея. Стабільність струму електронів після комірки зіткнень, в діапазоні енергій 3–50 еВ була не гіршою за 3%. Моноенергетичність електронів у пучку (повна ширина на напіввисоті максимуму розподілу продиференційованої вольт-амперної характеристики електронного струму на колектор) становила 0,4–0,6 еВ при струмах 10–20 мкА, відповідно. Пари досліджуваних елементів надходили до комірки зіткнень з окремого завантаженого речовиною ( $\sim 5$  г) резервуара з резистивним нагрівом через тонкостінну трубку з нержавіючої сталі діаметром 4 мм, довжиною 60 мм. Це дозволяло підтримувати температуру комірки зіткнень та вузла електронно-оптичної системи, які мали свій незалежний резистивний підігрів, на 20–30 К вище температури резервуара з речовиною. Цим запобігалася конденсація парів досліджуваних елементів на вказаних вище вузлах і забезпечувалася стабільність роботи всієї електронно-оптичної системи протягом довготривалих експериментів. Відкачка вакуумної камери здійснювалася паромасляною помпою (швидкість відкачки 500 л/с). Тиск залишкових газів у вакуумній камері при вимірах не перевищував  $10^{-4}$  Па.

Випромінювання, яке виникало в результаті зіткнень електронів з парами досліджуваних елементів, виводилось через кварцеві вікна комірки зіткнень і вакуумної камери, фокусувалося дволінзовим конденсором на вхідну щілину монохроматора МДР-2 (використовувалася ґратка 1200 штр, обернена дисперсія 2 нм/мм) і детектувалося фотоелектронним помножувачем (ФЕП) ФЕУ-106. Однофотоелектронні імпульси ФЕП попередньо підсилювалися, формувалися широко-смуговим підсилювачем-дискримінатором і далі, через інтерфейсну карту, надходили на лічильник імпульсів і накопичувалися в пам'яті ПК. У залежності від інтенсивності емітованого випромінювання спектральних ліній чи смуг, накопичення сигналу в кожній точці вимірів здійснювалося з експозицією 10–60 с з метою забезпечення точності вимірів не гірше 5–10% в максимумі оптичного випромінювання.

Розроблені нами оригінальні програми для керування експериментом, дозволяли в автоматичному режимі записувати спектри випромінювання досліджуваних елементів при фіксованих енергіях бомбардуючих електронів і заданому кроці повороту барабана дифракційної ґратки монохроматора, а також вимірювати енергетичні залежності інтенсивності випромінювання виділених спектральних ліній, смуг або емісій ділянок спектра, тобто оптичні функції збудження (ОФЗ). При вимірюванні ОФЗ крок сканування енергії бомбардуючих електронів міг встановлюватися в межах від 2,5 меВ до 10 еВ.

Спектри випромінювання в області 200–590 нм у наших експериментах, залежно від складності спектра, записувалися з кроком від 0,548 нм до 1,2 нм і спектральним розділенням від 1 нм до 3 нм при фіксованих енергіях збуджуючих електронів від 8 еВ до 50 еВ. Випромінювання підсвітти від катода електронної гармати, яке попадало через оптичний тракт на фотоелектронний помножувач, віднімалося від загального сигналу шляхом модуляції збуджуючого електронного пучка. Але при цьому не враховувалася залежність чутливості ФЕП та пропускання монохроматора МДР-2 із зміною довжини хвилі реестрованого випромінювання.

Зауважимо, що особливу увагу нами приділялося калібруванню енергетичної шкали збуджуючого електронного пучка. Нами паралельно застосовувалися дві методики: по зміщенню вольт-

амперної характеристики електронного струму на колектор електронів і по положенню на енергетичній шкалі різкого максимуму при енергії 14,2 еВ в перерізі збудження спектральної смуги другої позитивної системи молекули азоту  $\lambda = 337,1$  нм ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) [10]. Для реалізації другої методики нами вимірювалася ОФЗ цієї смуги (вакуум у камері штучно погіршувався на порядок, у результаті чого в залишкових газах створювалася необхідна концентрація молекул  $N_2$ ). Різниця між енергетичним положенням вказаного максимуму у перерізі збудження на вимірній нами ОФЗ та визначеній у роботі [10] і давала контактну різницю потенціалів. Така процедура, яка проводилася при кожному експерименті, дозволяла нам калібрувати енергетичну шкалу електронного пучка з точністю  $\pm 50$  меВ.

## 2.2. Гіпоциклоїдальний електронний спектрометр

Для вивчення процесів утворення негативних та позитивних іонів досліджуваних елементів у газовій фазі нами було використано гіпоциклоїдальний електронний спектрометр (ГЕС) з паронаповненою коміркою. Детальний опис конструкції ГЕС та принцип його роботи наведено у роботі [11].

Отримання досліджуваних речовин у газовій фазі здійснювалося за допомогою ефузійного джерела з резистивним нагрівом (330 К для сірки і 450 К для селену). Моноенергетичність електронного пучка у цих експериментах дорівнювала  $\sim 0,2$  еВ. На детектор іонів подавався витягуючий потенціал 1,5 В відносно катода, що було достатнім для повного збору іонів із камери зіткнень. Протягом вимірів у робочій камері підтримувався вакуум не гірше  $2 \cdot 10^{-4}$  Па. ГЕС розміщувався в однорідному магнітному полі, яке створювалося парєю кілець Гельмгольца діаметром 230 мм. Реєстрація сигналів та керування процесом вимірів автоматизовано за допомогою авторської програми, розробленої нами для персонального комп'ютера, що дає можливість візуалізації вимірних залежностей в ході експерименту.

## 3. Обговорення результатів

### 3.1. Збудження

Нами досліджено спектри випромінювання парів сірки, селену та телуру в діапазоні 200–590 нм при їх збудженні моноенергетичними електронами фі-

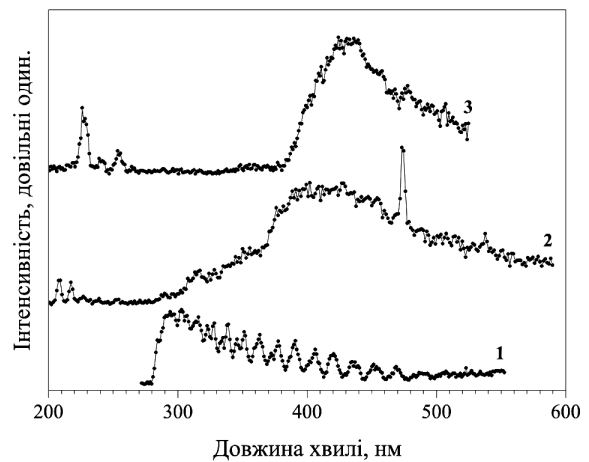
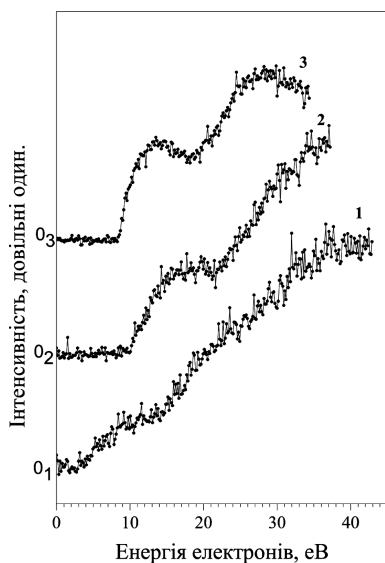


Рис. 1. Спектри випромінювання парів: 1 – S ( $E_3 = 8$  еВ), 2 – Se ( $E_3 = 30$  еВ), 3 – Te ( $E_3 = 10$  еВ)

ксованих енергій ( $E_3$ ). На рис. 1 наведено характерні спектри випромінювання парів сірки ( $E_3 = 8$  еВ), селену ( $E_3 = 30$  еВ) та телуру ( $E_3 = 10$  еВ). Спектри записувалися з кроком сканування довжини хвилі 1,1 нм і спектральним розділенням  $\Delta\lambda = 2$  нм. Температура резервуара з досліджуваними елементами підтримувалася сталою з точністю  $\pm 3$  К в околі 330, 450 і 570 К для сірки, селену та телуру, відповідно. Нами була проведена серія експериментів, де температура резервуара з досліджуваною речовиною мінялася на  $\pm 30$  К, але при цьому спектри випромінювання залишалися практично незмінними.

Як бачимо з рис. 1, спектри випромінювання достатньо складні, але відзначимо, що спектри випромінювання парів селену і телуру дуже схожі. На цих спектрах в ультрафіолетовій області чітко можна виділити атомні спектральні лінії: резонансні  $\lambda = 207,5$  нм ( $4p^{43}P_2 - 4p^35s^5S_2^0$ ) і  $\lambda = 216,4$  нм ( $4p^{43}P_1 - 4p^35s^5S_2^0$ ) в спектрі випромінювання селену та  $\lambda = 214,2$  нм ( $5s^25p^{43}P_2 - 5s^25p^36s^3S_1^0$ ),  $\lambda = 225,9$  нм ( $5s^25p^{43}P_2 - 5s^25p^36s^3S_2$ ),  $\lambda = 238,6$  нм ( $5s^25p^{43}P_1 - 5s^25p^36s^3S_1^0$ ) і  $\lambda = 253,0$  нм ( $5s^25p^{43}P_1 - 5s^25p^36s^3S_2$ ) в спектрі випромінювання телуру. Крім того, на обох спектрах спостерігається широка суцільна смуга в інтервалі 300–550 нм для селену та 380–530 нм для телуру. І тільки в спектрі випромінювання парів селену в області суцільної смуги чітко спостерігаємо атомну спектральну лінію  $\lambda = 473,1/473,9/474,2$  нм ( $4p^35s^5S_2^0 - 4p^36p^5P_{3,2,1}$ ). Цілком інший вигляд має спектр ви-



**Рис. 2.** ОФЗ атомних спектральних ліній: 1 – сірки  $\lambda = 469,4/5/6$  нм, 2 – селену  $\lambda = 207,5$  нм та 3 – телуру  $\lambda = 225,9$  нм

проміювання парів сірки. Тут спостерігаємо суцільну смугу випромінювання в області 280–480 нм вже при енергії збуджуючих електронів 8 еВ, на фоні якої виділяється велика кількість добре розділених ліній. Враховуючи те, що пороги збудження атомних спектральних ліній сірки, в цій області спектра, знаходяться вище 8 еВ, можна констатувати, що цей спектр пов'язаний із збудженням молекули сірки. Більше того, враховуючи достатньо велику відстань між окремими максимумами в спектрі, можна припустити, що найбільш імовірно цей спектр зумовлений збудженням молекули  $S_2$ .

Стосовно широких суцільних смуг в спектрах випромінювання парів селену та телуру 300–550 нм та 380–530 нм, відповідно, ми можемо припустити, що ці смуги є результатом випромінювання збуджених електронно-коливних станів молекул  $Se_n$  ( $n = 2-8$ ) та  $Te_n$  ( $n = 2-8$ ), відповідно. Адже, як було сказано вище, пари селену та телуру при температурах наших експериментів містять у різних співвідношеннях молекули  $Se_n$  ( $n = 2-8$ ) та  $Te_n$  ( $n = 2-8$ ) [3–6]. Наше припущення підтверджено серією окремих експериментів дослідження спектрів випромінювання парів телуру з більшим спектральним розділенням ( $\Delta\lambda = 1$  нм) та меншим кроком сканування (0,411 нм), результати яких опубліковано в [12].

Перейдемо до розгляду оптичних функцій збудження. На рис. 2 наведено ОФЗ атомних спектральних ліній: сірки  $\lambda = 469,4/5/6$  нм ( $3s^23p^35p^5P_{1,2,3}-3s^23p^34s^5S_2^0$ ), селену  $\lambda = 207,5$  нм ( $4p^43P_2-4p^35s^5S_2^0$ ) та телуру  $\lambda = 225,9$  нм ( $6s^25p^45p^3P_2-5s^25p^36s^5S_2$ ). Енергії порогів їх збудження рівні: 9,16, 5,97 та 5,49 еВ. Як бачимо з рис. 2, ОФЗ спектральних ліній 207,5 нм і 225,9 нм мають схожий характер – різкий поріг збудження при енергіях  $9,6 \pm 0,5$  еВ та  $8,2 \pm 0,5$  еВ, значний ріст перерізу збудження з максимумами в околі 17 і 13 еВ відповідно та подальший ріст перерізу збудження. Знайдені нами пороги збудження цих ліній зміщені від істинних спектроскопічних енергій збудження вихідних рівнів на  $\sim 3,6$  еВ та  $\sim 2,7$  еВ відповідно. Тому можна констатувати, що поблизу порогів, утворення збуджених станів атомів селену та телуру відбувається за схемою:



Поріг такої реакції визначається величиною енергій збудження вихідного рівня спектральної лінії – 5,97 та 5,49 еВ для селену та телуру, відповідно, та енергією дисоціації молекул – 3,1 еВ для  $Se_2$  і 2,3 еВ для  $Te_2$  [13].

Утворення збуджених станів атомів сірки проходить за приведеною вище аналогічною схемою. На ОФЗ спектральної лінії 469,4/5/6 нм (рис. 2) ми спостерігаємо чіткий поріг при енергії  $\sim 4,3$  еВ – це поріг збудження електронно-коливних рівнів молекули сірки, результатом чого є широка смуга 280–480 нм у спектрі випромінювання парів сірки (рис. 1). Менш чіткий поріг на обговорюваній ОФЗ, при енергії  $\sim 13,6$  еВ зміщений від істинного порога збудження цієї лінії на величину  $\sim 4,4$  еВ, тобто практично на величину енергії дисоціації молекули  $S_2$  (4,4 еВ). Таким чином, ми отримали вагоме експериментальне підтвердження того, що при температурах випаровування досліджуваних елементів в наших експериментах, у парах сірки, селену та телуру у значній кількості містяться двоатомні молекули. Збудження атомів цих елементів йде за наведеною вище схемою, а наявність ряду особливостей у вигляді максимумів та переломів на ОФЗ спектральних ліній атомів сірки, селену та телуру свідчить про наявність додаткових механізмів збудження, якими можуть бути резонансні явища, каскадні переходи з розташованих вище

рівнів, а також утворення і розпад високозбуджених молекулярних іонних станів.

На рис. 3 наведено ОФЗ спектральних ліній однозарядного іона сірки:  $\lambda = 393,3$  нм та  $\lambda = 542,8/543,2/545,3$  нм. Енергії порогів збудження вказаних ліній відповідно рівні 19,4 еВ та 15,94/89/86 еВ. Перша з цих ліній розташована в області смуги суцільного спектра випромінювання, яке зумовлено збудженням електронно-коливних рівнів молекул. Відповідно, на цій ОФЗ, як і у випадку атомної спектральної лінії сірки (рис. 2), чітко спостерігається поріг збудження при енергії  $\sim 4,3$  еВ, за яким іде різкий ріст інтенсивності випромінювання до енергії  $\sim 5$  еВ, складний характер поведінки функції збудження і деякі особливості у вигляді максимумів та переломів при енергіях 7,9 та 20 еВ. Складний характер функції збудження та слабо виражений істинний поріг збудження вихідного рівня лінії зумовлено ще і накладанням на цю функцію випромінювання інтенсивної молекулярної смуги  $\lambda = 393,8$  нм.

На ОФЗ спектральної лінії  $\lambda = 542,8/543,2/545,3$  нм, яка знаходиться в хвості області суцільної складової спектра, "підкладка" практично відсутня, тому більш чітко виражений поріг її збудження при енергії  $\sim 15,8$  еВ. Після порога збудження спостерігається плавний ріст інтенсивності до енергії  $\sim 28$  еВ без якихось особливостей на функції збудження.

На рис. 4 наведено ОФЗ спектральних молекулярних емісій: сірки  $\lambda = 376$  нм, селену  $\lambda = 383$  нм та телуру  $\lambda = 430$  нм. Як бачимо, всі ОФЗ емісій мають різкий поріг збудження при енергіях  $\sim 4, 3, 2$  і  $2,9$  еВ для сірки, селену та телуру, відповідно, стрімке зростання перерізів збудження до енергії  $\sim 5-6$  еВ, де спостерігаються особливості у вигляді вузького максимуму, подальше зростання перерізів з максимумами при енергіях  $\sim 8$  і  $10$  еВ, деякий спад і подальше незначне зростання перерізів збудження. Особливості, які спостерігаються на всіх ОФЗ (рис. 4), засвідчують про резонансний механізм збудження молекул сірки, селену та телуру біля порога збудження. Поведінка ОФЗ цих емісій характерна збудженню триплетних станів двоатомної молекули [14].

Аналіз отриманих нами результатів також засвідчує, що лінії, які присутні в спектрах (рис. 1), зумовлені розпадом збуджених станів двоатомних молекул. Зокрема, це підтверджують і мас-

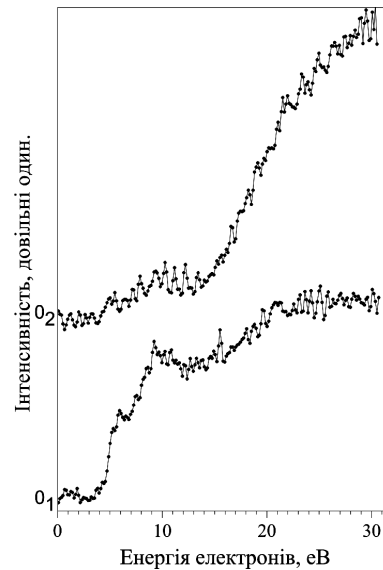


Рис. 3. ОФЗ спектральних ліній однозарядного іона сірки  $\lambda = 393,3$  нм (1) та  $\lambda = 542,8/543,2/545,3$  нм (2)

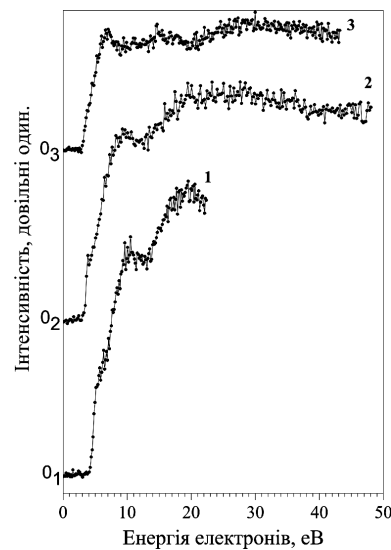


Рис. 4. ОФЗ спектральних молекулярних емісій: 1 – сірки  $\lambda = 376$  нм, 2 – селену  $\lambda = 383$  нм, 3 – телуру  $\lambda = 430$  нм

спектрометричні дослідження, проведені в нашій лабораторії [3], які показали, що при температурі 300–700 К в парах сірки домінують молекули  $S_2$  і контрольні виміри, виконані методом електронної спектроскопії, де було визначено енергію порога збудження одного з нижніх станів молекул сірки рівню 4 еВ. Низькі пороги збудження молекуляр-

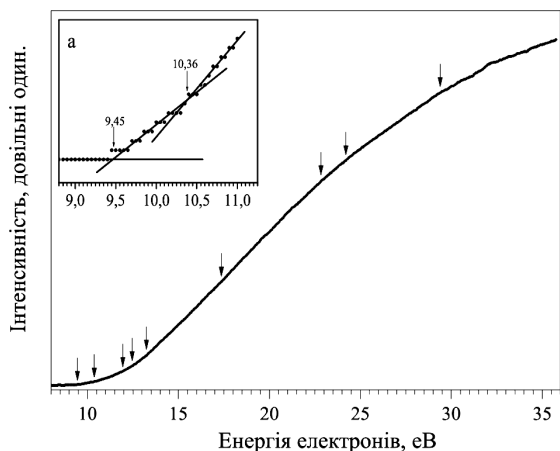


Рис. 5. Енергетична залежність повного перерізу утворення позитивних іонів парів сірки, на вставці а: приклад апроксимації лінійних ділянок залежності

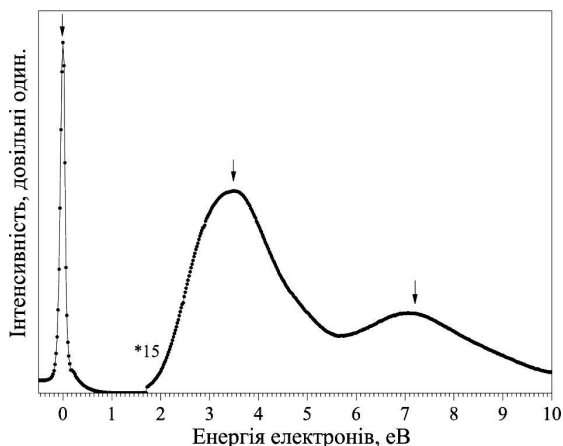


Рис. 6. Енергетична залежність повного перерізу утворення негативних іонів сірки

них емісій селену  $\lambda = 383$  нм і телуру  $\lambda = 430$  нм рівні 3,2 і 2,9 еВ, відповідно, свідчать про збудження переходів між нульовим електронно-коливним рівнем основного стану молекул  $\text{Se}_2$ ,  $\text{Te}_2$  і першим збудженим електронно-коливним рівнем основного стану цих молекул.

### 3.2. Утворення позитивних і негативних іонів

Нами детально досліджено також іонізацію та дисоціативну іонізацію парів сірки, телуру та селену на двох окремих установках з використанням: монопольного мас-спектрометра методом перети-

наючих пучків та гіпоциклоїдального електронного спектрометра в поєднанні з паронаповненою комірною. У зв'язку з певними проблемами, які виникли при вивченні іонізації парів телуру, в цій роботі обговорюються тільки результати досліджень сірки і селену.

У нашій роботі [3] досліджено мас-спектр парів сірки при температурі 450 К та енергії іонізуючих електронів 70 еВ. Встановлено, що при вказаній температурі найінтенсивнішими являються піки іонів молекул сірки  $\text{S}_2(m/z64)$ ,  $\text{S}_8(m/z256)$  та іона атомарної сірки ( $m/z32$ ). Це свідчить про те, що пари сірки при температурі 450 К в основному складаються з молекул, які утворюються як внаслідок дисоціативної іонізації, так і в процесі випаровування сірки. Також було досліджено вплив зміни температури на процеси утворення іонів сірки. Виявилось, що концентрація компонентів парів сірки суттєво змінюється при зростанні температури, це пояснюється їх інтенсивним термічним розкладом.

На рис. 5 наведено енергетичну залежність повного перерізу утворення позитивних іонів сірки в діапазоні енергій 8–36 еВ. Проведений нами аналіз вимірної залежності показав, що на ній спостерігаються зміни нахилу у вигляді зломів. За допомогою спеціальної процедури апроксимації лінійних ділянок вимірної залежності нами були визначені точки їх перетину, які дають значення енергії появи нових каналів іонізації. Для ілюстрації на вставці (рис. 5) наведена ця процедура. Таким способом визначено перший потенціал іонізації парів сірки, що становить 9,45 еВ та енергетичні положення виявлених зломів при енергіях 10,36, 11,91, 12,48, 13,23, 17,37, 22,84, 24,20, 29,40 еВ. Перший потенціал іонізації парів сірки відповідає енергії появи іона молекули сірки  $\text{S}_2^+$ , а енергетичне положення злому при енергії 10,36 еВ збігається з енергією появи іона атомарної сірки  $\text{S}^+$  [15]. Це свідчить про те, що основними компонентами парів сірки є молекули  $\text{S}_2$  і атоми сірки S, як це було показано в експериментах, виконаних мас-спектрометричним методом [3]. Варто відзначити, що особливості при енергіях 17,37 і 29,40 еВ відповідають дво- і трикратній іонізації молекули  $\text{S}_2$  [16]. Ряд особливостей спостерігається вище енергії 31 еВ, виникнення яких, ймовірно, зв'язано зі збудженням та подальшим розпадом автоіонізаційних станів іонів  $\text{S}_2^+$  і  $\text{S}^+$ .

Нами також було вивчено позитивну іонізацію селену у газовій фазі електронним ударом [17]. Енергетична залежність повного перерізу утворення позитивних іонів парів селену вимірювалась в діапазоні енергій від порога до 16 еВ. Поріг енергії іонізації парів селену, як було визначено, становить 8,05 еВ, що відповідає енергії появи іона  $\text{Se}_8^+$ . В області біля порога були знайдені зломи при таких енергіях: 8,32, 8,87, 9,10, 9,39 та 9,75 еВ, що відповідають енергіям появи іонів  $\text{Se}_6^+$ ,  $\text{Se}_2^+$ ,  $\text{Se}_4^+$ ,  $\text{Se}_3^+$  та  $\text{Se}^+$ , відповідно [18]. На відміну від сірки, у випадку селену спостерігається домінування молекул з більшим числом атомів, що пояснюється температурною залежністю складу парів. Як це було показано в мас-спектрометричних дослідженнях сірки, зміна температури сильно впливає на склад парів цих елементів і, ймовірно, така сама ситуація відбувається в процесі випаровування селену.

З метою отримання більш повної картини процесів утворення іонів парів сірки та селену досліджувались енергетичні залежності повного перерізу утворення їх негативних іонів при взаємодії з електронами в діапазоні енергій 0–10 еВ. На рис. 6 наведено енергетичну залежність повного перерізу утворення негативних іонів парів сірки. Як видно, на вимірній залежності спостерігаються три максимуми при енергіях 0, 3,5 і 7,2 еВ. Перший максимум за інтенсивністю перевищує другий і третій більше, ніж на порядок. Крім того, енергетична ширина цього максимуму, яка становить  $\sim 0,1$  еВ, збігається з моноенергетичністю електронів у пучку, що свідчить про резонансне захоплення електронів низьких енергій молекулами сірки. Використовуючи результати роботи [19] було встановлено, що найбільший внесок у повний переріз утворення негативних іонів сірки дають іони  $\text{S}_2^-$ ,  $\text{S}_3^-$ ,  $\text{S}_4^-$ . Значну ширину максимумів при енергіях 3,5 і 7,2 еВ можна пояснити одночасним утворенням негативних іонів різних молекул сірки з енергіями появи, близькими одна до однієї.

У випадку селену також вивчались процеси утворення його негативних іонів. На отриманій нами залежності, подібно до сірки, виявлено чотири максимуми при енергіях  $\sim 0$ , 2,17, 3,55 та 4,75 еВ [20]. У зв'язку з відсутністю будь-яких даних про негативні іони селену та складністю визначення складу парів, їх ідентифікація ще попереду.

#### 4. Висновки

Методом оптичної спектроскопії з використанням паронаповненої комірки досліджено процеси збудження сірки, селену та телуру в газовій фазі електронним ударом. Вивчено спектри випромінювання парів у діапазоні 200–590 нм при збудженні електронами фіксованих енергій (8–50 еВ). Показано, що в парах цих елементів при температурах експерименту переважають двоатомні молекули.

Досліджено ОФЗ спектральних ліній атомів і іонів S, Se, Te, молекулярних смуг та емісій парів цих елементів в інтервалі енергій 2–50 еВ. З високою точністю визначено енергетичні положення порогів збудження і особливостей на вимірних ОФЗ, що дало можливість встановити механізми збудження атомних спектральних переходів.

Встановлено, що широкі смуги в спектрах випромінювання парів сірки, селену та телуру являють собою набір вузьких ліній і ці смуги є результатом накладання випромінювання збудження електронно-коливних станів молекул.

Вивчено процеси утворення негативних і позитивних іонів сірки та селену при їх взаємодії з електронами низьких енергій. Визначено перші потенціали іонізації парів сірки та селену, що становлять 9,45 і 8,05 еВ, відповідно. Нам вперше вдалося експериментально визначити енергію трикратної іонізації молекули  $\text{S}_2$ , яка становить 29,40 еВ. Встановлено, що у випадку парів сірки з найбільшою імовірністю утворюються негативні іони молекул  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_3$  та  $\text{S}_4$  за рахунок резонансного захоплення електронів цими молекулами.

1. J. Berkovits and J.R. Marguart, *J. Chem. Phys.* **39**, 275 (1963).
2. Б.П. Никольский, *Справочник химика* (Химия, Ленинград, Москва, 1964).
3. А.Н. Завилопуло, П.П. Маркуш, О.Б. Шпеник, М.И. Микита, *ЖТФ* **84**, 8 (2014).
4. J. Berkovits and W.A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **48**, 5743 (1968).
5. B. Wellegehausen, A. Topouzkhanian, C. Effantin, and J. d'Incan, *Opt. Commun.* **41**, 437 (1982).
6. K.F. Willey, P.Y. Cheng, T.G. Taylor, M.B. Bishop, and M.A. Dancan, *J. Phys. Chem.* **94**, 1544 (1990).
7. L.M. Feaga, V.A. Mc Grath, and P.D. Feldman, *Astrophys J.* **570**, 439 (2002).
8. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements* (Butterworth–Heinemann, Oxford, 1997).
9. О.Б. Шпеник, Н.М. Эрдевди, В.В. Звенигородский, Л.Г. Романова, *ЖПС* **80**, 46 (2013).

10. В.В. Скубеннич, И.П. Запесочный, Химия высоких энергий **9**, 387 (1973).
11. J.E. Kontros, L. Szoter, I.V. Chernyshova *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **35**, 2195 (2002).
12. О.Б. Шпенник, Н.М. Эрдевди, В.В. Звенигородский, П.П. Маркуш, ЖПС **81**, 628 (2014).
13. А.А. Ащеулов, О.Н. Маник, Т.О. Маник, В.Р. Билинский-Слотыло, Технология и конструирование в электронной аппаратуре **5–6**, 46 (2010).
14. В.В. Скубеннич, Опт. и спектр. **23**, 990 (1967).
15. W. Rosinger, M. Grade, and W. Hirschwald, Inter. J. Mass Spectr. and Ion. Phys. **47**, 239 (1983).
16. M. Urban, G.H.F. Dierksen, and M. Jurek, Molecular Physics **94**, 199 (1988).
17. П.П. Маркуш, Науковий вісник Ужгородського університету **32**, 149 (2013).
18. K. Kooser, D.T. Ha, E. Itälä, and J. Laksman, J. Chem. Phys. **137**, 044304.1 (2012).
19. Y. Le Coat, L. Bouby, J.P. Guillotin *et al.*, J. Phys. B. **29**, 545 (1996).
20. P.P. Markush, I.V. Chernyshova, J.E. Kontros, and O.B. Shpenik, in *Proceedings of the 27th International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, July 24–30, 2013, Lanzhou, China*, edited by Guoqing Xiao (Institute of Physics, Lanzhou, 2013), p. 18564.

Одержано 15.09.2014

О.Б. Шпенник, Н.М. Эрдевди,  
П.П. Маркуш, Е.Э. Контрос, И.В. Чернышова

#### ЭЛЕКТРОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ И ИОНИЗАЦИЯ ПАРОВ СЕРЫ, СЕЛЕНА, ТЕЛЛУРА

#### Резюме

Исследованы процессы возбуждения и ионизации паров серы, селена, теллура при столкновениях с электронами низких энергий (1–50 эВ). Изучены спектры излучения в диапазоне 200–590 нм, а также оптические функции возбуждения наиболее интенсивных атомных и ионных спектральных линий, молекулярных полос и эмиссий. Измерены та-

кже энергетические зависимости полных сечений образования отрицательных и положительных ионов серы и селена при их взаимодействии с медленными электронами. Определены энергии ионизации серы и селена, а также идентифицирована природа особенностей, выявленных на измененных кривых ионизации. Установлено, что при температурах проведения экспериментов, в парах кроме многоатомных молекул в значительных концентрациях присутствуют двухатомные молекулы исследованных элементов. Показано, что атомы в возбужденном состоянии образуются, преимущественно, в процессе диссоциации двухатомных молекул.

О.Б. Шпенник, М.М. Эрдевди,  
П.П. Маркуш, J.E. Kontros, I.V. Chernyshova

#### ELECTRON IMPACT EXCITATION AND IONIZATION OF SULFUR, SELENIUM, AND TELLURIUM VAPORS

#### S u m m a r y

Excitation and ionization processes of sulfur, selenium, and tellurium vapors by a low-energy (1–50 eV) electron impact have been investigated. The emission spectra are studied in the wavelength range 200–590 nm. The optical excitation functions for the most intense atomic and ionic spectral lines, as well as for molecular bands and emissions, are measured. The energy dependences of the total cross sections for the formation of positive and negative sulfur and selenium ions by the electron impact are also measured. The ionization energies of sulfur and selenium are determined, and the origin of the features observed in the measured curves is identified. It is found that, in the interval of temperatures, at which the experiments were carried out, the vapors of the researched objects, besides polyatomic molecules, also contain diatomic molecules of the studied elements at high concentrations. It is demonstrated that the atoms in excited states are mainly produced due to the dissociation of diatomic molecules.