



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

**Wydział Fizyki Technicznej  
i Matematyki Stosowanej**

Imię i nazwisko autora rozprawy: Sylwia Stefanowska-Tur  
Dyscyplina naukowa: Fizyka

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

Tytuł rozprawy w języku polskim: Oddziaływanie elektronów z wybranymi prekursorami metalicznych i półprzewodnikowych nanostruktur wytwarzanych za pomocą skupionych wiązek elektronowych.

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Electron interactions with selected precursors of metallic and semiconductor nanostructures produced with focused electron beam deposition method.

Promotor

*podpis*

dr hab. Paweł Możejko, prof. PG.

Gdańsk, rok 2019

*Chciałabym wyrazić ogromną wdzięczność dr hab. Pawłowi Możejko, Profesorowi PG za cierpliwość i nieocenioną pomoc w czasie pracy.*

*Serdeczne dziękuję całemu zespołowi Fizyki Atomowej, szczególnie Profesorowi dr hab. Czesławowi Szmytkowskiemu, mgr inż. Elżbiecie Ptasieńskiej-Dendze, za owocną współpracę i miłą atmosferę.*

*Tobiaszowi dziękuję za wytrwałość.*

Badania prezentowane w pracy były finansowane w ramach grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w programie Diamentowy Grant, Projekt nr DI2015 018945, zatytułowany: Badanie procesów odpowiedzialnych za powstawanie nanostruktur w metodzie FEBID (focused electron beam induced deposition). Projekt realizowany w latach 2016 - 2019.

# Spis treści

<b>1</b>	<b>Wstęp</b>	<b>6</b>
1.1	Depozycja indukowana skupioną wiązką elektronów (Focus Electron Beam Induced Deposition (FEBID))	8
1.2	Cel pracy	9
<b>2</b>	<b>Wprowadzenie do fizyki zderzeń elektronów z cząsteczkami</b>	<b>11</b>
2.1	Procesy zachodzące podczas zderzeń nisko i średnio energetycznych elektronów z cząsteczkami w stanie gazowym	11
2.2	Procesy rezonansowe	13
2.3	Podstawowe wielkości charakteryzujące zderzenie	15
<b>3</b>	<b>Metoda doświadczalna wyznaczania całkowitych przekrojów czynnych</b>	<b>17</b>
3.1	Aktualnie stosowane metody pomiaru TCS	17
3.2	Liniowa metoda transmisyjna	20
3.3	Stanowisko doświadczalne	22
3.3.1	Elektrostatyczny spektrometr elektronowy	23
3.3.2	Układ próżniowy i układ dozowania gazu	25
3.3.3	Kalibracja skali energii elektronów	25
3.4	Procedura pomiarowa	26
3.5	Analiza niepewności pomiarowych	26
<b>4</b>	<b>Przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na badanych drobinach</b>	<b>31</b>
4.1	Oddziaływanie elektronów z cząsteczkami czterochloru cyny ( $\text{SnCl}_4$ )	32
4.2	Oddziaływanie elektronów z cząsteczkami czterochloru tytanu ( $\text{TiCl}_4$ )	38
4.3	Oddziaływanie elektronów z cząsteczkami tetrametylometanu ( $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ )	42
4.4	Oddziaływanie elektronów z cząsteczkami tetrametylosilanu ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )	45
4.5	Oddziaływanie elektronów z cząsteczkami tetrametylogermanu ( $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ )	49
4.6	Oddziaływanie elektronów z cząsteczkami 2-metyl-1-buten-3-ynu ( $\text{C}_5\text{H}_6$ )	52
<b>5</b>	<b>Analiza zależności pomiędzy wyznaczonymi całkowitymi przekrojami czynnymi</b>	<b>56</b>
5.1	Efekt metylacji	57
5.2	Rola atomu centralnego	63
5.2.1	Drobiny $\text{X}(\text{CH}_3)_4$ gdzie $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$	63
5.2.2	Drobiny $\text{YCl}_4$ , gdzie $\text{Y} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}$	64
5.3	Rola atomów zewnętrznych	65
5.4	Reguła skalowania wartości całkowitego przekroju czynnego	69



5.5	Związek wartości całkowitego przekroju czynnego z liczbą elektronów w cząsteczce oraz statyczną dipolową polaryzowalnością elektryczną . . . . .	71
5.6	Podstawowe wnioski z przeprowadzonych badań dla metody FEBID . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Podsumowanie</b>	<b>76</b>
<b>A</b>	<b>Zestawienie danych wykorzystanych do modyfikacji reguły skalowania</b>	<b>78</b>
<b>B</b>	<b>Oszacowane całkowite przekroje czynne dla cząsteczek <math>XH_n(CH_3)_m</math> (X = C, Si, Ge)</b>	<b>83</b>
<b>C</b>	<b>Dorobek publikacyjny autorki</b>	<b>85</b>
	<b>Spis rysunków</b>	<b>89</b>
	<b>Spis tablic</b>	<b>90</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>90</b>

## Wykaz skrótów i symboli

<b>AD</b>	autodetachment - autooderwanie
<b>AE</b>	attachment energy - energia przyłączenia elektronu
<b>AR</b>	additivity rule - prosta reguła sumacyjna
<b>BEB</b>	metoda binary-encounter-Bethe
<b>DCS</b>	differential cross section - różniczkowy przekrój czynny
<b>DEA</b>	dissociative electron attachment - dysocjacyjny wychwyty elektronu
<b>EA</b>	electron affinity - powinowactwo elektronowe
<b>ECS</b>	elastic cross section - przekrój czynny na zderzenie sprężyste
<b>ETS</b>	electron transmission spectroscopy - elektronowa spektroskopia transmisyjna
<b>FEBID</b>	focus electron beam induced deposition - depozycja skupioną wiązką elektronów
<b>ICS</b>	ionization cross section - przekrój czynny na jonizację
<b>MS-TOF</b>	time-of-flight mass spectrometry - spektrometria mas czasu przelotu
<b>TNI</b>	temporary negative ion - tymczasowy jon ujemny
<b>TCS</b>	total cross section - całkowity przekrój czynny
$\sigma_T(E)$	całkowity przekrój czynny
$\mu$	stały elektryczny moment dipolowy

# Rozdział 1

## Wstęp

W fizyce atomowej i molekularnej elektrony odgrywają niebagatelną rolę, dlatego też uważa się, że odkrycie elektronu w 1897 roku przez J.J. Thomsona zapoczątkowało nową erę w historii nauki. Elektrony swoją niezwykle ważną pozycję zawdzięczają niewielkiej, w porównaniu z nukleonami, masie oraz ładunkowi elektrycznemu, z czego wynika ich duża ruchliwość i aktywność fizyko-chemiczna. Przełomowy dla współczesnej fizyki był również rok 1910, w którym to R. Millikan udowodnił, że wszystkie ładunki elektryczne są wielokrotnością jednej wartości - znanemu dzisiaj ładunkowi elementarnemu [Millikan 1913]. Już pod koniec XIX wieku rozpoczęto pierwsze doświadczenia dotyczące pochłaniania wiązki elektronów przez gazy [Lenard 1903; Franck and Hertz 1914], a systematyczne badania nad zderzeniami elektronów z materią znacząco wpłynęły na rozwój obecnego rozumienia mechaniki kwantowej [Mason 2014]. Eksperymenty Francka-Hertza, w których zbadana została zależność natężenia prądu elektronów od napięcia przyspieszającego elektrony w triodzie wypełnionej parami rtęci, potwierdziły kwantowy charakter emisji i absorpcji energii przez atomy [Franck and Hertz 1914]. Niezaprzeczalnymi pionierami w dziedzinie rozpraszania elektronów byli, niezależnie, Ramsauer i Townsend, którzy wraz ze swoimi współpracownikami prowadzili pierwsze systematyczne badania w tym zakresie [Townsend and Bailey 1922; Ramsauer 1923]. Podczas gdy Townsend przeprowadzał eksperymenty techniką rojową, pozwalającą na badania procesów rozproszeniowych dla energii elektronów rzędu ułamków eV, Ramsauer równolegle opracował metodę monoenergetyzacji wiązki elektronów wykorzystującą pole magnetyczne, co doprowadziło do odkrycia efektu nazwanego później minimum Ramsauera-Townsenda [Ramsauer 1921]. Opisanie tego efektu, dotyczącego przezroczystości pewnych gazów dla elektronów o bardzo niskich energiach, było niemożliwe w oparciu o mechanikę klasyczną. Przekonujące wyjaśnienie przyniósł dopiero formalizm kwantowy [Holtsmark 1929, 1930]. Następnym znaczącym krokiem w rozwoju fizyki zderzeń elektronów z materią było zaobserwowanie stanów rezonansowych [Schulz 1973a,b], zidentyfikowanych jako krótko-żyjące jony ujemne, które powstają w skutek wychwytu elektronu przez rozpraszającą go drobinę.

Do czasów nam współczesnych przeprowadzono bardzo dużą ilość badań dotyczących oddziaływania elektronów z materią. Szereg laboratoriów zajmowało się, bądź wciąż zajmuje, pomiarami prądu transmisji elektronów (*Electron transmission spectroscopy*) w różnych zakresach ich energii przez gazy o znaczeniu technologicznym i naukowym [Sanche and Schulz 1972; Allan 1989; Aflatoon et al. 1998; Nitzan 2001; Modelli et al. 2011]. Mierzone są również widma masowe, gdzie obserwowane są nieobojętne elektrycznie fragmenty cząsteczek powstałe w wyniku oddziaływania z wiązką elektronową [Papp et al. 2015; TP et al. 2018a]. W kontekście rozpraszania

elektronów na atomach i cząsteczkach wykonywane są pomiary wielu wielkości, określające efektywność danego procesu występującego podczas zderzenia elektronu z drobiną [Gorfinkiel and Ptasinska 2017; Millar et al. 2017]. Wykonywane są pomiary i obliczenia różniczkowych przekrojów czynnych, dostarczających informacji na temat kąтового rozkładu rozpraszania [Fedus et al. 2014; Ranković et al. 2018; Ali et al. 2019]. Dla omawianej dziedziny niezwykle ważne są też badania skupiające się na poszczególnych procesach, które występują podczas zderzenia się elektronu z drobiną, jak m.in.: wzbudzenie oscylacyjne [Fursa et al. 2019], rotacyjne [Barp and Arretche 2019], czy jonizacja [Märk and Dunn 2013]. Należy zaznaczyć, że wiele procesów może zachodzić poprzez stany rezonansowe, w związku z tym wiele badań koncentruje się na identyfikacji i charakterystyce tych stanów [Gorfinkiel 2019]. W tym kontekście bardzo ciekawe wydają się doświadczenia dotyczące dysocjacyjnego wychwytu elektronu, prowadzone w wielu ośrodkach naukowych [Pelc et al. 2016; Kopyra and Abdoul-Carime 2016; Kopyra et al. 2017; Fabrikant et al. 2017; Bald et al. 2017; Feketeová et al. 2018]. W rozmaitych krajach prężnie działają również laboratoria, w których wykonywane są pomiary i obliczenia przekrojów czynnych: całkowitego przekroju czynnego [Jones et al. 2008; Kitajima et al. 2015], przekrojów czynnych na zderzenia sprężyste i niesprężyste [Loupas et al. 2018] oraz na poszczególne procesy zachodzące podczas zderzenia elektronu z drobiną [Lozano et al. 2018d]. W tym celu wykorzystuje się wiele technik eksperymentalnych, w tym liniową metodę transmisyjną [Bederson and Kieffer 1971; Zecca et al. 1992; Itikawa 2000], skrzyżowanych wiązek [Bederson and Kieffer 1971] czy technikę rojową [de Urquijo et al. 2014; Stokes et al. 2019]. Otrzymane wyniki prezentowane są często w skali absolutnej. Jednak w wielu przypadkach wyniki pomiarów muszą zostać poddane procedurom normalizacji [Brunger and Buckman 2002]. Ważne miejsce w nauce zajmują elektrony o energiach poniżej 1 eV, gdyż zderzenia z tak powolnymi elektronami mogą prowadzić do bardzo ciekawych procesów, w tym silnych procesów rezonansowych. W związku z tym prowadzone są również badania rozpraszania zimnych elektronów na różnorodnych gazach [Jones et al. 2002; Field et al. 2004; Kitajima et al. 2017; Okumura et al. 2019].

Zderzenia elektronów z drobinami stanowią obecnie zagadnienie będące w centrum zainteresowania, między innymi ze względu na różnorodność procesów, jakie mogą zostać wywołane tym oddziaływaniem. Wiedza dotycząca wpływu elektronów na materię jest bowiem kluczowa w zrozumieniu wielu zagadnień, począwszy od elektroniki gazów [Raju 2005], fizyki plazmy [Christophorou and Olthoff 2004], radiobiologii [Sanche 2005] czy zjawiska zorzy polarnej, skończywszy na astrofizyce i zagadnieniu materii międzygwiazdowej czy atmosfery planet [Massey and Bates 1982; Field 2005]. W tym miejscu zasadnym wydaje się przywołanie misji kosmicznej Cassini-Huygens, w ramach której wykazano istnienie dużych ilości różnych cząsteczek w jonosferze największego księżyca Saturna, tworzonych poprzez dysocjacyjny wychwyt elektronów przez nityle [Vuitton et al. 2009]. Warto odnotować również Misję Rosetta, podczas której zarejestrowano cząsteczki glicyny ( $C_2H_5NO_2$ ) w towarzystwie metyloaminy ( $CH_3NH_2$ ) i etyloaminy ( $C_2H_5NH_2$ ) w ogonie kometety 67P/Czuriumow-Gierasimenko [Altwegg et al. 2016], używając spektrometru masowego ROSINA [Gasc et al. 2017]. Badacze skalibrowali czułość spektrometru w oparciu o całkowite przekroje czynne dla gazów szlachetnych [Szymtkowski et al. 1996], natomiast względne liczebności wykrytych związków wyznaczono wykorzystując odpowiednie przekroje czynne na jonizację [Scheer et al. 2007; Vinodkumar et al. 2008a; Goesmann et al. 2015]. Należy również podkreślić wpływ elektronów o różnych energiach na organizmy żywe. Dowiedziono, że niskoenergetyczne elektrony mogą prowadzić do pojedynczego lub podwójnego przerwania nici DNA [Boudaïffa et al. 2000; Kouass Sahbani et al. 2014; Vogel et al. 2019]. Takie uszkodzenia, wywołane procesem dysocjacyjnego wychwytu elektronu, mogą natomiast skutko-

wać mutacją komórek. Rozwój badań w tej dziedzinie może w sposób istotny wpłynąć na odnalezienie drogi do zapobiegania takim uszkodzeniom lub też stanowić podstawę do doskonalenia obecnych terapii przeciwnowotworowych. Procesy wywołane rozpraszaniem elektronów na drobinach znajdują również zastosowanie w wielu dziedzinach technologii, między innymi w przemyśle półprzewodnikowym [Frase et al. 2009] czy też przy produkcji laserów gazowych [Bekefi 1976; Rhodes 1979]. Niskoenergetyczne elektrony spełniają również kluczową rolę w procesie nanoszenia trójwymiarowych nanostruktur metodą FEBID (Focused Electron Beam Induced Deposition) [Thorman et al. 2015]. Technika ta stała się inspiracją do prowadzenia badań nad oddziaływaniem elektronów z cząsteczkami o znaczeniu technologicznym (stosowanych lub potencjalnych prekursorów nanostruktur powstających metodą FEBID), których wyniki prezentowane są na kartach niniejszej rozprawy doktorskiej.

## **1.1 Depozycja indukowana skupioną wiązką elektronów (Focus Electron Beam Induced Deposition, FEBID)**

Depozycja indukowana skupioną wiązką elektronów (Focus Electron Beam Induced Deposition, FEBID) jest techniką nanoszenia trójwymiarowych osadów w skali nanometrycznej, przy użyciu wysokoenergetycznej (od kilkuset do kilkuset tysięcy eV, typowo kilka keV), skupionej wiązki elektronów. Obecnie technika ta wykorzystywana jest w głównej mierze w nauce, ale także, choć w mniejszym stopniu, w przemyśle. Jedno z pierwszych doniesień o wiązce elektronów wywołującej osadzanie cienkiej warstwy węgla, w sposób niezamierzony, pochodzi już z roku 1934 [Gehrcke and Seeliger 1913]. Proces ten przez lata opisywany był jako problem, który należy rozwiązać, gdyż powoduje zanieczyszczenia optyki elektronowej i utrudnia przeprowadzanie eksperymentów [Stewart 1934]. Niepożądane depozyty, głównie węglowodory, z dużym prawdopodobieństwem pochodziły z ich obecności w gazach resztkowych komór próżniowych [Ennos 1954]. Pierwsze potencjalne próby zastosowania tego procesu przypadają dopiero na początek lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku, gdy wygenerowano cienkie struktury metaliczne [Baker and Morris 1961] oraz o właściwościach izolujących [Christy 1960], poprzez bombardowanie elektronami substratu, w obecności odpowiednich metaloorganicznych prekursorów (tetrametylocyna, tetranutylocyna) i par oleju silikonowego. Niestety, efektywność tej metody wciąż jest niezadowalająca. Okazuje się bowiem, że podczas tworzenia warstw przy użyciu metaloorganicznych prekursorów, powstałe osady mają zawartość metalu rzędu od 10% do 75% w stosunku do ich pierwotnej zawartości w prekursorach [Engmann et al. 2012]. Dodatkowo, zazwyczaj zawierają zanieczyszczenia, głównie w postaci węgla, wynoszące nawet ponad 70% [Utke et al. 2000]. Mimo wielu niepowodzeń i prób podejmowanych przez naukowców, w ostatnich latach, znajdujemy coraz więcej pozytywnych doniesień o uzyskaniu czystych (deklarowana czystość wynosi nawet 100% w przypadku nanostruktur Si oraz Ge, ignorując zawartość H) metalicznych depozytów [Utke et al. 2008; Botman et al. 2009].

Metoda FEBID oparta jest w dużej mierze na oddziaływaniach powolnych elektronów wtórnych, wywołujących różne procesy, podczas zderzenia z cząsteczkami prekursora w stanie gazowym. Wysokoenergetyczna wiązka elektronów pierwotnych (PE) zderza się z powierzchnią substratu, która wystawiona jest na ciągłe działanie strumienia cząsteczek prekursora - składających się z atomów pożądanego do osadzenia pierwiastka, występującego w warunkach normalnych w stanie stałym oraz ligandu zapewniającemu całej cząsteczce odpowiednie własności, między innymi stan lotny. Cząsteczki prekursora są adsorbowane na powierzchnię substratu. PE uderzając



w powierzchnię substratu i penetrując go mogą inicjować zderzenia zarówno sprężyste, jak i niesprężyste. W wyniku zachodzących procesów jonizacji generowane są znaczące ilości niskoenergetycznych ( $>10$  eV) elektronów wtórnych (SE). Te, które są wyprodukowane blisko powierzchni substratu, mogą wywoływać fragmentację, zazwyczaj na drodze wychwytu dysocjacyjnego, zaadsorbowanych cząsteczek prekursora [TP et al. 2018b]. Reaktywność SE ma kluczowe znaczenie dla efektywności procesu nanoszenia. Ma też ogromny wpływ zarówno na rozdzielczość przestrzenną depozytu, jak i jego czystość, gdyż SE mogą wydostawać się poza obszar działania PE oraz mogą wywołać niecałkowite oddzielenie ligandu od cząsteczki prekursora. W końcu, niskoenergetyczne elektrony mogą inicjować reakcje chemiczne pomiędzy produktami fragmentacji prekursora. Stąd, należy dokładnie zbadać mechanizmy zachodzące podczas zderzeń niskoenergetycznych elektronów z prekursorami stosowanymi w metodzie FEBID oraz nowymi związkami mogącymi spełniać taką rolę. Bezpośrednie badanie roli oraz efektów wywoływanych przez elektrony wtórne podczas procesu osadzania w metodzie FEBID nie jest możliwe, należy więc zastosować metody pośrednie. Jedną z nich są eksperymenty rozproszeniowe, w których można badać pojedyncze zderzenia niskoenergetycznych elektronów z izolowanymi cząsteczkami gazu. Przekroje czynne, w funkcji energii elektronów, będące miarą efektywności występowania danego procesu, mają fundamentalne znaczenie dla określenia wkładu każdej ścieżki rozpadu prekursorów w technice FEBID.

Interdyscyplinarne badania metody FEBID są prowadzone na szeroką skalę<sup>1</sup>, między innymi ze względu na jej wieloaspektowe zastosowanie w badaniach podstawowych [Swiderek et al. 2018]. Pomimo wysokiego kosztu aparatury, FEBID z powodzeniem można wykorzystać w niektórych gałęziach przemysłu, np.: w produkcji ostrzy mikroskopów sił atomowych [Akama et al. 1990; Lee et al. 1991; Griesinger et al. 1993]. Jednym z najbardziej powszechnych zastosowań metody FEBID jest naprawa masek fotolitograficznych [Edinger et al. 2004; Waiblinger et al. 2010]. Procedura naprawcza, bazująca na metodzie FEBID, opracowana przez firmę Carl Zeiss SMT GmbH (MeRiT<sup>®</sup>) zyskuje na popularności na rynku światowym [Bret et al. 2014].

## 1.2 Cel pracy

Celem pracy jest zbadanie procesu oddziaływania elektronów z prostymi potencjalnymi prekursorami węgla, krzemu, germanu, cyny oraz tytanu dla metody FEBID. W tym celu zaplanowano wyznaczenie całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach: czterochlorku cyny ( $\text{SnCl}_4$ ), czterochlorku tytanu ( $\text{TiCl}_4$ ), tetrametylometanu [ $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ], tetrametylosilanu [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ] oraz tetrametylogermanu [ $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ ], przy wykorzystaniu liniowej metody transmisyjnej.

Kolejnym zadaniem jest analiza uzyskanych wyników oraz znalezienie potencjalnych korelacji pomiędzy wartością całkowitego przekroju czynnego, a wybranymi fizykochemicznymi wielkościami charakteryzującymi badane związki. W tym celu zaplanowano sprawdzenie:

---

<sup>1</sup>Na przykład, w ramach sieci badawczej CELINA finansowanej przez Unię Europejską w ramach akcji COST - COST Action CM1301 (Chemistry for Electron-Induced Nanofabrication) oraz w projekcie ELENA (Low energy ELEctron driven chemistry for the advantage of emerging NANO-fabrication methods) na lata od 2016 do 2020 roku, realizowanym w ramach programu Horyzont 2020, Marie Skłodowska-Curie Innovative Training Network.

- wpływu zastąpienia atomu wodoru grupą metylową ( $\text{CH}_3$ ) w tetraedrycznych związkach węgla, krzemu i germanu na efektywność procesu rozpraszania elektronów;
- wpływu zmiany atomu centralnego w cząsteczce tetraedrycznej na zależność całkowitego przekroju czynnego w funkcji energii padających elektronów oraz analogicznego wpływu atomów zewnętrznych. (Zależność taka, w przypadku najprostszych związków tetraedrycznych, była już obserwowana wcześniej [Szmytkowski et al. 1998].)
- związku wartości stałego elektrycznego momentu dipolowego, statycznej polaryzowalności elektrycznej oraz liczby elektronów cząsteczek z wartością całkowitego przekroju czynnego i energiami występowania rezonansów.

Planowane badania zależności w całkowitych przekrojach czynnych powinny przyczynić się do lepszego zrozumienia oddziaływania elektronów z tetraedrycznymi cząsteczkami węgla, cyny, krzemu, germanu i tytanu. Wyniki poszukiwań korelacji pomiędzy wybranymi parametrami fizykochemicznymi cząsteczek, a efektywnością procesu rozproszeniowego, mogą być pomocne w określeniu kierunku poszukiwań i procesu projektowania nowych, bardziej wydajnych prekurso-  
rów dla metody FEBID.

## Rozdział 2

# Wprowadzenie do fizyki zderzeń elektronów z cząsteczkami

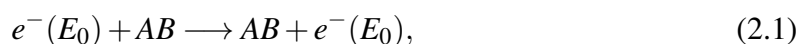
Rozdział ten dedykowano krótkiemu wprowadzeniu w obszar związany ze zderzeniami elektronów z cząsteczkami w fazie gazowej. Tematyce zderzeń elektronów z atomami oraz cząsteczkami poświęconych jest wiele pozycji bibliograficznych, zarówno dotyczących zagadnień teoretycznych, jak i eksperymentalnych [Child 1974; Christophorou 1984a,b; Shimamura and Takayanagi 1984; Raju 2005; Khare 2012; Bartschat and Kushner 2016; Kitajima 2019]. W szczególności, warte uwagi są prace przeglądowe poświęcone całkowitym, jak i cząstkowym przekrojom czynnym na rozpraszanie elektronów [Zecca et al. 1996; Karwasz et al. 2001a,b]. W niniejszym rozdziale omówiono głównie procesy dominujące w zderzeniach nisko i średnio energetycznych elektronów z cząsteczkami oraz podstawowe wielkości fizyczne, które je charakteryzują. W szczególności skupiono się na procesach i wielkościach fizycznych badanych i wyznaczanych w ramach prezentowanej rozprawy.

Istnieje znaczące podobieństwo między zderzeniami elektron-atom i elektron-cząsteczka. Jednakże opis procesu rozpraszania elektronu na cząsteczkach jest bardziej złożony, ze względu na brak symetrii sferycznej tarczy oraz występowanie co najmniej kilku centrów rozproszeniowych. Znaczenie zaczyna mieć orientacja przestrzenna badanej drobiny w stosunku do nadlatującego elektronu, w szczególności dla związków charakteryzujących się trwałym momentem dipolowym oraz tych posiadających dużą wartość polaryzowalności elektrycznej. Ponadto, w przeciwieństwie do atomów, cząsteczki w procesie zderzenia z elektronem mogą zostać wzbudzone rotacyjnie i oscylacyjnie oraz ulec fragmentacji.

### 2.1 Procesy zachodzące podczas zderzeń nisko i średnio energetycznych elektronów z cząsteczkami w stanie gazowym

Podczas zderzenia elektronu z cząsteczką może zajść szereg procesów. Prawdopodobieństwo wystąpienia danego procesu zależy między innymi od energii padającego elektronu. Ze względu na zachowanie energii kinetycznej, procesy te można podzielić na:

1. sprężyste – energia kinetyczna jest zachowana, stan wewnętrzny cząsteczki nie zmienia się, dochodzi do przekazania zaniedbywalnie małej części energii kinetycznej między zderzającymi się obiektami ze względu na ogromne różnice w ich masach,

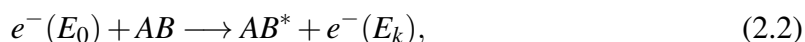


gdzie  $E_0$  oznacza energię padającego elektronu  $e^-(E_0)$ , rozpraszanego na cząsteczce  $AB$ ;

2. niesprężyste – energia kinetyczna nie jest zachowana, następuje wymiana energii pomiędzy padającym elektronem a tarczą molekularną, prowadząca do zmiany ich energii początkowej oraz stanu wewnętrznego tarczy.

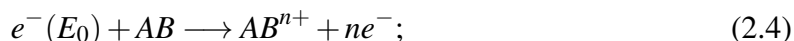
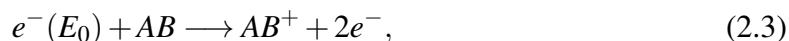
Zderzenie elektronu  $e^-(E_0)$  o energii  $E_0$  z cząsteczką  $AB$ , może indukować następujące procesy niesprężyste:

- wzbudzenie (elektronowe, oscylacyjne, rotacyjne)

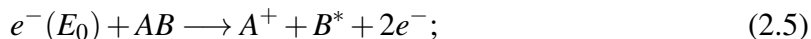


gdzie energia elektronu przed zderzeniem  $E_0$  jest większa od jego energii po zderzeniu  $E_k$ , a jej część zostaje wykorzystana na wzbudzenie cząsteczki  $AB^*$  (\* oznacza stan wzbudzony cząsteczki);

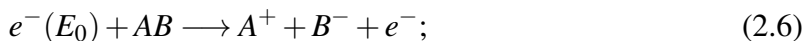
- jonizację jednokrotną (lub przy odpowiednio dużej energii elektronu jonizację wielokrotną, opisaną równaniem 2.4)



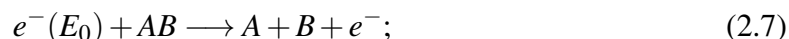
- jonizację dysocjacyjną



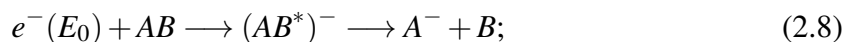
- dysocjację dipolarną



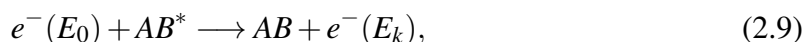
- dysocjację na fragmenty neutralne elektrycznie



- dysocjacyjny wychwyty elektronu



- deekscytację: w przypadku, gdy przed zderzeniem cząsteczka jest w stanie wzbudzonym, może przekazać część energii elektronowi, a sama zmienić swój energetyczny stan na niższy



gdzie  $E_0 < E_k$ .

Wpływ na to, który z powyższych procesów zajdzie, ma przede wszystkim wartość energii progowej na dany proces. Prawdopodobieństwo jego zajścia zależy też od cech fizykochemicznych cząsteczki. Powyższe sprężyste i niesprężyste procesy rozproszeniowe można podzielić ze względu na mechanizm ich zajścia na:

- bezpośrednie,



- pośrednie, zwane inaczej rezonansowymi.

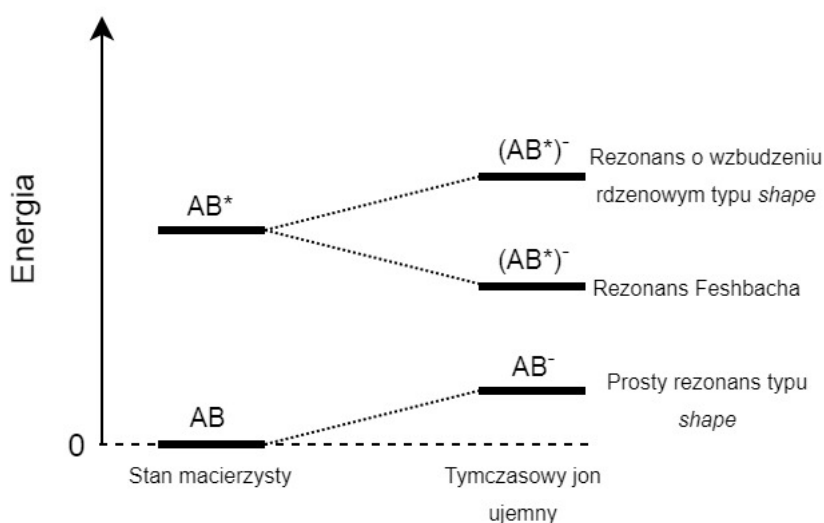
Procesy bezpośrednie odbywają się bez tworzenia stanów pośrednich elektron-drobina i definiuje je czas przebywania elektronu w pobliżu drobiny, równy czasowi jego swobodnego przelotu. Są to czasy rzędu  $10^{-16}$  s dla średnich energii elektronów (do kilkuset eV) i typowych rozmiarów cząsteczek. W rozproszeniach pośrednich występują tak zwane stany rezonansowe, które obserwowane były już w latach sześćdziesiątych XX wieku [Schulz 1973a,b; Massey 1979]. W tym przypadku czas przebywania elektronu w pobliżu drobiny jest znacznie dłuższy.

## 2.2 Procesy rezonansowe

W procesie rezonansowym padający elektron jest tymczasowo wychwycony przez tarczę, tworząc jon ujemny złożony z dodatkowego elektronu i cząsteczki macierzystej [Krishnakumar and Prabhudesai 2019]. Czas życia takiego stanu związanego jest dłuższy od czasu swobodnego przelotu elektronu ( $\tau > \frac{x}{v}$ , gdzie  $v$  jest prędkością padającego elektronu,  $x$  jest wymiarem liniowym tarczy).

Stany rezonansowe można sklasyfikować ze względu na mechanizm ich tworzenia [Szymkowski and Zubek 1974; Allan 1989; Illenberger and Momigny 1992; Ingólfsson et al. 1996]. Gdy nadlatujący elektron zostaje wychwycony na nieobsadzony orbital molekularny, bez wpływania na konfigurację pozostałych elektronów tarczy, powstaje tak zwany prosty rezonans typu *shape* (single particle shape resonance). Elektron jest chwilowo uwięziony wewnątrz bariery, powstałej w wyniku złożenia przyciągającego potencjału polaryzacyjnego i odpychającego potencjału odśrodkowego, związanego z momentem pędu elektronu. Stanem macierzystym cząsteczki dla tego rezonansu jest jej stan podstawowy. Stan rezonansowy typu *shape* rozpada się z dużą wydajnością do stanu macierzystego, co skutkuje jego krótkim czasem życia. Stany te charakteryzują się dużym przekrojem na wychwyt elektronu, są więc wyraźnie widoczne w doświadczeniach, w których wyznacza się całkowite przekroje czynne korzystając z liniowej metody transmisyjnej. Stany rezonansowe typu *shape* można też obserwować w zależności energetycznej wzbudzenia oscylacyjnego, ze względu na fakt, że wzbudzenie takie często towarzyszy rozpadowi tego stanu przejściowego.

Drugim typem stanu rezonansowego jest tak zwany rezonans o wzbudzeniu rdzeniowym (*core-excited resonance*). Stan taki występuje, gdy nadlatujący elektron wzbudza cząsteczkę, w wyniku czego dwa elektrony (wzbudzony i padający) zajmują wcześniej nieobsadzone orbitale molekularne. Jeżeli energia powstałego w ten sposób tymczasowego jonu ujemnego z elektronem uwięzionym w polu wzbudzonej cząsteczki leży poniżej wzbudzonego poziomu cząsteczki macierzystej, to mówimy o rezonansie typu Feshbacha. Wzbudzonym stanem macierzystym cząsteczki może być stan walencyjny lub stan Rydberga. Stany rezonansowe typu Feshbacha mają dłuższe czasy życia od rezonansów typu *shape*, ponieważ ich rozpad wymaga zmiany konfiguracji elektronowej. Dostępnych jest wiele kanałów rozpadu, w tym rozproszenie elastyczne, wychwyt dysocjacyjny czy emisja powolnych elektronów. Długie czasy życia ( $10^{-12}$  -  $10^{-14}$  s), a co za tym idzie ich wąskie szerokości energetyczne, powodują, że łatwo jest je zaobserwować na tle rozpraszania bezpośredniego. W przypadku, gdy energia tymczasowego jonu ujemnego leży powyżej poziomu macierzystego, za uwięzienie elektronu odpowiada ponownie kształt potencjału oddziaływania i jest to rezonans o wzbudzeniu rdzeniowym typu *shape* (*core-excited shape resonance*). Tutaj stanem macierzystym cząsteczki jest zazwyczaj stan walencyjny, ale może też być to wzbudzony stan rydbergowski. Struktury rezonansowe tego typu są słabo, lub nawet w ogóle niewidoczne w wid-



Rysunek 2.1: Schemat klasyfikacji stanów rezonansowych.

nie transmisji elektronów, ponieważ charakteryzują się niskim przekrojem czynnym na wychwytywanie elektronu i nie wpływają znacząco na całkowity przekrój czynny. Tak, jak w przypadku prostego rezonansu typu *shape*, stany te często rozpadają się do stanu macierzystego, więc mogą być widoczne w funkcji wzbudzenia tych stanów. Na rysunku 2.1 przedstawiono schematycznie różnice w poziomach energetycznych wymienionych wyżej stanów rezonansowych.

Warto wyróżnić jeszcze jeden typ rezonansu, a mianowicie stan rezonansowy typu Feshbacha o wzbudzeniu jądrowym (*nuclear-excited Feshbach resonance*). Występuje on przy bardzo niskich energiach, tuż poniżej progu wzbudzenia oscylacyjnego. Stan ten występuje, gdy nadlatujący rozpraszany elektron generuje silne sprzężenie ruchu elektronowego i jądrowego [Allan 1989].

Mechanizm powstawania stanów rezonansowych typu *shape* warto omówić bardziej szczegółowo. Stan ten opisać można przez kształt potencjału oddziaływania między elektronem a obojętną elektrycznie cząsteczką. Efektywny potencjał takiego oddziaływania,  $V(r)$ , można przedstawić jako kombinację przyciągającego potencjału polaryzacyjnego oraz odpychającego członu centryfugalnego, związanego z momentem pędu elektronu. Potencjał  $V(r)$  można zatem przedstawić w następujący sposób:

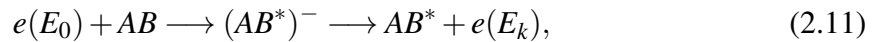
$$V(r) = -\frac{\alpha e^2}{2r^4} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2r^2 \mu}, \quad (2.10)$$

gdzie  $\alpha$  oznacza elektryczną polaryzowalność statyczną tarczy,  $r$  jest odległością między nadlatującym elektronem i tarczą,  $l$  jest orbitalną liczbą kwantową,  $\mu$  masą zredukowaną układu elektron-cząsteczka,  $\hbar$  jest zredukowaną stałą Plancka, a  $e$  ładunkiem elementarnym. W procesie tym powstaje tak zwana bariera odśrodkowa (centryfugalna). Na krótkich odległościach, w procesie oddziaływania elektronu z tarczą, zaczyna dominować odpychanie kulombowskie, co prowadzi do obniżenia bariery potencjału. Padający elektron może być tymczasowo uwięziony w wypadkowej studni potencjału. Ten quasi-związany stan ma skończony czas życia, po którym elektron tuneluje z powrotem przez barierę potencjału.

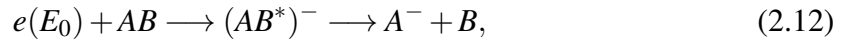
Istnieje wiele kanałów rozpadu stanów pośrednich. Stany rezonansowe, między innymi, mogą rozpaść się poprzez:

- autooderwanie dodatkowego elektronu (AD) i pozostawienie cząsteczki w stanie wzbudzo-

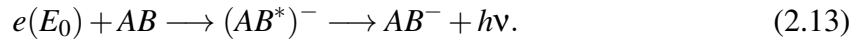
nym lub podstawowym



- dysocjację na trwałe fragmenty (dysocjacyjny wychwyt elektronu DEA)



- wychwyt radiacyjny z utworzeniem trwałego jonu ujemnego



Dwie pierwsze ścieżki rozpadu konkurują ze sobą, natomiast wychwyt radiacyjny jest stosunkowo mało prawdopodobny. Czasy życia tymczasowych jonów ujemnych są w dużej mierze zależne od mechanizmu ich rozpadu. W przypadku AD i DEA czasy życia zawierają się zazwyczaj między  $10^{-14}$  s aż do  $10^{-6}$  s. Czas życia rośnie również wraz z rozmiarami geometrycznymi cząsteczek. Warto zauważyć, że dysocjacyjny kanał rozpadu jest bardzo efektywny dla związków o wysokiej wartości powinowactwa elektronowego, jak na przykład halogenki. Powinowactwo elektronowe (EA) opisuje zdolność przyłączenia elektronu do cząsteczki obojętnej elektrycznie i utworzenia tym samym anionu. Jest ono zdefiniowane jako różnica pomiędzy energią obojętnej cząsteczki (AB) i jej anionu ( $AB^-$ ) w stanach podstawowych:

$$EA = E(AB) - E(AB^-). \quad (2.14)$$

Powinowactwo elektronowe jest dodatnie, gdy stan podstawowy anionu leży poniżej stanu podstawowego cząsteczki obojętnej. Dodatnia wartość powinowactwa indukuje istnienie stabilnego anionu, w którym dodatkowy elektron pozostaje w stanie związanym. Wiele cząsteczek, jak na przykład dwuatomowy azot czy metan, nie może utworzyć stabilnego jonu ujemnego, jednak są w stanie utworzyć krótko żyjący anion w procesie rezonansowego wychwytu elektronu. Są to związki posiadające ujemne powinowactwo elektronowe.

Zasada nieoznaczoności Heisenberga pozwala powiązać czas życia tymczasowego jonu ujemnego z jego szerokością energetyczną następującą zależnością:

$$\Gamma \approx \frac{\hbar}{\tau}. \quad (2.15)$$

W związku z tym, bazując na szerokościach energetycznych  $\Gamma$ , można próbować dokonywać identyfikacji obserwowanych w eksperymentach struktur.

## 2.3 Podstawowe wielkości charakteryzujące zderzenie

Podstawową miarą efektywności rozpraszania elektronów na cząsteczkach jest przekrój czynny  $\sigma$ , reprezentujący prawdopodobieństwo zderzenia. Jest to wielkość fizyczna o wymiarze powierzchni. Załóżmy, że wiązka elektronów wpada w obszar wypełniony gazem. Natężenie wiązki elektronów  $I$  będzie malało wraz z przebytą drogą w obszarze zderzeń  $x$ , a jej osłabienie  $dI$  będzie proporcjonalne do rozkładu koncentracji cząsteczek gazu  $n(x)$ :

$$dI(E) = -\sigma_T(E)I(E)n(x)dx. \quad (2.16)$$

Powyższe prawo jest spełnione, gdy:

- elektrony w wiązce nie oddziałują ze sobą,
- wiązka elektronów jest wąska i dobrze skolimowana,
- zachodzą tylko zderzenia jednokrotne,
- rozmycie energii elektronów jest zanedbywalnie małe.

Współczynnikiem proporcjonalności w powyższym prawie absorpcji jest **całkowity przekrój czynny**  $\sigma_T$  (oznaczany w dalszej części pracy jako TCS), zależny od energii padającego pocisku. Wielkość ta jest związana z prawdopodobieństwem zajścia wszystkich możliwych procesów dla danej energii padających elektronów, więc można ją również otrzymać sumując cząstkowe przekroje czynne na wszystkie poszczególne procesy  $\sigma_i$ :

$$\sigma_T = \sum_{i=1}^n \sigma_i. \quad (2.17)$$

Gwałtowne zmiany wartości całkowitych przekrojów czynnych w funkcji energii padających elektronów oznaczają zazwyczaj występowanie rozpraszania rezonansowego. Precyzyjna interpretacja pochodzenia widocznych na krzywej TCS struktur jest jednak utrudniona ze względu na to, że wartości całkowitego przekroju czynnego niosą ze sobą sumaryczną informację o wszystkich możliwych procesach.

Gdy potrzebna jest znajomość rozkładu kąтового rozpraszania, wykonywane są pomiary lub obliczenia różniczkowego przekroju czynnego na dany proces  $d\sigma_i/d\Omega$  (wymiar - jednostka powierzchni na kąt bryłowy). Kąt bryłowy  $d\Omega$  określony jest przez kąty azymutalny  $\varphi$  i biegunowy (polarny)  $\theta$  w następujący sposób:

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (2.18)$$

Całkując różniczkowy przekrój czynny na dany proces po wszystkich kątach rozpraszania otrzymuje się, wyżej wymieniony, cząstkowy przekrój czynny  $\sigma_i$ :

$$\sigma_i = \int_{\Omega} \frac{d\sigma_i}{d\Omega} d\Omega. \quad (2.19)$$

Cząstkowe przekroje czynne na dany proces często wyznaczone są na podstawie różniczkowego przekroju czynnego. Całkowity przekrój czynny  $\sigma_T$  można wyznaczyć w sposób bezpośredni, korzystając z prawa Lamberta-de Beera opisującego absorpcję, co przedstawiono w równaniu 2.16, jak również poprzez zsumowanie cząstkowych przekrojów czynnych. Drugi z wymienionych sposobów, ze względu na dodawanie do siebie niepewności pomiarowych pochodzących z wyznaczania przekrojów na poszczególne procesy, da wynik obarczony znacząco większą niepewnością. Co więcej, cząstkowe przekroje czynne wymagają wykonania pomiarów różniczkowych przekrojów czynnych w całym zakresie kątów rozpraszania (od  $0^\circ$  do  $180^\circ$ ), co w przypadku małych jak i dużych kątów jest ciągle wyzwaniem eksperymentalnym [Allan 1992; Zubek et al. 1995; Allan 2007]. Typowo DCS mierzy się w zakresie od  $5^\circ$  do  $140^\circ$ , natomiast dla pozostałych kątów ekstrapoluje, co ponownie przekłada się na dokładność i poprawność uzyskania przekrojów cząstkowych.

Na oddziaływanie elektronów z materią znacząco wpływają własności elektryczne badanych cząsteczek. Wiele drobin wieloatomowych może posiadać niesymetryczny rozkład gęstości ładunku. Miarą tej asymetrii rozkładu ładunku w cząsteczce jest elektryczny moment dipolowy  $\vec{\mu}$ ,



będący wektorem skierowanym od ładunku ujemnego do dodatniego. Trwałe dipole elektryczne istnieją niezależnie od zewnętrznych pól elektrycznych. Istnieją również cząsteczki nieposiadające trwałego elektrycznego momentu dipolowego, ale mające zdolność do efektywnego rozkładu ładunku pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Taka deformacja gęstości ładunku prowadzi do powstania indukowanego momentu dipolowego, który jest wprost proporcjonalny do natężenia zewnętrznego pola elektrycznego. Współczynnikiem proporcjonalności jest wielkość nazwana polaryzowalnością  $\alpha$ . Wymienione wielkości wpływają znacząco również na wartości TCS.

## Rozdział 3

# Metoda doświadczalna wyznaczania całkowitych przekrojów czynnych

W rozdziale tym pokrótce przedstawiono metody pomiarów, aktualnie wykorzystywane przez różne zespoły naukowe do wyznaczania wartości całkowitych przekrojów czynnych w funkcji energii padających elektronów. Zaprezentowano także założenia liniowej metody transmisyjnej wykorzystanej w prezentowanych pomiarach oraz użyta w tym celu aparatura doświadczalna. Część końcowa tego rozdziału przedstawia analizę statystycznych i systematycznych niepewności pomiarowych, jakimi obciążone są uzyskane, w prezentowanych doświadczeniach, całkowite przekroje czynne.

### 3.1 Aktualnie stosowane metody pomiaru TCS

Pomiary umożliwiające wyznaczenie całkowitych przekrojów czynnych prowadzone są aktualnie w kilku ośrodkach naukowych. Są to zarówno ośrodki europejskie (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Niemcy, The Institute of Fundamental Physics w Hiszpanii), amerykańskie (Department of Physics, Baylor University w USA, Juiz de Fora Federal University w Brazylii), jak i azjatyckie (Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, Japonia). Głównie wykorzystywaną metodą jest liniowa metoda transmisyjna, opierająca się na prawie Lamberta-de Beera, opisującym osłabienie natężenia wiązki elektronów po przejściu przez obszar wypełniony gazem (patrz równanie 2.16). Pomiary wykonywane są w różnych zakresach energii padających elektronów, w zależności od założeń projektowych stosowanej aparatury eksperymentalnej. W większości z tych doświadczeń do formowania wiązki elektronowej wykorzystywane jest jedynie pole elektrostatyczne, zredukowany jest natomiast wpływ resztkowego i zewnętrznego pola magnetycznego Ziemi do minimum.

Liniowa metoda transmisyjna wykorzystywana jest przez W. M. Ariyasinghe i współpracowników [Ariyasinghe and Powers 2002]. W laboratoriach uniwersyteckich Baylor w Teksasie, wykonują oni pomiary całkowitych przekrojów czynnych dla wysokich energii elektronów: od 200 eV do 4500 eV. Wiązka elektronów generowana jest przez działło elektronowe firmy Kimball Physics, a następnie osłabiana w komorze zderzeń wypełnionej badanym gazem, przy czym średnica wejściowego i wyjściowego otworu komory zderzeń wynosi 1mm. Droga, na której elektrony oddziałują z badanymi związkami jest w przybliżeniu równa geometrycznej odległości między tymi otworami i może być regulowana w zakresie od 16 do 32 cm. Zanim nierozproszone elektrony zostaną zarejestrowane przez detektor, którym w tym przypadku jest puszka Faradaya, tra-

fiają do elektrostatycznego podwójnie-skupiającego analizatora energii. Zastosowany układ eksperymentalny pozwala osiągnąć skupioną wiązkę elektronów o rozdzielczości energetycznej równej 0,75 eV (FWHM, full width at half maximum - szerokość połówkowa). Wpływ zewnętrznego pola magnetycznego w obszarze trajektorii wiązki elektronów jest minimalizowany poprzez zastosowanie odpowiednich osłon  $\mu$ -metalowych. Typowe całkowite niepewności pomiarowe deklarowane w pracach tej grupy badawczej wynoszą do 3% dla energii z zakresu od 200 eV do 1300 eV oraz zwiększają się do 5% dla wyższych energii, ze względu na mniej stabilny prąd elektronów.

Brazylijska [Silva et al. 2009] oraz niemiecka [Baek and Grosswendt 2003] grupa badawcza prowadzi badania dla energii elektronów pokrywającej się w pewnym zakresie z energiami rozważanymi w tej pracy. M. C. A. Lopes wraz ze współpracownikami, na Uniwersytecie Juiz de Fora w Brazylii, używa liniowej metody transmisyjnej do pomiaru całkowitych przekrojów czynnych dla energii elektronów od 5 eV do 500 eV [da Silva et al. 2017]. Wiązka elektronów, utworzona w wyniku termoemisji, po przejściu przez czterocentymetrowy obszar oddziaływania z drobinami gazu, trafia do  $127^\circ$  cylindrycznego analizatora energii, który eliminuje z wiązki elektrony rozproszone niesprężyście do przodu. Detektorem elektronów jest puszka Faradaya. Zadeklarowane niepewności pomiarowe wynoszą mniej niż 10%. W eksperymentach przeprowadzanych w instytucie badawczym w Brunshwiku zakres energii elektronów rozszerzony jest aż do 2000 eV. Wiązka elektronowa również generowana jest w wyniku termoemisji elektronów z katody, natomiast elektrony po opuszczeniu komory zderzeń o długości 13,2 cm są poddawane analizie energetycznej przez  $150^\circ$  kondensator sferyczny. Detektorem elektronów jest tutaj kanalikowy powielacz elektronów. Obie wymienione w tym akapicie aparatury posiadają rozdzielczość energetyczną poniżej 1 eV, jednak niemiecka grupa deklaruje znacząco niższą całkowitą niepewność pomiarową równą 3%.

We wszystkich wymienionych eksperymentach na niepewności pomiarowe składają się głównie: niepewność określenia drogi, na której zachodzi rozpraszanie elektronów, pomiar ciśnienia i temperatury gazu, pomiar natężenia prądu wiązki elektronów oraz płynięcie skali energii czy też problem rejestracji elektronów rozproszonych sprężyście do przodu, w literaturze przedmiotu znany pod nazwą *the forward-scattering effect*.

Szczególnie interesujące wydają się pomiary całkowitych przekrojów czynnych dla bardzo niskich energii elektronów, rzędu kilkudziesięciu meV. W eksperymentach wykorzystujących do emisji elektronów rozżarzone włókna, na przykład wolframowe, można uzyskać wyniki całkowitych przekrojów czynnych nawet w zakresie energii poniżej kilkuset meV [Buckman and Lohmann 1986; Szymtkowski et al. 1996; Ferch et al. 1980], jednak jest to trudne zadanie. Alternatywą do tej konwencjonalnej techniki jest zastosowanie jako źródła elektronów procesu fotojonizacji atomów za pomocą promieniowania synchrotronowego (SR). Takie rozwiązanie pozwala uzyskać wiązkę fotoelektronów o energiach poniżej 50 meV i rozdzielności energetycznej, zależnej od rozdzielczości promieniowania synchrotronowego, równej nawet 1 meV [Hoffmann et al. 2002]. Promieniowanie synchrotronowe wysokiej rozdzielczości zostało zastosowane między innymi do uzyskania TCS na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach  $O_2$  w energiach 16 meV – 20 eV (FWHM = 7 meV) przez japońską grupę badawczą [Okumura et al. 2018]. Pomiary te przeprowadzone były z użyciem synchrotronu Photon Factory działającego przy organizacji KEK w Japonii (The High Energy Accelerator Research Organization). Podobnie jak w wyżej wymienionych przypadkach, aparatura eksperymentalna z tej grupy badawczej również wykorzystuje pomiary osłabienia wiązki elektronów i składa się z działła elektronowego, trzech układów soczewek elektrostatycznych, komory zderzeń oraz detektora w postaci kanalikowego powielacza elektronów (szczegóły: [Kurokawa et al. 2010]). Na działło elektronowe składa się wspomniana monochromatyczna wiązka

fotonów, dostrojona do pierwszej energii jonizacji atomu argonu (15,76 eV), skupiona na środku komory jonizacyjnej wypełnionej argonem. Elektrony uwolnione w procesie fotojonizacji są wyciągane z tego obszaru działaniem słabego pola elektrostatycznego (*Penetrating Field Technique* [Cvejanovic and Read 1974]) utworzonego przez elektrodę ekstrakcyjną. Stosowana tutaj technika *Penetrating Field* formuje punkt siodłowy w rozkładzie potencjału, co w efekcie skupia elektrony i zwiększa wydajność ekstrakcji z komory jonizacyjnej. Niepewności pomiarowe w opisywanym eksperymencie, dla pomiarów rozpraszania elektronów na cząsteczkach O<sub>2</sub>, zawierają się pomiędzy 1% a 17%, w zależności od energii elektronów [Okumura et al. 2018].

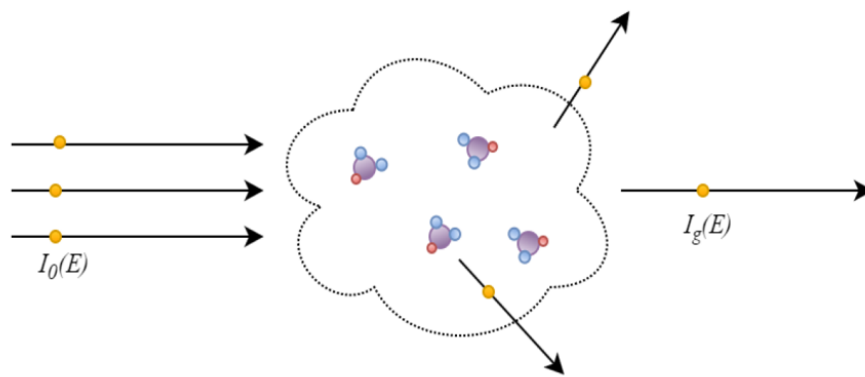
G. García wraz ze współpracownikami z instytutu fizyki w Madrycie (*Instituto de Física Fundamental Consejo Superior de Investigaciones Científicas*), obecnie jako jedni z nielicznych w eksperymentach rozproszeniowych wykorzystują pole magnetyczne [Lozano et al. 2018c]. Wykonują oni pomiary TCS liniową metodą transmisją w energiach 1 – 300 eV. Rozdzielczość energetyczną rzędu 200 meV osiągnięto tutaj poprzez uwięzienie elektronów w magnetycznej pułapce gazowej, w której elektrony są chłodzone w zderzeniach z cząsteczkami N<sub>2</sub>. Wyniki całkowitych przekrojów czynnych wyznaczone tą techniką są zaniżone w odniesieniu do rzeczywistych wartości całkowitych przekrojów czynnych, między innymi ze względu na błąd systematyczny, związany z zależnością rozdzielczości kątowej od rozdzielczości energetycznej [Lozano et al. 2018c] (dyskusja tego problemu przedstawiona jest na stronie 29). Drugą znaczącą niepewność pomiarowa wynika z problemów w ustaleniu dokładnej długości drogi interakcji elektronów z badanym gazem.

Ostatnio zaprezentowana została nowa aparatura eksperymentalna [Pyun et al. 2019], również wykorzystująca pole magnetyczne, w której wielkości potrzebne do wyznaczenia TCS mierzone są liniową metodą transmisyjną dla energii od 5 eV do 50 eV. Aparaturę testowano poprzez pomiary dla argonu, które okazały się zgodne z wcześniej wyznaczonymi wartościami [Szmytkowski et al. 1996; Baek and Grosswendt 2003]. Autorzy deklarują wartości systematycznych niepewności pomiarowych na około 3%, a statystycznych w zakresie od 4% do 8%.

Poza wymienionymi powyżej technikami eksperymentalnymi, warto przywołać również starsze prace. Często stosowano technikę Ramsauera oraz jej różne odmiany [Ramsauer 1921; Zecca et al. 1987], w której elektrony poruszały się w jednorodnym polu magnetycznym po torze kołowym. Jedną z najstarszych metod jest technika rojowa [Townsend and Bailey 1922; Huxley and Crompton 1974; Roznerski 1991]. Wyróżnia się ona na tle innych metod między innymi ze względu na niepoddawanie elektronów selekcji energetycznej. Polega na przestrzennej i czasowej analizie rozkładu ruchu elektronów poddanych działaniu jednorodnego pola elektrycznego [Huxley and Crompton 1974]. Warto również wspomnieć o metodzie skrzyżowanych wiązek [Bederson and Kieffer 1971], w której wiązka elektronów o określonej energii przecina się ze skierowanym prostopadle do siebie strumieniem badanych cząsteczek.

## 3.2 Liniowa metoda transmisyjna

Wszystkie wyniki dotyczące TCS uzyskane w ramach tej pracy, wykonane zostały przy wykorzystaniu liniowej metody transmisyjnej, opartej na badaniu osłabienia wiązki elektronów po ich przejściu przez obszar wypełniony badanymi cząsteczkami. Schemat liniowej metody transmisyjnej przedstawiony jest na rysunku 3.1. Wiązka elektronów jest formowana i kierowana polem elektrostatycznym w obszar zderzeń wypełniony cząsteczkami tarczy. Elektrony, które nie uległy rozproszeniu trafiają do detektora. Dzięki niestosowaniu pola magnetycznego do prowadzenia wiązki oraz redukcji zewnętrznych źródeł, w tym ziemskiego pola magnetycznego, tor elektronów nie jest zakrzywiony i łatwiej jest określić ich efektywną drogę, na której zachodzi rozpraszanie. Przy założeniu jednokrotnych zderzeń elektronów o zadanej energii  $E$  z badaną tarczą, osłabienie natężenia wiązki elektronów  $dI(E)$  podlega prawu Lamberta-de Beera 2.16.



Rysunek 3.1: Ideowy schemat liniowej metody transmisyjnej:  $I_0(E)$  oraz  $I_g(E)$  oznaczają natężenie padającej wiązki elektronów oraz natężenie wiązki elektronów po przejściu przez obszar rozpraszania wypełniony gazem.

Na zmianę natężenia prądu elektronów wpływ ma zatem całkowity przekrój czynny  $\sigma_T(E)$ , grubość warstwy rozpraszającej  $dx$  oraz koncentracja cząsteczek  $n(x)$  wzdłuż drogi padającego elektronu. Wykonując całkowanie równania 2.16 wzdłuż drogi, na której zachodzi rozpraszanie elektronów, otrzymujemy następującą formułę na TCS:

$$\sigma_T(E) = \frac{1}{L \int_0^L n(x) dx} \ln \frac{I_0(E)}{I_g(E)}, \quad (3.1)$$

gdzie  $I_0(E)$  oraz  $I_g(E)$  oznaczają odpowiednio natężenie prądu wiązki pierwotnej (po przejściu przez pusty obszar zderzeń) oraz po przejściu przez obszar zderzeń wypełniony badanymi cząsteczkami. W idealnych warunkach cząsteczki rozpraszające znajdują się tylko w komorze zderzeń o znanych wymiarach oraz mają stałą koncentrację w tym obszarze, dzięki czemu całka po drodze rozpraszania jest elementarna. W realnym eksperymencie cząsteczki mogą wydostawać się z komory poprzez otwór wlotowy i wylotowy przeznaczony dla elektronów, co wydłuża efektywną drogę rozpraszania elektronów poza długość komory zderzeń. Powoduje to również niejednorodności koncentracji cząsteczek tarczy w okolicy tych szczelin. W zastosowanym układzie pomiarowym rozmiary komory zderzeń w stosunku do wielkości otworów zostały tak dobrane, że

miejscowe spadki ciśnienia są rekompensowane przez wydłużenie efektywnej drogi elektronów [Nelson and Colgate 1973]. Całkę występującą w równaniu 3.1 można stąd oszacować [Szymkowski and Możejko 2001], jako iloczyn długości komory zderzeń  $L$  (czyli odległości między otworem wlotowym i wylotowym) i koncentracji cząsteczek  $n$  (wyznaczonej z pomiarów ciśnienia i temperatury panujących w komorze zderzeń, z równania stanu gazu doskonałego), otrzymując:

$$\sigma_T(E) = \frac{kT_g}{Lp_g} \ln \frac{I_0(E)}{I_g(E)}. \quad (3.2)$$

W równaniu 3.2  $k$  oznacza stałą Boltzmana,  $T_g$  i  $p_g$  to odpowiednio temperatura i ciśnienie w komorze zderzeń. Ze względu na sposób pomiaru ciśnienia w komorze zderzeń należy również uwzględnić efekt termodyfuzji gazu, powodowany różnicą temperatur między głowicą próżniomierza  $T_m$ , a temperaturą panującą w komorze zderzeń  $T_g$  [Knudsen 1910]:

$$\frac{p_g}{p_m} = \sqrt{\frac{T_g}{T_m}}. \quad (3.3)$$

W równaniu tym przez  $p_g$  oznaczone jest realne ciśnienie tarczy, natomiast  $p_m$  to ciśnienie wskazywane przez próżniomierz.

Ostatecznie formuła, na podstawie której wyznaczany jest całkowity przekrój czynny wygląda następująco:

$$\sigma_T(E) = \frac{k}{Lp_m} \sqrt{T_g T_m} \ln \frac{I_0(E)}{I_g(E)}. \quad (3.4)$$

Wszystkie wielkości potrzebne do wyznaczenia TCS ze wzoru 3.4, czyli natężenia prądu elektronów oraz ciśnienie i temperatura tarczy są mierzone bezpośrednio w eksperymencie, w sposób absolutny w trakcie przeprowadzania doświadczenia. W tabeli 3.1 przedstawiono typowe zakresy wartości mierzonych wielkości.

Tabela 3.1: Typowe zakresy wartości wielkości mierzonych w doświadczeniu, które wykorzystywane są do wyznaczenia TCS.

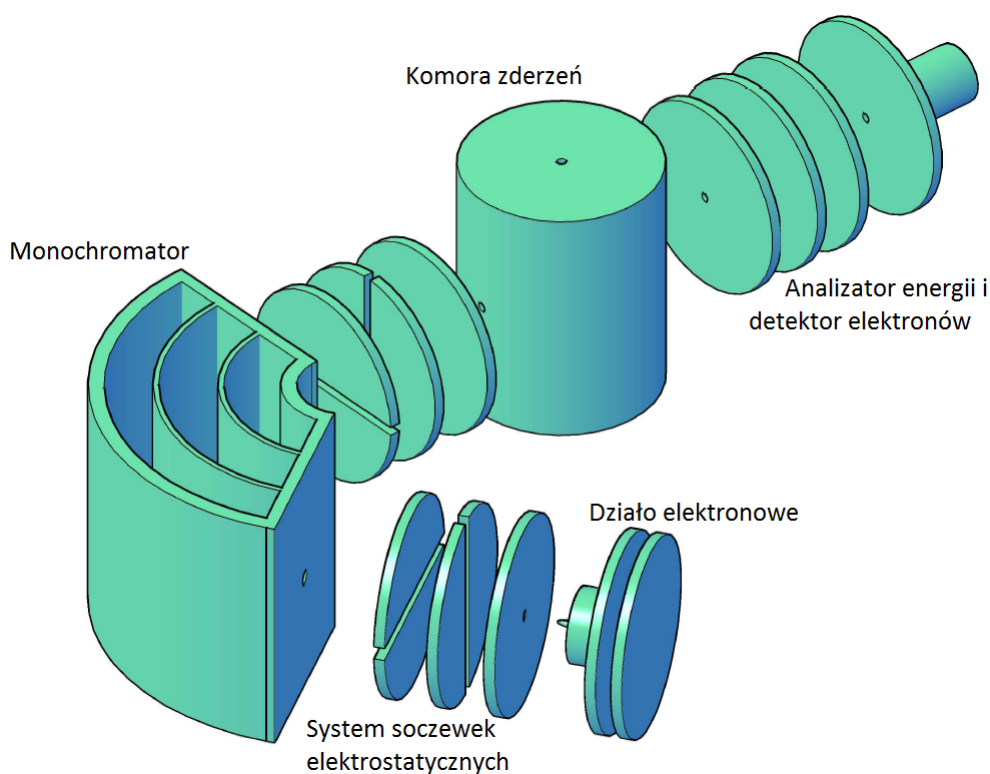
<b>Wielkość</b>	<b>Zakres wartości</b>
Natężenie wiązki elektronów	0,01 - 10 pA
Ciśnienie gazu	80 - 180 mPa
Temperatura gazu	310 - 325 K
Temperatura, w której utrzymywana jest głowica baratronu	322 K
Efektywna droga swobodna elektronów	30,5 mm

Ciśnienie cząsteczek tarczy utrzymywane jest na takim poziomie, aby nie dochodziło do zderzeń wielokrotnych - efektywna droga elektronów  $L$  musi być znacznie mniejsza od ich średniej drogi swobodnej  $\bar{\lambda}$ :

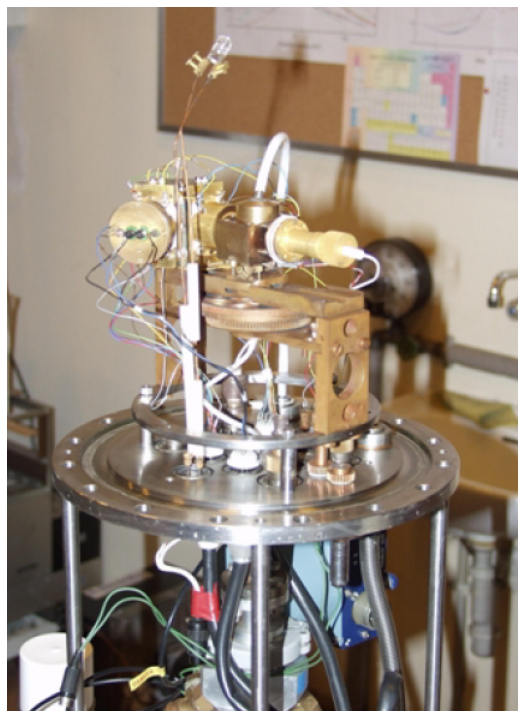
$$\begin{aligned} L &\ll \bar{\lambda}, \\ \bar{\lambda} &\sim \frac{1}{n\sigma_T}, \\ p_g &\ll \frac{kT_g}{L\sigma_T}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

### 3.3 Stanowisko doświadczalne

Pomiary całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na wybranych związkach chemicznych wykonane zostały przy użyciu elektrostatycznego spektrometru elektronowego, zbudowanego w Katedrze Fizyki Atomowej, Molekularnej i Optycznej na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej, pod kierownictwem prof. dr hab. Czesława Szmytkowskiego [Szmytkowski et al. 1971; Szmytkowski 1990]. Aparatura ta była kilkakrotnie modernizowana [Szmytkowski and Możejko 2001]. Schemat i fotografia tego spektrometru przedstawione zostały odpowiednio na rysunkach 3.2 i 3.3. Wiązka elektronów generowana w dziale elektronowym, jest prowadzona i formowana przez układy soczewek elektrostatycznych. Elektrony poddane selekcji energetycznej przez elektrostatyczny cylindryczny  $127^\circ$  selektor trafiają do komory zderzeń, naprzemiennie opróżnianej i wypełnianej badanymi cząsteczkami. Następnie te elektrony, które opuściły komorę zderzeń, trafiają do prostego analizatora energii, który eliminuje z wiązki elektrony rozproszone niesprężyście pod małymi kątami (do przodu). W końcowym etapie pozostałe w wiązce elektrony są zbierane przez detektor.



Rysunek 3.2: Schemat elektrostatycznego spektrometru elektronów wykorzystanego w badaniach prezentowanych w rozprawie.



Rysunek 3.3: Fotografia przedstawiająca elektrostatyczny spektrometr elektronowy (ze zbiorów Katedry Fizyki Atomowej, Molekularnej i Optycznej, Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej PG).

### 3.3.1 Elektrostatyczny spektrometr elektronowy

**Działo elektronowe** składa się z wolframowej katody, elektrody Pierce'a oraz trójelektrodowej asymetrycznej soczewki elektrostatycznej. Elektrony generowane są w procesie termoemisji. Prąd żarzenia katody, wykonanej z torowanego drutu wolframowego o średnicy 0,1 mm (0,6% Th), wynosi od 1,2 do 1,5 A, w zależności od stanu samej katody oraz rodzaju badanych związków chemicznych. Ukształtowanie katody w literę *V* oraz stosunkowo niska wartość natężenia prądu żarzenia minimalizuje pole magnetyczne wytwarzane przepływem tego prądu. Reflektor, w postaci elektrody Pierce'a, służy przestrzennej selekcji elektronów oraz kieruje je do systemu soczewek elektrostatycznych. Składają się one z trzech elektrod: pierwsza pełni rolę anody przyspieszającej elektrony, druga i trzecia są przecięte na pół, co umożliwi odchylenie wiązki góra-dół i lewo-prawo. Napięcia przyłożone na poszczególnych elektrodach mają ogniskować wiązkę na wejściu do monochromatora.

Elementami monoenergetyzującymi i kolimującymi wiązkę elektronów są **elektrostatyczny 127° selektor cylindryczny** [Hughes and Rojansky 1929], przedstawiony na rysunku 3.4, oraz kolejna asymetryczna **trójelektrodowa soczewka elektrostatyczna**. Do dwóch współosiowych elektrod elektrostatycznego selektora energii, będących wycinkami cylindrycznego kondensatora o promieniach  $R_1$  i  $R_2$  oraz kącie rozwarcia 127° (oznaczonych na rysunku 3.4 jako  $E_2$  i  $E_1$ ), przyłożone są potencjały  $V_+ > 0$  i  $V_- = -V_+$ . Elektrony wpadające do selektora szczeliną  $S_1$  prostopadle do linii pola elektrostatycznego (pod kątem  $\alpha = 0^\circ$ ), poruszają się w obszarze kondensatora po okręgu o promieniu równym:

$$R = \frac{R_1 + R_2}{2}. \quad (3.6)$$



Prawo Gaussa pozwala na wyznaczenie wartości natężenia  $E$  stałego pola elektrycznego między elektrodami:

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{s} = \frac{Q}{\epsilon_0} \Rightarrow E = \frac{Q}{2\pi\epsilon_0 rL}, \quad (3.7)$$

gdzie  $r$  jest promieniem fragmentu cylindra o wysokości  $L$ ,  $Q$  to zgromadzony ładunek elektryczny, a  $\epsilon_0$  jest przenikalnością elektryczną próżni. Obliczając wartość różnicy potencjałów między elektrodami można wyznaczyć ładunek  $Q$ :

$$\Delta V = \int_{R_1}^{R_2} \vec{E} \cdot d\vec{r} = \frac{Q}{2\pi\epsilon_0 L} \ln \frac{R_2}{R_1} \Rightarrow Q = 2\pi\epsilon_0 L \frac{\Delta V}{\ln \frac{R_2}{R_1}}. \quad (3.8)$$

Korzystając ze wzorów 3.7 i 3.8 oraz przyrównując do siebie siły działające na elektron poruszający się po okręgu o promieniu  $r$  w polu  $\vec{E}$  (równoległe skierowane siła dośrodkowa i elektrostatyczna):

$$\frac{mv^2}{r} = eE, \quad (3.9)$$

można wyznaczyć energię elektronów transmitowanych przez monochromator:

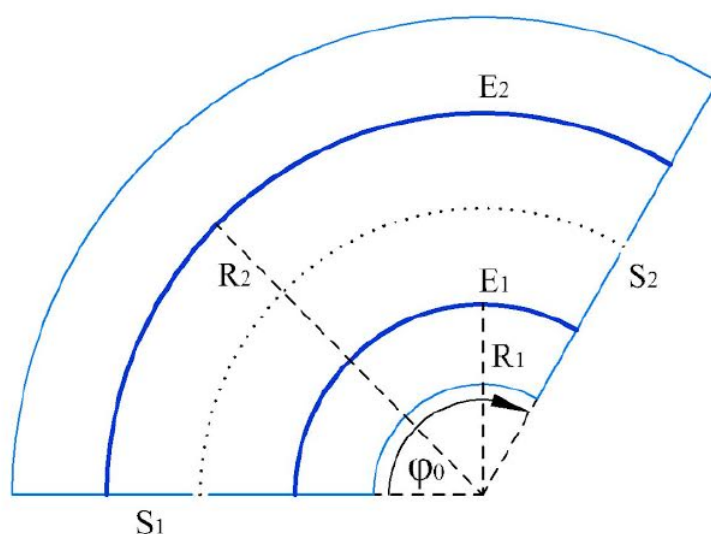
$$E = e \frac{V_+ - V_-}{2 \ln \frac{R_1}{R_2}} \quad (3.10)$$

gdzie  $e$  jest ładunkiem elektronu. Tory elektronów wpadających w obszar pola elektrostatycznego z taką samą prędkością, pod kątami odpowiednio  $+\alpha$  i  $-\alpha$ , przetną się w punkcie ( $r = \frac{R_1 + R_2}{2}$ ,  $\varphi = 127^\circ$ ). Szczeliny wlotowa i wylotowa  $S_1$  i  $S_2$  znajdują się na dodatkowych elektrodach o uśrednionym potencjale. Powoduje to zniekształcenie pola elektrostatycznego, czego skutkiem jest zmniejszenie kąta ogniskowania wiązki elektronów do około  $120^\circ$  [Jost 1979]. W monochromatorze zastosowano również kolejne dwie elektrody umieszczone na wspólnym potencjale, zmniejszające występowanie przestrzennego ładunku elektrycznego. Wykonane są one z cylindrycznych, miedzianych wycinków i pełnią rolę kolektora wychwytyjącego odbite elektrony. Zastosowane rozwiązania pozwalają uzyskać szerokość połówkową (FWHM) rozmycia energetycznego wiązki elektronów rzędu 50 meV (80-100 meV w obecności badanych związków). Po wyjściu z monochromatora wiązka elektronów trafia na trójelektrodową soczewkę elektrostatyczną. Pierwsze dwie elektrody są rozcięte na pół i pozwalają na odchylenie wiązki elektronów góra-dół i lewo-prawo.

**Komora zderzeń** jest wykonana w kształcie walca o osi symetrii prostopadłej do kierunku wiązki elektronów. Średnica walca, czyli odległość między otworem wlotowym a wylotowym elektronów, wynosi  $L = 30,5$  mm. Na osi symetrii komory znajdują się dwa dodatkowe otwory: jeden przeznaczony do wprowadzania badanych drobin, a drugi umożliwia podłączenie do głowicy próżniomierza-baratronu (170M-6B, MKS Instruments).

**Analizator energii**, do którego trafiają elektrony opuszczające komorę zderzeń, składa się z trzech kołowych elektrod. Za pomocą pola hamującego eliminuje on z wiązki elektrony rozproszone niesprężysto do przodu o różnicy energii kinetycznej nie mniejszej niż 0,1 eV. Zapewnia to, że do detektora trafiają tylko elektrony nierozproszone oraz (co nieuniknione) rozproszone sprężysto pod małymi kątami do przodu.

**Puszka Faradaya** usytuowana za analizatorem energii elektronów pełni rolę detektora. Kąt bryłowy, pod którym widoczna jest powierzchnia detektora za środka komory zderzeń wynosi 0,8



Rysunek 3.4: Schemat elektrostacyjnego cylindrycznego 127° selektora energii.

msr. Natężenie prądu elektronów zebranych przez detektor mierzone jest elektrometrem programowalnym Keithley 617 i zawiera się typowo w przedziale od około 0,01 pA do około 10 pA.

Aby zminimalizować odbicia elektronów od elementów optyki elektronowej, wszystkie jej powierzchnie mogące mieć z nimi kontakt pokryte zostały grafitem koloidalnym (wszystkie elektrody, komora zderzeń i detektor). Lampa halogenowa ogrzewa wnętrze komory próżniowej do temperatury około 40-50°C, aby zmniejszyć kondensowanie się badanych drobin na elementach spektrometru. W idealnych warunkach tory elektronów powinny być liniowe. W związku z tym należy zminimalizować pole magnetyczne, które zniekształca tor ruchu elektronów. Z tego względu większość elementów aparatury zrobiono z niemagnetycznych materiałów, natomiast pole magnetyczne Ziemi zredukowane jest układem trzech par cewek Helmholtz'a, które otaczają komorę próżniową, w której umieszczony jest spektrometr. Natężenie prądu płynącego przez cewki dobrane zostało empirycznie. W ten sposób indukcja magnetyczna w obszarze spektrometru zredukowana została do wartości mniejszej niż 0,1  $\mu\text{T}$ .

### 3.3.2 Układ próżniowy i układ dozowania gazu

W celu zapewnienia odpowiednich warunków pracy, cały spektrometr elektronowy znajduje się w komorze próżniowej. Ciśnienie gazów resztkowych rzędu  $10^{-7}$  mbar utrzymywane jest przy użyciu pompy dyfuzyjnej PDO800 (TEPRO) z odrzutnikiem par chłodzonym freonem. Próżnia wstępna, około  $10^{-2}$  mbar, wytwarzana jest przez obrotową łopatkową pompę rotacyjną. Ciśnienie w komorze próżniowej monitorowane jest przy użyciu próżniomierza jonizacyjnego IG4500 firmy JC Controls z głowicą z gorącą katodą typu Bayard-Alpert (Kurt Lesker). Do pomiaru ciśnienia panującego w linii doprowadzającej badane drobin oraz próżni wstępnej wykorzystany jest próżniomierz PWN100 firmy Tepro z głowicami stałoporowymi typu GL25, natomiast ciśnienie gazu w komorze zderzeń mierzone jest przez próżniomierz MKS Baratron typu 170M-25B, sprzężony z multimetrem Keithley 2000. W zależności od rodzaju badanych drobin ciśnienie to zostało dobrane w taki sposób, aby jego wahania nie miały wpływu na wartość wyznaczanego TCS (ina-

czej mówiąc, aby w całym obszarze oddziaływania utrzymany był reżim zderzeń jednokrotnych) i zawierało się między  $8 \times 10^{-4}$  a  $18 \times 10^{-4}$  mbar.

Badane związki doprowadzane były do komory zderzeń precyzyjnym zaworem ręcznym firmy MDC Vacuum Products (model ULV-150). Podczas gdy drobinę wprowadzane są do komory, ciśnienie w rejonie spektrometru wzrasta do około  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  mbar. Takie różnice ciśnienia mogą powodować zmiany własności transmisyjnych optyki elektronowej. Związki aktywne chemicznie mogą wpływać na termoemisję elektronów z katody. Aby zredukować te efekty, badane cząsteczki wprowadzane są naprzemiennie do komory zderzeń lub w obszar spektrometru w taki sposób, że warunki na drodze wiązki elektronów, na zewnątrz obszaru oddziaływania, są stabilne w czasie pomiarów niezależnie od tego, czy cząsteczki są obecne lub nieobecne w komorze zderzeń. Ten sam poziom ciśnienia zapewniany jest przez odpowiednie zawory odcinająco-dozujące sterowane sprężonym powietrzem.

Związki, które w temperaturze pokojowej są ciekłe, przed pomiarami oczyszczane były za pomocą destylacji próżniowej. Badana ciecz, znajdująca się w cylindrze ze stali nierdzewnej przyłączonym do linii gazu, była zamrażana w temperaturze ciekłego azotu. Pozwalało to odpompować niezamrożone zanieczyszczenia. Następnie związek odmrażano w celu odgazowania. Czynności te były powtarzane kilkakrotnie. W przypadku związków w fazie gazowej, doprowadzane były one bezpośrednio z ich fabrycznych cylindrów do linii gazu, która wcześniej została odpompowana z zanieczyszczeń.

### 3.3.3 Kalibracja skali energii elektronów

W trakcie przeprowadzania pomiarów, w wyniku kondensacji badanych cząsteczek lub ich fragmentów, na elementach optyki elektronowej mogą pojawić się potencjały kontaktowe. Wpływają one na wartość energii elektronów, która zadana jest przez różnicę potencjałów między katodą i ostatnią elektrodą wchodzącą w skład trójelektrodowej soczewki znajdującej się za monochromatorem. W związku z tym bardzo ważne jest wyznaczenie wartości przesunięcia skali energetycznej elektronów dla każdego z badanych związków. Po każdym przeprowadzonym pomiarze, określana była rzeczywista energia kinetyczna elektronów na podstawie dobrze znanej struktury rezonansowej w azocie  $^2\Pi_g N_2^-$ , obserwowanej w prądzie transmisji elektronów przy energii 2,3 eV [Schulz 1973b; Szmytkowski et al. 1996], gdy cząsteczki azotu  $N_2$  zmieszane były razem z badanymi drobinami. Skalę energetyczną można również kalibrować na podstawie rezonansu  $^2S He^-$  [Kuyatt et al. 1965; Brunt et al. 1977], występującego w energii 19,37 eV dla atomów helu.

Na podstawie powyższej procedury wyznaczono przesunięcie energetyczne dla każdego z badanych związków. Typowo wynosiło ono około 0,6 eV. W związku z tym, skala energetyczna całkowitych przekrojów czynnych przedstawionych w tej rozprawie została odpowiednio skorygowana.

## 3.4 Procedura pomiarowa

Na każdy pojedynczy wynik TCS obliczany ze wzoru 3.4, składa się średnia ze stu pomiarów natężeń prądu elektronów po przejściu przez pustą i pełną komorę zderzeń oraz odpowiadających im ciśnień gazu. Temperatura gazu, ze względu na jej zaniebdywane zmiany w trakcie pojedynczego pomiaru, odczytywana była jednokrotnie przed każdą serią pomiarową. Dla danej wartości energii elektronów pomiar wykonywany był dziesięć razy. Po każdej takiej serii pomiarowej, która trwała około 20 minut, obliczana była średnia arytmetyczna wraz z odchyleniem standardowym.



Rejestracja niezbędnych danych oraz obliczanie na ich podstawie TCS odbywało się automatycznie za pomocą komputera. Jeżeli któryś z dziesięciu wyników TCS różnił się co najmniej o dwa odchylenia standardowe od średniej arytmetycznej, była analizowana możliwość jego odrzucenia na podstawie testu Grubbsa [Grubbs 1969]. Z pozostałych wyników ponownie obliczana była średnia arytmetyczna  $\bar{\sigma}_{T_j}(E)$  i odchylenie standardowe  $S_{\bar{\sigma}_{T_j}(E)}$  danej serii pomiarowej:

$$\bar{\sigma}_{T_j}(E) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_{T_i}(E), \quad (3.11)$$

$$S_{\bar{\sigma}_{T_j}(E)} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N [\sigma_{T_i}(E) - \bar{\sigma}_{T_j}(E)]^2}, \quad (3.12)$$

gdzie indeks  $j$  oznacza numer serii pomiarowej. Dla każdej zadanej energii elektronów wykonanych było do 20 serii pomiarowych.

Ostateczna wartość TCS dla danej energii elektronów,  $\sigma_T(E)$ , obliczana była jako średnia ważona z wyników uzyskanych we wszystkich seriach pomiarowych:

$$\sigma_T(E) = \frac{\sum_{j=1}^M \bar{\sigma}_{T_j}(E) w_j(E)}{\sum_{j=1}^M w_j(E)}, \quad (3.13)$$

gdzie  $M$  oznacza liczbę serii pomiarowych zawierającą się między 3 a 20, natomiast  $w_j(E)$  jest wagą statystyczną:

$$w_j(E) = \left[ \frac{1}{S_{\bar{\sigma}_{T_j}(E)}} \right]^2. \quad (3.14)$$

Dla zakresu energetycznego od około 0,6 eV do 300 eV wykonano od 4000 do 8000 pojedynczych pomiarów TCS dla każdej badanej drobin. Typowo wyznaczenie przekroju czynnego dla jednej drobin zajmowało do 6 miesięcy.

### 3.5 Analiza niepewności pomiarowych

W celu oceny wiarygodności otrzymanych wyników przeprowadzona została analiza niepewności pomiarowych. Całkowita niepewność pomiarowa TCS obliczona była jako suma niepewności statystycznych i systematycznych.

Za **niepewność statystyczną** przyjęto trzykrotność miary rozrzutu wyników TCS uzyskanych w kolejnych seriach pomiarowych, czyli 3 odchylenia standardowe  $S_{\bar{\sigma}_T(E)}$  obliczone jako:

$$S_{\bar{\sigma}_T(E)} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{j=1}^M w_j(E)}}. \quad (3.15)$$

Wartości procentowe niepewności statystycznych dla poszczególnych drobin, z podziałem na zakres energii elektronów, zostały zawarte w tabeli 3.2.

**Niepewność systematyczna** została obliczona jako suma wszystkich potencjalnych błędów systematycznych mierzonych wielkości (tabela 3.3). Największy wkład do całkowitej niepewności systematycznej pochodzi od:

Tabela 3.2: Wartości maksymalnych statystycznych niepewności pomiarowych dla badanych związków.

Związek	Zakres energetyczny [eV]	Wartość niepewności statystycznej [%]
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	0,6 - 300	≤ 1
	0,9 - 2	4 - 6
TiCl <sub>4</sub>	2 - 4	3 - 4
	4 - 180	≤ 2
	180 - 300	2 - 4
SnCl <sub>4</sub>	0,6 - 300	≤ 1
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,4 - 2	2 - 3
	2 - 100	≤ 1
	100 - 300	1,5
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,5 - 2	2 - 3
	2 - 100	≤ 1
	100 - 300	1,5
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,6 - 2	2 - 3
	2 - 100	≤ 1
	100 - 300	1,5
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	0,6 - 100	≤ 1
	100 - 300	2

- niemożliwości wyeliminowania z wiązki elektronów rozproszonych sprężycie pod małymi kątami do przodu (*the forward-scattering effect* [Bederson and Kieffer 1971; Sullivan et al. 2011; Brunger et al. 2017]). Jest to powszechnie znany, nieunikniony problem eksperymentów transmisyjnych prowadzący do zaniżenia wartości mierzonych TCS w stosunku do ich rzeczywistych wartości. Efekt ten może również zniekształcać zależność energetyczną TCS, szczególnie w obszarze niskich energii. Znając wartości różniczkowych przekrojów czynnych (DCS) oraz biorąc pod uwagę geometrię obszaru rozpraszania i detekcji elektronów, można oszacować wartość, o jaką zmierzony TCS jest zaniżony, a następnie dokonać korekty uzyskanych wyników. Niestety, wartości DCS dla wielu drobin wieloatomowych, zwłaszcza dla bardzo małych kątów rozpraszania ( $\sim 0^\circ$ ), nie są dostępne w literaturze. W związku z tym, przedstawione w niniejszej rozprawie wyniki nie zostały skorygowane na efekt rozpraszania sprężycie do przodu. Na podstawie wyników teoretycznych oraz danych rozproszeniowych dla cząsteczek o podobnych własnościach fizycznych oszacowano, że wyznaczone wartości TCS mogą być niższe od rzeczywistych o nie więcej niż 4%.
- trudności w oszacowaniu efektywnej drogi, na której zachodzi rozpraszanie elektronów, wynikające z ucieczki badanych drobin z komory zderzeń poprzez szczeliny wlotowe i wylotowe elektronów, co powoduje wydłużenie drogi, na której może dochodzić do rozpraszania oraz niejednorodności koncentracji gazu w pobliżu tych otworów. W przypadku geometrii komory zderzeń wykorzystanej w tym eksperymencie, potencjalną niepewność związaną z tym efektem oszacowano na podstawie [Nelson and Colgate 1973] na 1,5%.
- obecności rozmycia energetycznego wiązki elektronów rzędu 80 - 100 meV.
- przesunięcia skali energii, występującego przy długo trwających pomiarach, co może prowa-

dzić do zniekształcenia struktur obserwowanych na krzywych całkowitego przekroju czynnego, szczególnie w niskich energiach.

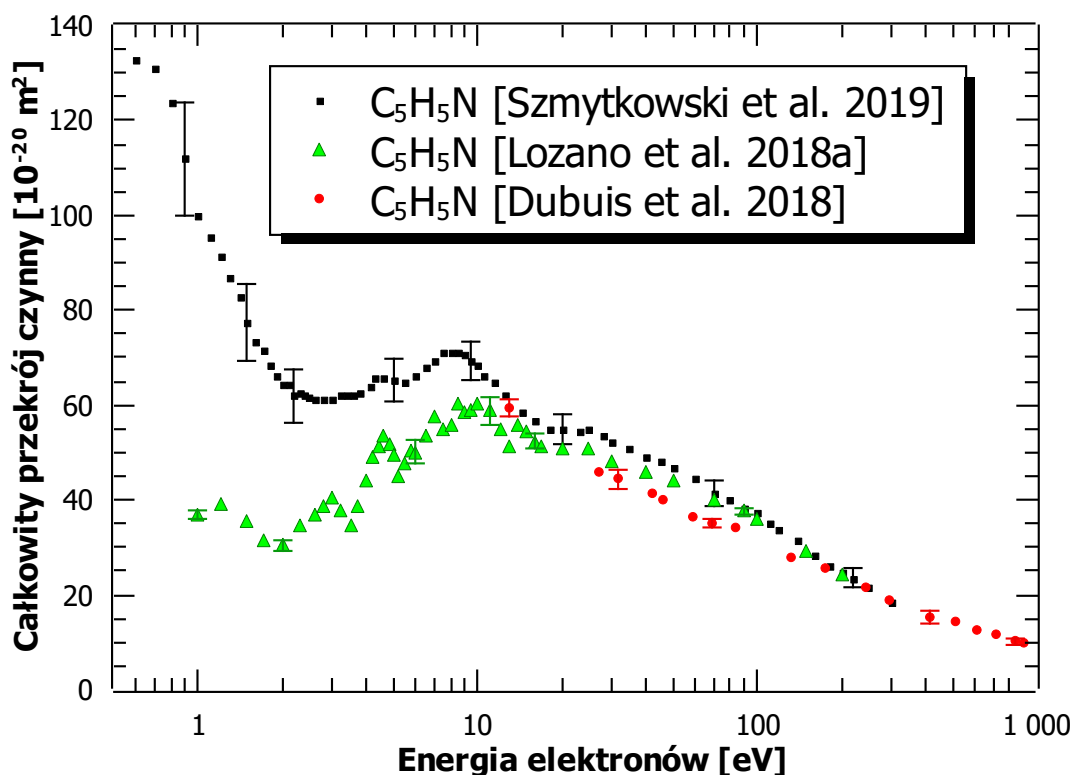
Tabela 3.3: Wartości maksymalnych potencjalnych niepewności systematycznych dla badanych związków.

Zakres energetyczny [eV]	Wartość niepewności systematycznej [%]
0,4 - 1	$\leq 10$
1 - 2	7 - 9
2 - 100	5 - 6
100 - 300	7 - 8

Niepewność systematyczna w przypadku drobin tetrachlorku tytanu ( $\text{TiCl}_4$ ) jest, ze względu na trudności w ustabilizowaniu ciśnienia tarczy podczas pomiarów, większa od podanych w tabeli 3.3 i wynosi od 12% przy najwyższych badanych energiach do około 15% w zakresie energii niskich.

Porównanie całkowitych przekrojów czynnych dla przebadanych wielokrotnie związków, takich jak atomy gazów szlachetnych (He, Ne, Ar, Kr, Xe [Szmytkowski et al. 1996], He, Ne, Ar [Baek and Grosswendt 2003], Kr [Kurokawa et al. 2010]), czy proste cząsteczki liniowe  $\text{N}_2$  [Szmytkowski et al. 1996; Lozano et al. 2018c] i  $\text{CO}_2$  [Szmytkowski and Zubek 1978; Itikawa 2002], pozwalają potwierdzić wysoką wiarygodność wyników uzyskiwanych przy pomocy opisywanego układu. Wyniki całkowitych przekrojów czynnych dla wielu związków uzyskiwane w Laboratorium Fizyki Zderzeń Elektronowych Katedry Fizyki Atomowej, Molekularnej i Optycznej PG pozostają w zgodności z danymi rekomendowanymi oraz często są jako takie dane wskazywane [Itikawa 2000; Christophorou and Olthoff 2004; Raju 2005].

Przeprowadzony przez nas ostatnio pomiar całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach pirydyny  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  [Szmytkowski et al. 2019] umożliwił porównanie jakości wyników uzyskiwanych przy użyciu spektrometru elektrostatycznego, a tych generowanych przy wykorzystaniu pola magnetycznego (magnetically confined electron beam system) [Lozano et al. 2018c]. Gruba badawcza G. Garcíi z instytutu fizyki w Madrycie wyznaczyła wartości TCS dla pirydyny w zakresie energii elektronów od 1 eV do 24 eV [Lozano et al. 2018a]. Na rysunku 3.5 porównane są wyniki pomiarów TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach pirydyny uzyskane w tych dwóch eksperymentach. Jak łatwo zauważyć, zgodne są lokalizacje energetyczne obserwowanych struktur na krzywych całkowitych przekrojów czynnych wyznaczonych w tych dwóch eksperymentach. Zaobserwowane niewielkie maksimum TCS przy energii 4,6 eV jest związane ze stanem rezonansowym, widocznym również poprzednio w widmie transmisji elektronów przy 4,5 eV [Nenner and Schulz 1975; Mathur and Hasted 1976; Modelli and Burrow 1983]. W rejonie energetycznym, gdzie znajduje się szerokie maksimum (między 8 eV a 9 eV), również występują procesy rezonansowe [Mathur and Hasted 1976]. Można więc sądzić, że za maksimum przy 8,5 eV odpowiada rozpraszanie rezonansowe. W wynikach naszego zespołu zaobserwowany został gwałtowny wzrost wartości TCS w stronę 0 eV, związany w dużej mierze ze stałym elektrycznym momentem dipolowym pirydyny ( $\mu = 2,215 \text{ D}$  [Lide et al. 2016]), oraz w mniejszym stopniu z oddziaływaniem elektronu z indukowanym elektrycznym momentem dipolowym ( $\alpha = 9,18 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  [Lide et al. 2016]), co jest typowym zachowaniem TCS dla związków silnie polarnych. Bardziej szczegółowa analiza tego obszaru energetycznego wykazała zmiany w nachyleniu krzywej



Rysunek 3.5: Całkowite przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na drobinach pirydyny ( $C_5H_5N$ ): wyniki uzyskane liniową metodą transmisyjną (czarne kwadraty) [Szmytkowski et al. 2019], wyniki uzyskane metodą transmisyjną z polem magnetycznym (zielone trójkąty) [Lozano et al. 2018a], wyniki uzyskane liniową metodą transmisyjną z podwójnym elektrostatycznym analizatorem (czerwone kropki) [Dubuis et al. 2018].

TCS przy 0,7 eV i 1,2 eV. Struktury rezonansowe w tym zakresie energii elektronów były obserwowane w eksperymentach dedykowanych do wykrywania słabych zmian przekrojów czynnych [Huebner et al. 1968; Nenner and Schulz 1975; Mathur and Hasted 1976; Modelli and Burrow 1983]. Sugeruje to, że zmiany TCS przy 0,7 eV i 1,2 eV związane są z dwoma stanami rezonansowymi typu *shape*, powstałymi gdy nadlatujący elektron zostaje wychwycony na najniższy nieobsadzony orbital molekularny  $\pi^*$ . Poniżej 10 eV wartości TCS uzyskane w Gdańsku [Szmytkowski et al. 2019] oraz w Madrycie [Lozano et al. 2018c] znacząco się różnią, szczególnie dla najniższych zmierzonych energii elektronów. Deklarowane niepewności przypadkowe w eksperymencie z polem magnetycznym wynoszą maksymalnie 5%, co zostało oznaczone na wykresie. Zaniżenie rzeczywistych wartości TCS w przypadku techniki z polem magnetycznym wynika z obecności błędu systematycznego, związanego z następującą zależnością rozdzielczości kątowej  $\Delta\theta$  od rozdzielczości energetycznej [Lozano et al. 2018c]:

$$\Delta\theta = \arccos \sqrt{1 - \frac{\Delta E}{E}}. \quad (3.16)$$

Te elektrony, które zostały rozproszone sprężysto lub rotacyjnie pod kątem  $\Delta\theta$  są rejestrowane przez detektor jako nierozproszone. Drugim znaczącym błędem systematycznym jest ustalenie,

jaka jest dokładna długość drogi interakcji elektronów z badanym gazem. Na rysunku 3.5 przedstawione są również wartości TCS dla energii od 13 eV do prawie 1000 eV otrzymane przez tą samą grupę badawczą, jednak z użyciem innej aparatury eksperymentalnej, w której do formowania wiązki elektronowej wykorzystywane są hemisferyczne analizatory energii [Traoré Dubuis et al. 2017]. W tym układzie eksperymentalnym rozdzielczość energetyczna wynosi około 0,5 eV. Autorzy oszacowali całkowitą niepewność pomiarową, jako kombinację niepewności statystycznej (między 0,4% a 9,3%) i systematycznej, w granicach od 4% do 22%. Natomiast w przypadku badań pirydyny techniką z polem magnetycznym, deklarowany przez autorów limit niepewności pomiarowych został zaznaczony na wykresie i zawiera się między 4% a 10% [Dubuis et al. 2018]. Jak widać na rysunku 3.5, metoda z polem magnetycznym pozwoliła na obserwację wyraźnych struktur rezonansowych. Nieunikniona w tej metodzie pomiarowej rejestracja dużej ilości elektronów rozproszonych do przodu, spowodowała natomiast znaczne zaniżenie wartości całkowitego przekroju czynnego.



## Rozdział 4

# Przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na badanych drobinach

W tej części przedstawiono doświadczalnie wyznaczone całkowite przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na wybranych cząsteczkach, będących prekursorami lub potencjalnymi prekursorami warstw przewodzących lub półprzewodnikowych wytwarzanych metodą FEBID. W ramach prowadzonych badań wyznaczono całkowite przekroje czynne na rozpraszanie elektronów, w zakresie energii od ułamka eV do 300 eV, na następujących cząsteczkach tetraedrycznych:  $\text{SnCl}_4$  [Możejko et al. 2019],  $\text{TiCl}_4$  [Stefanowska-Tur et al. 2020],  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  [Stefanowska-Tur et al. 2019a],  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  [Stefanowska-Tur et al. 2019a] oraz  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  [Stefanowska-Tur et al. 2019a]. Badania dotyczyły również wybranych węglowodorów ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$ ) [Szymtowski et al. 2016, 2018], których fragmenty (metylowa grupa funkcyjna ( $\text{CH}_3$ )) bardzo często występują w roli ligandów w prekursorach w metodzie FEBID. W związku z tym, szczególną uwagę poświęcono oddziaływaniu elektronów z cząsteczkami zawierającymi grupy metylowe ( $-\text{CH}_3$ ) i ich roli w rozpraszaniu. Wszystkie pomiary przedstawione w pracy wykonane zostały w Laboratorium Fizyki Zderzeń Elektronowych, w Katedrze Fizyki Atomowej, Molekularnej i Optycznej, Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej. Dla wszystkich badanych drobin otrzymane krzywe eksperymentalne całkowitych przekrojów czynnych są pierwszymi takimi danymi dostępnymi w literaturze. W rozdziale tym opisano uzyskane zależności energetyczne całkowitych przekrojów czynnych oraz przedstawiono przeprowadzoną interpretację zaobserwowanych struktur. Zaprezentowano również porównanie wyznaczonych przekrojów czynnych z wynikami obliczeń teoretycznych, w tym z wykonanymi w naszym zespole obliczeniami przekrojów czynnych na rozproszenie sprężyste i jonizację. Otrzymane w ramach prezentowanych prac przekroje czynne porównano z dostępnymi w literaturze danymi dotyczącymi oddziaływania elektronów z badanymi związkami.

Wszystkie badane związki zostały zakupione komercyjnie. W tabeli 4.1 zestawiono informacje dotyczące producentów, czystości oraz temperatury topnienia i wrzenia zbadanych związków chemicznych:  $\text{C}_5\text{H}_6$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

Tabela 4.1: Zestawienie badanych związków chemicznych. (Podana temperatura wrzenia i topnienia dotyczy warunków normalnych.)

Związek	Wzór	Producent	Czystość	Temp. topnienia	Temp. wrzenia
2-metyl-1-buten-3-yn	$C_5H_6$	Sigma-Aldrich	99%	113°C	32°C
czterochlorek tytanu	$TiCl_4$	Sigma-Aldrich	>99,995%	-25°C	135 - 136°C
czterochlorek cyny	$SnCl_4$	Sigma-Aldrich	99,995%	-33°C	114°C
tetrametylmetan	$C(CH_3)_4$	Apollo Scientific	99%	-16,5°C	9,5°C
tetrametylsilan	$Si(CH_3)_4$	Sigma-Aldrich	>99,99%	-99°C	26 - 28°C
tetrametylgerman	$Ge(CH_3)_4$	Sigma-Aldrich	99%	-88°C	43 - 44°C
pirydyna	$C_5H_5N$	Sigma-Aldrich	99,8%	-41,63°C	115°C

## 4.1 Oddziaływanie elektronów z cząsteczkami czterochloru cyny ( $SnCl_4$ )

Jednym ze związków rozważanych w kontekście zgodności z wytycznymi pozwalającymi określić mianem najprostszego prekursora struktur cynowych wytwarzanych metodą FEBID, jest czterochlorek cyny ( $SnCl_4$ ) [Funsten et al. 1992; Utke et al. 2008]. W związku z tym, wszelkie dane na temat przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach  $SnCl_4$  pomogą ocenić stosowność takiej cząsteczki jako prekursora w metodzie FEBID. Dane dotyczące oddziaływania elektronów z cząsteczkami  $SnCl_4$  mogą być również przydatne w modelowaniu reaktorów plazmowych [Winstead and McKoy 2000] oraz przy rozwijaniu technologii laserowej wykorzystującej halogenki metali [Smirnov 2001].

Mimo potencjalnie szerokich zastosowań tej cząsteczki, badania zderzeń elektronów z drobinami  $SnCl_4$  nie były prowadzone w sposób systematyczny. W literaturze znaleźć można dane dotyczące obliczonych przekrojów na sprężyste rozproszenie niskoenergetycznych elektronów (od 5 eV do 40 eV) uzyskane za pomocą wielokanałowej metody Schwingera (*Schwinger multichannel method with pseudopotentials*) oraz przekroje czynne na jonizację uzyskane metodą binary-encounter-Bethe (BEB) [Joucoski and Bettega 2002]. Opublikowane zostały również dane zawierające oszacowane semi-empirycznie wartości przekrojów czynnych na jonizację oraz obliczone teoretycznie przekroje czynne na rozpraszanie niesprężyste [Verma et al. 2016]. Prowadzone były również badania eksperymentalne, dotyczące powstawania jonów ujemnych w procesie dysocjacyjnego wychwytu elektronu, wykorzystujące spektrometrię mas z analizatorem czasu przelotu [Pabst et al. 1977] i kwadrupolowym spektrometrem masowym [Modelli et al. 1998]. Odnaleźć można również dane z analizą jonów dodatnich, powstających w wyniku zderzeń czterochloru cyny z elektronami [Buchanan et al. 1969]. Jedyne dane, dostępne w literaturze, dotyczące całkowitych przekrojów czynnych to wyniki obliczeń teoretycznych [Verma and Antony 2018] wykonane dla elektronów o energiach w zakresie od 20 do 5000 eV.

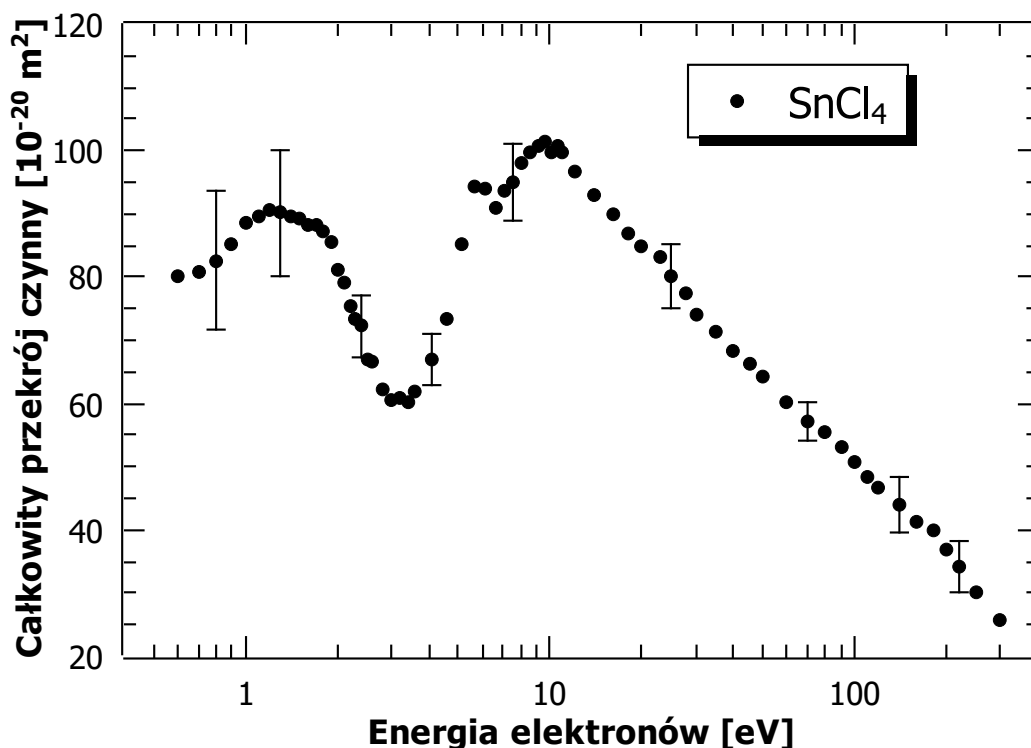
Czterochlorek cyny, przybierający w warunkach normalnych formę bezbarwnego płynu, jest związkiem o symetrii tetraedrycznej. Wybrane właściwości fizyczne cząsteczek  $SnCl_4$  są następujące:

Tabela 4.2: Doświadczalny TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach SnCl<sub>4</sub> [Możejko et al. 2019].

E [eV]	TCS [ $10^{-20}$ m <sup>2</sup> ]	E [eV]	TCS [ $10^{-20}$ m <sup>2</sup> ]	E [eV]	TCS [ $10^{-20}$ m <sup>2</sup> ]
0,6	80,2	3,2	60,9	23	83,0
0,7	80,8	3,4	60,2	26	80,2
0,8	82,6	3,6	61,9	28	77,3
0,9	85,2	4,1	66,9	30	74,2
1,0	88,7	4,6	73,5	35	71,3
1,1	89,6	5,1	85,1	40	68,3
1,2	90,8	5,6	94,4	45	66,4
1,3	90,2	6,1	94,1	50	64,2
1,4	89,6	6,6	90,9	60	60,2
1,5	89,4	7,1	93,5	70	57,2
1,6	88,1	7,6	95,0	80	55,4
1,7	88,4	8,1	98,2	90	53,2
1,8	87,2	8,6	99,7	100	50,7
1,9	85,6	9,1	100,8	110	48,5
2,0	81,2	9,6	101,4	120	46,6
2,1	79,3	10,0	99,7	140	44,0
2,2	75,3	10,5	100,7	160	41,4
2,3	73,0	11,5	99,9	180	39,9
2,4	72,2	12,5	96,6	200	36,8
2,5	66,8	15	92,9	220	34,1
2,6	66,5	17	89,9	250	30,2
2,8	62,3	19	87,0	300	25,7
3,0	60,6	21	85,0		

- długość wiązania  $r_{Sn-Cl} = 2,28 \text{ \AA}$  [Joucoski and Bettega 2002; Lide et al. 2016];
- polaryzowalność  $\alpha = 13,8 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  [Lide et al. 2016];
- elektryczny moment dipolowy  $\mu = 0$ ;
- energia jonizacji IE = 11,5 eV [Bassett and Lloyd 1971; Buchanan et al. 1969];
- powinowactwo elektronowe EA = 2,5 eV [Wang et al. 2010] (starsze źródła podają wartość 2,40 eV [Ioffe et al. 2005] oraz 2,91 eV [Check et al. 2001]).

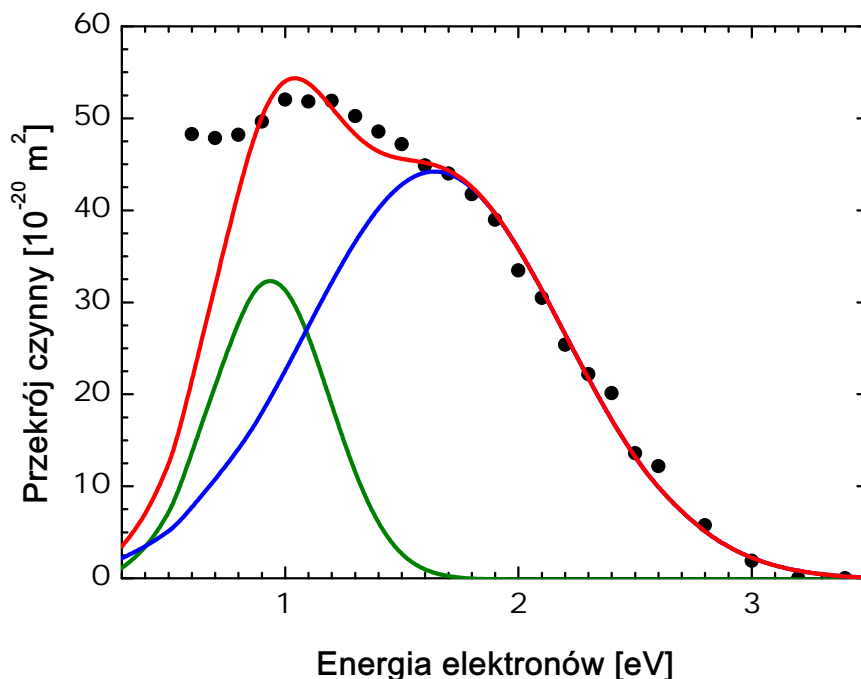
Wartości całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów, o energiach z zakresu od 0,6 eV do 300 eV, na drobinach SnCl<sub>4</sub> wyznaczone w ramach prezentowanych badań przedstawiono w tabeli 4.2 oraz w formie graficznej na rysunku 4.1. Krzywa TCS na rozpraszanie elektronów charakteryzuje się dwoma silnymi maksimami, między którymi, dla energii zderzenia równej 3,4 eV, ulokowane jest głębokie minimum o wartości  $\sigma_T = 60,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . W pierwszym, stosunkowo szerokim, maksimum znajdującym się w obszarze pomiędzy 0,8 a 2 eV TCS osiąga wartość ponad  $90 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . W stronę niskich energii od tego maksimum wartości TCS zaczynają maleć, co jest typowe dla związków o zerowym momencie dipolowym [Możejko et al.



Rysunek 4.1: Doświadczalny całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elektronów na drobinach  $\text{SnCl}_4$  w funkcji energii padających elektronów [Możejko et al. 2019]. W wybranych punktach zaznaczono deklarowane niepewności (systematyczne + statystyczne) pomiarowe.

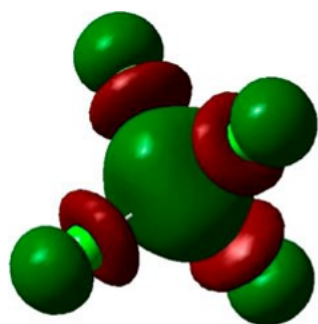
1996a]. Dla najniższej badanej energii, to jest dla 0,6 eV, TCS wynosi około  $80 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . W całym badanym zakresie energetycznym najwyższą wartość całkowitego przekroju czynnego równą  $101,4 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  zaobserwowano dla energii zderzenia wynoszącej 9,6 eV. Dla energii wyższych od energii przy której występuje to maksimum, TCS gładko maleje wraz ze wzrostem energii, osiągając przy 300 eV najniższą wartość  $\sigma_T = 25,7 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . Warto również zwrócić uwagę na niewielką strukturę znajdującą się w okolicy głównego maksimum przy energii zderzenia równej 5,6 eV.

Szerokość energetyczna pierwszego zaobserwowanego maksimum wskazuje, że może być ono złożeniem co najmniej dwóch różnych maksimów związanych z dwoma oddzielnymi procesami rozproszeniowymi. Poprzez dekonwolucję krzywej dopasowanej do niskoenergetycznej struktury zlokalizowanej w energiach 0,8 - 2 eV, po odjęciu oszacowanego gładko rosnącego wkładu od rozpraszania bezpośredniego, wykazano że maksimum to składa się z dwóch pików. Dopasowane do nich krzywe Gaussa osiągają maksima przy energiach 0,9 eV oraz 1,6 eV. Szerokości połówkowe tych krzywych wynoszą odpowiednio 0,5 eV oraz 1,1 eV. Analizę tą przedstawiono na rysunku 4.2: zieloną i niebieską linią oznaczono dwie krzywe Gaussa, a czerwoną ich sumę. Jak opisano w rozdziale 2.2, z zasady nieoznaczoności Heisenberga można powiązać szerokości połówkowe FWHM wyznaczonych krzywych Gaussa z czasem życia  $\tau$  struktur zgodnie z formułą 2.15. Na jej podstawie obliczono czasy życia tych dwóch struktur występujących przy energiach 0,9 oraz 1,6

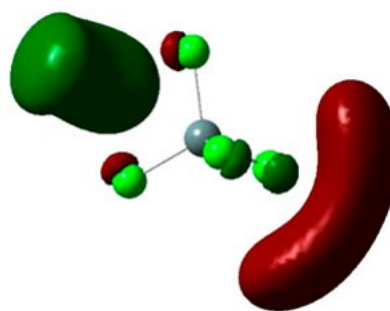


Rysunek 4.2: Analiza pierwszej struktury rezonansowej w TCS dla cząsteczki  $\text{SnCl}_4$ . Czarne kropki - dane doświadczalne, czerwona linia - splot dwóch funkcji Gaussa: linia zielona -  $\text{FWHM} = 0,5 \text{ eV}$ ;  $E_{\text{max}} = 0,9 \text{ eV}$  oraz linia niebieska -  $\text{FWHM} = 1,1 \text{ eV}$ ;  $E_{\text{max}} = 1,6 \text{ eV}$ .

eV, otrzymując wartości równe odpowiednio  $\tau_1 = 13,2 \times 10^{-16} \text{ s}$  oraz  $\tau_2 = 5,98 \times 10^{-16} \text{ s}$ . Czasy te są dłuższe od czasu swobodnego przelotu elektronu przez obszar odpowiadający liniowym rozmiarom cząsteczki, wynoszącym około  $10^{-16} \text{ s}$ . W związku z tym pochodzenie tych struktur należy głównie przypisać stanom rezonansowym. Stany takie zostały wcześniej zaobserwowane w prądzie transmisyjnym elektronów (ETS) przez pary  $\text{SnCl}_4$  [Modelli et al. 1998]. Wyznaczone w ETS energie przyłączenia elektronów dla  $\text{SnCl}_4$  wynoszą odpowiednio 0,9 i 1,6 eV. Obliczenia MS-X $\alpha$  [Modelli et al. 1998] (Multiple Scattering X $\alpha$  bound state calculation) wskazują na istnienie dwóch sąsiednich orbitali o symetrii  $t_2$ : 1,3 i 1,7 eV. Energie, dla których wyznaczone krzywe Gaussa osiągają maksymalne wartości są również bliskie lokalizacji drugiego (0,717 eV) i trzeciego (1,026 eV) LUMO (najniższe nieobsadzone orbitale molekularne) o symetrii odpowiednio  $a_1$  i  $t_2$  (rysunek 4.3). Obliczenia dotyczące tych orbitali przeprowadzono, w naszym zespole, za pomocą metody propagatorów P3 (Partial Third Order propagator) [Frisch et al. 2009], z wykorzystaniem baz: aug-cc-pVTZ [Woon and Dunning Jr 1993] i aug-cc-pVTZ-pp [Metz et al. 2000; Peterson et al. 2003]. Przestrzenny charakter drugiego i trzeciego LUMO sugeruje, że pierwszy rezonans może rozłożyć się poprzez autooderwanie dodatkowego elektronu, podczas gdy drugi może być dysocjacyjny. Interesujące jest to, że Pabst i *współprac.* [Pabst et al. 1977] nie wykryli żadnego jonu ujemnego w zakresie energii padającego elektronu między 0 eV i 2 eV. Należy zauważyć, że zgodnie z obecnymi obliczeniami, najniższy niezajęty orbital molekularny o symetrii  $a_1$  leży poniżej energii zerowej ( $-1,021 \text{ eV}$ ), co odpowiada wartości  $-0,8 \text{ eV}$  uzyskanej z



$a_1^* E=0.717 \text{ eV}$



$t_2^* E=1.026 \text{ eV}$

Rysunek 4.3: Drugi i trzeci najniższy nieobsadzony orbital molekularny (LUMO) cząsteczki  $\text{SnCl}_4$  [Możejko et al. 2019].

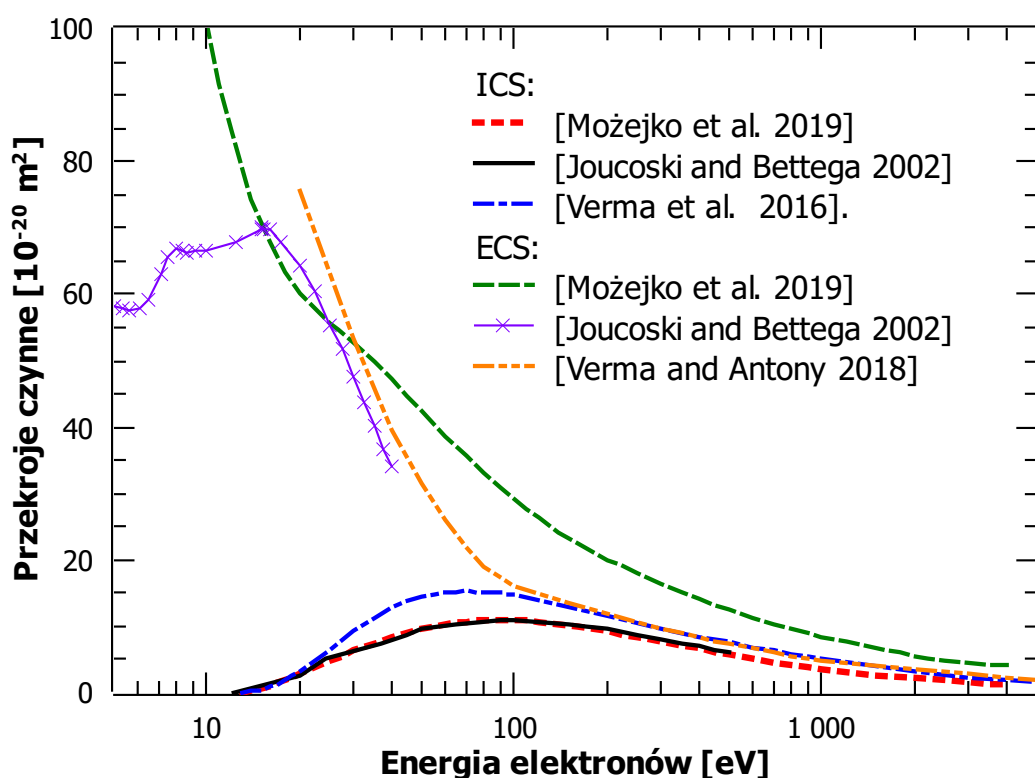
obliczeń MS-X $\alpha$  [Modelli et al. 1998]. Oba wyniki teoretyczne przewidują zatem, że stan podstawowy anionu  $\text{SnCl}_4^-$  powinien być stabilny. Obserwowano już, w przypadku cząsteczek  $\text{SF}_6$  [Hickam and Fox 1956; Kasperski et al. 1997], że powstanie trwałego jonu ujemnego, powoduje silny wzrost przekroju czynnego przy niskich energiach, co widać również w przypadku krzywej TCS dla  $\text{SnCl}_4$ . W związku z powyższym, można spekulować, że dla energii poniżej 0,6 eV wartości TCS będą rosły, ze względu na powstawanie trwałego jonu ujemnego  $\text{SnCl}_4^-$ . Wyznaczone eksperymentalnie progi na wychwyty elektronu przez drobiny  $\text{SnCl}_4$  są zgodne z energią pierwszej zaobserwowanej struktury w analizowanej krzywej TCS [Modelli et al. 1998]. W widmie dysocjacyjnego wychwyty elektronu dla energii 0,7 eV zarejestrowane były jony  $\text{SnCl}_3^-$  [Modelli et al. 1998].

Tabela 4.3: Energie maksimum ( $E_{TCS}$ ) obserwowanych na krzywej TCS dla cząsteczek  $\text{SnCl}_4$ , energie przyłączenia elektronu (AE) - wartości eksperymentalne (ETS) i teoretyczne (MS-X $\alpha$ ) [Modelli et al. 1998] oraz energie maksimum ( $E_{max}$ ) prądu anionów powstających w wyniku DEA.

$E_{TCS}$ [eV]	AE [eV]		DEA	
	ETS	MS-X $\alpha$	$E_{max}$ [eV]	anion
0,9	0,9	1,3	0,7 <sup>a</sup>	$\text{SnCl}_3^-$
1,6	1,6	1,7	4,2 <sup>a</sup>	$\text{Cl}^-$
5,6	5,24		4,6 <sup>a</sup>	$\text{SnCl}_3^-$
			5,3 <sup>a</sup>	$\text{SnCl}_4^-$
			3,9 <sup>b</sup>	$\text{SnCl}_3^-$
			4,6 <sup>b</sup>	$\text{Cl}^-$
			5,5 <sup>b</sup>	$\text{Cl}_2^-$
			5,5 <sup>b</sup>	$\text{SnCl}_3^-$

<sup>a</sup> [Modelli et al. 1998]

<sup>b</sup> [Pabst et al. 1977]



Rysunek 4.4: Porównanie teoretycznych przekrojów czynnych na jonizację indukowaną zderzeniami z elektronami (ICS) oraz rozproszenie sprężyste elektronów (ECS) dla cząsteczki  $\text{SnCl}_4$ . ICS: (czerwone krótkie kreski) [Możejko et al. 2019]; (czarna linia) [Joucowski and Bettega 2002]; wyniki pół-empiryczne (niebieska linia kreska-kropka) [Verma et al. 2016]. ECS: (zielona linia przerywana) [Możejko et al. 2019], (fioletowa linia z krzyżami) [Joucowski and Bettega 2002], (pomarańczowa linia kreska-kropka-kropka) [Verma and Antony 2018].

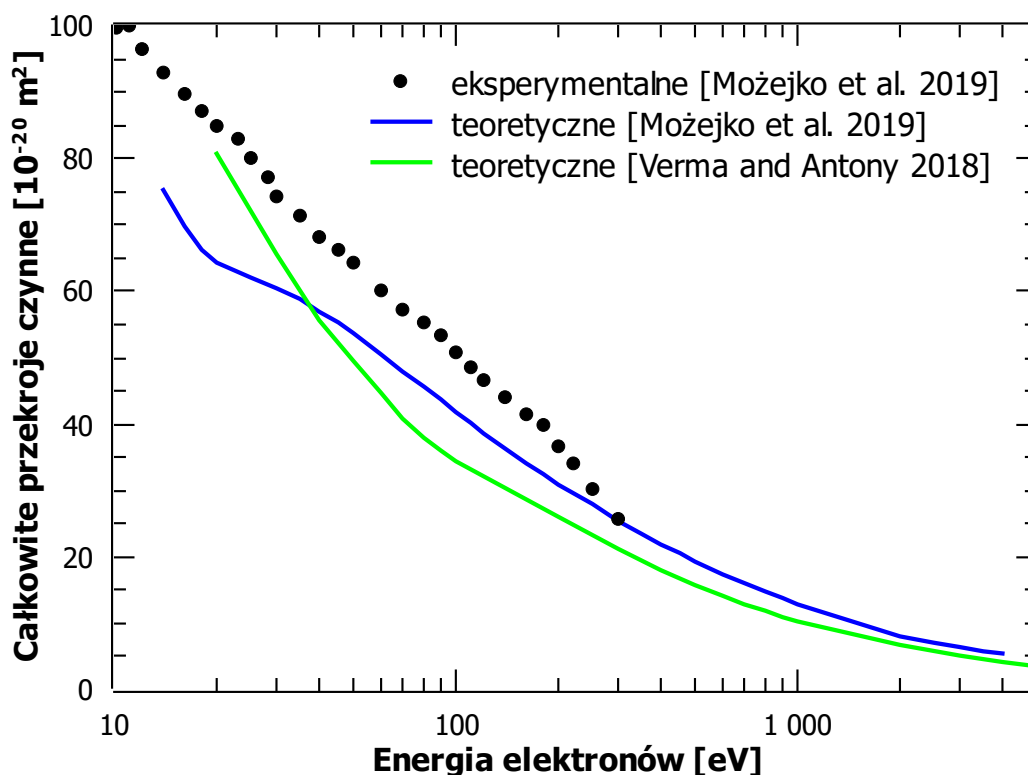
Stosunkowo wąskie maksimum TCS przy energii 5,6 eV również może być związane z rozpraszaniem rezonansowym – stany rezonansowe w tym zakresie energetycznym były obserwowane w przypadku innych czterochlorków:  $\text{GeCl}_4$  [Guillot et al. 1996; Szymtkowski et al. 1997] i  $\text{SiCl}_4$  [Modelli et al. 1998; Możejko et al. 1999]. Faktycznie w prądzie transmisji elektronów w tym rejonie energetycznym zaobserwowane zostały charakterystyczne zmiany [Modelli et al. 1998], świadczące o rezonansowym charakterze rozpraszania. Ponadto, w badaniach DEA dla cząsteczek  $\text{SnCl}_4$  zarejestrowano powstanie wielu anionów w okolicy energii 5 eV: jony  $\text{SnCl}_3^-$  oraz  $\text{SnCl}_4^-$  zostały zarejestrowane przy użyciu kwadrupolowego spektrometru masowego przy energiach odpowiednio 4,6 eV i 5,3 eV [Modelli et al. 1998]. Fakt, że jon macierzysty  $\text{SnCl}_4^-$  został zarejestrowany przez spektrometr masowy, wskazuje na jego stosunkowo długi czas życia, co potwierdza częściowo postawioną wyżej hipotezę. Można wnioskować również, że powstaje on poprzez rezonans o wzbudzeniu rdzeniowym typu Feshbacha - wychwytowi dodatkowego elektronu towarzyszy jednocześnie wzbudzenie elektronowe cząsteczki, która ma znacznie dłuższy czas życia, gdy jest bardziej stabilna energetycznie w porównaniu do obojętnego stanu wzbudzonego. W kolejnym widmie DEA [Pabst et al. 1977] obserwowane były maksima przy energiach

3,9 eV, 4,6 eV oraz 5,5 eV odpowiadające jonom  $\text{SnCl}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_2^-$  i  $\text{SnCl}_2^-$  (dwa ostatnie w 5,5 eV), które rejestrowane były przy użyciu spektrometru czasu przelotu. W tabeli 4.3 zawarto zestawienie przedstawionych danych. W związku z powyższym, maksimum przy energii 5,6 eV należy przypisać głównie procesowi, w którym powstaje stan pośredni  $(\text{SnCl}_4^*)^-$ , który z największym prawdopodobieństwem dysocjuje na  $\text{Cl}^-$  i na  $\text{SnCl}_3^*$  w stanie wzbudzonym elektronowo. W literaturze nie ma dostępnych zbyt wiele szczegółowych badań nad zderzeniami elektronów z cząsteczkami  $\text{SnCl}_4$  dla energii powyżej 8 eV. Można się jednak spodziewać, że za maksimum przy energii 9,6 eV odpowiadają głównie nakładające się stany rezonansowe, tak jak w przypadku wielu innych związków [Lynch et al. 1979].

Przedstawione na rysunku 4.4 wartości przekrojów czynnych na jonizację (ICS czerwona linia kropkowana) oraz rozproszenie sprężyste (ECS zielona linia przerywana) uzyskane zostały, w naszym zespole, dla energii do 4000 eV metodami obliczeniowymi – BEB (binary-encounter-Bethe) oraz przybliżeniem AR-IAM (prosta reguła sumacyjna oparta na metodzie atomów niezależnych) [Raj 1991; Mott and Massey 1965]. Niebieską ciągłą linią na rysunku 4.5 oznaczony został, jako suma ECS i ICS, teoretyczny TCS. W pokrywającym się zakresie energetycznym obliczony i uzyskany eksperymentalnie TCS różnią się od siebie. Wartości teoretyczne leżą poniżej tych eksperymentalnych. Dla 50 eV różnica ta wynosi około 20%, następnie rozbieżność maleje i przy 300 eV jest zaniedbywalna. Zaniżone wartości obliczonego TCS związane są głównie z pominięciem w obliczeniach procesów jonizacji wielokrotnej, jonizacji dysocjacyjnej oraz wzbudzenia cząsteczki wywołanego zderzeniem z elektronem. Niższe od eksperymentalnych, oraz w prawie całym pokrywającym się zakresie energii niższe od danych teoretycznych przedstawionych w tej pracy, okazały się całkowite przekroje czynne obliczone jako suma przekrojów czynnych na rozpraszanie sprężyste i niesprężyste metodą SCOP (*Spherical Complex Optical Potential*) [Verma and Antony 2018], zaprezentowane na rysunku 4.5 linią zieloną. Jedynie powyżej energii równej 35 eV są one bliższe wartościom doświadczalnym.

Warto porównać również przekroje czynne na jonizację z danymi otrzymanymi niezależnie tą samą metodą BEB [Joucoski and Bettega 2002; Możejko et al. 2019] oraz metodą pół-empiryczną [Verma et al. 2016]. Wyniki uzyskane w grupie Bettegi [Joucoski and Bettega 2002], obliczone w bazie 3-21G(3d), w całym zakresie energii leżą poniżej wartości przedstawionych w tej pracy, które uzyskano przy użyciu znacznie większych baz (aug-cc-pVTZ [Woon and Dunning Jr 1993] dla atomów Cl oraz bazy aug-cc-pVTZ-pp [Metz et al. 2000; Peterson et al. 2003] dla atomu Sn). Dane z pracy [Verma et al. 2016] są natomiast wyższe od naszych o około 10% – 25%. W kontekście obliczeń teoretycznych należy również przywołać wyniki ECS uzyskane metodą SMC z pseudopotencjałami (*Schwinger multichannel method with pseudopotentials at the fixed-nuclei static-exchange approximation*) [Joucoski and Bettega 2002]. Krzywa ta charakteryzuje się dwoma maksimumami: pierwsze przy energii 7 eV, gdzie ECS osiąga wartość  $66 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  oraz drugie przy 16 eV, gdzie ECS osiąga maksymalną wartość w rozważanym zakresie energii równą około  $70 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . Autorzy wiążą te maksima ze stanami rezonansowymi typu *shape*. Wskazuje to, że rezonansowy wkład do maksimum TCS, znajdującego się w okolicy 9 eV, wnoszą również procesy sprężyste.





Rysunek 4.5: Porównanie doświadczalnego TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach SnCl<sub>4</sub> (czarne kropki) [Możejko et al. 2019] z wartościami teoretycznymi: TCS (zielona linia) [Verma and Antony 2018]; ECS + ICS (niebieska linia) [Możejko et al. 2019].

## 4.2 Oddziaływanie elektronów z cząsteczkami czterochlorku tytanu (TiCl<sub>4</sub>)

Tytan ze względu na pożądane właściwości fizykochemiczne, takie jak: odporność na korozję, duża wytrzymałość mechaniczna przy jednocześnie niskiej gęstości, czy duża twardość i trwałość, znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach, jak na przykład w inżynierii biomedycznej, w przemyśle motoryzacyjnym, lotnictwie i astronautyce. Dwutlenek tytanu, TiO<sub>2</sub>, jest jednym z najpopularniejszych związków tytanu, gdyż znajduje zastosowanie w wytwarzaniu między innymi: ogniw słonecznych, fotoanod, światłowodów czy powłok szkieł samoczyszczących. Szeroko stosowane są również cienkie warstwy azotku tytanu, TiN, między innymi jako powłoki ochronne innych metali, na przykład w narzędziach chirurgicznych, czy jako bariera dyfuzyjna w półprzewodnikach [Papp et al. 2012]. Powłoki TiO<sub>2</sub> oraz TiN wytwarzane są zazwyczaj takimi technikami, jak: ALD (osadzanie warstwy atomowej), AP-CVD (chemiczne osadzanie z fazy gazowej przy ciśnieniu atmosferycznym) i PA-CVD (chemiczne osadzanie z fazy gazowej z wykorzystaniem plazmy). Prekursorem w tych metodach bardzo często jest właśnie czterochlorek tytanu TiCl<sub>4</sub> [Patscheider et al. 1996; Aarik et al. 2001; Cross et al. 2012]. Ze względu na znaczenie tej cząsteczki w technice PA-CVD, wiedza dotycząca rozpraszania elektronów na TiCl<sub>4</sub> jest niezwykle pożądana. TiCl<sub>4</sub> może się również sprawdzić jako gazowy prekursor metalicznych nanostruktur tytanowych wytwarzanych techniką FEBID. Stosowane często organiczne prekursory cechują się praktycznie

nieuniknionym zanieczyszczeniem produkowanej struktury metalicznej węglem. Zauważono, że dodawanie gazów utleniających znacząco zmniejsza zawartość węgla w depozycie, jednak rozwiązanie tego nie można zastosować w przypadku struktur wrażliwych na utlenianie, takich jak tytan. Nowym pomysłem było zastosowanie halogenków. W przypadku sprawdzonych pod tym kątem prekursorów, takich jak  $WF_6$ ,  $SnCl_4$  czy  $SiH_2Cl_2$ , powstała struktura była wolna od fluorowców lub pierwiastki te były silnie zredukowane [Hoffmann 2006]. Prekursor w postaci czterochloru tytanu został już z powodzeniem zastosowany w 2002 roku, przy użyciu wiązki elektronowej o energii 500 eV [Kim and Somorjai 2002] – cząsteczki  $TiCl_4$  miały ciśnienie równe  $9 \times 10^{-8}$  Tor, tytan był adsorbowany na substrat w postaci folii ze złota w temperaturze 100 K.

Jak do tej pory nie zmierzono ani nie obliczono absolutnych całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów dla cząsteczki  $TiCl_4$  w żadnym zakresie energii. W latach 90. XX w, na podstawie widma transmisji elektronów przez drobin  $TiCl_4$  podano względne wartości TCS dla energii padających elektronów od 2,5 eV do 9 eV [Tossell et al. 1987]. W tej samej publikacji przedstawiono także obliczenia ECS dla energii od 0 eV do 8 eV. Prowadzono za to badania DEA dla energii elektronów od 1 eV do 8 eV [Bennett et al. 1974] oraz, stosunkowo niedawno, dla energii od 0 eV do 18 eV [Bjarnason et al. 2014]. W tej ostatniej pracy przedstawiono także obliczenia wykonane w formalizmie funkcjonału gęstości (DTF) progów termochemicznych dla poszczególnych kanałów dysocjacji. W roku 2000 ukazały się również dwie prace dotyczące jonizacji  $TiCl_4$ : eksperymentalna [Basner et al. 2000] i teoretyczna [Azevedo et al. 2000]. Na podstawie obliczonych teoretycznie ECS na drobinach  $TiCl_4$  i porównania ich z wynikami dla drobin  $XCl_4$  ( $X = C, Si, Ge$ ), podjęto również dyskusję o roli atomów wewnętrznych w procesach rozpraszania [Azevedo et al. 2000] w przedziale energii elektronów od 5 eV do 30 eV.

Czterochlorek tytanu w warunkach normalnych występuje jako bezbarwna ciecz. Jest to cząsteczka o symetrii tetraedrycznej i posiada następujące wybrane własności fizykochemiczne::

- długość wiązania  $r_{Ti-Cl} = 2,17 \text{ \AA}$  [Lide et al. 2016];
- polaryzowalność  $\alpha = 16,4 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  [Lide et al. 2016];
- elektryczny moment dipolowy  $\mu = 0$ ;
- energia jonizacji  $IE = 11,5 \text{ eV}$  [Bancroft et al. 1982];
- powinowactwo elektronowe  $EA = 2,88 \text{ eV}$  [Mathur et al. 1979].

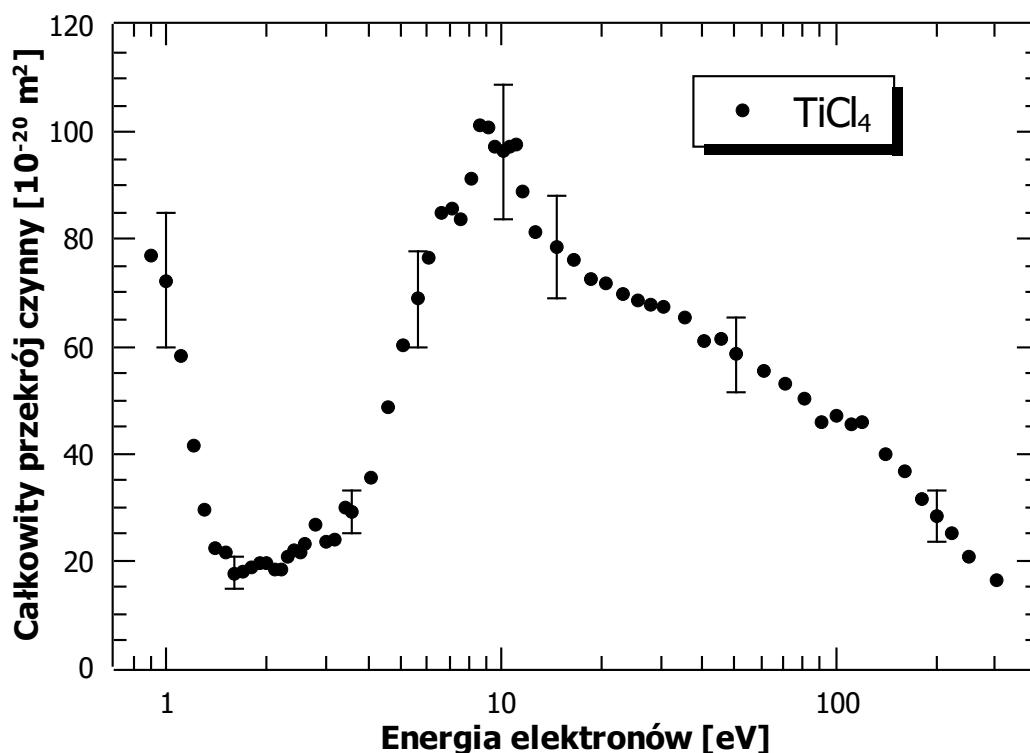
Wyniki pomiarów TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach  $TiCl_4$  dla energii elektronów od 0,9 eV do 300 eV przedstawione zostały w formie numerycznej w tabeli 4.4 oraz w formie graficznej na rysunku 4.6. Dane te nie zostały jeszcze opublikowane [Stefanowska-Tur et al. 2020]. TCS osiąga największą wartość równą  $101,1 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  przy energii równej 8,6 eV. Ulokowana jest ona na dominującym, szerokim maksimum, które po obu stronach posiada wyraźnie widoczne struktury: przy 7,1 eV oraz wokół 11 eV. Struktury te osiągają maksymalne wartości TCS równe odpowiednio  $85,7 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  oraz  $97,8 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . Zaobserwowano również silny wzrost wartości TCS w stronę najniższych zmierzonych energii. TCS od minimum wynoszącego  $17,6 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  przy około 2 eV rośnie aż o około  $60 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ , osiągając maksymalną wartość  $76,8 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  w najniższej zmierzonej energii 0,9 eV. Warto zauważyć, że w przedziale od 0,9 eV do 1 eV krzywa TCS wyraźnie zmienia nachylenie i staje się mniej stroma.

Silne zmiany wartości TCS w funkcji energii elektronów mogą świadczyć o rezonansowym charakterze rozpraszania. W oparciu o przedstawione tutaj wyniki TCS oraz dostępne w literaturze

Tabela 4.4: Doświadczalny TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach  $\text{TiCl}_4$  [Stefanowska-Tur et al. 2020].

E [eV]	TCS [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ]	E [eV]	TCS [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ]	E [eV]	TCS [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ]
0,9	76,8	3,6	29,1	23	69,8
1,0	72,2	4,1	35,6	26	68,4
1,1	58,1	4,6	48,8	28	67,6
1,2	41,5	5,1	60,1	30	67,4
1,3	29,6	5,6	68,9	35	65,5
1,4	22,3	6,1	76,7	40	61,2
1,5	21,6	6,6	84,8	45	61,4
1,6	17,6	7,1	85,7	50	58,5
1,7	17,8	7,6	83,68	60	55,6
1,8	18,8	8,1	91,3	70	53,1
1,9	19,4	8,6	101,1	80	50,3
2,0	19,7	9,1	100,8	90	46,0
2,1	18,2	9,6	97,2	100	47,1
2,2	18,4	10,0	96,4	110	45,6
2,3	20,8	10,5	97,2	120	45,7
2,4	22,0	11,0	97,8	140	40,1
2,5	21,3	11,5	89,0	160	36,8
2,6	23,0	12,0	81,3	180	31,6
2,8	26,6	14,5	78,5	200	28,3
3,0	23,5	16,5	76,1	220	25,2
3,2	23,7	18,5	72,5	250	20,7
3,4	29,9	21	71,9	300	16,4

widma transmisji elektronów przez pary  $\text{TiCl}_4$ , a także rezultaty badań DEA, można stwierdzić, że część zaobserwowanych struktur związana jest z procesami pośrednimi zachodzącymi z utworzeniem tymczasowego jonu ujemnego. Badania eksperymentalne DEA wykazują istnienie stanów rezonansowych dla energii 3,6 eV oraz 5,3 eV [Bjarnason et al. 2014]. Pierwszy stan pośredni, przy energii 3,6 eV, został sklasyfikowany przez autorów jako rezonans typu *shape* związany z  $2e$  LUMO lub jako rezonans typu Feshbacha z przejściem elektronowym  $1t_1-2e$ , prowadzącym do pojedynczego zerwania wiązania Ti-Cl [Bjarnason et al. 2014]. W wyniku tego procesu zaobserwowano utworzenie jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{TiCl}_3^-$  w stosunku 1:30 na korzyść  $\text{TiCl}_3^-$ . Termochemiczne progi dysocjacji tych kanałów wynoszą odpowiednio 2,54 eV i 0,44 eV (obliczenia DFT [Bjarnason et al. 2014]). Druga struktura została powiązana z nakładającymi się rezonansami o wzbudzeniu rdzeniowym typu *shape* ze wzbudzeniem  $2t_2-2e$ . Rozpad TNI następuje z utworzeniem jonu  $\text{Cl}^-$  oraz fragmentów neutralnych  $\text{TiCl}_2$  i  $\text{Cl}$ . Autorzy podają progową energię tego kanału rozpadu równą 4,87 eV [Bjarnason et al. 2014]. W analizie tych stanów rezonansowych Bjarnason i *współprac.* wykorzystali badania eksperymentalne oraz teoretyczne dotyczące wzbudzeń  $\text{TiCl}_4$  w zakresie UV [Iverson and Russell 1973; Nakatsuji et al. 1992]. Energie rozważanych rezonansów są bliskie strukturom rezonansowym zarejestrowanym przy energiach 3,6 eV oraz 5,8 eV w widmie transmisji elektronów [Tossell et al. 1987]. Różnice między energiami drugiego rezonansu otrzymanymi w badaniach DEA i ETS mogą wynikać z dominacji rozpadu TNI poprzez autooder-



Rysunek 4.6: Całkowity przekrój czynny na rozproszenie elektronów na drobinach  $\text{TiCl}_4$  w funkcji energii padających elektronów [Stefanowska-Tur et al. 2020]. W wybranych punktach zaznaczono deklarowane niepewności (systematyczne + statystyczne) pomiarowe.

wanie elektronu nad dysocjacją dla wyższych energii. Podczas gdy ETS reprezentuje wszystkie kanały rozpadu, dominacja autooderwania powoduje przesunięcie krzywej względnego natężenia jonów w stronę niższych energii, w stosunku do rezonansów obserwowanych w ETS. ETS wykazuje również rozpraszanie rezonansowe dla energii równej 8,2 eV. Warto tutaj przywołać starsze wyniki badań jonów ujemnych powstałych w wyniku zderzeń z elektronami w zakresie energii 0 – 15 eV [Bennett et al. 1974]. W doświadczeniach, tych za pomocą spektrometru masowego TOF, zarejestrowano jony  $\text{TiCl}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$ . Maksima krzywych prądu tych fragmentów są zlokalizowane odpowiednio przy energii 3,8 eV oraz 5,7 eV. Warto podkreślić zadowalającą zgodność wyników nowych pomiarów dysocjacyjnego wychwytu elektronu [Bjarnason et al. 2014] ze starszymi badaniami tych procesów [Bennett et al. 1974]. Te same dwa jony ujemne  $\text{TiCl}_3^-$  i  $\text{Cl}^-$ , powstałe w wyniku procesu rezonansowego, zostały również zaobserwowane przy energiach równych odpowiednio 5,5 eV i 6,5 eV [Kiser et al. 1968]. Tabela 4.5 zawiera zestawienie energii występowania tych struktur. Na podstawie przedstawionych powyżej wyników z pewnością można stwierdzić, że w przypadku rozważanego zakresu energii, procesy zachodzące podczas zderzenia elektronu z drobiną  $\text{TiCl}_4$  mogą zachodzić w sposób pośredni, z utworzeniem TNI. Sugeruje to, że maksima widoczne na krzywej TCS dla niskich i średnich energii mogą być związane z procesami rezonansowymi. Struktura na krzywej TCS przy energii 7,1 eV może powstawać poprzez stan rezonansowy, który rozpada się z utworzeniem jonów ujemnych  $\text{Cl}^-$  zarejestrowanych przy energii

Tabela 4.5: Energie maksimów ( $E_{TCS}$ ) obserwowanych na krzywej TCS dla cząsteczek  $TiCl_4$ , energie przyłączenia elektronu (AE) - wartości eksperymentalne (ETS) oraz energie maksimów ( $E_{max}$ ) prądu anionów powstałych w wyniku DEA.

$E_{TCS}$ [eV]	AE [eV]	DEA	
		$E_{max}$ [eV]	anion
0,9	3,6 <sup>c</sup>	3,6 <sup>a</sup>	$TiCl_3^-$
7,1	5,8 <sup>c</sup>	5,3 <sup>a</sup>	$Cl^-$
8,6	8,2 <sup>c</sup>	5,5 <sup>b</sup>	$TiCl_3^-$
11		6,5 <sup>b</sup>	$Cl^-$

<sup>a</sup> [Bjarnason et al. 2014]

<sup>b</sup> [Kiser et al. 1968]

<sup>c</sup> [Tossell et al. 1987]

5,3 eV oraz 6,5 eV, jak i jonów  $TiCl_3^-$  przy 5,5 eV. Maksima w zakresie 8,6 – 11 eV związane są raczej z nakładającymi się stanami rezonansowymi. Wkład w utworzenie tych struktur może też pochodzić od utworzenia w procesie DEA anionu  $Cl^-$  zarejestrowanego przy 6,5 eV. Nie-wielkiemu maksimum na krzywej TCS, obserwowanemu przy 2,8 eV, może odpowiadać struktura widoczna w widmie transmisji elektronów przy 3,6 eV [Tossell et al. 1987].

Szczególnie interesujący jest gwałtowny wzrost TCS w stronę najniższej zmierzonej energii. Bardzo podobna struktura widoczna jest w przypadku innych tetraedrycznych związków ( $SnCl_4$  [Możejko et al. 2019],  $GeCl_4$  [Szymtkowski et al. 1997],  $SiCl_4$  [Możejko et al. 1999] oraz  $CCl_4$  [Szymtkowski et al. 1992]) w energiach między 1 – 4 eV, związana z wychwytem dodatkowego elektronu na jeden lub dwa sąsiednie najniższe orbitale molekularne (LUMO) [Możejko et al. 2019]. Podobieństwo kształtu krzywych całkowitych przekrojów czynnych dla tych związków wskazuje podobną naturę występujących procesów, co może oznaczać, że poniżej 1 eV występuje silny rezonans. Zmiana nachylenia krzywej w okolicy 1 eV przemawia na korzyść tej tezy. Nie udało się jednak wykonać pomiarów dla niższych wartości energii, których wyniki mogłyby do pewnego stopnia rozwiać wątpliwości. Nagły wzrost całkowitych przekrojów czynnych w stronę 0 eV w przypadku drobin o zerowym momencie dipolowym jest nietypowy, jednak był już obserwowany na przykład dla drobin  $SF_6$ . W ich przypadku efekt ten został dobrze zbadany i przypisany tworzeniu metastabilnego jonu ujemnego ( $SF_6^*^-$ ) o czasie życia  $\tau > 1 \mu s$  [Hickam and Fox 1956; Kasperski et al. 1997]. W związku z powyższym, nie można wykluczyć, że silny wzrost TCS w najniższych energiach dla cząsteczek  $TiCl_4$ , może pochodzić od utworzenia trwałego jonu ujemnego  $TiCl_4^-$ . Wyniki te sugerują konieczność wykonania dokładnych badań procesu wychwytu oraz innych procesów, które występują w rozważanym zakresie energii elektronów.

### 4.3 Oddziaływanie elektronów z cząsteczkami tetrametylometanu ( $C(CH_3)_4$ )

Jednym z węglowodorów, dla którego wykonano w ramach tej pracy badania oddziaływania z elektronami, jest tetrametylometan (neopentan),  $C(CH_3)_4$ . Poza wymienionymi na początku rozdziału 4 powodami zainteresowania związkami węglowodorowymi zawierającymi grupy metylowe, dodatkową motywacją jest również wysoka symetria, jaka cechuje neopentan oraz analogiczne tetraedryczne związki krzemu i germanu. W literaturze dostępnych jest niewiele wyników badań nad oddziaływaniem elektronów z  $C(CH_3)_4$ . Do tej pory, na podstawie widma transmisji elektronów, wyznaczona została wartość energii przyłączenia elektronu [Giordan and Moore 1983]. Teoretyczne i eksperymentalne przekroje czynne wyznaczane były jedynie na rozpraszanie pozytonów, z wyjątkiem przekroju czynnego na przekaz pędu, otrzymanego na podstawie pomiarów prędkości dryfu elektronów [McCorkle et al. 1978].

Cząsteczki  $C(CH_3)_4$  posiadają symetrię tetraedryczną z atomem węgla w centrum, który jest związany z czterema grupami metylowymi ( $-CH_3$ ). Jest to jedyny izomer  $C_5H_{12}$ , który w warunkach normalnych występuje w stanie gazowym. Posiada następujące podstawowe własności fizykochemiczne:

- długość wiązania  $r_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$  [Pauling 1960];
- polaryzowalność  $\alpha = 10,2 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  [Applequist et al. 1972; Lide et al. 2016];
- elektryczny moment dipolowy  $\mu = 0$ ;
- energia jonizacji  $IE = 11,306 \text{ eV}^1$  [Stefanowska-Tur et al. 2019a];  
inne źródła podają  $IE = 10,21 \text{ eV}$  [Jonas et al. 1972].

Wyznaczone doświadczalnie TCS na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach  $C(CH_3)_4$  przedstawiono w formie numerycznej w tabeli 4.6. Rysunek 4.7 prezentuje zależność energetyczną TCS, charakteryzującą się szerokim asymetrycznym maksimum przy energii 6,5 eV. TCS osiąga tu maksymalną wartość (około  $76 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ) w całym rozważanym zakresie energii padających elektronów. W stronę niskich energii od tego maksimum TCS gwałtownie maleje, aż do wartości  $16,6 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  dla energii równej 0,6 eV. Dla energii równej 0,4 eV TCS nieznacznie wzrasta do wartości  $16,7 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . Po prawej stronie głównego maksimum dostrzec można dwie struktury: między 7 i 10,5 eV krzywa zmienia swoje nachylenie i TCS nieznacznie maleje od  $75 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  do  $72 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ; następnie TCS gwałtownie maleje do około  $60 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  w okolicy 16 eV i osiąga niewielkie lokalne maksimum przy 23 eV. Poza tymi strukturami, w stronę wysokich energii wartości TCS gładko maleją aż do 300 eV.

Ze względu na wspomnianą znikomą ilość danych dotyczących wydajności poszczególnych kanałów rozpraszania, w analizie pochodzenia zaobserwowanych struktur można jedynie bazować na zależnościach TCS dla innych cząsteczek o podobnej budowie, właściwościach fizykochemicznych i symetrii. Zależność energetyczna TCS na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach  $CH_4$  ma bardzo zbliżony kształt [Zecca et al. 1991] do tej wyznaczonej dla  $C(CH_3)_4$ . Charakteryzuje się ona również szerokim maksimum przy średnich energiach, które częściowo związane jest ze stanem rezonansowym typu *shape* [Bettega et al. 2003; Kaur et al. 2018]. W prądzie transmisji elektronów (ETS) przez cząsteczki  $C(CH_3)_4$  również obserwowana była struktura o charakterze

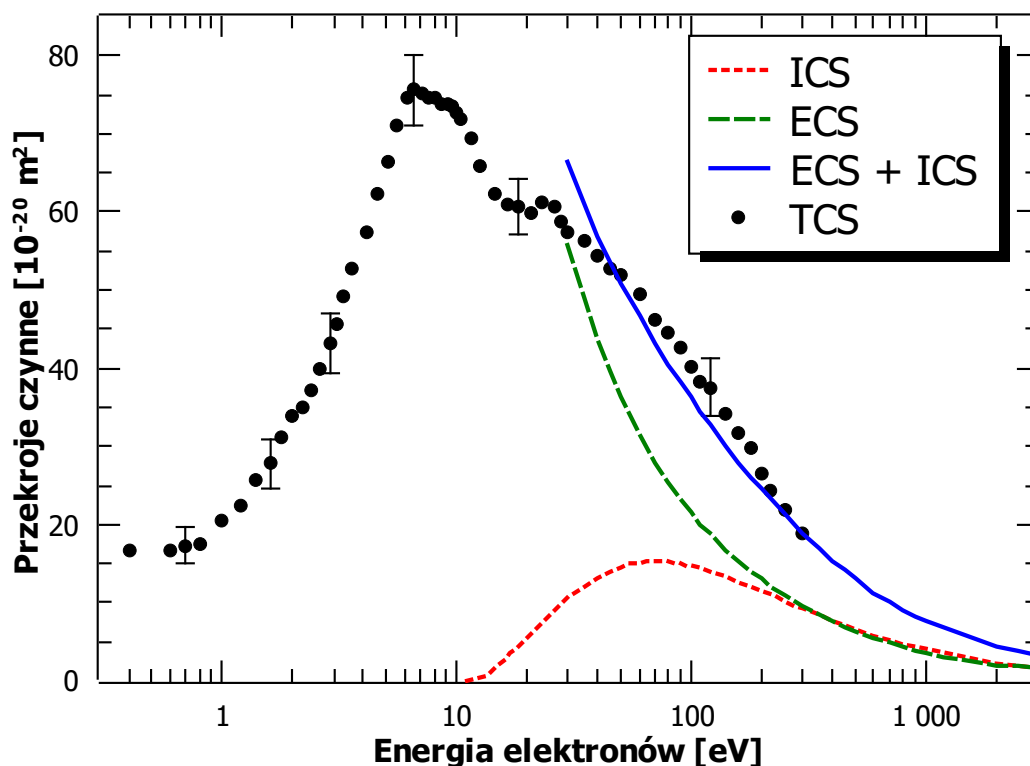
<sup>1</sup>obliczona metodą OVGf z użyciem kodu GAUSSIAN w bazie 6-311G

Tabela 4.6: Doświadczalny TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [Stefanowska-Tur et al. 2019a].

E [eV]	TCS [10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> ]	E [eV]	TCS [10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> ]	E [eV]	TCS [10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> ]
0,4	16,7	5,6	71,0	30	57,4
0,6	16,6	6,1	74,5	35	56,2
0,7	17,3	6,6	75,6	40	54,3
0,8	17,6	7,1	75,2	45	52,7
1,0	20,4	7,6	74,6	50	51,9
1,2	22,4	8,1	74,7	60	49,4
1,4	25,6	8,6	73,9	70	46,1
1,6	27,8	9,1	73,8	80	44,6
1,8	31,1	9,6	73,5	90	42,6
2,0	33,8	10,0	72,8	100	40,3
2,2	34,9	10,5	72,0	110	38,2
2,4	37,2	11,5	69,3	120	37,5
2,6	39,8	12,5	65,8	140	34,1
2,9	43,2	14,5	62,2	160	31,6
3,1	45,7	16,5	61,0	180	29,7
3,3	49,1	18,5	60,7	200	26,6
3,6	52,8	21	59,9	220	24,3
4,1	57,3	23	61,1	250	22,0
4,6	62,4	26	60,8	300	18,9
5,1	66,5	28	58,7		

rezonansowym, której pochodzenie powiązane zostało z utworzeniem tymczasowego jonu ujemnego [C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> [Giordan and Moore 1983] na drodze wychwytu dodatkowego elektronu na najniższy nieobsadzony orbital  $\sigma^*$ , zlokalizowany między atomem centralnym i atomami węgla grup metylowych. W oparciu o widmo ETS wyznaczona została również wartość energii przyłączenia elektronu AE = 6,1 eV [Giordan and Moore 1983]. Na rysunku 4.8 przedstawiono trzy najniższe nieobsadzone orbitale molekularne cząsteczki C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, obliczone w naszym zespole [Stefanowska-Tur et al. 2019a]. Z dużym prawdopodobieństwem założyć można, że dwa najniższe LUMO, o symetrii  $t_2$ , są zaangażowane w obserwowane na krzywej TCS maksimum. Warto również zauważyć, że przy energii 0,25 eV (czyli poniżej zakresu energetycznego przedstawionych pomiarów TCS) zaobserwowano minimum Ramsauera-Townsenda [McCorkle et al. 1978].

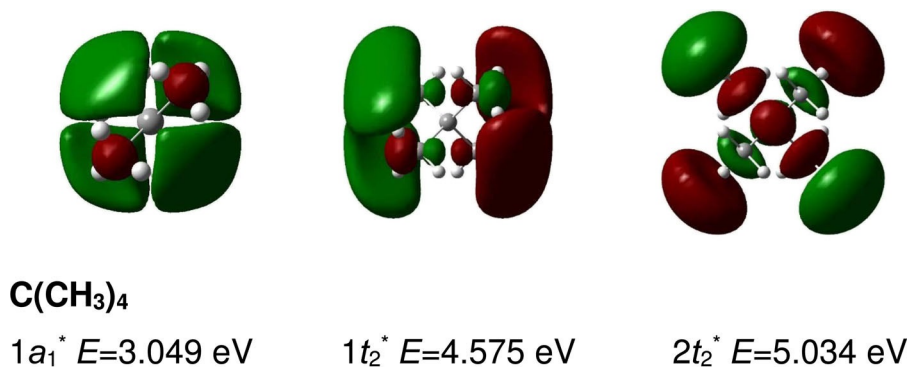
Na rysunku 4.7 przedstawione zostały wyniki obliczeń przekrojów czynnych: na jonizację indukowaną zderzeniami z elektronami (ICS) oraz na rozproszenie sprężyste (ECS) wykonane w naszym zespole [Stefanowska-Tur et al. 2019a]. Wartości ICS zostały obliczone metodą BEB dla energii elektronów od progu na jonizację do 3 keV, natomiast do uzyskania wartości ECS dla energii zderzenia od 30 eV do 3000 eV posłużyła prosta reguła sumacyjna (AR) [Mott and Massey 1965; Raj 1991]. Jak widać na wykresie 4.7, zsumowane wartości ICS i ECS całkiem dobrze odzwierciedlają eksperymentalną krzywą TCS od około 40 eV do końca zmierzonego zakresu energetycznego. Sugeruje to, że w tym zakresie energetycznym inne nieuwzględnione w obliczeniach procesy mogą mieć bardzo niewielki wkład w rozpraszanie, a TCS można z powodzeniem oszacować jako sumę ICS i ECS. Wyraźnie widać jednak, że przy energiach 50 - 140 eV teoretyczna



Rysunek 4.7: Zmierzony całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elektronów na drobinach  $C(CH_3)_4$  oraz jego porównanie z wynikami obliczeń teoretycznych: doświadczalny TCS (czarne kropki) [Stefanowska-Tur et al. 2019a], ECS (zielona przerywana linia) [Stefanowska-Tur et al. 2019a]; ICS (czerwona przerywana linia) [Stefanowska-Tur et al. 2019a]; TCS (niebieska ciągła linia) [Stefanowska-Tur et al. 2019a]. W wybranych punktach zaznaczono deklarowane niepewności (systematyczne + statystyczne) pomiarowe.

krzywa TCS ma niższe wartości od eksperymentalnej. Wynika to głównie z nieuwzględnienia zderzeń wywołujących wzbudzenie cząsteczek neopentanu oraz znacznego uproszczenia zagadnienia rozpraszania elektron-cząsteczka w zastosowanej w obliczeniach metodzie. Niestety, w literaturze nie ma dostępnych danych na temat przekrojów czynnych na wzbudzenie  $C(CH_3)_4$ , więc oszacowanie jego wkładu w rozpraszanie jest trudne. Przy energiach powyżej 200 eV jonizacja i zderzenia sprężyste zaczynają mieć praktycznie równy wkład w rozpraszanie, podczas gdy przy energii 50 eV ECS może stanowić aż 70% teoretycznego całkowitego przekroju czynnego.





Rysunek 4.8: Trzy najniższe nieobsadzone orbitale molekularne (LUMO) cząsteczki C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [Stefanowska-Tur et al. 2019a].

#### 4.4 Oddziaływanie elektronów z cząsteczkami tetrametylosilanu (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)

Zainteresowanie oddziaływaniem elektronów z organicznymi związkami krzemu wynika z możliwości przemysłowego zastosowania tego typu materiałów. Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> jest jedną z najprostszych cząsteczek krzemoorganicznych. Jest używana w procesie polimeryzacji plazmowej i jako prekursor w produkcji warstw SiC techniką chemicznego osadzania wspomaganego plazmą z fazy gazowej (*plasma assisted chemical vapor deposition*, PA-CVD) [Zhang et al. 1992; Soum-Glaude et al. 2010]. Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> jako związek mniej reaktywny chemicznie w porównaniu do SiH<sub>4</sub> czy Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, może być wykorzystywany w przemyśle półprzewodnikowym stosującym technikę FEBID. Struktury SiO<sub>2</sub> w skali nanometrycznej tworzone techniką FEBID są stosowane przy naprawie masek fotolitograficznych [Edinger et al. 2004; Liang et al. 2005; Ehrlich et al. 2005] oraz produkcji mikroczipów [Shaver et al. 1986; Cambria and Economou 1987]. Wymienione zastosowania oraz dokładny opis procesu FEBID przy wykorzystaniu tego prekursora, wymagają znajomości podstawowych wiadomości na temat oddziaływania elektronów z tą cząsteczką, a w szczególności przekrojów czynnych na zderzenie. W literaturze znaleźć można dane eksperymentalne i teoretyczne, dotyczące przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na drobinach Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Dostępne są wyniki pomiarów przekrojów czynnych na jonizację od energii progowej aż do energii padających elektronów równej odpowiednio 70 eV [McGinnis et al. 1995] oraz 90 eV [Basner et al. 1996]. Przeprowadzono również kilka badań teoretycznych dotyczących jonizacji, w tym obliczenia ICS: metodą BEB [Ali et al. 1997], formalizmem DM (*Deutsch-Märk*) [Probst et al. 2001], zmodyfikowaną regułą sumacyjną (MAR) [Deutsch et al. 1998] oraz metodą CSP-*ic* (*complex scattering potential-ionization contribution*) [Joshi-pura et al. 2007]. Na podstawie zmierzonych współczynników transportu elektronów i rozwiązania równania Boltzmann, Bordage [Bordage 2007] oraz Hien i *współprac.* [Hien et al. 2012] obliczyli wiele przekrojów czynnych: na przekaz pędu, na przyłączenie elektronu, wzbudzenie elektronowe i oscylacyjne oraz na jonizację. Podobny zestaw danych, uzyskanych z użyciem techniki rojowej i symulacji Monte Carlo, przedstawili Kawaguchi i *współprac.* [Kawaguchi et al. 2017]. Metoda skrzyżowanych wiązek wykorzystana została do wyznaczenia różniczkowych przekrojów czynnych (DCS) oraz przekrojów na przekaz pędu dla energii od 100 eV do 1000 eV [Sugohara et al. 2011]. Dodatkowo prowadzone były badania eksperymentalne i teoretyczne przekrojów czynnych na wzbudzenie elektronowe i oscylacyjne wy-

Tabela 4.7: Doświadczalny TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  [Stefanowska-Tur et al. 2019a].

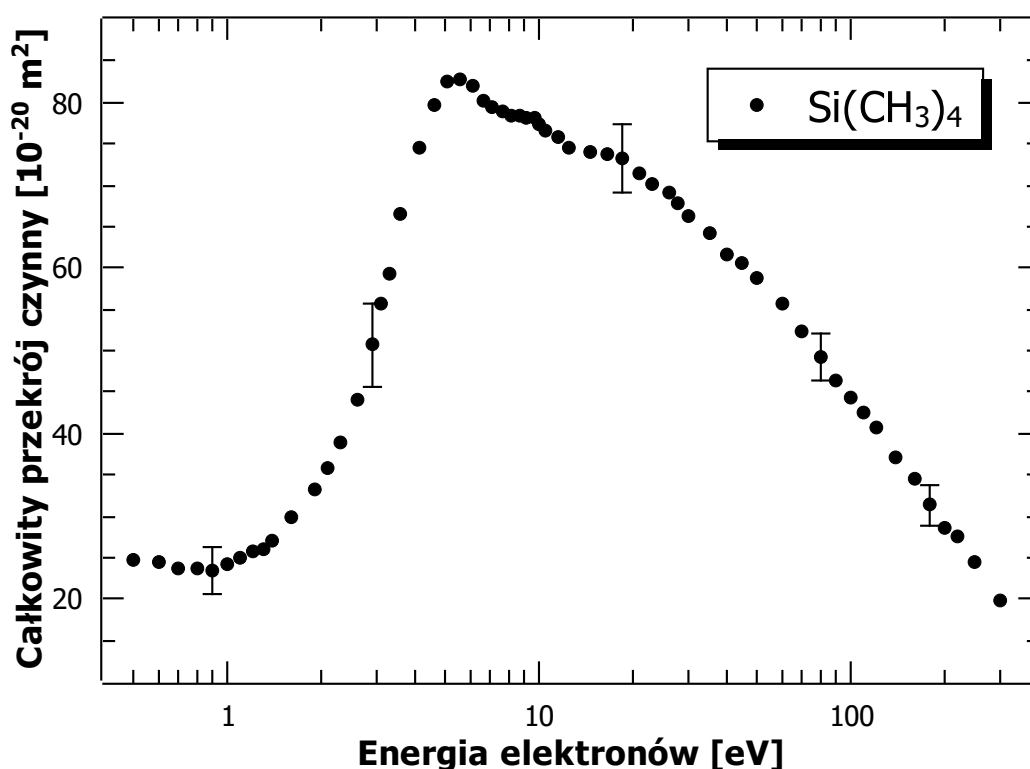
E [eV]	TCS [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ]	E [eV]	TCS [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ]	E [eV]	TCS [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ]
0,5	24,8	5,1	82,6	30	66,2
0,6	24,5	5,6	82,9	35	64,2
0,7	23,8	6,1	81,9	40	61,7
0,8	23,7	6,6	80,1	45	60,5
0,9	23,5	7,1	79,5	50	58,9
1,0	24,2	7,6	79,0	60	55,7
1,1	25,0	8,1	78,5	70	52,3
1,2	25,7	8,6	78,3	80	49,3
1,3	25,9	9,1	78,1	90	46,4
1,4	27,1	9,6	78,1	100	44,4
1,6	29,8	10,0	77,4	110	42,4
1,9	33,2	10,5	76,7	120	40,7
2,1	35,7	11,5	75,9	140	37,1
2,3	38,8	12,5	74,5	160	34,4
2,6	44,0	14,5	73,9	180	31,3
2,9	50,7	16,5	73,8	200	28,6
3,1	55,8	18,5	73,2	220	27,6
3,3	59,3	21	71,4	250	24,5
3,6	66,4	23	70,2	300	19,8
4,1	74,5	26	69,1		
4,6	79,8	28	67,9		

znaczone przy użyciu spektroskopii strat energii elektronów (EELS) oraz na podstawie obliczeń kwantowochemicznych w ramach formalizmu funkcjonału gęstości (DFT) [Huber et al. 1998]. Wartości TCS natomiast były jedynie oszacowane przy użyciu metody atomów niezależnych i reguły sumacyjnej (IAM-AR, *independent atom model with additivity rule*) [Sugohara et al. 2011]. Zaprezentowany tutaj absolutny TCS na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , w zakresie energetycznym od 0,5 eV do 300 eV, jest jak dotąd jedynym wynikiem doświadczalnym dostępnym w literaturze.

Tetrametylosilan,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , jest cząsteczką o symetrii tetraedrycznej o następujących wybranych własnościach fizykochemicznych:

- długość wiązania  $r_{\text{Si}-\text{C}} = 1,889 \text{ \AA}$  [Huber et al. 1998];
- polaryzowalność  $\alpha = 11,6 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  [Good and Hope 1971];
- elektryczny moment dipolowy  $\mu = 0$ ;
- energia jonizacji  $\text{IE} = 10,531 \text{ eV}^2$  [Stefanowska-Tur et al. 2019a];  
inne źródła podają  $\text{IE} = 9,8 \text{ eV}$  [Lide et al. 2016].

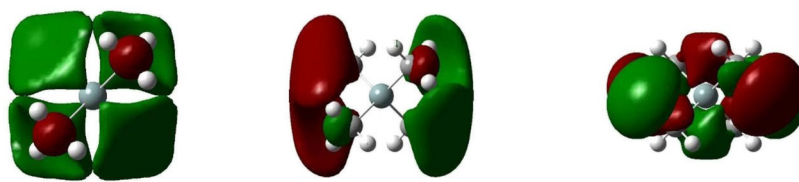
<sup>2</sup>obliczona metodą OVGf z użyciem kodu GAUSSIAN w bazie 6-311G



Rysunek 4.9: Doświadczalny całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elektronów na drobinach  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  w funkcji energii padających elektronów [Stefanowska-Tur et al. 2019a]. W wybranych punktach zaznaczono deklarowane niepewności (systematyczne + statystyczne) pomiarowe.

Wartości zmierzonego całkowitego przekroju czynnego na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  [Stefanowska-Tur et al. 2019a] przedstawiono w tabeli 4.7 oraz na rysunku 4.9. Energetyczna zależność TCS zdominowana jest przez bardzo szerokie i asymetryczne maksimum zaobserwowane przy energii 5,6 eV. TCS osiąga tutaj maksymalną wartość w całym zbadanym zakresie energetycznym, równą niemalże  $83 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . W stronę niskich energii od tego maksimum wartości całkowitych przekrojów czynnych gwałtownie maleją aż do wartości  $23,5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  przy energii około 0,9 eV, gdzie znajduje się lokalne minimum przypominające minimum Ramsauera-Townsenda. Następnie, wartości całkowitych przekrojów czynnych wraz ze spadkiem energii zderzenia nieznacznie rosną. Na wysokoenergetycznej części głównego maksimum, przy energiach 7 - 20 eV, znajdują się pewne struktury, jednak cały czas uwidoczny jest trend malejący. Widać tutaj wyraźne zmiany w nachyleniu krzywej TCS. Powyżej 20 eV wartości całkowitego przekroju czynnego gładko maleją wraz ze wzrostem energii elektronów, osiągając najmniejszą zmierzoną wartość  $19,8 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  przy 300 eV.

Bazując na widmie ETS [Giordan and Moore 1983; Modelli et al. 1996; Huber et al. 1998], które wykazuje ostre zmiany w prądzie transmisji, oraz na dużym wzroście przekrojów czynnych na wzbudzenie oscylacyjne cząsteczek  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  w fazie gazowej [Huber et al. 1998], można przypuszczać, że na maksimum TCS składają się po części szerokie rezonanse typu *shape*, związane z chwilowym wychwytem padającego elektronu na najniższy nieobsadzony orbital  $\sigma^*$  (Si-C). Wy-



$1a_1^* E=2.737 \text{ eV}$

$1t_2^* E=4.120 \text{ eV}$

$2t_2^* E=4.755 \text{ eV}$

Rysunek 4.10: Trzy najniższe nieobsadzone orbitale molekularne (LUMO) cząsteczki Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [Stefanowska-Tur et al. 2019a].

znaczona doświadczalnie energia przyłączenia elektronu (AE) wynosi około 4 eV [Huber et al. 1998]. Podobny kształt krzywej TCS uzyskano dla analogicznej cząsteczki SiH<sub>4</sub> [Szymtkowski et al. 1997] przy czym wartości całkowitych przekrojów czynnych w całym zmierzonym zakresie energetycznym są odpowiednio mniejsze, ze względu na rozmiary drobin. Jednak obie zależności energetyczne całkowitych przekrojów czynnych charakteryzują się szerokim maksimum (patrz rysunek 5.2b ze strony 60). Maksimum TCS dla cząsteczek SiH<sub>4</sub>, które występuje przy podobnej energii (3 eV) do tej, przy której jest maksimum dla Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5,6 eV), jest częściowo związane z utworzeniem stanu rezonansowego typu *shape* [Bettega et al. 2003; Verma et al. 2017; Kaur et al. 2018]. Może to sugerować podobne pochodzenie głównego maksimum w przypadku drobin Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Wyniki badań teoretycznych nad najniższymi nieobsadzonymi orbitalami molekularnymi (LUMO) cząsteczek Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, które mogą zostać obsadzone przez nadlatujący elektron, nie są ze sobą do końca zbieżne. Obliczenia *ab initio* 3-21G wykazują istnienie MO o energii 6,63 eV i symetrii *a*<sub>1</sub>, natomiast MNDO prowadzi do wartości 2,25 eV i symetrii *t*<sub>2</sub> [Modelli et al. 1996]. Obliczenia wykonane w naszym zespole [Stefanowska-Tur, 2019] metodą propagatorów P3 z pomocą programu GAUSSIAN [Frisch et al. 2009] w bazie 6-311 wykazują energie trzech kolejnych LUMO o symetriach *1a*<sub>1</sub>, *1t*<sub>2</sub> i *2t*<sub>2</sub> równe odpowiednio 2,737 eV; 4,120 eV oraz 4,755 eV (rysunek 4.10). Porównanie dostępnych wyników: energii struktur TCS, energii przyłączenia elektronów oraz energii najniższych nieobsadzonych orbitali, przedstawione zostało w tabeli 4.8. Charakter przedstawionych LUMO może sugerować zaangażowanie dwóch najniższych orbitali molekularnych *t*<sub>2</sub> w tworzenie stanów rezonansowych. W rejonie energii elektronów od 7 eV do 20 eV, gdzie na krzywej TCS widoczne są niewielkie struktury, obserwowane były rezonansowe wzbudzenia oscylacyjne w przypadku wielu węglowodorów [Allan and Andric 1996] - między innymi oscylacje grupy CH<sub>3</sub>. Może to sugerować podobny charakter struktur TCS w energiach powyżej głównego maksimum.

Na rysunku 4.11 przedstawione zostały również wyniki obliczeń przekrojów czynnych na jonizację (ICS) oraz na rozproszenie sprężyste (ECS), uzyskane przy użyciu metody BEB i przybliżenia AR [Mott and Massey 1965; Raj 1991]. Wyniki te obliczone były w naszym zespole i przedstawione w pracy [Stefanowska-Tur et al. 2019a], dla energii elektronów do 3 keV. Zsumowane wartości ICS oraz ECS, w energiach od około 35 eV, dają zadowalające przybliżenie wartości zmierzonych całkowitych przekrojów czynnych. Można się spodziewać, że w energiach powyżej 300 eV, gdzie brak jest jakichkolwiek danych eksperymentalnych, teoretyczny TCS obliczony jako

Tabela 4.8: Energie maksimumów ( $E_{TCS}$ ) obserwowanych na krzywej TCS dla cząsteczek  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , energie przyłączenia elektronu (AE) wyznaczone eksperymentalnie oraz wyniki obliczeń energii orbitali molekularnych.

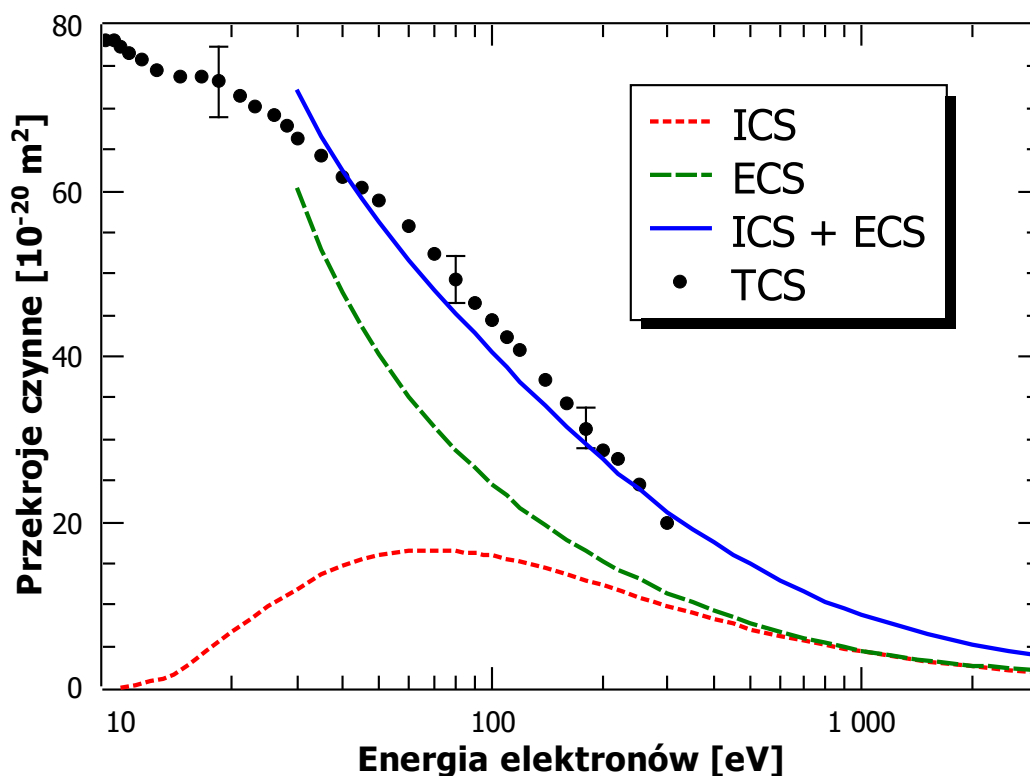
AE [eV]	Energia MO [eV]	$E_{TCS}$ [eV]
3,8 <sup>a</sup>	3,2 ( $\sigma^*$ Si-C) <sup>b</sup>	5,6 <sup>d</sup>
4,0 <sup>b</sup>	LUMO 6,63 $a_1^a$	
3,9 <sup>c</sup>	LUMO 2,25 $t_2^a$	
	LUMO 2,737 $1a_1^d$	
	LUMO 4,120 $1t_2^d$	
	LUMO 4,755 $2t_2^d$	

<sup>a</sup> [Modelli et al. 1996]

<sup>b</sup> [Huber et al. 1998]

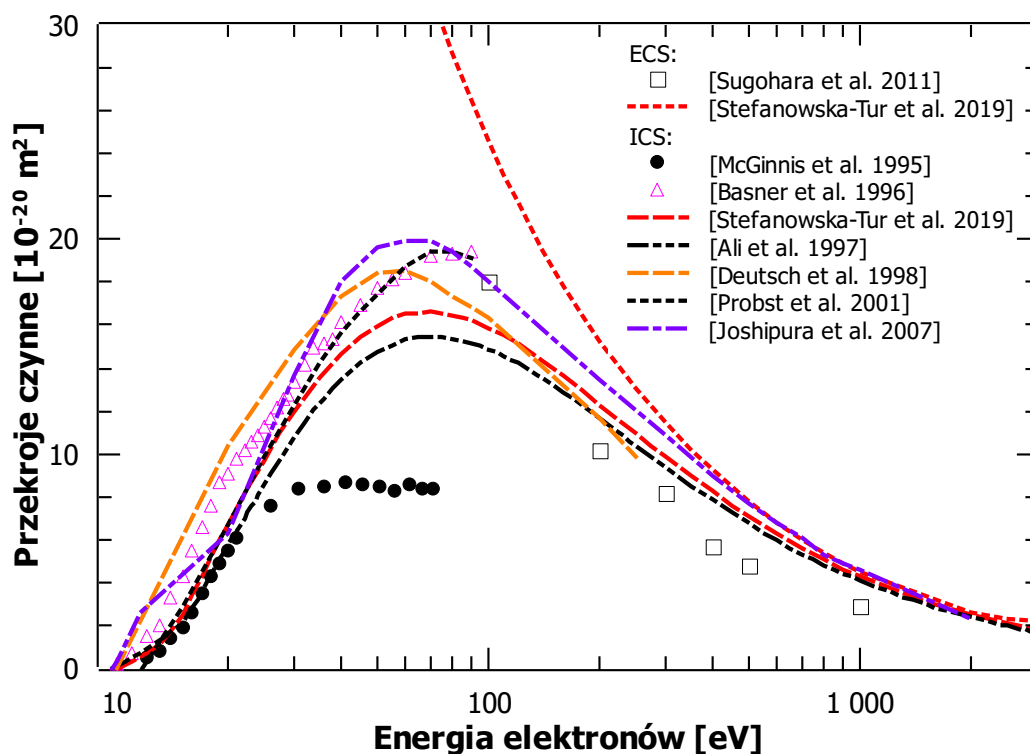
<sup>c</sup> [Giordan and Moore 1983]

<sup>d</sup> [Stefanowska-Tur et al. 2019a]



Rysunek 4.11: Porównanie doświadczalnego całkowitego przekroju czynnego na rozpraszanie elektronów na drobinach  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  (czarne kropki [Stefanowska-Tur et al. 2019a]) z wynikami obliczeń teoretycznych: ECS (zielona przerywana linia) [Stefanowska-Tur et al. 2019a]; ICS (czerwona przerywana linia) [Stefanowska-Tur et al. 2019a]; TCS (niebieska ciągła linia) [Stefanowska-Tur et al. 2019a].

suma ECS i ICS również daje wiarygodne wyniki. W obliczeniach nie uwzględniono procesów jonizacji dysocjacyjnej oraz wzbudzeń cząsteczek  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , co może skutkować zaniżonymi wartościami teoretycznego TCS w zakresach energetycznych, gdzie przekroje czynne na te procesy mają znaczący udział w rozpraszaniu. Bazując na dostępnych danych przekrojów czynnych na wzbudzenie elektronowe dla  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  [Joshipura et al. 2007], można oszacować ich wkład w TCS. Okazuje się, że w energiach gdzie krzywa teoretyczna TCS leży poniżej eksperymentalnej, przekrój czynny na wzbudzenie elektronowe może wynosić nawet 15% TCS. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że maksimum jonizacji przypada przy energii około 60 - 70 eV. Powyżej tej energii, od 300 eV, ICS oraz ECS zaczynają mieć porównywalny wkład w całkowity przekrój czynny, podczas gdy przy niższych energiach wkład ECS jest znacznie większy. Porównanie teoretycznych i eksperymentalnych ICS oraz ECS na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  przedstawione zostało w formie graficznej na rysunku 4.12. Obliczony ECS można skonfrontować z wartościami eksperymentalnymi, które uzyskane zostały dla zakresu energetycznego od 100



Rysunek 4.12: Porównanie doświadczalnych oraz teoretycznych przekrojów czynnych na jonizację (ICS) oraz rozproszenie sprężyste (ECS) dla cząsteczki  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ . ECS: wyniki eksperymentalne (czarne, puste kwadraty) [Sugohara et al. 2011], wyniki teoretyczne (czerwona linia kropkowana) [Stefanowska-Tur et al. 2019a]. ICS: wyniki eksperymentalne (czarne kółka) [McGinnis et al. 1995], (różowe, puste trójkąty) [Basner et al. 1996]; wyniki teoretyczne (czerwona, przerywana linia) [Stefanowska-Tur et al. 2019a], (czarna linia kreska-kropka-kropka) [Ali et al. 1997], (pomarańczowa, przerywana linia) [Deutsch et al. 1998], (czarna linia kropkowana) [Probst et al. 2001], (fioletowa linia kreska-kropka) [Joshipura et al. 2007].

do 1000 eV [Sugohara et al. 2011]. Wyniki teoretyczne są niższe od eksperymentalnych, jednak mieszczą się w niepewności pomiarowej deklarowanej przez autorów. Przedstawione tutaj wyniki ICS można porównać z eksperymentalnymi, wyznaczonymi dla energii od progu jonizacji do 70 eV [McGinnis et al. 1995] i 90 eV [Basner et al. 1996]. Wartości przekrojów czynnych na jonizację zmierzone przy użyciu spektrometrii masowej z transformatą Fouriera [McGinnis et al. 1995] są znacząco niższe od wszystkich innych dostępnych wyników, zarówno eksperymentalnych [Basner et al. 1996], jak i teoretycznych. Ta różnica, jak również wczesne wypłaszczenie zależności energetycznej ICS sugeruje, że w eksperymencie wykrytych zostało mniej jonów, w porównaniu do badań przeprowadzonych różnymi innymi technikami spektrometrii masowej [Basner et al. 1996]. W porównaniu z obliczeniami teoretycznymi wykonanymi metodą *Deutsch-Märk* [Probst et al. 2001] oraz *CSP-ic* (complex scattering potential-ionization contribution) [Joshiyura et al. 2007], wyniki przekrojów czynnych na jonizację przedstawione w naszej pracy są niższe. Dla energii do 100 eV, wartości przekrojów czynnych na jonizację obliczone zmodyfikowaną metodą AR również są wyższe, natomiast przy wyższych energiach zależność ta się odwraca. W literaturze dostępne są również wartości teoretyczne przekrojów czynnych na jonizację z roku 1997, leżące lekko poniżej przedstawionych w niniejszej rozprawie, a otrzymane tą samą metodą obliczeniową BEB [Ali et al. 1997].

## 4.5 Oddziaływanie elektronów z cząsteczkami tetrametylogermanu ( $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ )

Wiedza na temat oddziaływania elektronów z cząsteczkami  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  na tę chwilę jest znikoma. Cząsteczki te mogą znaleźć zastosowanie jako prekursorzy do osadzania germanowych warstw półprzewodnikowych metodą FEBID, między innymi ze względu na swoje właściwości fizyczne i chemiczne – jest to związek lotny o stosunkowo wysokiej prężności par w warunkach normalnych. Do tej pory zmierzony został prąd transmisji elektronów przez pary  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  dla zakresu energii elektronów poniżej 8 eV, na którego podstawie wyznaczona została energia przyłączenia elektronu (AE) równa 3,7 eV [Giordan and Moore 1983]. Na podstawie innego, niezależnego eksperymentu ETS, wyznaczono niższą wartość  $\text{AE} = 3,4$  eV [Modelli et al. 1996].

Tetrametylogerman,  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ , to cząsteczka o symetrii tetraedrycznej, posiadająca następujące wybrane własności:

- długość wiązania  $r_{\text{Ge}-\text{C}} = 1,96 \text{ \AA}$  [Maroulis and Hohm 2007];
- polaryzowalność  $\alpha = 12,3 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  [Maroulis and Hohm 2007];
- elektryczny moment dipolowy  $\mu = 0$ ;
- progowa wartość energii jonizacji  $\text{IE} = 10,138 \text{ eV}^3$  [Stefanowska-Tur et al. 2019a]; inne źródła podają  $\text{IE} = 9,56 \text{ eV}$  [MacLean and Sacher 1974].

Zmierzone wartości całkowitego przekroju czynnego na rozpraszanie elektronów na drobinach  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  zestawiono w tabeli 4.9 oraz przedstawiono w formie graficznej w zależności energetycznej od 0,6 eV do 300 eV na rysunku 4.13. Tak, jak w przypadku cząsteczek  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  oraz  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , krzywa TCS w funkcji energii nadlatujących elektronów charakteryzuje się szerokim, asymetrycznym maksimum zlokalizowanym przy energii 5,6 eV. Całkowity przekrój czynny

<sup>3</sup>obliczona metodą OVGf z użyciem kodu GAUSSIAN w bazie 6-311G

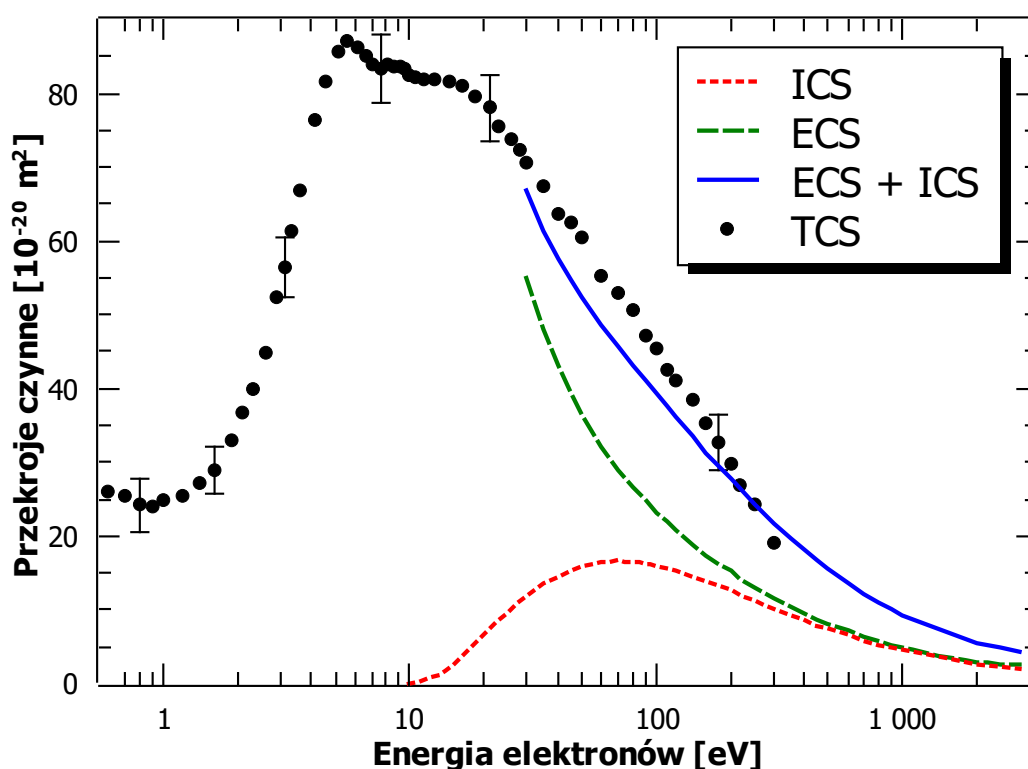
Tabela 4.9: Doświadczalny TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  [Stefanowska-Tur et al. 2019a].

E [eV]	TCS [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ]	E [eV]	TCS [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ]	E [eV]	TCS [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ]
0,6	26,1	6,1	86,3	35	67,4
0,7	25,4	6,6	85,0	40	63,8
0,8	24,2	7,1	83,8	45	62,4
0,9	24,1	7,6	83,4	50	60,4
1,0	25	8,1	83,8	60	55,4
1,2	25,6	8,6	83,7	70	53,0
1,4	27,2	9,1	83,5	80	50,6
1,6	29,0	9,6	83,2	90	47,2
1,9	33,1	10,0	82,5	100	45,3
2,1	36,8	10,5	82,3	110	42,5
2,3	39,8	11,5	82,0	120	41,2
2,6	44,8	12,5	81,8	140	38,4
2,9	52,3	14,5	81,6	160	35,2
3,1	56,5	16,5	81,0	180	32,6
3,3	61,4	18,5	79,5	200	29,7
3,6	66,9	21	78,0	220	26,9
4,1	76,5	23	75,4	250	24,4
4,6	81,6	26	73,7	300	19,0
5,1	85,7	28	72,3		
5,6	87,0	30	70,5		

osiąga tutaj największą wartość w całym rozważanym zakresie energetycznym równą  $87 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . W lewą stronę od tego maksimum wartości całkowitych przekrojów czynnych szybko maleją, aż do lokalnego minimum przy 0,9 eV ( $\text{TCS} = 24,1 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ). W stronę 0 eV od tego minimum widoczny jest trend rosnący. W prawą stronę od głównego maksimum widoczne są następujące struktury: niewielkie maksimum przy 8,5 eV (amplituda tego wzmocnienia powyżej gładko malejącej krzywej TCS wynosi zaledwie  $0,4 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ) oraz znacząca zmiana nachylenia krzywej TCS w zakresie energii od 10 eV do 16 eV. Powyżej energii równej 16 eV wartości całkowitych przekrojów czynnych systematycznie maleją wraz ze wzrostem energii elektronów, aż do wartości  $19 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  przy 300 eV.

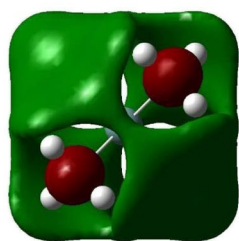
Wyniki badań eksperymentalnych ETS [Giordan and Moore 1983; Modelli et al. 1996] sugerują, że maksimum przy energii 5,6 eV jest związane w dużej mierze z powstaniem tymczasowego jonu ujemnego  $[\text{Ge}(\text{CH}_3)_4]^+$  [Giordan and Moore 1983; Modelli et al. 1996]. Podobieństwo kształtu krzywych całkowitych przekrojów czynnych dla  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  oraz  $\text{GeH}_4$  [Możejko et al. 1996a] może sugerować jednakową naturę występujących struktur poniżej 8 eV. W przypadku analogicznych związków  $\text{XH}_4$  ( $\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{G}$ ), główne maksimum TCS jest częściowo związane z występowaniem rezonansu typu *shape* [Bettega et al. 2003; Verma et al. 2017; Kaur et al. 2018]. Energie najniższych nieobsadzonych orbitali molekularnych (LUMO) cząsteczki  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ , obliczone w naszym zespole [Stefanowska-Tur et al. 2019a], leżą powyżej 2,5 eV. Trzy najniższe orbitale molekularne przedstawione zostały na rysunku 4.14. Biorąc pod uwagę ich charakter, można stwierdzić, że te o symetrii  $t_2$  są zaangażowane w struktury o charakterze rezonansowym, widoczne na krzywej TCS.





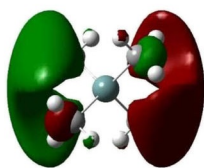
Rysunek 4.13: Zmierzony całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elektronów na drobinach  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  oraz jego porównanie z wynikami obliczeń teoretycznych: doświadczalny TCS (czarne kropki) [Stefanowska-Tur et al. 2019a], ECS (zielona przerywana linia) [Stefanowska-Tur et al. 2019a]; ICS (czerwona przerywana linia) [Stefanowska-Tur et al. 2019a]; TCS (niebieska ciągła linia) [Stefanowska-Tur et al. 2019a]. W wybranych punktach zaznaczono deklarowane niepewności (systematyczne + statystyczne) pomiarowe.

Rysunek 4.13 przedstawia również wartości przekrojów czynnych na jonizację (ICS) i na rozproszenie sprężyste (ECS), obliczone w naszym zespole [Stefanowska-Tur et al. 2019a] oraz ich sumę (ECS + ICS), oznaczoną przez ciągłą niebieską linię. W zakresie od 30 eV do 300 eV, gdzie energie pomiarów i obliczeń pokrywają się, krzywa ECS + ICS odtwarza całkiem dobrze krzywą eksperymentalną TCS. W szczególności widać, że obie krzywe mają bardzo zbliżony kształt. Jednak przy średnich energiach krzywa teoretyczna, tak jak w przypadku poprzednio opisywanych związków, leży poniżej eksperymentalnej, a wartości teoretyczne są mniejsze nawet o 25%.

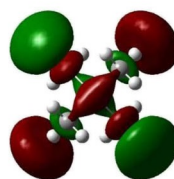


**Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>**

$1a_1^* E=2.672 \text{ eV}$



$1t_2^* E=3.917 \text{ eV}$



$2t_2^* E=4.788 \text{ eV}$

Rysunek 4.14: Trzy najniższe nieobsadzone orbitale molekularne LUMO cząsteczki Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [Stefanowska-Tur et al. 2019a].

## 4.6 Oddziaływanie elektronów z cząsteczkami 2-metyl-1-buten-3-ynu (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)

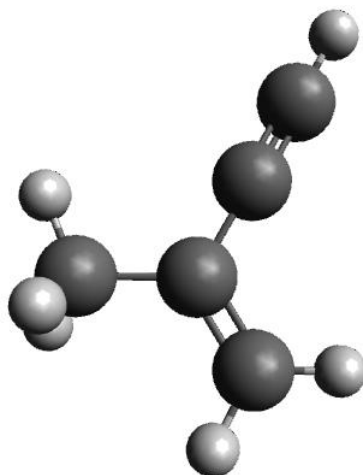
Omawiane w poprzednich rozdziałach prekursorzy depozytów półprzewodnikowych, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> i Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, posiadają cztery grupy metylowe CH<sub>3</sub>. W procesie osadzania z użyciem wysokoenergetycznej wiązki elektronów, grupy te powinny zostać oddzielone od nanoszonych atomów centralnych. Również nanostruktury platyny i złota otrzymywane są między innymi przy użyciu prekursorów zawierających różne struktury węglowodorowe, w szczególności grupy metylowe [metylo(cyklopentadienyl)trimetyloplatyna (IV) CH<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [Tao et al. 1990], dimetylo(acetyloaceton)złota (III) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Au(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) [Utke et al. 2000]]. Poza stosowaniem węglowodorów jako ligandów metaloorganicznych prekursorów, nadających im odpowiednie właściwości fizykochemiczne, są one stosowane jako prekursorzy struktur węglowych [Guise et al. 2004; Adachi et al. 1994]. Ponadto, efektywność oraz czystość nanostruktur powstających z użyciem węglowodorów wciąż nie jest zadowalająca [Engmann et al. 2012]. Wynika z tego potrzeba analizy przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na różnych cząsteczkach, na które składają się ligandy popularnych prekursorów. Stąd, bardzo ważne jest, aby precyzyjnie poznać rolę grupy metylowej w oddziaływaniu z elektronami. Zasadnym jest więc wykonanie badań szeregu cząsteczek, których fragmenty to właśnie grupy CH<sub>3</sub>. Pomiary całkowitego przekroju czynnego na rozpraszanie elektronów na drobinach 2-metylo-1-buten-3-ynu [H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)C≡CH] są kontynuacją badań nad wpływem grupy metylowej na procesy zachodzące podczas zderzenia elektronu z drobinami organicznymi [Szmytkowski et al. 2016]. Dla cząsteczki 2-metyl-1-buten-3-ynu, jak do tej pory, nie były dostępne dane dotyczące przekrojów czynnych na zderzenia z elektronami.

Cząsteczka 2-metyl-1-buten-3-ynu [H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)C≡CH] posiada zarówno wiązanie podwójne, jak i potrójne między atomami węgla oraz jedną grupę metylową CH<sub>3</sub>. Schemat jej geometrii pokazany został na rysunku 4.15. Charakteryzuje się ona następującymi właściwościami:

- polaryzowalność  $\alpha = 6,98 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  [Szmytkowski et al. 2018] (oszacowanie oparte na formułach zawartych w publikacji [Miller 1990]  $\alpha = 8,6 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ );
- elektryczny moment dipolowy  $\mu = 0,513 \text{ D}$  [Lide et al. 2016]

(inne źródło podaje wartość  $\mu = 0,434$  D [Szmytkowski et al. 2018]);

- energia jonizacji IE = 9,25 eV [Lide et al. 2016].



Rysunek 4.15: Struktura geometryczna cząsteczki 2-metyl-1-buten-3-ynu ( $C_5H_6$ ).

TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach 2-metyl-1-buten-3-ynu przedstawiono w tabeli 4.10. Na rysunku 4.16 przedstawiono natomiast jego zależność energetyczną. Pomiary eksperymentalne przeprowadzone zostały w zakresie energii elektronów od 0,6 eV do 300 eV. W naszym zespole [Szmytkowski et al. 2018] obliczono również przekroje czynne na jonizację wywołaną zderzeniami z elektronami (ICS) dla energii od progu na jonizację do 3 keV oraz na rozproszenie sprężyste (ECS) w zakresie energii od 30 eV do 3 keV. Wyniki tych obliczeń porównano z eksperymentalnym TCS na rysunku 4.16.

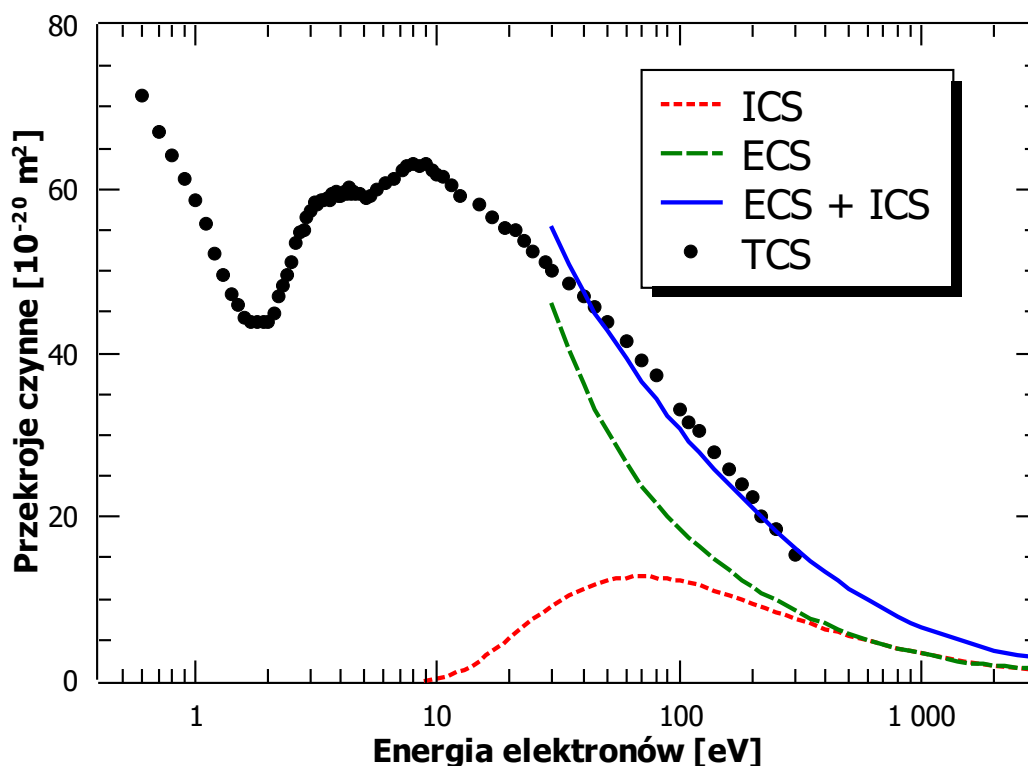
Zależność energetyczna wyznaczonego doświadczalnie TCS jest zdominowana przez szerokie maksimum - przy energii około 8,5 eV, w którym TCS osiąga wartość  $63,1 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . Przy niższych energiach zderzenia, w okolicy 1,8 eV, znajduje się głębokie minimum o wartości  $43,7 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . Poniżej 1,8 eV TCS zaczyna gwałtownie rosnać, osiągając  $71,3 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  przy energii 0,6 eV. W okolicy 1 eV dostrzec można niewielką zmianę kształtu krzywej TCS. Z lewej strony od głównego maksimum, między 3 eV a 5 eV, wartości całkowitych przekrojów czynnych nieznacznie oscylują pomiędzy  $(58 - 59) \times 10^{-20} \text{ m}^2$  i przy 5 eV osiągają lokalne minimum. Natomiast powyżej 10 eV TCS, wraz ze wzrostem energii elektronów, systematycznie maleje, osiągając przy 300 eV wartość  $15,3 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . W tym zakresie energetycznym TCS zmienia się jak  $E^{-0,5}$ , co oznacza, że jego wartość jest proporcjonalna do czasu potrzebnego elektronowi na przebycie dystansu równego geometrycznemu rozmiarowi cząsteczki [Szmytkowski 1989].

Podobieństwa zależności energetycznych całkowitych przekrojów czynnych i właściwości fizykochemicznych cząsteczek przebadanych wcześniej, może ułatwić określenie pochodzenia zaobserwowanych na krzywej TCS struktur. Rysunek 4.17 przedstawia porównanie krzywych całkowitych przekrojów czynnych w funkcji energii padających elektronów dla trzech drobin: 2-metyl-1-buten-3-ynu ( $C_5H_6$ ) [Szmytkowski et al. 2018], 2-metyl-1,3-butadienu ( $C_5H_8$ ) [Szmytkowski et al. 2016] oraz 1,3-butadienu ( $C_4H_6$ ) [Szmytkowski and Kwitniewski 2003]. Całkowite przekroje czynne wymienionych cząsteczek uzyskane zostały wykorzystując ten sam układ pomiarowy. Drobiny te posiadają wiązania sprzężone.  $C_5H_6$  ma jedno wiązanie podwójne C=C i jedno potrójne

Tabela 4.10: Doświadczalne TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, 2-metyl-1-buten-3-ynu [Szmytkowski et al. 2018].

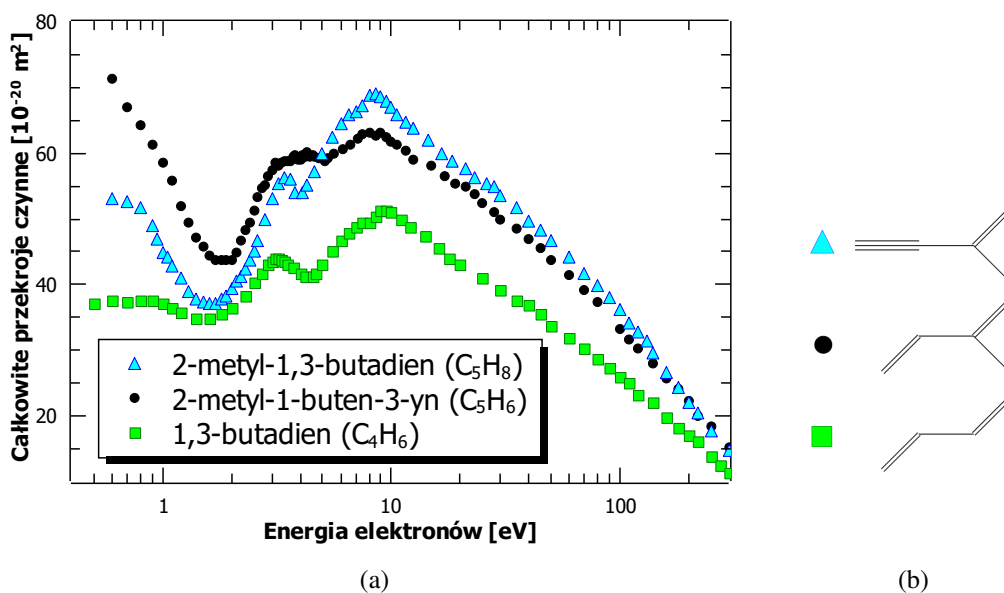
E [eV]	TCS [10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> ]	E [eV]	TCS [10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> ]	E [eV]	TCS [10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> ]
0,6	73,1	3,5	58,8	17	56,6
0,7	66,9	3,6	58,7	19	55,3
0,8	64,4	3,7	59,4	21	54,9
0,9	61,2	3,8	59,6	23	53,8
1,0	60,2	3,9	59,1	25	52,4
1,1	57,4	4,0	59,1	28	51,1
1,2	52,6	4,1	59,7	30	50,0
1,3	49,4	4,2	59,4	35	48,5
1,4	47,2	4,3	60,2	40	47,0
1,5	45,8	4,4	59,4	45	45,6
1,6	44,4	4,5	59,7	50	43,8
1,7	43,7	4,6	59,4	60	41,5
1,8	43,7	4,8	59,3	70	39,2
1,9	43,7	5,1	58,8	80	37,3
2	43,8	5,3	59,2	90	34,9
2,1	44,8	5,6	59,9	100	33,2
2,2	46,8	6,1	60,6	110	31,6
2,3	48,3	6,6	61,3	120	30,4
2,4	49,5	7,1	62,2	140	28,0
2,5	51,2	7,5	62,9	160	25,7
2,6	53,4	8,0	61,3	180	24,1
2,7	54,7	8,5	62,7	200	22,3
2,8	55,1	9,0	63,1	220	20,1
2,9	56,6	9,5	62,4	250	18,4
3,0	57,4	10,0	61,7	300	15,3
3,1	58,5	10,5	61,4		
3,2	58,1	11,5	60,4		
3,3	58,6	12,5	59,1		
3,4	58,7	15	58,2		

C≡C, natomiast C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> i C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> posiadają po dwa wiązania podwójne. Pomimo różnic strukturalnych między cząsteczkami, zależności energetyczne całkowitych przekrojów czynnych są do siebie zbliżone: mają dosyć silne maksima, odseparowane minimum w okolicy 1,5 - 2 eV. Wartości całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> oraz C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> gwałtownie rosną w stronę energii zmierzających do 0 eV. Takie zachowanie TCS jest typowe dla drobin o niezerowym trwałym elektrycznym momencie dipolowym. Występuje wtedy bezpośrednie dalekozasięgowe oddziaływanie elektron-dipol. Cząsteczka C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> posiada większą wartość momentu dipolowego ( $\mu = 0,513$  D) w porównaniu do cząsteczki C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> ( $\mu = 0,25$  D [Lide et al. 2016]), co odzwierciedlone jest w wyższych wartościach całkowitego przekroju czynnego dla tej drobin przy niskich energiach zderzenia. TCS dla drobin C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> przy niskich energiach jest prawie stały. Jest to charakterystyczne dla cząsteczek niepolarnych (moment dipolowy 1,3-butadienu  $\mu = 0$  D). W okolicy 1 eV dla cząsteczek 1,3-butadienu obserwowany był stan rezonan-



Rysunek 4.16: Zmierzony całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elektronów na drobinach 2-metyl-1-buten-3-ynu ( $C_5H_6$ ) oraz jego porównanie z wynikami obliczeń teoretycznych: doświadczalny TCS (czarne kropki) [Szmytkowski et al. 2018], ECS (zielona przerywana linia) [Szmytkowski et al. 2018]; ICS (czerwona przerywana linia) [Szmytkowski et al. 2018]; TCS (niebieska ciągła linia) [Szmytkowski et al. 2018]. W wybranych punktach zaznaczono deklarowane niepewności (systematyczne + statystyczne) pomiarowe.

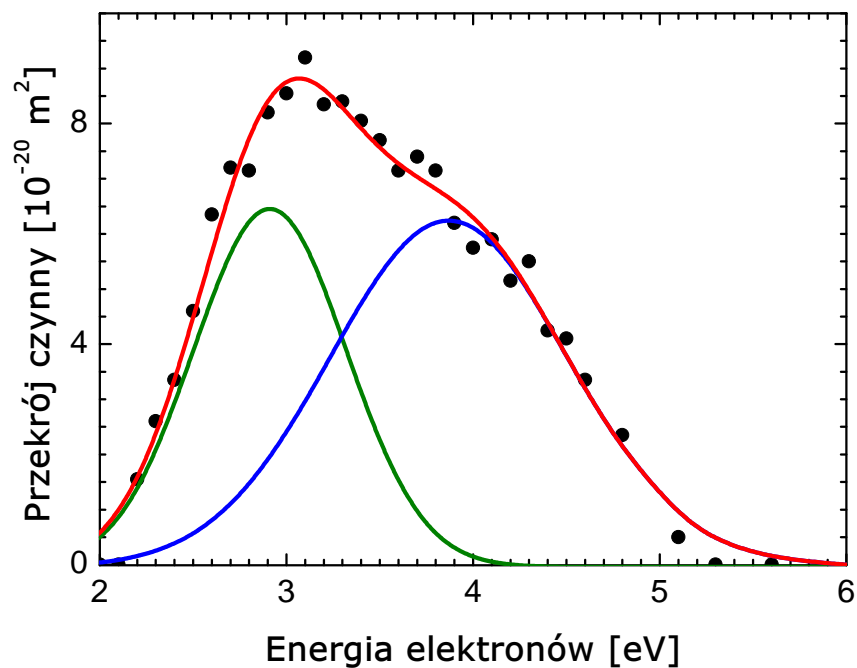
sowy [Burrow and Jordan 1975; Shimamura and Takayanagi 1984]. Sugeruje to, że na wysokie wartości całkowitych przekrojów czynnych w okolicy 1 eV dla cząsteczek  $C_5H_6$  również może wpływać proces utworzenia tymczasowego jonu ujemnego, poprzez wychwyt padającego elektronu na najniższy nieobsadzony orbital  $\pi^*$  ( $C=C-C\equiv C$ ). Potwierdza to również stan rezonansowy widoczny w prądzie transmisji elektronów oraz w widmie wzbudzenia oscylacyjnego cząsteczek 1,3-butadienu ( $C_4H_2$ ), związany ze sprzężonym oddziaływaniem wiązań potrójnych  $C\equiv C-C\equiv C$  [Allan 1984; Allan et al. 2011]. Przy energii 2,8 eV w prądzie transmisji elektronów przez drobinę  $C_4H_6$  również zaobserwowany został stan rezonansowy, związany z chwilowym wychwytem elektronu na drugi nieobsadzony orbital  $\pi^*$  [Burrow and Jordan 1975]. Szczegółowa analiza pokazuje, że maksimum w energiach 2 - 5 eV może być złożone z dwóch nakładających się struktur (rysunek 4.18). W wyniku dekonwolucji krzywej dopasowanej do wartości eksperymentalnych całkowitego przekroju czynnego, z odjętym oszacowanym wkładem od rozpraszania bezpośredniego, otrzymano dwie funkcje Gaussa, które osiągają maksimum przy energiach 2,9 eV oraz 3,9 eV (rysunek 4.18). Szerokości połówkowe (FWHM) tych krzywych wynoszą odpowiednio 1 eV i 1,4 eV. Minimalne czasy życia tych dwóch struktur, obliczone ze wzoru 2.15 wynoszą zatem



Rysunek 4.17: (a) Porównanie doświadczalnych całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach: 2-metyl-1-buten-3-ynu (czarne kropki) [Szmytkowski et al. 2018], 2-metyl-1,3-butadienu (niebieskie trójkąty) [Szmytkowski et al. 2016], 1,3-butadienu (zielone kwadraty) [Szmytkowski and Kwitniewski 2003].  
(b) Struktura chemiczna wymienionych związków.

odpowiednio  $6,7 \times 10^{-16} \text{ s}$  oraz  $4,8 \times 10^{-16} \text{ s}$ . Podobieństwo krzywych całkowitych przekrojów czynnych i wybranych własności fizykochemicznych cząsteczek  $\text{C}_4\text{H}_6$  i  $\text{C}_5\text{H}_6$ , sugeruje takie samo pochodzenie struktur obserwowanych dla tych drobin odpowiednio przy energiach 3,2 eV i 2,9 eV. Kolejnym argumentem przemawiającym za taką interpretacją jest stan rezonansowy widoczny na krzywej TCS dla drobin  $\text{C}_5\text{H}_8$  przy energii 3,4 eV, związany z wychwytem padającego elektronu na orbital molekularny  $\pi^*$ , powstały w wyniku sprzężenia wiązań  $\text{C}=\text{C}$  [Szmytkowski et al. 2016]. Drugi pik TCS widoczny dla drobin  $\text{C}_5\text{H}_6$  (przy energii 3,9 eV) może być związany z chwilowym wychwytem nadlatującego elektronu na wyżej leżące orbitale  $\pi^*$ , co było obserwowane w tym rejonie energetycznym dla cząsteczek ze sprzężonymi wiązaniami potrójnymi  $\text{C}\equiv\text{C}$  (diacetylen [Allan 1984] oraz dimetylodiacylen [Ng et al. 1983]). Szerokie maksimum TCS w pobliżu 8 - 10 eV jest obserwowane w przypadku wielu węglowodorów i przypisywane rezonansowi typu *shape*, kiedy elektron zostaje chwilowo uwięziony na nieobsadzonym orbitalu  $\sigma^*$  ze wzbudzeniem oscylacji  $\text{C}-\text{H}$  [Allan and Andric 1996; Allan et al. 2011]. Sugeruje to, że maksimum TCS dla cząsteczek  $\text{C}_5\text{H}_6$  przy energii 8 - 9 eV związane jest z rezonansami typu *shape*.

Przedstawiony na rysunku 4.16 teoretyczny TCS został otrzymany poprzez zsumowanie ECS oraz ICS. W energiach od 40 eV do 300 eV, gdzie można porównać wyniki eksperymentalne z obliczonymi, krzywe całkowitych przekrojów czynnych otrzymane doświadczalnie i teoretycznie są do siebie bardzo zbliżone - krzywa teoretyczna mieści się w granicach deklarowanej niepewności pomiarowej.



Rysunek 4.18: Analiza struktury rezonansowej przy energii 2 - 5 eV w TCS dla cząsteczki 2-metyl-1-buten-3-ynu. Czarne kropki - dane doświadczalne, czerwona linia - splot dwóch funkcji Gaussa: linia zielona - FWHM = 1,0 eV;  $E_{max} = 2,9$  eV oraz linia niebieska - FWHM = 1,4 eV;  $E_{max} = 3,9$  eV.

## Rozdział 5

# Analiza zależności pomiędzy wyznaczonymi całkowitymi przekrojami czynnymi

Ta część rozprawy zawiera porównanie całkowitych przekrojów czynnych dla badanych w tej pracy cząsteczek, a także kilku dodatkowych drobin, które w sposób istotny uzupełniają rozważane grupy molekularne. Należy zaznaczyć, że wszystkie przedstawione w tym rozdziale dane całkowitych przekrojów czynnych zostały uzyskane w tym samym laboratorium, co umożliwi porównywanie ich między sobą bez potrzeby analizowania niepewności systematycznych i różnic wynikających z pozyskiwania wyników odmiennymi technikami eksperymentalnymi i przy użyciu innej aparatury. Porównanie ze sobą przekrojów czynnych dla grup cząsteczek, które posiadają pewne wspólne cechy, może doprowadzić do znalezienia pewnych korelacji między fizycznymi właściwościami drobin, a zależnością energetyczną ich całkowitych przekrojów czynnych. Znalezienie konkretnych zależności występujących przy rozpraszaniu elektronów na drobinach, może pozwolić na zadowalająco zgodne z rzeczywistością szacowanie całkowitych przekrojów czynnych dla cząsteczek, dla których nie ma takich danych, na przykład ze względu na trudności w przeprowadzeniu pomiarów. Do szacowania wartości całkowitych przekrojów czynnych tworzone i wykorzystywane są również, tak zwane, zasady skalowania (*scaling laws*) [Kwitniewski et al. 2003; Raju 2009]. Jedną z takich zasad przedstawiono na końcu tego rozdziału. Dostosowanie jej do większej statystyki danych pozwoli na jej zastosowanie w przypadku innych związków będących potencjalnymi prekursorami w technice FEBID. Wykorzystując zmodyfikowaną regułę skalowania oszacowano wartości całkowitych przekrojów czynnych dla energii, w których występują stany rezonansowe dla kilku cząsteczek wykorzystywanych powszechnie jako prekursorzy w technice FEBID.

Szczegółowej analizie poddane zostały też następujące zagadnienia, mające wpływ na procesy zachodzące podczas zderzenia elektronu z cząsteczką:

1. substytucja atomu wodoru grupą metylową  $\text{CH}_3$  – efekt metylacji,
2. zamiana atomu centralnego w cząsteczkach o symetrii tetraedrycznej – rola atomu centralnego,
3. zamiana atomów zewnętrznych w cząsteczkach o symetrii tetraedrycznej – rola atomów zewnętrznych,
4. stały elektryczny moment dipolowy drobin i polaryzowalność elektryczna, a wartość TCS dla energii, w której występuje rezonans – *scaling law*.



Rozważaniom poddane zostały trzy grupy związków: związki z węglem, krzemem i germanem ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeF}_4$  oraz  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ ) oraz trzy związki uzupełniające badane rodziny molekularne:  $\text{C}_5\text{H}_6$ ,  $\text{TiCl}_4$  oraz  $\text{SnCl}_4$ . Pogrubionym drukiem oznaczono te, których całkowite przekroje czynne na rozpraszanie elektronów zostały zmierzone w ramach tej pracy.

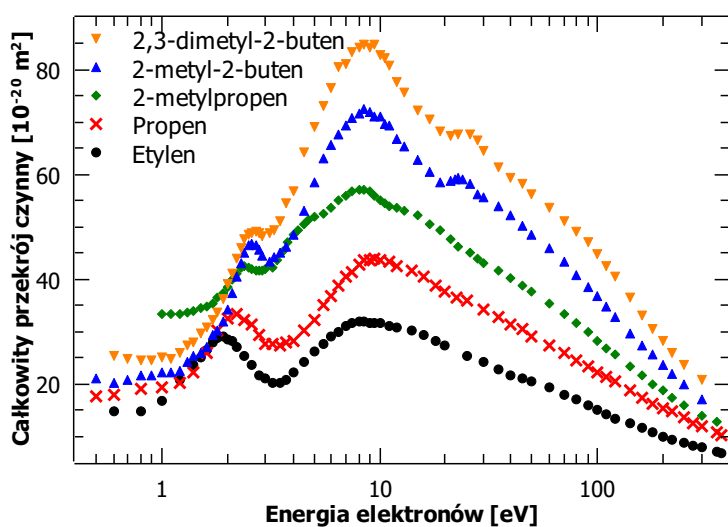
## 5.1 Efekt metylacji

Badane prekursory nanostruktur węglowych - tetrametylometan ( $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ), krzemowych - tetrametylosilan ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) i germanowych - tetrametylogerman ( $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ ), posiadają grupy metylowe, które powinny zostać usunięte w trakcie procesu depozycji. Fragmentacja taka, w procesie FEBID, z reguły jest wynikiem oddziaływania elektronów wtórnych z cząsteczką prekursora. Z drugiej strony elektrony wtórne mogą inicjować reakcje chemiczne pomiędzy zdysocjowanymi fragmentami oraz gazami reszkowymi, co obniża efektywność depozycji oraz może prowadzić do niepożądanych zanieczyszczeń nanoszonych warstw. Stąd, konieczne jest poznanie wpływu ligandów, którymi w badanych związkach są właśnie grupy metylowe, na proces oddziaływania z elektronami.

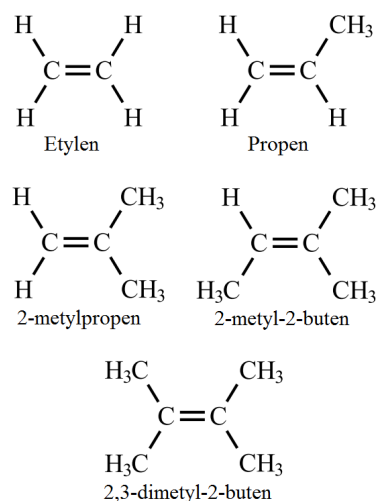
Termin metylacja oznacza wprowadzenie do cząsteczki substratu grupy metylowej ( $-\text{CH}_3$ ), w szczególności substytucji jednego atomu przez grupę metylową. Badania nad wpływem metylacji na TCS są kontynuacją zaobserwowanego już przez naszą grupę efektu metylacji dla grupy alkenów (etylen, propen, 2-metylopropen, 2-metylo-2-buten i 2-buten-2,3-dimetylo-2-buten) [Szmytkowski et al. 2015] oraz dienów (1,3-butadien i 2-metylo-1,3-butadien) [Szmytkowski et al. 2016]. Wymienione alkeny posiadają odpowiednio 0, 1, 2, 3 i 4 grupy metylowe. Ich schematy przedstawione są na rysunku 5.1b, a zależności energetyczne całkowitych przekrojów czynnych na rysunku 5.1a. Badania te wykazały następujące zależności:

- uwydatnienie struktury zlokalizowanej w TCS powyżej powyżej 10 eV wraz ze wzrostem liczby grup metylowych w drobinie,
- wyraźny wzrost wartości całkowitych przekrojów czynnych, dla energii zderzenia większych od 8 eV, wraz ze wzrostem ilości grup metylowych w cząsteczce, przy czym dodanie kolejnej grupy metylowej skutkuje wzrostem TCS o niemal stałą wartość,
- przesunięcie energii, przy których w TCS widoczne są struktury rezonansowe.

W przypadku tej grupy cząsteczek, szczególną uwagę warto zwrócić na niskoenergetyczne struktury rezonansowe występujące w całkowitych przekrojach czynnych. Poza przesuwaniem położenia maksimów tych struktur, w stronę wyższych energii, wraz ze wzrostem ilości grup metylowych w cząsteczce, zaobserwować można również zmianę w szerokości połówkowej tych struktur. Takie same efekty są widoczne dla grupy alkinów (acetylen, propyn i 2-butyn [Szmytkowski et al. 2014a]) i dienów (1,3-butadien i 2-metylo-1,3-butadien [Szmytkowski et al. 2016]), również zbadanych w gdańskim laboratorium. Wartości energii, dla tych 3 grup cząsteczkowych, przy których niskoenergetyczne struktury osiągają maksima oraz wartości szerokości połówkowych tych struktur (FWHM), zestawione są w tabeli 5.1. FWHM wyznaczone zostały poprzez dopasowanie krzywych Gaussa do danych eksperymentalnych, pomniejszonych o oszacowany wkład od rozpraszania bezpośredniego. Widoczny trend malejących szerokości połówkowych wraz ze wzrostem



(a)



(b)

Rysunek 5.1: (a) Porównanie doświadczalnych całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach: etylenu [Szmytkowski et al. 2003], propenu [Szmytkowski and Kwitniewski 2002b], 2-metylopropenu [Możejko et al. 2012b], 2-metylo-2-butenu oraz 2,3-dimetylo-2-butenu [Szmytkowski et al. 2015].  
(b) Struktura chemiczna wymienionych związków.

liczby grup metylowych w cząsteczce, wiąże się ze zwiększaniem czasu życia stanów rezonansowych odpowiedzialnych za te struktury. Można się więc spodziewać, że metylacja zwiększa czas życia tymczasowych jonów ujemnych, powstających poprzez wychwyty nadlatującego elektronu przez cząsteczki tarczy.

Porównanie zależności energetycznych całkowitych przekrojów czynnych dla drobin  $X(\text{CH}_3)_4$  oraz  $\text{XH}_4$  (gdzie  $X=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ) pokazane zostało na rysunku 5.2. Wyraźnie widać, że kształty wszystkich krzywych całkowitych przekrojów czynnych są do siebie bardzo podobne. Zależności energetyczne całkowitych przekrojów czynnych dla obu grup cząsteczek charakteryzują się jednym, dominującym maksimum, występującym przy energiach między 3 eV a 7 eV. Jak napisano w rozdziale 4, maksimum to, zarówno dla  $\text{XH}_4$  oraz  $X(\text{CH}_3)_4$ , jest częściowo związane z rezonansem typu *shape* [Bettega et al. 2003; Verma et al. 2017; Kaur et al. 2018]. Warto jednak zwrócić uwagę na przesunięcie energii, przy której te maksima występują, spowodowane podstawieniem grup metylowych. Energie, przy których całkowite przekroje czynne dla drobin  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  i  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  osiągają maksymalne wartości, w porównaniu do przypadku cząsteczek  $\text{SiH}_4$  i  $\text{GeH}_4$ , są przesunięte w stronę wyższych energii odpowiednio o 2,6 eV oraz 1,8 eV. Natomiast położenie maksimum TCS w przypadku cząsteczek  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  jest przesunięte w stronę niższych energii o 1,5 eV w stosunku do lokalizacji odpowiedniego maksimum dla cząsteczki  $\text{CH}_4$  (zestawienie tych wartości podane jest w tabeli 5.2).

Dla cząsteczek cyklicznych  $c\text{-(CH}_2)_n\text{O}$  ( $n = 2 - 5$ ) z powodzeniem oszacowano wartości całkowitych przekrojów czynnych, w oparciu o prostą metodę sumowania całkowitych przekrojów czynnych dla grupy metylenowej ( $\text{CH}_2$ ) oraz atomu tlenu. [Domaracka et al. 2008]. W metodzie tej cząsteczka traktowana jest jako zbiór niezależnych atomów, co indukuje możliwość obliczenia TCS cząsteczki poprzez zsumowanie całkowitych przekrojów czynnych dla jej fragmentów. Uzasadniona jest zatem próba oszacowania TCS na rozpraszanie elektronów dla grupy metylenowej,

Tabela 5.1: Energie przy których występują maksima niskoenergetycznych struktur rezonansowych ( $E_{max1}$ ) oraz szerokości połówkowe FWHM tych struktur dla omawianych związków.

Grupa cząsteczek	Cząsteczka	Liczba grup CH <sub>3</sub>	$E_{max1}$ [eV]	FWHM [eV]
Alkeny	Etylen	0	1,9	1,03
	Propen	1	2,2	1,19
	2-metylopropen	2	2,4	0,85
	2-metylo-2-buten	3	2,6	0,78
	2,3-dimetylo-2-buten	4	2,7	0,77
Alkiny	Acetylen	0	2,6	1,67
	Propyn	1	3,4	1,52
	2-butyn	2	3,6	1,5
Dieny	1,3-butadien	0	3,2	1,35
	2-metylo-1,3-butadien	1	3,4	1,29

Tabela 5.2: Energie elektronów, dla których TCS osiągają maksymalne wartości dla omawianych tetraedrycznych związków węgla, krzemu i germanu.

Cząsteczka	$E_{max}$ [eV]	Cząsteczka	$E_{max}$ [eV]	Cząsteczka	$E_{max}$ [eV]
CH <sub>4</sub>	8	SiH <sub>4</sub>	3	GeH <sub>4</sub>	3,8
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	6,5	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	5,6	Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	5,6

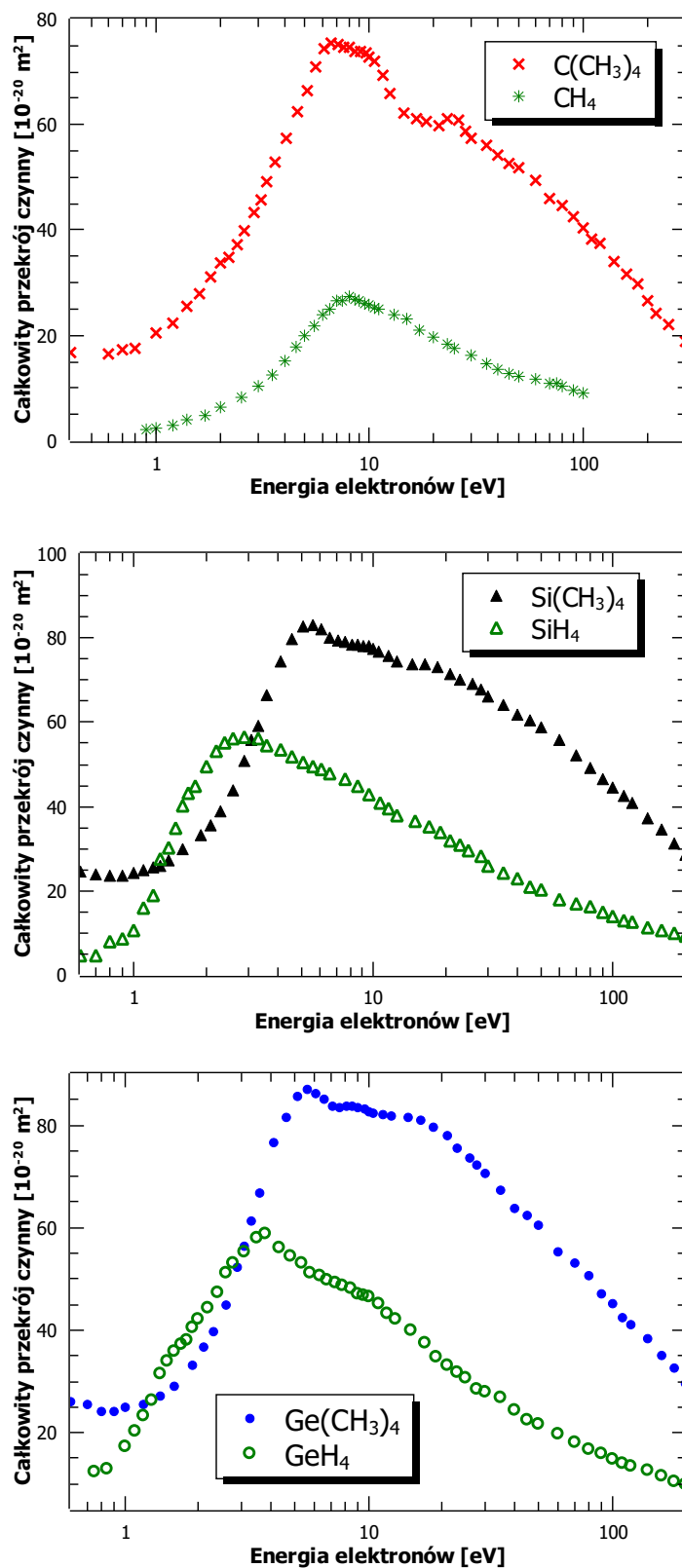
CH<sub>3</sub>, jako połowy wartości TCS dla cząsteczek etanu (H<sub>3</sub>C–CH<sub>3</sub>) [Szymtkowski and Krzysztofiowicz 1995]. Uzyskana w ten sposób krzywa TCS dla grupy metylowej osiąga maksymalną wartość przy energii 7,5 eV. Stąd wnioskujemy, że fragmenty CH<sub>3</sub> mają swój największy wkład w TCS dla cząsteczek X(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> przy energiach równych około 7 - 8 eV. Analogiczną pół-empiryczną metodę sformułowano również do obliczenia całkowitych przekrojów czynnych dla cząsteczek C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> oraz Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> korzystając z oszacowanych danych dla grupy metylowej CH<sub>3</sub> i dla atomu wodoru oraz danych eksperymentalnych dla cząsteczek metanu (CH<sub>4</sub>), silanu (SiH<sub>4</sub>) oraz germanu (GeH<sub>4</sub>). Do obliczeń całkowitych przekrojów czynnych dla cząsteczki C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> wykorzystano następującą formułę [Stefanowska-Tur et al. 2019b]:

$$\sigma_{CH_n(CH_3)_m}(E) = \sigma_{CH_4}(E) - m\sigma_H(E) + m\sigma_{CH_3}(E), \quad (5.1)$$

gdzie  $n$  to liczba atomów wodoru związanych z atomem centralnym, a  $m$  liczba grup metylowych występujących w cząsteczce.  $\sigma_{CH_3}(E)$  oznacza połowę TCS dla cząsteczek etanu, natomiast  $\sigma_H(E)$  jest całkowitym przekrojem czynnym dla atomu wodoru, oszacowanym jako połowa wartości TCS dla cząsteczek H<sub>2</sub> [Szymtkowski et al. 1996].  $\sigma_{CH_4}(E)$  to doświadczalne dane TCS dla cząsteczki metanu [Zecca et al. 1991]. Otrzymana w ten sposób krzywa TCS dla cząsteczek C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> została na rysunku 5.3a porównana z danymi doświadczalnymi. Na tym samym rysunku przedstawione są również, oszacowane na podstawie wzoru 5.1, całkowite przekroje czynne dla 1-krotnie, 2-krotnie, i 3-krotnie metylowanej cząsteczki CH<sub>4</sub>. Analogiczne formuły zostały użyte do obliczenia całkowitych przekrojów czynnych dla związków krzemowych i germanowych, przedstawionych na rysunku 5.3b i 5.3c:

$$\sigma_{SiH_n(CH_3)_m}(E) = \sigma_{SiH_4}(E) - m\sigma_H(E) + m\sigma_{CH_3}(E), \quad (5.2)$$

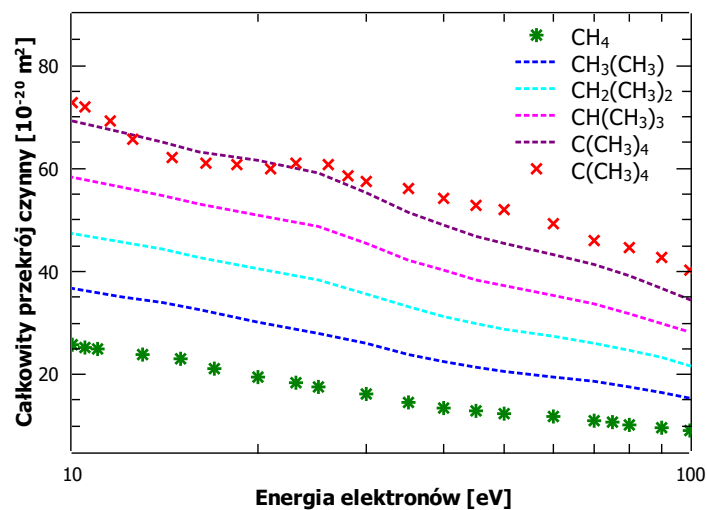
$$\sigma_{GeH_n(CH_3)_m}(E) = \sigma_{GeH_4}(E) - m\sigma_H(E) + m\sigma_{CH_3}(E). \quad (5.3)$$



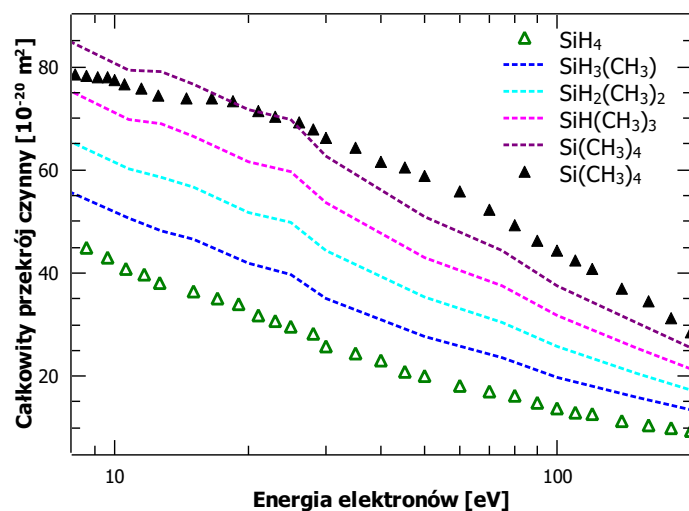
rysunek 5.2: Porównanie zależności energetycznych doświadczalnych całkowitych przekrojów czynnych dla drobin  $\text{X}(\text{CH}_3)_4$  oraz  $\text{XH}_4$  (gdzie  $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ):  $\text{CH}_4$  [Zecca et al. 1991],  $\text{SiH}_4$  [Szmytkowski et al. 1997],  $\text{GeH}_4$  [Możejko et al. 1996a] oraz  $\text{X}(\text{CH}_3)_4$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ) [Stefanowska-Tur et al. 2019a]. Wszystkie przedstawione dane zostały uzyskane w tym samym laboratorium.

W powyższych wzorach  $\sigma_{SiH_4}(E)$  oraz  $\sigma_{GeH_4}(E)$  to odpowiednio całkowite przekroje czynne dla cząsteczek silanu [Szmytkowski et al. 1997] i germanu [Możejko et al. 1996a]. Oszacowane w ten sposób całkowite przekroje czynne dla cząsteczek  $C(CH_3)_4$ ,  $Si(CH_3)_4$  i  $Ge(CH_3)_4$  pozostają w rozsądnej zgodności z danymi eksperymentalnymi w badanym zakresie energii. Rozbieżności między danymi zmierzonymi i oszacowanymi wynoszą mniej niż 15%. Biorąc pod uwagę deklarowane potencjalne niepewności eksperymentalne, można stwierdzić, że dane uzyskane z równań 5.1, 5.2 i 5.3 dostarczają wartości całkowitych przekrojów czynnych z dokładnością równą około 20%.

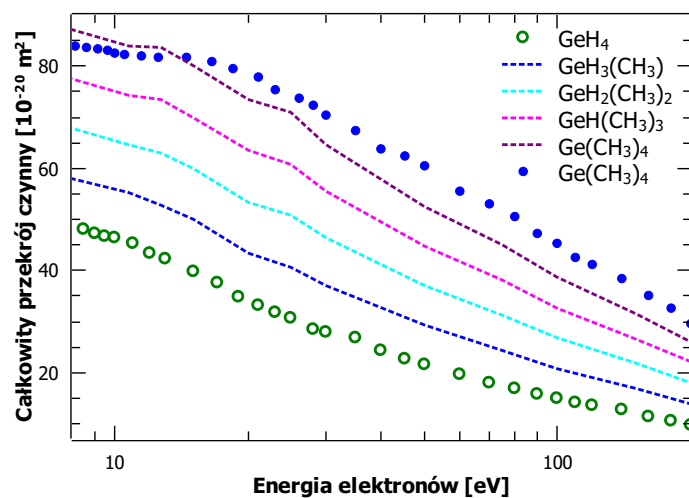
Wpływ metylacji widoczny jest również powyżej 10 eV, gdzie w przypadku związków metylowanych pojawia się słabo dostrzegalna struktura. Dla  $C(CH_3)_4$  jest ona najbardziej intensywna i widoczna jako niewielkie maksimum w okolicy 23 eV. Na rysunkach 5.3a, 5.3b i 5.3c widać, że wraz ze wzrostem liczby grup metylowych w cząsteczkach, struktura powyżej 10 eV staje się bardziej widoczna. Potwierdza to powiązanie tej struktury z obecnością grup  $CH_3$  w cząsteczkach. Podobny efekt uwydatnienia struktury TCS, występującej przy energiach powyżej energii głównego maksimum, występuje w przypadku grupy węglowodorów (etylen, propen, 2-metylopropen, 2-metylo-2-buten oraz 2,3-dimetylo-2-buten) [Szmytkowski et al. 2015].



(a) X = C



(b) X = Si



(c) X = Ge

rysunek 5.3: Porównanie zmierzonych oraz oszacowanych całkowitych przekrojów czynnych dla cząsteczek  $X(\text{CH}_3)_4$  ( $X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ). Dane doświadczalne (punkty):  $\text{CH}_4$  [Zecca et al. 1991],  $\text{SiH}_4$  [Szmytkowski et al. 1997],  $\text{GeH}_4$  [Możejko et al. 1996a],  $X(\text{CH}_3)_4$  [Stefanowska-Tur et al. 2019a]. Wartości oszacowane (linie przerywane) dla metylowanych cząsteczek  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  i  $\text{GeH}_4$  [Stefanowska-Tur et al. 2019b].

## 5.2 Rola atomu centralnego

Wcześniejsze badania nad wpływem zmiany atomu centralnego dla cząsteczek tetraedrycznych, obejmowały następujące grupy związków:  $\text{XH}_4$ ,  $\text{XF}_4$  oraz  $\text{XCl}_4$ , gdzie  $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$  [Szymtkowski et al. 1998]. Aby sprawdzić, jak zmiana atomu centralnego, przy pozostawieniu tego samego rodzaju atomów zewnętrznych, wpływa na kształt i wartości całkowitych przekrojów czynnych w funkcji energii padających elektronów, w przypadku grupy cząsteczek, rozszerzonej o atom centralny w postaci cyny (Sn) i tytanu (Ti) oraz grupę cząsteczek z zewnętrznymi grupami metylowymi ( $\text{CH}_3$ ), porównane zostały całkowite przekroje czynne dla dwóch grup cząsteczek:

- $\text{X}(\text{CH}_3)_4$ , gdzie  $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ;
- $\text{YCl}_4$ , gdzie  $\text{Y} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}$ .

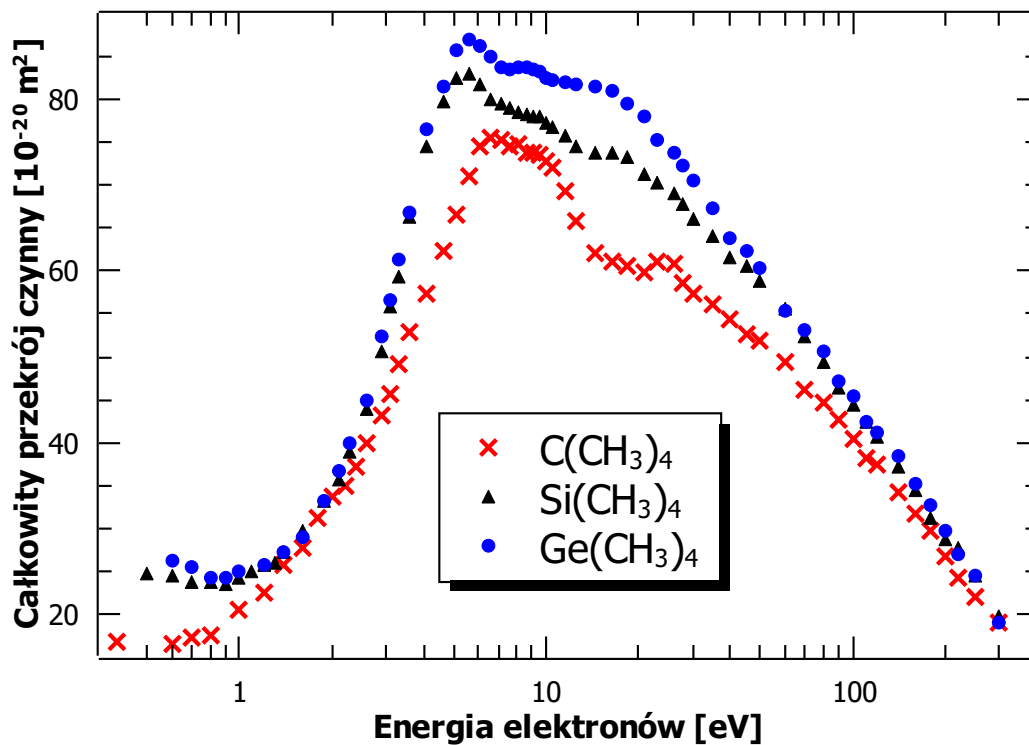
W obu przypadkach rozważane cząsteczki posiadają symetrię tetraedryczną, a atomy centralne (z wyjątkiem Ti) pochodzą z czternastej grupy układu okresowego pierwiastków.

### 5.2.1 Drobiny $\text{X}(\text{CH}_3)_4$ gdzie $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$

Pierwszą rozważaną grupą cząsteczek są związki organiczne i organometaliczne, posiadające atom centralny X (odpowiednio C, Si oraz Ge) związany z czterema grupami metylowymi ( $\text{CH}_3$ ). Na rysunku 5.4 porównano zmierzone dla wyżej wymienionych drobin całkowite przekroje czynne w zależności energetycznej. Krzywe całkowitych przekrojów czynnych mają zbliżone kształty oraz w niewielkich zakresach energetycznych również wartości. W okolicy 2 eV całkowite przekroje czynne dla tych trzech cząsteczek osiągają niemalże takie same wartości. Szczególne podobieństwo wykazują wyniki dla tetrametylosilanu,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , oraz tetrametylogermanu,  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ , gdzie poza rejonem od około 4 eV do 40 eV wartości całkowitych przekrojów czynnych praktycznie pokrywają się. Natomiast wartości całkowitych przekrojów czynnych dla węgłowodoru w całym zakresie energetycznym są niższe w porównaniu do wartości dla cząsteczek z krzemem i germanem. Wszystkie krzywe charakteryzują się szerokim i asymetrycznym maksimum przy energii około 5 - 7 eV. Krzywa TCS dla  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  wyróżnia się również większym przesunięciem energii, w której to maksimum się znajduje, w porównaniu do odpowiednich krzywych dla  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  i  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  oraz gwałtownym spadkiem wartości całkowitych przekrojów czynnych przy energiach powyżej tego maksimum. Struktury znajdujące się po wysokoenergetycznej stronie głównego maksimum są najwyraźniej widoczne w przypadku cząsteczek  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ , gdzie w okolicy 20 eV znajduje się minimum poprzedzające niewielkie lokalne maksimum, o amplitudzie około  $2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  powyżej gładko malejącego tła. To ogólne podobieństwo wartości całkowitych przekrojów czynnych związane jest, między innymi, z porównywalnymi rozmiarami tych drobin. Różnice w kształcie krzywych całkowitych przekrojów czynnych pojawiają się przy energiach, w których znaczące stają się procesy rezonansowe i rozpraszanie niesprężyste. Pomiedzy całkowitymi przekrojami czynnymi porównanymi na rysunku 5.4 wyraźnie widoczna jest następująca zależność:

$$\sigma[\text{C}(\text{CH}_3)_4] < \sigma[\text{Si}(\text{CH}_3)_4] < \sigma[\text{Ge}(\text{CH}_3)_4].$$

Taka sama zależność została zaobserwowana wcześniej [Szymtkowski et al. 1997] w przypadku analogicznej rodziny drobin  $\text{XH}_4$  (całkowite przekroje czynne dla  $\text{XH}_4$  przedstawione są na rysunku 5.2). W badanej grupie tarcz molekularnych widoczny jest zatem wzrost wartości całkowitych przekrojów czynnych wraz z rozmiarami drobin. Warto również zwrócić uwagę na różnice w



Rysunek 5.4: Porównanie całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na drobinach  $X(\text{CH}_3)_4$ , gdzie  $X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$  [Stefanowska-Tur et al. 2019a].

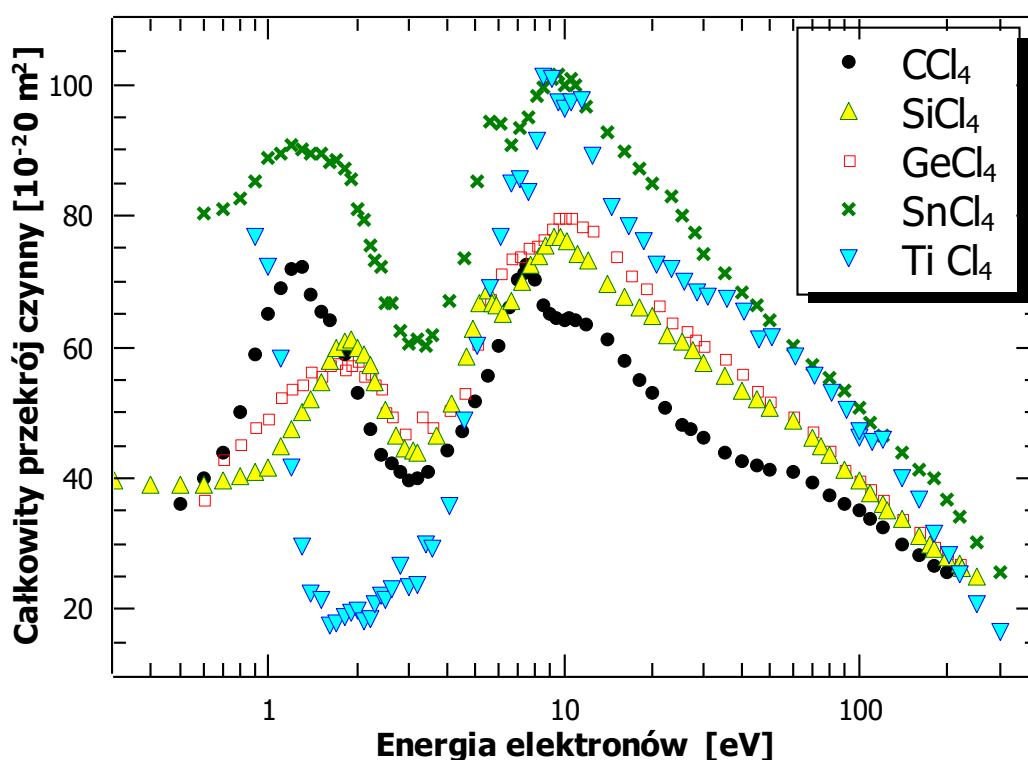
wartościach całkowitych przekrojów czynnych przy energiach poniżej 1 eV, gdzie również spełniona jest zależność 5.2.1, przy czym różnica między wartościami dla związku z germanem i krzemem jest znikoma, w porównaniu do danych dla węglowodoru. Dostrzegalna jest wzrostowa tendencja całkowitych przekrojów czynnych w stronę 0 eV. Dla  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  i  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  wartości całkowitych przekrojów czynnych zaczynają rosnać w okolicy 0,7 eV. Różnica wartości całkowitych przekrojów czynnych przy tej energii dla związków z krzemem i germanem wynosi zaledwie  $1,6 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ , podczas gdy różnica między  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  i  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  jest aż czterokrotnie większa. W tak niskich energiach na rozpraszanie wpływ może mieć bardzo dużo czynników, między innymi właściwości elektryczne drobin. Poza wymienionym już znaczeniem rozmiarów geometrycznych cząsteczek na wyższe wartości całkowitych przekrojów czynnych, wpływ może mieć wartość ich polaryzowalności, które dla drobin  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  oraz  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  wynoszą odpowiednio:  $\alpha_{\text{C}(\text{CH}_3)_4} = 10,2 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  [Lide et al. 2016];  $\alpha_{\text{Si}(\text{CH}_3)_4} = 11,6 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  [Good and Hope 1971] oraz  $\alpha_{\text{Ge}(\text{CH}_3)_4} = 12,3 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  [Maroulis and Hohm 2007]. Jak widać, między wartościami polaryzowalności zachodzi taka sama nierówność jak dla wartości całkowitych przekrojów czynnych, przy czym różnica wartości  $\alpha$  między dwoma większymi związkami wynosi tylko  $0,7 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ , podczas gdy różnica między  $\alpha_{\text{C}(\text{CH}_3)_4}$  i  $\alpha_{\text{Si}(\text{CH}_3)_4}$  jest dwa razy większa - wynosi aż  $1,4 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ . Zależność wydajności rozpraszania od polaryzowalności przejawia się na krzywych całkowitych przekrojów czynnych (rysunek 5.4) - przy energiach poniżej 1 eV całkowite przekroje czynne dla  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  oraz  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  są znacząco większe w porównaniu do TCS dla drobin  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ . Resumując, w przypadku omawianych w tej części drobin, kształt krzywych



całkowitych przekrojów czynnych jest bardzo zbliżony. Może to oznaczać, że zmiana atomu centralnego nie wpłynęła tutaj na naturę rozpraszania, jednak widoczne struktury rezonansowe różnią się od siebie intensywnością oraz w mniejszym stopniu położeniem energetycznym. Widać też, że wartość TCS związana jest z rozmiarem drobin i ich polaryzowalnością.

## 5.2.2 Drobiny $YCl_4$ , gdzie $Y = C, Si, Ge, Sn, Ti$

Drugą rozważaną w kontekście wpływu zmiany atomu centralnego na funkcję TCS jest grupa czterochlorków: węgla ( $CCl_4$ ), krzemu ( $SiCl_4$ ), germanu ( $GeCl_4$ ), cyny ( $SnCl_4$ ) i tytanu ( $TiCl_4$ ). Całkowite przekroje czynne dla tych drobin przedstawione zostały razem na rysunku 5.5.



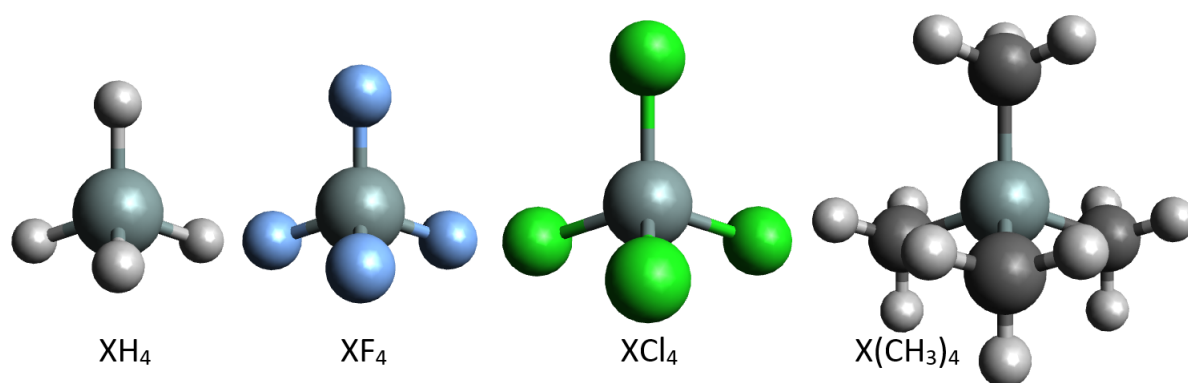
Rysunek 5.5: Porównanie całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na drobinach:  $CCl_4$  [Szmytkowski et al. 1992],  $SiCl_4$  [Możejko et al. 1999],  $GeCl_4$  [Szmytkowski et al. 1997],  $SnCl_4$  [Możejko et al. 2019] oraz  $TiCl_4$  [Stefanowska-Tur et al. 2020].

Tak jak można było się spodziewać, na podstawie wcześniej zaobserwowanej zależności [Szmytkowski et al. 1998], kształty krzywych całkowitych przekrojów czynnych porównane na rysunku 5.5 są do siebie bardzo zbliżone. Wszystkie krzywe posiadają po dwa bardzo wyraźne maksima oddzielone od siebie głębokim minimumm zlokalizowanym blisko 3 eV. Dodatkowo, w przypadku cząsteczek o atomach centralnych Si, Sn oraz Ti, widoczne jest niewielkie, lokalne maksimum odpowiednio przy energiach równych 5,5 eV, 7,1 eV i 5,6 eV. Powtarzające się niskoenergetyczne maksimum TCS jest związane z występowaniem stanów rezonansowych i zdaje

się być cechą wspólną dla tetraedrycznych związków chloru, co sugeruje silny wpływ tego atomu na przyłączenie dodatkowego elektronu. Widać, że zmiana atomu centralnego bardziej wpływa na krzywą TCS dla energii zderzenia mniejszych od 10 eV, czyli w rejonie, gdzie duże znaczenie mogą mieć procesy rezonansowe. Zaobserwowane struktury są podobne, jednak ich maksima są względem siebie przesunięte w energii oraz posiadają różne amplitudy. Przy energiach powyżej 10 eV, gdzie rola procesów rezonansowych w rozpraszaniu staje się mniej znacząca, większe wartości całkowitych przekrojów czynnych odpowiadają większemu rozmiarowi cząsteczek oraz wartościom ich polaryzowalności.

### 5.3 Rola atomów zewnętrznych

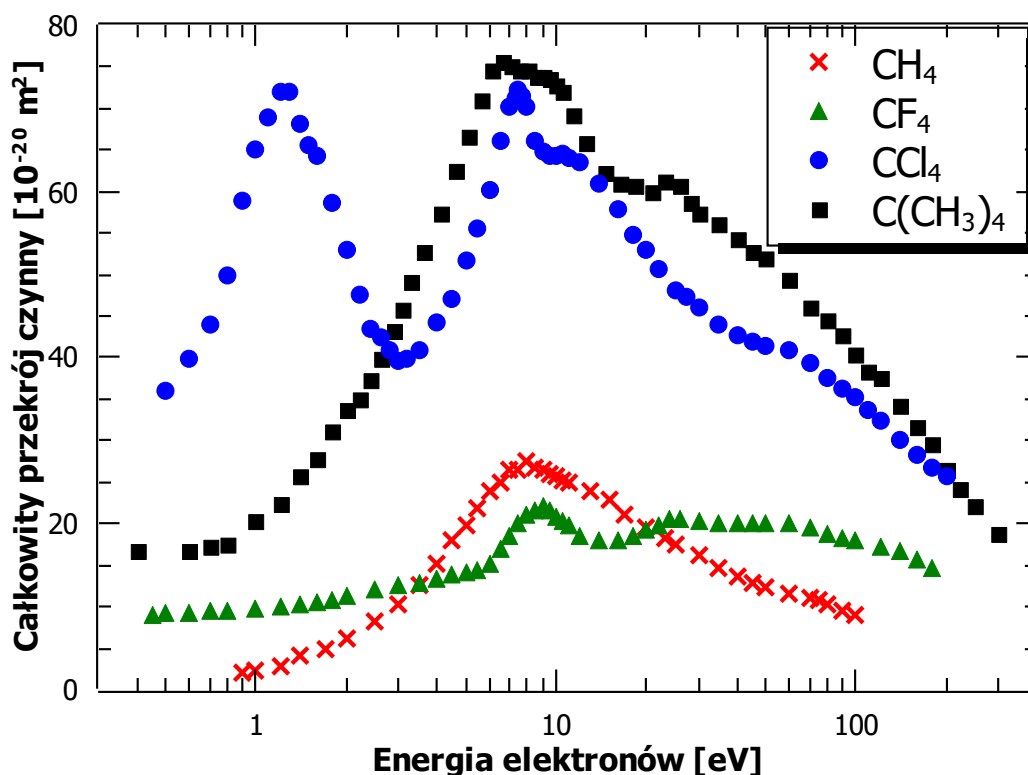
Analiza zależności między atomami zewnętrznymi, a wartościami całkowitych przekrojów czynnych dla wybranych związków tetraedrycznych ( $CY_4$ ,  $SiY_4$  i  $GeY_4$ , gdzie  $Y = F, Cl, H$ ) [Szmytkowski et al. 1998] wykazała bardzo silny wpływ rodzaju atomów zewnętrznych na kształt zależności energetycznej TCS. W celu sprawdzenia czy zależność ta ma szerszy charakter, rozszerzono ją o następujące związki:  $C(CH_3)_4$ ,  $Si(CH_3)_4$  oraz  $Ge(CH_3)_4$ .



Rysunek 5.6: Struktura geometryczna cząsteczek:  $XH_4$ ,  $XF_4$ ,  $XCl_4$  oraz  $X(CH_3)_4$ , gdzie  $X = C, Si, Ge$ .

Poprzednio [Szmytkowski et al. 1998] zauważono, że zmiana atomów zewnętrznych powoduje duże zmiany na krzywej TCS. Widoczne jest to szczególnie dla niskich energii zderzeń elektronów, czyli w rejonie, gdzie duży wkład w TCS pochodzi od występujących przy tych energiach stanów rezonansowych. Całkowite przekroje czynne dla cząsteczek  $XF_4$  charakteryzują się bardzo szerokim maksimum przy średnich energiach zderzenia, które poprzedzone jest słabszą strukturą typu rezonansowego. Związki  $XH_4$  mają bardzo zbliżony kształt krzywych całkowitych przekrojów czynnych z jednym szerokim maksimum. Dla związków  $XCl_4$  w zależności energetycznej TCS występuje, oprócz głównego maksimum, również silna niskoenergetyczna struktura rezonansowa.

Rysunek 5.6 przedstawia schematy geometryczne omawianych w tym rozdziale cząsteczek, na rysunkach 5.7, 5.8 i 5.9 zaprezentowano zależności energetyczne całkowitych przekrojów czynnych dla tych cząsteczek. Wszystkie krzywe, dla cząsteczek z odmiennym rodzajem atomów zewnętrznych, różnią się między sobą znacząco, zarówno wartościami jak i kształtem. Występuje



Rysunek 5.7: Porównanie doświadczalnych całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na drobinach: CH<sub>4</sub> [Zecca et al. 1991], CF<sub>4</sub> [Szymtkowski et al. 1992], CCl<sub>4</sub> [Szymtkowski et al. 1992] oraz C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [Stefanowska-Tur et al. 2019a].

wiele struktur, lokalnych maksimów i minimów przy niskich oraz średnich energiach zderzenia. Jak wykazano w poprzedniej części, znaczne różnice w wartościach całkowitych przekrojów czynnych, w całym zakresie energetycznym, między badanymi cząsteczkami są związane głównie z ich rozmiarami geometrycznymi oraz, co jest z tym pośrednio połączone, z wartością ich polaryzowalności. Ogólny wzrost wartości całkowitych przekrojów czynnych dla drobin o większych rozmiarach geometrycznych szczególnie dobrze widać w zakresie energii od około 30 eV do 300 eV, gdzie funkcja TCS spełnia następującą nierówność:

$$\sigma_{XH_4}(E) < \sigma_{XF_4}(E) < \sigma_{XCl_4}(E) < \sigma_{X(CH_3)_4}(E). \quad (5.4)$$

Przy energiach poniżej 1 eV widoczny jest inny trend w TCS:

$$\sigma_{XH_4}(E) < \sigma_{XF_4}(E) < \sigma_{X(CH_3)_4}(E) < \sigma_{XCl_4}(E). \quad (5.5)$$

Nierówności 5.5 nie spełnia jedynie TCS dla cząsteczki GeF<sub>4</sub>. Wynika to z występowania przy energii zderzenia bliskiej 0 eV silnego procesu rezonansowego [Bjarnason et al. 2013], w wyniku którego zaobserwowano zarówno jony macierzyste GeF<sub>4</sub><sup>-</sup> jak i aniony fluoru F<sup>-</sup> powstałe w procesie dysocjacyjnego wychwytu elektronu. Zależność przedstawiona w nierówności 5.5 jest związana z wartościami dipolowej polaryzowalności elektrycznej rozważanych drobin, która rośnie w prawie takim samym porządku, jak wartości całkowitych przekrojów czynnych (porównaj tabela 5.3). Natomiast przy niskich energiach zderzenia wzrost wartości całkowitych przekrojów

czynnych niewątpliwie związany jest z indukowanym, przez nadlatujący elektron, elektrycznym momentem dipolowym.

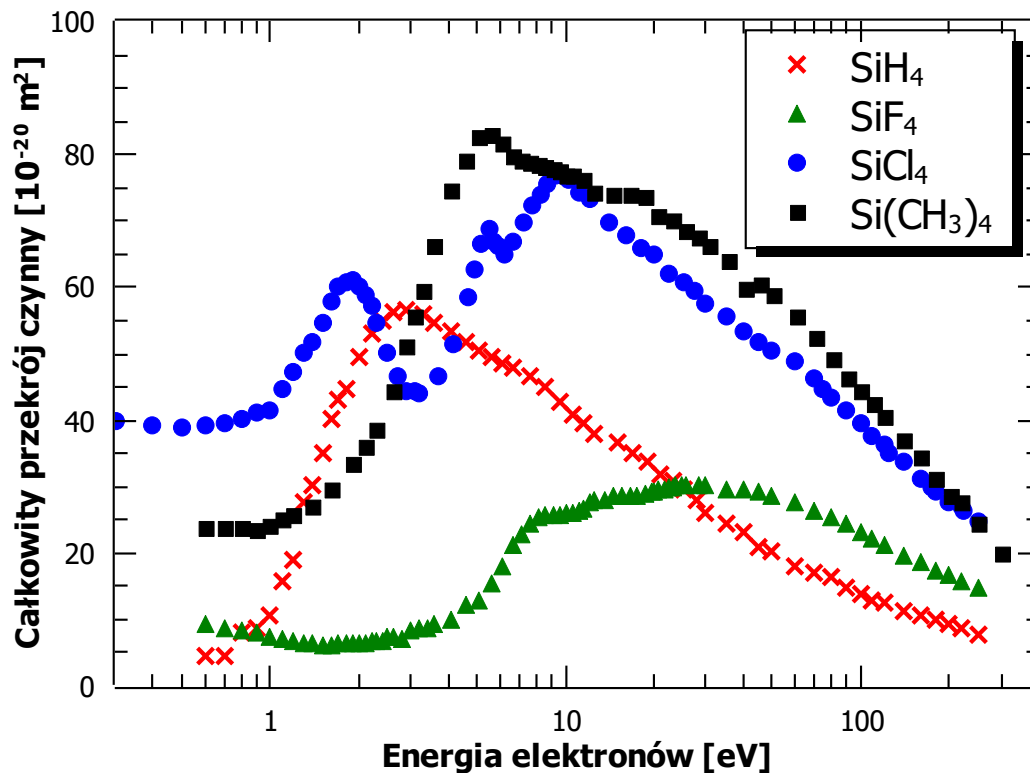
Potwierdzono zatem, że ogólny kształt krzywych całkowitych przekrojów czynnych dla cząstek tetraedrycznych zależy głównie od rodzaju atomów zewnętrznych, natomiast atomy centralne mają głównie wpływ na wartość TCS.

Tabela 5.3: Wartości polaryzowalności elektrycznej porównywanych cząsteczek, oraz wartości TCS dla energii 1 eV (w przypadku cząsteczek  $CX_4$  i  $GeX_4$ ) lub 0,7 eV (w przypadku cząsteczek  $SiX_4$ ). Wartości polaryzowalności zaczerpnięto z [Lide et al. 2016], chyba że oznaczono inaczej.

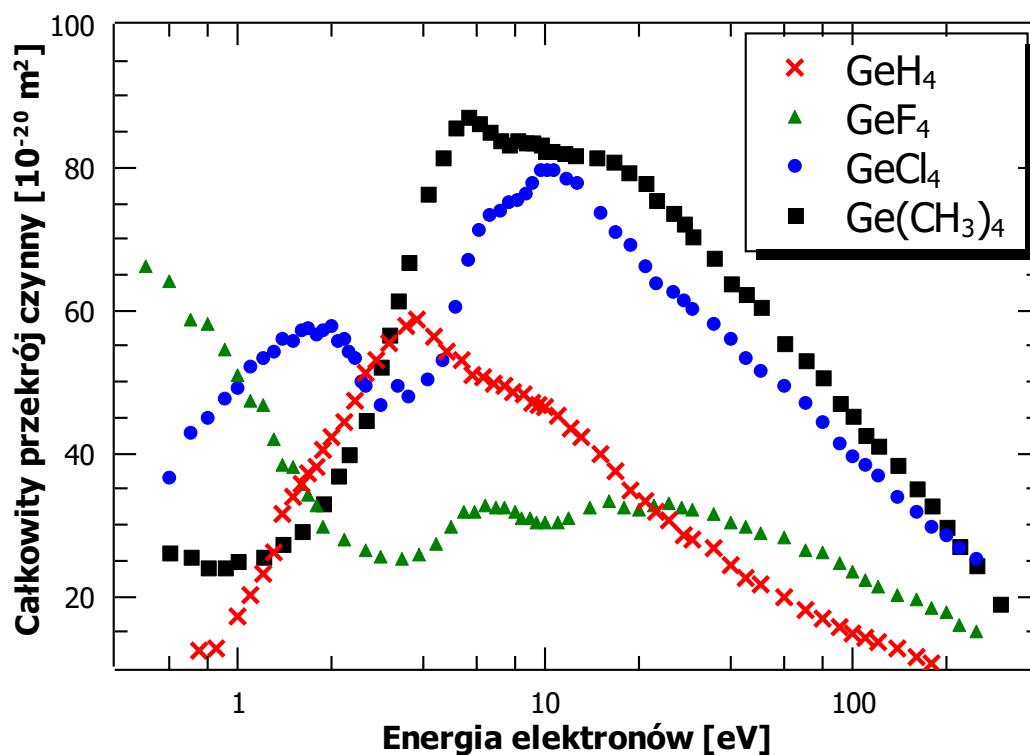
Cząsteczka	$\alpha$ [ $10^{-30} \text{ m}^3$ ]	TCS [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ]
$CH_4$	2,593	2,3
$CF_4$	3,83	9,8
$C(CH_3)_4$	10,2	20,4
$CCl_4$	11,2	65,2
$SiH_4$	5,44	4,5
$SiF_4$	5,45	8,6
$Si(CH_3)_4$	11,6 <sup>a</sup>	23,8
$SiCl_4$	11,23 <sup>b</sup>	39,5
$GeH_4$	4,7711,23 <sup>b</sup>	17,3
$GeF_4$	3,9911,23 <sup>b</sup>	51,1
$Ge(CH_3)_4$	12,3	25,0
$GeCl_4$	15,10	49,2

<sup>a</sup> [Good and Hope 1971]

<sup>b</sup> [Hohm 2013]



Rysunek 5.8: Porównanie doświadczalnych całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na drobinach:  $\text{SiH}_4$  [Szmytkowski et al. 1997],  $\text{SiF}_4$  [Karwasz et al. 1998],  $\text{SiCl}_4$  [Możejko et al. 1999] oraz  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  [Stefanowska-Tur et al. 2019a].



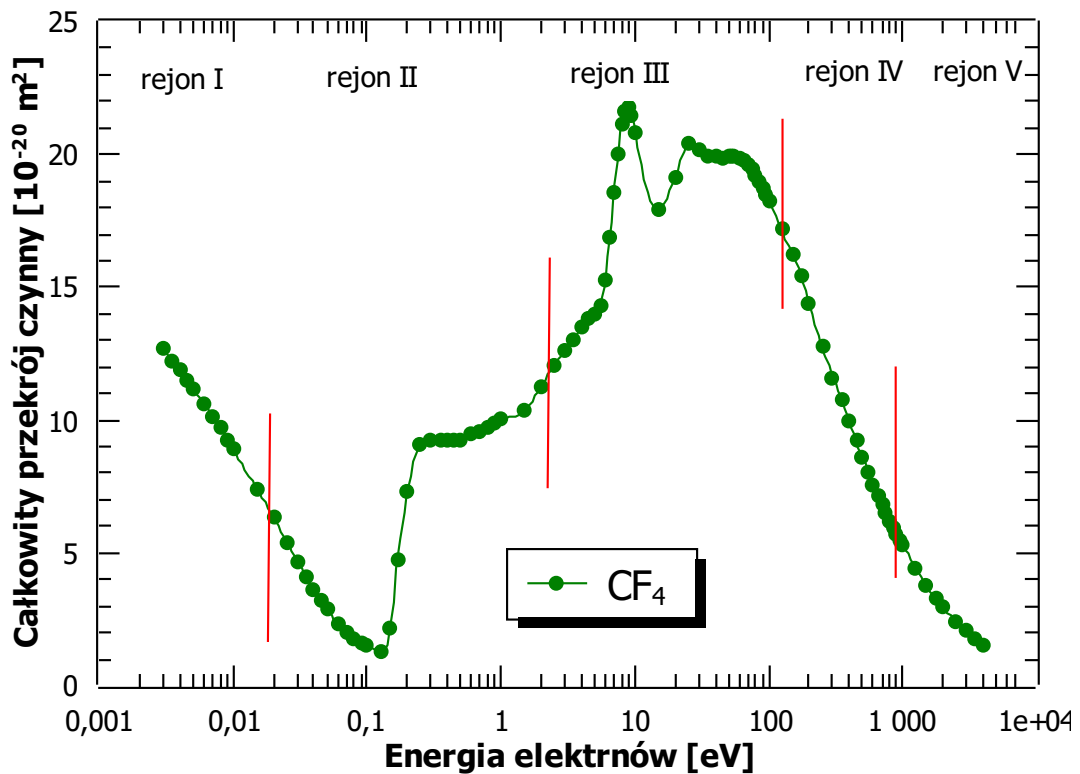
Rysunek 5.9: Porównanie doświadczalnych całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na drobinach:  $\text{GeH}_4$  [Możejko et al. 1996a],  $\text{GeF}_4$  [Szmytkowski et al. 1998],  $\text{GeCl}_4$  [Szmytkowski et al. 1997] oraz  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  [Stefanowska-Tur et al. 2019a].

## 5.4 Reguła skalowania wartości całkowitego przekroju czynnego

Obserwując przedstawione w pracy krzywe całkowitych przekrojów czynnych można zauważyć, że wszystkie posiadają pewne wspólne cechy. Dotyczy to również większości dostępnych w literaturze całkowitych przekrojów czynnych zarówno dla atomów, cząsteczek dwuatomowych czy większych, bardziej skomplikowanych drobin. W związku z tymi podobieństwami, poszukiwane są pół-empiryczne formuły, na podstawie których można wyznaczyć wartości całkowitych przekrojów czynnych bez konieczności mierzenia ich. Szczególnie przydatne jest to w przypadku tarcz, dla których przeprowadzenie pomiarów może być bardzo trudne bądź niemożliwe. Dotyczy to na przykład związków o wysokiej reaktywności, czy też o szczególnie niekorzystnym działaniu na organizmy żywe i środowisko naturalne. Taka reprezentacja danej wielkości w zależności od jak najmniejszej liczby regulowanych parametrów jest nazywana regułą skalowania (*Scaling Law*). Jak dotąd, wyznaczonych zostało co najmniej kilka takich formuł, wiążących TCS z różnymi parametrami fizykochemicznymi [Szymtkowski 1989; Nishimura and Tawara 1991; Zecca et al. 1992; March et al. 1994; Zecca et al. 1995; Szymtkowski et al. 2000; Kwitniewski et al. 2003]. Na ogół dotyczą one jedynie przekrojów czynnych dla wysokich energii elektronów. Często też nie mają charakteru uniwersalnego i mogą być zastosowane tylko do wybranych grup cząsteczek. W pracy przedstawiona i rozszerzona została reguła skalowania zaproponowana przez G. G. Raju [Raju 2009], wiążąca całkowity przekrój czynny ze stałym elektrycznym momentem dipolowym oraz polaryzowalnością cząsteczek.

W 2009 roku G. G. Raju [Raju 2009] na podstawie całkowitych przekrojów czynnych dla 62 różnych drobin, wyróżnił 5 następujących po sobie rejonów energetycznych (przedstawionych schematycznie na rysunku 5.10, w których krzywe całkowitych przekrojów czynnych zachowują się typowo w zależności od pewnych cech cząsteczek, scharakteryzowanych w następujący sposób:

- I. W pierwszym rejonie, obejmującym najniższe energie zderzenia, TCS może zachowywać się na kilka sposobów. W przypadku drobin polarnych wartości całkowitych przekrojów czynnych gwałtownie rosną w stronę 0 eV. Podobny, szybki wzrost występuje w przypadku przyłączenia nadlatującego elektronu do drobin. Dla cząsteczek niepolarnych obserwowany jest powolny wzrost wartości całkowitych przekrojów czynnych wraz ze wzrostem energii elektronów lub utrzymywanie się wartości całkowitych przekrojów czynnych na podobnym poziomie.
- II. Drugi rejon charakteryzuje się występującym często w okolicy 1 eV głębokim minimum Ramsaurea-Townsenda.
- III. Trzeci obszar obejmuje niskie lub średnie energie, 2 - 20 eV, przy których krzywa TCS posiada główne maksimum. Związane jest ono często z procesami rezonansowymi. Maksimum to występuje w przypadku większości zbadanych drobin, niezależnie od tego czy są to atomy czy cząsteczki wieloatomowe. Cecha ta nie zależy też od ich polarności oraz wartości ich powinowactwa elektronowego.
- IV. Czwarty rejon obejmuje energie, przy których funkcja TCS monotonicznie maleje.
- V. W ostatnim wyszczególnionym rejonie, obejmującym najwyższe, badane w omawianym kontekście, energie zderzenia (0,5 - 10 keV), krzywa TCS również gładko maleje wraz ze wzrostem energii elektronów, jak  $E^{-n}$ .



Rysunek 5.10: Typowe zachowanie krzywej TCS dla poszczególnych rejonów energii padających elektronów [Raju 2009] na przykładzie danych rekomendowanych dla cząsteczki  $\text{CF}_4$  [Christophorou et al. 1997].

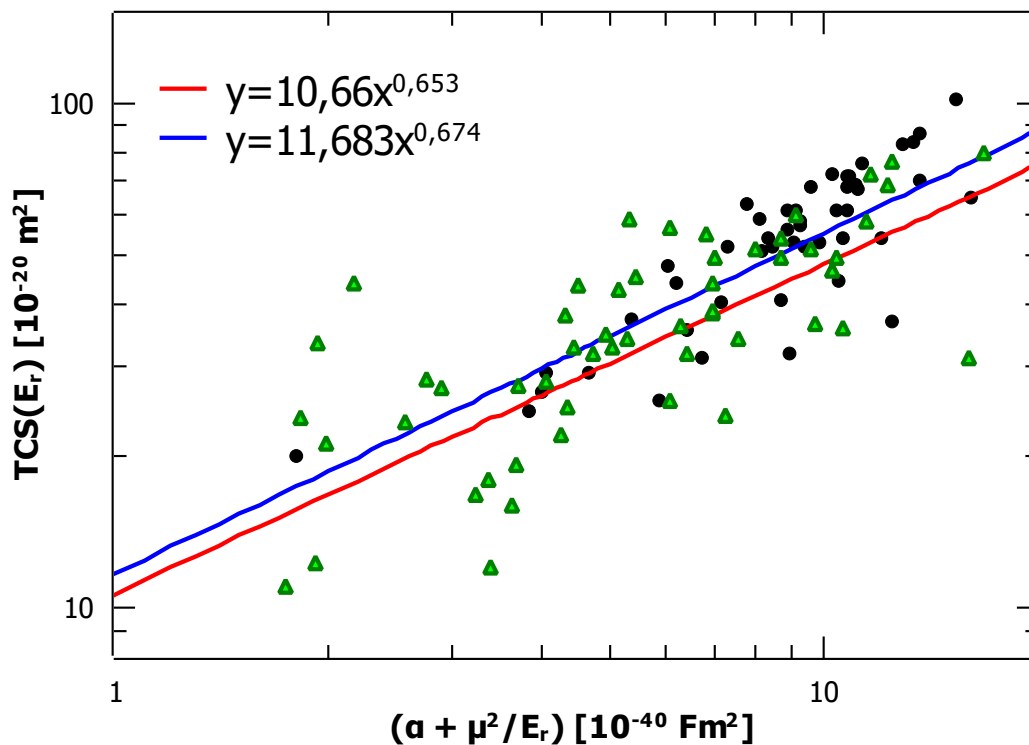
Reguła skalowania G. G. Raju [Raju 2009] dotyczy struktur występujących w III rejonie energetycznym. Gwałtowny wzrost wartości całkowitych przekrojów czynnych ma tutaj związek z rozpraszaniem rezonansowym. Na podstawie tej reguły, możliwe jest oszacowanie wartości TCS dla energii  $E_r$ , przy której zachodzi tymczasowy wychwyty dodatkowego elektronu, przez funkcję zależną od polaryzowalności  $\alpha$  oraz momentu dipolowego  $\mu$ :

$$\sigma_T = f \left( \alpha + \frac{\mu^2}{E_r} \right). \quad (5.6)$$

Do danych całkowitych przekrojów czynnych dla 62 tarcz zebranych do 2009 roku, G. G. Raju dopasował krzywą 5.6, otrzymując następującą formułę [Raju 2009]:

$$\sigma_T = Q_0 \left( \frac{\alpha}{10^{-40}} + \frac{\mu^2}{E_r} \right)^n, \quad (5.7)$$

gdzie  $Q_0 = 10,66 \times 10^{-20} \frac{\text{m}^2}{\text{F}}$ , a  $n = 0,653$ . Polaryzowalność jest tu wyrażona w jednostce  $\text{Fm}^2$ , moment dipolowy w debajach, energia w eV, a całkowity przekrój czynny w jednostce  $10^{-20} \text{m}^2$ . Krzywa ta jest przedstawiona na rysunku 5.11 (czerwona linia). Po 2009 roku w różnych laboratoriach zmierzone zostały całkowite przekroje czynne dla ponad 40 cząsteczek. Na rysunku 5.11 przedstawione zostały wszystkie dane dotyczące wartości  $\sigma_T(E_r)$  i odpowiadające im wartości, obliczone ze wzoru  $\alpha + \frac{\mu^2}{E_r}$ . Pominięte zostały jedynie dane dotyczące atomów rtęci (Hg), ze



Rysunek 5.11: Graficzna reprezentacja równania 5.7. Czerwona linia: równanie otrzymane przez R. R. Raju [Raju 2009]; niebieska linia: równanie skorygowane w ramach tej pracy; zielone trójkąty: dane z tabeli A.1 sprzed 2009 roku, wykorzystane w [Raju 2009]; czarne kropki: dane z tabeli A.1 uzyskane po 2009 roku.

względem na niemal trzykrotnie większą wartość TCS w porównaniu do reszty drobin, przy energii rezonansowej równej zaledwie 0,4 eV. W dodatku B znajduje się tabela zawierająca zestaw danych zaprezentowanych na wykresie 5.11. Do zbioru danych, rozszerzonego o wyniki dla wspomnianych 40 nowych cząsteczek, dopasowano ponownie krzywą 5.6, otrzymując następujące nowe współczynniki:

$$Q_0 = 10,683 \times 10^{-20} \frac{\text{m}^2}{\text{F}},$$

$$n = 0,674.$$

Obliczony współczynnik determinacji wynosi  $R^2 = 0,7$ , co jest wartością wskazującą na istnienie przynajmniej słabej korelacji. Mimo że dopasowanie to jest dalekie od zadowalającego (patrz rysunek 5.11 - niebieska linia), uniwersalność przedstawionej formuły wyróżnia ją spośród innych reguł skalowania TCS. Co istotne, prawo skalowania można również zastosować do oszacowania któregośkolwiek parametru występującego w formule 5.7, jeżeli znane są pozostałe trzy wielkości.



Mimo że, oszacowane na podstawie zmodyfikowanego wzoru 5.7 całkowite przekroje czynne dla  $C(CH_3)_4$ ,  $Si(CH_3)_4$  oraz  $Ge(CH_3)_4$  mają bliższe wartości danym doświadczalnym, niż te uzyskane z niemodyfikowanego wzoru 5.7, to nadal są zaniżone o odpowiednio  $20 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ,  $23 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  oraz  $25 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . Przypuszczać można zatem, że niedoszacowanie wartości TCS dla związków o symetrii tetraedrycznej, zawierających cztery grupy metylowe, wynosi co najmniej  $20 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . Stąd, przykładowo można oszacować wartość TCS dla cząsteczek  $Sn(CH_3)_4$ , przy energii rezonansowej  $E_r = 2,89 \text{ eV}$ , na około  $90 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  ( $68,05 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  na podstawie zmodyfikowanego wzoru plus  $20 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ). Powyższą zmodyfikowaną regułę skalowania 5.7 z nowo wyznaczonymi stałymi zastosowano do oszacowania minimalnej wartości głównego maksimum TCS dla kilku związków, które są stosowane jako prekursorzy w technice FEBID, a ich całkowite przekroje czynne nie zostały jak dotąd zmierzone lub obliczone. Wyniki wraz z referencjami dotyczącymi polaryzowalności, momentu dipolowego oraz energii rezonansowej zostały przedstawione w tabeli 5.4.

Tabela 5.4: Wartości całkowitych przekrojów czynnych dla energii rezonansowych, oszacowane na podstawie zmodyfikowanego wzoru 5.7, dla wybranych prekursorów FEBID.

Cząsteczki	$\sigma_T(E_r) [10^{-20} \text{ m}^2]$	$E_r [\text{eV}]$	$\alpha [10^{-40} \text{ Fm}]$	$\mu [\text{D}]$
$Sn(CH_3)_4$	68,05	2,89 <sup>a</sup>	15,97 <sup>d</sup>	0
$Fe(C_5H_5)_2$	85,00	2,74 <sup>a</sup>	19,0 <sup>b</sup>	0
$Ni(C_5H_5)_2$	94,29		22,16 <sup>c</sup>	0
$Co(C_5H_5)_2$	92,85		21,66 <sup>c</sup>	0
$Pt(C_5H_5)_2$	95,70		25,87 <sup>c</sup>	0
$Ni(PF_3)_4$	131,84		41,61 <sup>e</sup>	0

<sup>a</sup> [Modelli et al. 1983]

<sup>b</sup> [Lide et al. 2016]

<sup>c</sup> [Pansini and de Souza 2016]

<sup>d</sup> [Allen et al. 1986]

<sup>e</sup> [Friedman et al. 2008]

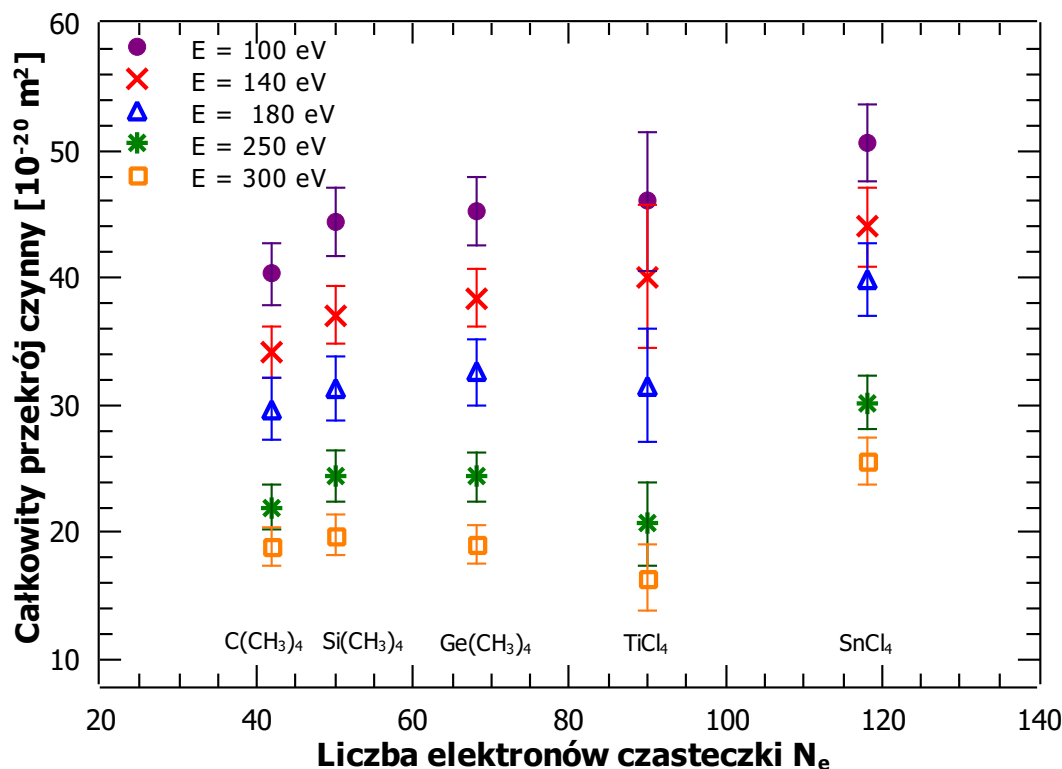
## 5.5 Związek wartości całkowitego przekroju czynnego z liczbą elektronów w cząsteczce oraz statyczną dipolową polaryzowalnością elektryczną

Próby znalezienia zależności między TCS a liczbą elektronów ( $N_e$ ) były już podejmowane. Taką zależność znaleziono na przykład w przypadku drobin o liczbie elektronów od 10 do 20 eV [García and Manero 1997]. Autorzy zaproponowali następujący związek korelacyjny:

$$\sigma(E, N_e, \alpha) = a_0^2 \left( 0,40N_e + 0,1 \frac{\alpha}{a_0^3} + 0,7 \right) \left[ \frac{E}{\text{keV}} \right]^{-0,78}, \quad (5.8)$$

gdzie  $\alpha$  jest statyczną dipolową polaryzowalnością elektryczną,  $E$  oznacza energię padającego elektronu, natomiast  $a_0$  to promień pierwszej orbity Bohra. Formuła ta nie sprawdza się jednak w

przypadku grupy cząsteczek omawianych w pracy, mających większą liczbę elektronów. Sprawdzono więc, czy istnieje korelacja całkowitego przekroju czynnego na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach tetraedrycznych, badanych w ramach tej pracy, z liczną ich elektronów. Na rysunku



Rysunek 5.12: Całkowite przekroje czynne, dla wybranych energii zderzenia, w zależności od liczby elektronów cząsteczek:  $C(CH_3)_4$ ,  $Si(CH_3)_4$ ,  $Ge(CH_3)_4$ ,  $SnCl_4$  oraz  $TiCl_4$ . Na wykresie oznaczono również niepewności pomiarowe.

5.12 przedstawiono wartości całkowitych przekrojów czynnych dla energii padających elektronów równych 100 eV, 140 eV, 180 eV, 250 eV, oraz 300 eV, w funkcji liczny elektronów  $N_e$  cząsteczek. W przypadku badanych związków zależność TCS od  $N_e$  nie ma charakteru prostego i dopasowanie uniwersalnej funkcji typu 5.8 nie powiodło się.

Bardzo silna korelacja występuje natomiast między TCS i statyczną dipolową polaryzowalnością elektryczną ( $\alpha$ ). Warto więc sprawdzić, czy pół-empiryczna formuła zaproponowana przez Cz. Szmytkowskiego [Szmytkowski 1989], wiążąca wartość TCS z polaryzowalnością oraz energią padającego elektronu, prowadzi do wartości całkowitych przekrojów czynnych dla badanych związków tetraedrycznych zgodnych z wynikami doświadczalnymi. Dla energii od 100 eV do 500 eV ta pół-empiryczna formuła [Szmytkowski 1989] ma następującą postać:

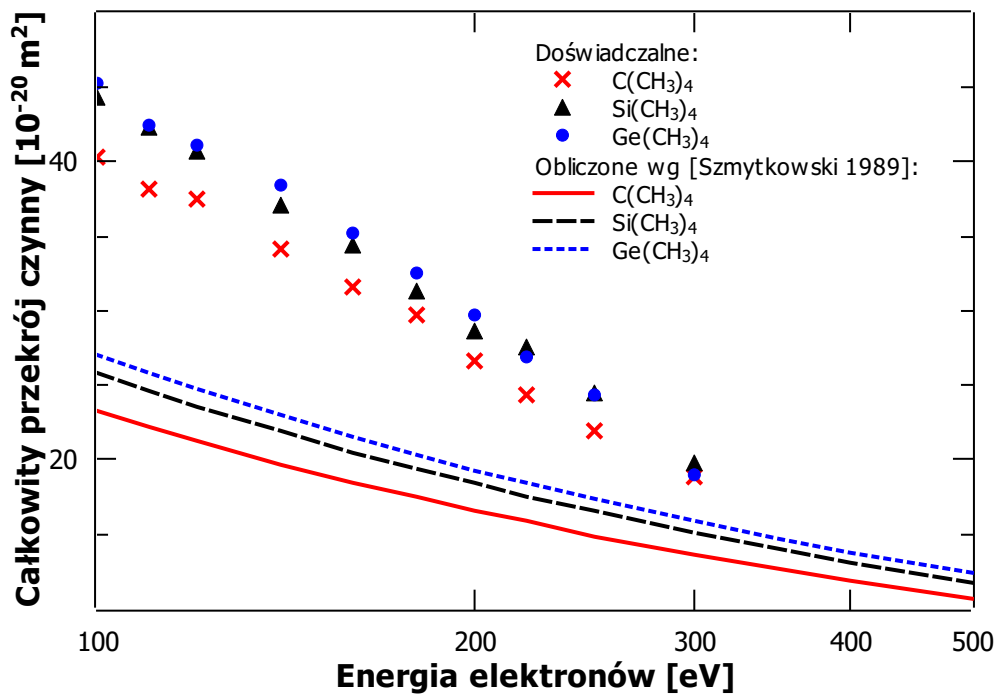
$$\sigma(E) = \frac{40\alpha^{0,81}}{E^{0,5}(1 - 0,20E^{-0,12})}, \quad (5.9)$$

gdzie  $\alpha$  jest statyczną dipolową polaryzowalnością elektryczną, wyrażoną w jednostkach  $10^{-30} \text{ m}^3$ , a energia,  $E$ , w eV. Na wykresie 5.13 porównano doświadczalne wartości całkowitych przekrojów czynnych z obliczonymi na podstawie powyższego wzoru. Wyniki obliczeń dalekie są od

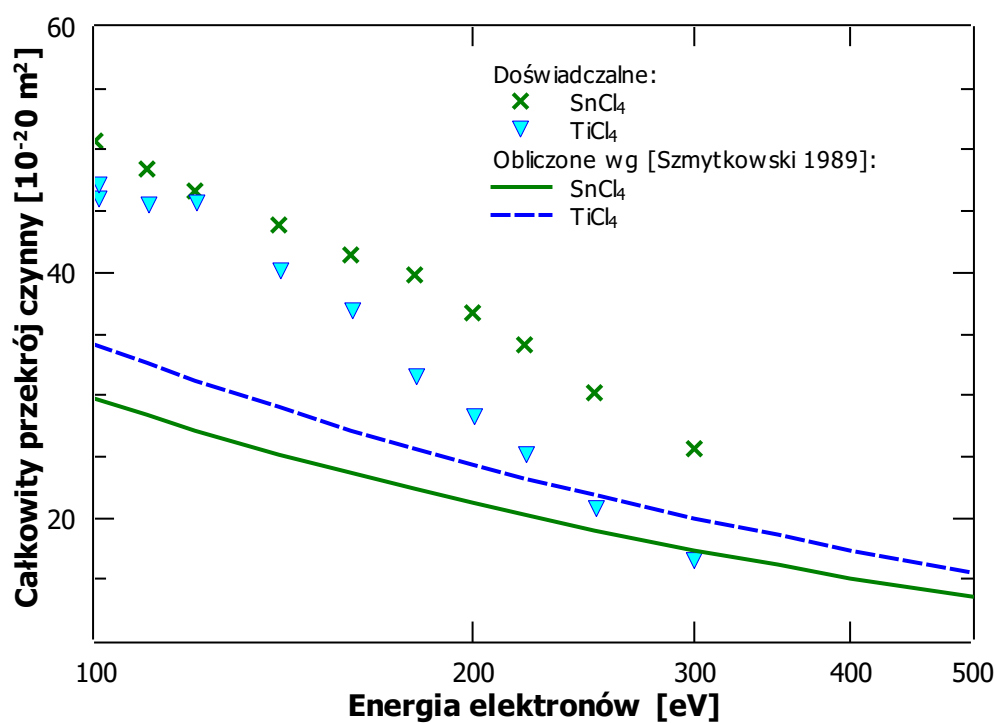
danych uzyskanych doświadczalnie. Największa rozbieżność występuje przy 100 eV, gdzie obliczone wartości są niższe od doświadczalnych nawet o 42%. Wraz ze wzrostem energii zderzenia rozbieżność ta maleje. W celu uzyskania zadowalającej zgodności między wynikami, zmodyfikowano wzór 5.9 w następujący sposób:

$$\sigma(E) = \frac{40\alpha}{E^{0,5}(1 - 0,20E^{-0,12})}. \quad (5.10)$$

Wyniki całkowitych przekrojów czynnych obliczone z wykorzystaniem formuły 5.10 przedstawiono na rysunku 5.14. Jak widać, zmiana zależności polaryzowalności na liniową, pozytywnie wpłynęła na zgodność z eksperymentem. Najbliższe wartościom doświadczalnym są wyniki dla drobin  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  w zakresie energii od 100 eV do 200 eV, gdzie wyniki niemalże pokrywają się. Powyżej 200 eV różnica rośnie i przy 300 eV wartości oszacowane są o 34% większe od doświadczalnych. Gorszą zgodność wykazują wyniki dla cząsteczek  $\text{TiCl}_4$ , które są wyższe od doświadczalnych nawet o 107% przy 300 eV. Niemniej jednak, dla pozostałych cząsteczek obliczone całkowite przekroje czynne różnią się od doświadczalnych o mniej niż 15% w całym zakresie pokrywających się energii.

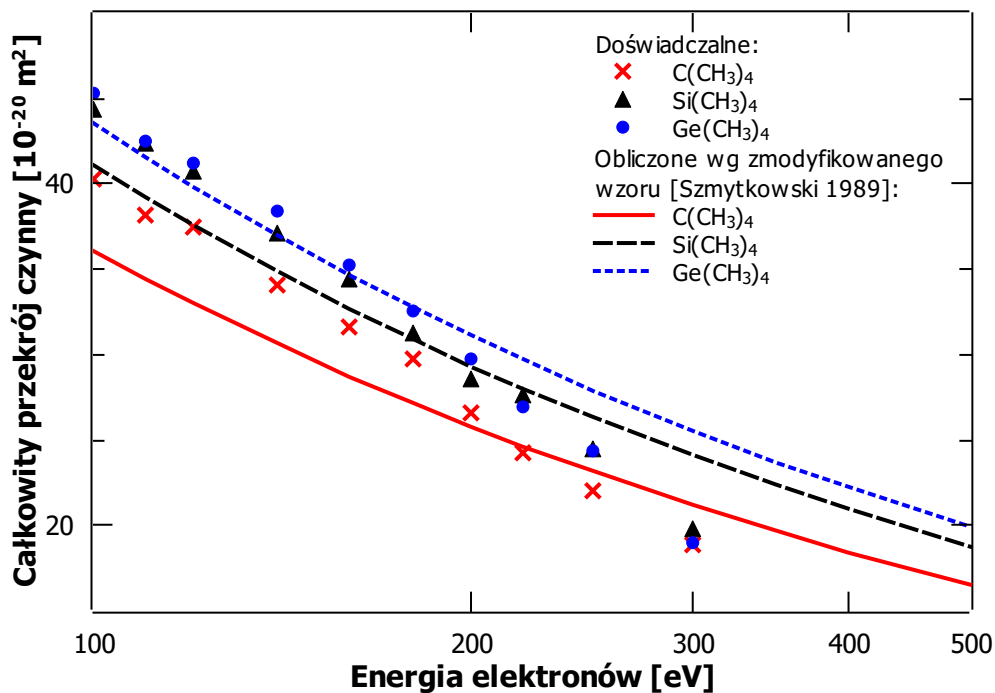


(a) X = C, Si, Ge

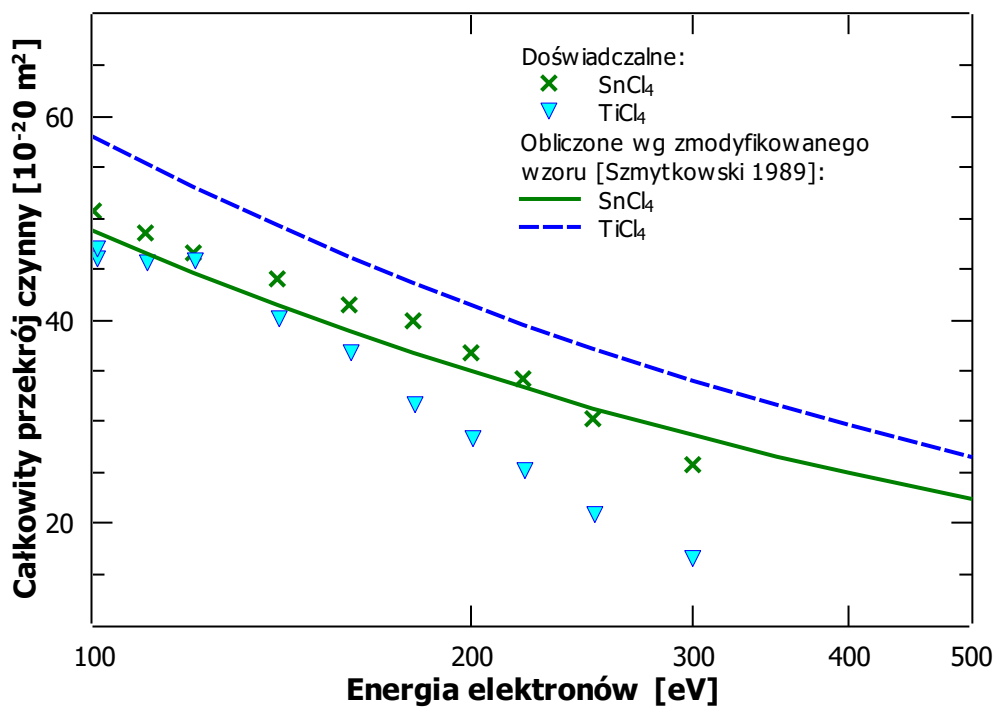


(b) Y = Sn, Ti

Rysunek 5.13: Porównanie doświadczalnych całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach  $YCl_4$  ( $Y = \text{Sn}, \text{Ti}$ ) oraz  $X(\text{CH}_3)_4$  ( $X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ) (punkty) z wartościami obliczonymi za pomocą wzoru 5.9 (linie).



(a) X = C, Si, Ge



(b) Y = Sn, Ti

Rysunek 5.14: Porównanie doświadczalnych całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach  $YCl_4$  ( $Y = \text{Sn}, \text{Ti}$ ) oraz  $X(\text{CH}_3)_4$  ( $X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ) (punkty) z wartościami obliczonymi za pomocą wzoru 5.10 (linie).

## 5.6 Podstawowe wnioski z przeprowadzonych badań dla metody FEBID

Z całą pewnością procesy wywoływane niskoenergetycznymi elektronami wpływają na czystość i rozdzielczość nanostruktur wytwarzanych skupioną, wysokoenergetyczną wiązką elektronową. W procesach jonizacji, obecnych podczas procesu osadzania depozytu, powstają elektrony o energiach od 0 eV do około 100 eV. Krzywa rozkładu intensywności tych elektronów wtórnych (SE) od energii rośnie gwałtownie od 0 eV, osiągając maksymalną wartość przy około 10 eV, a następnie szybko maleje [Schaefer and Hoelzl 1972]. Elektrony o takich energiach mogą inicjować szereg procesów, ważnych dla metody FEBID, takich jak fragmentacja prekursora: jonizacja dysocjacyjna, dysocjacyjny wychwyty elektronu, dysocjacja na fragmenty neutralne elektrycznie, dysocjacja dipolarna. Do oceny znaczenia danego procesu dla metody FEBID, konieczna jest znajomość przekroju czynnego na ten proces. Przekrój czynny na dysocjację cząsteczek prekursora musi być wystarczająco wysoki, aby proces osadzania był wydajny, przy jednocześnie odpowiednich właściwościach tych cząsteczek, takich jak stan gazowy, wysoka prężność par czy trwałość w warunkach pracy FEBID. Wielkością, która jest proporcjonalna do prawdopodobieństwa wystąpienia wszystkich możliwych procesów wywołanych zderzeniem z elektronem, jest całkowity przekrój czynny. Stąd, TCS może być jedną z najlepszych miar do ogólnego porównania wydajności procesów rozpraszania dla poszczególnych prekursorów.

Wymienione wcześniej energie (od 0,7 eV do 5,5 eV), przy których obserwowane były jony ujemne utworzone w wyniku dysocjacyjnego wychwyty elektronu przez cząsteczkę  $\text{SnCl}_4$ , wskazują na to, że wpływ DEA jest istotny w zakresie energii elektronów wtórnych generowanych w warunkach depozycji FEBID. Obserwowane jony  $\text{SnCl}_3^-$ ,  $\text{Cl}_2^-$  oraz najintensywniej  $\text{Cl}^-$  sugerują, że DEA prowadzi do niekompletnego oddzielenia ligandu od cząsteczki  $\text{SnCl}_4$ , co może przyczynić się do zanieczyszczenia osadu chlorem. Z drugiej strony, w zakresie energii, gdzie gęstość wytwarzanych elektronów wtórnych jest wysoka, całkowite przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach  $\text{SnCl}_4$  osiągają wysokie wartości nawet w minimum przy 3,4 eV (około  $60 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ). Wobec tego, każdy kanał rozpadu tej cząsteczki, dostępny w wymienionym zakresie energii, jest stosunkowo wydajny. Bazując na uzyskanych wynikach całkowitych przekrojów czynnych dla drobin  $\text{XCl}_4$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ), można oszacować, że potencjalny, bardzo prosty prekursor struktur cynowych  $\text{SnH}_4$  miałby mniejsze całkowite przekroje czynne w porównaniu do  $\text{SnCl}_4$  nawet o  $30 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ , przy energiach, przy których krzywe całkowitych przekrojów czynnych osiągają maksymalne wartości. Zbliżone wartości całkowitych przekrojów czynnych, przy energiach zderzenia równych 8 - 10 eV, posiadają pary cząsteczek  $\text{SiCl}_4$  i  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  oraz  $\text{GeCl}_4$  i  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ , co sugeruje, że kolejny prekursor struktur cynowych,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ , będzie miał również zbliżone wartości TCS do tych dla  $\text{SnCl}_4$ . Jak zauważono wcześniej, tetraedryczne związki, w których zewnętrznymi atomami są atomy chloru Cl, charakteryzują się bardzo silnymi rezonansami przy energiach poniżej 10 eV. Skutkuje to wysokimi wartościami przekrojów czynnych, toteż prekursor w postaci  $\text{XCl}_4$  będą bardzo reaktywne w rejonie energii, gdzie krzywa rozkładu intensywności elektronów wtórnych (SE) ma maksymalne wartości. Produkty rozpadu cząsteczek również są reaktywne i obecność niskoenergetycznych elektronów wtórnych może inicjować szereg reakcji chemicznych, co też wpływa na jakość depozytu.

Przedstawiona w pracy zależność energetyczna całkowitego przekroju czynnego na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach  $\text{TiCl}_4$  ma bardzo silne maksima przy energiach bliskich 1 eV, 7 eV, 9 eV oraz 11 eV. Zawierają się one w przedziale, dla którego rozkład energii elektronów wtórnych osiąga maksimum. Widać więc, że elektrony wtórne mogą bardzo wydajnie oddziaływać z czą-

steczkami  $\text{TiCl}_4$  w warunkach pracy osadzania depozytu. Te silne struktury TCS przy energiach bliskich 10 eV powiązane z rozpraszaniem rezonansowym, w wyniku którego może dochodzić do fragmentacji cząsteczki macierzystej. Z badań dysocjacyjnego wychwytu elektronu wynika, że proces ten prowadzi do zerwania wiązania  $\text{TiCl}_3\text{-Cl}$ . Obserwowano głównie jony  $\text{Cl}^-$  oraz w mniejszym stopniu  $\text{TiCl}_3^-$ . Można się więc spodziewać, że proces fragmentacji cząsteczek  $\text{TiCl}_4$ , w warunkach pracy FEBID, zachodzi w dużej mierze z udziałem niskoenergetycznych elektronów wtórnych, generowanych w wyniku jonizacji wiązką pierwotną. Stosunkowo wysokie wartości całkowitych przekrojów czynnych świadczą o dużej efektywności rozpraszania elektronów na tych cząsteczkach.

Jako prekursorzy struktur krzemowych stosowano wiele złożonych cząsteczek, jak na przykład:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (tetraetoksylsilan) [Bret et al. 2003; Perentes and Hoffmann 2007],  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{SiO}_{1,5})_8$  (*octavinylsilsesquioxane*) [Koops et al. 1996],  $\text{H}_3\text{C}(\text{-O-Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5))_x\text{-O-CH}_3$  (metylo-fenylsiloksan) [Christy 1960], czy  $\text{c-C}_5\text{H}_{10}\text{SiCl}_2$  (1,1-dichloro-1-silacykloheksan) [TP et al. 2017]. Złożone cząsteczki o dużych rozmiarach geometrycznych mają pewne zalety w kontekście metody FEBID. Takie prekursorzy będą charakteryzowały się wysokim prawdopodobieństwem zderzenia elektronu z cząsteczką. Wraz ze złożonością cząsteczki wzrasta też zazwyczaj trudność w opisanu i pełnym zrozumieniu procesów fragmentacji wywołanych elektronami. Jako prekursorów w FEBID używano również bardzo prostych cząsteczek, jak  $\text{SiH}_4$  (silan) [Thompson et al. 1983] czy  $\text{Si}_2\text{H}_6$  (disilan) [Nakano et al. 1996]. W metodzie FEBID wykorzystywano też cząsteczki  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  (digerman) [Ketharanathan et al. 2006]. Struktury węglowe uzyskiwano zarówno z użyciem skomplikowanych, dużych prekursorów, ale i prostych cząsteczek, jak  $\text{CH}_4$  (metan) [Adachi et al. 1994] i  $\text{C}_2\text{H}_4$  etylen [Guise et al. 2004]. Oddziaływanie tych cząsteczek (silan, disilan, digerman, metan, etylen) z elektronami o niskich energiach jest już dość dobrze poznane, dzięki przeprowadzonym pracom doświadczalnym i teoretycznym [Perrin et al. 1982; Sueoka and Mori 1986; Zecca et al. 1991; Szymtkowski et al. 1997, 2001; Maia and Bettega 2003; Vinodkumar et al. 2008b; Hoshino et al. 2011]. Mają one jednak stosunkowo niskie wartości całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów, w porównaniu do drobin o większych rozmiarach geometrycznych. Nie wiele bardziej skomplikowane, a przy tym szeroko dostępne związki, takie jak  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  czy  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ , mają odpowiednie właściwości fizykochemiczne, aby być stosowane jako prekursorzy półprzewodnikowych struktur. Porównanie całkowitych przekrojów czynnych dla cząsteczek  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  i  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$  z całkowitymi przekrojami czynnymi dla  $\text{SiH}_4$  i  $\text{GeH}_4$  wykazało znacząco wyższe wartości w przypadku tych pierwszych. Przy energiach około 8 eV wartości całkowitych przekrojów czynnych dla metylowanych drobin są większe o około  $33 \times 10^{-20} \text{ m}^2 - 35 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . Porównując krzywe całkowitych przekrojów czynnych dla cząsteczek  $\text{CH}_4$  i  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ , zaobserwowano, że te drugie mają znacząco wyższe wartości w całym zakresie zbadanych energii elektronów. Przy 2 eV różnica ta wynosi około  $28 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ , natomiast przy 8 eV prawie  $50 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . Jak więc widać, istnieje dużo większe prawdopodobieństwo zderzenia powolnego elektronu z cząsteczkami metylowanymi. Dodatkowo metylacja  $\text{SiH}_4$  i  $\text{GeH}_4$  skutkuje przesunięciem położenia głównego maksimum TCS w stronę wyższej energii, korzystnie w odniesieniu do rozkładu energetycznego elektronów wtórnych.

Przy wyborze i projektowaniu prekursorów FEBID przydatne mogą być wszystkie korelacje między właściwościami fizykochemicznymi cząsteczek i zależnością energetyczną TCS. W przypadku, gdy nie są znane całkowite przekroje czynne, z użyciem reguły skalowania można oszacować ich wartości dla energii elektronów, przy której występuje maksimum oraz określić, w przypadku jakich drobin rozpraszanie jest bardziej efektywne.

# Rozdział 6

## Podsumowanie

Wyznaczone doświadczalnie, w ramach tej pracy, całkowite przekroje czynne na rozpraszanie elektronów, o energiach z zakresu od  $\sim 0,5$  eV do 300 eV, na drobinach czterochlorku cyny, czterochlorku tytanu, tetrametylometanu, tetrametylosilanu, tetrametylogermanu oraz 2-metyl-1-buten-3-ynu są pierwszymi takimi wynikami dostępnymi w literaturze przedmiotu. Na otrzymanych krzywych całkowitych przekrojów czynnych w ich zależności energetycznej zaobserwowano szereg struktur rezonansowych, które związane są z powstawaniem tymczasowych jonów ujemnych, złożonych z cząsteczki macierzystej i padającego elektronu. Rozpadają się one poprzez dysocjację lub autooderwanie dodatkowego elektronu. W przypadku struktury TCS obserwowanej przy niskich energiach elektronów dla cząsteczek  $\text{SnCl}_4$ , okazało się, że składają się na nią dwa stany rezonansowe, przy czym pierwszy może rozpaść się poprzez autooderwanie elektronu, a drugi zdysocjuje. Krzywa TCS dla drobin  $\text{TiCl}_4$  charakteryzuje się gwałtownym wzrostem wartości całkowitych przekrojów czynnych w stronę najniższych zmierzonych energii elektronów. W celu poznania natury tej struktury niezbędne są dalsze badania, zwłaszcza dysocjacyjnego wychwytu elektronu. Zależności energetyczne całkowitych przekrojów czynnych dla tetrametylometanu, tetrametylosilanu i tetrametylogermanu zdominowane są przez szerokie i asymetryczne maksimum, związane z tworzeniem krótko-żyjących jonów ujemnych. Również maksima obserwowane w przypadku cząsteczek 2-metyl-1-buten-3-ynu, występujące między 2 eV a 5 eV, przypisano stanom rezonansowym, powstałym w wyniku wychwytu padającego elektronu na nieobsadzony orbital molekularny  $\pi^*$ .

Dla metylowanych związków węgla, krzemu i germanu zaobserwowano silny wpływ metylacji na energetyczną zależność całkowitego przekroju czynnego - tzw. efekt metylacji. Jego analiza wykazała, że:

- metylacja powoduje przesunięcie, w stosunku do przypadku analogicznych związków bez grup metylowych, energii przy których występują zaobserwowane w TCS struktury rezonansowe,
- występuje wzrost wartości całkowitych przekrojów czynnych wraz ze wzrostem liczby grup metylowych w cząsteczce,
- zwiększanie liczby grup metylowych w cząsteczce skutkuje uwydatnieniem struktury obserwowanej przy energiach wyższych od energii głównego maksimum TCS.

Szczegółowa analiza uzyskanych wyników potwierdziła obserwowany wcześniej silny wpływ rodzaju atomów zewnętrznych na kształt krzywej TCS w zależności energii padających elektronów



oraz na wartości całkowitych przekrojów czynnych. Znaczące zmiany są widoczne dla energii elektronów poniżej 10 eV, gdzie dużą rolę w rozpraszaniu odgrywają procesy rezonansowe.

Potwierdzono również, że zmiana atomów centralnych nie wpływa znacząco na zależność energetyczną krzywych całkowitych przekrojów czynnych. Ma jednak ona dominujący wpływ na wzrost wartości całkowitych przekrojów czynnych wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka atomu centralnego. Wyjątek, w badanej grupie związków, stanowi TCS dla cząsteczek  $\text{TiCl}_4$  – przy energii głównego maksimum, ma najwyższą wartość spośród całkowitych przekrojów czynnych dla zbadanych w ramach pracy cząsteczek, co może być powiązane z wysoką wartością jego polaryzowalności w porównaniu do pozostałych drobin.

Analiza zmodyfikowanej reguły skalowania [Raju 2009], wykazała silną zależność między wartościami całkowitych przekrojów czynnych dla badanych drobin przy energiach rezonansowych i elektryczną polaryzowalnością cząsteczek oraz, dla szerszej grupy cząsteczek, elektrycznym momentem dipolowym.

Badanie wyznaczonych doświadczalnie całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów w funkcji energii na badanych związkach wykazało, że niskoenergetyczne elektrony wtórne, generowane efektywnie w technice FEBID, mogą mieć stosunkowo duży udział w procesach fragmentacji tych prekursorów.

W ramach kontynuacji badań prezentowanych w rozprawie możliwe są pomiary całkowitych przekrojów czynnych dla kolejnych, prostych oraz bardziej złożonych prekursorów dla metody FEBID. W kontekście uzyskanych wyników szczególnie interesujące mogą być pomiary dla tetraedrycznej cząsteczki tetrametylocyny oraz prekursorów platyny zawierających grupy metylowe: trimetylo-metylocyklopentadienyl platyny,  $\text{CH}_3(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$ , i trimetylo-cyklopentadienyl platyny,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$ .

## Dodatek A

# Zestawienie danych wykorzystanych do modyfikacji reguły skalowania

W poniższej tabeli podano nazwy oraz wzory sumaryczne cząsteczek, których całkowite przekroje czynne wykorzystane zostały przez G. G. Raju [Raju 2009] do otrzymania formuły 5.7. Podano w niej również dane związków, o które rozszerzono zbiór danych służący do weryfikacji i modyfikacji formuły 5.7. W tabeli A.1 zestawiono również wartości statycznej dipolowej polaryzowalności elektrycznej  $\alpha$ , stałego elektrycznego momentu dipolowego  $\mu$  i energii rezonansowej  $E_r$  wraz z odnośnikami do źródeł tych danych.

Tabela A.1: Energie rezonansowe  $E_r$  i odpowiadające im wartości całkowitych przekrojów czynnych  $\sigma_T$ ,  $\alpha$  - polaryzowalność,  $\mu$  - moment dipolowy.

Lp.	Związek chemiczny	Wzór sumaryczny	$\sigma_T$ [ $10^{-20}$ m <sup>2</sup> ]	$E_r$ [eV]	$\alpha$ [ $10^{-40}$ Fm <sup>2</sup> ]	$\mu$ [D]	Referencje
1	1,2-butadien	1,2-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	54,0	9,0	8,7	0,413	[Szymtkowski et al. 2014b; Zhao and Zhang 2004]
2	1,3-butadien	1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	51,3	9,5	9,61	0	[Szymtkowski and Kwitniewski 2003; Lide et al. 2016]
3	1,1-difluoroetylen	1,1-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	25,7	6,5	5,57	1,39	[Lide et al. 2016; Makochekanwa et al. 2007]
4	1,4-benzochinon	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	65	15	16,13	0	[Lide et al. 2016; Lozano et al. 2018d]
5	1-buten	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	55,9	8,5	8,87	0,359	[Możejko et al. 2012b; Lide et al. 2016]
6	1-butyn	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	54,0	7,5	8,24	0,782	[Szymtkowski et al. 2014a; Lide et al. 2016]
7	1-penten	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	68,1	6,5	10,73	0,5	[Szymtkowski et al. 2013; Lide et al. 2016]
8	2,3-dimetyl-2-buten	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84,0	9,0	13,35*	0	[Szymtkowski et al. 2015; Miller 1990]
9	2-butyn	2-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	51,4	8,0	8,01*	0	[Szymtkowski and Kwitniewski 2003; Miller 1990; Lide et al. 2016]
10	2-metyl-1,3-butadien	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	69,1	8,5	11,11	0,250	[Szymtkowski et al. 2016; Lide et al. 2016]
11	2-metyl-1-buten-3-yn	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	63,0	8,6	7,77	0,513	[Szymtkowski et al. 2018; Lide et al. 2016]
12	2-metyl-2-buten	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	71,7	8,0	10,81	0,192	[Zhao and Zhang 2004; Szymtkowski et al. 2015]
13	2-metylopropen	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	57,1	8,0	9,22	0,503	[Możejko et al. 2012b; Lide et al. 2016]
14	aldehyd octowy	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	47,6	8,0	5,12	2,72	[Szymtkowski 2010; Lide et al. 2016]
15	aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	59,1	8,5	7,12	2,88	[Szymtkowski 2010; Lide et al. 2016]
16	acetylen	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	27,6	7,5	3,7	0	[Szymtkowski et al. 2014a; Lide et al. 2016]
17	alkohol tetrahydrofurfurylowy	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	68,3	9,0	9,10	2,1	[Możejko et al. 2006; Lide et al. 2016; Raju 2011]
18	allen	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	38,5	10,0	6,96	0	[Szymtkowski and Kwitniewski 2002b; Lide et al. 2016; Szymtkowski et al. 2014b]
19	amoniak	NH <sub>3</sub>	23,4	9,5	2,34	1,471	[Szymtkowski et al. 1989; Lide et al. 2016]
20	argon	Ar	23,9	13,0	13,01,82	0	[Szymtkowski et al. 1996; Lide et al. 2016]
21	azot cząsteczkowy	N <sub>2</sub>	33,4	2,45	1,94	0	[Szymtkowski et al. 1996; Lide et al. 2016]
22	benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	58,1	8,5	11,48	0	[Możejko et al. 1996b; Lide et al. 2016]
23	bromek metylu	CH <sub>3</sub> Br	40,40	7,5	6,7	1,89	[Krzysztofowicz and Szymtkowski 1994; Lide et al. 2016]
24	butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	60,0	7,5	9,12	0,05	[Raju 2009]
25	chlor cząsteczkowy	Cl <sub>2</sub>	42,8	8,0	5,13	0	[Raju 2009]
26	chlorek metylu	CH <sub>3</sub> Cl	35,4	7,5	5,95	1,82	[Krzysztofowicz and Szymtkowski 1995; Lide et al. 2016]
27	chlorek siarkowy	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	58,3	9,5	11,68	1,810	[Szymtkowski et al. 2006; Lide et al. 2016]

Lp.	Związek chemiczny	Wzór sumaryczny	$\sigma_T$ [ $10^{-20}$ m <sup>2</sup> ]	$E_r$ [eV]	$\alpha$ [ $10^{-40}$ Fm <sup>2</sup> ]	$\mu$ [D]	Referencje
28	chlorodifluorometan	CHClF <sub>2</sub>	31,4	15,0	6,57	1,42	[Yamada et al. 2008; Lide et al. 2016]
29	chlorotrifluorometan	CClF <sub>3</sub>	31,8	2,0	6,22	0,6	[Raju 2009]
30	cyklopropan	c-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	36,3	9,5	6,3	0	[Szymtkowski and Kwitniewski 2002a; Lide et al. 2016]
31	cyklofluorobutan	c-C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	46,5	40	10,28	0	[Raju 2009]
32	czterochlorek cyny	SnCl <sub>4</sub>	101,4	9,6	15,35	0	[Lide et al. 2016]
33	dichlorodifluorometan	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	49,2	10,0	8,69	0,51	[Yamada et al. 2008; Lide et al. 2016]
34	dichlorometan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	52,8	10,0	8,82	1,6	[Lozano et al. 2018d; Lide et al. 2016]
35	disilan	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	69,0	7,8	12,35	0	[Szymtkowski et al. 2001; Lide et al. 2016]
36	dwusiarczek węgla	CS <sub>2</sub>	53,1	7,0	9,86	0	[Szymtkowski 1987b; Lide et al. 2016]
37	dwutlenek azotu	NO <sub>2</sub>	18,0	14,0	3,36	0,316	[Szymtkowski and Mozejko 2006; Lide et al. 2016]
38	dwutlenek siarki	SO <sub>2</sub>	34,0	5,0	4,76	1,63	[Szymtkowski and Maciąg 1986; Lide et al. 2016]
39	dwutlenek węgla	CO <sub>2</sub>	16,7	3,8	3,24	0	[Szymtkowski et al. 1987; Lide et al. 2016]
40	etan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	34,7	7,5	4,93	0	[Szymtkowski and Krzysztofowicz 1995; Lide et al. 2016]
41	etylen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	31,9	8,25	4,73	0	[Szymtkowski et al. 2003; Lide et al. 2016]
42	fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	36,8	15	12,35	1,22	[da Costa et al. 2015; Lide et al. 2016]
43	fluorek chlororku siarczyny	SO <sub>2</sub> ClF	44,6	9,5	10,12	1,9	[Szymtkowski et al. 2005b]
44	fluorek metylu	CH <sub>3</sub> F	24,5	6,5	3,3	1,86	[Krzysztofowicz and Szymtkowski 1995; Lide et al. 2016]
45	fluorotrichlorometan	CCl <sub>3</sub> F	54,0	1,8	10,54	0,45	[Raju 2009]
46	fosforowodów	PH <sub>3</sub>	45,3	6,0	5,38	0,57	[Szymtkowski et al. 2004b; Lide et al. 2016]
47	furan	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	51,1	7,6	8,1	0,66	[Szymtkowski et al. 2010; El-Bakali Kassimi and Lin 1998; Christophorou and Olthoff 2004]
48	german	GeH <sub>4</sub>	58,8	3,8	5,31	0	[Mozejko et al. 1996a; Lide et al. 2016; Hohm 2013]
49	heksafluoroetan	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	34,0	8,5	7,59	0	[Szymtkowski et al. 2000; Lide et al. 2016]
50	heksafluoroaceton	C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> O	40,8	8,5	8,68	0,56	[Szymtkowski et al. 2011]
51	heksafluorobenzen	C <sub>6</sub> F <sub>6</sub>	35,7	11,9	10,66	0	[Kasperski et al. 1997; Lide et al. 2016]
52	heksafluorek siarki	SF <sub>6</sub>	24,0	2,5	7,28	0	[Kasperski et al. 1997; Lide et al. 2016]
53	heksafluorek wolframu	WF <sub>6</sub>	31,4	3,0	16,07	0	[Szymtkowski et al. 2000; Raju 2009]
54	izoksazol	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> NO	51,7	7,5	7,34	2,9	[Mozejko et al. 2012a; Lide et al. 2016; Jug et al. 2003]
55	jodek metylu	CH <sub>3</sub> I	58,1	6,8	8,87	1,62	[Szymtkowski and Krzysztofowicz 1993; Lide et al. 2016]
56	krypton	Kr	28,5	12,0	2,76	0	[Szymtkowski et al. 1996; Lide et al. 2016]
57	kwas mrówkowy	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	29,27**	7,8**	3,78	1,43	[Lide et al. 2016]
58	metan	CH <sub>4</sub>	27,4	8,0	2,88	0	[Zecca et al. 1991; Lide et al. 2016]

Lp.	Związek chemiczny	Wzór sumaryczny	$\sigma_T$ [ $10^{-20}$ m <sup>2</sup> ]	$E_r$ [eV]	$\alpha$ [ $10^{-40}$ Fm <sup>2</sup> ]	$\mu$ [D]	Referencje
59	metanol	CH <sub>4</sub> O	26,8	8,5	3,66	1,7	[Szymkowski and Krzysztofowicz 1995; Lide et al. 2016]
60	metanotiol	CH <sub>4</sub> S	44,05	8,1	5,9	1,53	[Szymkowski et al. 1995; Lide et al. 2016]
61	metyloamina	CH <sub>5</sub> N	29,2	8,5	4,46	1,33	[Szymkowski and Krzysztofowicz 1995; Lide et al. 2016]
62	neon	Ne	3,78	25,0	0,44	0	[Szymkowski et al. 1996; Lide et al. 2016]
63	Oktafluoropropan	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	36,7	4,0	9,74	0,07	[Raju 2009]
64	ozon	O <sub>3</sub>	16,0	4,0	3,57	0,53	[Raju 2009]
65	pirydyna	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	71,3	7,5	10,21	2,215	[Szymkowski et al. 2019; Lide et al. 2016]
66	propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	49,6	8,5	7,0	0,084	[Szymkowski and Kwitnewski 2002b; Lide et al. 2016]
67	propen	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	44,0	9,5	6,96	0,366	[Szymkowski and Kwitnewski 2002a; Lide et al. 2016]
69	propyn	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	38,9	8,5	6,88	0,784	[Szymkowski and Kwitnewski 2002b; Lide et al. 2016]
70	rteć	Hg	265,0	0,4	6,34	0	[Raju 2009]
71	siarczek karbonylu	OCS	55,0	1,1	6,35	0,712	[Raju 2009]
72	siarkowodór	H <sub>2</sub> S	38,0	8,0	4,21	0,97	[Raju 2009]
73	silan	SiH <sub>4</sub>	56,6	2,9	6,05	0	[Szymkowski et al. 1997; Lide et al. 2016]
74	tetrachlorek germanu	GeCl <sub>4</sub>	79,7	9,6	16,8	0	[Szymkowski et al. 1997; Lide et al. 2016]
75	tetrachlorek krzemu	SiCl <sub>4</sub>	76,9	9,8	12,49	0	[Możejko et al. 1999; Lide et al. 2016]
76	tetrachlorek węgla	CCl <sub>4</sub>	72,4	7,5	11,68	0	[Szymkowski et al. 1992; Lide et al. 2016]
77	tetrafluorek germanu	GeF <sub>4</sub>	32,7	6,4	4,44	0	[Szymkowski et al. 1998; Hohm 2013]
78	tetrafluorek krzemu	SiF <sub>4</sub>	25,8	8,6	6,06	0	[Karwasz et al. 1998; Lide et al. 2016]
79	tetrafluorek siarki	SF <sub>4</sub>	31,9	11,25	8,9	0,632	[Szymkowski et al. 2005a; Stevens Miller et al. 1995; Tolles and Gwinn 1962]
80	tetrafluorek węgla	CF <sub>4</sub>	22,0	9,0	4,26	0	[Szymkowski et al. 1992; Lide et al. 2016]
81	tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	52,0	6,0	8,9*	1,75	[Możejko et al. 2006; Lide et al. 2016; Miller 1990]
82	tetrahydropyran	c-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	67,8	8,5	10,9*	1,58	[Szymkowski and Prasińska-Denga 2010; Lide et al. 2016; Miller 1990]
83	tetrametylogerman	GeC <sub>4</sub> H <sub>12</sub>	87,0	5,9	13,68	0	[Stefanowska-Tur et al. 2019a; Maroulis and Hohm 2007; Lide et al. 2016]
84	tetrametylometan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	75,6	6,6	11,35	0	[Stefanowska-Tur et al. 2019a; Lide et al. 2016]
85	tetrametylosilan	SiC <sub>4</sub> H <sub>12</sub>	82,9	5,6	12,91	0	[Stefanowska-Tur et al. 2019a; Lide et al. 2016; Good and Hope 1971]
86	tiofen	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	61,4	13,0	10,76	0,55	[Lozano et al. 2018b; Lide et al. 2016]
87	tlen cząsteczkowy	O <sub>2</sub>	11,0	12,0	1,75	0	[Szymkowski et al. 1996; Lide et al. 2016]

Lp.	Związek chemiczny	Wzór sumaryczny	$\sigma_T$ [ $10^{-20}$ m <sup>2</sup> ]	$E_r$ [eV]	$\alpha$ [ $10^{-40}$ Fm <sup>2</sup> ]	$\mu$ [D]	Referencje
88	tlenek azotu	NO	12,3	1,2	1,89	0,159	[Szymtkowski et al. 1996; Lide et al. 2016]
89	tlenek diazotu	N <sub>2</sub> O	12,0	2,3	3,37	0,167	[Raju 2009]
90	tlenek etylenu	c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	37,2	8,3	4,93	1,89	[Szymtkowski et al. 2008; Lide et al. 2016]
91	tlenek trimetylenu	c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	52,0	7,3	6,79*	1,94	[Szymtkowski et al. 2009; Miller 1990; Lide et al. 2016]
92	tlenek węgla	CO	43,8	1,9	2,17	0,11	[Szymtkowski et al. 1996; Lide et al. 2016]
93	toluen	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	70,0	8,5	13,68	0,375	[Kato et al. 2007; Lide et al. 2016]
94	trichlorek boru	BCl <sub>3</sub>	61,4	10,0	10,44	0	[Domaracka et al. 2005; Lide et al. 2016]
95	trifluorek azotu	NF <sub>3</sub>	28,0	2,7	4,03	0,235	[Szymtkowski et al. 2004a; Lide et al. 2016]
96	trifluorek boru	BF <sub>3</sub>	19,2	3,6	3,68	0	[Szymtkowski et al. 2004c; Lide et al. 2016]
97	trifluorek fosforu	PF <sub>3</sub>	32,9	11,0	4,93	1,1	[Szymtkowski et al. 2004c; Domaracka et al. 2007]
98	trifluoroiodometan	CF <sub>3</sub> I	49,5	5,0	10,28	0,92	[Raju 2009]
99	trifluorometan	CF <sub>3</sub> H	25,0	7,0	3,97	1,65	[Raju 2009]
100	trimetyloamina	NC <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	61,3	8,8	9,07	0,612	[Szymtkowski et al. 2007; Lide et al. 2016]
101	trimetyloboran	BC <sub>3</sub> D <sub>9</sub>	61,3	7,0	8,9	0	[Domaracka et al. 2006, 2007]
102	trimetylofosfina	PC <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	72,3	5,5	10,01	1,2	[Domaracka et al. 2007]
103	woda	H <sub>2</sub> O	21,1	9,0	1,61	1,85	[Szymtkowski 1987a; Lide et al. 2016]
104	woda-d2	D <sub>2</sub> O	19,9	8,5	1,4	1,85	[Szymtkowski et al. 1991; Lide et al. 2016; Dyke and Muentner 1973]
105	wodór cząsteczkowy	H <sub>2</sub>	16,8	3,25	0,89	0	[Szymtkowski et al. 1996; Lide et al. 2016]
106	xenon	Xe	43,4	6,5	4,49	0	[Szymtkowski et al. 1996; Lide et al. 2016]

\* Polaryzowalność oszacowana na podstawie formuły sumacyjnej [Miller 1990].

\*\* Nieopublikowany wynik P. Możejko.

## Dodatek B

# Oszacowane całkowite przekroje czynne dla cząsteczek $XH_n(CH_3)_m$ ( $X = C, Si, Ge$ )

Poniższe tabele zawierają zestawienie przewidywanych wartości całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na 1-krotnie, 2-krotnie, 3-krotnie oraz 4-krotnie metylowanych cząsteczkach  $XH_4$  ( $X = C, Si, Ge$ ) [Stefanowska-Tur et al. 2019b], oszacowane przy użyciu pół-empirycznych wzorów 5.1, 5.2 i 5.3.

Tabela B.1: Całkowite przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach  $CH_n(CH_3)_m$ .

E	TCS	TCS	TCS	TCS
	$CH_3(CH_3)$	$CH_2(CH_3)_2$	$CH(CH_3)_m$	$C(CH_3)_4$
7,5	37,5	48,4	59,4	70,3
10,5	36,7	47,5	58,4	69,2
12,5	35,1	45,8	56,4	67,1
16	32,5	42,8	53,0	63,3
20	30,1	40,5	51,0	61,5
25	27,9	38,3	48,7	59,1
30	25,9	35,2	45,5	55,3
45	21,3	29,8	38,3	46,8
50	20,6	28,9	37,2	45,4
60	19,6	27,5	35,5	43,4
70	18,6	26,2	33,7	41,3
80	17,5	24,7	31,9	39,0
90	16,4	23,2	30,0	36,8
100	15,4	21,8	28,2	34,6

Tabela B.2: Całkowite przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach  $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_m$ .

E	TCS	TCS	TCS	TCS
	$\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$	$\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$	$\text{SiH}(\text{CH}_3)_m$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
7,5	56,2	66,0	75,7	85,5
10,5	50,5	60,2	69,8	79,4
12,5	48,3	58,6	68,8	79,1
15	46,5	56,5	66,5	76,5
20	41,8	51,7	61,7	71,7
25	39,7	49,7	59,8	69,8
30	35,1	44,3	53,5	62,7
50	27,8	35,4	43,1	50,8
75	23,5	30,5	37,4	44,4
100	19,8	25,7	31,7	37,6
150	15,8	20,7	25,5	30,4
200	13,4	17,4	21,5	25,6

Tabela B.3: Całkowite przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach  $\text{GeH}_n(\text{CH}_3)_m$ .

E	TCS	TCS	TCS	TCS
	$\text{GeH}_3(\text{CH}_3)$	$\text{GeH}_2(\text{CH}_3)_2$	$\text{GeH}(\text{CH}_3)_m$	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$
7,5	58,3	68,1	77,8	87,6
10,5	55,1	64,8	74,4	84,0
12,5	52,8	63,1	73,3	83,6
15	49,9	59,9	69,9	79,9
20	43,5	53,4	63,4	73,4
25	40,8	50,8	60,8	70,9
30	37,1	46,3	55,5	64,7
50	29,4	37,0	44,7	52,4
75	24,2	31,2	38,1	45,1
100	20,9	26,8	32,8	38,7
150	16,9	21,8	26,6	31,5
200	13,9	18,0	22,0	26,1



# Dodatek C

## Dorobek publikacyjny autorki

Artykuły naukowe:

1. Szmytkowski, Cz., Stefanowska, S., Zawadzki, M., Ptasińska-Denga, E., Możejko, P. (2015). Electron collisions with methyl-substituted ethylenes: Cross section measurements and calculations for 2-methyl-2-butene and 2, 3-dimethyl-2-butene. The Journal of Chemical Physics, 143:064306
2. Szmytkowski, Cz., Stefanowska, S., Zawadzki, M., Ptasińska-Denga, E., Możejko, P. (2016). Electron scattering from 2-methyl-1,3-butadiene,  $C_5H_8$ , molecules: Role of methylation. Physical Review A, 94:042706.
3. Szmytkowski, Cz., Stefanowska, S., Ptasińska-Denga, E., Możejko, P. (2018). Cross-sections for electron-scattering from 2-methyl-1-buten-3-yne,  $C_5H_6$ , molecules. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 222:24–30.
4. Stefanowska-Tur, S., Możejko, P., Ptasińska-Denga, E., Szmytkowski Cz. (2018). Electron scattering on  $X(CH_3)_4$  molecules: applicability of simple additivity rule and role of methylation. 29 Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases: SPIG 2018 Contributed Papers, 35-38.
5. Szmytkowski, Cz., Stefanowska, S., Tańska, N., Żywicka, B., Ptasińska-Denga, E., Możejko P. (2019). Cross sections for electron collision with pyridine [ $C_5H_5N$ ] molecule. Molecular Physics, 117:395–403.
6. Stefanowska-Tur, S., Możejko, P., Ptasińska-Denga, E., Szmytkowski Cz. (2019). Electron collisions with  $X(CH_3)_4$  molecules ( $X = C, Si, Ge$ ). The Journal of Chemical Physics, 150:094303.
7. Możejko, P., Stefanowska-Tur, S., Ptasińska-Denga, E., Szmytkowski, Cz. (2019). Electron scattering from tin tetrachloride ( $SnCl_4$ ) molecules. The Journal of Chemical Physics, 151:064305.
8. Stefanowska-Tur, S., Możejko, P., Ptasińska-Denga, E., Szmytkowski, Cz. (2019). Role of methylation in electron scattering on  $X(CH_3)_4$  ( $X = C, Si, Ge$ ) molecules. Journal of Physics: Conference Series, przyjęty do druku.

Abstrakty konferencyjne:

1. Szmytkowski, Cz., Stefanowska, S., Ptasińska-Denga, E., Możejko, P. 4<sup>th</sup> XLIC (XUV/X-ray light and fast ions for ultrafast chemistry) General Meeting 2017 Cost Action, Czechy, Praga. *Electron scattering total cross sections for selected hydrocarbons: role of methylation and bonds multiplicity*. Book of Abstracts: 39 - wystąpienie podczas Young Scientist Forum.
2. Szmytkowski, Cz., Stefanowska, S., Ptasińska-Denga, E., Możejko, P. 8<sup>th</sup> International Meeting on Atomic and Molecular Physics and Chemistry (IMAMPC) 2017, Polska, Toruń. *Experimental electron scattering total cross sections from 2-methyl-1-buten-3-yne (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) molecules*. Book of Abstracts: 108 - prezentacja posteru.
3. Możejko, P., Stefanowska, S., Ptasińska-Denga, E., Szmytkowski, Cz. 8<sup>th</sup> International Meeting on Atomic and Molecular Physics and Chemistry (IMAMPC) 2017, Polska, Toruń. *Electron interaction with molecules of tetrahedral symmetry: total cross section measurements for electron scattering from tin(IV) chloride*. Book of Abstracts: 54 - komunikat konferencyjny.
4. Szmytkowski, Cz., Stefanowska, S., Ptasińska-Denga, E., Możejko, P. 49<sup>th</sup> Conference of the European Group on Atomic Systems (EGAS) 2017, Wielka Brytania, Durham. *Electron collisions with selected hydrocarbons: relation between total cross section and physical properties of molecule*. Book of Abstracts: 148 - prezentacja posteru.
5. Możejko, P., Stefanowska, S., Ptasińska-Denga, E., Szmytkowski, Cz. 4<sup>th</sup> Chemistry for Electron-Induced Nanofabrication (CELINA) - COST Action CM1301 2017, Portugalia, Porto. *Experimental electron scattering total cross sections from tin tetrachloride (SnCl<sub>4</sub>) molecules*. Book of Abstracts: 50 - prezentacja posteru.
6. Stefanowska, S., Możejko, P., Ptasińska-Denga, E., Szmytkowski, Cz. 3<sup>rd</sup> International Workshop on Dissociative Electron Attachment (DEA) 2018, Praga, Czechy. *Total cross section (TCS) measurements for electron-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> scattering*. Book of Abstracts: 71 - prezentacja posteru.
7. Możejko, P., Stefanowska, S., Ptasińska-Denga, E., Szmytkowski, Cz. The International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces (MPS) 2018, Węgry, Budapeszt. *Electron scattering total cross section from tetrahedral molecules: C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>*. Programme and Book of Abstracts: 54 - prezentacja posteru.
8. Stefanowska-Tur, S., Możejko, P., Ptasińska-Denga, E., Szmytkowski Cz. XXI<sup>st</sup> International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms (POSMOL) 2019, Serbia, Belgrad. *Total cross section for electron scattering from SnCl<sub>4</sub> molecules*. Book of Abstracts: 98 - prezentacja posteru.
9. Stefanowska-Tur, S., Szmytkowski Cz., Ptasińska-Denga, E., Możejko, P. XXXI<sup>st</sup> International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC) 2019, Francja, Deauville. *Role of methylation in electron scattering on X(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (X= C, Si, Ge) molecules*. Book of Abstracts, Special Reports and Posters: 589 - wystąpienie (special report) oraz prezentacja posteru MO-060.

10. Stefanowska-Tur, S., Szmytkowski Cz., Ptasińska-Denga, E., Możejko, P. XXXI<sup>st</sup> International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC) 2019, Francja, Deauville. *Methylation effect in  $e^-$ -scattering on methyl-substituted ethylenes*. Book of Abstracts: 372 - prezentacja posteru TH-125.
11. Możejko, P., Stefanowska, S., Ptasińska-Denga, E., Szmytkowski, Cz. XXXI<sup>st</sup> International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC) 2019, Francja, Deauville. *Total cross section measurements for electron scattering from tin(IV) chloride ( $\text{SnCl}_4$ )*. Book of Abstracts: 895 - prezentacja posteru TU-111.

# Spis rysunków

2.1	Schemat klasyfikacji stanów rezonansowych. . . . .	14
3.1	Ideowy schemat liniowej metody transmisyjnej . . . . .	20
3.2	Schemat elektrostatycznego spektrometru elektronów wykorzystanego w badaniach prezentowanych w rozprawie. . . . .	22
3.3	Fotografia przedstawiająca elektrostatyczny spektrometr elektronowy . . . . .	23
3.4	Schemat elektrostatycznego cylindrycznego $127^\circ$ selektora energii. . . . .	24
3.5	Całkowite przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na drobinach pirydyny ( $C_5H_5N$ ) . . . . .	29
4.1	Doświadczalny całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elektronów na drobinach $SnCl_4$ w funkcji energii padających elektronów . . . . .	34
4.2	Analiza pierwszej struktury rezonansowej w TCS dla cząsteczki $SnCl_4$ . . . . .	34
4.3	Drugi i trzeci najniższy nieobsadzony orbital molekularny (LUMO) cząsteczki $SnCl_4$ . . . . .	35
4.4	Porównanie teoretycznych przekrojów czynnych na jonizację indukowaną zderzeniami z elektronami (ICS) oraz rozproszenie sprężyste elektronów (ECS) dla cząsteczki $SnCl_4$ . . . . .	36
4.5	Porównanie doświadczalnego TCS dla drobin $SnCl_4$ z wartościami teoretycznymi . . . . .	37
4.6	Całkowity przekrój czynny na rozproszenie elektronów na drobinach $TiCl_4$ w funkcji energii padających elektronów . . . . .	40
4.7	Porównanie doświadczalnego całkowitego przekroju czynnego na rozpraszanie elektronów na drobinach $C(CH_3)_4$ z wynikami obliczeń teoretycznych . . . . .	43
4.8	Trzy najniższe nieobsadzone orbitale molekularne (LUMO) cząsteczki $C(CH_3)_4$ . . . . .	44
4.9	Doświadczalny całkowity przekrój czynny na rozpraszanie elektronów na drobinach $Si(CH_3)_4$ w funkcji energii padających elektronów . . . . .	47
4.10	Trzy najniższe nieobsadzone orbitale molekularne (LUMO) cząsteczki $Si(CH_3)_4$ . . . . .	47
4.11	Przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na drobinach $Si(CH_3)_4$ . . . . .	47
4.12	Porównanie doświadczalnych oraz teoretycznych przekrojów czynnych na jonizację (ICS) oraz rozproszenie sprężyste (ECS) dla cząsteczki $Si(CH_3)_4$ . . . . .	48
4.13	Porównanie doświadczalnego całkowitego przekroju czynnego na rozpraszanie elektronów na drobinach $Ge(CH_3)_4$ z wynikami obliczeń teoretycznych . . . . .	51
4.14	Trzy najniższe nieobsadzone orbitale molekularne LUMO cząsteczki $Ge(CH_3)_4$ . . . . .	51
4.15	Struktura geometryczna cząsteczki 2-metyl-1-buten-3-ynu ( $C_5H_6$ ). . . . .	52
4.16	Porównanie doświadczalnego całkowitego przekroju czynnego na rozpraszanie elektronów na drobinach 2-metyl-1-buten-3-ynu ( $C_5H_6$ ) z wynikami obliczeń teoretycznych . . . . .	53

4.17	Porównanie doświadczalnych całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach: 2-metyl-1-buten-3-ynu, 2-metyl-1,3-butadienu oraz 1,3-butadienu wraz ze strukturami chemicznymi wymienionych związków . . . . .	54
4.18	Analiza struktury rezonansowej przy energii 2 - 5 eV w TCS dla cząsteczki 2-metyl-1-buten-3-ynu . . . . .	55
5.1	Struktura chemiczna i porównanie doświadczalnych TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach: etylenu, propenu, 2-metylopropenu, 2-metylo-2-butenu oraz 2,3-dimetylo-2-butenu . . . . .	57
5.2	Porównanie zależności energetycznych doświadczalnych całkowitych przekrojów czynnych dla drobin $X(CH_3)_4$ oraz $XH_4$ (gdzie $X=C, Si, Ge$ ) . . . . .	60
5.3	Porównanie zmierzonych oraz oszacowanych, za pomocą prostej reguły sumacyjnej, całkowitych przekrojów czynnych dla wybranych cząsteczek . . . . .	62
5.4	Porównanie całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na drobinach $X(CH_3)_4$ , gdzie $X = C, Si, Ge$ . . . . .	63
5.5	Porównanie całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na drobinach: $CCl_4, SiCl_4, GeCl_4, SnCl_4$ oraz $TiCl_4$ . . . . .	64
5.6	Struktura geometryczna cząsteczek: $XH_4, XF_4, XCl_4$ oraz $X(CH_3)_4$ , gdzie $X = C, Si, Ge$ . . . . .	65
5.7	Porównanie doświadczalnych całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na drobinach: $CH_4, CF_4, CCl_4$ oraz $C(CH_3)_4$ . . . . .	66
5.8	Porównanie doświadczalnych całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na drobinach: $SiH_4, SiF_4, SiCl_4$ oraz $Si(CH_3)_4$ . . . . .	68
5.9	Porównanie doświadczalnych całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na drobinach: $GeH_4, GeF_4, GeCl_4$ oraz $Ge(CH_3)_4$ . . . . .	68
5.10	Typowe zachowanie krzywej TCS dla poszczególnych rejonów energii padających elektronów na przykładzie danych rekomendowanych dla cząsteczki $CF_4$ . . . . .	69
5.11	Graficzna reprezentacja równania 5.7 . . . . .	71
5.12	Całkowite przekroje czynne, dla wybranych energii zderzenia, w zależności od liczby elektronów cząsteczek: $C(CH_3)_4, Si(CH_3)_4, Ge(CH_3)_4, SnCl_4$ oraz $TiCl_4$ . . . . .	72
5.13	Porównanie doświadczalnych całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach $YCl_4$ ( $Y = Sn, Ti$ ) oraz $X(CH_3)_4$ ( $X = C, Si, Ge$ ) z wartościami obliczonymi za pomocą wzoru 5.9 . . . . .	73
5.14	Porównanie doświadczalnych całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach $YCl_4$ ( $Y = Sn, Ti$ ) oraz $X(CH_3)_4$ ( $X = C, Si, Ge$ ) z wartościami obliczonymi za pomocą wzoru 5.10 . . . . .	73



# Spis tablic

3.1	Typowe zakresy wartości wielkości mierzonych w doświadczeniu, które wykorzystywane są do wyznaczenia TCS. . . . .	21
3.2	Wartości maksymalnych statystycznych niepewności pomiarowych dla badanych związków. . . . .	27
3.3	Wartości maksymalnych potencjalnych niepewności systematycznych dla badanych związków. . . . .	28
4.1	Zestawienie badanych związków chemicznych. . . . .	32
4.2	Doświadczalny TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach SnCl <sub>4</sub> . . . . .	33
4.3	Pozycje energetyczne obserwowanych struktur dla cząsteczek SnCl <sub>4</sub> . . . . .	35
4.4	Doświadczalny TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach TiCl <sub>4</sub> . . . . .	39
4.5	Pozycje energetyczne obserwowanych struktur dla cząsteczek TiCl <sub>4</sub> . . . . .	41
4.6	Doświadczalny TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	43
4.7	Doświadczalny TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	46
4.8	Pozycje energetyczne obserwowanych struktur dla cząsteczek Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	48
4.9	Doświadczalny TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	50
4.10	Doświadczalne TCS na rozpraszanie elektronów na drobinach C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	53
5.1	Energie przy których występują maksima niskoenergetycznych struktur rezonansowych ( $E_{max1}$ ) oraz szerokości połówkowe FWHM tych struktur dla omawianych związków. . . . .	58
5.2	Energie elektronów, dla których TCS osiągają maksymalne wartości dla omawianych tetraedrycznych związków węgla, krzemu i germanu. . . . .	59
5.3	Wartości polaryzowalności elektrycznej porównywanych cząsteczek, oraz wartości TCS dla energii 1 eV (w przypadku cząsteczek CX <sub>4</sub> i GeX <sub>4</sub> ) lub 0,7 eV (w przypadku cząsteczek SiX <sub>4</sub> ) . . . . .	67
5.4	Wartości całkowitych przekrojów czynnych dla energii rezonansowych, oszacowane na podstawie zmodyfikowanego wzoru 5.7, dla wybranych prekursorów FE-BID. . . . .	71
A.1	Energie rezonansowe $E_r$ i odpowiadające im wartości całkowitych przekrojów czynnych $\sigma_T$ , $\alpha$ - polaryzowalność, $\mu$ - moment dipolowy. . . . .	79
B.1	Całkowite przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach CH <sub>n</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>m</sub> . . . . .	83
B.2	Całkowite przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach SiH <sub>n</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>m</sub> . . . . .	84
B.3	Całkowite przekroje czynne na rozpraszanie elektronów na cząsteczkach GeH <sub>n</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>m</sub> . . . . .	84



# Bibliografia

- Aarik, J., Aidla, A., Mändar, H., and Uustare, T. (2001). Atomic layer deposition of titanium dioxide from  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$ : investigation of growth mechanism. Applied Surface Science, 172(1-2):148–158.
- Adachi, H., Nakane, H., and Katamoto, M. (1994). Field emission characteristics of a carbon needle made by use of electron-beam-assisted decomposition of methane. Applied Surface Science, 76:11–15.
- Aflatooni, K., Gallup, G., and Burrow, P. (1998). Electron attachment energies of the DNA bases. The Journal of Physical Chemistry A, 102(31):6205–6207.
- Akama, Y., Nishimura, E., Sakai, A. s., and Murakami, H. (1990). New scanning tunneling microscopy tip for measuring surface topography. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 8(1):429–433.
- Ali, E., Granados, C., Sakaamini, A., Harvey, M., Ancarani, L. U., Murray, A. J., Dogan, M., Ning, C., Colgan, J., and Madison, D. (2019). Triple differential cross sections for electron-impact ionization of methane at intermediate energy. The Journal of Chemical Physics, 150(19):194302.
- Ali, M., Kim, Y.-K., Hwang, W., Weinberger, N., and Rudd, M. E. (1997). Electron-impact total ionization cross sections of silicon and germanium hydrides. The Journal of Chemical Physics, 106(23):9602–9608.
- Allan, M. (1984). Electronic structure of the 1,3-butadiyne anion studied by electron transmission and vibrational excitation spectra in the gas phase. Chemical Physics, 86(3):303–309.
- Allan, M. (1989). Study of triplet states and short-lived negative ions by means of electron impact spectroscopy. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 48(2):219–351.
- Allan, M. (1992). Measurement of differential cross sections for excitation of helium by electron impact within the first 4 eV above threshold. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 25(7):1559.
- Allan, M. (2007). Absolute angle-differential elastic and vibrational excitation cross sections for electron collisions with tetrahydrofuran. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 40(17):3531.
- Allan, M. and Andric, L. (1996).  $\sigma^*$  resonances in electron impact-induced vibrational excitation of n-propane, cyclopropane, ethylene oxide, cyclopentane, and cyclohexane. The Journal of Chemical Physics, 105(9):3559–3568.

- Allan, M., May, O., Fedor, J., Ibănescu, B. C., and Andric, L. (2011). Absolute angle-differential vibrational excitation cross sections for electron collisions with diacetylene. Physical Review A, 83(5):052701.
- Allen, G., Armstrong, R., Aroney, M., Pierens, R., and Skamp, K. (1986). Anisotropic polarizabilities of tin(IV)-containing groups. Australian Journal of Chemistry, 39(2):221–225.
- Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Bochsler, P., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M. R., Cottin, H., et al. (2016). Prebiotic chemicals—amino acid and phosphorus—in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. Science Advances, 2(5):e1600285.
- Applequist, J., Carl, J. R., and Fung, K.-K. (1972). Atom dipole interaction model for molecular polarizability. Application to polyatomic molecules and determination of atom polarizabilities. Journal of the American Chemical Society, 94(9):2952–2960.
- Ariyasinghe, W. and Powers, D. (2002). Total electron scattering cross sections of CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in the energy range 200–1400 eV. Physical Review A, 66(5):052716.
- Azevedo, D. L., Bettega, M. H., Ferreira, L. G., and Lima, M. A. (2000). Scattering of low-energy electrons by TiCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub> and CCl<sub>4</sub>: a comparison of elastic cross sections. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 33(24):5467.
- Baek, W. and Grosswendt, B. (2003). Total electron scattering cross sections of He, Ne and Ar, in the energy range 4 eV–2 keV. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 36(4):731.
- Baker, A. G. and Morris, W. C. (1961). Deposition of metallic films by electron impact decomposition of organometallic vapors. Review of Scientific Instruments, 32(4):458–458.
- Bald, I., Čurík, R., Kopyra, J., and Tarana, M. (2017). Dissociative electron attachment to biomolecules. In Nanoscale Insights into Ion-Beam Cancer Therapy, pages 159–207. Springer, Cham.
- Bancroft, G., Pellach, E., and Tse, J. (1982). High-resolution helium (He I and He II) photoelectron spectra of titanium tetrachloride, tin tetrachloride, and tetramethyltin. Inorganic Chemistry, 21(8):2950–2955.
- Barp, M. V. and Arretche, F. (2019). Rotational excitation of tetrahedral molecules by positron/electron impact. XXI<sup>st</sup> International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms: POSMOL 2019 Book of Abstracts, page 50.
- Bartschat, K. and Kushner, M. J. (2016). Electron collisions with atoms, ions, molecules, and surfaces: Fundamental science empowering advances in technology. Proceedings of the National Academy of Sciences, 113(26):7026–7034.
- Basner, R., Foest, R., Schmidt, M., Sigener, F., Kurunczi, P., Becker, K., and Deutsch, H. (1996). Electron impact ionization of tetramethylsilane (TMS). International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 153(1):65–78.



- Basner, R., Schmidt, M., Becker, K., Tarnovsky, V., and Deutsch, H. (2000). Absolute total and partial cross-sections for the electron impact ionization of  $\text{TiCl}_4$ . Thin Solid Films, 374(2):291–297.
- Bassett, P. and Lloyd, D. (1971). Photoelectron spectra of halides. Part I. Tetrafluorides and tetrachlorides of group IV<sub>B</sub>. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, pages 641–645.
- Bederson, B. and Kieffer, L. (1971). Total electron—atom collision cross sections at low energies—a critical review. Reviews of Modern Physics, 43(4):601.
- Bekefi, G. (1976). Principles of laser plasmas. New York, Wiley-Interscience, 1976. 712 p.
- Bennett, S., Pabst, R., Margrave, J., and Franklin, J. (1974). Negative ion electron impact studies of titanium tetrahalides. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 15(4):451–461.
- Bettega, M. H. F., Varella, M. T. do N., and Lima, M. A. P. (2003). Polarization effects in the elastic scattering of low-energy electrons by  $\text{XH}_4$  (X = C, Si, Ge, Sn, Pb). Physical Review A, 68(1):012706.
- Bjarnason, E., Ómarsson, F., Hoshino, M., Tanaka, H., Brunger, M., Limão-Vieira, P., and Ingólfsson, O. (2013). Negative ion formation through dissociative electron attachment to the group IV tetrafluorides: Carbon tetrafluoride, silicon tetrafluoride and germanium tetrafluoride. International Journal of Mass Spectrometry, 339–340:45–53.
- Bjarnason, E. H., Ómarsson, B., Engmann, S., Ómarsson, F. H., and Ingólfsson, O. (2014). Dissociative electron attachment to titanium tetrachloride and titanium tetraisopropoxide. The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics, 68(5):121.
- Bordage, M.-C. (2007). Determination of electron collision cross sections set for tetramethylsilane. Plasma Science and Technology, 9(6):756.
- Botman, A., Mulders, J., and Hagen, C. (2009). Creating pure nanostructures from electron-beam-induced deposition using purification techniques: a technology perspective. Nanotechnology, 20(37):372001.
- Boudaïffa, B., Cloutier, P., Hunting, D., Huels, M., and Sanche, L. (2000). Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. Science, 287(5458):1658–1660.
- Bret, T., Hofmann, T., and Edinger, K. (2014). Industrial perspective on focused electron beam-induced processes. Applied Physics A, 117(4):1607–1614.
- Bret, T., Utke, I., Bachmann, A., and Hoffmann, P. (2003). *In situ* control of the focused-electron-beam-induced deposition process. Applied Physics Letters, 83(19):4005–4007.
- Brunger, M., Buckman, S., and Ratnavelu, K. (2017). Positron scattering from molecules: An experimental cross section compilation for positron transport studies and benchmarking theory. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 46(2):023102.



- Brunger, M. J. and Buckman, S. J. (2002). Electron–molecule scattering cross-sections. I. Experimental techniques and data for diatomic molecules. Physics Reports, 357(3-5):215–458.
- Brunt, J. N., King, G. C., and Read, F. H. (1977). Resonance structure in elastic electron scattering from helium, neon and argon. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 10(7):1289.
- Buchanan, A., Knowles, D., and Swingler, D. (1969). Electron impact studies of stannous chloride and stannic chloride. The Journal of Physical Chemistry, 73(12):4394–4397.
- Buckman, S. J. and Lohmann, B. (1986). Low-energy total cross section measurements for electron scattering from helium and argon. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 19(16):2547.
- Burrow, P. and Jordan, K. (1975). On the electron affinities of ethylene and 1,3-butadiene. Chemical Physics Letters, 36(5):594–598.
- Cambria, T. and Economou, N. (1987). Mask and circuit repair with focused-ion beams. Solid State Technology, 30(9):133–136.
- Check, C. E., Faust, T. O., Bailey, J. M., Wright, B. J., Gilbert, T. M., and Sunderlin, L. S. (2001). Addition of polarization and diffuse functions to the LANL2DZ basis set for p-block elements. The Journal of Physical Chemistry A, 105(34):8111–8116.
- Child, M. S. (1974). Molecular collision theory. Academic Press London ; New York.
- Christophorou, L. G., editor (1984a). Electron-Molecule Interactions and Their Applications, Volume 1. Academic Press, Inc.
- Christophorou, L. G., editor (1984b). Electron-Molecule Interactions and Their Applications, Volume 2. Academic Press, Inc.
- Christophorou, L. G. and Olthoff, J. K. (2004). Fundamental Electron Interactions with Plasma Processing Gases. Springer Science & Business Media.
- Christophorou, L. G., Olthoff, J. K., and Rao, M. (1997). Electron interactions with CHF<sub>3</sub>. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 26(1):1–15.
- Christy, R. W. (1960). Formation of thin polymer films by electron bombardment. Journal of Applied Physics, 31(9):1680–1683.
- Cross, A. J., Dunnill, C. W., and Parkin, I. P. (2012). Production of predominantly anatase thin films on various grades of steel and other metallic substrates from TiCl<sub>4</sub> and ethyl acetate by atmospheric pressure CVD. Chemical Vapor Deposition, 18(4-6):133–139.
- Cvejanovic, S. and Read, F. (1974). A new technique for threshold excitation spectroscopy. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 7(10):1180.
- da Costa, R. F., de Oliveira, E. M., Bettega, M. H. F., Varella, M. T. do N., Jones, D. B., Brunger, M. J., Blanco, F., Colmenares, R., Limão-Vieira, P., García, G., and Lima, M. A. P. (2015). Electron collisions with phenol: Total, integral, differential, and momentum transfer cross sections and the role of multichannel coupling effects on the elastic channel. The Journal of Chemical Physics, 142(10):104304.

- da Silva, D., Gomes, M., Ghosh, S., Silva, I., Pires, W., Jones, D., Blanco, F., García, G., Buckman, S., Brunger, M., and Lopes, M. C. A. (2017). Total cross sections for electron scattering by 1-propanol at impact energies in the range 40-500 eV. The Journal of Chemical Physics, 147(19):194307.
- de Urquijo, J., Basurto, E., Juárez, A., Ness, K., Robson, R., Brunger, M., and White, R. (2014). Electron drift velocities in He and water mixtures: Measurements and an assessment of the water vapour cross-section sets. The Journal of Chemical Physics, 141(1):014308.
- Deutsch, H., Becker, K., Basner, R., Schmidt, M., and Märk, T. (1998). Application of the modified additivity rule to the calculation of electron-impact ionization cross sections of complex molecules. The Journal of Physical Chemistry A, 102(45):8819–8826.
- Domaracka, A., Możejko, P., Ptasńska-Denga, E., and Szmytkowski, Cz. (2008). Electron-scattering total cross sections for complex molecules: group additivity rule. Publications de l'Observatoire Astronomique de Beograd, 84:35–38.
- Domaracka, A., Możejko, P., Ptasńska-Denga, E., and Szmytkowski, Cz. (2006). Electron collision with  $B(CD_3)_3$  molecules. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 39(20):4289.
- Domaracka, A., Możejko, P., Ptasńska-Denga, E., and Szmytkowski, Cz. (2007). Collisions of electrons with trimethylphosphine  $[P(CH_3)_3]$  molecules. Physical Review A, 76(4):042701.
- Domaracka, A., Ptasńska-Denga, E., and Szmytkowski, Cz. (2005). Electron collisions with boron trichloride ( $BCl_3$ ) molecules. Physical Review A, 71(5):052711.
- Dubuis, A. T., Costa, F., da Silva, F. F., Limão-Vieira, P., Oller, J., Blanco, F., and García, G. (2018). Total electron scattering cross section from pyridine molecules in the energy range 10–1000 eV. Chemical Physics Letters, 699:182–187.
- Dyke, T. R. and Muentzer, J. (1973). Electric dipole moments of low J states of  $H_2O$  and  $D_2O$ . The Journal of Chemical Physics, 59(6):3125–3127.
- Edinger, K., Becht, H., Bihl, J., Boegli, V., Budach, M., Hofmann, T., Koops, H. W., Kuschnerus, P., Oster, J., Spies, P., and Weyrauch, B. (2004). Electron-beam-based photomask repair. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 22(6):2902–2906.
- Ehrlich, C., Edinger, K., Boegli, V., and Kuschnerus, P. (2005). Application data of the electron beam based photomask repair tool Merit MG. In 21<sup>st</sup> European Mask and Lithography Conference, volume 5835, pages 145–155. International Society for Optics and Photonics.
- El-Bakali Kassimi, N. and Lin, Z. (1998). Aza-substituted thiophene derivatives: Structures, dipole moments, and polarizabilities. The Journal of Physical Chemistry A, 102(48):9906–9911.
- Engmann, S., Stano, M., Matejčík, Š., and Ingólfsson, O. (2012). Gas phase low energy electron induced decomposition of the focused electron beam induced deposition (FEBID) precursor trimethyl (methylcyclopentadienyl) platinum (IV) ( $MeCpPtMe_3$ ). Physical Chemistry Chemical Physics, 14(42):14611–14618.

- Ennos, A. (1954). The sources of electron-induced contamination in kinetic vacuum systems. British Journal of Applied Physics, 5(1):27.
- Fabrikant, I. I., Eden, S., Mason, N. J., and Fedor, J. (2017). Recent progress in dissociative electron attachment: From diatomics to biomolecules. In Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics, volume 66, pages 545–657. Elsevier.
- Fedus, K., Navarro, C., Hargreaves, L., Khakoo, M., Silva, F., Bettega, M., Winstead, C., and McKoy, V. (2014). Low-energy elastic electron scattering from isobutanol and related alkyl amines. Physical Review A, 90(3):032708.
- Feketeová, L., Pelc, A., Ribar, A., Huber, S., and Denifl, S. (2018). Dissociation of methyl formate (HCOOCH<sub>3</sub>) molecules upon low-energy electron attachment. Astronomy & Astrophysics, 617:A102.
- Ferch, J., Raith, W., and Schroder, K. (1980). Total cross section measurements for electron scattering from molecular hydrogen at very low energies. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 13(7):1481.
- Field, D. (2005). Astronomy and astrobiology. Europhysics News, 36(2):51–55.
- Field, D., Jones, N., and Ziesel, J.-P. (2004). Cold electron scattering in SF<sub>6</sub> and C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>: Bound and virtual state channels. Physical Review A, 69(5):052716.
- Franck, J. and Hertz, G. (1914). On the collisions between the electrons and the molecules of the mercury vapor and the ionisation voltage of the latter. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 16:512.
- Frase, C., Gnieser, D., and Bosse, H. (2009). Model-based SEM for dimensional metrology tasks in semiconductor and mask industry. Journal of Physics D: Applied Physics, 42(18):183001.
- Friedman, J. F., Miller, T. M., Friedman-Schaffer, J. K., Viggiano, A., Rekha, G., and Stevens, A. E. (2008). Electron attachment to Ni (PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and Pt (PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. The Journal of Chemical Physics, 128(10):104303.
- Frisch, M. J., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G., et al. (2009). GAUSSIAN 09, Revision D. 01, Gaussian. Inc.: Wallingford, CT.
- Funsten, H., Boring, J., Johnson, R., and Brown, W. (1992). Low-temperature beam-induced deposition of thin tin films. Journal of Applied Physics, 71(3):1475–1484.
- Fursa, D., Scarlett, L., Savage, J., Bray, I., and Zammit, M. (2019). Electron-impact vibrational excitation of molecular hydrogen. Bulletin of the American Physical Society.
- García, G. and Manero, F. (1997). Correlation of the total cross section for electron scattering by molecules with 10–22 electrons, and some molecular parameters at intermediate energies. Chemical Physics Letters, 280(5-6):419–422.



- Gasc, S., Altwegg, K., Fiethe, B., Jäckel, A., Korth, A., Le Roy, L., Mall, U., Rème, H., Rubin, M., Waite, J. H., and Wurz, P. (2017). Sensitivity and fragmentation calibration of the time-of-flight mass spectrometer RTOF on board ESA's Rosetta mission. Planetary and Space Science, 135:64–73.
- Gehrcke, E. and Seeliger, R. (1913). Über Oberflächenladungen auf Leitern im Vakuum. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 15:438–450.
- Giordan, J. C. and Moore, J. H. (1983). Anion states of para-disubstituted benzenes: p-Di-tert-butylbenzene and related group 4 molecules: p-bis[trimethyl(silyl, germyl, and stannyl)] benzene. Journal of the American Chemical Society, 105(22):6541–6544.
- Goesmann, F., Rosenbauer, H., Bredehöft, J. H., Cabane, M., Ehrenfreund, P., Gautier, T., Giri, C., Krüger, H., Le Roy, L., MacDermott, A. J., et al. (2015). Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry. Science, 349(6247):aab0689.
- Good, R. J. and Hope, C. J. (1971). Test of combining rules for intermolecular distances. Potential function constants from second virial coefficients. The Journal of Chemical Physics, 55(1):111–116.
- Gorfinkiel, J. D. (2019). Resonances in molecules and molecular clusters. In Bachau, H., Blanchet, V., Brédy, R., Dulieu, O., Fabre, B., Penent, F., and Vernhet, D., editors, XXXI International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions. Wraz z zawartymi referencjami.
- Gorfinkiel, J. D. and Ptasinska, S. (2017). Electron scattering from molecules and molecular aggregates of biological relevance. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 50(18):182001.
- Griesinger, U., Kaden, C., Lichtenstein, N., Hommel, J., Lehr, G., Bergmann, R., Menschig, A., Schweizer, H., Hillmer, H., Koops, H., Kretz, J., and Rudolph, M. (1993). Investigations of artificial nanostructures and lithography techniques with a scanning probe microscope. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 11(6):2441–2445.
- Grubbs, F. E. (1969). Procedures for detecting outlying observations in samples. Technometrics, 11(1):1–21.
- Guillot, F., Dézarnaud-Dandine, C., Tronc, M., Modelli, A., Lisini, A., Decleva, P., and Fronzoni, G. (1996). Empty levels in germanium compounds studied by XAS, ISEELS, ETS, DEAS and ab initio calculations: GeH<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub> and Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl. Chemical Physics, 205(3):359–378.
- Guise, O., Marbach, H., Levy, J., Ahner, J., and Yates Jr, J. T. (2004). Electron-beam-induced deposition of carbon films on Si(100) using chemisorbed ethylene as a precursor molecule. Surface Science, 571(1-3):128–138.
- Hickam, W. and Fox, R. (1956). Electron attachment in sulfur hexafluoride using monoenergetic electrons. The Journal of Chemical Physics, 25(4):642–647.

- Hien, P. X., Tuan, D. A., and Jeon, B.-H. (2012). Electron collision cross sections for the TMS molecule and electron transport coefficients in TMS-Ar and TMS-O<sub>2</sub> mixtures. Journal of the Korean Physical Society, 61(1):62–72.
- Hoffmann, P. (2006). Precursors for focused electron beam induced deposition. In The First International Workshop on Electron Beam Induced Deposition: Book of Abstracts, page 52.
- Hoffmann, S. V., Lunt, S. L., Jones, N. C., Field, D., and Ziesel, J.-P. (2002). An undulator-based spherical grating monochromator beamline for low energy electron-molecule scattering experiments. Review of Scientific Instruments, 73(12):4157–4163.
- Hohm, U. (2013). Experimental static dipole–dipole polarizabilities of molecules. Journal of Molecular Structure, 1054:282–292.
- Holtzmark, J. (1929). Der Ramsauereffekt im Argon. Zeitschrift für Physik, 55(7-8):437–446.
- Holtzmark, J. (1930). Der Wirkungsquerschnitt des Kryptons für langsame Elektronen. Zeitschrift für Physik, 66(1-2):49–58.
- Hoshino, M., Matejčík, Š., Nunes, Y., Ferreira da Silva, F., Limão-Vieira, P., and Tanaka, H. (2011). Negative ion formation through dissociative electron attachment to GeH<sub>4</sub>: Comparative studies with CH<sub>4</sub> and SiH<sub>4</sub>. International Journal of Mass Spectrometry, 306(1):51–56.
- Huber, V., Asmis, K. R., Sergenton, A.-C., Allan, M., and Grimme, S. (1998). Electron energy loss and DFT/SCI study of the singlet and triplet excited states and electron attachment energies of tetramethylsilane, hexamethyldisilane, tris(trimethylsilyl)silane, and tetramethoxysilane. The Journal of Physical Chemistry A, 102(20):3524–3531.
- Huebner, R., Compton, R., and Schweinler, H. (1968). Temporary negative ion resonance of pyridine. Chemical Physics Letters, 2(6):407–408.
- Hughes, A. L. and Rojansky, V. (1929). On the analysis of electronic velocities by electrostatic means. Physical Review, 34(2):284.
- Huxley, L. G. H. and Crompton, R. W. (1974). The diffusion and drift of electrons in gases. Wiley series in plasma physics. Wiley, New York.
- Illenberger, E. and Momigny, J. (1992). Gaseous molecular ions: an introduction to elementary processes induced by ionization, volume 2. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH.
- Ingólfsson, O., Weik, F., and Illenberger, E. (1996). The reactivity of slow electrons with molecules at different degrees of aggregation: gas phase, clusters and condensed phase. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 155(1-2):1–68.
- Ioffe, I., Avdoshenko, S., Boltalina, O., Sidorov, L., Berndt, K., and Weber, J. (2005). Mass spectrometry, photoelectron spectroscopy, and quantum chemical studies of fluorofullerene dianions. International Journal of Mass Spectrometry, 243(3):223–230.
- Itikawa, Y. (2000). Photon and electron interactions with atoms. Molecules and Ions (Landoldt-Börnstein) vol 17A–C (Berlin: Springer).



- Itikawa, Y. (2002). Cross sections for electron collisions with carbon dioxide. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 31(3):749–767.
- Iverson, A. and Russell, B. (1973). Electronic spectra of  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VCl}_4$  and  $\text{SnCl}_4$  in the vacuum ultraviolet. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 29(4):715–723.
- Jonas, A. E., Schweitzer, G. K., Grimm, F., and Carlson, T. A. (1972). The photoelectron spectra of the tetrafluoro and tetramethyl compounds of the group IV elements. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1(1):29–66.
- Jones, N., Field, D., and Ziesel, J.-P. (2008). Low-energy total electron scattering in the methyl halides  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  and  $\text{CH}_3\text{I}$ . International Journal of Mass Spectrometry, 277(1-3):91–95.
- Jones, N., Field, D., Ziesel, J.-P., and Field, T. (2002). Giant resonances in cold electron scattering by  $\text{CS}_2$ . Physical Review Letters, 89(9):093201.
- Joshipura, K., Vaishnav, B., and Gangopadhyay, S. (2007). Electron impact ionization cross-sections of plasma relevant and astrophysical silicon compounds:  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}$  and  $\text{SiS}$ . International Journal of Mass Spectrometry, 261(2-3):146–151.
- Jost, K. (1979). Fringing field correction for 127 degrees and 180 degrees electron spectrometers. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 12(10):1001.
- Joucoski, E. and Bettega, M. H. F. (2002). Elastic scattering of low-energy electrons by carbon, silicon, germanium and tin tetrahalides. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 35(24):4953.
- Jug, K., Chiodo, S., Calaminici, P., Avramopoulos, A., and Papadopoulos, M. G. (2003). Electronic and vibrational polarizabilities and hyperpolarizabilities of azoles: a comparative study of the structure- polarization relationship. The Journal of Physical Chemistry A, 107(20):4172–4183.
- Karwasz, G. P., Brusa, R. S., Piazza, A., Zecca, A., Możejko, P., Kasperski, G., and Szmytkowski, Cz. (1998). Total cross section measurements for electron scattering on silicon tetrafluoride. Chemical Physics Letters, 284(1-2):128–134.
- Karwasz, G. P., Brusa, R. S., and Zecca, A. (2001a). One century of experiments on electron-atom and molecule scattering: a critical review of integral cross-sections. II. Polyatomic molecules. Rivista del Nuovo Cimento, 24(1):1–118.
- Karwasz, G. P., Brusa, R. S., and Zecca, A. (2001b). One century of experiments on electron-atom and molecule scattering: a critical review of integral cross-sections. III. Hydrocarbons and halides. Rivista del Nuovo Cimento, 24(4):1–101.
- Kasperski, G., Możejko, P., and Szmytkowski, Cz. (1997). Electron scattering on  $\text{C}_6\text{F}_6$  and  $\text{SF}_6$  molecules. Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters, 42(3):187–191.
- Kato, H., Makochekanwa, C., Shiroyama, Y., Hoshino, M., Shinohara, N., Sueoka, O., Kimura, M., and Tanaka, H. (2007). Electron and positron scattering from the benzene derivative: Toluene. Physical Review A, 75(6):062705.



- Kaur, M., Kaur, G., Jain, A. K., Mohan, H., Singh, P. S., Sharma, S., and Baluja, K. (2018). Scattering cross sections for collisions of electrons with tetrahedral molecules in the energy range 0.1 – 100 eV: CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, and GeH<sub>4</sub>. Physical Review A, 97(5):052711.
- Kawaguchi, S., Takahashi, K., Satoh, K., and Itoh, H. (2017). Electron collision cross section sets of TMS and TEOS vapours. Plasma Sources Science and Technology, 26(5):054001.
- Ketharanathan, S., Sharma, R., Crozier, P., and Drucker, J. (2006). Electron beam induced deposition of pure, nanoscale Ge. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 24(2):678–681.
- Khare, S. P. (2012). Introduction to the Theory of Collisions of Electrons with Atoms and Molecules. Springer Science & Business Media, New York.
- Kim, S. H. and Somorjai, G. A. (2002). Stereospecific Ziegler- Natta model catalysts produced by Electron Beam-Induced Deposition of TiCl<sub>4</sub>: Deposition kinetics, film structure, and surface structure. The Journal of Physical Chemistry B, 106(6):1386–1391.
- Kiser, R. W., Dillard, J. G., and Dugger, D. L. (1968). Mass spectrometry of inorganic halides. Advances in Chemistry, 72:153–180.
- Kitajima, M. (2019). Low-and very-low-energy electron collision experiments utilizing synchrotron radiation. Hoshako, 32(1):16–22.
- Kitajima, M., Kishino, T., Okumura, T., Kobayashi, N., Sayama, A., Mori, Y., Hosaka, K., Odagiri, T., Hoshino, M., and Tanaka, H. (2017). Low-energy and very-low energy total cross sections for electron collisions with N<sub>2</sub>. The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics, 71(6):139.
- Kitajima, M., Shigemura, K., Hosaka, K., Odagiri, T., Hoshino, M., and Tanaka, H. (2015). Total cross sections for electron scattering from noble-gas atoms in near-and below-thermal energy collisions. Journal of Physics: Conference Series, 635(1):012030.
- Knudsen, M. (1910). Eine Revision der Gleichgewichtsbedingung der Gase. Thermische Molekularströmung. Annalen der Physik, 336(1):205–229.
- Koops, H., Babin, S., Weber, M., Dahm, G., Holopkin, A., and Lyakhov, M. (1996). Evaluation of dry resist Viny-T8 and its application to optical microlenses. Microelectronic Engineering, 30:539.
- Kopyra, J. and Abdoul-Carime, H. (2016). Unusual temperature dependence of the dissociative electron attachment cross section of 2-thiouracil. The Journal of Chemical Physics, 144(3):034306.
- Kopyra, J., Maciejewska, P., and Maljković, J. (2017). Dissociative electron attachment to coordination complexes of chromium: chromium(0)hexacarbonyl and benzene-chromium(0)tricarbonyl. Beilstein Journal of Nanotechnology, 8(1):2257–2263.
- Kouass Sahbani, S., Sanche, L., Cloutier, P., Bass, A. D., and Hunting, D. J. (2014). Loss of cellular transformation efficiency induced by DNA irradiation with low-energy (10 eV) electrons. The Journal of Physical Chemistry B, 118(46):13123–13131.



- Krishnakumar, E. and Prabhudesai, V. S. (2019). Electron–molecule resonances: Current developments. In Quantum Collisions and Confinement of Atomic and Molecular Species, and Photons, pages 20–47. Springer.
- Krzysztofowicz, A. M. and Szmytkowski, Cz. (1994). Electron scattering from methyl bromide. Absolute total cross section measurements. Chemical Physics Letters, 219(1-2):86–90.
- Krzysztofowicz, A. M. and Szmytkowski, Cz. (1995). Electron-methyl halides scattering. Total cross section measurements for methyl chloride and methyl fluoride. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 28(8):1593.
- Kurokawa, M., Kitajima, M., Toyoshima, K., Odagiri, T., Kato, H., Kawahara, H., Hoshino, M., Tanaka, H., and Ito, K. (2010). Threshold photoelectron source for the study of low-energy electron scattering: Total cross section for electron scattering from krypton in the energy range from 14 meV to 20 eV. Physical Review A, 82(6):062707.
- Kuyatt, C., Simpson, J. A., and Mielczarek, S. (1965). Elastic resonances in electron scattering from He, Ne, Ar, Kr, Xe, and Hg. Physical Review, 138(2A):A385.
- Kwitnewski, S., Ptasińska-Denga, E., and Szmytkowski, Cz. (2003). Relationship between electron-scattering grand total and ionization total cross sections. Radiation Physics and Chemistry, 68(1-2):169–174.
- Lee, K. L., Abraham, D. W., Secord, F., and Landstein, L. (1991). Submicron Si trench profiling with an electron-beam fabricated atomic force microscope tip. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 9(6):3562–3568.
- Lenard, P. (1903). Über die Absorption von Kathodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit. Annalen der Physik, 317(12):714–744.
- Liang, T., Frenberg, E., Lieberman, B., and Stivers, A. (2005). Advanced photolithographic mask repair using electron beams. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 23(6):3101–3105.
- Lide, D. R. et al. (2016). CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Boca Raton.
- Loupas, A., Lozano, A. I., Blanco, F., Gorfinkiel, J. D., and García, G. (2018). Cross sections for electron scattering from thiophene for a broad energy range. The Journal of Chemical Physics, 149(3):034304.
- Lozano, A., Jiménez, J., Blanco, F., and García, G. (2018a). Total electron-scattering cross sections from pyridine molecules in the energy range 1–200 eV. Physical Review A, 98(1):012709.
- Lozano, A., Loupas, A., Blanco, F., Gorfinkiel, J., and García, G. (2018b). Total electron scattering cross sections from thiophene for the (1-300 eV) impact energy range. The Journal of Chemical Physics, 149(13):134303.
- Lozano, A. I., Oller, J., Krupa, K., Ferreira da Silva, F., Limao-Vieira, P., Blanco, F., Munoz, A., Colmenares, R., and García, G. (2018c). Magnetically confined electron beam system for high resolution electron transmission-beam experiments. Review of Scientific Instruments, 89(6):063105.

- Lozano, A. I., Oller, J. C., Jones, D. B., da Costa, R. F., Varella, M. T. do N., Bettega, M. H. F., da Silva, F. F., Limão-Vieira, P., Lima, M. A. P., White, R. D., Brunger, M., Blanco, F., Muñoz, A., and García, G. (2018d). Total electron scattering cross sections from *para*-benzoquinone in the energy range 1–200 eV. Physical Chemistry Chemical Physics, 20(34):22368–22378.
- Lynch, M. G., Dill, D., Siegel, J., and Dehmer, J. L. (1979). Elastic electron scattering by CO<sub>2</sub>, OCS, and CS<sub>2</sub> from 0 to 100 eV. The Journal of Chemical Physics, 71(11):4249–4254.
- MacLean, D. and Sacher, R. (1974). A study of some spectroscopic properties of group IVA acetylides. Journal of Organometallic Chemistry, 74(2):197–204.
- Maia, C. and Bettega, M. (2003). Elastic scattering of low-energy electrons by XH<sub>3</sub>YH<sub>3</sub> (X, Y= C, Si, Ge, Sn). Physical Review A, 67(4):042710.
- Makochekanwa, C., Kato, H., Hoshino, M., Bettega, M. H., Lima, M. A., Sueoka, O., and Tanaka, H. (2007). Electron and positron scattering from 1,1-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. The Journal of Chemical Physics, 126(16):164309.
- March, N. H., Zecca, A., and Karwasz, G. P. (1994). Phenomenology and scaling of electron scattering cross sections from “almost spherical” molecules over a wide energy range. Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters, 32(1):93–100.
- Märk, T. D. and Dunn, G. H. (2013). Electron impact ionization. Springer-Verlag Wien GmbH.
- Maroulis, G. and Hohm, U. (2007). Electric polarizabilities of Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> from collision-induced light-scattering experiments and ab initio calculations. Physical Review A, 76(3):032504.
- Mason, N. J. (2014). Future studies on electron scattering; a renaissance. Journal of Physics: Conference Series, 565(1):012001.
- Massey, H. (1979). Negative ions. In Advances in Atomic and Molecular Physics, volume 15, pages 1–36. Elsevier.
- Massey, H. and Bates, D. (1982). Applied atomic collision physics. Atmospheric Physics and Chemistry. Academic Press, New York.
- Mathur, B., Rothe, E. W., and Reck, G. P. (1979). Negative ions from reactions of alkalis with SnCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub> and TiCl<sub>4</sub>. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 31(1-2):77–84.
- Mathur, D. and Hasted, J. (1976). Temporary negative-ion states in pyridine and diazine molecules. Chemical Physics, 16(3):347–352.
- McCorkle, D., Christophorou, L., Maxey, D., and Carter, J. (1978). Ramsauer-Townsend minima in the electron-scattering cross sections of polyatomic gases: methane, ethane, propane, butane, and neopentane. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 11(17):3067.
- McGinnis, S., Riehl, K., and Haaland, P. (1995). Ion chemistry in tetramethylsilane (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si. Chemical Physics Letters, 232(1-2):99–102.



- Metz, B., Stoll, H., and Dolg, M. (2000). Small-core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to PbH and PbO. The Journal of Chemical Physics, 113(7):2563–2569.
- Millar, T. J., Walsh, C., and Field, T. A. (2017). Negative ions in space. Chemical Reviews, 117(3):1765–1795.
- Miller, K. J. (1990). Additivity methods in molecular polarizability. Journal of the American Chemical Society, 112(23):8533–8542.
- Millikan, R. A. (1913). On the elementary electrical charge and the avogadro constant. Physical Review, 2(2):109.
- Modelli, A., Bolognesi, P., and Avaldi, L. (2011). Temporary anion states of pyrimidine and halopyrimidines. The Journal of Physical Chemistry A, 115(39):10775–10782.
- Modelli, A. and Burrow, P. (1983). Electron-transmission study of the temporary anion states of substituted pyridines. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 32(3):263–276.
- Modelli, A., Foffani, A., Guerra, M., Jones, D., and Distefano, G. (1983). Electron transmission spectroscopy and MSX $\alpha$  study of closed-shell and open-shell metallocenes. Chemical Physics Letters, 99(1):58–65.
- Modelli, A., Guerra, M., Jones, D., Distefano, G., and Tronc, M. (1998). Low-energy electron capture in group 14 methyl chlorides and tetrachlorides: electron transmission and dissociative electron attachment spectra and MS-X $\alpha$  calculations. The Journal of Chemical Physics, 108(21):9004–9015.
- Modelli, A., Jones, D., Favaretto, L., and Distefano, G. (1996). Electron attachment to the lowest unoccupied orbitals in linear and branched permethylated polysilanes and hexamethyldigermane and-distannane. Organometallics, 15(1):380–386.
- Mott, N. F. and Massey, H. S. W. (1965). The theory of atomic collisions. Clarendon Press, Oxford.
- Mozejko, P., Domaracka, A., Ptasińska-Denga, E., and Szmytkowski, Cz. (2006). Total cross-section measurements for electron collisions with  $\alpha$ -tetrahydrofurfuryl alcohol (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>). Chemical Physics Letters, 429:378–381.
- Mozejko, P., Kasperski, G., and Szmytkowski, Cz. (1996a). Electron collisions with germane molecules. Absolute total cross section measurements from 0.75 to 250 eV. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 29(15):L571.
- Mozejko, P., Kasperski, G., Szmytkowski, Cz., Karwasz, G. P., Brusa, R. S., and Zecca, A. (1996b). Absolute total cross section measurements for electron scattering on benzene molecules. Chemical Physics Letters, 257(3-4):309–313.
- Mozejko, P., Kasperski, G., Szmytkowski, Cz., Zecca, A., Karwasz, G., Del Longo, L., and Brusa, R. (1999). Absolute total cross-section measurements for electron scattering from silicon tetrachloride, SiCl<sub>4</sub>, molecules. The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics, 6(4):481–485.

- Możejko, P., Ptasińska-Denga, E., Domaracka, A., and Szmytkowski, Cz. (2006). Absolute total cross-section measurements for electron collisions with tetrahydrofuran. Physical Review A, 74(1):012708.
- Możejko, P., Ptasińska-Denga, E., and Szmytkowski, Cz. (2012a). Cross sections for electron collision with five-membered ring heterocycles. The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics, 66(2):44.
- Możejko, P., Ptasińska-Denga, E., Szmytkowski, Cz., and Zawadzki, M. (2012b). Scattering of electrons from 1-butene,  $H_2C=CHCH_2CH_3$ , and 2-methylpropene,  $H_2C=C(CH_3)_2$ , molecules. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 45(14):145203.
- Możejko, P., Stefanowska-Tur, S., Ptasińska-Denga, E., and Szmytkowski, Cz. (2019). Electron scattering from tin tetrachloride ( $SnCl_4$ ) molecules. The Journal of Chemical Physics, 151(6):064305.
- Nakano, K., Horie, T., and Sakamoto, H. (1996). Low-temperature growth of  $SiO_2$  films by electron-induced ultrahigh vacuum chemical vapor deposition. Japanese Journal of Applied Physics, 35(12S):6570.
- Nakatsuji, H., Ehara, M., Palmer, M. H., and Guest, M. F. (1992). Theoretical study on the excited and ionized states of titanium tetrachloride. The Journal of Chemical Physics, 97(4):2561–2570.
- Nelson, R. and Colgate, S. (1973). Calculations of effusive-flow patterns. II. scattering chambers with semi-infinite slits. Physical Review A, 8(6):3045.
- Nenner, I. and Schulz, G. (1975). Temporary negative ions and electron affinities of benzene and n-heterocyclic molecules: pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, and s-triazine. The Journal of Chemical Physics, 62(5):1747–1758.
- Ng, L., Balaji, V., and Jordan, K. (1983). Measurement of the vertical electron affinities of cyanogen and 2, 4-hexadiyne. Chemical Physics Letters, 101(2):171–176.
- Nishimura, H. and Tawara, H. (1991). Some aspects of total scattering cross sections of electrons for simple hydrocarbon molecules. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 24(15):L363.
- Nitzan, A. (2001). Electron transmission through molecules and molecular interfaces. Annual Review of Physical Chemistry, 52(1):681–750.
- Okumura, T., Kobayashi, N., Sayama, A., Mori, Y., Akasaka, H., Hosaka, K., Odagiri, T., Hoshino, M., and Kitajima, M. (2018). Total cross section for low-energy and very-low energy electron collisions with  $O_2$ . Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.
- Okumura, T., Kobayashi, N., Sayama, A., Mori, Y., Akasaka, H., Hosaka, K., Odagiri, T., Hoshino, M., and Kitajima, M. (2019). Total cross-section for low-energy and very low-energy electron collisions with  $O_2$ . Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 52(3).
- Pabst, R., Perry, D., Margrave, J., and Franklin, J. (1977). Electron impact studies of tin tetrahalides  $SnCl_4$ ,  $SnBr_4$  and  $SnI_4$ . International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 24(3):323–333.

- Pansini, F. N. and de Souza, F. A. (2016). Trends in the spin states and mean static dipole polarizability of the group VIIIA metallocenes. The Journal of Physical Chemistry A, 120(17):2771–2778.
- Papp, A., Tamuliene, J., Romanova, L., Vukstich, V., Demesh, S., and Snegursky, A. (2015). Fragmentation of tryptophan molecule by low-energy electron-impact. Journal of Physics: Conference Series, 635(3):032048.
- Papp, C., Conti, G., Balke, B., Ueda, S., Yamashita, Y., Yoshikawa, H., Uritsky, Y., Kobayashi, K., and Fadley, C. (2012). Nondestructive characterization of a TiN metal gate: chemical and structural properties by means of standing-wave hard X-ray photoemission spectroscopy. Journal of Applied Physics, 112(11):114501.
- Patscheider, J., Shizhi, L., and Vepřek, S. (1996). Plasma-induced deposition of titanium nitride from  $\text{TiCl}_4$  in a direct current glow discharge: Control of the chlorine content and gas-phase nucleation. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 16(3):341–363.
- Pauling, L. (1960). The Nature of the Chemical Bond, volume 260. Cornell University Press Ithaca, NY.
- Pelc, A., Huber, S. E., Matias, C., Czupyt, Z., and Denifl, S. (2016). Formation of negative ions upon dissociative electron attachment to the astrochemically relevant molecule aminoacetonitrile. The Journal of Physical Chemistry A, 120(6):903–910.
- Perentes, A. and Hoffmann, P. (2007). Focused electron beam induced deposition of Si-based materials from  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  to stoichiometric  $\text{SiO}_2$ : Chemical compositions, chemical-etch rates, and deep ultraviolet optical transmissions. Chemical Vapor Deposition, 13(4):176–184.
- Perrin, J., Schmitt, J., De Rosny, G., Drevillon, B., Huc, J., and Lloret, A. (1982). Dissociation cross sections of silane and disilane by electron impact. Chemical Physics, 73(3):383–394.
- Peterson, K. A., Figgen, D., Goll, E., Stoll, H., and Dolg, M. (2003). Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements. The Journal of Chemical Physics, 119(21):11113–11123.
- Probst, M., Deutsch, H., Becker, K., and Märkde, T. (2001). Calculations of absolute electron-impact ionization cross sections for molecules of technological relevance using the DM formalism. International Journal of Mass Spectrometry, 206(1-2):13–25.
- Pyun, H., Kim, D.-C., Kim, Y., Choi, Y.-R., Park, Y., Song, M.-Y., Kim, Y.-W., Yoon, J.-S., You, S.-J., Cho, H., et al. (2019). Measurement of total electron scattering cross-section of  $\text{N}_2\text{O}$  at intermediate energy region using a new magnetized electron beam apparatus. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 52(19):195201.
- Raj, D. (1991). A note on the use of the additivity rule for electron-molecule elastic scattering. Physics Letters A, 160(6):571–574.
- Raju, G. G. (2005). Gaseous Electronics: Theory and Practice. CRC Press.

- Raju, G. G. (2009). Scaling of resonance in total scattering cross section in gases. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 16(4):1199–1208.
- Raju, G. G. (2011). Gaseous electronics: tables, atoms, and molecules. CRC Press.
- Ramsauer, C. (1921). Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen. Annalen der Physik, 369(6):513–540.
- Ramsauer, C. (1923). Über den wirkungsquerschnitt der gasmoleküle gegenüber langsamen elektronen. ii. fortsetzung und schluß. Annalen der Physik, 377(21):345–352.
- Ranković, M. L., Maljković, J. B., Tökési, K., and Marinković, B. P. (2018). Elastic electron differential cross sections for argon atom in the intermediate energy range from 40 eV to 300 eV. The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics, 72(2):30.
- Rhodes, C. K. (1979). Excimer lasers. Molecular Physics, 1:2.
- Roznerski, W. (1991). Metody rojowe jako źródło informacji o fizycznych właściwościach słabo zjonizowanych gazów. Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, 472(27).
- Sanche, L. (2005). Low energy electron-driven damage in biomolecules. The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics, 35(2):367–390.
- Sanche, L. and Schulz, G. (1972). Electron transmission spectroscopy: Rare gases. Physical Review A, 5(4):1672.
- Schaefer, J. and Hoelzl, J. (1972). A contribution to the dependence of secondary electron emission from the work function and Fermi energy. Thin Solid Films, 13(1):81–86.
- Scheer, A., Mozejko, P., Gallup, G. A., and Burrow, P. (2007). Total dissociative electron attachment cross sections of selected amino acids. The Journal of Chemical Physics, 126(17):05B601.
- Schulz, G. J. (1973a). Resonances in electron impact on atoms. Rev. Mod. Phys., 45:378–422.
- Schulz, G. J. (1973b). Resonances in electron impact on diatomic molecules. Reviews of Modern Physics, 45(3):423.
- Shaver, D., Stern, L., and Economou, N. (1986). Mask and circuit repair applications of focused ion beam deposition. Microelectronic Engineering, 5(1-4):191–192.
- Shimamura, I. and Takayanagi, K., editors (1984). Electron-molecule collisions. Springer US.
- Silva, D., Tejo, T., Muse, J., Romero, D., Khakoo, M., and Lopes, M. (2009). Total electron scattering cross sections for methanol and ethanol at intermediate energies. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 43(1):015201.
- Smirnov, Y. M. (2001). Dissociative excitation of even states of tin atoms in e-SnCl<sub>2</sub> collisions. Optics and Spectroscopy, 91(6):847–851.
- Soum-Glaude, A., Rambaud, G., Grillo, S., and Thomas, L. (2010). Investigation of the tribological behavior and its relationship to the microstructure and mechanical properties of a-SiC: H films elaborated by low frequency plasma assisted chemical vapor deposition. Thin Solid Films, 519(4):1266–1271.

- Stefanowska-Tur, S., Możejko, P., Ptasńska-Denga, E., and Szmytkowski, Cz. (2019a). Electron collisions with  $X(\text{CH}_3)_4$  molecules ( $X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ). The Journal of Chemical Physics, 150(9):094303.
- Stefanowska-Tur, S., Możejko, P., Ptasńska-Denga, E., and Szmytkowski, Cz. (2019b). Role of methylation in electron scattering on  $X(\text{CH}_3)_4$  ( $X = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ) molecules. Journal of Physics: Conference Series. przyjęte do druku.
- Stefanowska-Tur, S., Możejko, P., Ptasńska-Denga, E., and Szmytkowski, Cz. (2020). w przygotowaniu.
- Stevens Miller, A. E., Miller, T. M., Viggiano, A., Morris, R. A., Van Doren, J. M., Arnold, S. T., and Paulson, J. F. (1995). Negative ion chemistry of  $\text{SF}_4$ . The Journal of Chemical Physics, 102(22):8865–8873.
- Stewart, R. L. (1934). Insulating films formed under electron and ion bombardment. Physical Review, 45(7):488.
- Stokes, P. W., White, R. D., and Brunger, M. J. (2019). Challenges in obtaining cross sections from electron swarm data. XXI<sup>st</sup> International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms: POSMOL 2019 Book of Abstracts, page 37.
- Sueoka, O. and Mori, S. (1986). Total cross sections for low and intermediate energy positrons and electrons colliding with  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$  molecules. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 19(23):4035.
- Sugohara, R., Lee, M.-T., de Souza, G., Homem, M., and Iga, I. (2011). Cross sections for elastic electron scattering by tetramethylsilane in the intermediate-energy range. Physical Review A, 84(6):062709.
- Sullivan, J. P., Makochekanwa, C., Jones, A., Caradonna, P., Slaughter, D. S., Machacek, J., McEachran, R. P., Mueller, D. W., and Buckman, S. J. (2011). Forward angle scattering effects in the measurement of total cross sections for positron scattering. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 44(3):035201.
- Swiderek, P., Marbach, H., and Hagen, C. W. (2018). Chemistry for electron-induced nanofabrication. Beilstein Journal of Nanotechnology, 9:1317–1320.
- Szmytkowski, Cz. (1987a). Absolute total cross sections for electron-water vapour scattering. Chemical Physics Letters, 136(3-4):363–367.
- Szmytkowski, Cz. (1987b). Total absolute cross section measurements for electron scattering on  $\text{CS}_2$  molecules. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 20(24):6613.
- Szmytkowski, Cz. (1989). On trends in total cross sections for electron (positron) scattering on atoms and molecules at intermediate energies. Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters, 13(1):69–73.
- Szmytkowski, Cz. (1990). Całkowite przekroje czynne na rozpraszanie elektronów (pozytonów) na atomach i drobinach. Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, 446(26).

- Szmytkowski, Cz. (2010). Scattering of electrons from acetaldehyde and acetone. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 43(5):055201.
- Szmytkowski, Cz., Domaracka, A., Możejko, P., and Ptasińska-Denga, E. (2007). Collisions of electrons with trimethylamine  $N(CH_3)_3$  molecules. Physical Review A, 75(5):052721.
- Szmytkowski, Cz., Domaracka, A., Możejko, P., and Ptasińska-Denga, E. (2008). Electron collisions with ethylene oxide molecules. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 41(6):065204.
- Szmytkowski, Cz., Domaracka, A., Możejko, P., and Ptasińska-Denga, E. (2009). Electron scattering by trimethylene oxide,  $c-(CH_2)_3O$ , molecules. The Journal of Chemical Physics, 130(13):134316.
- Szmytkowski, Cz., Domaracka, A., Możejko, P., Ptasińska-Denga, E., Kłosowski, Ł., Piotrowicz, M., and Kasperski, G. (2004a). Electron collisions with nitrogen trifluoride ( $NF_3$ ) molecules. Physical Review A, 70(3):032707.
- Szmytkowski, Cz., Domaracka, A., Możejko, P., Ptasińska-Denga, E., and Kwitnewski, S. (2005a). Electron scattering by sulfur tetrafluoride ( $SF_4$ ) molecules. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 38(6):745.
- Szmytkowski, Cz., Kasperski, G., and Możejko, P. (1995). Absolute electron-scattering total cross section measurements for methanethiol molecule,  $CH_3SH$ , from 0.6 to 250 eV. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 28(19):L629.
- Szmytkowski, Cz., Kłosowski, Ł., Domaracka, A., Piotrowicz, M., and Ptasińska-Denga, E. (2004b). Scattering of electrons from hydride molecules:  $PH_3$ . Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 37(9):1833.
- Szmytkowski, Cz. and Krzysztofowicz, A. (1995). Electron scattering from isoelectronic,  $Ne=18$ ,  $CH_3X$  molecules ( $X= F, OH, NH_2$  and  $CH_3$ ). Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 28(19):4291.
- Szmytkowski, Cz. and Krzysztofowicz, A. M. (1993). Electron scattering from  $CH_3I$ . Total cross section measurements. Chemical Physics Letters, 209(5-6):474–478.
- Szmytkowski, Cz., Krzysztofowicz, A. M., Janicki, P., and Rosenthal, L. (1992). Electron scattering from  $CF_4$  and  $CCl_4$ . Total cross section measurements. Chemical Physics Letters, 199(1-2):191–197.
- Szmytkowski, Cz. and Kwitnewski, S. (2002a). Electron scattering on  $C_3H_6$  isomers. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 35(11):2613.
- Szmytkowski, Cz. and Kwitnewski, S. (2002b). Total cross sections for electron scattering with some  $C_3$  hydrocarbons. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 35(17):3781.
- Szmytkowski, Cz. and Kwitnewski, S. (2003). Electron scattering from  $C_4H_6$  and  $C_4F_6$  molecules. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 36(10):2129.





- Szmytkowski, Cz., Kwitnewski, S., and Ptasińska-Denga, E. (2003). Electron collisions with tetrafluoroethylene (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>) and ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) molecules. Physical Review A, 68(3):032715.
- Szmytkowski, Cz. and Maciąg, K. (1986). Absolute total electron-scattering cross section of SO<sub>2</sub>. Chemical Physics Letters, 124(5):463–466.
- Szmytkowski, Cz., Maciąg, K., and Karwasz, G. (1996). Absolute electron-scattering total cross section measurements for noble gas atoms and diatomic molecules. Physica Scripta, 54(3):271.
- Szmytkowski, Cz., Maciąg, K., Karwasz, G., and Filipovic, D. (1989). Total absolute cross section measurements for electron scattering on NH<sub>3</sub>, OCS and N<sub>2</sub>O. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 22(3):525.
- Szmytkowski, Cz., Maciąg, K., Koenig, P., Zecca, A., Oss, S., and Grisenti, R. (1991). D<sub>2</sub>O absolute total electron-scattering cross sections. Chemical Physics Letters, 179(1-2):114–118.
- Szmytkowski, Cz. and Możejko, P. (2001). Spectrometer for the study of electron-assisted processes. Vacuum, 63:549–554.
- Szmytkowski, Cz. and Możejko, P. (2006). Electron-scattering total cross sections for triatomic molecules: NO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. Optica Applicata, 36(4).
- Szmytkowski, Cz., Możejko, P., and Kasperski, G. (1997). Low-and intermediate-energy total electron scattering cross sections for SiH<sub>4</sub> and GeCl<sub>4</sub> molecules. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 30(19):4363.
- Szmytkowski, Cz., Możejko, P., and Kasperski, G. (1998). Experimental absolute total cross sections for low-energy electron collisions with tetrahedral compounds of germanium: GeF<sub>4</sub>. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 31(17):3917.
- Szmytkowski, Cz., Możejko, P., and Kasperski, G. (2001). Electron scattering from disilane (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) molecules. Absolute total cross section measurements from 1 to 370 eV. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 34(4):605.
- Szmytkowski, Cz., Możejko, P., Kasperski, G., and Ptasińska-Denga, E. (2000). Electron scattering from hexafluoride molecules: WF<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. Absolute total cross section measurements from 1 to 250 eV. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 33(1):15.
- Szmytkowski, Cz., Możejko, P., Kwitnewski, S., Domaracka, A., and Ptasińska-Denga, E. (2006). Electron collision with sulfuryl chloride (SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) molecule. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 39(11):2571.
- Szmytkowski, Cz., Możejko, P., Kwitnewski, S., Ptasińska-Denga, E., and Domaracka, A. (2005b). Cross sections for electron scattering from sulfuryl chloride fluoride (SO<sub>2</sub>ClF) molecules. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 38(16):2945.
- Szmytkowski, Cz., Możejko, P., and Ptasińska-Denga, E. (2011). Electron scattering from hexafluoroacetone molecules: cross section measurements and calculations. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 44(20):205202.

- Szmytkowski, Cz., Możejko, P., Ptasińska-Denga, E., and Sabisz, A. (2010). Cross sections for electron scattering from furan molecules: Measurements and calculations. Physical Review A, 82(3):032701.
- Szmytkowski, Cz., Możejko, P., Zawadzki, M., Maciąg, K., and Ptasińska-Denga, E. (2014a). Electron-scattering cross sections for selected alkyne molecules: Measurements and calculations. Physical Review A, 89(5):052702.
- Szmytkowski, Cz., Możejko, P., Zawadzki, M., and Ptasińska-Denga, E. (2013). Electron-scattering cross sections for 1-pentene,  $H_2C=CH-(CH_2)_2CH_3$ , molecules. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 46(6):065203.
- Szmytkowski, Cz., Możejko, P., Zawadzki, M., and Ptasińska-Denga, E. (2014b). Scattering of electrons by a 1, 2-butadiene ( $C_4H_6$ ) molecule: measurements and calculations. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 48(2):025201.
- Szmytkowski, Cz., Piotrowicz, M., Domaracka, A., Kłosowski, Ł., Ptasińska-Denga, E., and Kasperski, G. (2004c). Electron collisions with trifluorides:  $BF_3$  and  $PF_3$  molecules. The Journal of Chemical Physics, 121(4):1790–1795.
- Szmytkowski, Cz. and Ptasińska-Denga, E. (2010). Total electron-scattering cross section measurements for tetrahydropyran,  $(CH_2)_5O$ , molecules. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 44(1):015203.
- Szmytkowski, Cz., Stefanowska, S., Ptasińska-Denga, E., and Możejko, P. (2018). Cross-sections for electron-scattering from 2-methyl-1-buten-3-yne,  $C_5H_6$ , molecules. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 222:24–30.
- Szmytkowski, Cz., Stefanowska, S., Tańska, N., Żywicka, B., Ptasińska-Denga, E., and Możejko, P. (2019). Cross sections for electron collision with pyridine [ $C_5H_5N$ ] molecule. Molecular Physics, 117(4):395–403.
- Szmytkowski, Cz., Stefanowska, S., Zawadzki, M., Ptasińska-Denga, E., and Możejko, P. (2015). Electron collisions with methyl-substituted ethylenes: Cross section measurements and calculations for 2-methyl-2-butene and 2, 3-dimethyl-2-butene. The Journal of Chemical Physics, 143(6):064306.
- Szmytkowski, Cz., Stefanowska, S., Zawadzki, M., Ptasińska-Denga, E., and Możejko, P. (2016). Electron scattering from 2-methyl-1,3-butadiene,  $C_5H_8$ , molecules: Role of methylation. Physical Review A, 94(4):042706.
- Szmytkowski, Cz., Zecca, A., Karwasz, G., Oss, S., Maciąg, K., Marinković, B., Brusa, R., and Grisenti, R. (1987). Absolute total cross sections for electron- $CO_2$  scattering at energies from 0.5 to 3000 eV. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 20(21):5817.
- Szmytkowski, Cz. and Zubek, M. (1974). Stany rezonansowe w rozpraszaniu elektronów na atomach i drobinach gazu. I. – IV. Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, 209(12):93–171.
- Szmytkowski, Cz. and Zubek, M. (1978). Absolute total electron scattering cross section of  $CO$ ,  $CO_2$  and  $OCS$ , in the low energy region. Chemical Physics Letters, 57(1):105–108.

- Szmytkowski, Cz., Zubek, M., Gazda, E., and Roznerski, W. (1971). Elektrostatyczny spektrometr elektronów. Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, 181(8):103–110.
- Tao, T., Ro, J., Melngailis, J., Xue, Z., and Kaesz, H. D. (1990). Focused ion beam induced deposition of platinum. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena, 8(6):1826–1829.
- Thompson, L., Rocca, J., Emery, K., Boyer, P., and Collins, G. (1983). Electron beam assisted chemical vapor deposition of SiO<sub>2</sub>. Applied Physics Letters, 43(8):777–779.
- Thorman, R. M., Ragesh Kumar, T., Fairbrother, D. H., and Ingólfsson, O. (2015). The role of low-energy electrons in focused electron beam induced deposition: four case studies of representative precursors. Beilstein Journal of Nanotechnology, 6:1904.
- Tolles, W. and Gwinn, W. D. (1962). Structure and dipole moment for SF<sub>4</sub>. The Journal of Chemical Physics, 36(5):1119–1121.
- Tossell, J., Moore, J., and Olthoff, J. K. (1987). Electron attachment to TiCl<sub>4</sub>. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 20(3):565.
- Townsend, J. and Bailey, V. (1922). LXX. The motion of electrons in argon. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 43(255):593–600.
- TP, R. K., Brynjarsson, B., Ómarsson, B., Hoshino, M., Tanaka, H., Limão-Vieira, P., Jones, D. B., Brunger, M. J., and Ingólfsson, O. (2018a). Negative ion formation through dissociative electron attachment to the group iv tetrachlorides: Carbon tetrachloride, silicon tetrachloride and germanium tetrachloride. International Journal of Mass Spectrometry, 426:12–28.
- TP, R. K., Hari, S., Damodaran, K. K., Ingólfsson, O., and Hagen, C. W. (2017). Electron beam induced deposition of silacyclohexane and dichlorosilacyclohexane: the role of dissociative ionization and dissociative electron attachment in the deposition process. Beilstein Journal of Nanotechnology, 8(1):2376–2388.
- TP, R. K., Weirich, P., Hrachowina, L., Hanefeld, M., Bjornsson, R., Hrodmarsson, H. R., Barth, S., Fairbrother, D. H., Huth, M., and Ingólfsson, O. (2018b). Electron interactions with the heteronuclear carbonyl precursor H<sub>2</sub>FeRu<sub>3</sub>(CO)<sub>13</sub> and comparison with HFeCo<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>: from fundamental gas phase and surface science studies to focused electron beam induced deposition. Beilstein Journal of Nanotechnology, 9(1):555–579.
- Traoré Dubuis, A., Verkhovtsev, A., Ellis-Gibbins, L., Krupa, K., Blanco, F., Jones, D., Brunger, M., and García, G. (2017). Total cross section of furfural by electron impact: Experiment and theory. The Journal of Chemical Physics, 147(5):054301.
- Utke, I., Hoffmann, P., Dwir, B., Leifer, K., Kapon, E., and Doppelt, P. (2000). Focused electron beam induced deposition of gold. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 18(6):3168–3171.
- Utke, I., Hoffmann, P., and Melngailis, J. (2008). Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 26(4):1197–1276. (Oraz referencje).

- Verma, P. and Antony, B. (2018). Elastic scattering of electrons by silicon, germanium and tin tetrahalides. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 222:51–56.
- Verma, P., Kaur, J., and Antony, B. (2017). Electron-silane scattering cross section for plasma assisted processes. Physics of Plasmas, 24(3):033501.
- Verma, P., Mahato, D., Kaur, J., and Antony, B. (2016). Electron induced inelastic and ionization cross section for plasma modeling. Physics of Plasmas, 23(9):093512.
- Vinodkumar, M., Limbachiya, C., Joshipura, K., Vaishnav, B., and Gangopadhyay, S. (2008a). Computation of total electron scattering cross sections for molecules of astrophysical relevance. Journal of Physics: Conference Series, 115(1):012013.
- Vinodkumar, M., Limbachiya, C., Korot, K., Joshipura, K., and Mason, N. (2008b). Electron impact calculations of total and ionization cross-sections for germanium hydrides ( $\text{GeH}_X$ ;  $X = 1-4$ ) and digermane,  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ . International Journal of Mass Spectrometry, 273(3):145–150.
- Vogel, S., Ebel, K., Schürmann, R. M., Heck, C., Meiling, T., Milosavljevic, A. R., Giuliani, A., and Bald, I. (2019). Vacuum-UV and Low-Energy Electron-Induced DNA Strand Breaks—Influence of the DNA Sequence and Substrate. ChemPhysChem, 20(6):823–830.
- Vuitton, V., Lavvas, P., Yelle, R., Galand, M., Wellbrock, A., Lewis, G., Coates, A., and Wahlund, J.-E. (2009). Negative ion chemistry in titan's upper atmosphere. Planetary and Space Science, 57(13):1558–1572.
- Waiblinger, M., Kornilov, K., Hofmann, T., and Edinger, K. (2010). e-beam induced EUV photomask repair: a perfect match. In 26th European Mask and Lithography Conference, volume 7545, page 75450P. International Society for Optics and Photonics.
- Wang, X.-B., Chi, C., Zhou, M., Kuvychko, I. V., Seppelt, K., Popov, A. A., Strauss, S. H., Boltalina, O. V., and Wang, L.-S. (2010). Photoelectron spectroscopy of  $\text{C}_{60}\text{F}_n^-$  and  $\text{C}_{60}\text{F}_m^{2-}$  ( $n = 17, 33, 35, 43, 45, 47$ ;  $m = 34, 46$ ) in the gas phase and the generation and characterization of C 1- $\text{C}_{60}\text{F}_{47}^-$  and D 2- $\text{C}_{60}\text{F}_{44}$  in solution. The Journal of Physical Chemistry A, 114(4):1756–1765.
- Winstead, C. and McKoy, V. (2000). Electron–molecule collisions in low-temperature plasmas: The role of theory. Advances in Atomic Molecular and Optical Physics, 43:111–145.
- Woon, D. E. and Dunning Jr, T. H. (1993). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. The Journal of Chemical Physics, 98(2):1358–1371.
- Yamada, T., Ushiroda, S., and Kondo, Y. (2008). Total cross section of electron scattering by fluorocarbon molecules. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 41(23):235201.
- Zecca, A., Karwasz, G., and Brusa, R. (1992). Absolute total-cross-section measurements for intermediate-energy electron scattering on  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CClF}_3$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ , and  $\text{CCl}_4$ . Physical Review A, 46(7):3877.

- Zecca, A., Karwasz, G., Brusa, R. S., and Szmytkowski, Cz. (1991). Absolute total cross sections for electron scattering on CH<sub>4</sub> molecules in the 1 – 4000 eV energy range. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 24(11):2747.
- Zecca, A., Karwasz, G., Oss, S., Grisenti, R., and Brusa, R. S. (1987). Total absolute cross sections for electron scattering on H<sub>2</sub>O at intermediate energies. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 20(4):L133.
- Zecca, A., Karwasz, G. P., and Brusa, R. S. (1996). One century of experiments on electron-atom and molecule scattering: A critical review of integral cross-sections. I. Atoms and diatomic molecules. La Rivista del Nuovo Cimento (1978-1999), 19(3):1–146.
- Zecca, A., Nogueira, J. C., Karwasz, G. P., and Brusa, R. (1995). Total cross sections for electron scattering on NO<sub>2</sub>, OCS, SO<sub>2</sub> at intermediate energies. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 28(3):477.
- Zhang, W., Lelogeais, M., and Ducarroir, M. (1992). Process study of silicon carbide coatings deposited on steel by plasma-assisted chemical vapor deposition from tetramethylsilane-argon gas system. Japanese Journal of Applied Physics, 31(12R):4053.
- Zhao, J. and Zhang, R. (2004). Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) and volatile organic compounds. Atmospheric Environment, 38(14):2177–2185.
- Zubek, M., Danjo, A., and King, G. (1995). Differential cross sections for elastic electron scattering by mercury in the energy range 9 to 25 eV. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 28(18):4117.