
Bildgebende Mie-Ellipsometrie an nanostaubigen Plasmen

DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL

VORGELEGT VON
SEBASTIAN GROTH

KIEL, 2020

Erster Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Alexander Piel

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Jan Benedikt

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juli 2020

Zum Druck genehmigt:

gez. Prof. Dr. rer. nat. Frank Kempken, Dekan

Kurzfassung

Das Wachstum von Nanopartikeln in einem reaktiven Argon-Acetylen-Plasma ist ein herausforderndes Gebiet der Plasmaphysik. Mit solchen Prozessen werden Partikel über einen weiten Größenbereich, von einigen zehn bis mehreren hundert Nanometern, erzeugt. Aufgrund der besonderen Bedingungen in der Plasmaumgebung sind die so entstandenen Nanopartikel sphärisch und monodispers. Die Partikel können leicht Anzahldichten in der Größenordnung von einigen Prozent der Ionendichte erreichen und haben infolgedessen substantiellen Einfluss auf das umgebende Plasma. Diese Wechselwirkung zwischen Nanostaub und Plasma führt zu einer Vielzahl interessanter Phänomene, z.B. Elektronenverarmung, staubfreie Voids, und selbst-erregte Staubbichtwellen.

Für das Verständnis der nanostaubigen Plasmen müssen die beiden zentralen Schlüsselgrößen, Partikelgröße und Anzahldichte, genau bestimmt werden, idealerweise durch non-invasive In-situ-Methoden. Für die Bestimmung der Partikelgröße wird in dieser Arbeit eine stabile automatische Analyseverfahren mittels kinetischer Mie-Ellipsometrie vorgestellt. Die Methode ermöglicht die Bestimmung beliebiger zeitabhängiger Größenentwicklungen unter Annahme eines zeitlich konstanten Brechungsindex und wird entsprechend CRAS-Mie (*Constant Refractive index – Arbitrary Size*) genannt. Mit dieser neuen Methode werden erstmals nichtlineare Ätzprozesse in der Langzeitentwicklung von Nanostaubwolken beobachtet und in situ quantitativ beschrieben. Ergänzend wird mit Extinktionsmessungen in situ die Partikeldichte bestimmt, um durch Kombination beider Methoden die erzeugten Nanostaubwolken vollständig zu charakterisieren. Diese definierten Staubwolken sind essentiell für die Untersuchung dynamischer Phänomene mittels Staubbichtwellendiagnostik und Tomografie und fungieren darüber hinaus als Modellsystem zur Weiterentwicklung von Strahlungstransportsimulationen. Letztere legen, ausgehend von klassischer Mie-Theorie, den Grundstein für eine erweiterte Beschreibung von Lichtstreuung an kleinen Partikeln in optisch dicken Nanostaubwolken. Die Simulationen zeigen, dass stabil eingeschlossene Staubwolken das Regime erreichen können, in dem Mehrfachstreuung berücksichtigt werden muss.

Ausgehend von der neuen CRAS-Mie-Methode wird eine neue Diagnostik zur bildgebenden Mie-Ellipsometrie vorgestellt. Diese ermöglicht, im Gegensatz zu bestehenden Methoden, vollständige 2D-Polarisationsmessungen und damit erstmals die Anwendung bildgebender in situ Mie-Ellipsometrie in inhomogenen Nanostaubwolken. Untersuchungen von zeitlich überlappenden Wachstumsprozessen ermöglichen so erstmals eine quantitative Bewertung des Einflusses der Elektronenverarmung und des Staubdrucks in solchen Systemen. Es wird gezeigt, dass Vielteilcheneffekte in der Kräftebilanz von Nanostaubwolken unbedingt berücksichtigt werden müssen. Darüber hinaus ermöglichen Untersuchungen der Void-Dynamik in Kombination mit der Partikelgröße und -dichte neue Hypothesen zur Dynamik der Wachstumsphasen in geschichtetem Partikelwachstum. Die Wachstumsdynamik der Wolke kann detailliert mit der Größenänderung des Voids in Verbindung gebracht werden. Dies ermöglicht zukünftig erweiterte Studien der plasmachemischen Vorgänge während des Wachstumsprozesses.

Mit Abschluss dieser Arbeit steht eine vollständige Größen- und Dichtecharakterisierung nanostaubiger Plasmen zur Verfügung. Diese kann zukünftig in Kombination mit der Staubbichtwellendiagnostik genutzt werden, um die Aufladung von Staubpartikeln in elektronenverarmten, nanostaubigen Plasmen besser zu verstehen und mathematisch zu beschreiben.

Abstract

The growth of nanoparticles in a reactive argon-acetylene plasma is a challenging topic in the field of plasma physics. With these processes, particles within the size range of some ten to several hundred nanometers are created. Particles produced this way are spherical and monodisperse due to the special conditions in the plasma environment. The particles can easily reach number densities up to several percent of the ion density and therefore substantially influence the surrounding plasma. This interaction between nanodust and plasma leads to several interesting phenomena, e.g., electron depletion, dust-free voids in the center and self-excited dust density waves.

To understand nanodusty plasmas, the key characteristics, particle size, and density have to be precisely determined. In this work, a stable automatic method for size analysis via kinetic Mie ellipsometry is presented. The method enables the determination of various time-dependent size evolutions with the assumption of constant refractive index and is therefore named CRAS-Mie (*Constant Refractive Index – Arbitrary Size*). Using this new method, nonlinear etching during the long-term evolution of nanodust clouds is observed and in situ quantified for the first time. In addition, the particle density is determined using extinction measurements to fully characterize the created nanodust clouds by combining both methods. The well-defined dust clouds are essential for investigations of dynamic phenomena via dust-density wave diagnostics and tomography and, moreover, to provide a model system to enhance radiative transport simulations. The latter provide the foundation for a refined description of light scattering by small particles in optically thick nanodust clouds based on classic Mie theory. It is shown, that stably confined dust clouds can reach a regime where multiple scattering has to be taken into account.

Based on the new CRAS-Mie method, a new diagnostic for imaging Mie ellipsometry is presented. Opposite to existing methods, it enables complete 2D polarization measurements and therefore, for the first time, the application of in situ imaging Mie ellipsometry to inhomogeneous nanodust clouds. This way, investigations of layered particle growth for the first time enable a quantitative evaluation of the influence of electron depletion and dust pressure in such systems. It is shown, that many-particle effects have to be considered in the force balance of nanodust clouds. Furthermore, investigations of the void dynamics combined with particle size and density information enable new hypotheses on the dynamics of the growth stages of layered particle growth. The growth dynamics of the cloud can be connected in detail to the size evolution of the void. This enables enhanced studies of the plasma-chemical processes during the particle growth in the future.

As a result of this work, a complete size and density characterization of nanodusty plasmas is available. In the future, this can be combined with dust-density wave diagnostics to further understand and mathematically describe the charging of dust particles in nanodusty plasmas with electron depletion

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Grundlagen staubiger Plasmen	17
2.1	Aufladung von Staubpartikeln	20
2.1.1	Ladungseinfang: Das OML-Modell	21
2.1.2	Staubladung: Kapazitätsmodell	23
2.1.3	Ladungsfluktuationen	23
2.1.4	Einfluss der Staubdichte: Havnes-Effekt	24
2.2	Kräfte auf Staubpartikel	26
2.2.1	Gravitationskraft	26
2.2.2	Elektrische Feldkraft	27
2.2.3	Neutralgasreibung	27
2.2.4	Ionenwindkraft	27
2.2.5	Interpartikelkraft	30
2.2.6	Partikeleinschluss	31
2.2.7	Druck der Staubwolke im Plasma	32
2.3	Staubwachstum in einem reaktiven Plasma	33
3	Mie-Ellipsometrie	39
3.1	Polarisation von Licht	40
3.1.1	Ellipsometrische Winkel	41
3.1.2	Stokes-Vektoren und Mueller-Matrizen	43
3.1.3	Rotating-Compensator-Ellipsometer	45
3.2	Mie-Theorie	48
3.2.1	Lösung der Maxwell-Gleichungen	49
3.2.2	Zusammenhang mit Partikeleigenschaften	52
3.2.3	Interpretation von Streulichtmessungen	55
4	Experimentelle Aufbauten	59
4.1	Parallelplattenreaktor	59
4.1.1	Stauberzeugung	61
4.2	Kommerzielles RCE und Extinktionsmessung	61
4.3	Imaging-Rotating-Compensator-Ellipsometer und 1D-Extinktionsmessung	63

5	Analysemethoden	67
5.1	Signalanalyse	67
5.1.1	Stokes-Mueller-Formalismus (PCSA-RCE)	68
5.1.2	Fourier-Analyse des Detektorsignals	69
5.2	Größenbestimmung mittels CRAS-Mie	71
5.2.1	Numerisches Verfahren	71
5.2.2	Fehlerbetrachtung	75
5.3	Dichtebestimmung mittels Extinktion	77
5.3.1	Ortsaufgelöste Dichtebestimmung	78
5.3.2	Einfluss optisch dicker Wolken	79
6	Partikelwachstum und Wolkenentwicklung	85
6.1	Homogene Staubsysteme	85
6.1.1	Wachstum bei unbegrenzter Precursor-Versorgung	86
6.1.2	Einfluss von Mehrfachstreuung	90
6.1.3	Wachstum mit begrenzter Precursor-Versorgung	96
6.1.4	Langzeitentwicklung finiter Staubwolken	97
6.2	Inhomogene Staubsysteme	103
6.2.1	Größenentwicklung bei geschichteten Staubwolken	105
6.2.2	Dichte- und Voidentwicklung	109
6.2.3	Kräfte in geschichteten Staubsystemen	111
6.2.4	Betrachtung der Voiddynamik	114
7	Diskussion	117
8	Zusammenfassung und Ausblick	123
	Literaturverzeichnis	127
	Liste eigener Publikationen	137
	Danksagung	140
	Eidesstattliche Erklärung	141

1 | Einleitung

Ein Plasma ist ein ionisiertes Gas, das aus Ionen, Elektronen und Neutralgasteilchen besteht. Enthält das Plasma zusätzlich nanometer- oder mikrometergroße Partikel, so spricht man von einem „staubigen“ oder „komplexen Plasma“. Ein solches staubiges Plasma wurde 1924 erstmals von I. Langmuir im Labor beobachtet [1].

Lange Zeit waren staubige Plasmen als Teil des interstellaren Mediums vor allem in der Astrophysik von Interesse [2]. In den 1980er Jahren wurden ausgedehnte Regionen aus Staub und Plasma in Planetenringen beobachtet [3, 4], zudem sind staubige Plasmen in Form von Akkretionsscheiben bei der Stern- und Planetenentstehung von zentraler Bedeutung und bis heute Gegenstand von Messungen [5] und Simulationen [6–8].

In technischen Anwendungen wurde die Bildung von Staub im Plasma erstmals als unerwünschter Nebeneffekt bei der Herstellung von Silizium-Wafern im Labor beobachtet [9, 10]. Beim Ätzen und Beschichten der Wafer führt die ungewollte Bildung sogenannter „Killer-Partikel“ zu Kurzschlüssen und anderen Fehlfunktionen. In Fusionsreaktoren entstehen durch Wechselwirkung des Fusionsplasmas, z.B. mit den Kohlenstoffkacheln der Reaktoroberfläche, amorphe Kohlenwasserstoffpartikel, wie sie auch in dieser Arbeit untersucht werden [11, 12]. Diese Partikel können große Mengen an Tritium enthalten und stören signifikant den Plasmaeinschluss und den Reaktorbetrieb.

Im Gegensatz zu den genannten Störeffekten können staubige Plasmen auch konstruktiv eingesetzt werden, um z.B. die Eigenschaften dünner Schichten durch das gezielte Einbetten von nanometergroßen Partikeln zu verbessern [13]. Dies führt bei der Herstellung von Solarzellen zu einer signifikanten Verbesserung des Wirkungsgrads [14, 15]. Darüber hinaus können Nanokristalle mit besonderen Eigenschaften für eine Vielzahl technischer Anwendungen hergestellt werden, ein umfassender Überblick wird bei [16] gegeben.

Mit der theoretischen Vorhersage [17] und späteren experimentellen Entdeckung des Plasmakristalls [18–21] rücken staubige Plasmen zu Beginn der 1990er Jahre als eigenständiges Forschungsgebiet in den Fokus der Grundlagenforschung. Gleichzeitig wird Partikelwachstum in reaktiven Plasmen erstmals systematisch untersucht [22, 23].

Generell werden im Gebiet der staubigen Plasmen zwei Systeme anhand der Partikelgröße unterschieden: Plasmen mit Mikropartikeln und Plasmen mit Nanopartikeln.

Mikrometergroße Partikel laden sich in einem Plasma sehr stark elektrisch auf, wechselwirken aufgrund ihrer geringen Anzahldichte jedoch kaum mit dem Plasma. Unter dem Einfluss von Gravitation bilden Mikropartikel ausgedehnte 2D-Strukturen in der Randschicht eines Plasmas. Nur dort sind elektrische Felder stark genug, um die Gravitation zu kompensieren. Aufgrund ihrer Größe, Trägheit und der großen Interpartikelabstände lassen sich Mikropartikel gut beobachten und manipulieren, und eignen sich daher als Modellsystem zur Untersuchung von Vielteilchenphänomenen auf Einzelteilchenebene, wie z.B. Phasenübergängen [24], Ausbreitung von Wellen [25] sowie Struktur und Einschluss von 2D- [18–20] bzw. 3D-Kristallen [26, 27]. Um volumenfüllende Staubwolken zu untersuchen, muss der Einfluss der Gravitation auf die Mikropartikel minimiert werden. Dies kann z.B. bei Experimenten auf der ISS [28] oder auf Parabelflügen [29–31] realisiert werden. Beides ist finanziell und technisch aufwändig, zudem sind die Messzeit sowie der Zugriff auf das Experiment begrenzt.

Im Gegensatz zu Mikropartikeln bilden nanometergroße Partikel in Plasmen „von selbst“ volumenfüllende Staubwolken, da der Einfluss der Gravitation aufgrund der sehr geringen Partikelgröße vernachlässigbar ist. Nanopartikel können im Plasma leicht Anzahldichten in der Größenordnung von einigen Prozent der Ionendichte erreichen und haben infolgedessen substantiellen Einfluss auf das umgebende Plasma. Aus dieser Wechselwirkung zwischen Nanostaub und Plasma ergeben sich eine Vielzahl interessanter Fragestellungen und Phänomene. Gleichzeitig erfordert die geringe Größe der Partikel fortgeschrittene Diagnostiken, da diese im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Mikropartikeln nicht direkt optisch beobachtbar sind.

Sowohl die Entwicklung verbesserter Diagnostiken und Methoden zur In-situ-Quantifizierung von Nanostaubwachstum im Plasma, als auch darauf aufbauende Untersuchungen der Staub-Plasma-Wechselwirkung - sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Im Folgenden wird zunächst ein Überblick über das Themengebiet der nanostaubigen Plasmen und den aktuellen Stand der Forschung gegeben, bevor die konkrete Zielsetzung dieser Dissertation formuliert wird.

Um Nanostaub in einem Plasma zu erzeugen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zum einen können die Partikel via Sputtering (englisch für zerstäuben) produziert werden [32], dabei werden die Partikel durch Ionenbeschuss eines Festkörpers erzeugt. Zum anderen können die Partikel direkt im Plasma durch plasmachemische Prozesse wachsen, indem ein reaktives Gas, z.B. Silan [33, 34], Methan [35, 36] oder Acetylen [35, 37], dem Edelgas der Entladung

beigemischt wird. Durch Wachstum in einem reaktiven Plasma produzierte Partikel können über einen weiten Größenbereich, von einigen zehn bis mehreren hundert Nanometern, erzeugt werden. Die so entstandenen Partikel sind sphärisch und monodispers [38–40]. Umfassende Übersichtsartikel gibt es u.a. von Watanabe [41], Hollenstein [42] und Berndt [39]. Parallel zu experimentellen Untersuchungen wurden 1D-Simulationen [43–45] durchgeführt. Diese Arbeit nutzt Partikelwachstum in einem reaktiven Argon-Acetylen-Plasma zur Erzeugung eines nanostaubigen Plasmas.

Aufgrund der hohen Relevanz für technologische Anwendungen beschäftigen sich viele theoretische und experimentelle Arbeiten mit Argon-Silan Systemen, angefangen bei den wegweisenden Arbeiten der Forschergruppen um Boufendi und Hollenstein zu Beginn der 1990er Jahre [22, 23]. Es wird angenommen, dass der Gesamtprozess für die reaktiven Gase Silan, Methan und Acetylen vergleichbar ist, Unterschiede bestehen vorwiegend in der Komplexität der plasmachemischen Reaktion. Die Plasmachemie verschiedener Gase und Entladungstypen wird in [46–48] beschrieben. Das Partikelwachstum, angefangen bei Molekülen bis zu Partikeln mit einigen hundert Nanometern Durchmesser wird in die drei Phasen, Nukleation, Koagulation und Akkretion, unterteilt [37, 39, 49].

Neben dem Prozess des Partikelwachstums selbst, sind dessen Auswirkungen auf die Plasmaparameter sowie auf die Gesamtdynamik des staubigen Plasmas von grundlegendem Interesse. Abhängig von Größe und Ladung der Partikel wirken im Plasma verschiedene Kräfte: Ionenwindkraft, elektrostatische Kraft, Neutralgasreibung und Gravitation [50, 51]. Durch das komplizierte Zusammenspiel der Kräfte kann die räumliche Verteilung der Partikel stark variieren. Es können komplexe zeitabhängige Phänomene, wie selbst-erregte Staumdichtewellen [52, 53], staubfreie Bereiche im Zentrum der Entladung, sogenannte Voids [30, 54–56] und andere Instabilitäten [57–59], auftreten (s. Abb. 1.1). Aufgrund der hohen Staumdichte kommt es zur Elektronenverarmung im Plasma, dieses Phänomen wird als Havnes-Effekt bezeichnet [60]. Obwohl dieses Phänomen in der Theorie bekannt ist, befassen sich experimentelle Studien überwiegend mit Mikrostaub [61, 62]. Erst in jüngster Vergangenheit konnte der Havnes-Effekt in Nanostaubwolken quantitativ beschrieben werden [63]. Der Einfluss von Nanostaub auf weitere Entladungseigenschaften wurde in jüngerer Zeit umfangreich mittels optischer Emissionsspektroskopie [38, 64, 65], Mikrowelleninterferometrie [38, 65] sowie vereinzelt auch mit Sondenmessungen [66, 67] untersucht. Ein Nachteil der genannten Methoden ist, dass diese keine direkten ortsaufgelösten Untersuchungen ermöglichen. Erst in den letzten Jahren wurde eine auf Staumdichtewellen basierende Diagnostik entwickelt [63, 68], die die ortsaufgelöste Bestimmung von Ionendich-

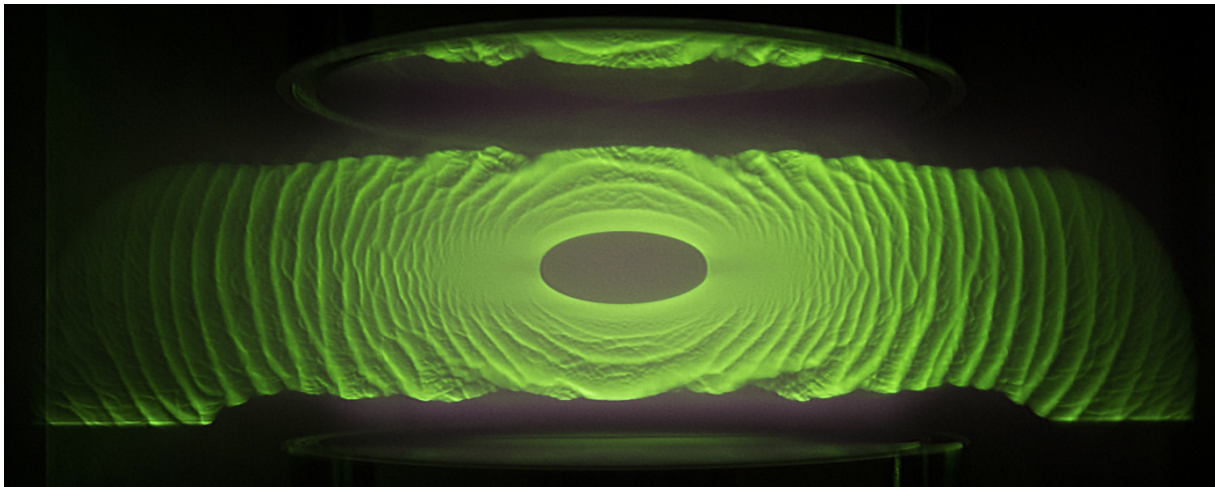


Abbildung 1.1: Nanostaubwolke in einem Argon-Plasma. Oben und unten sind die Elektroden des Parallelplattenreaktors zu sehen. Ein grüner Laserstreifen beleuchtet die zentrale vertikale Ebene der Staubwolke. Im Zentrum befindet sich das staubfreie Void. Die Wolke zeigt selbst-erregte Staubbichtewellen (Foto: Hendrik Jung, private Mitteilung).

te und -driftgeschwindigkeit bzw. Staubladung und elektrischem Feld in finiten Staubwolken ermöglicht.

Um diese Phänomene weiter zu untersuchen, ist es essentiell, die zentralen Schlüsselgrößen einer Nanostaubwolke, die Partikelgröße und die Anzahldichte, genau zu bestimmen. Da nanometergroße Partikel nicht direkt optisch beobachtbar sind, muss eine Größenbestimmung entweder ex situ via Mikroskopie [38] oder aber in situ durch Streulichtanalyse [69–71] erfolgen. Um quantitative Ergebnisse zu erhalten, hat sich in diesem Bereich die Mie-Ellipsometrie als eine verlässliche Methode erwiesen. Greiner et al. [72] geben eine aktuelle Übersicht, die auch einige Ergebnisse dieser Arbeit enthält. Bei der Mie-Ellipsometrie wird die Änderung des Polarisationszustands von Licht durch Streuung an einem Streukörper bestimmt und mittels Mie-Theorie [73] ein Zusammenhang zwischen der Änderung des Polarisationszustands sowie Größe und optischen Eigenschaften des Streukörpers hergestellt. Diese Methode ist im Gegensatz zu Ex-situ-Methoden non-invasiv, da keine Partikel entnommen werden müssen. Somit wird die Plasmaentladung nicht gestört und der Wachstumsprozess muss nicht abgebrochen werden. Bei der konkreten Umsetzung der ellipsometrischen Analyse gibt es verschiedene Ansätze um die komplexe Methode zu realisieren. Zum einen werden empirische Modelle basierend auf ex situ REM-Messungen zur Beschreibung des Partikelwachstums genutzt [36, 74], zum anderen wird der komplexe Brechungsindex manuell abgeschätzt [70].

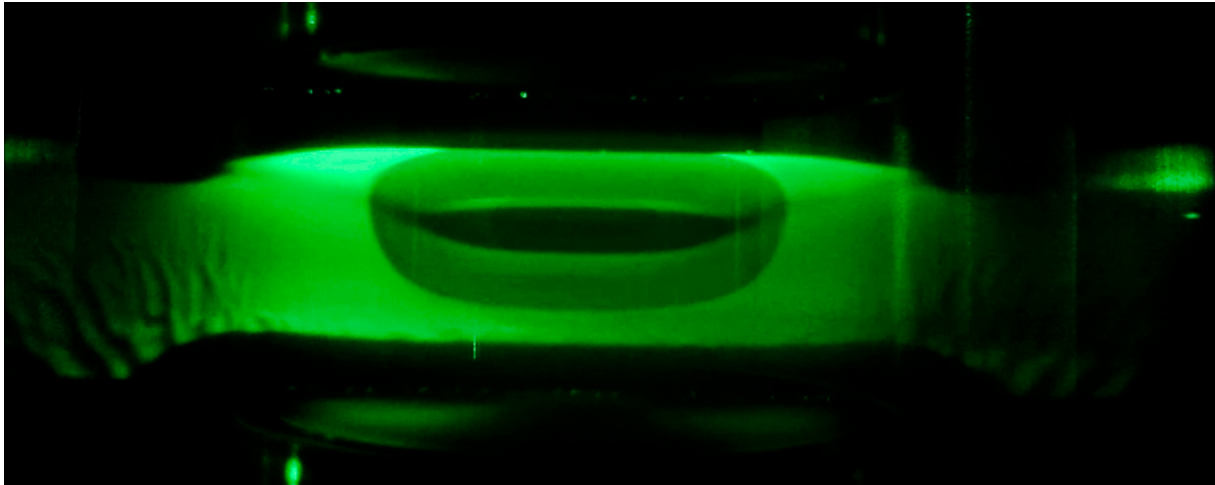


Abbildung 1.2: Geschichtetes Partikelwachstum in einem Argon-Acetylen-Plasma. Zwei Partikelgenerationen sind klar zu erkennen. Die „neue“ Generation wird fast vollständig von der „älteren“ Generation umschlossen. Im Zentrum befindet sich das staubfreie Void. Die Geometrie entspricht Abb. 1.1.

In dieser Arbeit soll eine stabile automatische Analyseverfahren zur in situ Größenbestimmung via Mie-Ellipsometrie entwickelt werden, die unter möglichst wenig einschränkenden Annahmen die Bestimmung der Größenentwicklung der Partikel ermöglicht und unabhängig von Ex-situ-Methoden ist. Zusätzlich soll in Kombination mit Extinktionsmessungen die Anzahldichte der Partikel in situ quantitativ bestimmt werden. Die Kombination der Methoden ermöglicht dann die kontrollierte Erzeugung von Staubwolken mit bekannter Partikelgröße und -dichte, sodass anschließend in diesen definierten Staubsystemen dynamische Phänomene, z.B. Staumdichtewellen oder die Langzeitentwicklung eingeschlossener Staubwolken, weiter untersucht werden können. Zudem können vollständig charakterisierte Nanostaubwolken als Modellsysteme fungieren. Diese ermöglichen durch Vergleich mit astrophysikalischen Simulationen [75] neue Erkenntnisse hinsichtlich des Einflusses von Mehrfachstreuung in optisch dicken Wolken und bilden des Weiteren die Basis für die Weiterentwicklung bestehender Modelle [45], um Plasmachemie [76] und Aufladeprozesse [77] weiter zu untersuchen.

Darauf aufbauend wird im Rahmen dieser Arbeit eine neue Diagnostik zur bildgebenden Mie-Ellipsometrie, das *Imaging-Rotating-Compensator-Ellipsometer* (I-RCE), entwickelt. Das I-RCE ermöglicht vollständige 2D-Polarisationsmessungen. Damit wird bildgebende Mie-Ellipsometrie [40] auf inhomogene Nanostaubwolken erweitert und die orts aufgelöste in situ Bestimmung der Partikelgröße und -dichte in diesen Systemen ermöglicht. Ein typisches inhomogenes Szenario ist geschichtetes Partikelwachstum (s. Abb. 1.2). Dieses

Szenario wurde erstmals in einem Argon-Silan-Plasma beobachtet [78]. Einige Jahre später wurde es in einem Argon-Acetylen-Plasma wiederentdeckt und weiter erforscht [79, 80]. Bei geschichtetem Wachstum wächst eine neue Generation von Partikeln im Void einer bestehenden Nanostaubwolke. Die „neue“ Wolke dehnt sich dabei immer weiter aus, bis sie das ganze Plasmavolumen füllt. Der Übergang von einer Partikelgeneration zur nächsten wird dabei von einer scharfen Kontraktion des Voids begleitet [79, 80]. In einem solchen Szenario versagen bestehende orts aufgelöste Größendiagnostiken [40, 81], da diese mit Punktmessungen kalibriert werden, und können nur qualitative Informationen geben [82]. Die neu entwickelte bildgebende Mie-Ellipsometrie ermöglicht hier die quantitative Beschreibung und räumliche Trennung der geschichteten Staubwolken. Darauf aufbauend kann der Einfluss des Havnes-Effekts und die Rolle des Staubdrucks in geschichteten Systemen sowie dessen Auswirkung auf umgebende Staubwolken untersucht werden. Ergänzend gibt die zeitliche Entwicklung des Voids Hinweise auf die Wachstumsdynamik nachfolgender Generationen.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kap. 2 werden die grundlegenden Eigenschaften staubiger Plasmen sowie des hier untersuchten Systems vorgestellt. Die Grundlagen der zentralen experimentellen Methode, Mie-Ellipsometrie, sind in Kap. 3 zusammengefasst. Anschließend wird in Kap. 4 das Experiment vorgestellt. In Kap. 5 werden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Analysemethoden erklärt. Die Ergebnisse werden in Kap. 6 vorgestellt und interpretiert. Eine übergeordnete Diskussion erfolgt in Kap. 7. Eine abschließende Zusammenfassung der zentralen Ergebnisse wird in Kap. 8 gegeben.

2 | Grundlagen staubiger Plasmen

In diesem Kapitel werden wesentliche Konzepte der Physik staubiger Plasmen vorgestellt. Zunächst wird ein Überblick über die grundlegenden Eigenschaften dieser Systeme gegeben, bevor anschließend die Mechanismen der Aufladung von Partikeln im Plasma und wesentliche, auf Partikel in einem Plasma wirkende Kräfte vorgestellt werden. Im Folgenden wird auf den sich aus den Kräften ergebenden Partikeleinschluss sowie staubfreie Bereiche und den Druckbegriff in diesen Systemen eingegangen. Da das Wachstum von Partikeln in reaktiven Plasmen der Hauptuntersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit ist, wird auf diesen Aspekt gesondert eingegangen. Die Beschreibungen in diesem Kapitel beschränken sich neben grundsätzlichen Aspekten staubiger Plasmen auf die für diese Arbeit relevanten physikalischen Größen, Prozesse und Konzepte. Vertiefende Quellen werden jeweils in den einzelnen Abschnitten genannt. Ein umfassender Überblick, sowie detaillierte mathematische Herleitungen werden in der gängigen Fachliteratur [50, 51] gegeben.

Ein Plasma ist ein ionisiertes Gas, das aus Ionen, Elektronen und Neutralgasteilchen besteht. Wenn neben diesen eine weitere Spezies in Form von nanometer- oder mikrometergroßen Partikeln ins Plasma gebracht wird, spricht man von einem „staubigen“ oder „komplexen Plasma“. In der Regel werden die beiden Begriffe nicht unterschieden, nachfolgend wird stets der Begriff „staubiges Plasma“ verwendet.

Im Bereich der staubigen Plasmen werden zwei Systeme unterschieden: Mikrometergroße Partikel mit geringer Anzahldichte und nanometergroße Partikel mit hoher Anzahldichte. Erstere werden zwar elektrisch aufgeladen, wechselwirken darüber hinaus jedoch kaum mit dem umgebenden Plasma. Dagegen können nanometergroße Partikel im Plasma leicht Anzahldichten in der Größenordnung von einigen Prozent der Ionendichte erreichen und beeinflussen infolgedessen substantiell das umgebende Plasma. Da sich diese Arbeit explizit mit Partikeln von einigen zehn bis hundert Nanometern befasst, wird in den nachfolgenden Abschnitten auf den Einfluss der geringen Größe sowie der hohen Staubdichte stets gesondert eingegangen.

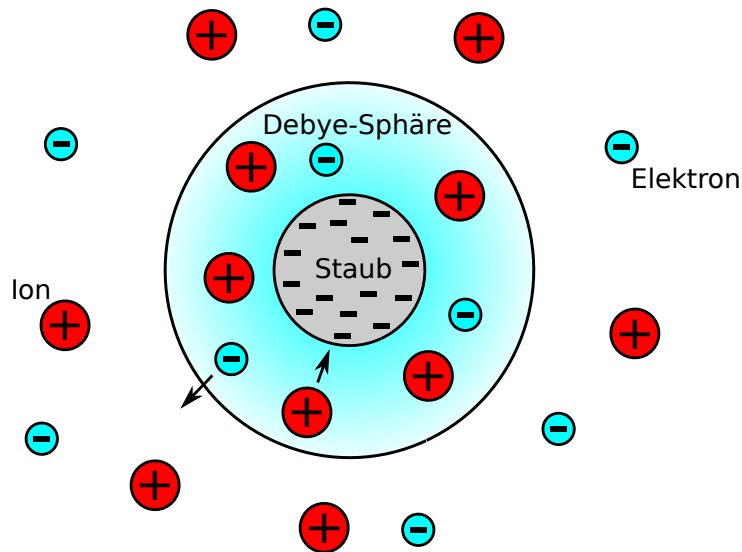


Abbildung 2.1: Abschirmung eines negativ geladenen Partikels im Plasma. Das Partikel wird durch Ionen innerhalb der Debye-Sphäre abgeschirmt. Außerhalb der Sphäre ist das elektrische Feld der Störladung bereits um das $1/e$ -fache abgefallen, hier ist das Plasma elektrisch quasineutral. Der Radius der Debye-Sphäre ist die Abschirmlänge λ_D .

Ein Plasma enthält sowohl positive Ionen als auch negative Elektronen, die miteinander in permanenter Wechselwirkung stehen. Kommen in einem staubigen Plasma zusätzlich Partikel als weitere Spezies hinzu, so laden sich diese elektrisch auf und agieren wie schwere negative Ionen. In den in dieser Arbeit betrachteten Laborplasmen sowie in den meisten Prozessplasmen erfolgt die Aufladung der Staubpartikel überwiegend durch das Einfangen von Elektronen und positiven Ionen. Die Elektronen weisen, verglichen mit den Ionen, eine höhere thermische Geschwindigkeit auf. Daher lädt sich Staub mit diesem Mechanismus negativ auf (s. Kap. 2.1.1). Nachfolgend werden die Plasmaeigenschaften für ein staubiges Plasma, bestehend aus einfach-positiven Ionen, Elektronen, Neutralgasteilchen und negativ geladenen Staubpartikeln, beschrieben.

Grundsätzlich zeichnet sich ein Plasma durch drei wesentliche Eigenschaften aus: Abschirmung, Quasineutralität und kollektives Verhalten. Alle drei stehen miteinander in Zusammenhang. Aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Ionen, Elektronen und Staubpartikel reagiert ein Plasma kollektiv auf externe Störungen. Bringt man ein negativ geladenes Partikel in ein zuvor ungestörtes, homogenes Plasma, so wirkt dieses als Störladung, das in seiner Umgebung Ionen anzieht und Elektronen abstößt (s. Abb. 2.1). Es entsteht eine positive Raumladungszone um die Störladung und das elektrische Feld der Störladung wird nach außen abgeschirmt. Diese Umsortierung wird

als *Debye-Abschirmung* bezeichnet. Infolgedessen ändert sich das Potential im Abstand r in der Umgebung des Partikels von einem klassischen *Coulomb-Potential* zum *Yukawa-* oder *Debye-Hückel-Potential* [83]:

$$\Phi_Y(r) = \frac{q_d}{4\pi\epsilon_0 r} \exp(-r/\lambda_D). \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und λ_D die *Debye-Abschirmlänge*. Letztere beschreibt die gemeinsame Abschirmung durch Elektronen und Ionen,

$$\lambda_D = (\lambda_{De}^{-2} + \lambda_{Di}^{-2})^{-1/2}, \quad (2.2)$$

die sich aus der *Elektronen-Debyelänge* λ_{De} und der *Ionen-Debyelänge* λ_{Di} zusammensetzt. Beide Spezies tragen zur Abschirmung bei. λ_{De} und λ_{Di} beschreiben jeweils die individuelle Abschirmung durch eine der beiden Spezies, es gilt

$$\lambda_{De} = \left(\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad \text{und} \quad \lambda_{Di} = \left(\frac{\epsilon_0 k_B T_i}{n_i e^2} \right)^{1/2}. \quad (2.3)$$

Die Indizes e und i bezeichnen jeweils die Elektronen bzw. Ionen sowie die zugehörigen Temperaturen T_e und T_i und Anzahldichten n_e und n_i . k_B ist die Boltzmann-Konstante und e die Elementarladung. Mit höherer Temperatur wird die Abschirmlänge λ_D größer, mit höherer Dichte entsprechend kleiner. Der durch das Partikel gestörte Bereich entspricht einer Kugel mit dem Radius λ_D , der *Debye-Sphäre* (s. Abb. 2.1).

Außerhalb dieses Bereichs ist das Coulomb-Potential der Störladung bereits auf das $1/e$ -fache abgefallen. Hier wird das Plasma als quasineutral betrachtet, es gilt

$$-en_e + \sum_k q_k n_{ik} = 0. \quad (2.4)$$

Die Formel summiert über k verschiedene, ein- und mehrfach geladene, positive wie negative Ionen. Die in dieser Arbeit betrachteten Niedertemperatur-Argon-Plasmen bestehen aus einfach positiv geladenen Ionen, $q_i = +e$, Elektronen und stark negativ geladenen Staubpartikeln. Die Quasineutralitätsbedingung vereinfacht sich dann zu

$$n_i = n_e + Z_d n_d. \quad (2.5)$$

Die Ladungszahl Z_d gibt die Anzahl der auf einem Partikel vorhandenen Elementarladungen an. Der zweite Term wird erst bei Systemen mit hohen Staubbichten relevant. Dies

ist in der vorliegenden Arbeit der Fall, da Nanostaubwolken mit hohen Partikeldichten untersucht werden. In diesem Fall kommt es zu Elektronenverarmung, diese wird auch als *Havnes-Effekt* [60] bezeichnet. Daraus folgende Konsequenzen für die Staublading werden an entsprechender Stelle genauer ausgeführt (s. Kap. 2.1.4).

Sowohl Debye-Abschirmung als auch Quasineutralität sind Aspekte des kollektiven Verhaltens in Plasmen. Damit ein Plasma der Ausdehnung L kollektives Verhalten zeigt, muss es größer als die Abschirmlänge sein: $L \gg \lambda_D$. Außerdem müssen sich innerhalb der Debye-Sphäre genügend Ladungsträger befinden, sodass die zuvor genannte Debye-Abschirmung ein kollektiver Prozess ist. Die Anzahl geladener Teilchen innerhalb der Debye-Sphäre N_D ist über

$$N_D = \frac{4}{3}\pi\lambda_D^3 n_{e,i} \quad (2.6)$$

sowohl für Ionen als auch für Elektronen definiert.

Der Kopplungsparameter Γ definiert den Grad der Kopplung in einem System als Quotient aus der potentiellen Energie nächster Nachbarn, E_{pot} , und der thermischen Energie, $k_B T$. Man erhält für Ladungsträger mit Coulomb-Wechselwirkung im Plasma [84]

$$\Gamma = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a_{\text{WS}} k_B T} . \quad (2.7)$$

Dabei bezeichnet $a_{\text{WS}} = (4/3\pi n)^{-1/3}$ den *Wigner-Seitz-Radius* und q die jeweilige Ladung. Anhand des Kopplungsparameters kann der zugehörige Aggregatzustand bestimmt werden. Typische Bereiche sind: gasförmig: $\Gamma < 1$; flüssig: $1 \leq \Gamma \leq 180$; fest: $\Gamma > 180$. Die Grenze zwischen schwacher und starker Kopplung ist $\Gamma = 1$. Für Nanopartikel in einem Plasma gilt $\Gamma \approx 10$, man spricht von einem inkompressiblen Coulomb-Fluid [49]. Im Fall gleicher Temperaturen ($T_i = T_e = T$) kann N_D mit dem Kopplungsparameter Γ verknüpft werden, es gilt

$$\Gamma = \frac{E_{\text{pot}}}{k_B T} \propto N_D^{-2/3} . \quad (2.8)$$

2.1 Aufladung von Staubpartikeln

Im Gegensatz zu Elektronen und Ionen, ist die Ladung von Staubpartikeln in Niederdruckplasmen keine finite Größe, sondern von den Plasmaparametern des Systems sowie der Größe und Dichte der Partikel abhängig. Damit ein Partikel in einem Plasma seine Gleichgewichtsladung erreicht, müssen sich alle Ladeströme auf das Partikel gegenseitig

aufheben. Diese Bedingung wird als *Floating-Bedingung* bezeichnet, es gilt

$$\sum_l I_l(\Phi_{fl}) = \frac{dq_d}{dt} = 0 . \quad (2.9)$$

Das Partikel erreicht das *Floating-Potential* Φ_{fl} . Die Ladeströme I_l können durch das Einfangen von Elektronen und positiven Ionen sowie Sekundärelektronenemission oder Photoemission entstehen. Die Photoemission von Elektronen ist vorwiegend in astrophysikalischen Situationen relevant. Es ist möglich, dass diese Prozesse im Vergleich zum Ladungseinfang überwiegen und der Staub in der Folge positiv aufgeladen wird. In den meisten Labor- oder Prozessplasmen erfolgt die Aufladung der Staubpartikel überwiegend durch das Einfangen von Elektronen und positiven Ionen. Die Elektronen haben im Vergleich zu den Ionen eine höhere thermische Geschwindigkeit, daher lädt sich Staub mit diesem Mechanismus negativ auf. Da der Fokus der vorliegenden Arbeit auf Laborplasmen liegt, wird im Folgenden nur das Aufladen durch e^- - und Ar^+ -Ströme detailliert beschrieben, die anderen Prozesse werden bei [50, 51] vorgestellt. Im Anschluss wird die Partikelladung über das Kapazitätsmodell hergeleitet. Des Weiteren wird auf Ladungsfluktuationen sowie den Einfluss hoher Staubdichten eingegangen.

2.1.1 Ladungseinfang: Das OML-Modell

Lädt sich der Staub durch das Einfangen von Ionen und Elektronen auf, so können die resultierenden Ströme auf das Partikel mit dem *OML-Modell* (*orbital-motion-limit*) [85, 86] beschrieben werden. Dabei wird angenommen, dass sich die Elektronen und Ionen aus dem Unendlichen auf kollisionsfreien Bahnen zum Partikel bewegen und die Wechselwirkung mit diesem ausschließlich elektrostatisch ist. Da sich die Partikel aufgrund der höheren thermischen Geschwindigkeit der Elektronen negativ aufladen, wird im Folgenden von einem negativen Partikelpotential Φ , relativ zum Plasmapotential ausgegangen. Entsprechend werden die positiven Ionen angezogen und die Elektronen abgestoßen. Man erhält die OML-Ladeströme auf ein Partikel mit Radius a für einfach positive Ionen und Elektronen [86]

$$I_i = en_i \pi a^2 \left(\frac{8k_B T_i}{\pi m_i} \right)^{1/2} \left[1 - \frac{e\Phi}{k_B T_i} \right] , \quad (2.10)$$

$$I_e = en_e \pi a^2 \left(\frac{8k_B T_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{e\Phi}{k_B T_e} \right) . \quad (2.11)$$

Dabei ist m_i die Ionen-, bzw. m_e die Elektronenmasse. In den eckigen Klammern ist der OML-Faktor dargestellt, welcher die Vergrößerung des geometrischen Einfangquerschnitts durch die anziehende Kraft unter Konstanz des Drehimpulses beschreibt. Der Exponent im Elektronenstrom entspricht dem Boltzmann-Faktor und beschreibt die Verringerung des Ladestroms durch die sich aufbauende negative Potentialbarriere.

Neben der Kollisionsfreiheit wird bei der Berechnung der angegebenen Ladeströme auch ein isotropes System und damit eine isotrope Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung angenommen. Beide Bedingungen sind in Plasmaentladungen oft nicht erfüllt. Die mittlere freie Weglänge der Ionen ist häufig kaum länger als die Abschirmlänge, was im Falle von Edelgasentladungen vor allem zu Ladungsaustauschstößen zwischen Ionen und Neutralgasatomen führt. Dabei können langsame Ionen entstehen, die zum Ionenstrom auf das Partikel beitragen. Ausgehend von Überlegungen von Lampe et al. [87] geben Khrapak et al. [88], gestützt durch MD-Simulationen und Experimente, eine analytische Abschätzung für den Ladestrom der Ionen an, die Ladungsaustauschstöße berücksichtigt:

$$I_i = en_i \pi a^2 \left(\frac{8k_B T_i}{\pi m_i} \right)^{1/2} \left[1 - \frac{e\Phi}{k_B T_i} + 0.1 \left(\frac{e\Phi}{k_B T_i} \right)^2 \frac{\lambda_D}{l_{\text{mfp}}} \right]. \quad (2.12)$$

Hierbei bezeichnet l_{mfp} die mittlere freie Weglänge für Ionen-Neutralgas-Stöße.

Des Weiteren wird die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in vielen Situationen besser durch eine Bi-Maxwell- oder Druyvensteyn-Verteilung beschrieben [89]. Besonders der hochenergetische Anteil, der hauptsächlich die Partikelladung bestimmt, kann stark von einer reinen Maxwell-Verteilung abweichen. Der Elektronenladestrom wird entsprechend erhöht und das Floating-Potential des Partikels wird negativer. Umgekehrt verhält es sich bei einer gegenüber der Ionendichte reduzierten Elektronendichte, $n_e < n_i$, wie es in den Nanostaubwolken in dieser Arbeit der Fall ist. Dann ist der Elektronenladestrom reduziert und das Floating-Potential wird positiver. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 2.1.4 weiter ausgeführt. In der Plasmarandschicht kommt zusätzlich eine Ionenströmung in Richtung der Elektroden hinzu. Da die in dieser Arbeit untersuchten Partikel jedoch im Plasma selbst eingeschlossen sind, ist dieser Aspekt hier irrelevant.

2.1.2 Staublading: Kapazitätsmodell

Durch Gleichsetzen der OML-Ladeströme (Gl. 2.11 und 2.12) gemäß der Floating-Bedingung (Gl. 2.9) erhält man das Floating-Potential der Partikels, Φ_{fl} , via

$$1 - \frac{e\Phi_{\text{fl}}}{k_{\text{B}}T_{\text{i}}} + 0.1 \left(\frac{e\Phi_{\text{fl}}}{k_{\text{B}}T_{\text{i}}} \right)^2 \frac{\lambda_{\text{D}}}{l_{\text{mfp}}} = \left(\frac{m_{\text{i}}T_{\text{e}}}{m_{\text{e}}T_{\text{i}}} \right)^{1/2} \frac{n_{\text{e}}}{n_{\text{i}}} \exp \left(\frac{e\Phi_{\text{fl}}}{k_{\text{B}}T_{\text{e}}} \right). \quad (2.13)$$

Im Allgemeinen wird zur Berechnung der Staublading das Partikel mit Radius a als kleiner Kugelkondensator betrachtet. Man erhält im Grenzfall für kleine Partikel $a \ll \lambda_{\text{D}}$ die Kapazität eines Kugelkondensators mit unendlich weit entfernter Gegenelektrode

$$C = 4\pi\epsilon_0 a. \quad (2.14)$$

Zusammen mit dem Floating-Potential ergibt das die Staublading für ein einzelnes Partikel

$$q_{\text{d}} = C\Phi_{\text{fl}} = 4\pi\epsilon_0 a\Phi_{\text{fl}}. \quad (2.15)$$

Für ein Argon-Laborplasma mit $T_{\text{e}}/T_{\text{i}} = 100$ und $n_{\text{e}} = n_{\text{i}}$ kann die Anzahl der Elementarladungen Z_{d} mit $\Phi_{\text{fl}} = -2.41k_{\text{B}}T_{\text{e}}/e$ abgeschätzt werden [50] und man erhält

$$Z_{\text{d}} = 1675a(\mu\text{m})T_{\text{e}}(\text{eV}). \quad (2.16)$$

Die bisher gemachten Angaben gelten für die Aufladung eines isolierten Staubpartikels in einem Plasma, welches unerschöpfliche Ladeströme bereitstellt. Bei sehr hohen Staubbichten, wie sie in den in dieser Arbeit untersuchten Systemen auftreten, ist dies nicht mehr der Fall und die bisherigen Überlegungen müssen um den Einfluss der Staubbichte erweitert werden (s. Kap. 2.1.4).

2.1.3 Ladungsfluktuationen

Bei sehr kleinen Staubpartikeln mit Radien bis zu einigen zehn Nanometern ist das kontinuierliche OML-Modell (Kap. 2.1.1), das eine statische Ladung ergibt, nicht mehr korrekt. Stattdessen muss das Einsammeln individueller Elektronen und Ionen berücksichtigt werden, was zu Ladungsfluktuationen in diskreten Schritten führt. In diesem Fall sind anstelle der Ladeströme $I_{\text{i}}, I_{\text{e}}$ die Ladefrequenzen P_{i} und P_{e} zu betrachten:

$$P_{\text{i}} = \frac{I_{\text{i}}}{e}, \quad P_{\text{e}} = -\frac{I_{\text{e}}}{e}. \quad (2.17)$$

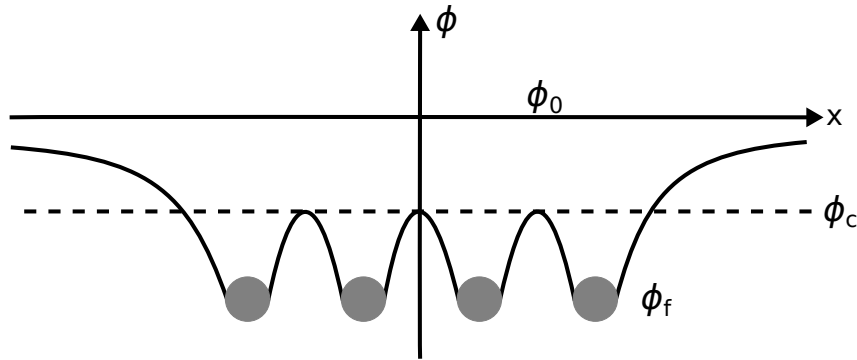


Abbildung 2.2: Skizze des Potentialprofils innerhalb der Wolke Φ_c bei Elektronenverarmung. Φ_c ist, abhängig von der Staubladung, deutlich niedriger als das ungestörte Plasmapotential Φ_0 außerhalb der Wolke. Φ_f bezeichnet das Floating-Potential der Partikel.

Numerische Untersuchungen mit einem diskreten Modell [90] zeigen, dass Ladungsfluktuationen um die Gleichgewichtsladung Z_d mit der Standardabweichung $\Delta Z_d = 0.5 Z_d^{1/2}$ beschrieben werden können, d.h. die relativen Fluktuationen nehmen mit steigender Partikelgröße ab. Bei sehr kleinen Partikeln $a \approx 10$ nm mit einer Ladung von nur wenigen Elementarladungen können diese Ladungsfluktuationen zur Bildung von positiven, negativen und neutralen Partikeln im selben Plasma führen [44]. Dieser Effekt ist in der Anfangsphase des Partikelwachstums in einem reaktiven Plasma besonders relevant [43], worauf in Kap. 2.3 weiter eingegangen wird.

2.1.4 Einfluss der Staubbichte: Havnes-Effekt

Bei hohen Staubbichten, die bei Nanostaubwolken oft gegeben sind, wird die Gesamtladung auf dem Staub vergleichbar mit der positiven Gesamtladung der Ionen. Dies wurde zuerst von Havnes [60] beschrieben. Aus der Quasineutralitätsbedingung (Gl. 2.5) folgt, dass in diesem Fall nur noch wenige freie Elektronen vorhanden sind, da der Großteil auf dem Staub gebunden ist. Diese Elektronenverarmung beeinflusst das Floating-Potential Φ_f (Gl. 2.13) und damit die Aufladung der Partikel. Betrachtet man eine räumlich begrenzte Staubwolke, die in ein unendlich ausgedehntes, ungestörtes Plasma eingebettet ist, so ist das elektrische Potential der Wolke, Φ_c nicht gleich dem Potential des ungestörten Plasmas Φ_0 (Abb.2.2). Im umgebenden Plasma ist die Staubbichte $n_d = 0$ und via Gl. 2.5 gilt für die ungestörten Ladungsträgerdichten $n_{i,0} = n_{e,0}$. Das Plasma-Potential sei $\Phi_0 = 0$. Als Folge wird die Elektronendichte in der Wolke aufgrund des Potentialunterschieds mit

einem Boltzmann-Faktor angepasst, es gilt

$$n_e = n_{e,0} \exp\left(\frac{e\Phi_c}{k_B T_e}\right). \quad (2.18)$$

Modellvergleiche zur Abschätzung des Einflusses des Havnes-Effekts [62] zeigen, dass es sinnvoll ist, die Ionendichte als räumlich konstant anzunehmen, $n_i = n_{i,0}$, wohingegen in der Originalarbeit [60] diese auch mit einem Boltzmann-Faktor korrigiert wurde. Um den Einfluss hoher Staubbichte auf die Partikelladung abzuschätzen, wird Quasineutralitätsbedingung (Gl. 2.5) mit der Staubleitung (Gl. 2.15) als Ladungsgleichgewicht formuliert, man erhält

$$n_i e = n_e e + n_d Z_d e = n_e e + n_d C \Phi_{fl}. \quad (2.19)$$

Es ist zu beachten, dass das Floating-Potential des Partikels Φ_{fl} relativ zum Potential der Wolke Φ_c genommen werden muss. Bei einer hohen Staubbichte ist eine Aufladung des Partikel auf das ursprünglich berechnete Floating-Potential eines Einzelpartikels nicht mehr möglich. In diesem Fall müssen zur Bestimmung der Partikelladung die bisher gerechnete Aufladung und die Quasineutralitätsbedingung verknüpft werden. Der Einfluss hoher Staubbichten wird dann durch den *Havnes-Parameter* P beschrieben via

$$P = 4\pi\epsilon_0 a \frac{k_B T_e}{e^2} \frac{n_d}{n_i}. \quad (2.20)$$

Bezogen auf die Partikelladung (Gl. 2.15) kann der sogenannte Havnes-Parameter als Staubleitungsdichte in Einheiten der Ionendichte angegeben werden und man erhält

$$P \approx \frac{n_d Z_d}{n_i}. \quad (2.21)$$

Die Staubleitungszahl ergibt sich dann über das relative Partikel-Potential ($\Phi_{fl} - \Phi_0$) mit Gl. 2.15 zu

$$Z_d = \frac{4\pi\epsilon_0 a}{e} \frac{k_B T_e}{e} (\Phi_{fl} - \Phi_0). \quad (2.22)$$

Bei großen Staubbichten ist der Havnes-Parameter $P \gg 1$, d.h. beinahe alle Elektronen befinden sich auf dem Staub. In Experimenten, vergleichbar mit denen dieser Arbeit, kann ein nanostaubiges Plasma Havnes-Parameter von $P \approx 50$ erreichen [63]. In diesem Fall ist die Ladungszahl eines Partikels ($a = 200$ nm) $Z_d \approx 60$ statt $Z_d \approx 1600$ (nach OML-Modell). Im Grenzfall $P \gg 1$ geht die freie Elektronendichte gegen null und die Ladungszahl der

Partikel wird durch das Verhältnis aus Ionendichte und Staubdichte limitiert:

$$Z_d \approx \frac{n_i}{n_d} . \quad (2.23)$$

In diesem Fall wird die maximal mögliche negative Ladung unter den vorhandenen Partikeln aufgeteilt. Unklar ist hier, wie die Entladung bei starker Elektronenverarmung aufrechterhalten wird. Untersuchungen der reduzierten Elektronendichte während des Partikelwachstums [38, 67] finden in Kombination mit Modellbetrachtungen Hinweise auf einen gleichzeitigen Anstieg der Elektronentemperatur und damit eine erhöhte Stoßionisation, die die Elektronenverarmung kompensieren könnte.

2.2 Kräfte auf Staubpartikel

An dieser Stelle werden zunächst die relevanten Kräfte auf Partikel einer Plasmaentladung beschrieben. Anschließend wird darauf aufbauend der Partikeleinschluss von Nanostaub vorgestellt. Weiter wird auf die Bildung eines staubfreien Bereichs (engl. *void*) im Plasmavolumen eingegangen, bevor abschließend der Druckbegriff für eine Nanostaubwolke vorgestellt wird.

2.2.1 Gravitationskraft

Allgemein hängt die Gravitationskraft allein von der Masse m_d des betrachteten Partikels ab und es gilt:

$$\vec{F}_g = m_d \vec{g} = \rho_d V_d \vec{g} \propto a^3 . \quad (2.24)$$

Dabei ist V_d das Volumen des Partikels, ρ_d die Massendichte und \vec{g} die Erdbeschleunigung. Wichtig ist hier die Abhängigkeit von der Partikelgröße mit der dritten Potenz. Sind die Partikel maximal einige hundert Nanometer groß, so überwiegt der Einfluss der anderen Kräfte, insbesondere der elektrischen Feldkraft F_E und der Ionenwindkraft F_i , deutlich. Als Folge bildet der Nanostaub ausgedehnte Wolken, die im Plasmavolumen eingeschlossen sind, im Gegensatz zu mikrometergroßen Partikeln, die in der Randschicht des Plasmas eingefangen werden. Dort wirken stärkere elektrische Felder, die die Gravitationskraft kompensieren können.

2.2.2 Elektrische Feldkraft

Die elektrische Feldkraft bestimmt den Partikeleinschluss in einem komplexen Plasma. Das ambipolare elektrische Feld \vec{E} im Plasma weist vom Zentrum der Entladung nach außen. Daher weist die resultierende Kraft auf die negativ geladenen Partikel F_E ins Zentrum der Entladung und man erhält

$$\vec{F}_E = q_d \vec{E} \propto a. \quad (2.25)$$

Für kleine Werte des Havnes-Parameters ist die Partikelladung nach Gl. (2.15) proportional zum Partikelradius. Dies gilt in der Regel für Mikropartikel. Bei Nanopartikeln bestimmt aufgrund des Havnes-Effekts die Staubdichte die Partikelladung und entsprechend den Einfluss der elektrischen Feldkraft.

2.2.3 Neutralgasreibung

Das Neutralgas wechselwirkt mit den Staubpartikeln über die Epsteinreibung [91], sobald eine Relativbewegung v_d zwischen Staubpartikeln und dem umgebenden Gas besteht. Betrachtet man das Staubpartikel mit Radius a als ruhend und die Driftgeschwindigkeit des Neutralgases als sehr klein bezogen auf dessen thermische Geschwindigkeit, $|\vec{v}_n| \ll v_{th,n}$, erhält man die resultierende Reibungskraft \vec{F}_n , die der Relativbewegung entgegen wirkt:

$$\vec{F}_n = \frac{4}{3} \delta \pi a^2 n_n v_{th,n} m_n \vec{v}_n \propto a^2. \quad (2.26)$$

Der Koeffizient δ unterscheidet zwischen spiegelnder Streuung, $\delta = 1$, und diffuser Streuung, $\delta \approx 1.44$, am Partikel. Der zweite Wert wurde experimentell mittels phasenaufgelöster Resonanzmessungen in staubigen Plasmen bestimmt [92, 93].

2.2.4 Ionenwindkraft

Die Ionenwindkraft entsteht aus einer Ionenströmung relativ zum Staubpartikel. Im Gegensatz zu Elektronen haben Ionen eine deutlich größere Masse, sodass ihr Impulsübertrag auf ein Partikel im Plasma nicht vernachlässigbar ist, sondern abhängig von der Partikelgröße und -masse einen wesentlichen Einfluss haben kann. Die resultierende Kraft auf ein Staubpartikel ist die Summe aus der direkten Wechselwirkung über Stöße, F_c (engl. *Collection Force*), und indirekten Wechselwirkung durch Coulomb-Streuung, F_o (engl. *Orbit Force*) [94],

$$F_i = F_c + F_o. \quad (2.27)$$

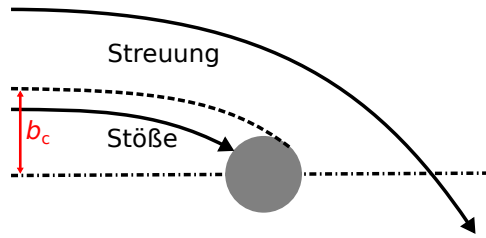


Abbildung 2.3: Wechselwirkung von Ionen mit einem Staubpartikel. Wenn der Stoßparameter kleiner als der Einfangradius b_c ist, stößt das Ion mit dem Staubpartikel. Ist der Stoßparameter größer als der Einfangradius, wird das Ion gestreut. Dann kommt es zum Impulsübertrag durch Coulomb-Wechselwirkung.

Im Folgenden werden die beiden Kraftbeiträge zunächst anhand des qualitativen Modells von Barnes et al. [94] eingeführt. Anschließend werden Erweiterungen des Modells durch Khrapak [95, 96] und Hutchinson [97, 98] diskutiert, die präzisere quantitative Abschätzungen ermöglichen.

Collection Force

Ein direkter Stoß mit dem Partikel erfolgt, wenn der Stoßparameter kleiner als der Einfangradius $b_c = a(1 - 2e\Phi_{fl}/mv_0^2)^{1/2}$ ist (s. Abb. 2.3). Die Collection Force für monoenergetische Ionen mit Geschwindigkeit v_0 ergibt sich aus der Impulsflussdichte $n_i m_i v_0^2$ die auf den Einfangquerschnitt $\sigma_c = \pi b_c^2$ trifft:

$$F_c = n_i m_i v_0^2 \pi b_c^2 = n_i m_i v_0^2 \pi a^2 \left(1 - \frac{2e\Phi_{fl}}{m_i v_0^2} \right). \quad (2.28)$$

Durch Ersetzen der monoenergetischen Ionen im Plasma mit einer Maxwell'schen Ionenverteilung mit der Driftgeschwindigkeit v_d erhält man die mittlere Collection Force

$$\langle F_c \rangle = n_i m_i v_d v_s \pi a^2 \left(1 - \frac{2e\Phi_{fl}}{m_i v_s^2} \right) \quad (2.29)$$

mit der mittleren thermischen Geschwindigkeit v_s für kleine Driften

$$v_s^2 = v_d^2 + \frac{8k_B T_i}{\pi m_i}. \quad (2.30)$$

Der zweite Summand ist das Quadrat der (einfachen) thermischen Geschwindigkeit der Ionen $v_{th,i}$. Bei niedrigen Driftgeschwindigkeiten gilt der Grenzfall der Stokes'schen Reibung, $F_c \propto v_d$, und bei hohen Driftgeschwindigkeiten gilt aerodynamischer Staudruck, $F_c \propto v_d^2$. Im

letzteren Fall entspricht der Einfangquerschnitt ungefähr dem geometrischen Querschnitt des Partikels, $\pi b_c^2 \approx \pi r_d^2$.

Orbit Force

Wenn die Ionen außerhalb des Einfangradius b_c vorbeiströmen, kommt es zum Impulsübertrag durch Coulomb-Wechselwirkung im elektrischen Feld des Staubpartikels (s. Abb. 2.3). Das Modell von Barnes berücksichtigt keine Ionen außerhalb der Debye-Sphäre, d.h. der maximale Abstand der Ionentrajektorie zum Partikel ist λ_D . Um den Streuquerschnitt für die Coulombwechselwirkung zwischen Ionen und Staub zu erhalten, wird zunächst der bekannte Streuquerschnitt für Coulomb-Streuung zwischen Ionen und Elektronen betrachtet. Es gilt [50]

$$\sigma_{\pi/2} = 4\pi b_{\pi/2}^2 \ln \Lambda , \quad (2.31)$$

mit dem Stoßparameter $b_{\pi/2} = e^2/(4\pi\epsilon_0 m_i v^2)$ für 90°-Streuung und dem Coulomb-Logarithmus $\ln \Lambda$. Für die Betrachtung von Stößen zwischen Ionen und Staubpartikeln muss e^2 durch $e|q_d|$ ersetzt werden. Man erhält den Streuquerschnitt σ für die Coulombwechselwirkung zwischen Ionen und Staub durch Integration von $\sigma_{\pi/2}$ vom minimalen Stoßparameter b_c bis zur linearisierten Debyelänge λ_D :

$$\sigma = 4\pi r_C^2 \ln \Lambda . \quad (2.32)$$

Der Stoßparameter ist hier der Coulomb-Radius $r_C = b_{\pi/2}$. Der Coulomb-Logarithmus hat in diesem Fall die Form

$$\ln \Lambda = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\lambda_D^2 + r_C^2}{b_c^2 + r_C^2} \right) \quad (2.33)$$

und man erhält den Kraftbeitrag der Orbit Force

$$F_o = n_i m_i v_0^2 4\pi r_C^2 \ln \Lambda . \quad (2.34)$$

Wenn man erneut über eine verschobene Maxwell'sche Ionenverteilung mittelt, kann der Impulsübertrag mit $n_i m_i v_0 v_s$ approximiert werden und man erhält letztlich die vollständige Ionenwindkraft [94]

$$\langle F_d \rangle = n_i m_i v_0 v_s (\pi b_c^2 + 4\pi b_{\pi/2}^2 \ln \Lambda) . \quad (2.35)$$

Bei kleinen Ionendriftgeschwindigkeiten ist die Orbit Force dominant. Die Collection Force wird dominant für $v_d \gg v_{th,i}$.

Erweiterung des Modells nach Khrapak und Hutchinson

Nach der ersten Beschreibung der Ionenwindkraft durch Barnes et al. wurde das Modell durch mehrere Arbeiten von Hutchinson [97, 98] und Khrapak [95, 96] weiterentwickelt. Für stark geladene Partikel müssen Coulomb-Stöße außerhalb der Debye-Sphäre berücksichtigt werden, da die Ionen in diesem Fall das elektrostatische Potential außerhalb einer Abschirmlänge spüren. Hierzu muss der Coulomb-Logarithmus modifiziert werden, indem alle Ionen berücksichtigt werden, die sich maximal bis auf eine Abschirmlänge dem Partikel nähern. Man erhält den modifizierten Coulomb-Logarithmus [95]:

$$\ln \Lambda = \ln \left(\frac{r_C + \lambda_D}{r_C + a} \right). \quad (2.36)$$

Dabei bezeichnet a wie zuvor den Partikelradius.

Hutchinson und Khrapak haben das Modell mit einer analytisch exakten Verteilungsfunktion der Ionen [96, 97] sowie einer Abschirmlänge für strömende Ionen noch weiter spezifiziert, allerdings betrachten diese Überlegungen Mikropartikel in der Plasmarandschicht und werden daher in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Grundsätzlich muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die Ionenwindkraft für Nanopartikel bisher unzureichend untersucht ist. Der vernachlässigte Aspekt ist hierbei, dass die Nanopartikel Interpartikelabstände in der Größenordnung der Abschirmlänge haben. Daher ist es möglich, dass Ionen gleichzeitig mit mehr als einem Partikel wechselwirken. Trottenberg et al. [99] diskutieren bei Untersuchungen mit Partikeln mit Radius $1 \mu\text{m}$, den Coulomb-Logarithmus beim halben Interpartikelabstand abzuschneiden, um diesen Aspekt zu berücksichtigen. Es ist allerdings gegenwärtig für diesen Effekt bei Nanopartikeln keine vollständige Modellbeschreibung verfügbar.

2.2.5 Interpartikelkraft

Die abstoßende Kraft zwischen zwei geladenen Partikeln leitet sich von der abgeschirmten Wechselwirkung der Partikel nach Yukawa- (auch Debye-Hückel-) Potential mit der Abschirmlänge λ_s ab. Nimmt man für jedes Partikel ein Yukawa-Potential (Gl. (2.1)) an, so ist die Kraft zwischen zwei Partikeln im Abstand r_{12} gegeben durch

$$\vec{F}_Y(r_{12}) = -\frac{q_d^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}^2} \left(1 + \frac{r_{12}}{\lambda_s} \right) \exp\left(-\frac{r_{12}}{\lambda_s}\right). \quad (2.37)$$

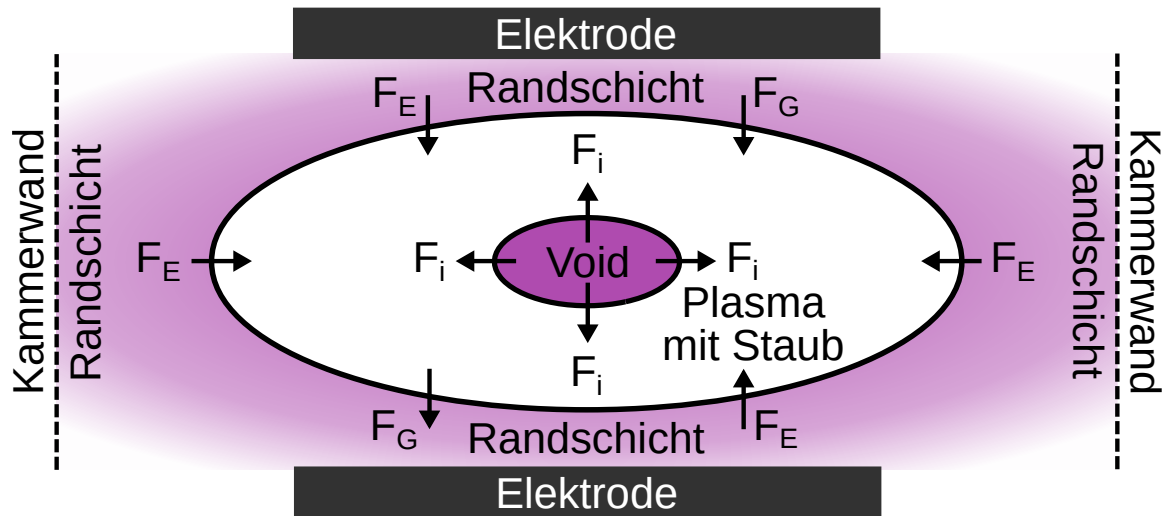


Abbildung 2.4: Skizze des Partikeleinschlusses von Nanostaub in einer Parallelplattenentladung. Da die Partikel nicht mit bloßem Auge erkennbar sind und eine sehr hohe Anzahldichte vorliegt, wird der mit Staub gefüllte Bereich im Plasma als einheitliche weiße Fläche dargestellt. Eingezeichnet sind die am Einschluss beteiligten Kräfte, die Ionenwindkraft, F_i , und die elektrische Feldkraft, F_E , sowie die Gravitation, F_G . In der Plasmarandschicht vor den Elektroden und Kammerwänden sowie im Void im Zentrum ist kein Staub eingeschlossen.

Abhängig von der Umgebung des Partikels kann die Abschirmlänge verschiedene Werte annehmen. Bei Monolayern in der Plasmarandschicht beschreibt λ_s die Abschirmung in horizontaler Richtung und liegt in der Größenordnung der Elektronendebyelänge $\lambda_s \approx \lambda_{De}$. Bei Partikeln, die im Plasmavolumen eingeschlossen sind, wie es in der vorliegenden Arbeit bei Nanopartikeln der Fall ist (s. Kap. 2.2.6), kann man von einer isotropen Abschirmung ausgehen, daher entspricht die Abschirmlänge nahezu der linearisierten Debyelänge, $\lambda_s \approx \lambda_D$.

2.2.6 Partikeleinschluss

Der Einschluss von Nanopartikeln in einem Plasma erfordert die gegenseitige Kompensation aller auf die Partikel wirkenden Kräfte (Abb. 2.4). Wie bereits zuvor gezeigt wurde, kann die Gravitationskraft bei Nanopartikeln aufgrund ihrer geringen Größe vernachlässigt werden. Die elektrische Feldkraft ist für Nanopartikel typischerweise zehnmal so groß wie die Gravitation. Interpartikelkraft und Ionenwindkraft müssen ebenfalls kleiner als die elektrische Feldkraft sein, damit der Staub im Plasmavolumen eingeschlossen werden kann, bzw. dort eine Gleichgewichtsposition existiert. In diesem Fall bestimmt die Interpartikelkraft den Abstand der Partikel untereinander und somit Dichte der Wolke. Die Neutralgas-

reibung spielt im unmagnetisierten Plasma nur für bewegte Partikel eine Rolle und ist daher für die Betrachtung einer stabilen Gleichgewichtsposition bei den hier betrachteten Systemen irrelevant. Der Einschluss der Nanopartikel im Plasma wird entsprechend im vorliegenden Fall überwiegend vom Gleichgewicht aus Ionenwindkraft, Interpartikelkraft und elektrischer Feldkraft bestimmt. Das Plasmapotential ist im Zentrum der Entladung am positivsten und fällt zur Randschicht vor den Elektroden und Kammerwänden ab. Das resultierende elektrische Feld treibt die positiven Ionen vom Zentrum nach außen und wirkt auf negativ geladene Partikel nach innen. Entsprechend wirkt die elektrische Feldkraft als einschließende Kraft auf die negativ geladenen Staubpartikel, während der Ionenwind die Partikel nach außen drückt. Damit ist der Einschluss von Nanopartikeln im gesamten Plasmavolumen möglich.

Allerdings bilden sich in ausgedehnten Staubwolken im Zentrum der Entladung unter bestimmten Bedingungen staubfreie Bereiche (s. Abb. 2.4). Diese „leeren“ Bereiche innerhalb der Staubwolke werden als *Void* (engl. f. Leere) bezeichnet. Ein Void kann in einer beliebigen Staubwolke beobachtet werden, sofern der Einfluss der Gravitation vernachlässigbar wird und die Ionenwindkraft auf die Partikel in der Entladung größer als die elektrische Feldkraft ist. De Bleecker et al. [46] rechnen mit einem selbstkonsistenten 1D-Fluidmodell und geben die Mindestgröße der Partikel mit 30 nm an, für die die Ionenwindkraft im Zentrum dominant wird. In diesem Fall strömen die Ionen vom Zentrum in Richtung der umgebenden Wolke. An der Gleichgewichtsposition bildet sich eine scharfe Grenzfläche zwischen dem Void und der Staubwolke aus [55], diese wird nachfolgend als Voidkante bezeichnet. Goree et al. [56] haben gezeigt, dass die Existenz dieser Grenzfläche durch das Kräftegleichgewicht auf einem Staubpartikel erklärt werden kann, da Letzteres nur möglich ist, wenn es einen Sprung in der Staubdichte gibt. Wächst der Staub, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, weiter an, so nimmt auch die Ionenwindkraft in Abhängigkeit vom Partikelradius, und damit auch die Voidgröße, weiter zu. Letztlich wird die Ionenwindkraft größer als die elektrische Feldkraft. An diesem Punkt wird der Nanostaub vollständig aus dem Plasma gedrückt.

2.2.7 Druck der Staubwolke im Plasma

Nachdem der äußere Einschluss der Partikelwolke durch die elektrische Feldkraft und Ionenwindkraft vorgestellt wurde, wird abschließend die innere Wechselwirkung der Partikel untereinander für eine ausgedehnte Staubwolke betrachtet. Fisher et al. [100] haben mit theoretischen Betrachtungen und Vergleichen mit Experimenten gezeigt, dass der Druck

einer Staubwolke im Plasma nicht alleine kinetischen Ursprungs ist, sondern überwiegend durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Staubpartikeln bestimmt wird.

Der Druck der Staubwolke ergibt sich aus der Berechnung der freien Energie in einem staubigen Plasma, inklusive der elektrostatischen Beiträge des Plasmahintergrunds. Es werden N_d Staubpartikel mit der negativen Staubladung q_d in einem neutralisierenden Plasmahintergrund, bestehend aus N_i einfach geladenen Ionen sowie N_e Elektronen, betrachtet. Das System ist insgesamt quasineutral: $q_d N_d = e(N_i - N_e)$. Die Staubwolke hat das Volumen V_d innerhalb des Plasmavolumens V und ist stabil eingeschlossen (vgl. Kap. 2.2.6). Durch Berechnung des elektrostatischen Potentials und der Entropie aller Spezies erhält man die freie Energie des Systems. Im Grenzfall schwacher Kopplung ($q_d \rightarrow 0$, $N_d \rightarrow \infty$) ergibt sich daraus der Druck einer Staubwolke p_d zu

$$p_d = n_d T_d + \frac{q_d^2 n_d^2}{e^2 (n_i + n_e)} \left(\frac{T_e T_i}{T_e + T_i} \right). \quad (2.38)$$

Alle Temperaturen sind zunächst in Elektronenvolt angegeben. Der erste Term gibt den kinetischen Druck an, der zweite den elektrostatischen Druck. Im Experiment ist die Elektronentemperatur deutlich höher als die anderen Temperaturen, es gilt $T_e \gg T_i \approx T_n \approx T_d$. T_n bezeichnet die Neutralgastemperatur. Die Annahme $T_d \approx T_n$ wird bei [101] bestätigt. Damit erhält man

$$p_d = n_d k_B T_d \left(1 + \frac{q_d^2 n_d}{e^2 (n_e + n_i)} \right). \quad (2.39)$$

Mit der Ladungszahl $Z_d = q_d/e$ wird die Darstellung weiter vereinfacht. Die Staubtemperatur T_d wird mit der Boltzmann-Konstante k_B nun in Kelvin angegeben und man erhält

$$p_d = n_d k_B T_d \left(1 + \frac{Z_d^2 n_d}{n_e + n_i} \right). \quad (2.40)$$

2.3 Staubwachstum in einem reaktiven Plasma

Das Wachstum von Staubpartikeln im Plasma besteht aus einer komplexen Abfolge von chemischen Reaktionen und physikalischen Prozessen. Die einzelnen Schritte hängen primär vom verwendeten reaktiven Gas, der Entladung und den Entladungsparametern ab. Dieses Kapitel beschränkt sich auf reaktive Argon-Acetylen-Plasmen. Umfassende Übersichtsartikel finden sich bei Hollenstein [42] und Berndt [39]. Vergleichbare Szenarien

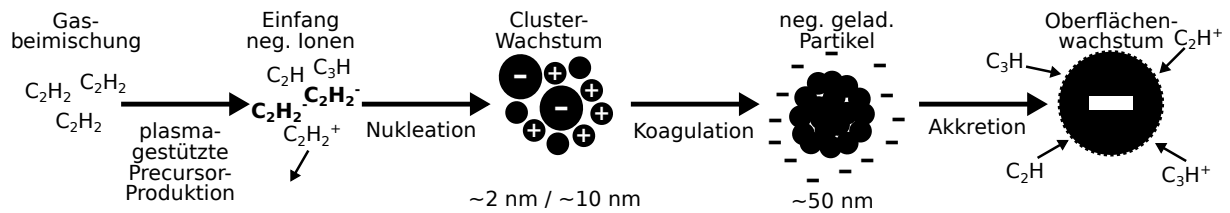


Abbildung 2.5: Partikelwachstum in einem reaktiven Argon-Acetylen Plasma. Dargestellt sind die Übergänge zwischen den einzelnen Wachstumsphasen.

wurden für unterschiedliche Edelgase, sowie für Silan [102], Methan [103] und andere reaktive Gase [104] beobachtet.

Unabhängig von den individuellen Details können einige Phasen identifiziert werden, die von genereller Wichtigkeit für das Partikelwachstum sind (s. Abb. 2.5). Zunächst wird das reaktive Gas im Plasma ionisiert, wodurch Precursor gebildet werden. Dieser erste Schritt wird in der Regel nicht als separate Phase aufgefasst und wird daher nachfolgend im Abschnitt „Nukleation“ mit aufgeführt. Die anschließende Nukleation selbst wird hauptsächlich von plasmachemischen Reaktionen bestimmt. Hier werden stabile Protopartikel oder *Cluster* (engl. für Zusammenballungen) produziert. Wenn diese Cluster eine kritische Dichte erreichen, steigt die Partikelgröße sprunghaft an, da die Cluster miteinander kollidieren und so Partikel mit einer Größe von bis zu einigen zehn Nanometern bilden. Dieser schnelle Prozess wird als Koagulation bezeichnet. Anschließend wachsen die Partikel in der Akkretionsphase durch Akkretion von Molekülen, überwiegend Radikalen sowie Ionen, langsam weiter an. Im Folgenden werden diese drei Phasen ausführlich beschrieben. Da die zugrunde liegende Plasmachemie sehr komplex ist und vielfältige Reaktionswege auftreten können, beschränkt sich diese Beschreibung auf ausgewählte plasmachemische Aspekte, die in der vorliegenden Arbeit von besonderer Relevanz sind. Ein detaillierter Überblick über die Plasmachemie wird von Benedikt et al. [48] gegeben. Theoretische Arbeiten, u.a. De Bleecker et al. [47], stellen quantitative Simulationen zur Chemie während der Nukleation in Edelgas-Acetylen-Plasmen vor. Zur Koagulation und Akkretion wurden 1D-Simulationen von Ravi [43] und Agarwal [44, 45] durchgeführt.

Nukleation

Beginnend mit der Injektion von Acetylen werden durch plasma-chemische Reaktionen Precursor produziert. Es entstehen zunächst positive Kohlenwasserstoffionen durch Stoßionisation sowie negative Ionen durch Anlagerung von Elektronen. Diverse Untersuchungen [70, 103, 105, 106] und Simulationen [47] haben dabei die negativen Ionen als entschei-

dende Spezies für anschließende Polymerreaktionen identifiziert. Dies ist darin begründet, dass zwar meist höhere Raten für Reaktionspfade der positiven Ionen vorliegen, aber nur die negativen Ionen, wie die negativ geladenen Partikel (Kap. 2.2.6), im Plasma durch das elektrische Feld eingeschlossen werden und so aufgrund der höheren Residenzzeit höhere Konzentrationen erreichen und an weiteren Reaktionen teilnehmen können. Mit zunehmender Anzahl an negativen Ionen steigt die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung mit anderen Clustern und positive und neutrale Primärcluster können negativ aufgeladen werden, bevor diese verloren gehen. In diesem Fall werden die nun negativen Cluster vom elektrischen Feld wieder Richtung Zentrum der Entladung transportiert. Dabei können sie erneut mit anderen Clustern wechselwirken. Diese Ladungsfluktuationen erhöhen effektiv die mittlere Residenzzeit aller Cluster im Plasma und ermöglicht weiteres Clusterwachstum [43]. Bei einer kritischen Konzentration negativer Ionen überwiegt die Wachstumsrate gegenüber den Verlustprozessen und langfristige Cluster-Nukleation setzt ein. Dies wird durch Experimente bestätigt, bei denen eine kritische Konzentration negativer Ionen benötigt wird, bevor Staubwachstum beobachtet wird [103]. Dabei treten bei kleinen Clustern, ≤ 2 nm, Ladungsfluktuationen auf. Diese tragen maximal die Ladung $q = \pm 1e$ [44]. Abhängig von der Clusterladung treten drei Entwicklungen auf: Positiv geladene Cluster stellen große positive Ionen dar, folgen dem Ionenwind und strömen vom Zentrum der Entladung nach außen. Neutrale Cluster wachsen bis zu einer Größe von 2 nm [43, 44, 107]. Bei dieser Größe ist weiteres Kettenwachstum langsamer als die Rekombination von Ionen. Letztere können somit nicht weiter an die neutralen Cluster angelagert werden, was weiteres Wachstum verhindert [107]. Das führt zu einer kontinuierlichen Produktion neutraler 2 nm-Cluster. Nach kurzer Zeit bleibt die Menge dieser Cluster konstant aufgrund des Gleichgewichts aus fortwährenden Diffusionsverlusten und anhaltender Nukleation. Negative Cluster werden als einzige effektiv eingeschlossen. Sie wachsen über eine Größe von 2 nm hinaus und werden dauerhaft negativ geladen [43, 44].

Koagulation

Wenn die negativ geladenen Cluster eine Größe von 10–20 nm erreichen, werden Koagulationsstöße zwischen diesen und den kleinen, 1–2 nm großen, neutralen Clustern dominant. Dies ist bedingt durch den zunehmenden Größenunterschied sowie durch Spiegelpotentiale, die von den negativen Clustern in den neutralen Clustern induziert werden [43]. Das führt zu einem beschleunigten Größenanstieg der negativen Cluster, der von einer deutlichen

Aufladung ($Z_d \approx -50e$) begleitet wird, was zu einer massiven Elektronenverarmung im Plasma führt [63, 79].

Akkretion

Für die aus den koagulierten Clustern entstandenen negativ geladenen Partikel, Partikelradius $a \approx 50$ nm, wird Wachstum durch Akkretion von Ionen und Radikalen effizienter als weitere Koagulationsstöße. Nun werden alle Precursor durch die Akkretion aufgebraucht und entsprechend weitere Nukleation von 2 nm-Clustern unterbunden. Messungen der Partikelgröße mit Rasterelektronenmikroskopen zeigen, dass das Wachstum in der Akkretionsphase annähernd zeitlich linear verläuft, also die Wachstumsrate konstant ist [38]. Dieser Befund lässt sich unter der Annahme, dass Radikale in dieser Phase den größten Beitrag zum Wachstum leisten, nachvollziehen. Die Anzahl an Radikalen, die pro Sekunde auf ein Partikel treffen ist proportional zum Quadrat des Partikelradius a und der Dichte der Radikale n_R . Unter der Annahme, dass n_R zeitlich konstant ist, erhält man mit der Massendichte ρ das Massenwachstum [39],

$$\frac{dm}{dt} = \rho \frac{dV}{dt} = \rho \frac{4}{3} \pi \frac{d(a^3)}{dt} = 4\pi a^2 \rho \frac{da}{dt} \propto n_R a^2 \Rightarrow \frac{da}{dt} = \text{const.} \quad (2.41)$$

Die jeweilige Wachstumsrate eines individuellen Prozesses hängt wiederum von den Entladungsbedingungen ab, insbesondere von Gasfluss, Gaskomposition, eingekoppelter Leistung und Druck.

Wachstum auf Oberflächen

Neben dem Wachstum im Plasmavolumen via Polymerisation, kann es auch zu Wachstum von Schichten auf Oberflächen (engl. *Film Deposition*) kommen, da die im Plasma entstandenen Radikale und Ionen auch mit allen Oberflächen wechselwirken, die gegenüber der Entladung exponiert sind, z.B. den Elektroden. Unter geeigneten Bedingungen kann auch hier lineares Schichtwachstum beobachtet werden [35].

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass nanostaubige Plasmen besondere Eigenschaften aufweisen. Aufgrund der sehr hohen Partikeldichte kommt es zu Vielteilcheneffekten, wie Elektronenverarmung und Ladungsreduktion. Darüber hinaus werden die hier betrachteten Partikel nicht von außen in das System gebracht, sondern wachsen über plasmachemische Prozesse innerhalb des reaktiven Plasmas. Beide Aspekte unterscheiden nanostaubige

Plasmen signifikant von Plasmen mit mikrometergroßen Partikeln. Im Gegensatz zu letzteren Systemen sind nanostaubige Plasmen insgesamt weniger umfassend erforscht und daher für die Grundlagenforschung weiterhin von besonderem Interesse.

3 | Mie-Ellipsometrie

Nachdem im vorherigen Kapitel die physikalischen Grundlagen des zu untersuchenden Systems erläutert wurden, wird an dieser Stelle der theoretische Hintergrund der Mie-Ellipsometrie als grundlegendes diagnostisches Konzept dieser Arbeit zusammengefasst. Die Mie-Ellipsometrie stellt einen Zusammenhang zwischen der Änderung des Polarisationszustands von Licht durch Streuung sowie Größe und optischen Eigenschaften des Streukörpers her. Dieses Verfahren vereint Ellipsometrie und Mie-Theorie und setzt sich bei der Anwendung aus zwei Teilschritten zusammen. Zunächst wird mit einem ellipsometrischen Aufbau die Polarisationsänderung des eingestrahnten Lichts durch Streuung am Streukörper bestimmt. Anschließend wird die gemessene Änderung des Polarisationszustands mittels Mie-Theorie interpretiert, um letztlich die Größe und den komplexen Brechungsindex des Streukörpers zu ermitteln. Dieses Konzept bildet die Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte orts aufgelöste Größendiagnostik, dem Imaging-Rotating-Compensator-Ellipsometer.

Im Folgenden wird zunächst Polarisation als wichtige Eigenschaft von Licht sowie ihre Darstellung durch ellipsometrische Winkel, Stokes-Vektoren und Mueller-Matrizen beschrieben. Die Darstellung folgt dabei der gängigen Literatur [108, 109]. Nachfolgend wird kurz auf Ellipsometer-Aufbauten zur Messung von Polarisation eingegangen und anhand eines Beispiels die mathematische Beschreibung solcher optischen Aufbauten mittels Stokes-Müller-Formalismus exemplarisch erläutert. Es folgt eine kurze Übersicht über die Mie-Theorie, welche Polarisationszustände und Partikeleigenschaften bei Streulichtmessungen verknüpft [110, 111]. Abschließend wird auf die Anforderungen und Grenzen bei der konkreten Interpretation von Streulichtmessungen mittels Mie-Theorie eingegangen.

3.1 Polarisation von Licht

Die Polarisation stellt eine grundlegende Eigenschaft von Licht dar. Sie wurde erstmals um 1690 von C. Huygens in Experimenten mit zwei Kalkspat-Kristallen beobachtet, allerdings hatte dieser seine Entdeckungen weder benannt noch ausführlich dokumentiert. Erst 1809 wurde das Phänomen der Polarisation von E. Malus wieder entdeckt und entsprechend benannt [109], daher ist es heute in erster Linie mit seinen Namen verknüpft.

Betrachtet man die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in einem Medium, so induziert diese eine Bewegung der elektrischen Ladungen der Elektronen und Atomkerne. Dies erzeugt makroskopische Ströme und induziert Magnetisierung. Letztere ist vernachlässigbar, da die Bewegung der magnetischen Momente der Elektronen und Atomkerne zu langsam ist, um den schnellen optischen Oszillationen zu folgen. Eine Lichtwelle kann somit durch den zugehörigen elektrischen Feldvektor \vec{E} beschrieben werden. Die Wellengleichung beschreibt die räumliche und zeitliche Abhängigkeit des elektrischen Felds $\vec{E}(\vec{r}, t)$ in einem uniformen, isotropen Medium mit der komplexen Permittivität ε :

$$\left[\nabla^2 - \frac{\varepsilon(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \vec{E}(\vec{r}, t) = 0. \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnet ω die Kreisfrequenz der Lichtwelle und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Eine hilfreiche Darstellung für die weitere Betrachtung ist die Lösung der Wellengleichung für eine monochromatische ebene Welle, welche entlang der z -Achse eines orthogonalen Koordinatensystems propagiert:

$$\vec{E}(z, t) = \text{Re} \left[\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} e^{i(k_z z - \omega t)} \right]. \quad (3.2)$$

Dabei sind E_x und E_y die komplexen Amplituden des elektrischen Feldvektors in x - und y -Richtung. Die Richtung des elektrischen Feldvektors bezeichnet die *Polarisation*. Ausgehend von Gl.(3.2) erhält man x - und y -Komponente des elektrischen Feldvektors

$$\begin{aligned} E_x(t) &= X \cdot \cos(-\omega t + \delta_x), \\ E_y(t) &= Y \cdot \cos(-\omega t + \delta_y), \end{aligned} \quad (3.3)$$

mit den Amplituden X und Y , sowie den absoluten Phasen δ_x und δ_y zum Zeitpunkt $t = 0$ s. Die Spitze des elektrischen Feldvektors $\vec{E}(z, t)$ beschreibt eine periodische Bewegung entlang einer elliptischen Trajektorie, begrenzt auf die Intervalle $\pm|X|$ und $\pm|Y|$ in der

x - y -Ebene. Durch Ausklammern von ωt erhält man

$$\begin{aligned} Y E_x(t) \sin \delta_y &= -XY \cos(-\omega t) \sin(\delta_x - \delta_y), \\ Y E_x(t) \cos \delta_y &= XY \sin(-\omega t) \sin(\delta_x - \delta_y). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Weiteres Quadrieren und Aufsummieren ergibt die Ellipsengleichung

$$Y^2 E_x^2 + X^2 E_y^2 - 2XY E_x E_y \cos(\delta_x - \delta_y) = X^2 Y^2 \sin^2(\delta_x - \delta_y). \quad (3.5)$$

Ausgehend von dieser Beschreibung wird nachfolgend die Darstellung von Polarisation mittels ellipsometrischer Winkel vorgestellt. Dabei wird auch auf Spezialfälle von polarisiertem Licht eingegangen, sowie die Verwendung von ellipsometrischen Winkeln in Jones-Vektoren kurz beschrieben.

3.1.1 Ellipsometrische Winkel

Eine beliebige ebene harmonische Schwingung wird vollständig durch die vier Parameter X , Y , δ_x und δ_y in der x - y -Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung bestimmt. Folgt man der Komponentendarstellung des elektrischen Feldvektors $E_x(t)$, $E_y(t)$ (Gl.(3.3)) und wählt geeignete absolute Phasen, so erhält man nicht-negative Werte für X und Y ,

$$\begin{aligned} X &= E_0 \sin \Psi, \\ Y &= E_0 \cos \Psi, \end{aligned} \quad (3.6)$$

mit $E_0 > 0$ und $\Psi \in [0, \pi/2]$. Damit erhält man den ersten ellipsometrischen Winkel Ψ , dessen Tangens das Amplitudenverhältnis der x - und y -Komponente abbildet. Der zweite benötigte Parameter zur Beschreibung von elliptisch polarisiertem Licht ist die relative Phase Δ , die die Phasenverschiebung der Schwingung entlang der x -Achse bezogen auf die Schwingung entlang der y -Achse beschreibt. Es ist zu beachten, dass beide Winkel vom gewählten Koordinatensystem in der Polarisationssebene abhängen. Eine Skizze der Polarisationsellipse, die durch Projektion der Trajektorie der Spitze des elektrischen Feldvektors in die x - y -Ebene entsteht, wird in Abb. 3.1 gezeigt. Man erhält:

$$\begin{aligned} \tan(\Psi) &= \frac{X}{Y}, & \Psi &\in [0, \pi/2], \\ \Delta &= \delta_x - \delta_y, & \Delta &\in [-\pi, \pi]. \end{aligned} \quad (3.7)$$

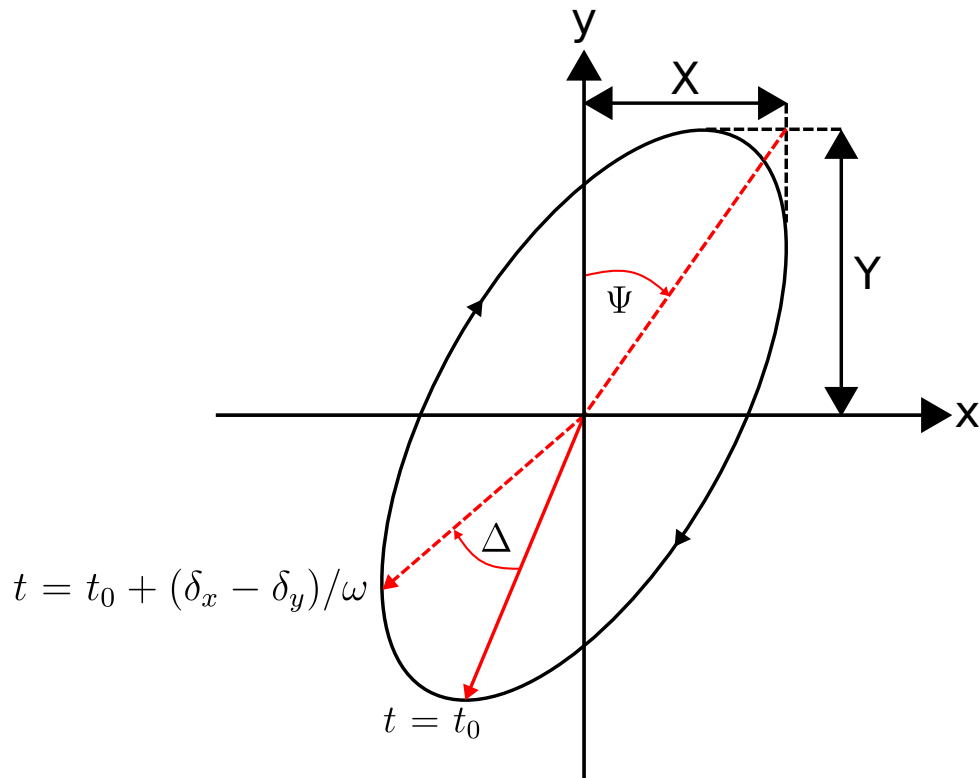


Abbildung 3.1: Die Polarisationsellipse entsteht durch die Projektion der Spitze des elektrischen Feldvektors $\vec{E}(z, t)$ in die x - y -Ebene. Zusätzlich sind die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ eingezeichnet.

Wenn Y zum Zeitpunkt $t = t_0$ maximal ist und X zum Zeitpunkt $t = t_0 + (\delta_x - \delta_y)/\omega$ maximal ist, so entspricht der eingeschlossene Winkel der relativen Phase Δ . Das Vorzeichen von Δ wird von der Umlaufrichtung des elektrischen Feldvektors bestimmt. Man beachte, dass diese entgegen der Ausbreitungsrichtung definiert ist, also bezogen auf die negative z -Achse. Für $\Delta > 0$ wird die Ellipse im Uhrzeigersinn durchlaufen, man bezeichnet die zugehörige Polarisation als *rechtshändig*. Für $\Delta < 0$ wird die Ellipse entgegen dem Uhrzeigersinn durchlaufen, die zugehörige Polarisation wird als *linkshändig* bezeichnet. Bei $\Delta = 0$ handelt es sich um den Spezialfall der linearen Polarisation. Die Polarisationsellipse kollabiert dann in eine Gerade. Ein weiterer Spezialfall ist die zirkuläre Polarisation. In diesem Fall beträgt $\Psi = \pi/4$ und $\Delta = \pm\pi/2$. Die Amplituden sind dann gleich groß und um $\pm\pi/2$ phasenverschoben. Die Polarisationsellipse wird zu einem Kreis und man unterscheidet je nach Vorzeichen der relativen Phase Δ zwischen linkszirkular ($\Delta = -\pi/2$) und rechtszirkular ($\Delta = \pi/2$) polarisiertem Licht.

Eine erweiterte Beschreibung der Polarisation ermöglicht die Darstellung des Polarisationszustands durch den Jones-Vektor [112], einem Spaltenvektor mit komplexen Komponenten

des elektrischen Feldvektors. Hier kann zusätzlich die Veränderung des Polarisationszustands durch optische Bauteile mit 2×2 -Matrizen, den Jones-Matrizen, durch Multiplikation mit dem Jones-Vektor des Ausgangszustands berücksichtigt werden. Der Zusammenhang zwischen Jones-Vektor und ellipsometrischen Winkeln ergibt sich über:

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X \exp(i\delta_x) \\ Y \exp(i\delta_y) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin \Psi e^{i\Delta} \\ \cos \Psi \end{bmatrix}. \quad (3.8)$$

3.1.2 Stokes-Vektoren und Mueller-Matrizen

Die Darstellung von polarisiertem Licht durch die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ oder durch Jones-Vektoren ist nur möglich für vollständig polarisiertes Licht. Bei Streulichtexperimenten im Labor ist dies in der Regel nicht der Fall. Reflexionen, Licht aus der Umgebung oder der Plasma-Entladung können zum gemessenen Signal beitragen, sodass das gemessene Streulicht nur teilweise polarisiert ist. Um teilweise polarisiertes Licht beschreiben zu können, entwickelte G. G. Stokes 1852 einen vollkommen neuen Ansatz zur Beschreibung von Polarisation [113], der auf quantitativ messbaren Intensitäten beruht und unpolarisiertes Licht erfasst. Diese Beschreibung ermöglicht die Bestimmung des Polarisationsgrads (engl. *degree of polarization*, kurz „DoP“)¹, der den Anteil an polarisiertem Licht in einem gemessenen Signal beschreibt. Bei DoP = 1 ist das Licht vollständig polarisiert, bei DoP = 0 vollständig unpolarisiert.

In der Darstellung von Stokes wird der Polarisationszustand durch den Stokes-Vektor \vec{S} beschrieben. Dieser setzt sich aus den vier Stokes-Parametern I , Q , U und V zusammen, die jeder die Dimension einer messbaren Intensität haben und in einem festen x - y -Koordinatensystem in der Polarisationssebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung definiert sind:

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_p + I_u \\ I_x - I_y \\ I_{\pi/4} - I_{-\pi/4} \\ I_r - I_l \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Dabei ist I die Gesamtintensität des Signals, die sich aus einem polarisierten Anteil I_p und einem unpolarisierten Anteil I_u zusammensetzt. Q ist die Intensitätsdifferenz aus linear parallel zur x - bzw. y -Achse polarisiertem Licht, $I_x - I_y$, und U die Intensitätsdifferenz aus den $\pm\pi/4$ linear polarisierten Anteilen, $I_{\pi/4} - I_{-\pi/4}$. Die vierte Komponente V bezeichnet die Differenz aus rechts- bzw. linkszirkular polarisiertem Licht, $I_r - I_l$.

¹Im weiteren Verlauf wird stets die englische Abkürzung „DoP“ verwendet.

Der DoP ergibt sich aus den Stokes-Parametern Q , U und V bezogen auf die Gesamtintensität I :

$$\text{DoP} = \frac{\sqrt{Q^2 + U^2 + V^2}}{I}. \quad (3.10)$$

Betrachtet man die auf den polarisierten Anteil I_p normierten Stokes-Parameter q , u und v , so können diese auf die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ und somit auf relative Größen zurückgeführt werden:

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{2} \arccos(-q) \\ \Delta &= -\arctan\left(\frac{v}{u}\right). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Der Einfluss optischer Bauteile auf den Polarisationszustand, jeweils beschrieben durch den Stokes-Vektor, kann mathematisch durch Mueller-Matrizen beschrieben werden [114]. Dabei wird dem jeweiligen optischen Element eine 4×4 -Matrix \overleftrightarrow{M} zugeordnet. Die Änderung des Polarisationszustandes ergibt sich aus der Multiplikation des einfallenden Stokes-Vektors mit der Mueller-Matrix. Das Ergebnis ist der veränderte Polarisationszustand des Lichts, \vec{S}_s , nach Passieren des optischen Bauteils²:

$$\vec{S}_s = \begin{pmatrix} I_s \\ Q_s \\ U_s \\ V_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I_i \\ Q_i \\ U_i \\ V_i \end{pmatrix} = \overleftrightarrow{M} \cdot \vec{S}_i. \quad (3.12)$$

Jedes optische Element kann durch eine individuelle Mueller-Matrix beschrieben werden. Die Änderung des Polarisationszustands beim Durchqueren mehrerer optischer Elemente $(1, \dots, n)$ wird dann durch n hintereinander ausgeführte Matrix-Multiplikationen beschrieben:

$$\vec{S}_s = \overleftrightarrow{M}_n \cdot \dots \cdot \overleftrightarrow{M}_2 \cdot \overleftrightarrow{M}_1 \cdot \vec{S}_i. \quad (3.13)$$

Diese Darstellung wird als Stokes-Mueller-Formalismus bezeichnet. Damit können z.B. Ellipsometer-Aufbauten mathematisch beschrieben werden (s. Kap. 3.1.3 und 5.1.1). Dies stellt den ersten Schritt bei der Signalanalyse solcher Diagnostiken dar. Ist ein optisches Bauteil gegenüber der Polarisationssebene verkippt, so muss die zugehörige Mueller-Matrix durch Rotation um einen Winkel α , bezogen auf die x -Achse, angepasst werden. Dies

²Der Index s bezeichnet in der Literatur üblicherweise den gestreuten Stokes-Vektor (engl. *scattered*). Zwecks einheitlicher Schreibweise wird die Bezeichnung an dieser Stelle schon vorab eingeführt.

geschieht über entsprechende Rotationsmatrizen

$$\overleftrightarrow{R}(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(2\alpha) & \sin(2\alpha) & 0 \\ 0 & -\sin(2\alpha) & \cos(2\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.14)$$

Die Rotation eines Bauteils ist entsprechend über

$$\overleftrightarrow{M}^* = \overleftrightarrow{R}(\alpha) \cdot \overleftrightarrow{M} \cdot \overleftrightarrow{R}(-\alpha) \quad (3.15)$$

definiert. Eine ausführliche Beschreibung zu Mueller-Matrizen findet sich in der Literatur [109].

3.1.3 Rotating-Compensator-Ellipsometer

Es gibt eine Vielzahl an experimentellen Messmethoden, um den Polarisationszustand von Licht zu bestimmen. Eine Übersicht über die Historie der verschiedenen Verfahren findet sich in der Literatur [108, 109]. Die dabei verwendeten optischen Aufbauten werden allgemein als Ellipsometer, oder auch Polarimeter, bezeichnet.³ Nachfolgend wird sich in diesem Abschnitt auf die allgemeine Beschreibung eines *Rotating-Compensator-Ellipsometers* (kurz: RCE) beschränkt [115], da dessen Aufbau die Grundlage aller in dieser Arbeit verwendeten und entwickelten Diagnostiken bildet. Das zentrale Element dieses Ellipsometers ist ein rotierendes $\lambda/4$ -Verzögerungsplättchen (engl. *rotating compensator*) was dem RCE seinen Namen gibt.

Der vollständige RCE-Aufbau besteht aus einer Lichtquelle, zwei Linearpolarisatoren, dem rotierenden $\lambda/4$ -Verzögerungsplättchen (kurz: $\lambda/4$ -Plättchen) und einem Detektor. Der Aufbau ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Das Laserlicht passiert zunächst einen Linearpolarisator. Auf diese Weise entsteht Licht bekannter Polarisation, daher wird der Linearpolarisator hier auch verkürzt als Polarisator (engl. *polarizer*) bezeichnet. Anschließend trifft das Laserlicht auf den zu untersuchenden Streukörper (engl. *sample*), wo es gestreut wird. Das unter dem Winkel θ gestreute Licht passiert darauf das rotierende $\lambda/4$ -Plättchen (engl. *compensator*), wo es mit der Rotationsfrequenz f_c moduliert wird. Dann passiert es einen weiteren Linearpolarisator, genannt Analysator (engl. *analyzer*), bevor es auf den Detektor trifft und dort als moduliertes Intensitätssignal gemessen wird.

³Historisch wurden Polarimetrie und Ellipsometrie sowie die Bezeichnung der zugehörigen optischen Aufbauten unterschieden, dies ist heute nicht mehr der Fall.

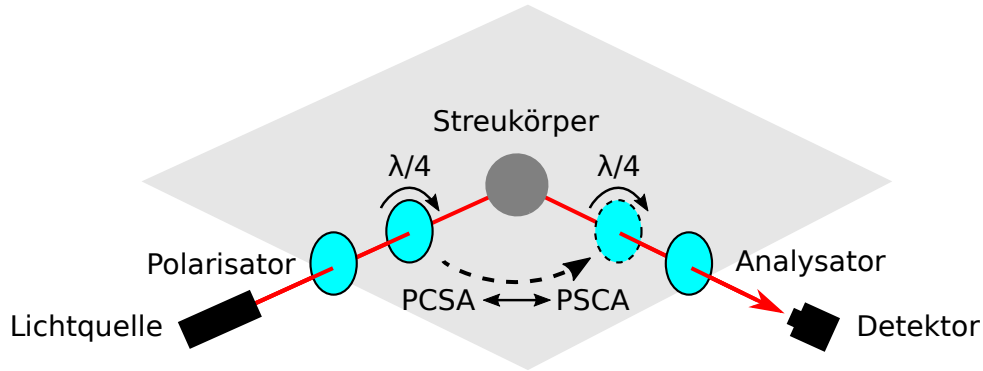


Abbildung 3.2: Aufbau eines Rotating-Compensator-Ellipsometers bestehend aus Lichtquelle, Polarisator, rotierendem $\lambda/4$ -Verzögerungsplättchen, Streukörper, Analysator und Detektor. Abhängig von der Position des $\lambda/4$ -Verzögerungsplättchens (engl. Compensator) wird zwischen PCSA-Konfigurationen (Verzögerungsplättchen vor dem Streukörper) und PSCA-Konfiguration (hinter dem Streukörper) unterschieden.

Entsprechend der Anordnung der einzelnen optischen Bauteile wird diese als Polarizer-Sample-Compensator-Analyzer-Konfiguration (PSCA) bezeichnet. Alternativ kann der Streukörper auch zwischen Compensator und Analyzer platziert werden, man erhält die PCSA-Konfiguration (siehe Kap.5.1.1).

Der Polarisationszustand des gestreuten Lichts \vec{S}_s ergibt sich über den vollständigen Stokes-Mueller-Formalismus für den Aufbau eines RCE in PSCA-Konfiguration:

$$\vec{S}_s = \overleftrightarrow{M}_A^* \cdot \overleftrightarrow{M}_C^* \cdot \overleftrightarrow{M}_S \cdot \overleftrightarrow{M}_P^* \cdot \vec{S}_i . \quad (3.16)$$

Die Matrizen $\overleftrightarrow{M}_P^*$, $\overleftrightarrow{M}_C^*$ und $\overleftrightarrow{M}_A^*$ beschreiben die verwendeten Bauteile des RCE-Aufbaus: **P**olarizer, **C**ompensator und **A**nalyzer (vgl. Kap. 3.1.2). Diese berücksichtigen bereits die zugehörigen Rotationsmatrizen, $\overleftrightarrow{R}(\alpha_i)$, welche die Orientierung der optischen Komponenten relativ zur Streuebene definieren (s. Gl. (3.15)). Da der Detektor ausschließlich die Gesamtintensität messen kann, reicht es, in Gl. (3.16) nur die erste Komponente I_s von \vec{S}_s zu betrachten. Für ein RCE in PSCA-Konfiguration, bei dem die Probe *vor* dem rotierenden $\lambda/4$ -Plättchen platziert wird, vereinfacht sich die Signalanalyse, da bereits $\overleftrightarrow{M}_A^* \cdot \overleftrightarrow{M}_C^*$ das Streulicht des Partikels vollständig beschreiben. Daher entfällt in diesem Fall die Beschreibung des Streukörpers mittels einer Streumatrix \overleftrightarrow{M}_S . Die genaue Rechnung und zugehörige Fourier-Transformation sind in der Literatur [109] ausführlich beschrieben und werden hier nur skizziert. Nach Ausführen der Matrizenmultiplikation erhält man für

das zeitabhängige Detektorsignal [109]

$$I(\omega_c t) = \frac{1}{2}(I_s + Q_s \cos^2 2\omega_c t + U_s \cos 2\omega_c t \sin 2\omega_c t + V_s \sin 2\omega_c t) . \quad (3.17)$$

Die Komponenten I_s , Q_s , U_s und V_s bilden den Stokes-Vektor des vom Streukörper gestreuten Lichts und können durch Fourier-Analyse von $I(\omega_c t)$ ermittelt werden.

Für ein RCE in PCSA-Konfiguration (Streukörper *hinter* dem $\lambda/4$ -Plättchen), wird die Datenanalyse komplexer. In diesem Fall muss die Streumatrix des Streukörpers im Stokes-Mueller-Formalismus berücksichtigt werden, dies wird in Kapitel 5.1 ausführlich für das neu aufgebaute I-RCE beschrieben. Generell bietet ein RCE gegenüber anderen Ellipsometer-Anordnungen, wie z.B. dem Rotating-Analyzer-Ellipsometer (RAE), mehrere Vorteile: Aufgrund der beiden festen Linearpolarisatoren ist das RCE unabhängig von der ursprünglichen Polarisation des Lasers sowie einer möglichen Polarisations sensitivität des Detektors. Außerdem können mit einem RCE alle vier Stokes-Parameter ermittelt werden. Man erhält die vollständige Information über die Polarisation des gemessenen Signals in absoluten Einheiten, was zusätzlich eine Bestimmung des DoP nach Gleichung 3.10 ermöglicht.

3.2 Mie-Theorie

Die Mie-Theorie wurde 1908 von Gustav Mie entwickelt, um die Streuung und Absorption von Licht an kolloidalen Goldlösungen zu beschreiben [73]. Sie stellt einen Zusammenhang zwischen dem am Partikel gestreuten Licht und der Größe sowie den optischen Eigenschaften des Partikels her. Die Partikelgröße wird über den Größenparameter x angegeben, die optischen Eigenschaften werden durch den relativen komplexen Brechungsindex N beschrieben:

$$\begin{aligned} x &= \frac{2\pi m_0 a}{\lambda}, \\ N &= \frac{m}{m_0} = \frac{m_r + m_i}{m_0}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Dabei bezeichnet a den Partikelradius, $m = m_r + m_i$ den Brechungsindex des Partikels, m_0 den Brechungsindex des umgebenden Mediums und λ die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts. Im Plasma ist $m_0 = 1$, d.h. N und m können synonym verwendet werden.

Die Mie-Theorie ist wellenlängenunabhängig und repräsentiert die exakte Lösung der Maxwell-Gleichungen für die Streuung einer ebenen elektromagnetischen Welle an einem sphärischen Objekt. Ausgehend von den Maxwell-Gleichungen wird sowohl das einfallende, als auch das gestreute elektromagnetische Feld durch sphärische Wellenfunktionen beschrieben. Innerhalb der Mie-Theorie unterscheidet man drei Regime, abhängig vom Größenverhältnis zwischen Partikelradius a und der eingestrahnten Wellenlänge λ :

$$\begin{aligned} a &\lesssim 0.1\lambda : \text{Rayleigh-Streuung} \\ 0.1\lambda &\lesssim a \lesssim 10\lambda : \text{Mie-Streuung} \\ a &> 10\lambda : \text{geometrische Streuung} \end{aligned}$$

Das Regime der Mie-Streuung ist hier von zentralem Interesse, da alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgestellten Untersuchungen mit sichtbarem Licht an Partikeln im Nanometerbereich durchgeführt wurden. Rayleigh-Streuung und geometrische Streuung sind letztlich Grenzfälle, bei denen die Mie-Theorie auf einfache Lösungen führt. In Abb. 3.3 werden alle drei Regime über das stark größenabhängige Streuintensitätsverhältnis $\sigma_s = I_{\parallel}/I_{\perp}(a)$ dargestellt. Bei kleinen Partikelradien steigt $\sigma_s(a)$ linear auf einer logarithmischen Skala. Dies ist das Regime der Rayleigh-Streuung. Das Regime der Mie-Streuung ist durch einen stark nicht-linearen Verlauf von $\sigma_s(a)$ gekennzeichnet. Hier liegt der Radius a des Streuobjekts in der Größenordnung der eingestrahnten Wellenlänge λ . Im Grenzfall

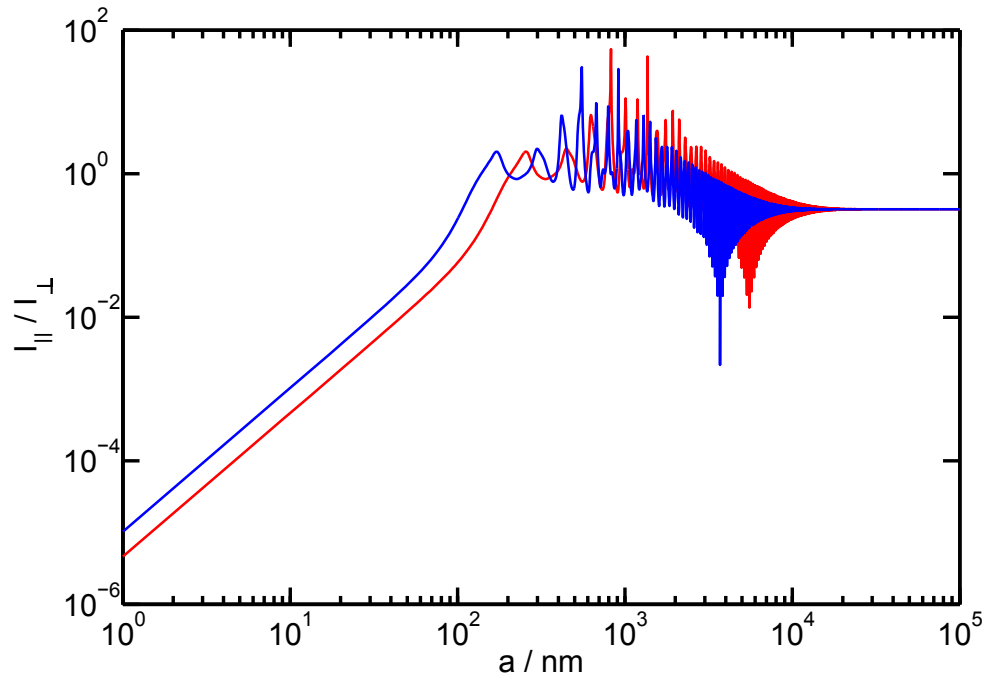


Abbildung 3.3: Streuintensitätsverhältnis $\sigma_s = I_{\parallel}/I_{\perp}$ in Abhängigkeit vom Partikelradius a mit $N = 1.54 + 0.02i$ für $\lambda = 445$ nm (blau) und $\lambda = 665$ nm (rot).

sehr großer Partikel wird $\sigma_s(a)$ konstant und man beobachtet klassische geometrische Streuung. Mit kürzeren Wellenlängen verschieben sich die Regime zu kleineren Radien. In der Literatur wird σ_s oft über den Größenparameter x aufgetragen. Diese Darstellung ist wellenlängenunabhängig, entsprechend würden die beiden Kurven in Abb. 3.3 aufeinander liegen.

Nachfolgend wird ein kurzer Überblick über die mathematische Basis der Mie-Theorie gegeben, dieser folgt im Wesentlichen den Ausführungen von Bohren und Huffman [110]. Zunächst werden die Maxwell-Gleichungen für das einfallende und gestreute elektromagnetische Feld aufgestellt, um die Lösung der Vektorwellengleichung in sphärischen Polarkoordinaten zu erhalten. Anschließend werden die aus der Vektorwellengleichung bestimmten vektorharmonischen Funktionen genutzt, um die Streuung und Absorption ebener elektromagnetischer Wellen an einer isotropen homogenen Kugel zu beschreiben. Diese Betrachtung ermöglicht letztlich Rückschlüsse auf die Eigenschaften des Streukörpers.

3.2.1 Lösung der Maxwell-Gleichungen

Der Lösungsansatz für Streuung und Absorption an einem beliebigen Partikel kann unabhängig vom eingestrahlt Licht durch Superposition formuliert werden: Sei das

elektromagnetische Feld innerhalb des Partikels durch (\vec{E}_1, \vec{H}_1) gegeben und das Feld im umgebenden Medium (\vec{E}_2, \vec{H}_2) die Superposition des einfallenden Felds (\vec{E}_i, \vec{H}_i) und des gestreuten Felds (\vec{E}_s, \vec{H}_s) . Dann gilt

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_i + \vec{E}_s \quad \text{und} \quad \vec{H}_2 = \vec{H}_i + \vec{H}_s, \quad (3.19)$$

mit

$$\vec{E}_i = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x} - i\omega t) \quad \text{und} \quad \vec{H}_i = \vec{H}_0 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x} - i\omega t). \quad (3.20)$$

Dabei ist \vec{k} der Wellenvektor.

Sämtliche Felder gehorchen den Maxwell-Gleichungen im ladungsfreien, nicht magnetisierten Raum

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0, \quad (3.21)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0, \quad (3.22)$$

$$\nabla \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H}, \quad (3.23)$$

$$\nabla \times \vec{H} = -i\omega\varepsilon\vec{E}, \quad (3.24)$$

mit der Dielektrizitätskonstante ε und der Permeabilität μ . Durch Anwenden der Vektoridentität $\nabla \times (\nabla \times \vec{A}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A}$ erhält man die vektoriellen Wellengleichungen

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \quad \text{und} \quad \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 \quad (3.25)$$

mit $k^2 = \omega^2 \varepsilon \mu$ und $\nabla^2 \vec{A} = \nabla \cdot (\nabla \vec{A})$.

Zur Lösung der vektoriellen Wellengleichungen wird die vektorharmonische Funktion

$$\vec{M} = \nabla \times (\vec{c} \cdot \psi) \quad (3.26)$$

verwendet⁴. Dabei sei \vec{c} ein beliebiger konstanter Vektor und ψ eine skalare Funktion. Die Funktion \vec{M} erfüllt die Maxwell-Gleichungen, es gilt z.B. $\nabla \cdot \vec{M} = 0$, da die Divergenz der Rotation einer beliebigen Vektorfunktion verschwindet. Unter Verwendung von Vektoridentitäten kann gezeigt werden, dass \vec{M} die vektorielle Wellengleichung erfüllt, wenn ψ der skalaren Wellengleichung $\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0$ genügt.

⁴Aufgrund der ähnlichen Schreibweise sei hier auf die Verwechslungsgefahr mit einer Mueller-Matrix \overleftrightarrow{M} hingewiesen.

Darüber hinaus kann man aus \vec{M} eine weitere vektorharmonische Funktion

$$\vec{N} = \frac{\nabla \times \vec{M}}{k} \quad (3.27)$$

erzeugen, die ebenfalls die Maxwell-Gleichungen sowie die vektoriellen Wellengleichungen erfüllt. Es gilt $\nabla \times \vec{N} = k\vec{M}$. Somit haben \vec{M} und \vec{N} alle benötigten Eigenschaften eines elektromagnetischen Felds. Lösungen für die Felder \vec{E} und \vec{H} können dann auf Lösungen der skalaren Funktion ψ zurückgeführt werden.

Da in der Mie-Theorie die Streuung an einer Kugel betrachtet wird, wird im Folgenden ein Lösungsansatz in Kugelkoordinaten gewählt. Wählt man für \vec{c} den Radiusvektor \vec{r} , löst $\vec{M} = \nabla \times (\vec{r}\psi)$ die vektorielle Wellengleichung in Kugelkoordinaten. Mit \vec{M} und \vec{N} als fundamentale Lösungen für die Feldgleichungen erhält man die skalare Wellengleichung in Kugelkoordinaten:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0. \quad (3.28)$$

Mit einem Produktansatz kann Gl. (3.28) in drei Gleichungen separiert werden. Die linear unabhängigen Lösungen dieser Gleichungen sind die *sphärischen Bessel-Funktionen* sowie beliebige Linearkombinationen dieser Funktionen. Diese führen auf die Lösungen der skalaren Wellengleichung (3.28):

$$\psi_{emn} = \cos(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr), \quad (3.29)$$

$$\psi_{omn} = \sin(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr). \quad (3.30)$$

Die Indizes *e* und *o* unterscheiden gerade (engl. *even*) und ungerade (engl. *odd*) Funktionen. z_n bezeichnet eine sphärische Besselfunktion und P_n^m assoziierte Legendre-Polynome mit Grad n und Ordnung m . Jede Funktion, die die skalare Wellengleichung in Kugelkoordinaten erfüllt, kann durch eine Entwicklung der Funktionen (3.29) und (3.30) dargestellt werden. Aus den Lösungen erhält man die vektorharmonischen Funktionen:

$$\vec{M}_{emn} = \nabla \times (\vec{r}\psi_{emn}), \quad (3.31)$$

$$\vec{M}_{omn} = \nabla \times (\vec{r}\psi_{omn}), \quad (3.32)$$

$$\vec{N}_{emn} = \frac{\nabla \times \vec{M}_{emn}}{k}, \quad (3.33)$$

$$\vec{N}_{omn} = \frac{\nabla \times \vec{M}_{omn}}{k}. \quad (3.34)$$

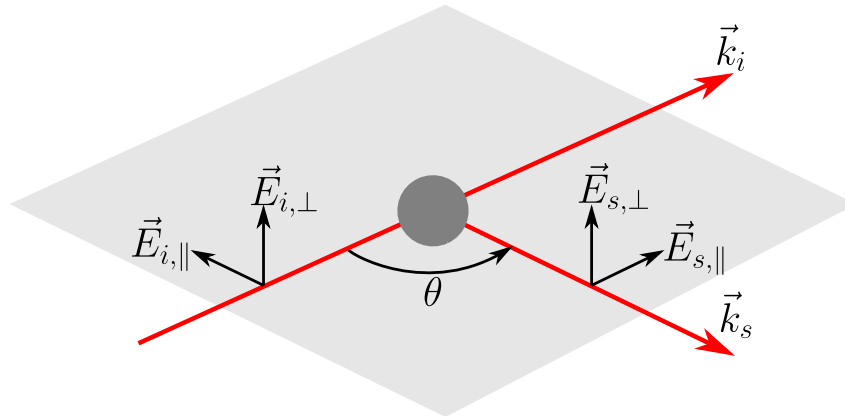


Abbildung 3.4: Streuebene, die durch die Wellenvektoren des einfallenden und gestreuten Lichts, \vec{k}_i und \vec{k}_s , aufgespannt wird. Entnommen aus [116] (bearbeitet).

Jede Lösung der Feldgleichungen kann in eine unendliche Reihe der Gleichungen (3.31-3.34) entwickelt werden.

3.2.2 Zusammenhang mit Partikeleigenschaften

In diesem Abschnitt wird die Streuung einer ebenen, linear polarisierten Welle an einer isotropen, homogenen Kugel betrachtet. Die einfallende Welle breitet sich entlang der z -Achse aus und wird unter dem Winkel θ beobachtet. Die Streuebene wird durch die Wellenvektoren des einfallenden und gestreuten Lichts, $\vec{k}_i = k_i \cdot \hat{e}_z$ und \vec{k}_s , aufgespannt (s. Abb. 3.4). Die einfallende Welle sei in x -Richtung linear polarisiert, der dazugehörige elektrische Feldvektor in Polarkoordinaten lautet

$$\vec{E}_i = E_0 e^{ikr \cos \theta} \hat{e}_x. \quad (3.35)$$

Um den Zusammenhang zwischen \vec{E}_i und \vec{E}_s herzustellen und damit auf Größe und optische Eigenschaften des Streukörpers zu schließen, wird \vec{E}_i zunächst nach den vektorharmonischen Funktionen (Gl. (3.31-3.34)) entwickelt und unter Verwendung einiger Orthogonalitätsrelationen weiter vereinfacht. Das einfallende Feld muss im Ursprung endlich sein. Diese Voraussetzung erfüllt nur die sphärische Bessel-Funktion erster Art (nachfolgend gekennzeichnet durch ⁽¹⁾). Damit kann Gl. (3.35) erheblich vereinfacht werden und man erhält das nach vektorharmonischen Funktionen entwickelte einfallende Feld

$$\vec{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(\vec{M}_{o1n}^{(1)} - i \vec{N}_{e1n}^{(1)} \right). \quad (3.36)$$

Aus der Rotation ergibt sich das magnetische Feld \vec{H}_i .

Dem anfangs formulierten Superpositionsansatz folgend müssen nun das Feld innerhalb der Kugel (\vec{E}_1, \vec{H}_1) und das gestreute Feld (\vec{E}_s, \vec{H}_s) betrachtet werden. An der Grenze zwischen Kugel und umgebenden Medium gelten die Randbedingungen

$$(\vec{E}_i + \vec{E}_s - \vec{E}_1) \times \hat{e}_r = (\vec{H}_i + \vec{H}_s - \vec{H}_1) \times \hat{e}_r = 0. \quad (3.37)$$

Die Entwicklung der Felder nach vektorharmonischen Funktionen führt auf

$$\begin{aligned} \vec{E}_1 &= \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(c_n \vec{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n \vec{N}_{e1n}^{(1)} \right), \\ \vec{E}_s &= \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i a_n \vec{N}_{e1n}^{(3)} - b_n \vec{M}_{o1n}^{(3)} \right). \end{aligned} \quad (3.38)$$

Dabei gilt $E_n = i^n E_0 (2n+1)/[n(n+1)]$. Das gestreute Feld stellt eine auslaufende Kugelwelle dar, welche durch das asymptotische Verhalten der ersten *sphärischen Hankel-Funktion* (auch sphärische Bessel-Funktion der dritten Art, gekennzeichnet durch ⁽³⁾) beschrieben wird. Mit Hilfe der oben formulierten Randbedingungen können die Koeffizienten a_n, b_n, c_n und d_n bestimmt werden. Durch Aufspaltung in Komponenten erhält man aus Gl. (3.37) vier unabhängige Gleichungen:

$$\begin{aligned} E_{i\theta} + E_{s\theta} &= E_{1\theta}, & E_{i\phi} + E_{s\phi} &= E_{1\phi}, \\ H_{i\theta} + H_{s\theta} &= H_{1\theta}, & H_{i\phi} + H_{s\phi} &= H_{1\phi}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Das Einsetzen der Entwicklungen der Felder liefert die Streu-Koeffizienten

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{\mu N^2 j_n(Nx) [x j_n(x)]' - \mu_1 j_n(x) [N x j_n(Nx)]'}{\mu N^2 j_n(Nx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [N x j_n(Nx)]'}, \\ b_n &= \frac{\mu_1 j_n(Nx) [x j_n(x)]' - \mu j_n(x) [N x j_n(Nx)]'}{\mu_1 j_n(Nx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [N x j_n(Nx)]'} \end{aligned} \quad (3.40)$$

sowie die Koeffizienten des Feldes innerhalb der Kugel

$$\begin{aligned} c_n &= \frac{\mu_1 j_n(x) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [x j_n(x)]'}{\mu_1 j_n(Nx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [N x j_n(Nx)]'}, \\ d_n &= \frac{\mu_1 N j_n(x) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 N h_n^{(1)}(x) [x j_n(x)]'}{\mu N^2 j_n(Nx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [N x j_n(Nx)]'}. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Darin enthalten sind der Größenparameter $x = ka = 2\pi m_0 a / \lambda$ und der relative Brechungsindex $N = m/m_0$ des Streukörpers. Der Strich [...] bezeichnet die jeweilige Ableitung. Unter der Annahme, dass die Reihenentwicklung des gestreuten Felds (Gl. (3.38)) gleichmäßig konvergiert, kann sie nach n_c Schritten abgebrochen werden. Wird n_c ausreichend groß gewählt, ist der resultierende Fehler vernachlässigbar klein. Gilt außerdem $kr \gg n_c^2$, so ergeben sich die Transversalkomponenten des gestreuten Felds

$$\begin{aligned} E_{s\theta} &\approx E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} \cos(\phi) S_2(\cos \theta), \\ E_{s\phi} &\approx E_0 \frac{e^{ikr}}{ikr} \sin(\phi) S_1(\cos \theta). \end{aligned} \quad (3.42)$$

Die Streuamplituden S_1 und S_2 sind gegeben durch

$$\begin{aligned} S_1 &= \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n), \\ S_2 &= \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n), \end{aligned} \quad (3.43)$$

mit den winkelabhängigen Funktionen

$$\pi_n = \frac{P_n^1}{\sin \theta} \quad \text{und} \quad \tau_n = \frac{dP_n^1}{d\theta}. \quad (3.44)$$

Mit den Relationen $E_0 \cos \phi = E_{\parallel}$, $E_0 \sin \phi = E_{\perp}$, $\hat{e}_{\theta} = \hat{e}_{\parallel}$ und $\hat{e}_{\phi} = -\hat{e}_{\perp}$ kann man Gl. (3.42) als Vektorgleichung schreiben und erhält schlussendlich den gesuchten Zusammenhang zwischen einfallendem und gestreutem Feld für einen einzelnen Streuprozess im Jones-Formalismus

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix}. \quad (3.45)$$

Dabei sind die Elemente der Streumatrix S_1 und S_2 abhängig vom Beobachtungswinkel θ , der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts λ sowie vom Radius a und dem komplexen Brechungsindex N der Kugel. Der Zusammenhang in Gl. (3.45) kann auch in der Stokes-

Mueller-Darstellung formuliert werden:

$$\begin{pmatrix} I_s \\ Q_s \\ U_s \\ V_s \end{pmatrix} = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} & S_{34} \\ 0 & 0 & -S_{34} & S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_i \\ Q_i \\ U_i \\ V_i \end{pmatrix}. \quad (3.46)$$

Dabei werden die Streuamplituden S_1 und S_2 der Jones-Matrix nach S_{11} , S_{12} , S_{33} und S_{34} überführt und man erhält die Mueller-Matrix des Streukörpers. Allgemein hat eine solche Matrix 16 Elemente, um winkelabhängige Streuung an einem beliebig geformten Streukörper zu beschreiben (s. Gl. (3.12)). Da hier jedoch die Streuung an einer homogenen, isotropen Kugel betrachtet wird, enthält die Mueller-Matrix nur vier Elemente und kann durch die Bestimmung des einfallenden und gestreuten Stokes-Vektors vollständig beschrieben werden.

3.2.3 Interpretation von Streulichtmessungen

Die Größenbestimmung der sphärischen Partikel anhand im Experiment gemessener Polarisationsdaten erfolgt durch Vergleich mit via Mie-Theorie theoretisch bestimmten Daten. Dabei wird der zugrunde liegende Streuprozess durch in Gl. (3.45) und (3.46) dargestellt. Die zugehörigen Eingangsparameter müssen angepasst werden, bis der Polarisationszustand des berechneten Streulichts letztlich mit den gemessenen Werten übereinstimmt. Von den benötigten Größen sind die Wellenlänge λ und der Beobachtungswinkel θ im Experiment fest vorgegeben. Die gesuchten Größen sind der Radius des Streukörpers a sowie der komplexe Brechungsindex $N = m_r + i m_i$.

Da die Gesamtintensität I_i des eingestrahltten Lichts im Experiment nicht bestimmt werden kann, kann diese auch nicht in die Berechnung der theoretischen Daten einfließen. Entsprechend sind auch die gestreuten Gesamtintensitäten aus Mie-Theorie und Experiment nicht vergleichbar. Daher müssen für einen Vergleich die theoretischen und gemessenen Polarisationsdaten Q_s , U_s und V_s normiert betrachtet werden. Dazu werden die Komponenten des gemessenen gestreuten Stokes-Vektors \vec{S}_s auf den polarisierten Anteil $I_{p,s}$ normiert und man erhält $\vec{S}_{s,n}$:

$$\vec{S}_{s,n} = \begin{pmatrix} I_s/I_{p,s} \\ Q_s/I_{p,s} \\ U_s/I_{p,s} \\ V_s/I_{p,s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i_s \\ q_s \\ u_s \\ v_s \end{pmatrix}. \quad (3.47)$$

Durch die Normierung verbleiben zwei unabhängige Größen, da q und u beide lineare Polarisation beschreiben und nur v den davon unabhängigen zirkularen Anteil enthält. Alternativ kann der normierte Stokes-Vektor $\vec{S}_{s,n}$ in die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ umgerechnet werden, der Informationsgehalt bleibt derselbe:

$$\begin{aligned}\Psi &= \arccos(q_s)/2, \\ \Delta &= -\arctan(v_s/u_s).\end{aligned}\tag{3.48}$$

Die Darstellung durch ellipsometrische Winkel wird in dieser Arbeit bevorzugt, da diese innerhalb der wissenschaftlichen Gemeinde gängig ist und darüber hinaus eine einfache Vergleichbarkeit mit bestehenden Master- und Diplomarbeiten gewährleistet.

Unabhängig von der Darstellung über normierte Stokes-Parameter oder ellipsometrische Winkel stellt die Bestimmung von a , m_r und m_i anhand von zwei unabhängigen Messgrößen, z.B. Ψ und Δ ein punktweise unterbestimmtes Problem dar. Einen Lösungsansatz zur Überwindung dieser Unterbestimmtheit bietet das Konzept der kinetischen Ellipsometrie. Dabei wird eine zeitliche Änderung der gemessenen Polarisationsdaten benötigt, durch die die Mehrdeutigkeit einzelner Wertepaare aufgelöst werden kann. Diese Methode ist optimal zur Untersuchung von Partikelwachstum geeignet, da die Größenänderung der Partikel direkt eine zeitliche Änderung der Polarisationsdaten bedingt. In Kapitel 5.2 wird die dafür im Rahmen dieser Arbeit entwickelte automatische Analyseverfahren ausführlich erklärt und auf benötigte Annahmen und deren Überprüfung eingegangen.

Spektrale Ellipsometrie ist eine Standardmethode zur Untersuchung von Oberflächen, die die genannte Unterbestimmtheit durch den Einsatz mehrerer Wellenlängen überwindet. Diese kann jedoch bei den in dieser Arbeit betrachteten Nanopartikeln in ausgedehnten Staubwolken nicht sinnvoll eingesetzt werden, da es gegenwärtig keine Modellbeschreibung für die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex bei solchen Szenarien gibt.

Abschließend ist bei der Verwendung von Mie-Ellipsometrie zu beachten, dass die Mie-Theorie in Gl. (3.45) einen einzelnen Streuprozess beschreibt. D.h., bei der Auswertung experimentell gemessener Streulichtdaten kann diese nur angewendet werden, wenn Einfachstreuung der dominierende Prozess ist und alle Photonen, die den Detektor erreichen, nur einmal an einem Staubpartikel gestreut wurden. Tritt, z.B. bei hohen Staubdichten, Mehrfachstreuung auf, so führt dies zu Fehlern bei der Größenbestimmung mittels Mie-Theorie. Zur Bewertung des Einflusses von Mehrfachstreuung kann die optische Dicke τ herangezogen werden. Diese wird mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz aus dem Verhältnis

aus einfallender Intensität I_i (engl. *incident*) und transmittierter Intensität I_t bestimmt:

$$\frac{I_t}{I_i} = e^{-\tau}. \quad (3.49)$$

Zur Abschätzung von Mehrfachstreuung wird bei [111] dazu folgende Faustregel angegeben: Für $\tau < 0.1$ überwiegt Einfachstreuung, im Bereich $0.1 < \tau < 0.3$ kann Mehrfachstreuung relevant sein und ab $\tau > 0.3$ muss Mehrfachstreuung berücksichtigt werden. Es ist zu beachten, dass diese Angaben nur eine Abschätzung darstellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Erfahrung gemacht, dass der Einfluss von Mehrfachstreuung bei Mie-Ellipsometrie stark von der im Experiment verwendeten Streulichtquelle sowie der jeweiligen Partikelgröße abhängt. Damit die Analyse von Polarisationsdaten in optisch dicken Systemen weiterhin zuverlässige Ergebnisse liefert, ist eine erweiterte Modellbeschreibung nötig, die jedes Photon in der Nanostaubwolke auf seinem Weg verfolgt, bis dieses das Plasma verlässt und den Detektor erreicht. Eine Modellierung mittels polarisierten 3D-Strahlungstransportsimulationen kann hier neue Erkenntnisse liefern. Konkrete Untersuchungen zu diesem Aspekt werden in Kap. 6.1.2 vorgestellt.

4 | Experimentelle Aufbauten

In diesem Kapitel werden alle experimentellen Aufbauten vorgestellt, die bei den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen von Nanostaubwolken verwendet wurden. Zunächst wird der zur Plasma- und Stauberzeugung verwendete Parallelplattenreaktor vorgestellt. Auf die technische Erzeugung von Nanopartikeln wird anschließend gesondert eingegangen. Danach werden die bei den Untersuchungen verwendeten diagnostischen Aufbauten dargestellt. In dieser Arbeit wurden zwei Ellipsometrie-Aufbauten verwendet, um polarisationssensitive Streulichtmessungen in Nanostaubwolken zu realisieren. Zunächst wird ein kommerziell verfügbares System zur Untersuchung homogener Staubwolken mittels Punktmessungen vorgestellt. Anschließend wird das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und verwendete Imaging-Rotating-Compensator-Ellipsometer (I-RCE) eingeführt, welches vollständige, orts aufgelöste Polarisationsmessungen ermöglicht. Ergänzend werden jeweils die zur Dichtebestimmung notwendigen Extinktionmessungen dargestellt. Auf die konkrete Signalanalyse und Auswertung der I-RCE-Daten sowie die Dichtebestimmung mittels Extinktionsmessungen wird in Kap. 5 gesondert eingegangen.

4.1 Parallelplattenreaktor

Alle in dieser Arbeit präsentierten Untersuchungen zum Wachstum von Nanostaub wurden in einer Hochfrequenzentladung im Parallelplattenreaktor *Suleika Nano* (**S**upra**l**eitende **K**ammer für **N**anostaub) durchgeführt. Abbildung 4.1 zeigt die Skizze eines solchen Reaktors. Die Kammer ist zylindrisch mit vier planen Fenstern an gegenüberliegenden Seiten. Der Kammerdurchmesser beträgt 147 mm und die -höhe 200 mm. In der Mitte sind zwei zylindrische Elektroden mit geerdeter Faraday-Abschirmung verbaut. Von oben wird Argon als Arbeitsgas in die Kammer gelassen und unten wird symmetrisch gepumpt. Die Entladung wird mittels einer Wechselspannung mit der Frequenz $f_{\text{HF}} = 13,56$ MHz gezündet, die über ein Anpassungsnetzwerk und ein Balun in beide Elektroden eingekoppelt wird. Das Anpassungsnetzwerk reduziert die reflektierte Leistung auf null. Das Balun ist ein

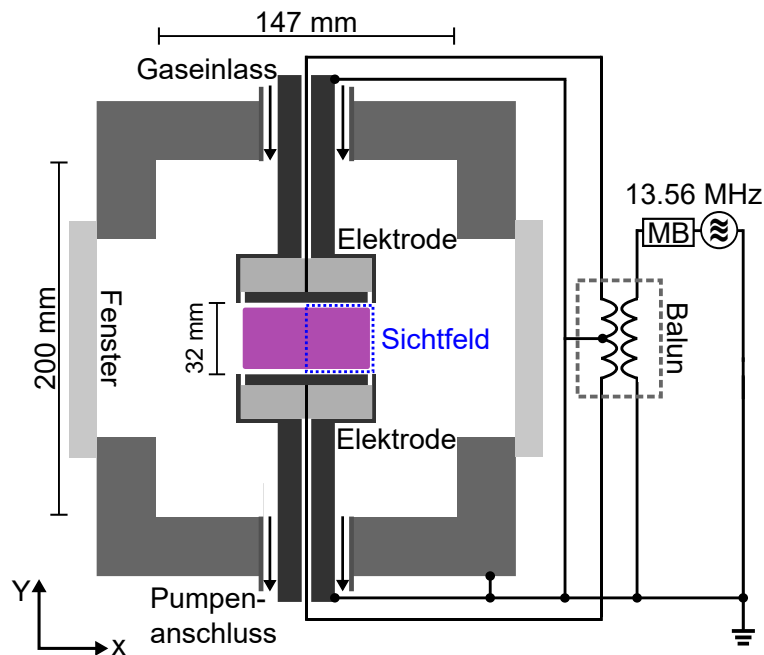


Abbildung 4.1: Querschnitt des Parallelplattenreaktors. Skizziert sind der Rezipient mit seitlichen Kammerfenstern, Gaseinlass, Pumpenanschluss sowie die zylindrischen Elektroden. Die HF-Leistung wird über ein Anpassungsnetzwerk (engl. *Matchbox*, kurz: MB) eingekoppelt. Kammer, Elektrodenabschirmung und Mittenabgriff der Sekundärspule des Baluns sind mit Kupferbändern geerdet. Das eingezeichnete Sichtfeld bezieht sich auf das Sichtfeld der Kamera der nachfolgend vorgestellten 2D-Untersuchungen.

1:1-Transformator, um die Elektroden im *push-pull mode* zu betreiben. Der Mittenabgriff der Sekundärspule des Baluns ist geerdet, um ein symmetrisches Signal an den Elektroden sicherzustellen. Die bei den Experimenten verwendeten Leistungen betragen $P_{\text{HF}} = 5\text{--}20\text{ W}$. Es wurden insgesamt zwei Modelle derselben Plasmakammer verwendet, die an zwei verschiedenen Laborstandorten mit unterschiedlichen Pumpsystemen betrieben wurden. Einerseits wurde mit einer Turbomolekularpumpe (kurz: Turbopumpe) in Kombination mit einer Membranpumpe als Vorpumpe gearbeitet. Der Vorteil bei dieser Konfiguration besteht darin, dass zwischen den Messzyklen der Rezipient mit der Turbopumpe auf niedrige Drücke evakuiert werden kann, was dem Ablagern von Wasser in der Plasmakammer vorbeugt. Der Nachteil ist, dass bei reaktiven Gasen, wie dem in den Experimenten verwendeten Acetylen, die Turbopumpe vor Verunreinigungen geschützt werden muss. Im vorliegenden Fall wurden die Turbopumpe mittels eines Absperrventils vollständig vom Rezipienten getrennt und die Experimente selbst ausschließlich mit der Vorpumpe durchgeführt. Der zweite Aufbau wurde mit einer Scrollpumpe ausgestattet. Diese weist eine zur Turbopumpe vergleichsweise niedrige Pumpleistung auf, dafür ist sie gegenüber reaktiven Gasen unempfindlich.

Der Gasfluss wird über ein System zweier Durchflussregler reguliert. Mittels einer Softwaresteuerung können sowohl der Argonfluss als auch die Acetylenbeimischung präzise geregelt werden. Beide Gase werden gemischt, bevor sie in die Plasmakammer gelangen. Durch die Regelung des Gasflusses bei gleichbleibender Pumpleistung können unterschiedliche Gasdrücke in der Kammer realisiert werden. Bei den Untersuchungen werden typischerweise Gasflüsse zwischen 6 und 20 sccm verwendet. Dies entspricht einem Druckbereich von $p \approx 15 - 30$ Pa.

4.1.1 Stauberzeugung

Die Erzeugung von Nanostaub im genannten Reaktor erfolgt in der Regel nach dem immer gleichen Ablauf, um Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Messzyklen zu gewährleisten. Zuerst wird die Entladung in reinem Argon gezündet. Über das Anpassnetzwerk wird sichergestellt, dass die eingestellte HF-Leistung vollständig eingekoppelt wird. Alle benötigten Diagnostiken werden in einer zentralen Steuerung, dem *Master-Slave-System* Version 3, eingebunden. Dort wird auch sichergestellt, dass alle Programme zur Datenaufzeichnung gleichzeitig gestartet werden. Abschließend wird die Messzeit festgelegt. Dann wird zunächst das Master-Programm und mit 15 Sekunden Versatz die Acetylen-Beimischung gestartet. Wenige Sekunden später ist das Einsetzen von plasmachemischen Reaktionen an einer Veränderung des Plasmaleuchtens zu erkennen. Abhängig von den eingestellten Parametern wird nach einiger Zeit Nanostaub sichtbar und beginnt das Plasmavolumen zu füllen.

Durch die Verwendung dieser Experimentsteuerung gibt es einen klaren zeitlichen Ablauf und bei gleichen Experimentparametern kann eine hohe Reproduzierbarkeit der Messungen erreicht werden. Dies ist von Vorteil, wenn eine Messung mit verschiedenen Diagnostik-Konfigurationen wiederholt durchgeführt werden soll.

4.2 Kommerzielles RCE und Extinktionsmessung

Der ursprünglich am Experiment betriebene Aufbau verwendet ein kommerziell erhältliches RCE der Firma ThorlabsTM. Dabei handelt es sich um ein RCE in PSCA-Konfiguration, d.h. ein rotierendes $\lambda/4$ -Plättchen und ein Linearpolarisator, der sogenannte Analysator, sind zusammen mit einer Photodiode fest in einem Gehäuse verbaut. Das Gerät liefert über eine beiliegende Software oder wahlweise eine LabVIEW-Schnittstelle direkt die aus der Analyse des modulierten Intensitätssignals gewonnenen Polarisationsdaten. Der

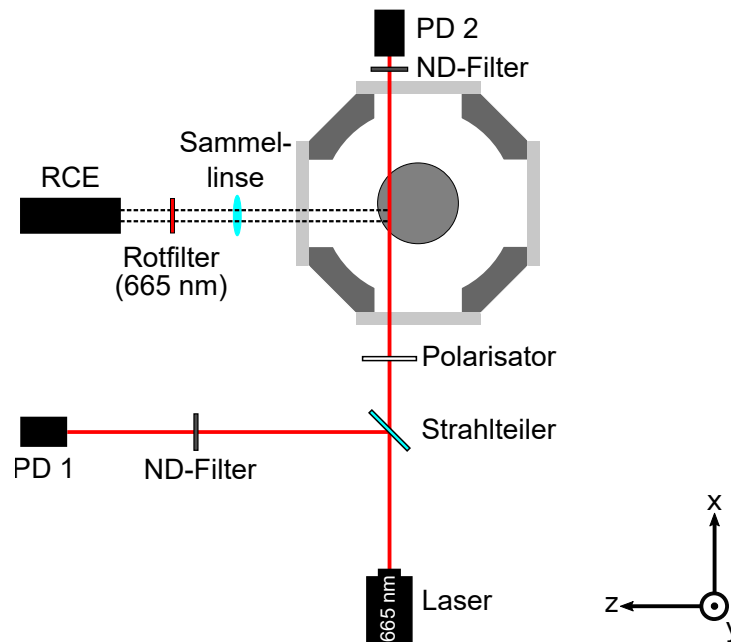


Abbildung 4.2: Polarisationsmessung mit kommerziellem RCE (Aufsicht). Der einfallende Laserstrahl wird mit einem Polarisator 45° zur Streuebene linear polarisiert. Das gestreute Licht wird unter dem Beobachtungswinkel $\theta = 90^\circ$ vom RCE gemessen, nachdem es eine Sammellinse und einen Interferenzfilter, korrespondierend zur Laserwellenlänge, passiert hat. Die Extinktionsmessung wird mit zwei Photodioden (PD), kombiniert mit Neutraldichtefiltern (ND-Filter), durchgeführt.

verwendete Aufbau ist in Abb. 4.2 dargestellt. Als Lichtquelle wird ein roter Punktlaser ($\lambda = 665 \text{ nm}$) verwendet. Der Laserstrahl passiert die Nanostaubwolke horizontal mit 24 mm Abstand zur Symmetrieachse, um eine niedrige optische Dicke zu gewährleisten und zu verhindern, dass das Void im Zentrum der Entladung durchquert wird. Dieser wird über einen Polarisator linear 45° zur Streuebene polarisiert. Anschließend wird gestreutes Licht unter dem Beobachtungswinkel $\theta = 90^\circ$ mit einer Sammellinse auf den Detektor des kommerziellen RCE abgebildet. Dabei passiert das Streulicht einen Interferenzfilter ($\lambda = 665 \text{ nm}$), um eine Verunreinigung des Messsignals am Detektor durch Plasmaleuchten und Umgebungslicht zu verhindern.

Ergänzend zur Polarisationsmessung wird eine Extinktionsmessung mit dem Laserlicht mit zwei Photodioden, kombiniert mit Neutraldichtefiltern, vorgenommen. Die Neutraldichtefilter verhindern ein Übersteuern der Photodioden. Zur Messung der Extinktion werden etwa 10% der Intensität des Laserstrahls vor Passieren des Polarisators ausgekoppelt und mit einer Photodiode als Referenzsignal gemessen. Nach Durchqueren der Staubwolke wird die verbleibende Laserintensität in Vorwärtsrichtung mit einer zweiten Photodiode

gemessen. Durch Normierung auf das Intensitätsverhältnis der Signale ohne Staub in der Kammer erhält man das Verhältnis aus einfallender und transmittierter Intensität und über das Lambert-Beer'sche Gesetz (Gl.(3.49)) die optische Dicke τ .

4.3 Imaging-Rotating-Compensator-Ellipsometer und 1D-Extinktionsmessung

Der Aufbau des Imaging-Rotating-Compensator-Ellipsometers (kurz: I-RCE) ist letztlich eine 2D-Version eines RCE in PCSA-Konfiguration. Die PCSA-Konfiguration hat den Vorteil, dass sowohl der Einganglinearpolarisator als auch das $\lambda/4$ -Plättchen mit kleinen Abmessungen gewählt werden können. Das ermöglicht einerseits einen kostengünstigen Aufbau und vermeidet andererseits Abbildungsfehler hervorgerufen durch Inhomogenitäten großer Optiken. Es kommt hinzu, dass gängige Hersteller von Optik-Bauteilen keine achromatischen $\lambda/4$ -Plättchen mit mehreren Zentimetern freier Apertur anbieten. Auch die kontrollierte und präzise Rotation eines großen $\lambda/4$ -Plättchens würde zusätzliche Schwierigkeiten und Kosten verursachen. Aus den genannten Gründen ist die PCSA-Konfiguration die bevorzugte Wahl beim Aufbau ein- und mehrdimensionaler RCE. Der vollständige Aufbau ist in Abb. 4.3 zusammen mit der 1D-Extinktionsmessung (zur Dichtebestimmung) dargestellt.

Nachdem der Polarisationszustand des einfallenden Laserlichts ($\lambda = 638 \text{ nm}$) durch einen Linearpolarisator und das rotierende $\lambda/4$ -Plättchen periodisch moduliert wurde, wird der Laserstrahl mittels einer Powell-Linse und einer Zylinderlinse zu einem vertikalen Laserstreifen aufgeweitet. Dieser polarisierte Laserstreifen passiert anschließend die zentrale vertikale Ebene des Elektrodenzwischenraums und wird am gegenüberliegenden Kammerfenster terminiert. Das an der Staubwolke gestreute Laserlicht wird nach Passieren eines weiteren Linearpolarisators sowie eines entsprechenden Interferenzfilters ($\lambda = 638 \text{ nm}$) unter einem Beobachtungswinkel von $\theta = 90^\circ$ von einer Kamera mit VGA-Auflösung ($640 \times 480 \text{ Pixel}$) aufgezeichnet. Das $\lambda/4$ -Plättchen rotiert mit einer Frequenz von 2 Hz und schickt bei jeder zweiten Umdrehung einen Trigger an die Kamera. Diese nimmt dann eine Sequenz von 80 Bildern innerhalb einer halben Sekunde auf. Die nachfolgende Umdrehung des $\lambda/4$ -Plättchens, respektive das entsprechende Zeitintervall von einer halben Sekunde wird zum Speichern der Bildersequenz genutzt. Es ergibt sich eine Zeitauflösung von einer Sekunde. Die Länge einer 80-Bilder-Sequenz ist ausreichend um eine stabile Fourieranalyse zu gewährleisten und so die Streumatrix der untersuchten Partikel auf

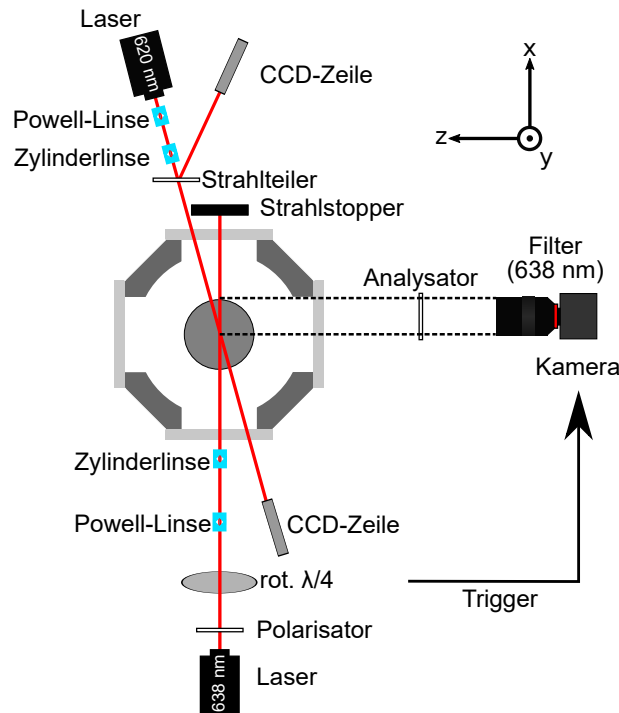


Abbildung 4.3: Imaging-RCE und 1D-Extinktionsmessung (Aufsicht). Der Polarisationszustand des einfallenden Laserlichts wird mittels Polarisator und nachfolgendem rotierenden $\lambda/4$ -Plättchen periodisch moduliert und anschließend zu einer vertikalen Laserschicht aufgeweitet. Das unter einem Streuwinkel von 90° abgestrahlte Streulicht passiert einen weiteren Linearpolarisator (Analysator), ein Kamera-Objektiv und einen Interferenzfilter und wird anschließend mit einer Kamera gemessen. Die Extinktionsmessung wird mit einem zweiten vertikalen Laserstreifen und zwei CCD-Zeilen durchgeführt, um die optische Dicke τ höhenabhängig zu bestimmen. Beide Laserstreifen beleuchten die zentrale vertikale Ebene unter unterschiedlichen Winkeln.

jedem Pixel zu bestimmen. Bei der anschließenden Datenverarbeitung wird durch Mittelung über 10×10 Pixel die räumliche Auflösung auf 64×48 Datenpunkte reduziert, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Anschließend entspricht ein gemitteltes I-RCE-Pixel einer Fläche von 0.25 mm^2 .

Zusätzlich zur 2D-Polarisationsmessung mit dem I-RCE Aufbau wird simultan eine 1D-Extinktionsmessung durchgeführt, um durch Kombination beider Messungen die Staubdichte zu bestimmen. Die 1D-Extinktionsmessung wird an dieser Stelle der inversen Abel-Transformation vorgezogen, da letztere 2D-Transmissionsbilder der Wolke benötigt, wofür im vorliegenden Aufbau nicht genügend optische Zugänge verfügbar sind. Das Prinzip der Extinktionsmessung ist dasselbe wie in Kap. 4.2. Um eine höhenabhängige Bestimmung der optischen Dicke $\tau(y)$ zu ermöglichen wird ein weiterer Laserstreifen ($\lambda = 620 \text{ nm}$) durch

die Kammer geführt, der ebenfalls die zentrale vertikale Ebene zwischen den Elektroden beleuchtet, allerdings unter einem anderen Winkel. Statt zweier Photodioden werden für die Extinktionsmessung hier zwei vertikale CCD-Zeilen verwendet, um jeweils die transmittierte und reflektierte Intensität zu messen. Es wurde bei beiden in diesem Aufbau verwendeten Lasern eine ähnliche, aber ungleiche Wellenlänge gewählt. Die unterschiedlichen Wellenlängen stellen sicher, dass das Streusignal vom I-RCE nicht durch Beiträge des Extinktionslasers verunreinigt wird. Die Wahl ähnlicher Wellenlängen minimiert wellenlängenabhängige Streuung als Fehlerquelle. Da außerdem aufgrund der Zylindersymmetrie des Reaktors bzw. des Plasmas beide Streulichtmessungen die zentrale vertikale Ebene zwischen den Elektroden untersuchen, können die I-RCE und 1D-Extinktionsmessungen kombiniert verwendet werden.

5 | Analysemethoden

Dieses Kapitel geht auf die konkrete Signalanalyse und Datenauswertung der zuvor vorgestellten Diagnostiken ein. Zunächst wird der Stokes-Mueller-Formalismus für das I-RCE, d.h. ein RCE in PCSA-Konfiguration, aufgestellt und daraus die Beschreibung des am Detektor gemessenen modulierten Intensitätssignals abgeleitet. Anschließend wird die auf dieses Signal angewendete diskrete Fourier-Transformation erläutert, um letztlich sowohl die Streumatrix der Nanopartikel als auch den Polarisationszustand des von den Partikeln gestreuten Lichts zu erhalten. Im nächsten Abschnitt wird ein im Rahmen dieser Arbeit neu entwickeltes Verfahren zur vollständig automatisierten Analyse von Polarisationsmessungen mittels kinetischer Mie-Ellipsometrie vorgestellt. Diese Methode ermöglicht die Bestimmung beliebiger Größenentwicklungen unter Annahme eines zeitlich konstanten Brechungsindex und wird entsprechend CRAS-Mie (*Constant Refractive Index – Arbitrary Size*) genannt. Abschließend wird die Bestimmung der Staubdichte durch Kombination von Polarisationsmessungen via RCE und zusätzlichen Extinktionsmessungen vorgestellt. Es werden globale und orts aufgelöste Staubdichte, sowie Einflüsse von Mehrfachstreuung bei optisch dicken Wolken diskutiert.

5.1 Signalanalyse

Für ein RCE in PCSA-Konfiguration, wie das zuvor in Kap. 4.3 vorgestellte I-RCE, gibt es keine allgemeine Beschreibung der Signalanalyse in der gängigen Literatur [109]. Stattdessen muss in diesem Fall die Signalanalyse bezogen auf das Experiment individuell durchgeführt werden, da der untersuchte Streukörper im Stokes-Mueller-Formalismus berücksichtigt werden muss. Wie in Kap. 3.1.3 bereits genannt, setzt sich die Signalanalyse aus zwei Teilschritten zusammen. Zunächst muss der vorliegende optische Aufbau des RCE in PCSA-Konfiguration mittels Stokes-Mueller-Formalismus (vgl. Kap. 3.1.2) vollständig beschrieben werden, um eine analytische Beschreibung des am Detektor gemessenen

modulierten Intensitätssignals zu erhalten. Im zweiten Schritt erfolgt die eigentliche Signalanalyse durch diskrete Fourier-Transformation.

5.1.1 Stokes-Mueller-Formalismus (PCSA-RCE)

Anders als bei der PSCA-Konfiguration, die bei kommerziellen Geräten gegeben ist, muss bei der PCSA-Konfiguration der Streukörper, hier die Streumatrix des Staubpartikels \overleftrightarrow{M}_S , zusätzlich berücksichtigt werden. Der vollständige Stokes-Mueller-Formalismus für ein RCE in PCSA-Konfiguration beschreibt dann den Polarisationszustand des gestreuten Lichts \vec{S}_s :

$$\vec{S}_s = \overleftrightarrow{M}_A^* \cdot \overleftrightarrow{M}_S \cdot \overleftrightarrow{M}_C^* \cdot \overleftrightarrow{M}_P^* \cdot \vec{S}_i. \quad (5.1)$$

Die Matrizen $\overleftrightarrow{M}_P^*$, $\overleftrightarrow{M}_C^*$ und $\overleftrightarrow{M}_A^*$ beschreiben Polarisator, Compensator und Analysator, inklusive der jeweiligen Orientierung relativ zur Streuebene (vgl. Kap. 3.1.3). Im Experiment wurde für den Polarisator und den Analysator ein Winkel von 45° gewählt. Die Streumatrix \overleftrightarrow{M}_S für ein sphärisches, isotropes und homogenes Staubpartikel ist (s. Kap.3.2.2, Gl. (3.46)):

$$\overleftrightarrow{M}_S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} & S_{34} \\ 0 & 0 & -S_{34} & S_{33} \end{pmatrix}. \quad (5.2)$$

Das rotierende $\lambda/4$ -Plättchen wird als ideal angenommen und die mechanische Rotation mit dem dynamischen Winkel $\varphi = \omega_c t$ abgebildet. Die Ausführung der Matrizenrechnung ergibt den Stokes-Vektor des gestreuten Lichts:

$$\vec{S}_s = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(S_{11} - S_{12} \cos 2\omega_c t \sin 2\omega_c t - S_{33} \sin^2 2\omega_c t + S_{34} \cos^2 2\omega_c t) \\ 0 \\ -\frac{1}{2}(S_{11} - S_{12} \cos 2\omega_c t \sin 2\omega_c t - S_{33} \sin^2 2\omega_c t + S_{34} \cos^2 2\omega_c t) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.3)$$

Da der Detektor des Ellipsometers nur die modulierte Gesamtintensität misst, erhält man das Detektorsignal aus der ersten Komponente I von \vec{S}_s in Abhängigkeit des dynamischen Rotationswinkels ωt des $\lambda/4$ -Plättchens:

$$I(\omega_c t) = \frac{1}{2}(S_{11} - S_{12} \cos 2\omega_c t \sin 2\omega_c t - S_{33} \sin^2 2\omega_c t + S_{34} \cos^2 2\omega_c t). \quad (5.4)$$

Damit können direkt die Streumatrixelemente des Partikels bestimmt werden und nicht nur der Stokes-Vektor, der den Polarisationszustand des vom untersuchten Partikel gestreuten Lichts beschreibt. Dies ist der zentrale Unterschied zwischen gängigen RCE-Aufbauten mit PSCA-Konfiguration und der bei der I-RCE Diagnostik verwendeten PCSA-Konfiguration. Beide Informationen, der gestreute Stokes-Vektor, wie auch die Streumatrixelemente, können mittels Mie-Theorie genutzt werden, um die Partikelgröße zu bestimmen.

Da im Gebiet der Mie-Ellipsometrie die meisten Ellipsometer sowie Analysemethoden den gestreuten Stokes-Vektor betrachten, wird dieser nachfolgend aus den Streumatrixelementen abgeleitet. Dazu muss der Stokes-Mueller-Formalismus für einen einfallenden Stokes-Vektor von 45°-linear polarisiertem Licht, das mit der zuvor bestimmten Streumatrix \overleftrightarrow{M}_S gestreut wurde, gelöst werden:

$$\begin{pmatrix} I_s \\ Q_s \\ U_s \\ V_s \end{pmatrix} = \overleftrightarrow{M}_S \cdot \overleftrightarrow{M}_P^* \cdot \vec{S}_i = \begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{12} \\ S_{33} \\ -S_{34} \end{pmatrix}. \quad (5.5)$$

Wenn man diese Umrechnung in Gl. (5.4) einsetzt, erhält man die Beschreibung der vom Detektor gemessenen modulierten Intensität I über den gestreuten Stokes-Vektor \vec{S}_s analog zu Kap. 3.1.3, Gl. (3.17):

$$I(\omega_c t) = \frac{1}{2}(I_s - Q_s \cos 2\omega_c t \sin 2\omega_c t - U_s \sin^2 2\omega_c t - V_s \cos^2 2\omega_c t). \quad (5.6)$$

Aus Gl. (5.6) können nun im nächsten Schritt die einzelnen Komponenten des Stokes-Vektors per Fourier-Analyse bestimmt werden.

5.1.2 Fourier-Analyse des Detektorsignals

Zur weiteren Signalanalyse wird die vom Detektor gemessene modulierte Intensität durch Koeffizientenvergleich (Gl. (5.6)) in die Fourierreihe

$$I(\omega_c t) = \frac{1}{2}(A + B \cos 2\omega_c t + C \cos 4\omega_c t + D \sin 4\omega_c t) \quad (5.7)$$

mit den Fourier-Koeffizienten

$$A = S_0 + \frac{S_1}{2}, \quad B = S_3, \quad C = \frac{S_1}{2}, \quad D = \frac{S_2}{2} \quad (5.8)$$

umgeformt. Die Koeffizienten können mittels Fourier-Analyse und Integration von Gl. (5.7) bestimmt werden und man erhält

$$A = \frac{2}{T_0} \int_0^T I(\omega ct) dt, \quad (5.9)$$

$$B = \frac{2}{T_0} \int_0^T I(\omega ct) \cos(2\omega ct) dt, \quad (5.10)$$

$$C = \frac{2}{T_0} \int_0^T I(\omega ct) \cos(4\omega ct) dt, \quad (5.11)$$

$$D = \frac{2}{T_0} \int_0^T I(\omega ct) \sin(4\omega ct) dt. \quad (5.12)$$

Im vorgestellten experimentellen Aufbau (Kap. 4) werden die Messungen durchgeführt, indem das $\lambda/4$ -Plättchen mittels der Rotation Stage in definierten Abständen Trigger-Signale an den Detektor sendet und so jeder Messpunkt einem diskreten Rotationsschritt θ_n entspricht. Für Gl. (5.7) ergibt sich entsprechend die diskrete Formulierung der Fourierreihe

$$I(\theta_n) = \frac{1}{2}(A + B \cos 2\theta_n + C \cos 4\theta_n + D \sin 4\theta_n), \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (5.13)$$

Eine Umdrehung des $\lambda/4$ -Plättchens entspricht dabei N Messpunkten. Die in Gl. (5.8) beschriebenen Fourier-Koeffizienten werden dann mittels diskreter Fourier-Transformation bestimmt:

$$\begin{aligned} A &= \frac{2}{N} \sum_{n=1}^N I_n, \\ B &= \frac{4}{N} \sum_{n=1}^N I_n \sin 2\theta_n, \\ C &= \frac{4}{N} \sum_{n=1}^N I_n \cos 4\theta_n, \\ D &= \frac{4}{N} \sum_{n=1}^N I_n \sin 4\theta_n. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Die Schrittweite der Winkelrotation des $\lambda/4$ -Plättchens ist durch $\theta_{n+1} - \theta_n = 2\pi/N$ gegeben. Die Elemente der Streumatrix ergeben sich aus Gl. (5.8) zu

$$S_{11} = A + C, \quad S_{12} = -2D, \quad S_{33} = 2C, \quad S_{34} = B. \quad (5.15)$$

Die Komponenten des gestreuten Stokes-Vektors ergeben sich aus Gl. (5.5) zu

$$I_s = A + C, \quad Q_s = -2D, \quad U_s = 2C, \quad V_s = -B. \quad (5.16)$$

Über Gl. (3.10) erhält man den Polarisationsgrad des gemessenen Signals

$$\text{DoP} = \frac{\sqrt{Q_s^2 + U_s^2 + V_s^2}}{I_s}. \quad (5.17)$$

Mit dem zuvor in Kap. 4.3 beschriebenen I-RCE kann so der Polarisationsgrad an jedem Ort gemessen werden. Damit erweitert das I-RCE bildgebende Mie-Ellipsometrie auf inhomogene Nanostaubwolken, bei denen vollständige 2D-Polarisationsmessungen einschließlich des DoP benötigt werden. Dies ist der entscheidende Fortschritt zur I-Mie-Diagnostik [40], welche mit einer Einzelmessung des Polarisationsgrads kalibriert wird und daher auf homogene Staubwolken, bei denen ein globaler DoP vorliegt, beschränkt ist.

5.2 Größenbestimmung mittels CRAS-Mie

Wie in Kap. 3.2.3 erläutert wurde, ist die Interpretation von Streulichtmessungen mittels Mie-Ellipsometrie zur Bestimmung der Partikelgröße sowie des komplexen Brechungsindex analytisch komplex. Bei der hier vorgestellten neuen Methode wird ein zeitlich konstanter komplexer Brechungsindex angenommen, um einen vollständig bestimmten Algorithmus für die quantitative Datenanalyse der Polarisationsmessungen via Ellipsometer zu erhalten. Die Methode ermöglicht die Bestimmung von beliebigen zeitlichen Entwicklungen der Partikelgröße, ohne dass zusätzliche ex situ Messungen benötigt werden. Nachfolgend wird zunächst das zugrunde liegende numerische Verfahren vorgestellt, gefolgt von einer generellen Fehlerbetrachtung. Diese Methode wurde in Ref. [117] im Jahr 2015 vorgestellt.

5.2.1 Numerisches Verfahren

Die Unterbestimmtheit bei der Interpretation von Streulichtmessungen (s. Kap. 3.2.3) wird mit einem kinetischen Ansatz gelöst, da bei allen durchgeführten Untersuchungen eine zeitabhängige Größenänderung der Partikel beobachtet wird. Bei der CRAS-Mie-Methode wird davon ausgegangen, dass die Partikel sphärisch sind, eine monodisperse Größenverteilung aufweisen und Einfachstreuung der einzig relevante Streuprozess ist. Zusätzlich wird der komplexe Brechungsindex als zeitlich konstant angenommen. Die Berechnung der Mie-Streuung wird in MATLABTM basierend auf einem Paket von Mälzer [118] durchge-

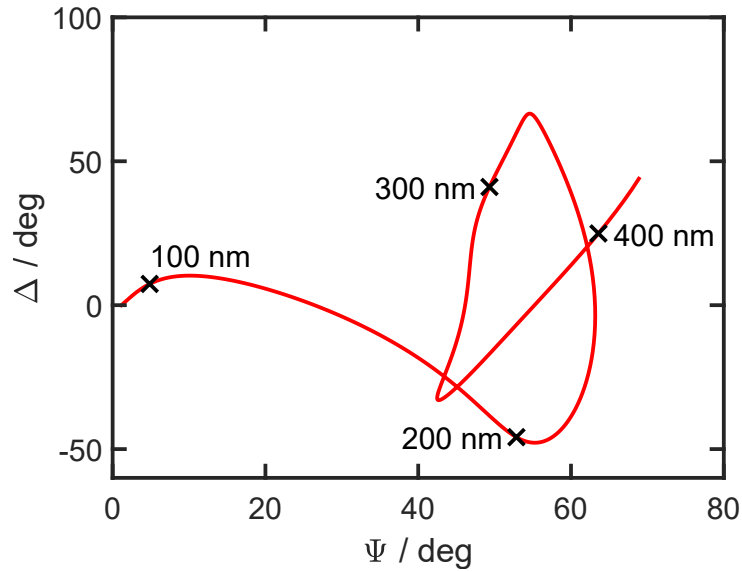


Abbildung 5.1: Theoretischer Verlauf der ellipsometrischen Winkel $\Delta(\Psi)$ für zeitlich lineares Partikelwachstum ($a = 50 - 405$ nm, $N = 1.72 + 0.02i$, $\lambda = 665$ nm, $\theta = 90^\circ$). Die Partikelgröße nimmt entlang des $\Delta(\Psi)$ -Verlaufs zu.

führt. Letzteres basiert auf dem Fortran Code BHMIE.f von Bohren und Huffman [110]. Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch den mittels Mie-Theorie berechneten, theoretischen Verlauf der ellipsometrischen Winkel des Streulichts, $\Delta(\Psi)$, für eine Größenentwicklung von $a = 50 - 405$ nm mit $N = 1.72 + 0.02i$. Das einfallende Licht ist 45° linear zur Streuebene polarisiert und die Wellenlänge ist $\lambda = 665$ nm. Der Polarisationszustand des Streulichts wird für den Beobachtungswinkel $\theta = 90^\circ$ berechnet. Der $\Delta(\Psi)$ -Verlauf überschneidet sich an einigen Punkten. Dies muss bei der Auswertung berücksichtigt werden, um physikalische, stetige Größenentwicklungen zu erhalten. Die theoretische Berechnung liefert die ellipsometrischen Winkel in Abhängigkeit von der Partikelgröße $[\Psi(a), \Delta(a)]$, sie enthält jedoch keine Zeitinformation. Die experimentellen Daten messen dagegen den zeitlichen Verlauf der ellipsometrischen Winkel $[\Psi(t), \Delta(t)]$. Die Bestimmung der Größenentwicklung $a(t)$ mittels CRAS-Mie erfolgt durch die numerische Zuordnung $[\Psi(a), \Delta(a)] \rightarrow [\Psi(t), \Delta(t)]$. Das angewendete numerische Verfahren ist in Abb. 5.2 in einem Flussdiagramm zusammengefasst. Zunächst wird ein Zeitintervall innerhalb der Messdaten gewählt, aus dem die Größenentwicklung bestimmt werden soll. Zusätzlich werden Startwerte für den Partikelradius a und den Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex N gewählt. Um die Methode weiter zu stabilisieren, wird eine maximal erlaubte Größenänderung pro Zeitschritt festgelegt, um physikalisch falsche „Sprünge“ in der Partikelgröße zu verhindern und ggf. Daten mit hohem Rauschanteil stabil auswerten zu können. Im anschließenden Ver-

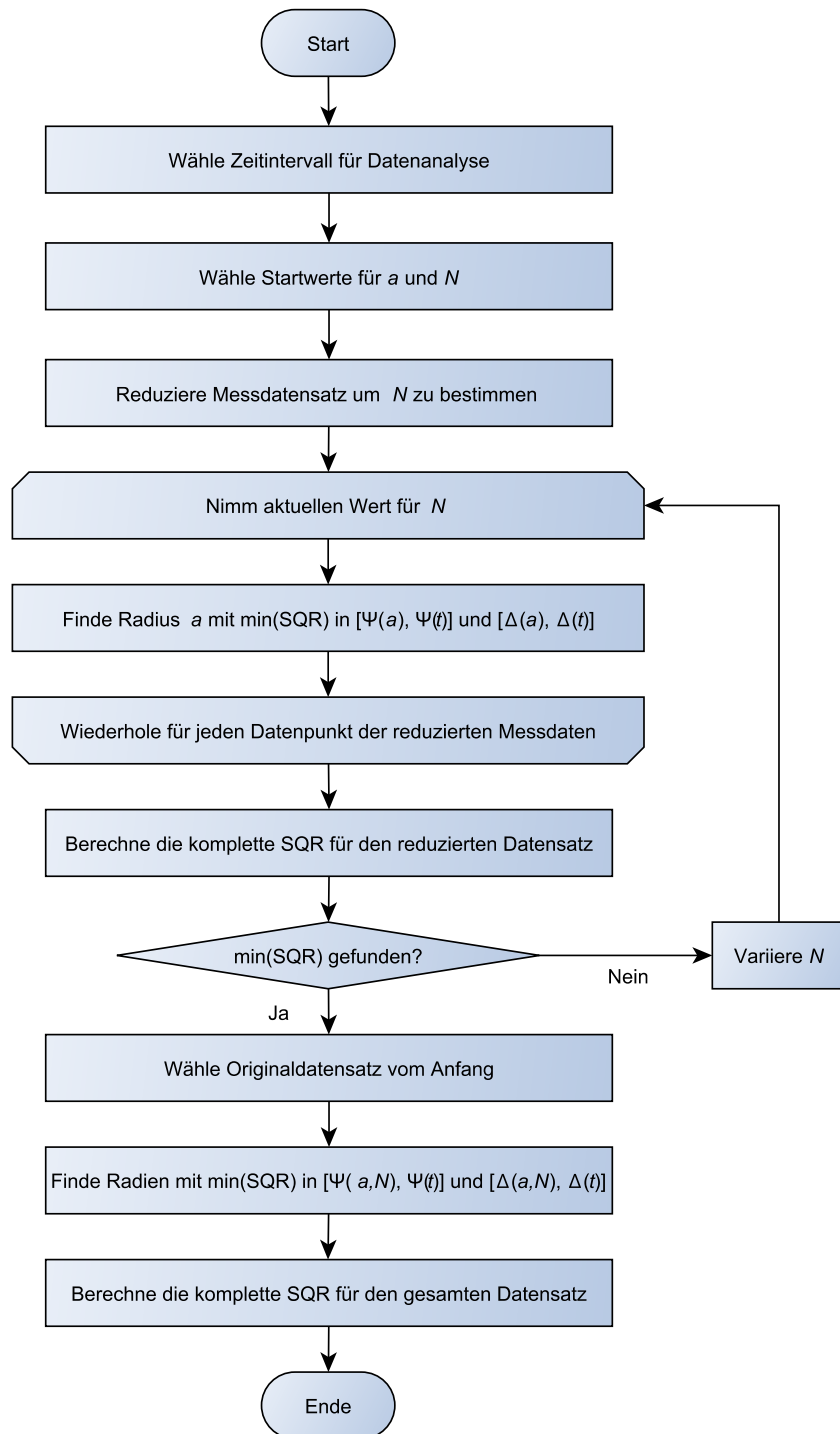


Abbildung 5.2: Flussdiagramm des numerischen Verfahrens der CRAS-Mie-Methode. SQR bezeichnet die χ^2 -Summe bzw. Residuenquadratsumme.

fahren werden die Größenentwicklung und der komplexe Brechungsindex der Partikel über zwei Schritte ermittelt. Zuerst wird der komplexe Brechungsindex für eine gleichverteilte Stichprobe der Messdaten bestimmt. Ausgehend von den gemessenen ellipsometrischen Winkeln $\Psi(t)$ und $\Delta(t)$ wird ein reduziertes Intervall aus mehreren Wertepaaren erzeugt. Dies dient allein der Laufzeitoptimierung im Hinblick auf die Auswertung großer Datenmengen, wie sie bei einem 2D-Datensatz anfallen. Sollte diese Reduktion der Messdaten eine instabile Datenauswertung zur Folge haben, kann die Reduktion beliebig skaliert werden. Im Extremfall können die gesamten aufgenommenen Messdaten verwendet werden. Anhand des festgelegten Intervalls wird der Brechungsindex über zwei ineinander verschachtelte Minimierungsfunktionen bestimmt. Ausgehend von den Startwerten für Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex wird der Brechungsindex ermittelt, bei dem die Summe der χ^2 -Abweichungen für Ψ und Δ minimal wird. Auf der oberen Ebene des Codes wird der Brechungsindex angepasst und auf der unteren Ebene wird für jede Evaluation dieser Anpassfunktion der Radius ebenfalls durch Minimierung der χ^2 -Summe für Ψ und Δ angepasst. Dabei wird für das durch die Startwerte für den Radius a und den komplexen Brechungsindex $N = m_r + im_i$ definierte Partikel mittels Mie-Theorie der Polarisationszustand des Streulichts, beschrieben durch die ellipsometrischen Winkel $\Psi(a, N)$ und $\Delta(a, N)$, berechnet. Zusätzliche Eingabeparameter sind der Streuwinkel θ und die verwendete Laserwellenlänge λ , welche durch den experimentellen Aufbau gegeben sind. Für jedes Wertepaar bestehend aus gemessenen $[\Psi(t), \Delta(t)]$ - und berechneten $[\Psi(a, N), \Delta(a, N)]$ -Werten wird die Summe der quadratischen Abweichungen ermittelt:

$$\chi^2 = [\Psi(a, N) - \Psi(t)]^2 + [\Delta(a, N) - \Delta(t)]^2 . \quad (5.18)$$

Durch Minimierung der Summe aller Abweichungen wird der komplexe Brechungsindex ermittelt, der intern bei der zugehörigen Bestimmung des Größenverlaufs die χ^2 -Summe für Ψ und Δ minimiert. Anschließend wird für das zu Beginn ausgewählte Intervall der Messdaten die vollständige Größenentwicklung ermittelt. Dabei wird der zuvor bestimmte komplexe Brechungsindex als konstanter Eingabewert verwendet und erneut der Partikelradius durch Minimierung der χ^2 -Summe für Ψ und Δ angepasst. Die zweiteilige Struktur der Methode – rechenaufwändige Bestimmung des Brechungsindex und schnelle Bestimmung der Größenentwicklung – realisiert die schnelle automatische Auswertung von Polarisationsmessungen und ermöglicht damit die effiziente Auswertung von 2D-Polarisationsmessungen, bei der große Datenmengen anfallen.

Die Stabilität der CRAS-Mie-Methode hängt kritisch von der Existenz eines eindeutigen

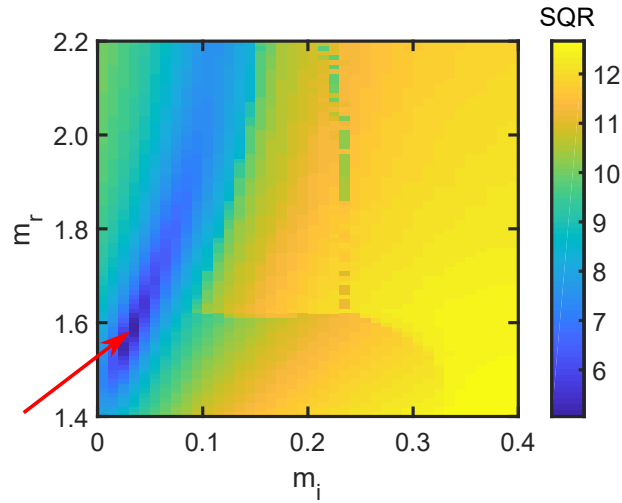


Abbildung 5.3: χ^2 -Summe bzw. Residuenquadratsumme (SQR) für eine Parametervariation von m_r und m_i in willkürlichen Einheiten (farbcodiert). Das Minimum befindet sich bei $m_r = 1.59$ und $m_i = 0.03$ (Pfeil).

Minimums der χ^2 -Summe bei der Bestimmung des Brechungsindex ab. In Abb. 5.3 ist dies illustriert. Dazu ist die χ^2 -Summe für eine Parametervariation von m_r und m_i zur Analyse von typischen Polarisationsmessungen exemplarisch dargestellt. Das eindeutige Minimum der χ^2 -Summe befindet sich in diesem Fall bei $m_r = 1.59$ und $m_i = 0.03$.

5.2.2 Fehlerbetrachtung

Eine klassische Fehlerrechnung mittels Gauss'scher Fehlerfortpflanzung ist bei der CRAS-Mie-Methode nicht möglich, da die zugrunde liegende Mie-Theorie, welche die Eingangs- und Ausgangsparameter mathematisch verknüpft, sehr komplex ist (s. Kap. 3.2). Daher wird eine Monte-Carlo-Methode [119] verwendet, um die Genauigkeit der CRAS-Mie-Methode abzuschätzen. Dabei wird für einen gegebenen, üblichen Brechungsindex $N = 1.54 + 0.02i$ für lineares Partikelwachstum

$$a(t) = 2.77 \text{ nm min}^{-1} \cdot t + 20 \text{ nm} \quad (5.19)$$

für das Größenintervall $a = 20 - 300 \text{ nm}$ der $\Delta(\Psi)$ -Verlauf mittels Mie-Theorie berechnet. Anschließend werden durch Hinzufügen von normalverteiltem Rauschen 1000 verschiedene $\Delta(\Psi)$ -Datensätze erzeugt, um synthetische Messdaten zu generieren. Die Analyse mittels CRAS-Mie liefert jeweils den Größenverlauf $a_{\text{MC}}(t)$ sowie den komplexen Brechungsindex N . Daraus werden die jeweiligen Mittelwerte sowie deren Standardabweichung bestimmt.

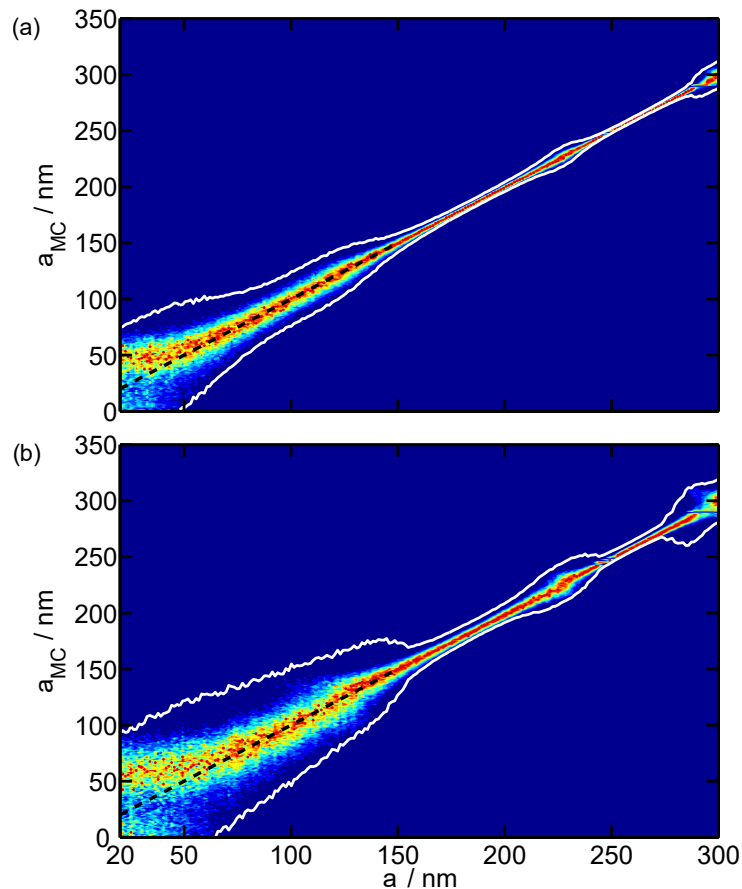


Abbildung 5.4: Fehlerabschätzung des Partikelradius auf Basis einer Monte-Carlo-Methode. Es wurden modellierte Ψ, Δ -Daten sowie (a) 5 %-Rauschen und (b) 10 %-Rauschen betrachtet. Die gestrichelte Linie markiert die Identität. Weiß ist jeweils $a_{\text{sim}} \pm 3\sigma$ eingezeichnet.

Abbildung 5.4 zeigt die Verteilung der jeweiligen Partikelgröße sowie den 3σ -Fehler für einen Rauschanteil von 5 %, bzw. 10 %. Der Rauschanteil wurde jeweils auf den mittleren Wert von Ψ im betrachteten Größenintervall normiert, um das tatsächliche Rauschen der gemessenen Ψ, Δ -Daten (Kap. 6.1.4, Abb. 6.12) abzubilden. Der im Experiment gemessene Rauschanteil beträgt $\approx 5\%$, demzufolge stellen die Ergebnisse in Abb. 5.4 (a) eine realistische Abschätzung und Abb. 5.4 (b) eine Abschätzung des ungünstigsten Falls dar. Für Radien ab 85 nm und einen Rauschanteil von 5 % ist der Fehler der CRAS-Mie-Methode kleiner als 10 %. Dieser Wert nimmt mit steigendem Rauschanteil zu. Außerdem steigt der Fehler für Partikelradien $a < 50$ nm stark an. Letzteres ist der geringen Modulation der ellipsometrischen Winkel bei kleinen Partikelradien beim Übergang in das Rayleigh-Regime (s. Kap. 3.2, Abb. 3.3) geschuldet. Dies stellt daher eine untere Grenze für die Größenbestimmung mittels kinetischer Mie-Ellipsometrie dar.

Neben den hier vorgestellten Abschätzungen zur Fehlerrechnung und Stabilität der Methode

ist es erforderlich, die Tragfähigkeit der CRAS-Mie-Methode experimentell zu überprüfen und durch Vergleich mit Ex-situ-Methoden abzusichern. Dies ist ein wesentlicher Aspekt von den in Kap. 6.1 vorgestellten experimentellen Befunden.

5.3 Dichtebestimmung mittels Extinktion

Die experimentelle Bestimmung der orts aufgelösten Anzahldichte der im Plasma gewachsenen Partikel bildet die zweite wesentliche Analyseverfahren dieser Arbeit, um Nanostaubwolken umfassend zu beschreiben. Sie wird durch die Kombination von Polarisations- und Extinktionsmessungen realisiert. Sämtliche hier gezeigte Rechnungen werden für jeden Zeitschritt der Messung individuell ausgeführt, daher wird im Folgenden die Zeitabhängigkeit der einzelnen Messgrößen in den Formeln nicht explizit mit angegeben. Wird Laserlicht durch eine Partikelwolke gesendet, so verringert sich die Intensität des transmittierten Lichts durch Streuung und Absorption des Lichts an den sphärischen Partikeln. Dieser Vorgang wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz (Gl. (3.49)) beschrieben, welches das Verhältnis aus transmittierter Intensität I_t und einfallender Intensität I_i (engl. *incident*) mit der optischen Dicke τ verknüpft:

$$\frac{I_t}{I_i} = \exp(-\tau) .$$

Diese hängt in dem hier betrachteten System von den Eigenschaften der vom Licht durchquerten Nanostaubwolke ab. Für den Laserpfad L durch die Wolke gilt

$$\tau = - \int_0^L Q_{\text{ext}}(a, N) \pi a^2 n_d dx . \quad (5.20)$$

Wenn der Partikelradius a und der komplexe Brechungsindex N mittels Polarisationsmessung bestimmt wurden, kann die zugehörige Extinktionseffizienz $Q_{\text{ext}}(a, N)$ via Mie-Theorie berechnet werden. Zusammen mit der optischen Dicke τ aus der Extinktionsmessung kann mit Gl. 5.20 direkt die linienintegrierte Partikeldichte n_d der Staubwolke entlang L berechnet werden und man erhält

$$n_{d,L} = \frac{\tau}{\pi a^2 Q_{\text{ext}}(a, N) L} . \quad (5.21)$$

5.3.1 Ortsaufgelöste Dichtebestimmung

Um ortsaufgelöste Informationen zur Dichte zu erhalten, reicht es nicht aus, die optische Dicke τ über die ganze Wolke zu betrachten. Stattdessen müssen 2D-Polarisationsmessungen und 1D-Extinktionsmessungen (s. Kap. 4.3, Abb. 4.3) durchgeführt werden, um die individuelle Extinktion an jedem Ort zu betrachten. Diese wird durch den Extinktionskoeffizienten $\alpha(x, y)$ beschrieben, welcher direkt mit der Staubdichte $N_d(x, y)$ verknüpft ist:

$$\alpha(x, y) = \pi a^2(x, y) Q_{\text{ext}}(a(x, y), N) n_d(x, y) . \quad (5.22)$$

Der ortsaufgelöste Partikelradius $a(x, y)$ und die Extinktionseffizienz $Q_{\text{ext}}(a(x, y), N)$ werden mittels Polarisationsmessung via I-RCE bestimmt. Der Extinktionskoeffizient wird durch eine Kombination aus I-RCE und Extinktionsmessung ermittelt. Die optische Dicke τ entlang des Laserpfades in x -Richtung ist das Integral über alle $\alpha(x, y)$ an jedem Ort x :

$$\tau(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(x', y) dx' . \quad (5.23)$$

Der zugrunde liegende Ansatz bei der ortsaufgelösten Dichtebestimmung via 2D-Polarisationsmessung und 1D-Extinktionsmessung ist die Annahme, dass das unter 90° senkrecht zum einfallenden Laserstreifen gemessene, horizontale Profil der Streulichtintensität I_s proportional zum Verlauf des Extinktionskoeffizienten α ist,

$$\alpha(x, y) \propto I_s(x, y) \quad \text{bzw.} \quad \alpha(x, y) = C(y) I_s(x, y) , \quad (5.24)$$

mit der Hilfskonstante $C(y)$. D.h., je größer die Extinktion und damit α an einem Ort (x, y) ist, desto mehr Streuung findet dort statt und desto höher ist die an diesem Ort gemessene Streulichtintensität $I_s(x, y)$. Die Intensität des Streulichts $I_s(x, y)$ wird aus den ortsaufgelösten Polarisationsmessungen gewonnen. Ausgehend von Gl. (5.24) muss der Verlauf des Extinktionskoeffizienten α für jede Zeile des Detektors in x -Richtung individuell bestimmt werden, daher wird die konkrete Rechnung im Folgenden nur entlang dieser Achse formuliert. Die gezeigten Schritte werden bei 2D-Daten in y -Richtung für jede Zeile entlang des Laserstreifens wiederholt. In Kap. 4.3 wurde gezeigt, dass das Sichtfeld des I-RCE die rechte Hälfte des Elektrodenzwischenraums bzw. der Staubwolke umfasst, wobei der Laserstreifen von links eingestrahlt wird (s. Abb. 4.3). Entsprechend wird I_s nur für die rechte Wolkenhälfte gemessen. Ausgehend von der Zylindersymmetrie der Staubwolke wird zunächst $x = 0$ als Position der Symmetrieachse der Staubwolke festgelegt. Betrachtet

man nun die Extinktion in einer endlichen Staubwolke mit Radius R im Vakuum, so erhält man das endliche Integral

$$\tau(x) = \int_{-R}^0 \alpha(x') dx' + \int_0^x \alpha(x') dx' . \quad (5.25)$$

Der Extinktionsaufbau misst unabhängig davon die optische Dicke der gesamten Wolke $\tau_R = \tau(x = R)$. Das erste Integral in Gl. 5.25 entspricht somit der halben gemessenen optischen Dicke $\tau_R/2$. Die Ausführung des zweiten Integrals bis zum rechten Rand der Staubwolke kann nun mit N Pixeln der Breite $\delta x = 0.5 \text{ mm}$ als diskrete Summe über die Zeile des Detektors geschrieben werden,

$$\frac{\tau_R}{2} = \int_0^R \alpha(x') dx' \approx \sum_{j=0}^{N-1} \alpha((N-j)\delta x) \delta x = \sum_{j=0}^{N-1} C \cdot I_s((N-j)\delta x) \delta x . \quad (5.26)$$

Durch Umformen von Gl. (5.26) erhält man die Hilfskonstante

$$C = \frac{\tau_R}{2 \sum_{j=0}^{N-1} I_s((N-j)\delta x) \delta x} . \quad (5.27)$$

Damit kann der Extinktionskoeffizient α nach Gl. (5.24) orts aufgelöst berechnet werden. Anschließend wird die orts aufgelöste Staubdichte $n_d(x, y)$ bestimmt, indem Gl. (5.22) nach $n_d(x, y)$ aufgelöst wird:

$$n_d(x, y) = \frac{\alpha(x, y)}{\pi a^2(x, y) Q_{\text{ext}}(a(x, y), N)} . \quad (5.28)$$

5.3.2 Einfluss optisch dicker Wolken

Im Fall optisch dicker Wolken ist die in Gl. (5.24) angenommene Proportionalität zwischen α und I_s nicht korrekt, da die am Detektor gemessene Streulichtintensität I_s zuvor durch Extinktion in der Nanostaubwolke entlang des Laserpfades sowie in Richtung des Detektors abgeschwächt wurde. Um unter diesen Umständen aus dem Verlauf von I_s den Verlauf des Extinktionskoeffizienten α zu bestimmen, muss die gemessene Streulichtintensität I_s korrigiert werden. Nachfolgend werden beide Korrekturen, sowohl entlang des Laserstreifens als auch auf dem Weg Richtung Detektor, zunächst separat vorgestellt und anschließend kombiniert, um das korrekte I_s -Profil und damit den Verlauf von α und letztlich die orts-

aufgelöste Anzahldichte der Partikel $n_d(x, y)$ zu bestimmen.¹ Da die nötigen Korrekturen individuell entlang jeder Zeile des Laserstreifens vorgenommen werden müssen, werden alle Rechnungen für die x - z -Streuebene formuliert, um die Lesbarkeit zu verbessern. Dabei verläuft der einfallende Laserstrahl in positiver x -Richtung und das Streulicht Richtung Detektor in positiver z -Richtung.

Korrektur entlang des Laserstreifens

Die ortsabhängige Dämpfung von I_s^* in x -Richtung durch Streuung und Absorption an jedem Partikel in der rechten Wolkenhälfte entlang des Laserpfads wird durch den diskreten Verlauf des Extinktionskoeffizienten $\alpha(x)$ (s. Gl. (5.26)) mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gl. (3.49)), beschrieben. Man erhält die gemessene Streulichtintensität

$$I_s(x) = I_s^*(x) \exp \left(- \sum_{j=0}^{k-1} \alpha((N-j)\delta x)\delta x \right). \quad (5.29)$$

Ersetzt man den orts aufgelösten Extinktionskoeffizienten $\alpha(x)$ entsprechend Gl. (5.26), erhält man die Korrektur von I_s entlang des Laserstreifens durch Auflösen von Gl. (5.29) nach I_s^* :

$$I_s^*(x) = I_s(x) \exp \left(\sum_{j=0}^{k-1} C \cdot I_s((N-j)\delta x)\delta x \right). \quad (5.30)$$

Korrektur in Richtung des Detektors

Um den Intensitätsabfall des Streulichts durch die Staubwolke in Richtung des Detektors zu korrigieren, wird nachfolgend die Matrix-Methode [120] der inversen Abel-Transformation [121] genutzt. Das Prinzip ist in Abb. 5.5 für Streulicht ausgehend vom Laserfächer in der Mitte der Staubwolke in z -Richtung zum Detektor skizziert. Da hier, wie zuvor, nur die rechte Hälfte messtechnisch erfasst ist, wird nachfolgend die Dämpfung des Streulichts schrittweise ausgehend vom Wolkenrand ($x = R$) zum Zentrum ($x = 0$) betrachtet. D.h., das erste betrachtete Kamera-Pixel ($k = 0$) liegt bei $x = R$. Ausgehend von der Zylindersymmetrie der Staubwolke wird diese in Ringe der diskreten Extinktionskoeffizienten α_j aufgeteilt. Mit dem Satz des Pythagoras kann die z -Position der Schnittpunkte $z_{k,j}$ ($0 \leq j < k$) des Streulichts, ausgehend vom k -ten Pixel beim Durchqueren der Wolke

¹Diese Korrekturen sind nur bei orts aufgelösten Messungen möglich, da zwingend das horizontale Profil von I_s innerhalb einer Wolkenhälfte benötigt wird.

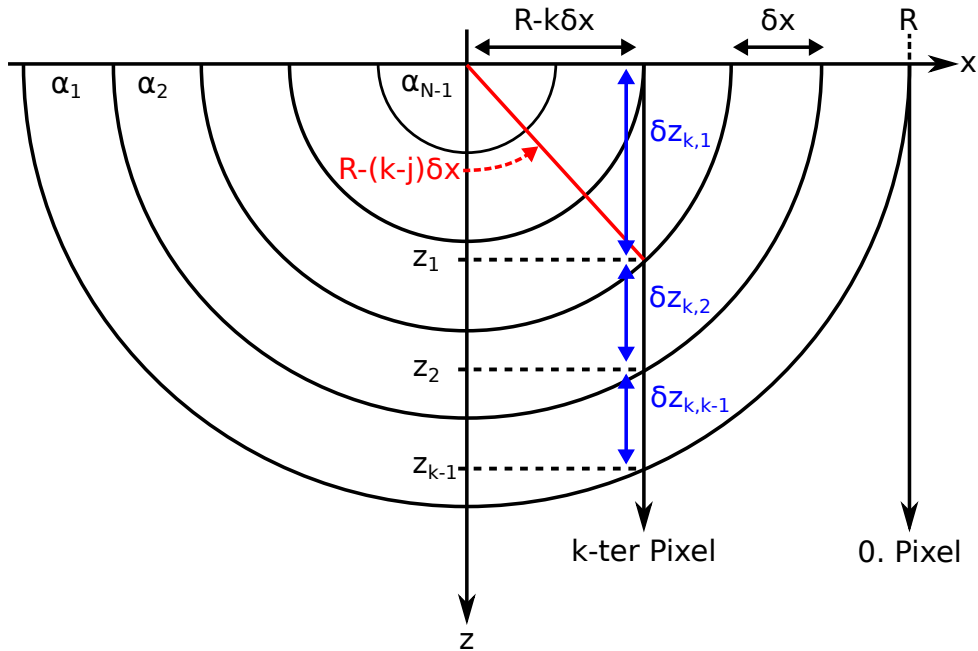


Abbildung 5.5: Skizze zur Korrektur der Streulichtintensität in z -Richtung zum Detektor nach der Matrix-Methode [120]. Die zylindersymmetrische Staubwolke wird in Ringe der diskreten Extinktionskoeffizienten α_j aufgeteilt. Das Streulicht des ersten Pixels ist ungedämpft. Das Streulicht des k -ten Pixels durchquert k Ringe bevor es den Detektor erreicht. Die jeweilige Pfadlänge $\delta z_{k,j}$ wird mit dem Satz des Pythagoras ermittelt.

mit k Ringen, berechnet werden:

$$z_{k,j}^2 + (R - k\delta x)^2 = (R - (k - j)\delta x)^2 \text{ bzw.}$$

$$z_{k,j} = \sqrt{(R - (k - j)\delta x)^2 - (R - k\delta x)^2} . \quad (5.31)$$

Aus der Differenz der Schnittpunkte erhält man jeweils die Weglänge des Streulichts durch den j -ten Ring,

$$\delta z_{k,j} = z_{k,j} - z_{k,j-1} . \quad (5.32)$$

Das erste Pixel sei ungestört, d.h. das Streulicht passiert die Wolke tangential in Richtung Detektor und $z_{k,0} = 0$ bzw. $I_{s,1} = I_{s,1}^*$. Dies ermöglicht eine eindeutige Bestimmung des zugehörigen Extinktionskoeffizienten α_0 nach Gl. (5.24). Die optische Dicke des jeweiligen Wolkenschnitts, ausgehend vom Laserstreifen in z -Richtung zum Detektor, wird analog zu

Gl. (5.26) als diskrete Summe formuliert:

$$\tau_{z,k} = \sum_{j=0}^{k-1} \alpha_j \delta z_{k,k-j} . \quad (5.33)$$

Mit der Proportionalität aus Gl. (5.24) erhält man die Korrektur der Streulichtintensität der Wolke in Richtung Detektor

$$I_s^{Abel}(x) = I_s^*(x) \exp \left(\sum_{j=0}^{k-1} C \cdot I_s((N-j)\delta x) \delta z_{k,k-j} \right) . \quad (5.34)$$

Einsetzen von Gl. (5.30) in Gl. (5.34) ergibt anschließend die vollständige Korrektur des gemessenen Streuintensitätsprofils entlang einer Zeile des Laserstreifens. Diese Korrektur wird in y -Richtung für die gesamte Höhe des Sichtfelds des Detektors jeweils individuell durchgeführt und man erhält die orts aufgelöste korrigierte Streuintensität

$$I_s^{Abel}(x, y) = I_s(x, y) \exp \left(\sum_{j=0}^{k-1} C(y) \cdot I_s((N-j)\delta x, y) \cdot (\delta x + \delta z_{k,k-j}) \right) . \quad (5.35)$$

Rekonstruktion des Dichteprofils

Ausgehend von Gl. (5.24) kann der korrigierte Extinktionskoeffizient $\alpha^{Abel}(x, y)$ nun mit dem korrigierten Profil der Streuintensität $I_s^{Abel}(x, y)$, in Kombination mit der entsprechenden optischen Dicke $\tau_R/2$, für das gesamte Sichtfeld des Detektors berechnet werden. Anschließend wird die orts aufgelöste Staubbichte für optisch dicke Wolken $n_d^{Abel}(x, y)$ nach Gl. (5.22) bestimmt:

$$n_d^{Abel}(x, y) = \frac{\alpha^{Abel}(x, y)}{\pi a^2(x, y) Q_{ext}(a(x, y), N)} . \quad (5.36)$$

Es muss beachtet werden, dass bei der Korrektur der Streulichtintensität I_s die Proportionalität zu α in Gl. (5.26) und (5.34) bereits genutzt wurde, obwohl diese erst für das tatsächliche (korrigierte) I_s^{Abel} -Profil zutrifft. Entsprechend ist das in der Korrektur verwendete $C(y)$ noch nicht korrekt und muss nach der vollständigen Korrektur von I_s erneut bestimmt werden. Man erhält

$$C^{Abel}(y) = \frac{\tau_R(y)}{\sum_0^R I_s^{Abel}(x, y) \delta x} . \quad (5.37)$$

Ausgehend von $C^{Abel}(y)$ ist eine erneute Korrektur von $I_s^{Abel}(x, y)$ möglich, welche wiederum die Bestimmung einer genaueren Hilfskonstante ermöglicht. An dieser Stelle wird deutlich, dass die hier angewendete Korrektur des gemessenen I_s -Profils ein iteratives Verfahren darstellt, das mit jeder erneuten Ausführung die Abweichungen zum ungestörten I_s -Profil verringert und damit der tatsächliche Extinktionskoeffizient bzw. die Staubdichte weiter angenähert werden. Die Notwendigkeit mehrerer Iterationen hängt im konkreten Anwendungsfall von der optischen Dicke des Systems sowie der angestrebten Genauigkeit ab. Untersuchungen mit Simulationen [122] zeigen, dass für sehr hohe optische Dicken ($\tau = 2$) fünf Iterationen benötigt werden, um den relativen Fehler auf 5 % zu reduzieren. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Staubsystemen ist die optische Dicke deutlich geringer ($\tau \leq 0.8$) und Abschätzungen mit synthetischen Profilen zeigen, dass bereits mit der ersten Rekonstruktion und anschließender Neuberechnung von $\alpha(x, y)$ basierend auf $C^{Abel}(y)$ der mittlere Fehler von ca. 24 % auf 1 % reduziert werden kann. Dies ist bei der Auswertung großer Datenmengen aus orts aufgelösten Untersuchungen besonders günstig, da jede weitere Iteration der Korrekturrechnung die benötigte Rechenzeit nahezu verdoppelt.

Unter Verwendung der in diesem Kapitel vorgestellten In-situ-Methoden zur Bestimmung beliebiger Größe- und Dichteentwicklungen von Nanopartikeln im Plasma können nun umfassende Untersuchungen zum Partikelwachstum und zur Langzeitentwicklung von Nanostaubwolken in reaktiven Argon-Acetylen-Plasmen durchgeführt werden. Zusätzlich ermöglichen die neuen orts aufgelösten Methoden erstmals die in situ Untersuchung inhomogener Prozesse und Staubsysteme.

6 | Partikelwachstum und Wolkenentwicklung

In diesem Kapitel werden, unter Verwendung der zuvor in Kap. 5 vorgestellten Analysemethoden, Untersuchungen zum Partikelwachstum in reaktiven Argon-Acetylen-Plasmen vorgestellt. Dabei wird zwischen homogenen und inhomogenen Staubwolken bzw. Wachstumsszenarien unterschieden. In homogenen Staubwolken wird die Größenentwicklung der Partikel zunächst ohne Ortsauflösung mittels Einzelmessungen mit einem kommerziellen RCE untersucht, um die Tragfähigkeit der CRAS-Mie-Methode an verschiedenen Szenarien zu testen. Dabei werden lineare und nichtlineare Wachstumsprozesse, sowie Ätzzvorgänge betrachtet, um die Vielseitigkeit und Stabilität der Methode zu demonstrieren und gleichzeitig mögliche Beschränkungen der Methode zu erkennen. Anschließend wird geschichtetes Wachstum als Beispiel für ein inhomogenes Staubsystem umfangreich untersucht. Dieses Szenario ist sehr komplex und erfordert zwingend ortsaufgelöste Messungen, damit zwischen verschiedenen Staubgenerationen unterschieden werden kann. Die bisher bestehenden 2D-Diagnostiken, wie die Imaging-Mie-Ellipsometrie [40, 82], ermöglichen nur qualitative Messungen.

6.1 Homogene Staubsysteme

Im Gegensatz zu inhomogenen Staubsystemen haben homogene Staubsysteme den Vorteil, dass diese bereits durch einfache Punktmessungen eines kommerziellen RCE quantitativ untersucht werden können. Dabei werden komplexe Messaufbauten und somit zusätzliche Fehlerquellen im experimentellen Aufbau vermieden und es fallen nur sehr geringe Datenmengen an, was die Datenanalyse vereinfacht und beschleunigt. Infolgedessen sind solche Systeme gut geeignet, um die Tragfähigkeit der entwickelten CRAS-Mie-Methode umfangreich zu testen und sowohl neue Möglichkeiten als auch Grenzen dieser Methode zu erforschen. Da die CRAS-Mie-Methode keine Modellfunktion für den zeitlichen Verlauf

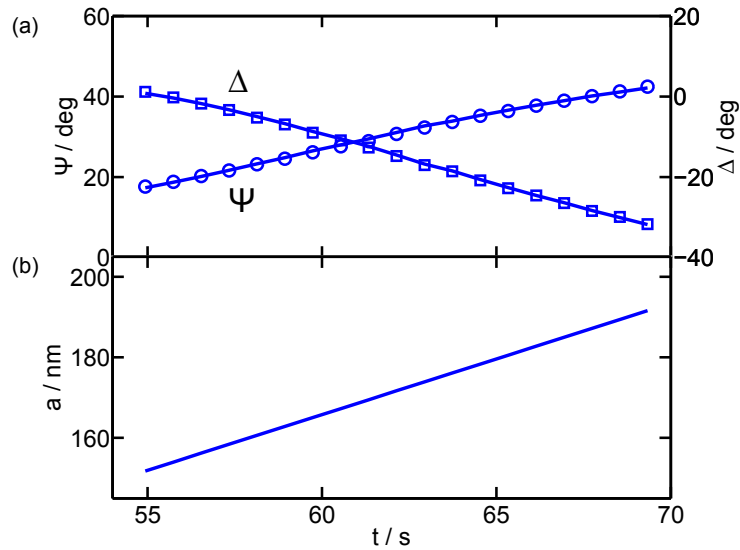


Abbildung 6.1: Partikelwachstum bei einer konstanten Acetylen-Beimischung von 20 %. (a) zeigt die zeitliche Entwicklung der gemessenen ellipsometrischen Winkel $\Psi(t)$ bzw. $\Delta(t)$ im Vergleich zu den modellierten Werten. Die aus der Analyse bestimmte Größenentwicklung ist in (b) dargestellt ($N = 1.54 + 0.02i$). Zu besserer Sichtbarkeit wird nur jeder vierte Wert gezeigt.

des Partikelradius vorgibt, sondern beliebige Größenentwicklungen bei zeitlich konstantem Brechungsindex zulässt, werden nachfolgend unterschiedliche Wachstumsszenarien und Ätzprozesse untersucht. Die Korrektheit der erhaltenen Ergebnisse wird in Stichproben durch Vergleich mit ex situ Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie überprüft. Zudem wird der Einfluss der verwendeten Laserwellenlänge auf die Ergebnisse der Analyse untersucht. Darüber hinaus wird der Einfluss von Mehrfachstreuung auf die Polarisationsmessungen mittels Strahlungstransportsimulationen analysiert.

Die nachfolgend vorgestellten Untersuchungen wurden, sofern nicht anders angegeben, mit dem kommerziellen RCE durchgeführt (s. Kap. 4.2) und zum Großteil in [117] und [123] publiziert. Das Plasma wurde jeweils mit einer Leistung von $P_{\text{RF}} = 8 \text{ W}$ und bei einem Gasdruck von $p = 24 \text{ Pa}$ betrieben.

6.1.1 Wachstum bei unbegrenzter Precursor-Versorgung

Zunächst wird als bekanntes Szenario Partikelwachstum bei unbegrenzter Precursor-Versorgung, d.h. in diesem Fall mit einer konstanten Acetylen-Beimischung von 20 %, betrachtet. Die gemessene zeitliche Entwicklung der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ ist zusammen mit den modellierten Kurven aus der CRAS-Mie-Analyse in Abb. 6.1 (a) dargestellt. Die gezeigten modellierten und gemessenen Daten stimmen exzellent überein.

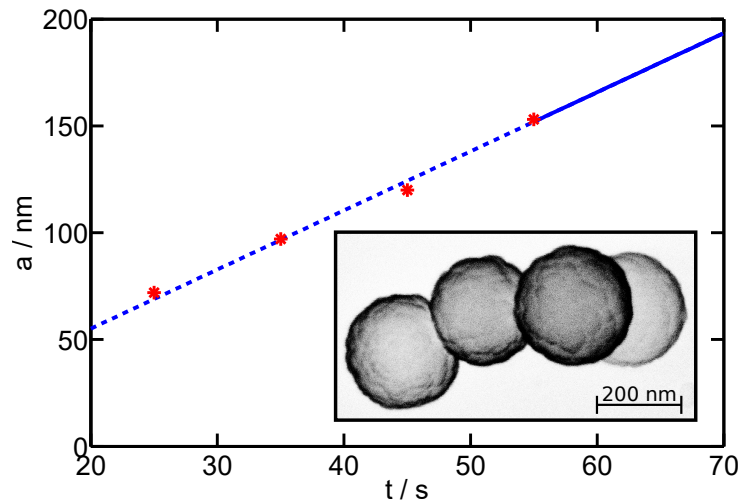


Abbildung 6.2: Mittels CRAS-Mie bestimmtes Partikelwachstum im Vergleich mit REM-Stichproben (rote Sterne). Die Größenentwicklung wurde zu kleineren Partikelradien extrapoliert (gestrichelte Linie).

Der Zeitpunkt $t = 0$ s bezieht sich hier auf den Beginn der Acetylen-Beimischung. Abbildung 6.1 (b) zeigt die mittels CRAS-Mie bestimmte Größenentwicklung. Es wird lineares Wachstum gefunden, was bei unbegrenzt und homogen verfügbarem Precursor zu erwarten ist und durch andere Untersuchungen bestätigt wird [39].

Um mehrere Partikelproben für einen Vergleich mit ex situ Rasterelektronenmikroskopie (REM) zu erhalten, wurde das Szenario mehrmals wiederholt. Dafür wurde jeweils ein kleiner Silizium-Wafer auf der unteren Elektrode platziert. Anschließend wurde das Partikelwachstum zu verschiedenen Zeitpunkten durch Abschalten der Entladung abgebrochen und die bis dahin herangewachsenen Partikel auf dem Träger deponiert. Zwischen den einzelnen Wiederholungen wurde die Kammer belüftet und der Träger mit den Partikeln entnommen. Anschließend wurde die Plasmakammer abgepumpt und dann für zehn Minuten bei $p = 24$ Pa ein reines Argon-Plasma gezündet, um verbleibende Rückstände des vorangegangenen Wachstumszyklus zu entfernen. Dann wurde die Kammer erneut abgepumpt und anschließend der nächste Durchgang gestartet. Abbildung 6.2 zeigt die mittels Mie-Ellipsometrie bestimmte Größenentwicklung im Vergleich zu den entnommenen REM-Proben. Die REM-Daten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der via CRAS-Mie bestimmten und weiter extrapolierten Größenentwicklung. Unten rechts in Abb. 6.2 ist exemplarisch das REM-Bild von vier Partikeln dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die Partikel kugelförmig sind und eine blumenkohlartige Oberflächenstruktur aufweisen. Letztere ist typisch für amorphe Kohlenwasserstoff (a:C-H)-Partikel aus reaktiven Plasmen [39, 124, 125]. Darüber hinaus weisen die vorhandenen Bilder auf

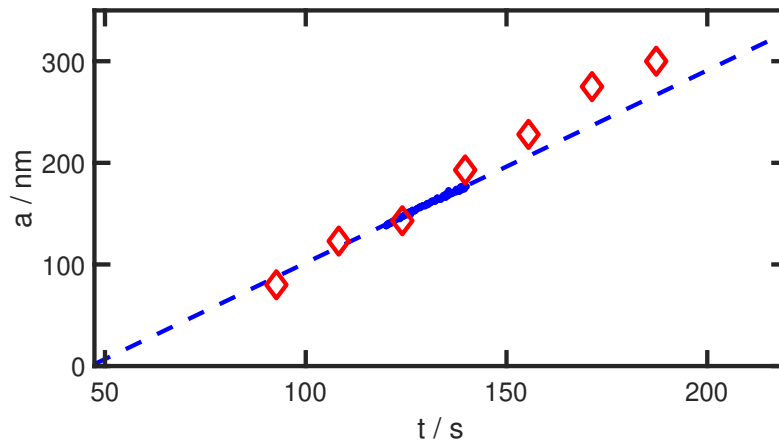


Abbildung 6.3: Mittels CRAS-Mie bestimmtes Partikelwachstum im Vergleich mit RKM-Messungen (rote Rauten), aus [126]. Die Größenentwicklung wurde mit einem linearen Fit erweitert (gestrichelte Linie).

monodisperses Partikelwachstum hin, dies ist in Abb. 6.2 mit bloßem Auge zu erkennen. Da das verwendete Rasterelektronenmikroskop nur begrenzt zur Verfügung stand, konnte keine statistische Auswertung erfolgen, die hier gezeigten Daten stellen eine Stichprobe dar.

Zusätzlich besteht inzwischen die Möglichkeit, während eines durchlaufenden Zyklus mehrere Proben zu entnehmen, ohne das Plasma und das Vakuum zu unterbrechen, und diese mit einem Rasterkraftmikroskop (RKM) zu untersuchen. Die hier gezeigten RKM-Messungen wurden von M. Dworschak im Rahmen ihrer Masterarbeit [126] durchgeführt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Ein Vergleich zwischen der mittels CRAS-Mie bestimmten Größenentwicklung und mehreren RKM-Messungen des Wachstumsprozesses ist in Abb. 6.3 dargestellt. In diesem Fall konnten die Proben über ein weites Größenintervall entnommen werden. Erneut stimmen die mit CRAS-Mie bestimmten Radien sowie das extrapolierte lineare Wachstum über das gesamte Größenintervall gut mit den RKM-Daten überein. Da es sich bei den RKM-Messungen, wie bei den REM-Messungen, um Stichproben handelt, ist keine Fehlerabschätzung möglich. Die RKM-Messungen zeigen weiterhin, dass mittels CRAS-Mie bestimmte Größenentwicklungen, im Falle linearen Wachstums bei unbegrenzter Precursor-Versorgung, sowohl zu kleineren als auch größeren Radien hin extrapoliert werden können und so die Größenbestimmung über technische und analytische Grenzen der Methode hinaus erweitert werden kann. Von dieser Möglichkeit wird in Kap. 6.2.1 Gebrauch gemacht.

Um ergänzend neben der Verlässlichkeit der Methode hinsichtlich der bestimmten Größenentwicklung explizit die Annahme eines zeitlich konstanten Brechungsindex zu überprüfen,

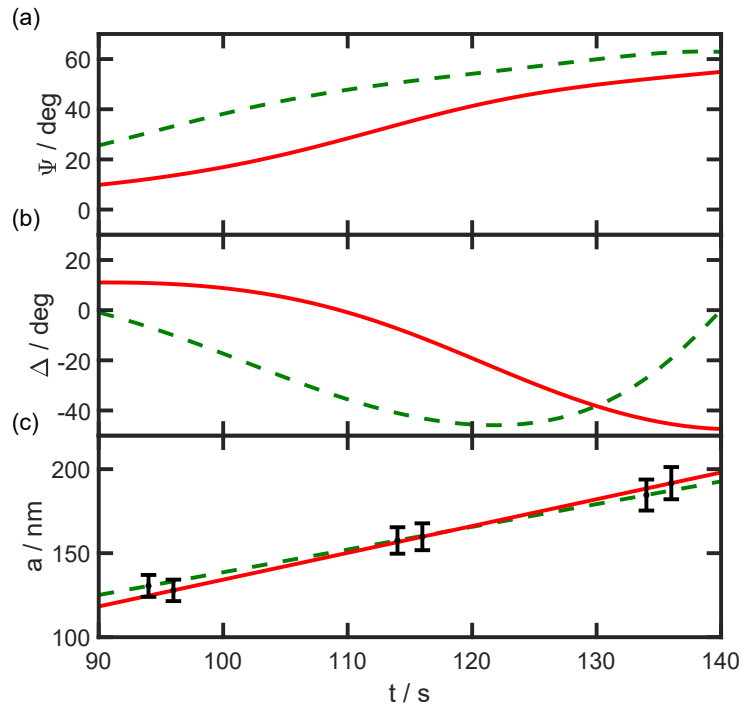


Abbildung 6.4: Lineares Partikelwachstum gemessen mit rotem ($\lambda = 638$ nm) und grünem ($\lambda = 520$ nm, gestrichelt) Laserlicht. Die zeitliche Entwicklung der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ ist zur besseren Übersicht jeweils separat in (a) und (b) dargestellt. Die aus der Analyse bestimmte Größenentwicklung ist in (c) dargestellt. An einigen Stellen ist exemplarisch eine Standardabweichung von 5% (s. Kap. 5.2.2) eingezeichnet.

wurde lineares Wachstum zusätzlich mit unterschiedlichen Laserwellenlängen betrachtet. Dabei wurde der gleiche Prozess einmal mit rotem ($\lambda = 638$ nm) und einmal mit grünem ($\lambda = 520$ nm) Laserlicht untersucht. Da Mie-Streuung wellenlängenabhängig ist, führt diese zu unterschiedlichen zeitlichen Verläufen der ellipsometrischen Winkel. Gleichzeitig ist das Partikelwachstum selbst unabhängig von der Diagnostik, entsprechend sollte die CRAS-Mie-Methode dieselbe Größenentwicklung ergeben. Die für ein festes Zeitintervall erhaltenen zeitlichen Verläufen der ellipsometrischen Winkel, Ψ und Δ , sowie die daraus erhaltene Entwicklung der Partikelgröße sind für beide Laserwellenlängen in Abb. 6.4 dargestellt. Die zeitliche Entwicklung der ellipsometrischen Winkel für verschiedene Wellenlängen weist deutlich unterschiedliche Verläufe auf. Auch der jeweils bestimmte Brechungsindex unterscheidet sich und beträgt $N = 1.72 + 0.01i$ für $\lambda = 638$ nm sowie $N = 1.65 + 0.02i$ für $\lambda = 520$ nm. Gleichzeitig liefert die Methode wellenlängenunabhängig dieselbe Größenentwicklung. Dies rechtfertigt die Annahme eines zeitlich konstanten Brechungsindex und untermauert zusätzlich zu den vorgestellten Vergleichen mit Ex-situ-Diagnostiken die Verlässlichkeit der CRAS-Mie-Methode.

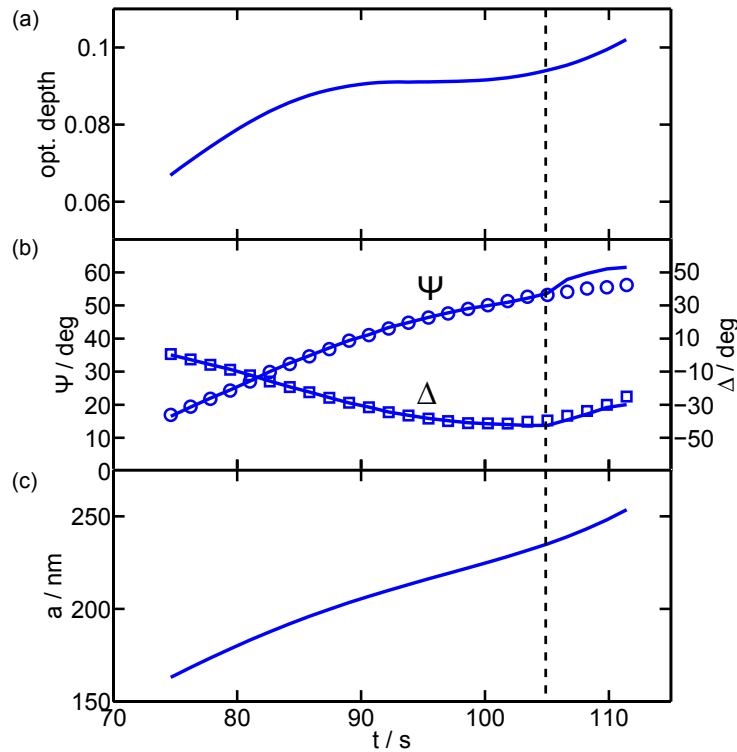


Abbildung 6.5: Partikelwachstum hin zu großen Radien. (a) zeigt die zeitliche Entwicklung der optischen Dicke $\tau(t)$. (b) zeigt die zeitliche Entwicklung der gemessenen ellipsometrischen Winkel $\Psi(t)$ bzw. $\Delta(t)$ im Vergleich zu den modellierten Werten. Die aus der Analyse bestimmte Größenentwicklung ist in (c) dargestellt ($N = 1.52 + 0.02i$). Die gestrichelte Linie markiert $\tau \geq 0.09$. Zu besserer Sichtbarkeit wird nur jeder achte Wert gezeigt.

6.1.2 Einfluss von Mehrfachstreuung

Bei der Untersuchung von Partikelwachstum mit unbegrenzter Precursor-Versorgung über einen längeren Zeitraum wird ab einem bestimmten Punkt stets eine deutliche Abweichung zwischen gemessenen und theoretisch modellierten Daten beobachtet. Abbildung 6.5 zeigt den gemessenen Verlauf der ellipsometrischen Winkel $\Psi(t)$ und $\Delta(t)$ sowie die daraus bestimmte Größenentwicklung $a(t)$ exemplarisch für eine konstante Acetylen-Beimischung von 30%. Zusätzlich ist hier der via Extinktionsmessung bestimmte zeitliche Verlauf der optischen Dicke τ dargestellt. Die Größenbestimmung mittels CRAS-Mie findet auch bei der im Vergleich zu Abschnitt 6.1.1 höheren Acetylen-Beimischung von 30% ein nahezu lineares Partikelwachstum (s. Abb. 6.5 (c)). Gleichzeitig steigt die optische Dicke τ anfangs mit zunehmender Partikelgröße weiter an, bevor diese bei $t \approx 92$ s ein vorläufiges Maximum erreicht und im weiteren Verlauf zunächst konstant bleibt. Bei $t \approx 105$ s wird ein erneuter Anstieg von τ gemessen. Dieser Anstieg korreliert zeitlich mit einer Abweichung

zwischen den gemessenen und mittels CRAS-Mie modellierten Polarisationsdaten in Abbildung 6.5 (b). Ausgehend von der Abschätzung zum Einfluss von Mehrfachstreuung bei van de Hulst [111] (s. Kap. 3.2.3) weist die Abweichung der modellierten Daten ab $\tau \geq 0.09$ auf Beiträge durch Mehrfachstreuung hin, welche gegenwärtig im zugrunde liegenden Modell bei der Datenanalyse nicht berücksichtigt werden können.

Zur Berücksichtigung von Mehrfachstreuung muss man Strahlungstransportsimulationen durchführen. Dabei ist es erforderlich, jedes Photon in der Nanostaubwolke zu verfolgen, bis dieses das Plasma verlässt, um mögliche Beiträge aus Mehrfachstreuung in einem Modell korrekt zu beschreiben. Gegenwärtig können solche Untersuchungen nur mittels polarisierten 3D-Strahlungstransportsimulationen realisiert werden. Dazu wird das Programm Mol3D eingesetzt, das auf der Monte-Carlo-Methode basiert [6, 75, 127, 128]. Ursprünglich wurde dieses Programm zur Simulation von Messgrößen astrophysikalischer Objekte entwickelt, die von Staubpartikeln mit Radien im Nanometer- bis Millimeterbereich dominiert werden. Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurde das Programm von Dr. Kirchschrager in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolf für die Betrachtung eines staubigen Plasmas im Labor angepasst [123]. Grundsätzlich betrachtet Mol3D die Streuung und Absorption von Licht an sphärischen Objekten. Die benötigten Streu- und Absorptionskoeffizienten sowie die Streufunktion werden mit einer eingebetteten Routine via Mie-Theorie basierend auf den Eingabeparametern, Radius a und komplexem Brechungsindex N , berechnet. Das Programm ermöglicht darüber hinaus die Betrachtung beliebiger Dichteverteilungen. Zudem können die direkte Strahlung der Lichtquelle und thermische Reemission wiederholt mit dem Staub interagieren, bevor die Photonen das Modellvolumen verlassen. Das erlaubt die angestrebte korrekte Berücksichtigung von Mehrfachstreuung.

Das implementierte Modell einer Streulichtmessung an einer Nanostaubwolke im Labor besteht aus drei Komponenten: der Lichtquelle, der zylindrischen Nanostaubwolke und dem Detektor. Dabei folgt das Modell den tatsächlichen Experimentabmessungen (vgl. Kap. 4.2) und -parametern [63, 117]. Der Aufbau des Modellsystems inklusive Staubwolke ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Da ausschließlich normierte Intensitäten betrachtet werden, sind die Distanzen zwischen Lichtquelle, Staubwolke und Detektor irrelevant. Die Lichtquelle entspricht dem im Experiment eingesetzten Laser. Sie ist daher monochromatisch ($\lambda = 665 \text{ nm}$) und weist in Richtung der Staubwolke. Das Licht ist in einem Winkel von 45° zur Streuebene linear polarisiert, entsprechend ist der einfallende Stokes-Vektor $\vec{S}_i = (1, 0, 1, 0)^T$. Die Staubwolke wird vereinfacht als homogener Zylinder der Höhe $h = 3 \text{ cm}$ und des Durchmessers $d = 6 \text{ cm}$ angenommen. Die einfallenden Photonen bewegen sich

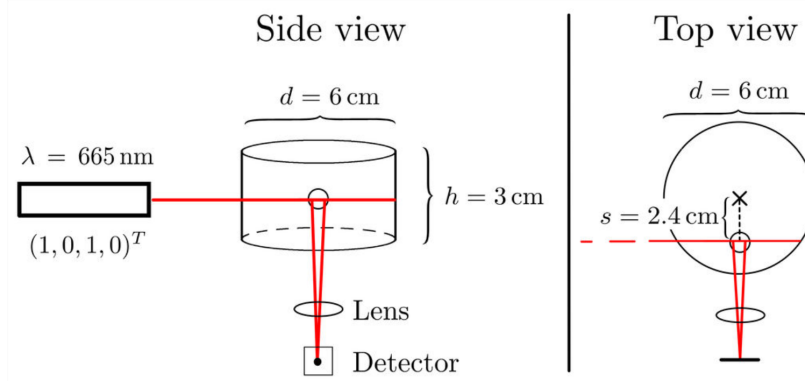


Abbildung 6.6: Modell des Experimentaufbaus, wie es in den Strahlungstransportsimulationen implementiert wurde, basierend dem Aufbau in [117] (siehe auch Kap. 4.2).

senkrecht zur Symmetrieachse im Abstand $s = 2.4$ cm. In allen Rechnungen wird mit einer konstanten Anzahldichte für die Nanopartikel gerechnet,

$$n_d = \alpha \times 4.6 \times 10^{13} \text{m}^{-3} . \quad (6.1)$$

Der Dichteskalierungsfaktor α wird von 0.06 bis 6 variiert, um verschiedene optische Dicken und damit verschiedene Partikeldichten zu simulieren. Dabei entspricht $\alpha = 1$ der von Tadsen et al. [63] experimentell bestimmten Partikeldichte. Abbildung 6.7 zeigt eine 2D-Darstellung der Intensität des Streulichts entlang der Achse des einfallenden Lichts für $\alpha = 1$ sowie Staub mit dem Radius $a = 300$ nm und $N = 1.54 + 0.02i$. Die Streuung der einfallenden Photonen innerhalb der Wolke führt zu Mehrfachstreuung. Bei Einfachstreuung würde ausschließlich Streulicht ausgehend von der Laserlinie beobachtet werden.

Das Partikelwachstum der Wolke wird durch eine Variation des Staubradius $a = 20\text{--}300$ nm in 5 nm-Schritten simuliert und der Brechungsindex entsprechend [117] zu $N = 1.54 + 0.02i$ gewählt. Der Detektor ist im Experiment weit von der Staubwolke entfernt, sodass das gemessene gestreute Licht als nahezu parallele Strahlen angenommen werden kann. Entsprechend wird ein Akzeptanzwinkel von 5° angenommen. Der gestreute Stokes-Vektor wird über eine Kreisfläche mit einem Durchmesser von 5 mm gemittelt, dies entspricht der Detektoröffnung. Die optische Dicke für die jeweilige Dichte n_d (Gl. (6.1)) wird entlang des Laserpfads $w = \sqrt{d^2 - 4s^2}$ (s. Abb. 6.6) berechnet, es gilt

$$\tau = C_{\text{ext}} n_d w . \quad (6.2)$$

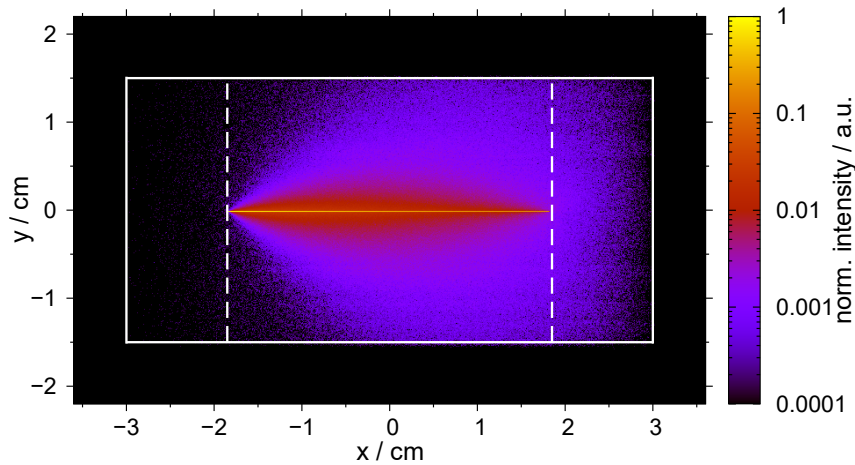


Abbildung 6.7: Simulierte Intensitätsverteilung des Streulichts, gerechnet für einen Dichteskalierungsfaktor von $\alpha = 1$ sowie einen Partikelradius von $a = 300$ nm. Die zylindrische Staubwolke (vgl. Abb. 6.6) ist um den Koordinatenursprung zentriert. Die polarisierte Lichtquelle befindet sich bei $(x, y, z) = (-3.2 \text{ cm}, 0 \text{ cm}, 2.4 \text{ cm})$. Die Kanten der Wolke sind durch gestrichelte Linien dargestellt. Der Pfad des Laser durch die Wolke ist als horizontale Linie in der Bildmitte sichtbar. Die Intensität wurde auf 1 normiert und logarithmisch aufgetragen.

C_{ext} bezeichnet den Extinktionsquerschnitt der Partikel. Damit ist τ direkt proportional zum Dichteskalierungsfaktor α . Für $\alpha = 0.06$ bleibt τ im gesamten Größenintervall unterhalb von 0.1. Entsprechend der Abschätzung bei van de Hulst [111] sollte Mehrfachstreuung in diesem Fall keine Rolle spielen. In Abbildung 6.8 (a) ist der zugehörige Verlauf der normierten Stokes-Parameter, sowohl berechnet via Mie-Theorie als auch via Simulation, dargestellt. Beide Verläufe stimmen für $\alpha = 0.06$ überein, was die Abschätzung nach van de Hulst bestätigt. Abbildung 6.8 (b) zeigt denselben Vergleich für Simulationen mit $\alpha = 1$, also der im Experiment gefundenen Partikeldichte. In diesem Fall sind ab $a = 225$ nm deutliche Abweichungen zwischen klassischer Mie-Theorie und Mol3D-Ergebnissen zu erkennen. Um einen umfassenden Vergleich zwischen Simulationsergebnissen, Mie-Theorie und experimentell bestimmten Polarisationsdaten zu ermöglichen, wurden Strahlungstransportsimulationen für insgesamt neun verschiedene Werte des Dichteskalierungsfaktors α zwischen 0.06 und 6 durchgeführt. Die erhaltenen Werte für die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ sind als $\Delta(\Psi)$ -Verlauf in Abb. 6.9 dargestellt. Zum Vergleich sind die direkt mittels Mie-Theorie berechneten Werte für Einfachstreuung sowie die bei [117] im Experiment gemessenen Polarisationsdaten eingezeichnet. Die Partikelgröße nimmt entlang des Kurvenverlaufs zu. Zur Orientierung sind einige Radian exemplarisch vermerkt. Für verschiedene Werte von α liegen die Punkte für einen festen Partikelradius auf den ent-

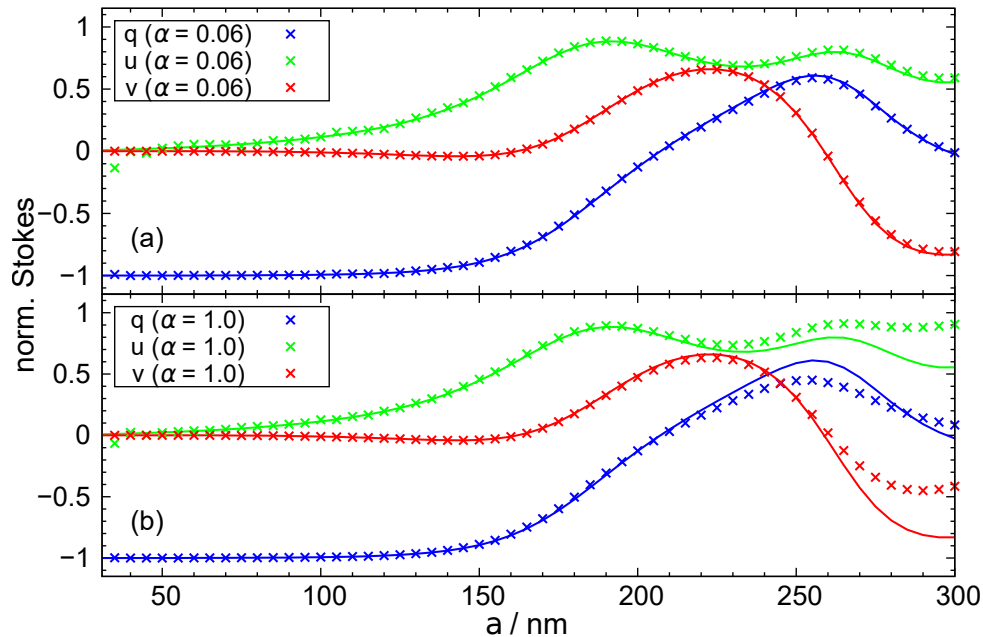


Abbildung 6.8: Normalisierte Stokes-Parameter q , u und v als Funktion des Partikelradius. Als durchgezogene Linie sind jeweils die Werte berechnet via Mie-Theorie für Einfachstreuung dargestellt. Zusätzlich sind die Werte aus der Simulation für $\alpha = 0.06$ (a) und $\alpha = 1$ (b) eingetragen. Während im ersten Fall nahezu keine Abweichungen zu sehen sind, sind diese im zweiten Vergleich bei großen Partikelradien deutlich sichtbar.

sprechenden Kurven nahezu auf geraden Linien (s. Abb. 6.9, graue Verbindungslinien bei versch. Radien). Die zuvor in Abb. 6.8 (b) beobachtete Abweichung von der Mie-Theorie bei Radien $a > 225$ nm ist hier ebenfalls zu erkennen. Es wird außerdem deutlich, dass Mehrfachstreuung unabhängig von der Partikeldichte bzw. der optischen Dicke des Systems erst bei großen Partikelradien größere Abweichungen im $\Delta(\Psi)$ -Verlauf verursacht. D.h. die Extrapolation von linearem Wachstum ausgehend von Radien $a < 225$ nm ist entsprechend der Ergebnisse aus Kap. 6.1.1 auch in Staubwolken mit hoher optischer Dicke möglich.

Die Simulationsergebnisse für $\alpha = 1$ (blaue Linie) stimmen bis zu einem Partikelradius $a = 270$ nm sehr gut mit den gemessenen Werten überein. Dies bestätigt die anfängliche Hypothese, dass die beobachteten Abweichungen zwischen gemessenen und mittels CRAS-Mie modellierten Daten durch Mehrfachstreuung verursacht werden. Gleichzeitig zeigt sich hier eine weitere Stärke der CRAS-Mie-Methode: Die Annahme eines zeitlich konstanten Brechungsindex verhindert, dass die Methode etwaige Einflüsse der optischen Dicke durch Variation von N numerisch kompensieren kann und so unphysikalische Ergebnisse erzeugt. Für Partikel $a > 270$ nm ist die Simulation gegenwärtig noch unzureichend. Dies ist darin begründet, dass die Simulation eine konstante Partikeldichte annimmt, obwohl

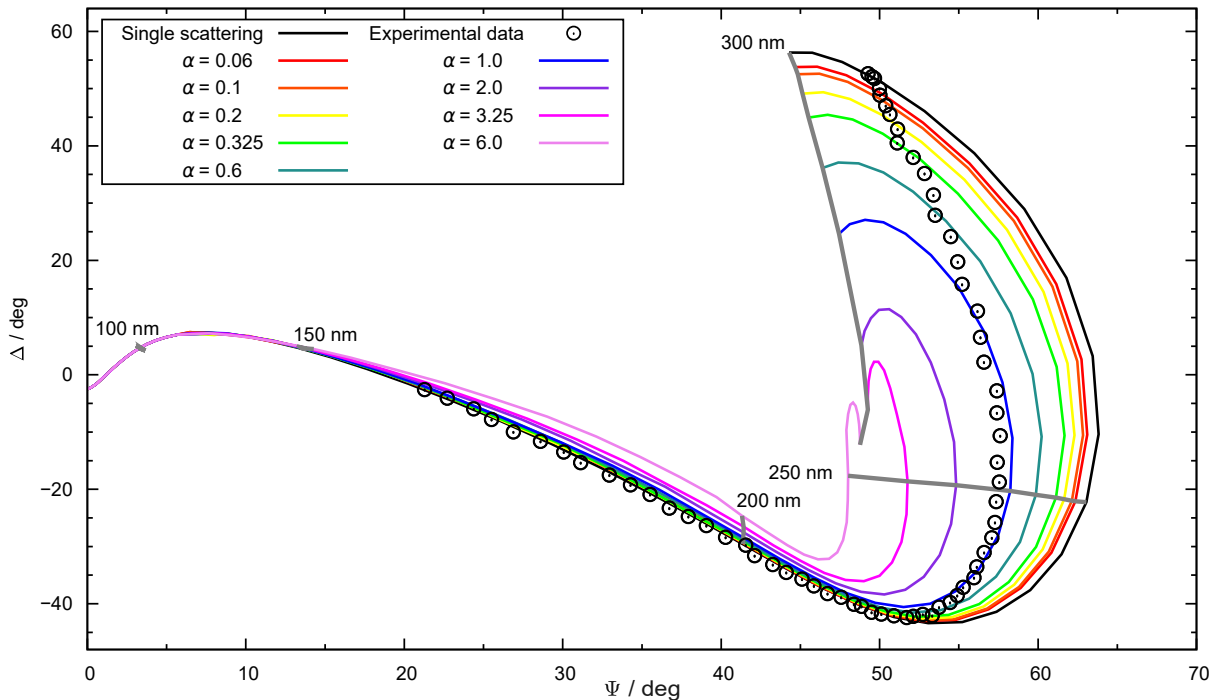


Abbildung 6.9: Simulation des $\Delta(\Psi)$ -Verlaufs einer Größenentwicklung von $a = 50 - 300$ nm für verschiedene Staubdichten, skaliert mit dem Parameter α . Zusätzlich sind der Verlauf für Einfachstreuung, direkt berechnet via Mie-Theorie, sowie die experimentell bestimmten Daten eingezeichnet. Für letztere wurde die Partikelgröße bis $a = 225$ nm bestimmt. Die Abweichungen zwischen den Ergebnissen für Simulationen und Einfachstreuung nehmen mit steigendem α zu. Die ist besonders ausgeprägt für Partikelradien ≥ 200 nm.

in Experimenten in der Regel während des Partikelwachstums ein starker Dichteabfall beobachtet wird [129]. Weiterführende Simulationen, die das hier beschriebene Modell um eine zeitabhängige Staubdichte erweitern, werden in der Masterarbeit von N. Rehbein beschrieben [122].

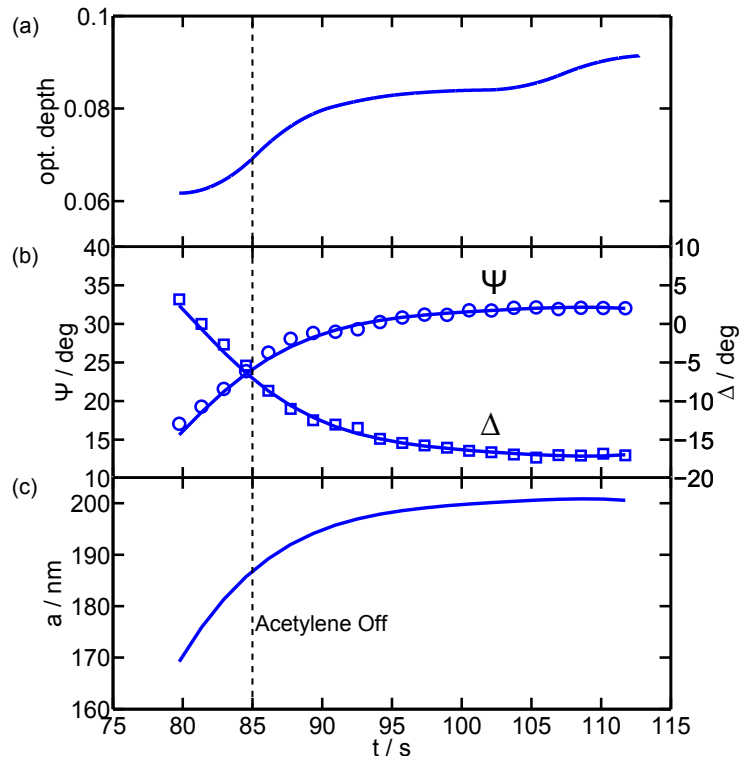


Abbildung 6.10: Partikelwachstum bis zu einem finiten Radius. (a) Zeitliche Entwicklung der optischen Dicke $\tau(t)$. (b) zeigt die zeitliche Entwicklung der gemessenen ellipsometrischen Winkel $\Psi(t)$ bzw. $\Delta(t)$ im Vergleich zu den modellierten Werten. Die aus der Analyse bestimmte Größenentwicklung ist in (c) dargestellt ($N = 1.44 + 0.0i$). Es wird nur jeder achte Wert gezeigt.

6.1.3 Wachstum mit begrenzter Precursor-Versorgung

Die von Benjamin Tadsen entwickelte Staubbichtwellen-Diagnostik [63] erfordert die Erzeugung einer finiten Nanostaubwolke mit bekannter Größe und Dichte. Dazu wird das zuvor beschriebene Experiment erneut durchgeführt, allerdings wird die Precursor-Beimischung nach einer bestimmten Zeit gestoppt, um den Wachstumsprozess bis hin zu einer finiten Staubgröße zu untersuchen, Abbildung 6.10 zeigt $\Psi(t)$ und $\Delta(t)$ im Vergleich zu den modellierten Werten sowie die daraus bestimmte Größenentwicklung $a(t)$ und den zeitlichen Verlauf der optischen Dicke τ . Zunächst wird, wie zuvor, nahezu lineares Wachstum beobachtet. Anschließend wird der Prozess zunehmend langsamer bis letztlich nach etwa 10 s eine konstante Partikelgröße erreicht wird. Der Wechsel von linearem, zeitlich konstantem Wachstum zu einem zunehmend verlangsamten Prozess korreliert mit dem Abschalten der Acetylen-Beimischung. Anschließend findet ein Aufzehren der restlichen Precursor statt. Dabei werden die verbleibenden Precursor einerseits vom

Oberflächenwachstum konsumiert und andererseits durch die Vakuumpumpe mit dem Gasfluss aus der Kammer entfernt. Sobald sich kein Acetylen und keine Precursor mehr in der Kammer befinden, stoppt der Wachstumsprozess und die Partikel erreichen ihre endgültige Größe. Das Void zieht sich zusammen und τ steigt einige Sekunden weiter an, während sich die Staubwolke reorganisiert. Die in Abb. 6.10 (c) mittels CRAS-Mie bestimmte nichtlineare Größenentwicklung bis hin zu einem finalen Partikelradius (bei Abschalten der Precursor-Versorgung) demonstriert die entscheidende Stärke der neuen Methode, ohne Modellannahmen zur Größenentwicklung, nichtlineare Prozesse genau zu quantifizieren. Dies ermöglicht die anschließende Untersuchung der finiten Staubwolken via Staubdichtewellen-Diagnostik [63] oder Tomographie [130].

6.1.4 Langzeitentwicklung finiter Staubwolken

Um die Langzeitentwicklung einer eingeschlossenen Staubgeneration zu untersuchen, wird, wie zuvor beschrieben, zunächst eine Staubwolke mit Partikeln finiter Größe erzeugt. Der Wachstumsprozess zu Beginn wird mit einer 20% Acetylen-Beimischung durchgeführt und durch Abschalten der Acetylen-Beimischung gestoppt. Anschließend wird die eingeschlossene Wolke über einen Zeitraum von mehr als einer halben Stunde weiter beobachtet. Die gemessenen Polarisations- und Extinktionsdaten des gesamten Prozesses sind in Abb. 6.11 dargestellt. Der zeitliche Verlauf der optischen Dicke τ in Abb. 6.11 (a) zeigt zu Beginn für eine Minute einen starken Anstieg, gefolgt von einem langsamen andauernden Abfall. Ψ und Δ weisen in der Anfangsphase sowie in den letzten 10 Minuten ebenfalls eine starke Dynamik auf. Dazwischen zeigen sie während des Abfalls von τ über 22 Minuten nur sehr geringe Änderungen.

Aufgrund der hohen Werte von τ im mittleren Zeitintervall und gleichzeitig nur sehr geringen Änderungen von Ψ und Δ ist eine gesicherte Auswertung der Polarisationsmessung mittels CRAS-Mie nur im ersten und letzten Zeitintervall möglich. Allerdings deuten die nur sehr geringen Änderungen der Polarisationsdaten im mittleren Abschnitt auf einen nahezu konstanten Partikelradius hin. In Kombination mit der simultan abnehmenden optischen Dicke weist dies auf eine langsame Reduktion der Staubdichte in diesem Zeitintervall hin (s. Gl. (5.21)).

Die mit CRAS-Mie bestimmten Größenentwicklungen zu Beginn und zum Ende der Messung sind in Abb. 6.12 zusammen mit den jeweiligen Polarisationsdaten sowie der optischen Dicke dargestellt. Abbildung 6.12 (a)–(c) zeigt die Entwicklung während des anfänglichen Wachstumsprozesses. Es wird erneut lineares Wachstum beobachtet (Abb. 6.12 (c)).

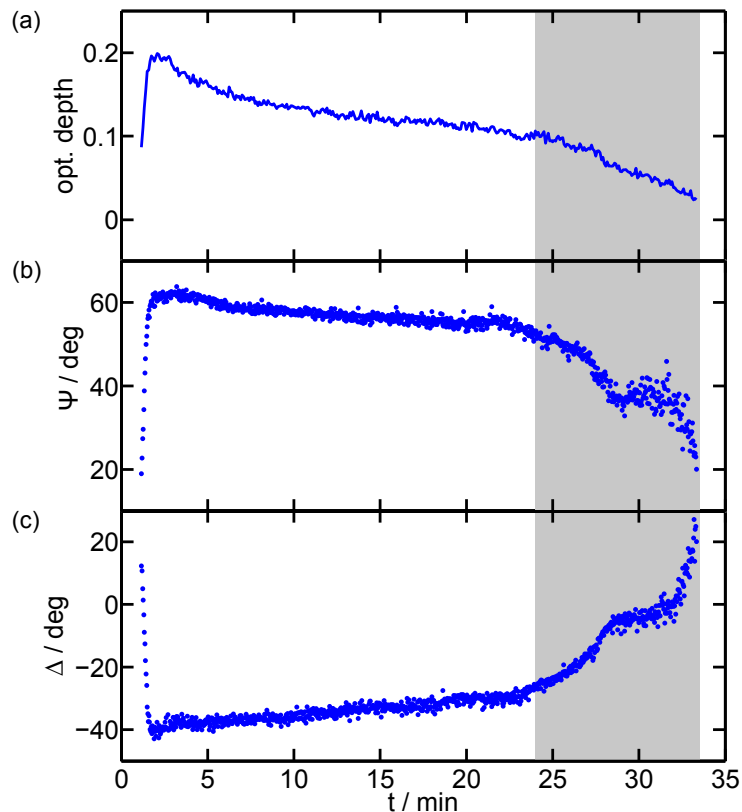


Abbildung 6.11: Langzeitentwicklung einer Staubwolke. (a) zeitliche Entwicklung der optischen Dicke $\tau(t)$. Die zeitliche Entwicklung der gemessenen ellipsometrischen Winkel ist in (b) für $\Psi(t)$ und in (c) für $\Delta(t)$ dargestellt. Das Partikelwachstum zu Beginn sowie eine vergrößerte Ansicht des grauen Bereichs wird in Abb. 6.12 gezeigt.

In Abbildung 6.12 (d)–(f) ist die letzte Phase der Langzeitentwicklung der Staubwolke im Plasma dargestellt. Die aus den Polarisationsmessungen bestimmte Größenverteilung (Abb. 6.12 (f)) weist ein stark nichtlineares Verhalten auf. Insgesamt wird eine Abnahme der Partikelgröße beobachtet, was auf einen Ätzprozess hindeutet. Da die Precursor-Versorgung zu diesem Zeitpunkt bereits lange abgeschaltet ist, kann eine Beeinflussung der Streulichtmessung durch neue Partikel ausgeschlossen werden. Innerhalb der beobachteten Entwicklung können drei Bereiche unterschieden werden. Zunächst wird über drei Minuten eine langsame Größenabnahme (4 nm/min) beobachtet. Anschließend stagniert die Partikelgröße für vier Minuten, bevor die Partikelgröße erneut abnimmt, diesmal mehr als doppelt so schnell wie zu Beginn (9 nm/min). Die gemessenen und modellierten Polarisationsdaten weisen in allen drei Bereichen eine sehr gute Übereinstimmung auf, was die Fähigkeit der CRAS-Mie-Methode, zeitlich nichtlineare Prozesse zu beschreiben, demonstriert. Um die Verlässlichkeit der Methode weiter zu demonstrieren, wurden der komplexe Brechungs-

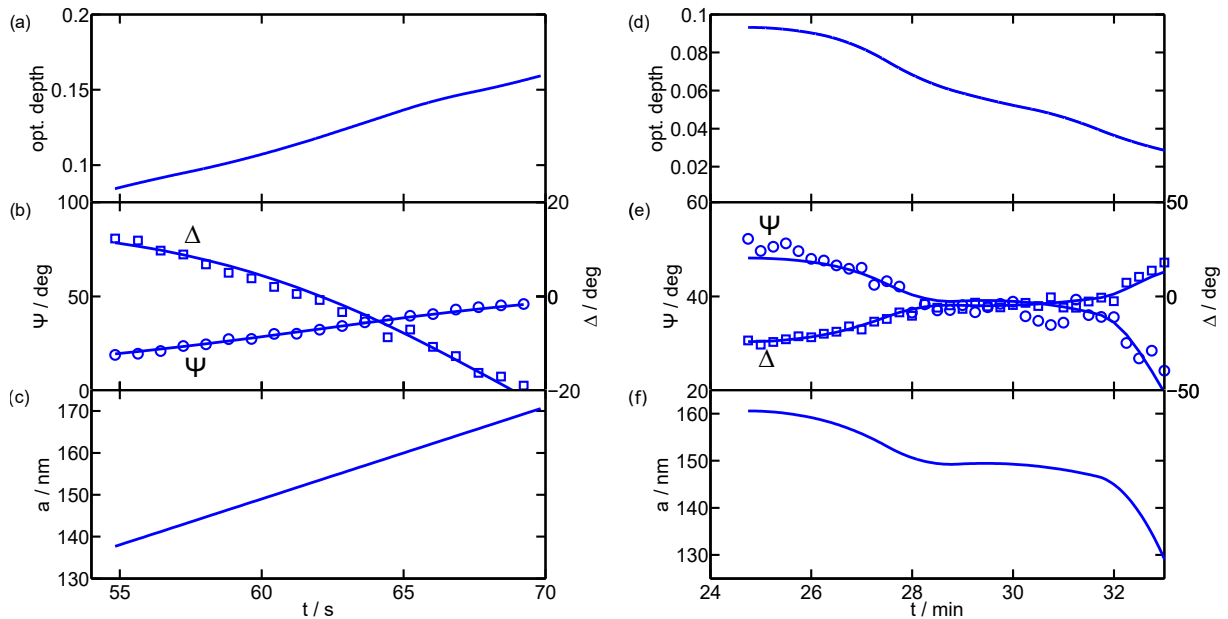


Abbildung 6.12: Größenentwicklung zu Beginn (links) und zum Ende der Langzeitentwicklung (rechts). (a) und (d) zeigen die zeitliche Entwicklung der optischen Dicke $\tau(t)$. (b) und (e) zeigen die zeitliche Entwicklung der gemessenen ellipsometrischen Winkel $\Psi(t)$ bzw. $\Delta(t)$ im Vergleich zu den modellierten Werten. Die aus der Analyse bestimmte Größenentwicklung ist jeweils in (c) und (f) dargestellt.

index für das Wachstum und die letzte Phase der Langzeitentwicklung jeweils separat bestimmt. Für den Wachstumsprozess beträgt der Brechungsindex $N = 1.8 + 0.0i$ und für den Ätzprozess $N = 1.92 + 0.0i$, was einer Abweichung von 8% entspricht. Der über den gesamten nichtlinearen Ätzprozess zeitlich konstante Brechungsindex weist darauf hin, dass sich die Materialeigenschaften in dieser letzten Phase nicht ändern.

Um die Punktmessung der Größenreduktion während der Langzeitentwicklung um eine orts aufgelöste Untersuchung der Wolkenstruktur zu erweitern, wurden in einer Kooperation mit Carsten Killer aus der Arbeitsgruppe von André Melzer von der Universität Greifswald detaillierte Untersuchungen mittels Tomographie durchgeführt [130]. Diese wurde durch Rotation eines 2D-Extinktionsaufbaus, bestehend aus einem homogenen Weißlicht-LED-Panel und einer CCD-Kamera, um die Nanostaubwolke realisiert. Der Tomografieaufbau ist in [131] detailliert beschrieben. Das Prinzip ist analog zur Computertomographie in der Medizin, bei dem aus Röntgenaufnahmen aus verschiedenen Perspektiven eine 3D-Darstellung menschlicher Körperstrukturen erstellt wird. Das Plasmaexperiment entspricht dabei im Wesentlichen dem zuvor verwendeten Aufbau (s. Kap. 4.1). Einzig die seitliche Umwandlung der Kammer wurde durch einen Glasring ersetzt, um einen optischen Rundumzugang für die Tomographie zu gewährleisten. Um eine Nanostaubwolke mit finiter Partikelgröße zu

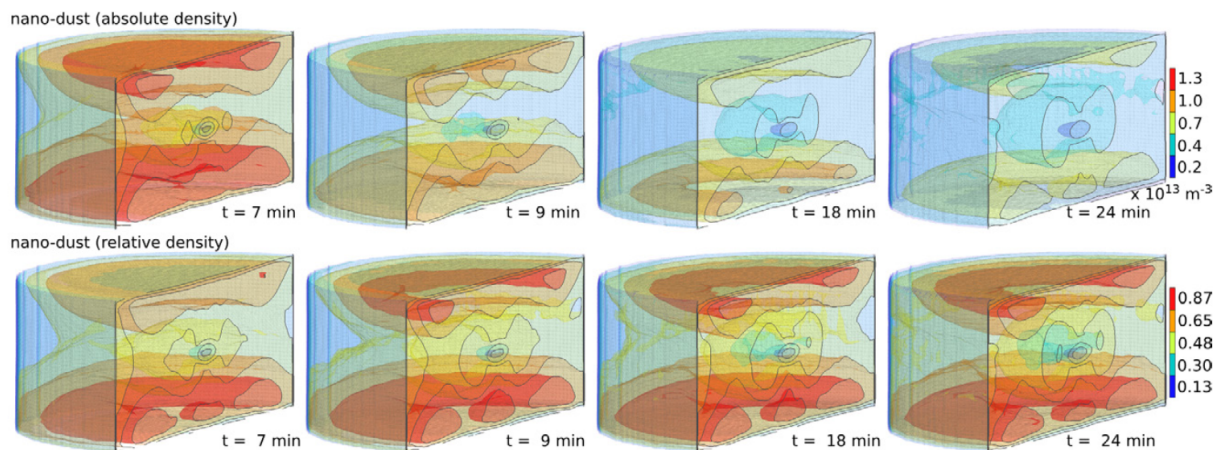


Abbildung 6.13: Zeitliche Entwicklung der absoluten und relativen 3D Staubbichteverteilung. Es wurde eine zeitlich konstante Partikelgröße angenommen. Bei der relativen Staubbichte wurde die Skalierung der Farbskala in jedem Zeitschritt auf das Dichtemaximum normiert, um die relative Staubverteilung bzw. das Dichteprofil sichtbar zu machen.

erzeugen, wird erneut die Precursor-Versorgung nach einer bestimmten Zeit ($t = 129\text{ s}$) abgebrochen. Die Größenentwicklung verläuft dabei analog zu Abb. 6.10 und die Partikel erreichen eine Maximalgröße von $a = 210\text{ nm}$. Anschließend wird die Langzeitentwicklung der Nanostaubwolke für weitere 30 Minuten beobachtet. Die aus den Tomographiemessungen erhaltene räumliche Verteilung der Staubbichte ist in Abb. 6.13 exemplarisch für vier Zeitschritte dargestellt. Die gefundene Zylindersymmetrie der Staubbichteverteilung bildet die Symmetrie des Partikeleinschlusses im Parallelplattenreaktor ab. Dies zeigt, dass 1D-Extinktionsmessungen in solchen Nanostaubwolken ausreichen, um die orts aufgelöste Staubbichte zu bestimmen (s. Kap. 5.3.1).

Bei der absoluten Staubbichte ist ein kontinuierlicher Dichteabfall über den gesamten Prozess zu sehen. Dies stimmt gut mit dem zuvor beobachteten Abfall der optischen Dicke (Abb. 6.11) überein. Gleichzeitig zeigt die Entwicklung der relativen Staubbichte, dass sich das Dichteprofil währenddessen nahezu gar nicht verändert. Abbildung 6.14 zeigt die Langzeitentwicklung der Partikelgröße und -anzahl. In Abb. 6.14 (a) ist eine stark nichtlineare Größenentwicklung, wie zuvor in Abb. 6.12 (b), zu sehen. Erneut treten unterschiedliche Geschwindigkeiten bei der Größenabnahme sowie eine Stagnation der Partikelgröße bei $t \approx 7 - 10\text{ min}$ auf. Die Berücksichtigung dieser Größenreduktion bei der Berechnung der Partikelanzahl im Beobachtungsvolumen führt in Abb. 6.14 (b) zu deutlichen Abweichungen, bis hin zu einer Trendumkehr bei $t \approx 20\text{ min}$, gegenüber dem Verlauf der Partikelanzahl unter Annahme einer zeitlich konstanten Partikelgröße.

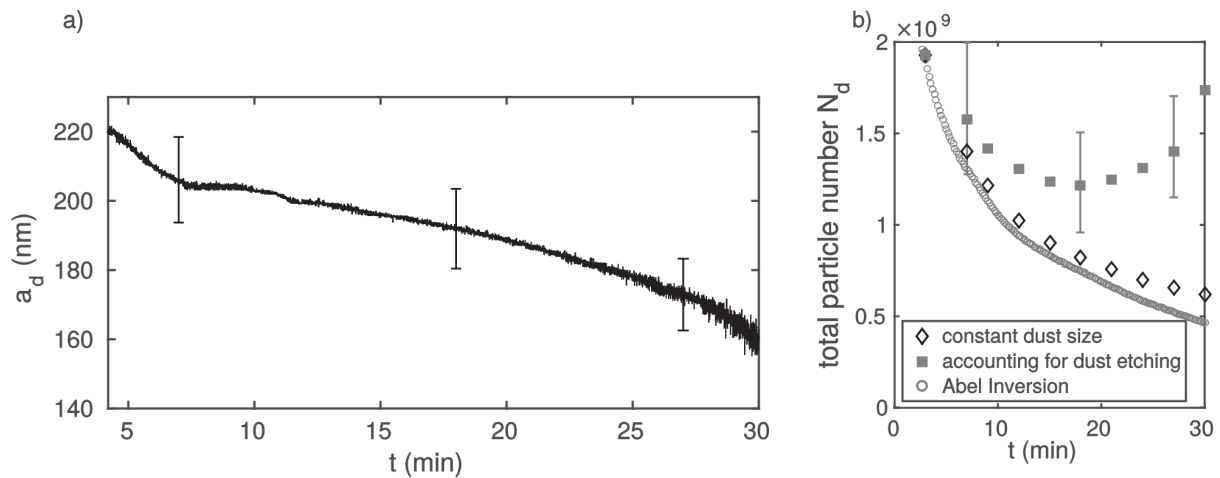


Abbildung 6.14: Langzeitentwicklung der Partikelgröße (a) und -anzahl (b). Letztere zeigt die via Abel-Inversion bestimmte Entwicklung der Partikelanzahl im Beobachtungsvolumen mit und ohne Berücksichtigung der Größenreduktion aus (a).

Unter Berücksichtigung der Größenreduktion beginnt die Partikelanzahl im Beobachtungsvolumen bei $t \approx 20$ min wieder zu steigen. Dies ist wahrscheinlich eine Folge der substanziellen Größenreduktion während des Prozesses. Mit der Partikelgröße nimmt auch deren Ladung ab und dies wiederum führt zu einer Abnahme der Interpartikelkräfte bzw. des elektrostatischen Staubdrucks. In diesem Fall werden Staubpartikel außerhalb des Beobachtungsvolumens von der elektrischen Feldkraft ins Zentrum gedrückt, was zu einem Anstieg der Staubbichte bzw. Gesamtpartikelanzahl im Beobachtungsvolumen führt. Diese deutlichen Abweichungen hinsichtlich der Partikelanzahl und -dichte verdeutlichen die Notwendigkeit der Kenntnis der genauen Größenentwicklung bei komplexen, nichtlinearen Szenarien.

Im diesem Abschnitt wurden verschiedene Größenentwicklungen in homogenen Staubsystemen sowie der Einfluss von Mehrfachstreuung auf die Größenbestimmung mittels Mie-Ellipsometrie untersucht. Dabei wurde die Tragfähigkeit der CRAS-Mie-Methode durch Vergleiche mit ex situ REM- und RKM-Messungen sowie durch Messungen mit verschiedenen Laserwellenlängen umfangreich abgesichert. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass diese Methode die Anwendbarkeit kinetischer Mie-Ellipsometrie auf nichtlineare Prozesse erweitert und mittels dieser die Grundlage für weiterführende Methoden, wie der Staubbichtewellendiagnostik, bildet. Zudem ermöglicht die CRAS-Mie-Methode über die Beschreibung von Wachstumsprozessen hinaus auch erstmals die quantitative in situ Beschreibung von Ätzprozessen und in Kombination mit Tomographie die Untersuchung der ortsaufgelösten Wolkenstruktur solcher Systeme.

6.2 Inhomogene Staubsysteme

Nachdem im vorherigen Abschnitt die Verlässlichkeit und Stabilität der CRAS-Mie-Methode bestätigt wurde, wird diese nun zusammen dem neu entwickelten I-RCE sowie 1D-Extinktionsmessungen eingesetzt, um erstmals ein inhomogenes Staubsystem mittels bildgebender Mie-Ellipsometrie quantitativ in situ zu untersuchen. Als exemplarisches Szenario wird hierfür geschichtetes Partikelwachstum [79] gewählt. In diesem Szenario wächst eine neue Generation von Partikeln innerhalb des Voids einer zuvor gewachsenen Generation. Die neue Generation dehnt sich dabei immer weiter aus, bis sie das ganze Plasmavolumen ausfüllt und die vorangegangene Generation vollständig verdrängt wurde. Dieser Übergang von einer Staubgeneration auf die nächste wird von einer plötzlichen Kontraktion des Voids angezeigt. Dieses Phänomen wird, entsprechend der Benennung bei [79] als *hiccup* (engl. für Schluckauf) bezeichnet. Mittels Elektronendichtemessungen [79] und ex situ REM-Messungen [80] wurde der hiccup der Koagulationsphase der neuen Partikelgeneration zugeordnet, die im Void der bestehenden Generation heranwächst. Dieses Szenario wird nachfolgend mit orts- und zeitaufgelösten Polarisations- und Extinktionsmessungen mittels I-RCE und 1D-Extinktion untersucht. Dies ermöglicht die räumliche Unterscheidung verschiedener Staubgenerationen und die ortsaufgelöste quantitative In-situ-Bestimmung der Partikelgröße und -dichte. In diesem Kontext wird eine Methode entwickelt, um die mittels CRAS-Mie bestimmte Partikelgröße bei geschichtetem Wachstum zu größeren und kleineren Radien zu extrapolieren. Die beiden Schlüsselgrößen, Partikelgröße und -dichte, werden anschließend zur Untersuchung der Rolle des Staubdrucks im Kräftegleichgewicht der inhomogenen Nanostaubwolke verwendet. Weiterhin kann mit dem I-RCE auch die zeitliche Entwicklung des Voids betrachtet werden, was in Verbindung mit der Partikelgröße und -dichte neue Hypothesen zur Wachstumsdynamik nachfolgender Partikelgenerationen ermöglicht. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden zum Großteil in Ref. [129] veröffentlicht und bauen auf den Arbeiten von van de Wetering auf [79, 80].

Um zunächst den generellen Ablauf des Szenarios zu skizzieren, sind in Abbildung 6.15 (a) die ersten vier Wachstumszyklen in Form der normalisierten integrierten Streulichtintensität $I_{\text{total}}(t)$ sowie die optische Dicke $\tau(y = 12 \text{ mm}, t)$ dargestellt. Die experimentellen Untersuchungen wurden bei einer Leistung von $P_{\text{RF}} = 20 \text{ W}$ und einem Gasdruck von $p = 24 \text{ Pa}$ durchgeführt. Ab $t = 15 \text{ s}$ werden dem Arbeitsgas konstant 20 % Acetylen beigemischt, um eine gleichbleibende Precursor-Versorgung während des gesamten Experiments zu gewährleisten. Von den Partikeln gestreutes Licht wird erstmals nach 50

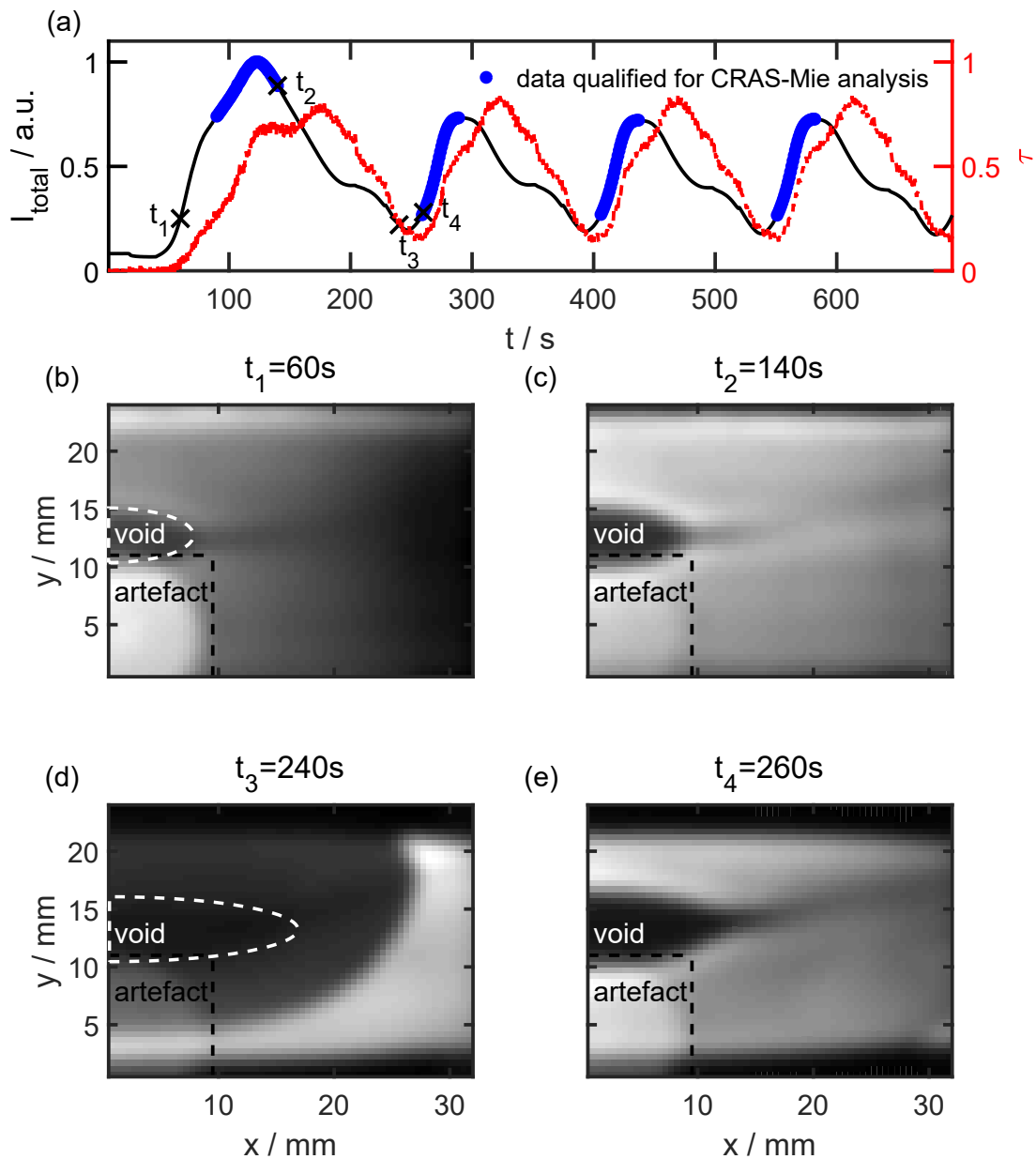


Abbildung 6.15: (a) Akkumulierte Streulichtintensität $I_{\text{total}}(t)$ für die ersten vier Wachstumszyklen. Die Zeitintervalle, die mittels CRAS-Mie-Analyse ausgewertet werden können, sind blau markiert. Zusätzlich ist die optische Dicke $\tau(y = 12 \text{ mm}, t)$ als rote gestrichelte Linie eingezeichnet. Die hohe Periodizität spiegelt das zyklische Partikelwachstum wieder. Nur der erste Zyklus weist im Vergleich Abweichungen auf. Die unteren Einzelbilder (b)–(e) zeigen die räumliche Intensitätsverteilung $I(x, y)$ für vier Zeitschritte (im oberen Graphen jeweils durch ein Kreuz markiert) für das gesamte Sichtfeld des I-RCE.

Sekunden beobachtet. Die via I-RCE gemessene räumliche Intensitätsverteilung ist in Abb. 6.15 (b)–(e) exemplarisch für vier Zeitpunkte dargestellt. Das Sichtfeld des Detektors entspricht der rechten Hälfte des Elektrodenzwischenraums (Kap. 4.1, Abb. 4.1). Der dunkle Bereich am linken Rand stellt das staubfreie Void dar. Unten links ist außerdem ein helles Artefakt, verursacht durch die Linse vor der Kamera des I-RCE, zu sehen. Dieser Bereich wird nachfolgend mit einem schraffierten Rechteck ausgeblendet. Der etwas hellere Bereich am oberen Bildrand in Abb. 6.15 (b) wird durch eine Inhomogenität des Laserstreifens verursacht. Diese ist nur zu Beginn kurz zu sehen, wenn die Staubwolke ihre maximale vertikale Ausdehnung erreicht. Später ist die Wolke in diesem Bereich durch die Plasmarandschicht, die sich vor den Elektroden ausbildet, begrenzt (s. Abb. 6.15 (c)–(e)). Im Zeitraum $t = 50 - 140$ s sind, abgesehen vom Void und den genannten Artefakten, keine räumlichen Unterschiede in der Intensitätsverteilung zu sehen und die Voidgröße bleibt konstant (s. Abb. 6.15 (b) und (c)). Die integrierte Intensität (Abb. 6.15 (a)) nimmt währenddessen, entsprechend der steigenden Partikelgröße während des Wachstums, zunächst weiter zu, bis diese bei $t = 124$ s ein Maximum erreicht. Bei $t_3 = 240$ s (Abb. 6.15 (d)) hat der hiccup bereits stattgefunden und es ist eine inhomogene Intensitätsverteilung, bestehend aus verschiedenen Schichten, erkennbar. Diese Bereiche unterschiedlicher Streulichtintensität weisen auf unterschiedlichen Partikelgrößen bzw. -dichten hin und sind damit ein erster Hinweis auf eine geschichtete Wolkenstruktur. Zwanzig Sekunden später ist in Abb. 6.15 (e) wieder eine homogene Intensitätsverteilung wie zu Beginn zu sehen, was auf eine einzige Partikelwolke gleicher Größe und Dichte hinweist. Die normalisierte integrierte Streulichtintensität (s. Abb. 6.15 (a)) ist zu diesem Zeitpunkt ebenfalls ähnlich wie zum Zeitpunkt $t_1 = 60$ s. Nach dem ersten Zyklus, der eine insgesamt langsamere Entwicklung zeigt, sind alle nachfolgenden Zyklen identisch.

6.2.1 Größenentwicklung bei geschichteten Staubwolken

Wie bereits in Kap. 3.2 und 5.2 angemerkt wurde, kann die klassische Mie-Theorie und damit die darauf basierende CRAS-Mie-Methode, nur auf optisch dünne Staubwolken angewendet werden. Entsprechend bilden Wolken mit großen Partikeln bei hohen Staabdichten eine obere Grenze für die Größenbestimmung. Die untere Grenze ist bei sehr kleinen Partikeln ($a < 100$ nm) gegeben, da diese im Regime der Rayleigh-Streuung liegen. In diesem Regime ist zum einen die Intensität des gestreuten Lichts sehr gering und zum anderen ist die Modulation des Polarisationszustands in Abhängigkeit von der Partikelgröße kaum ausgeprägt. Der Bereich zwischen diesen beiden Grenzen kann mit der CRAS-Mie-Methode

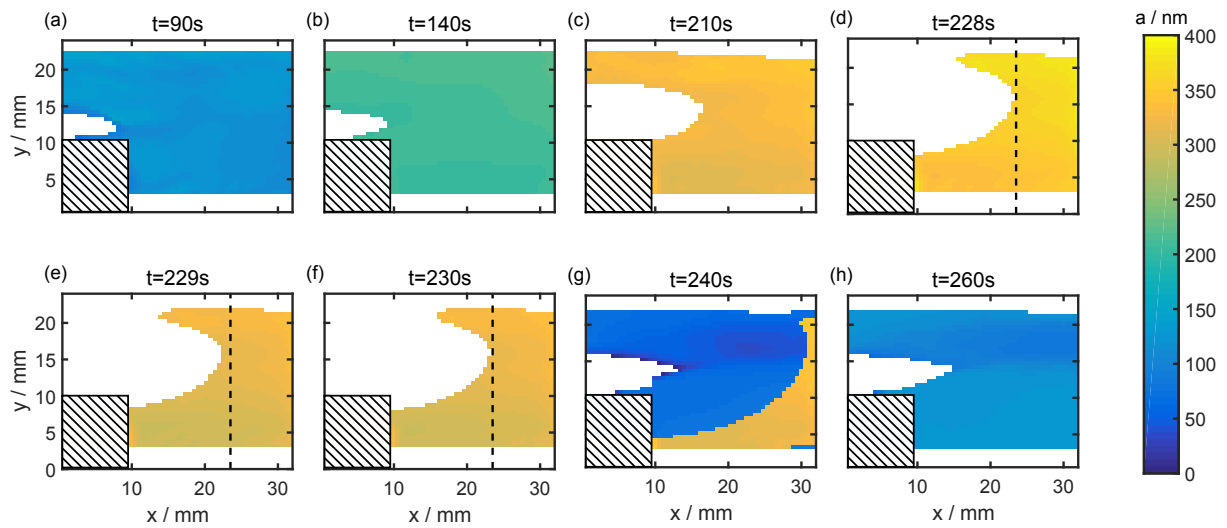


Abbildung 6.16: Ortsabhängige Partikelgröße für acht verschiedenen Zeitschritte. Die Einzelbilder (a)–(d) zeigen das lineare Wachstum der ersten Generation vor Auftreten des hiccup-Phänomens. Die anschließende Übergangsphase ist in (e)–(h) dargestellt. In diesem Zeitintervall wird geschichtetes Wachstum beobachtet, bis die ältere Partikelgeneration von der neuen verdrängt wird. Der hiccup selbst ist in den Bildern (e) und (f) zusehen. Die gestrichelte Linie markiert dabei die ursprüngliche Void-Ausdehnung zur besseren Sichtbarkeit.

direkt quantitativ ausgewertet werden. Er ist in Abb. 6.15 (a) für das hier betrachtete Szenario jeweils in den aufeinander folgenden Wachstumszyklen blau markiert. Die für den ersten Wachstumszyklus bestimmte ortsaufgelöste Größenentwicklung ist in Abb. 6.16 (a)–(b) dargestellt. Das im ersten Zyklus beobachtete Wachstum bei unbegrenzter Precursor-Versorgung ist im ganzen Volumen homogen und linear. Die Beobachtung von linearem Wachstum im Falle unbegrenzter Precursor-Versorgung wurde zuvor in anderen Szenarien gefunden und durch Vergleich mit Ex-situ-Methoden bestätigt (s. Kap. 6.1.1). Dieses lineare Partikelwachstum wird in den nachfolgenden Zyklen analog beobachtet.

Die direkte Bestimmung der linearen Größenentwicklung in bestimmten Zeitintervallen der einzelnen Wachstumszyklen kann weiter genutzt werden, um die Größenentwicklung über die oben genannten Grenzen hinaus zu extrapolieren (s. Kap. 6.1.1). Eine Skizze des Konzepts ist in Abb. 6.17 dargestellt. Um die hier betrachteten überlappenden Wachstumszyklen zu extrapolieren, ist es notwendig, die geschichteten Partikelgenerationen sowie staubfreie Bereiche, wie die Randschicht und das Void, räumlich zu unterscheiden. Für eine solche Unterscheidung ist es nötig, dass der Polarisationszustand des Streulichts vollständig mittels Stokes-Vektor quantifiziert wird. Dies wird im vorliegende Fall via I-RCE realisiert. Ist der vollständige Stokes-Vektor bekannt, so können zusätzlich zur Gesamtintensität

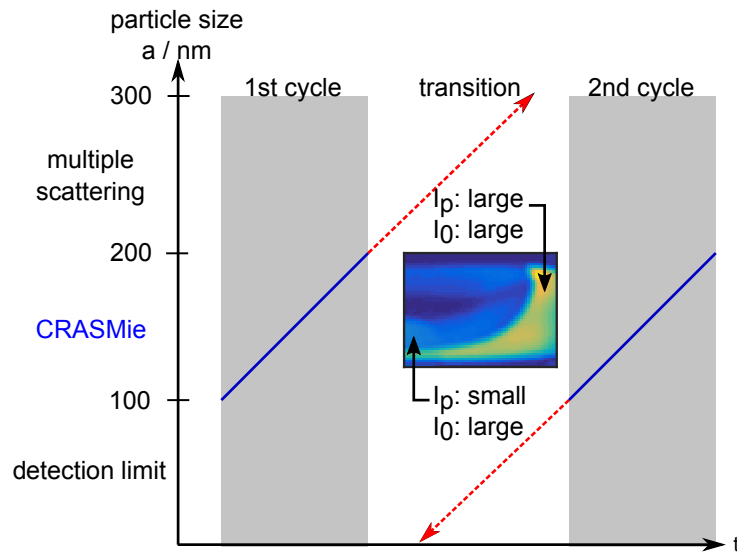


Abbildung 6.17: Konzept der Extrapolation von Größenentwicklungen bei linearem Wachstum. Das geschichtete Wachstum in der Übergangsphase wird mittels der bekannten Größenentwicklung der vorangegangenen und nachfolgenden Zyklen (graue Bereiche) quantifiziert. In der Mitte wird ein Einzelbild von $I_p(t = 240 \text{ s})$ gezeigt, anhand dessen verschiedene Staubgenerationen unterschieden werden können.

I_0 auch die polarisierten und unpolarisierten Anteile I_p bzw. I_u bestimmt werden (vgl. Abschnitt 3.1.2). Da drei Größen ohne weitere Analyse direkt aus dem modulierten Intensitätssignal bestimmt werden, sind die genannten Grenzen der Mie-Theorie hier irrelevant und es können drei Bereiche unterschieden werden:

1. Stauffreie Bereiche wie das Void und die Randschicht weisen eine geringe Gesamtintensität und ebenso eine geringe polarisierte Intensität auf.
2. Eine schon länger gewachsene Generation großer Partikel weist sowohl eine hohe Gesamtintensität als auch eine hohe polarisierte Intensität auf.
3. Ein neue Generation, bestehend aus kleinen Partikeln, zeichnet sich durch eine hohe Gesamtintensität und gleichzeitig eine geringe polarisierte Intensität aus.

Unter Verwendung der genannten Kriterien kann die Größenentwicklung in der Übergangsphase zwischen verschiedenen Staubgenerationen extrapoliert werden. Die mittels CRAS-Mie bestimmten Radien der benachbarten Zyklen fungieren dabei als Kalibrierung für das jeweilige lineare Wachstum. Die mit diesem Verfahren erweiterte orts aufgelöste Größenentwicklung des ersten Wachstumszyklus bis hin zum Auftreten des hiccup-Phänomens ist in Abbildung 6.16 (a)–(d) für vier verschiedene Zeitschritte im Intervall $t = 90 - 228 \text{ s}$

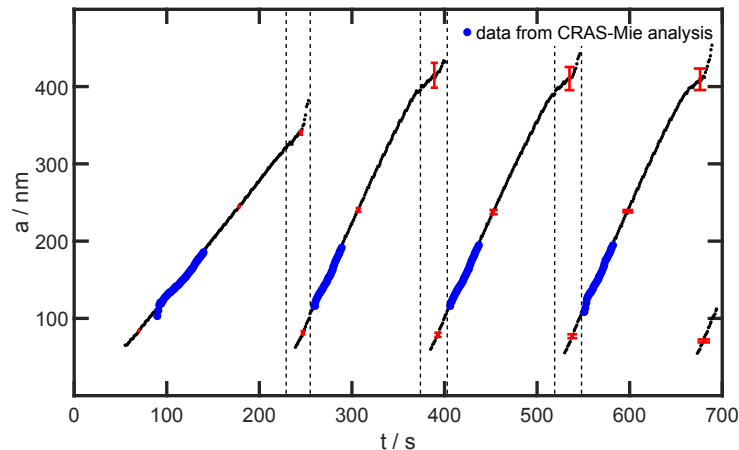


Abbildung 6.18: Mittlere Partikelgröße und Standardabweichung als Funktion der Zeit. Der Überlapp der verschiedenen Partikelgenerationen ist durch gestrichelte Linien markiert. Die blauen Bereiche können mittels CRAS-Mie-Analyse ausgewertet werden. Die schwarzen Daten wurden extrapoliert. Der erste Wachstumszyklus ist deutlich langsamer (1.6 nm/s) als die nachfolgenden (2.6 nm/s).

dargestellt. Das Void entwickelt sich bereits kurz nach Start des Partikelwachstums. Dessen Ausdehnung bleibt zunächst konstant (Abb. 6.16 (a)+(b)). Anschließend dehnt das Void sich weiter aus und hat sich bei $t = 228$ s bereits nach oben geöffnet. In Abb. 6.16 (e)–(g) ist der Übergang von einer Generation auf die nächste dargestellt. Zunächst wird bei $t = 229$ s (Abb. 6.16 (e)) der hiccup als plötzliche Kontraktion des Voids, gefolgt von erneuter Ausdehnung (Abb. 6.16 (f)) beobachtet. Zur besseren Sichtbarkeit des hiccups ist die ursprüngliche Ausdehnung des Voids (Abb. 6.16 (d)) nachfolgend in Abb. 6.16 (e) und (f) mit einer gestrichelten schwarzen Linie gekennzeichnet. Anschließend wächst die neue Generation von Partikeln per Akkretion weiter an (Kap. 2.3). Da die optische Empfindlichkeit des hier verwendeten Messaufbaus begrenzt ist, wird erst 10 s später Streulicht der neuen Partikelgeneration im Zentrum beobachtet. Entsprechend wird auch erst ab diesem Zeitpunkt das zuvor beschriebene Extrapolationsverfahren angewendet. Bei $t = 240$ s ist bereits ein großer Teil des Plasmavolumens mit der neuen Staubgeneration gefüllt und im Zentrum hat sich erneut ein Void gebildet. Anschließend wachsen beide Generationen weiter, bis die neue Generation die alte vollständig verdrängt hat und nun das ganze Plasmavolumen füllt (Abb. 6.16 (h)). Beide Staubgenerationen bleiben währenddessen scharf getrennt und es wird keine Durchmischung beobachtet.

Aus der ortsaufgelösten Größenentwicklung wird für jeden Zeitschritt im Anschluss die mittlere Größe für jede Staubgeneration bestimmt (Abb. 6.18). Die Übergangsphase, bei der geschichtetes Wachstum auftritt, ist mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Für

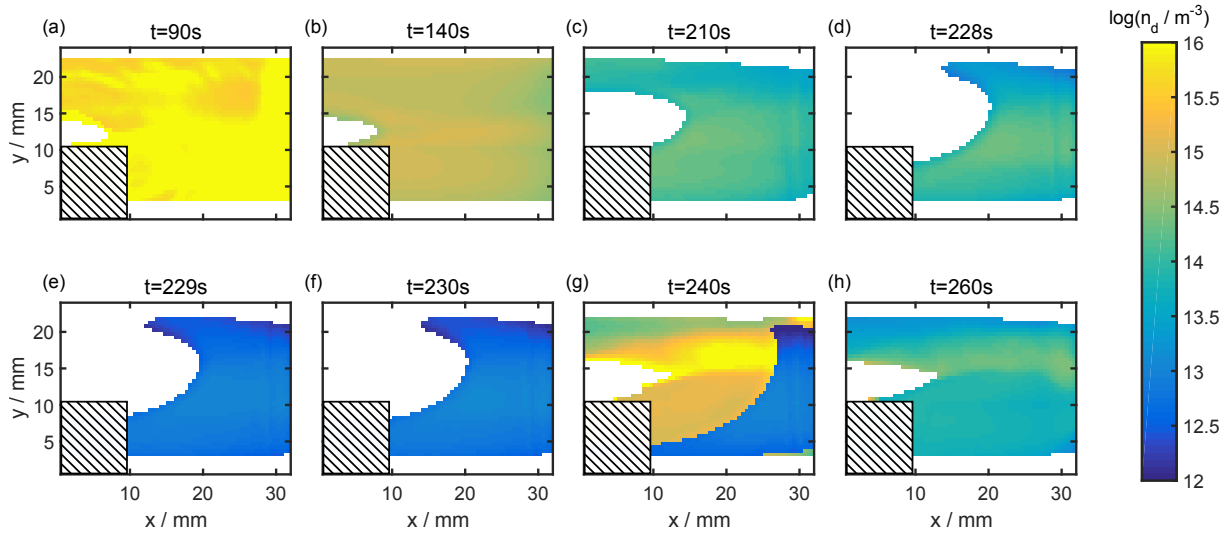


Abbildung 6.19: Logarithmische Darstellung der räumlichen Verteilung der Staubdichte. Die Bilder (a)–(d) zeigen die frühe Entwicklung, während der die erste Generation von Partikeln alleine im Volumen wächst. Die Dichte ist überwiegend homogen und weist einen starken Abfall über die Zeit auf. Die Dichteentwicklung während der Übergangsphase ist in den Bildern (e)–(h) dargestellt.

den ersten Wachstumszyklus im leeren Plasmavolumen erhält man eine Wachstumsrate von 1.6 nm/s . Der zweite sowie die nachfolgenden Zyklen laufen bei gleicher Acetylen-Beimischung mit einer Wachstumsrate von 2.6 nm/s deutlich schneller ab. Die Beobachtung zweier unterschiedlicher Wachstumsraten bestätigt bestehende REM-Messungen [80].

6.2.2 Dichte- und Voidentwicklung

Die räumliche Verteilung der Anzahldichte der Partikel ist in Abb. 6.19 für dieselben Zeitschritte wie die Größenentwicklung in Abb. 6.16 dargestellt. Insgesamt ist die Anzahldichte räumlich sehr homogen. Während die erste Generation von Partikeln im Plasmavolumen wächst ($t = 90 - 228 \text{ s}$), wird ein starker Dichteabfall beobachtet (Abb. 6.19 (a)–(d)). Wie zuvor in Abb. 6.16 (e)–(h) beobachtet, füllt in der Übergangsphase nach dem hiccup (Abb. 6.19 (e)–(f)) eine neue Generation von Partikeln das Void der vorherigen Generation. Hier werden die in Abb. 6.18 und 6.16 gefundenen Größenunterschiede in der jeweiligen Anzahldichte abgebildet. Die Dichte der neuen Partikelgeneration ist zunächst mehrere Größenordnungen höher als die Dichte der umgebenden älteren Generation. Anschließend wächst die neue Generation weiter an und dehnt sich währenddessen weiter im Volumen aus, während ihre Anzahldichte rapide abnimmt (Abb. 6.19 (g)–(h)). Ebenso nimmt auch die Dichte der umgebenden Staubgeneration ab, allerdings deutlich langsamer. Wäh-

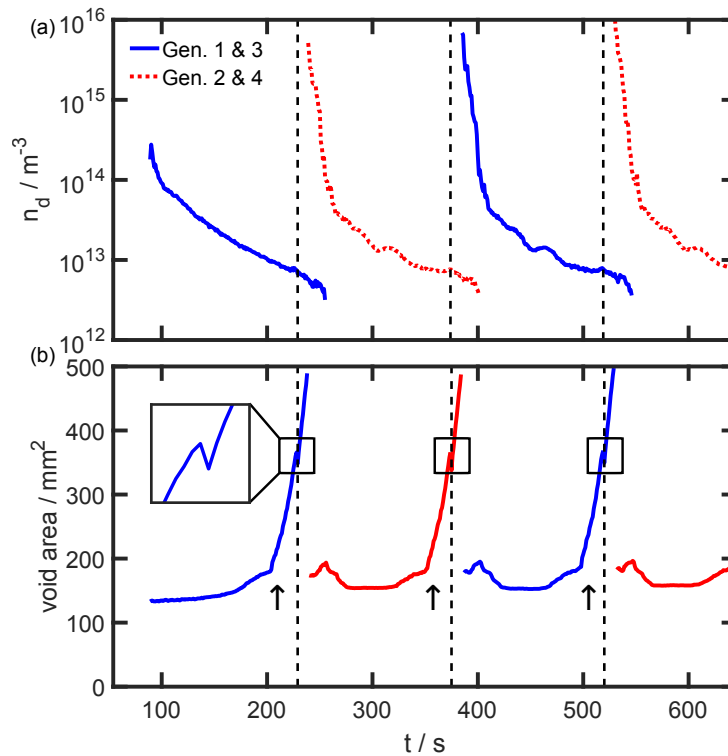


Abbildung 6.20: Mittlere Anzahldichte der Partikel und Voidgröße pro Einzelbild als Funktion der Zeit. Void und Randschichtbereiche wurden von der Dichteberechnung ausgenommen. Die sich abwechselnden Wachstumszyklen werden farblich unterschieden. Das Auftreten des hiccup-Phänomens ist in beiden Bildern durch eine gestrichelte Linie markiert. Der erste hiccup ist zusätzlich in einer vergrößerten Ansicht dargestellt. Die Pfeile markieren das Einsetzen der schnellen Voidausdehnung.

rendessen wird die umgebende Staubgeneration nach außen gedrängt, bis sie schließlich vollständig von der neuen Generation ersetzt wird und diese alleine das Plasmavolumen füllt (Abb. 6.19 (h)). Nun verläuft der Dichteabfall der verbleibenden Generation deutlich langsamer und entwickelt sich wie die vorherige Generation vor der Übergangsphase (s. Abb. 6.19 (b)–(d)).

Um die Gesamtentwicklung des Systems übersichtlich zu beschreiben, sind in Abb. 6.20 die zeitliche Entwicklung der mittleren Partikeldichte sowie der Voidgröße dargestellt. Die Dichteentwicklungen (Abb. 6.20 (a)) der überlappenden Partikelgenerationen sind zur klaren Unterscheidung abwechselnd farbcodiert. Deutlich zu erkennen ist der zuvor schon genannte starke Dichteabfall während des Wachstums jeder Partikelgeneration. In der zeitlichen Entwicklung der Voidgröße (Abb. 6.20 (b)) ist das zuvor beschriebene hiccup-Phänomen im vergrößerten Ausschnitt als scharfer Abfall der Voidgröße deutlich zu sehen. Die erste Generation von Partikeln wächst im leeren Plasmavolumen und weist

eine deutlich niedrigere Maximaldichte im Vergleich mit den nachfolgenden Partikelgenerationen auf. Der Dichteabfall verläuft hier gleichbleibend nahezu exponentiell. Bei allen nachfolgenden Generationen weist der Dichteabfall zwei Zeitskalen auf. Zunächst wird ein schneller Abfall über zwei Größenordnungen innerhalb von 35 s beobachtet. Anschließend verläuft der Dichteabfall deutlich langsamer und der Verlauf ist vergleichbar zur ersten Partikelgeneration. Der schnelle Abfall zu Beginn fällt dabei mit der Übergangsphase zusammen (vgl. Abb. 6.18), in der die neue Generation noch von der alten umschlossen wird. Währenddessen vergrößert sich das Volumen der inneren Wolke um das drei- bis vierfache und die umgebende Generation wird aus dem Plasma entfernt. Die neue Generation weist zu Beginn eine sehr hohe Dichte bis zu $n_d = 5 \times 10^{16} \text{m}^{-3}$ auf, die die Ionendichte in einem solchen System übersteigt (s. Tab. 6.1, $n_i = 5 \times 10^{15} \text{m}^{-3}$). In diesem Fall ist ein großer Teil der Partikel ungeladen und sollte die Entladung unter dem Einfluss von Gravitation und Epsteinreibung [91] verlassen. Daraus ergibt sich im vorliegenden Experiment für ein 50 nm-Partikel eine Residenzzeit von etwa 10 s. Diese kann durch Ladungsfluktuationen verlängert werden, eine genaue Abschätzung wäre hier nur mit detaillierter Modellierung möglich. Sobald die neue Generation alleine das ganze Volumen füllt, ist diese vollständig geladen und entsprechend durch die elektrische Feldkraft effizienter eingeschlossen. Dann verläuft der Dichteabfall, wie in Abb. 6.20 (a) zu sehen, entsprechend langsamer.

Trotz des rapiden Abfalls zu Beginn ist die Dichte der neuen Partikelgeneration am Ende der Übergangsphase ($t = 255 \text{s}$) noch etwa 17-mal höher als die der umgebenden Wolke. Bevor der hiccup die Übergangsphase zwischen zwei Partikelgenerationen einleitet, zeigt die Entwicklung der Voidgröße in Abb. 6.20 (b) weiteres charakteristisches Verhalten: Zunächst wird für ca. 10 s eine zunehmend verlangsamte Void-Ausdehnung beobachtet, an dessen Ende die Voidgröße nahezu stagniert. Dann steigt die Voidgröße plötzlich ca. 23 s vor dem hiccup sprunghaft an, gefolgt von einer schnellen linearen Ausdehnung bis zum Auftreten des hiccup-Phänomens. Der sprunghafte Anstieg der Voidgröße, sowie die Entwicklung davor und danach werden wiederholt jedesmal 23 s vor dem hiccup beobachtet. Gleichzeitig zeigen die Größen- und Dichteentwicklung (Abb. 6.18 und 6.20 (a)) der umgebenden Staubgeneration keine dynamischen Veränderungen.

6.2.3 Kräfte in geschichteten Staubsystemen

Die gleichzeitige Bestimmung der jeweiligen Partikelgröße und -dichte in beiden Partikelgenerationen ermöglicht die Berechnung des Staubdrucks sowie der Ladungsreduktion durch Elektronenverarmung bei hohen Staubdichten. Damit ist erstmals eine quantitative

	Homogenes Wachstum	Geschichtetes Wachstum
E / Vm^{-1}	400	400
$p_{\text{gas}} / \text{Pa}$	11	24
n_i / m^{-3}	2.5×10^{15}	5×10^{15}
$a / 10^{-9} \text{ m}$	200	75 / 350
n_d / m^{-3}	4.5×10^{13}	$1 \times 10^{14} / 5 \times 10^{12}$
Z_d	58	50 / 1000
$a_{\text{WS}} / 10^{-6} \text{ m}$	17	36

Tabelle 6.1: Verwendete Parameter für die Abschätzung des Staubdrucks für verschiedene Szenarien. In der Spalte für geschichtetes Wachstum bezeichnen doppelte Einträge die innere/äußere Staubgeneration.

Bewertung des Einflusses dieser Vielteilcheneffekte auf das Kräftegleichgewicht des Systems möglich. Um den Einfluss des Staubdrucks bzw. der daraus resultierenden Kraft im Vergleich zur elektrischen Feldkraft zu untersuchen und damit die Relevanz des Staubdrucks für das Kräftegleichgewicht zu bewerten, müssen beide Kräfte selbstkonsistent berechnet und verglichen werden.

Für die Berechnung werden zusätzlich zur Größe und Anzahldichte der Partikel die Ionendichte n_i und das elektrische Feld E benötigt. Beide Größen wurden für ein vergleichbares Experiment bei [63] via Staubdichtewellen-Diagnostik bestimmt. Der dort verwendete Aufbau basiert auf einer baugleichen Plasmakammer (Suleika), d.h. Rezipient, Elektrodendurchmesser und -abstand haben identische Abmessungen. Die Parallelplattenentladung wurde ebenfalls bei 13.56 MHz betrieben. Die HF-Leistung betrug 8 W und der Gasdruck innerhalb der Kammer 11.5 Pa. Im Folgenden werden der Staubdruck, die daraus resultierende Kraft und die elektrische Feldkraft zunächst für die homogene Staubwolke bei [63] und anschließend für das hier untersuchte Szenario mit geschichtetem Wachstum berechnet. Dies erlaubt zusätzlich den Vergleich zwischen homogener und inhomogener Staubwolke. Die nachfolgend verwendeten Werte aller benötigter Größen sind in Tabelle 6.1 für beide Szenarien zusammengefasst. Aufgrund der sehr hohen Staubdichten in beiden Systemen kommt es zur Elektronenverarmung, die einen signifikanten Havnes-Effekt verursacht [60, 62]. Daher ergibt sich die Staubladungszahl direkt aus dem Verhältnis aus Ionendichte n_i und Staubdichte n_d nach Gl. (2.22) zu $Z_d = n_i/n_d$. Löst man diese Gleichung nach n_i , und setzt dies in die Gleichung für den Staubdruck (Gl. (2.40)) ein, erhält man für den Staubdruck bei starker Elektronenverarmung

$$p_d = n_d k_B T_d (1 + Z_d) . \quad (6.3)$$

Unter der Annahme, dass die Staubtemperatur der Raumtemperatur entspricht, $T_d = 300$ K, erhält man mit den Werten aus Tab. 6.1 für die homogene Staubwolke bei [63] den Staubdruck $p_d = 1.1 \times 10^{-5}$ Pa. Das Ergebnis stellt eine untere Grenze des Staubdrucks dar, da die Staubtemperatur aufgrund von Ladungsfluktuationen erhöht sein kann [101, 132]. Man erhält weiter die aus dem Staubdruck resultierende Kraftwirkung auf die Partikel

$$F_p = p_d \pi a_{ws}^2 = 1 \times 10^{-14} \text{ N} . \quad (6.4)$$

Dabei ist a_{ws} der Wiegner-Seitz-Radius der Partikel. Um das elektrische Feld an der Voidkante zu erhalten, wird das parabolische Profil bei [63] (s. Abb. 8(b)) extrapoliert. Man erhält $E = 400 \text{ Vm}^{-1}$ und damit die elektrische Feldkraft

$$|F_E| = Z_d e E = 3.7 \times 10^{-15} \text{ N} . \quad (6.5)$$

Beide Kräfte, F_p und F_E , sind offensichtlich vergleichbar. Daher ist es zwingend notwendig, den Staubdruck bzw. dessen Kraftwirkung auf die Partikel bei der Betrachtung des Kräftegleichgewichts an der Voidkante einer homogenen monodispersen Staubwolke zu berücksichtigen.

Nun wird das hier vorgestellte inhomogene Szenario mit geschichtetem Wachstum betrachtet. Dabei wird die Interaktion beider Staubgenerationen während der Übergangsphase untersucht. Entsprechend wird im Folgenden der Einfluss des Staubdrucks der inneren Generation auf Partikel der umgebenden Generation an der Grenzfläche zwischen beiden Wolken betrachtet. Aufgrund des im Vergleich zum homogenen System doppelt so großen Gasdrucks ($p = 24$ Pa) wird hier mit der doppelten Ionendichte aus [63] gerechnet, d.h. $n_i = 5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$. Unter Berücksichtigung der Elektronenverarmung erhält man mit Gl. (6.3) den Staubdruck der inneren Generation $p_{d,i} = 2.1 \times 10^{-5}$ Pa. Um die resultierende Kraftwirkung auf Partikel der umgebenden Generation zu erhalten, werden Z_d sowie a_{ws} für $n_d = 5 \times 10^{12} \text{ m}^{-3}$ und $a = 350$ nm berechnet. Man erhält mit Gl. (6.4) die resultierende Kraftwirkung auf die umgebende Generation

$$F_{p,2} = 8.6 \times 10^{-14} \text{ N} . \quad (6.6)$$

sowie nach Gl. (6.5) die elektrische Feldkraft

$$|F_{E,2}| = 6.4 \times 10^{-14} \text{ N} . \quad (6.7)$$

Erneut sind beide Kräfte vergleichbar. Entsprechend trägt der Staubdruck der inneren Wolke bei geschichtetem Wachstum beträchtlich zur Verdrängung der äußeren Wolke bei. Die Berechnungen für beide Szenarien zeigen, dass sowohl in homogenen als auch inhomogenen Nanostaubwolken der Havnes-Effekt und der Staubdruck als Vielteilcheneffekte unbedingt berücksichtigt werden müssen.

6.2.4 Betrachtung der Voiddynamik

Die Kenntnis der in Kap. 6.2.1 und 6.2.2 dargestellten orts aufgelösten Größen- und Dichteentwicklung ermöglicht in Kombination mit der Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Voidgröße (Kap. 6.2.2, Abb. 6.20 (b)) neue Hypothesen zur Wachstumsdynamik nachfolgender Partikelgenerationen.

Während der Übergangsphase, bei der sich verschiedene Wachstumszyklen überlappen, weist die Void-Dynamik neben dem ausgeprägten und bereits untersuchten hiccup [79, 80, 82] weiteres komplexes Verhalten auf. Vorausgehend wird zunächst eine zunehmend verlangsamte Ausdehnung des Voids beobachtet, gefolgt von einem sprunghaften Anstieg der Voidgröße und weiterer schneller Ausdehnung, welche bis zum Auftreten des hiccup anhält.

Da die umgebende Wolke via Messungen der Größen- und Dichteentwicklung vollständig quantifiziert ist, sollten sichtbare Veränderungen der Dynamik des Voids entweder in der zeitlichen Entwicklung dieser Daten wiedergespiegelt werden oder aber durch neue Wachstumsprozesse unterhalb der Detektionsgrenze der verwendeten I-RCE bzw. Extinktionsmessungen verursacht werden. Während der beschriebenen Entwicklung der Voidgröße wird keine korrespondierende Dynamik der Größen- und Dichteentwicklung festgestellt (s. Kap. 6.2.2, Abb. 6.20). Daraus wird geschlossen, dass die beobachteten Phänomene mit dem Wachstumsbeginn einer neuen Partikelgeneration verknüpft sind. Weiterhin tritt das sprunghafte Einsetzen der schnellen Void-Ausdehnung immer 23s vor dem bekannten hiccup-Phänomen auf, welches die Koagulationsphase der nächsten Partikelgeneration markiert [80]. Daher sollten vorherige Entwicklungen mit der vorausgehenden Nukleationsphase verknüpft sein. Ausgehend von diesen Beobachtungen und Überlegungen wird an dieser Stelle eine Beschreibung des Partikelwachstums (s. Kap. 2.3) vorgeschlagen, bei dem die einzelnen Wachstumsphasen bzw. deren Übergänge jeweils durch charakteristische Entwicklungen des Voids wiedergespiegelt werden (s. Abb. 6.21).

Viele Experimente [70, 103, 105, 106] und Simulationen [47] beobachten, dass negative Ionen die essentiellen Precursor für weitere Polymerisation sind, welche letztlich zu Parti-

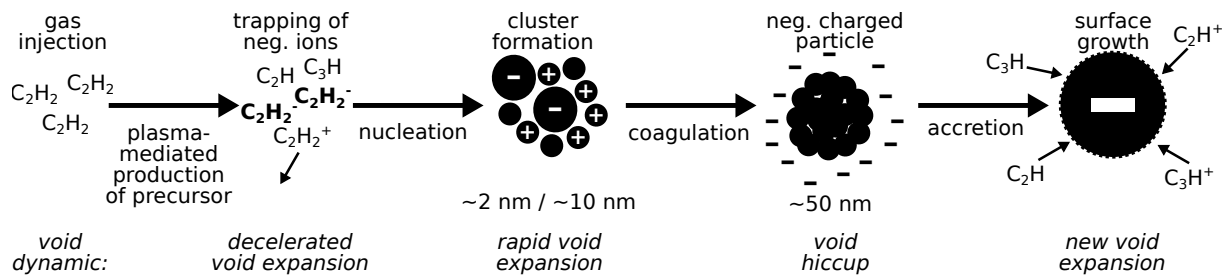


Abbildung 6.21: Partikelwachstum in einem reaktiven Argon-Acetylen Plasma. Dargestellt sind die wesentlichen Übergänge zwischen den einzelnen Wachstumsphasen sowie die hier vorgeschlagene korrespondierende Void-Dynamik.

kelwachstum führt. Dabei wird eine kritische Menge an negativen Ionen benötigt, welche durch Ladungsaustauschstöße die Residenzzeit aller Precursor im Plasma zu erhöhen und so weiteres Cluster-Wachstum zu ermöglichen [133]. Dies wurde durch Experimente bestätigt, bei denen das Wachstum von Clustern erst ab einer bestimmten Konzentration negativer Ionen beobachtet wurde [103].

Der Einschluss von negativen Ionen bis zu einer kritischen Menge führt zu einer zunehmend erhöhten Konzentration negativer Ionen im Zentrum des Plasmas. Die erhöhte Konzentration negativer Ionen führt zu einer Abflachung des positiven Plasmapotentials. Als Folge davon nimmt der Ionenwind im Zentrum des Voids ab, während das elektrische Feld zunimmt, und die Ausdehnung des Voids wird entsprechend immer mehr verlangsamt.

Ausgehend von der bisherigen Hypothese sollte der anschließende sprunghafte Anstieg der Voidgröße, gefolgt von schneller Ausdehnung das Einsetzen der Nukleation von Clustern markieren, wenn weitere Polymerisation ausgehend von negativen Ionen die Verlustprozesse insgesamt überwiegt. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass der nachfolgende hiccup die Koagulation markiert. Die schnelle Void-Ausdehnung weist generell auf einen Anstieg des Ionenwinds hin – umgekehrt zur zuvor beschriebenen Entwicklung. Die zugrunde liegende Ursache kann mit den vorliegenden Informationen an dieser Stelle nicht weiter eingegrenzt werden. Allerdings passt der lineare Anstieg der Voidgröße zum generellen Bild, dass die Nukleation kontinuierlich abläuft, bis sie am Ende der Koagulation durch das Einsetzen der Akkretion beendet wird.

In diesem Abschnitt wurde geschichtetes Wachstum als Beispiel für ein inhomogenes Staubsystem umfassend mit ortsaufgelösten Diagnostiken untersucht. Die in situ Beobachtung unterschiedlicher Wachstumsraten bestätigt dabei bisherige Befunde [80]. Darüber hinaus konnte die komplexe zeitliche Entwicklung der Anzahldichte überlappender Generatio-

nen erstmals quantitativ beschrieben werden. Des Weiteren war durch die vollständige Beschreibung der Größen- und Dichteentwicklung der Staubgenerationen eine erweiterte Betrachtung des Kräftegleichgewichts möglich. Es wurde gezeigt, dass Vielteilcheneffekte bei hohen Staumdichten unbedingt berücksichtigt werden müssen. Zudem ermöglicht eine genaue Betrachtung der Void-Dynamik in Kombination mit den Größen- und Dichtemessungen neue Hypothesen zum Zusammenhang zwischen dem Wachstum einer neuen Partikelgeneration und der Void-Dynamik der umgebenden Staubwolke.

7 | Diskussion

Für das Verständnis der nanostaubigen Plasmen müssen die zentralen Schlüsselgrößen, Partikelgröße und Anzahldichte, für jedes Szenario genau bestimmt werden, da der individuelle Prozess von einem komplexen Zusammenspiel aus Plasmaparametern, Gasfluss, Precursor-Versorgung und räumlicher Precursor-Verteilung sowie Entladungsgeometrie abhängt. Zur in situ Größenbestimmung via Mie-Ellipsometrie wurde die CRAS-Mie-Methode als stabile, automatische Analysemethode entwickelt. Neben den Annahmen der Mie-Theorie, dass die untersuchten Partikel homogen, monodispers und sphärisch sind, nimmt die Methode einen zeitlich konstanten Brechungsindex an, um eine eindeutige Analyse der Polarisationsdaten zu gewährleisten. Andere Untersuchungen finden dazu in reaktiven Plasmen [36, 37, 70, 74] Partikel mit *Core-Shell*-Strukturen. In diesem Fall bestehen die Partikel aus einem „harten“ Kern und einer „porösen“ Schale mit jeweils verschiedenen Brechungsindizes. Für Partikelwachstum in einem Argon-Acetylen-Plasma [36], vergleichbar mit den Prozessen in dieser Arbeit, wurden für Partikel kleiner und größer als 65 nm jeweils unterschiedliche Brechungsindizes bestimmt, wobei der Wert für $a < 65$ nm auf einen Graphitkern $a \approx 25$ nm und damit eine Core-Shell-Struktur hinweist. Kovačević et al. [37] haben Graphitkerne $a < 10$ nm gemessen. Größere Partikel können in [36] mit einem konstanten Brechungsindex beschrieben werden, was mit den Ergebnissen dieser Arbeit zu Partikelwachstum im Bereich 100 – 230 nm übereinstimmt. Dies ist plausibel, da das Volumen der Partikel mit a^3 zunimmt und daher der Beitrag des Kerns zum Streuprozess bei größeren Partikeln vernachlässigbar ist. Die Annahme eines zeitlich konstanten Brechungsindex wird in dieser Arbeit außerdem durch Untersuchungen bei verschiedenen Laserwellenlängen abgesichert. Bei identischen Experimentparametern wurde unabhängig die gleiche Größenentwicklung mit unterschiedlichen Brechungsindizes gefunden. Untersuchungen zur Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex [124] in Argon-Acetylen-Plasmen zeigten einen nichtlinearen Verlauf von $N(\lambda)$. Die dort gefundenen Werte sind vergleichbar, allerdings ist ein genauer Abgleich nicht möglich, da die Daten dieser Arbeit zum Teil außerhalb des in [124] betrachteten Wellenlängenintervalls liegen.

Die CRAS-Mie-Methode nimmt kein Modell zur Beschreibung des Partikelwachstums an, sondern lässt beliebige Größenentwicklungen zu. Damit unterscheidet sich die Methode wesentlich von bestehenden Verfahren, die zur Größenbestimmung entweder lineares Wachstum annehmen [40], oder aber auf Modellfunktionen, abgeleitet aus ex situ REM-Messungen [36, 74] angewiesen sind. Der Einsatz dieser Ex-situ-Methoden erfordert in der Regel einen Abbruch des Wachstums zur Probenentnahme und ist daher nur sehr eingeschränkt bei sehr hoher Reproduzierbarkeit des untersuchten Szenarios unter kontrollierten Bedingungen möglich. Dagegen ist die in situ Bestimmung von Größenentwicklung und komplexem Brechungsindex bei CRAS-Mie völlig unabhängig von Ex-situ-Methoden, daher non-invasiv und zur Untersuchung von Partikelwachstum besonders geeignet. Zudem weist die Größenbestimmung mittels CRAS-Mie eine Unsicherheit von etwa 5 – 10 % auf, was eine deutliche Verbesserung gegenüber bestehenden Methoden darstellt [36]. Vergleiche von mittels CRAS-Mie bestimmten Größenentwicklungen mit ex situ REM- und RKM-Messungen bestätigen zusätzlich die Verlässlichkeit der Methode.

Da bei der CRAS-Mie-Methode keine Modellannahmen zur Entwicklung der Partikelgröße gemacht werden, ermöglicht die Methode erstmals die quantitative Beschreibung nichtlinearer Größenentwicklungen, wie sie, z.B. nach Abschalten der Precursor-Versorgung, bei Partikelwachstum bis zu einer finiten Größe (s. Kap. 6.1.3) auftreten. Dies ermöglicht die in situ Erzeugung von Nanostaubwolken mit definierter Partikelgröße und -dichte. Ein solches System kann als kontrollierte in situ Staubquelle genutzt werden, um vollständig quantifizierte nanostaubige Plasmen für die Untersuchung dynamischer Phänomene bereitzustellen. Das Verfahren wurde bisher erfolgreich zur Untersuchung von Staubdichtewellen [63] sowie bei der Tomografie von Ätzprozessen [130] eingesetzt.

Darüber hinaus können vollständig charakterisierte Wachstumsprozesse als Modellsystem zum Vergleich mit Simulationen verwendet werden. Dies wurde in dieser Arbeit genutzt, um erstmals den Einfluss von Mehrfachstreuung in optisch dicken Staubwolken auf die Größenbestimmung via Mie-Ellipsometrie zu untersuchen. Bestehende Methoden [36, 40, 74] können nur in optisch dünnen Systemen angewendet werden, wenn Einfachstreuung der dominierende Streuprozess ist. Um langfristig verbesserte Analysemethoden zu ermöglichen, die Mehrfachstreuung bei Streulichtmessungen berücksichtigen können, wurden mit Hilfe von 3D-Strahlungstransportsimulationen Streulichtmessungen in optisch dicken Wolken modelliert und mit experimentell bestimmten Daten verglichen [123]. Trotz eines stark vereinfachten Modells, das eine zeitlich und räumlich konstante Partikeldichte sowie eine perfekt zylindrische Staubverteilung annimmt, lieferten diese Simulationen bereits sehr gute Ergebnisse bis zu Partikelradien von $a = 270$ nm. Damit legen diese Untersuchungen,

ausgehend von klassischer Mie-Theorie, den Grundstein für eine erweiterte Beschreibung von Lichtstreuung an kleinen Partikeln in optisch dicken Nanostaubwolken.

Aufbauend auf der CRAS-Mie-Methode wurde in dieser Arbeit das Imaging-Rotating-Compensator-Ellipsometer entwickelt, um in situ eine orts- und zeitaufgelöste Bestimmung des vollständigen Polarisationszustands zu ermöglichen. Damit ist eine absolute quantitative in situ Größenbestimmung von Nanostaub durch Streulichtmessungen im Plasma ohne zusätzliche Diagnostiken möglich. Dies ist ein entscheidender Fortschritt gegenüber bestehenden 2D-Diagnostiken zur Größenbestimmung, wie der Imaging-Mie-Diagnostik [40]. Letztere muss zusätzlich mit einer Einzelmessung des Polarisationsgrades kalibriert werden und kann daher nur in homogenen Staubsystemen quantitative Ergebnisse liefern. Das I-RCE überwindet diese Beschränkung und ermöglicht so erstmals die quantitative in situ Untersuchung inhomogener Nanostaubwolken mit bildgebender Mie-Ellipsometrie. Dies wurde exemplarisch anhand der Untersuchung zeitlich überlappender Wachstumsprozesse [129] demonstriert. Darüber hinaus wird durch die Kombination des I-RCE mit 1D-Extinktionsmessungen zusätzlich in situ die orts aufgelöste Anzahldichte der Partikel bestimmt. Dies war zuvor in situ nur qualitativ mittels Streuintensitätsmessungen [134] oder via Tomographie [130] nur in finiten Staubwolken möglich.

Bei geschichtetem Wachstum wächst eine neue Generation von Partikeln innerhalb des Voids einer zuvor gewachsenen Generation. Das Wachstum der neuen Generation führt zu einem schnellen Anwachsen des nun nicht mehr staubleeren Voids, bis die neue Partikelgeneration das ganze Plasmavolumen füllt und die vorangegangene Generation vollständig verdrängt wird. Der Übergang von einer Partikelgeneration auf die nächste wird von einer plötzlichen Kontraktion des Voids, dem hiccup, angezeigt. Mit dem neu entwickelten I-RCE konnten die in diesem Szenario entstehenden geschichteten Staubwolken erstmals in situ räumlich unterschieden und die Größenentwicklungen der beiden Staubgenerationen individuell bestimmt werden. Dabei unterschied sich die Wachstumsrate des ersten Wachstumszyklus gegenüber der aller nachfolgenden Zyklen, was bisherige Befunde aus REM-Messungen bestätigt [80]. Beim ersten Zyklus wachsen die Partikel im leeren Plasmavolumen, wogegen das Wachstum des zweiten und aller nachfolgenden Zyklen jeweils im Void der zuvor gewachsenen Partikelgeneration stattfindet. Die im Vergleich zum ersten Zyklus erhöhte Wachstumsrate aller nachfolgenden Zyklen weist daher auf eine höhere Ionenproduktion im Void hin. Dieser Befund wird durch aktuelle Simulationen gestützt [45], welche eine erhöhte Ansammlung negativer Ionen im Void fanden. Reaktionen dieser negativen Ionen dominieren aufgrund ihrer langen Residenzzeit im Plasmavolumen die plasmachemischen Prozesse [47], daher ist eine schnelleres Partikelwachstum innerhalb des Voids plausibel.

Durch die Kombination des I-RCE mit 1D-Extinktionsmessungen konnte die komplexe zeitliche Entwicklung der Anzahldichte überlappender Generationen erstmals quantitativ beschrieben werden. Dies ermöglichte die Berechnung des Staubdrucks sowie der Ladungsreduktion durch Elektronenverarmung bei hohen Staubdichten. Damit ist erstmals eine quantitative Bewertung des Einflusses dieser Vielteilcheneffekte auf das Kräftegleichgewicht des Systems möglich. Die gemessenen Staubdichten verursachen einen signifikanten Havnes-Effekt und die aus dem elektrostatischen Druck resultierende Kraft liegt in der Größenordnung der elektrischen Feldkraft. Dies zeigt, dass Vielteilcheneffekte bei der Betrachtung von Kräftegleichgewichten in Nanostaubwolken unbedingt berücksichtigt werden müssen.

Ergänzend zur Größen- und Dichteentwicklung der Partikel wurde im Rahmen dieser Arbeit auch die zeitliche Entwicklung der Voids untersucht. Die Void-Dynamik weist neben dem hiccup weiteres dynamisches Verhalten auf, welches diesem vorausgeht. Zunächst wurde eine Verlangsamung der Void-Ausdehnung beobachtet, bis die Voidgröße nahezu stagnierte, gefolgt von einer rapiden schnellen Ausdehnung bis hin zum Auftreten des hiccup. Diese Dynamik wurde auch in [79] beobachtet und diskutiert. Dort wurde das rapide Einsetzen der schnellen Void-Ausdehnung zunächst mit einem Modell basierend auf den Kräften, die auf die einzelnen Partikel wirken, abgeschätzt. Bei dieser Modellbetrachtung wird ab einem kritischen Partikelradius der Ionenwind die dominante Kraft und als Folge werden die negativ geladenen Partikel nach außen gedrückt, was zur beobachteten plötzlich einsetzenden schnellen Void-Ausdehnung führt. Problematisch bei diesem Erklärungsansatz ist, dass für diesen kritischen Radius mit dem Modell [79] $a \approx 60 - 75$ nm berechnet wurde und mit ex situ REM-Messungen $a \approx 120$ nm bestimmt wurden [80]. Diese Ergebnisse sind widersprüchlich. Darüber hinaus ist eine Einzelteilchenbetrachtung, wie sie im Modell bei [79] vorgenommen wurde, in Nanostaubwolken generell problematisch, da dort Anzahldichten erreicht werden, die zu einer signifikanten Elektronenverarmung führen. Diese verursacht einen starken Havnes-Effekt, welcher wiederum die Partikelladung [63] und damit das Kräftegleichgewicht beeinflusst.

Im Kontext der widersprüchlichen Befunde zu einem kritischen Partikelradius und der zuvor gezeigten Relevanz von Vielteilcheneffekten in den hier betrachteten Nanostaubwolken wurde in dieser Arbeit ein neuer Ansatz zur Deutung der beobachteten Void-Dynamik vor Auftreten des hiccup-Phänomens vorgeschlagen. Auch wenn es auf den ersten Blick problematisch erscheint, basierend auf Streulichtuntersuchungen Aussagen über das Wachstum von Partikeln unterhalb der Detektionsgrenze zu machen, so erlaubt die genaue Kenntnis der zuvor gewachsenen Partikelgeneration via ihrer Größe- und Dichteentwicklung in Ver-

bindung mit der beobachteten Void-Dynamik zumindest eine wohlbegründete Vermutung. Ergänzt man diese Betrachtung weiter um das nachfolgende hiccup-Phänomen, dass die Koagulation anzeigt [80], so betrachten wir die vorausgehende Wachstumsdynamik der neuen Partikelgeneration, bestehend aus der Ansammlung negativer Ionen zu Beginn und dem anschließenden Einsetzen der Nukleation, als die wahrscheinliche Ursache für die gleichzeitig beobachtete Void-Entwicklung.

8 | Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Wachstum von Nanopartikeln in einem reaktiven Argon-Acetylen-Plasma mit neu entwickelten Analysemethoden und neuen orts aufgelösten in situ Diagnostiken untersucht. Dabei wuchsen die Partikel durch plasmachemische Prozesse direkt im Plasma, indem Acetylen als reaktives Gas dem Edelgas der Entladung beigemischt wurde [36, 37]. Die Partikel können über einen weiten Größenbereich von einigen zehn bis mehreren hundert Nanometern erzeugt werden und bilden im Plasma ausgedehnte Wolken, da die Gravitation aufgrund der geringen Partikelgröße vernachlässigbar ist.

Die Nanopartikel können im Plasma leicht Anzahldichten in der Größenordnung von einigen Prozent der Ionendichte erreichen und haben infolgedessen substantiellen Einfluss auf das umgebende Plasma. Daher ist neben dem Wachstumsprozess selbst die Wechselwirkung der gewachsenen Nanopartikel mit dem Plasma von grundlegendem Interesse. Aufgrund dieser Wechselwirkung treten komplexe zeitabhängige Phänomene, wie selbsterregte Staubbichtewellen [18, 52], staubfreie Bereiche im Zentrum der Entladung, sogenannte Voids [54–56], und andere Instabilitäten [57–59], auf. Außerdem kommt es aufgrund der hohen Staubbichte zur Elektronenverarmung im Plasmavolumen [60].

Um weiterführende Untersuchungen der genannten Phänomene in Nanostaubwolken zu ermöglichen, müssen die zentralen Schlüsselgrößen dieser Systeme, die Partikelgröße und die Anzahldichte, bestimmt werden. Dazu wurde in dieser Arbeit die CRAS-Mie-Methode entwickelt, die eine stabile, automatische Bestimmung der Partikelgröße mittels Mie-Ellipsometrie ermöglicht [117]. In Kombination mit Extinktionsmessungen konnte zusätzlich die Anzahldichte der Partikel bestimmt werden.

Darauf aufbauend wurde in dieser Arbeit eine neue Diagnostik zur bildgebenden Mie-Ellipsometrie – das Imaging-Rotating-Compensator-Ellipsometer (I-RCE) – entwickelt, um in situ ausgedehnte Nanostaubwolken zu untersuchen. Das I-RCE ermöglicht die orts aufgelöste in situ Größenbestimmung von Nanopartikeln ($a \geq 100$ nm) mittels 2D-Polarisationsmessungen und in Kombination mit 1D-Extinktionsmessungen die in situ Bestimmung der orts aufgelösten Partikeldichte.

Mit der CRAS-Mie-Methode und der neu entwickelten orts aufgelösten in situ Größen- und Dichtediagnostik konnten hinsichtlich des Partikelwachstums sowie der Staub-Plasma-Wechselwirkung folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

Bei Partikelwachstum in einem reaktiven Plasma müssen die Größenentwicklung und der komplexe Brechungsindex für jedes Szenario individuell bestimmt werden.

Dies ist zwingend erforderlich, da der individuelle Prozess von einem komplexen Zusammenspiel aus Plasmaparametern, Gasfluss, Precursor-Versorgung und räumlicher Precursor-Verteilung sowie Entladungsgeometrie abhängt.

Die entwickelte CRAS-Mie-Methode löst das Problem der Mehrdeutigkeit bei der Interpretation von Polarisationsdaten und ermöglicht so eine stabile automatische Größenbestimmung via Mie-Theorie.

Damit steht nun eine verlässliche Analysemethode für die Auswertung großer Datenmengen, wie sie bei bildgebenden Verfahren auftreten, zur Verfügung.

Es wurden im Rahmen dieser Dissertation erstmals in situ zeitlich nichtlineare Wachstumsprozesse und Ätzwgänge quantitativ charakterisiert.

Dies ermöglichte die Erzeugung von definierten Nanostaubwolken mit bestimmter Partikelgröße und -dichte sowie die Untersuchung dynamischer Phänomene in Kombination mit Staubdichtewellendiagnostik [63] und Tomographie [130].

Mit Hilfe von 3D-Monte-Carlo-Strahlungstransportsimulationen, basierend auf gemessenen Streulichtdaten, konnte gezeigt werden, dass stabil eingeschlossene Staubwolken das Regime erreichen können, in dem Mehrfachstreuung auftritt und berücksichtigt werden muss.

Diese Simulationen legen den Grundstein für eine erweiterte Beschreibung von Lichtstreuung an kleinen Partikeln in optisch dicken Nanostaubwolken, um langfristig verbesserte Analysemethoden zu ermöglichen, die Mehrfachstreuung berücksichtigen können.

Die mittels I-RCE realisierte, vollständige, orts aufgelöste Bestimmung des Polarisationszustands mittels Stokes-Vektor stellt sicher, dass unpolarisierte Anteile im Streulicht oder Depolarisation bei Streulichtmessungen im Plasma quantitativ erfasst werden.

Damit steht eine Methode zur bildgebenden Mie-Ellipsometrie zur Verfügung, die keine Annahmen über die Eigenschaften des untersuchten nanostaubigen Plasmas machen muss, wie es z.B. bei Imaging-Mie [40] erforderlich ist.

Die in situ Bestimmung von Größen- und Dichteentwicklung der Partikel in Raum und Zeit überwindet die Beschränkung der Untersuchung auf homogener Systeme.

Damit war es mit der neu entwickelten I-RCE-Diagnostik erstmals möglich, zeitlich überlappende Wachstumsprozesse orts aufgelöst zu untersuchen. Die dabei entstandenen geschichteten Staubwolken konnten räumlich unterschieden und quantitativ beschrieben werden.

Für Nanostaubwolken ist die Diskussion von Kräften auf Einzelteilchen unzureichend.

Am Beispiel von Ladungsreduktion und elektrostatischem Druck wurde quantitativ gezeigt, dass Vielteilcheneffekte in der Kräftebilanz von Nanostaubwolken unbedingt berücksichtigt werden müssen. Die zeitliche Entwicklung des Voids kann nicht mit Einzelteilchenkräften beschrieben werden.

Die Änderung der Kräftebilanz an Grenzflächen von Staubwolken ermöglicht Hypothesen zu Wachstumsphasen unterhalb der optischen Detektionsgrenze.

Wenn bei geschichtetem Wachstum Größe und Dichte der bestehende Staubgeneration keine dynamischen Veränderungen aufweisen, können Änderungen der zeitlichen Entwicklung der Voidkante dem Einsetzen der Nukleationsphase der nächsten Staubgeneration begründet zugeordnet werden.

Mit Abschluss dieser Arbeit steht eine vollständige Größen- und Dichtecharakterisierung nanostaubiger Plasmen zur Verfügung. Diese kann zukünftig in Kombination mit der Staubdichtewellendiagnostik genutzt werden, um die Aufladung von Staubpartikeln in elektronenverarmten nanostaubigen Plasmen zu verstehen [77]. Die in situ Erzeugung definierter Nanostaubwolken ermöglicht nun erweiterte Studien der plasmachemischen Vorgänge während des Wachstumsprozesses [76] sowie den detaillierten Vergleich mit und die Weiterentwicklung von Simulationen [45].

Literaturverzeichnis

- ¹I. Langmuir, C. G. Found und A. F. Dittmer, *A new type of electric discharge: the streamer discharge*, *Science* **60**, 392–394 (1924).
- ²L. Spitzer, *Diffuse matter in space*, (Interscience Publishers, New York, 1968).
- ³B. A. Smith et al., *A New Look at the Saturn System: The Voyager 2 Images*, *Science* **215**, 504–537 (1982).
- ⁴C. K. Goertz, *Dusty plasmas in the solar system*, *Reviews of Geophysics* **27**, 271–292 (1989).
- ⁵P. Pinilla et al., *Dust Density Distribution and Imaging Analysis of Different Ice Lines in Protoplanetary Disks*, *The Astrophysical Journal* **845**, 68 (2017).
- ⁶S. Wolf und N. Voshchinnikov, *Mie scattering by ensembles of particles with very large size parameters*, *Computer Physics Communications* **162**, 113–123 (2004).
- ⁷Dullemond, C. P. und Dominik, C., *Dust coagulation in protoplanetary disks: A rapid depletion of small grains*, *A&A* **434**, 971–986 (2005).
- ⁸P. J. Armitage, *Dynamics of Protoplanetary Disks*, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **49**, 195–236 (2011).
- ⁹G. S. Selwyn, J. Singh und R. S. Bennett, *In situ laser diagnostic studies of plasma-generated particulate contamination*, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **7**, 2758–2765 (1989).
- ¹⁰G. S. Selwyn, J. E. Heidenreich und K. L. Haller, *Rastered laser light scattering studies during plasma processing: Particle contamination trapping phenomena*, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **9**, 2817–2824 (1991).
- ¹¹J. Winter, *Dust: A new challenge in nuclear fusion research?*, *Physics of Plasmas* **7**, 3862–3866 (2000).

- ¹²S. H. Hong et al., „On the Spherical Dusts in Fusion Devices“, in Proceedings of the 23rd IAEA Fusion Energy Conference (2010).
- ¹³P. R. i. Cabarrocas, P. Gay und A. Hadjadj, *Experimental evidence for nanoparticle deposition in continuous argon-silane plasmas: Effects of silicon nanoparticles on film properties*, Journal of Vacuum Science & Technology A **14**, 655–659 (1996).
- ¹⁴P. R. Cabarrocas et al., *Low temperature plasma synthesis of silicon nanocrystals: a strategy for high deposition rate and efficient polymorphous and microcrystalline solar cells*, Plasma Physics and Controlled Fusion **50**, 124037 (2008).
- ¹⁵J. Wang et al., *Strongly enhanced tunable photoluminescence in polymorphous silicon carbon thin films via excitation-transfer mechanism*, Applied Physics Letters **97** (2010).
- ¹⁶U. R. Kortshagen et al., *Nonthermal Plasma Synthesis of Nanocrystals: Fundamental Principles, Materials, and Applications*, Chemical Reviews **116**, 11061–11127 (2016).
- ¹⁷H. Ikezi, *Coulomb solid of small particles in plasmas*, The Physics of Fluids **29**, 1764–1766 (1986).
- ¹⁸J. H. Chu und L. I., *Direct observation of Coulomb crystals and liquids in strongly coupled rf dusty plasmas*, Phys. Rev. Lett. **72**, 4009–4012 (1994).
- ¹⁹Y. Hayashi und K. Tachibana, *Observation of Coulomb-Crystal Formation from Carbon Particles Grown in a Methane Plasma*, Japanese Journal of Applied Physics **33**, L804–L806 (1994).
- ²⁰A. Melzer, T. Trottenberg und A. Piel, *Experimental determination of the charge on dust particles forming Coulomb lattices*, Physics Letters A **191**, 301–308 (1994).
- ²¹H. Thomas et al., *Plasma Crystal: Coulomb Crystallization in a Dusty Plasma*, Phys. Rev. Lett. **73**, 652–655 (1994).
- ²²A. Bouchoule et al., *Particle generation and behavior in a silane-argon low-pressure discharge under continuous or pulsed radio-frequency excitation*, Journal of Applied Physics **70**, 1991–2000 (1991).
- ²³A. A. Howling, C. Hollenstein und P.-J. Paris, *Direct visual observation of powder dynamics in rf plasma-assisted deposition*, Applied Physics Letters **59**, 1409–1411 (1991).
- ²⁴H. Thomas und G. Morfill, *Melting dynamics of a plasma crystal*, Nature, 806–809 (1996).
- ²⁵A. Barkan, R. L. Merlino und N. D’Angelo, *Laboratory observation of the dust-acoustic wave mode*, Physics of Plasmas **2**, 3563–3565 (1995).

- ²⁶O. Arp et al., *Dust Coulomb Balls: Three-Dimensional Plasma Crystals*, Phys. Rev. Lett. **93**, 165004 (2004).
- ²⁷A. Piel, *Plasma crystals: experiments and simulation*, Plasma Physics and Controlled Fusion **59**, 014001 (2016).
- ²⁸H. M. Thomas et al., *Complex plasma laboratory PK-3 Plus on the International Space Station*, New Journal of Physics **10**, 033036 (2008).
- ²⁹G. E. Morfill et al., *Condensed Plasmas under Microgravity*, Phys. Rev. Lett. **83**, 1598–1601 (1999).
- ³⁰M. Klindworth, O. Arp und A. Piel, *Langmuir probe diagnostics in the IMPF device and comparison with simulations and tracer particle experiments*, Journal of Physics D: Applied Physics **39**, 1095 (2006).
- ³¹C. Killer et al., *Phase Separation of Binary Charged Particle Systems with Small Size Disparities using a Dusty Plasma*, Phys. Rev. Lett. **116**, 115002 (2016).
- ³²I. Pilch et al., *Size-controlled growth of nanoparticles in a highly ionized pulsed plasma*, Applied Physics Letters **102** (2013).
- ³³C. Courteille et al., *Particle agglomeration study in rf silane plasmas: In situ study by polarization-sensitive laser light scattering*, Journal of Applied Physics **80**, 2069–2078 (1996).
- ³⁴B. Strahm und C. Hollenstein, *Powder formation in SiH₄-H₂ discharge in large area capacitively coupled reactors: A study of the combined effect of interelectrode distance and pressure*, Journal of Applied Physics **107** (2010).
- ³⁵J. Berndt et al., *Dust particle formation in low pressure Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ discharges used for thin film deposition*, Vacuum **71**, 377–390 (2003).
- ³⁶S.-H. Hong und J. Winter, *Size dependence of optical properties and internal structure of plasma grown carbonaceous nanoparticles studied by in situ Rayleigh-Mie scattering ellipsometry*, Journal of Applied Physics **100** (2006).
- ³⁷E. Kovacevic et al., *Size dependent characteristics of plasma synthesized carbonaceous nanoparticles*, Journal of Applied Physics **112**, 013303 (2012).
- ³⁸I. Denysenko et al., *The response of a capacitively coupled discharge to the formation of dust particles: Experiments and modeling*, Physics of Plasmas **13** (2006).
- ³⁹J. Berndt et al., *Some Aspects of Reactive Complex Plasmas*, Contributions to Plasma Physics **49**, 107–133 (2009).

- ⁴⁰F. Greiner et al., *Imaging Mie ellipsometry: dynamics of nanodust clouds in an argon-acetylene plasma*, Plasma Sources Science and Technology **21**, 065005 (2012).
- ⁴¹Y. Watanabe, *Dust phenomena in processing plasmas*, Plasma Physics and Controlled Fusion **39**, A59 (1997).
- ⁴²C. Hollenstein, *The physics and chemistry of dusty plasmas*, Plasma Physics and Controlled Fusion **42**, R93 (2000).
- ⁴³L. Ravi und S. L. Girshick, *Coagulation of nanoparticles in a plasma*, Phys. Rev. E **79**, 026408 (2009).
- ⁴⁴P. Agarwal und S. L. Girshick, *Sectional modeling of nanoparticle size and charge distributions in dusty plasmas*, Plasma Sources Science and Technology **21**, 055023 (2012).
- ⁴⁵P. Agarwal und S. L. Girshick, *Numerical Modeling of an RF Argon–Silane Plasma with Dust Particle Nucleation and Growth*, Plasma Chemistry and Plasma Processing **34**, 489–503 (2014).
- ⁴⁶K. De Bleecker, A. Bogaerts und W. Goedheer, *Modeling of the formation and transport of nanoparticles in silane plasmas*, Phys. Rev. E **70**, 056407 (2004).
- ⁴⁷K. De Bleecker, A. Bogaerts und W. Goedheer, *Detailed modeling of hydrocarbon nanoparticle nucleation in acetylene discharges*, Phys. Rev. E **73**, 026405 (2006).
- ⁴⁸J. Benedikt, *Plasma-chemical reactions: low pressure acetylene plasmas*, Journal of Physics D: Applied Physics **43**, 043001 (2010).
- ⁴⁹A. Bouchoule und L. Boufendi, *Particulate formation and dusty plasma behaviour in argon-silane RF discharge*, Plasma Sources Science and Technology **2**, 204 (1993).
- ⁵⁰A. Piel, *Plasma Physics - An Introduction to Laboratory, Space, and Fusion Plasmas*, 2nd ed., (Springer, 2017).
- ⁵¹A. Melzer, *Physics of Dusty Plasmas*, 1st ed., Bd. 962, Lecture Notes in Physics, (Springer, 2019).
- ⁵²N. Rao, P. Shukla und M. Yu, *Dust-acoustic waves in dusty plasmas*, Planetary and Space Science **38**, 543–546 (1990).
- ⁵³R. L. Merlino, *25 years of dust acoustic waves*, Journal of Plasma Physics **80**, 773–786 (2014).
- ⁵⁴G. Praburam und J. Goree, *Experimental observation of very lowfrequency macroscopic modes in a dusty plasma*, Physics of Plasmas **3**, 1212–1219 (1996).

- ⁵⁵D. Samsonov und J. Goree, *Instabilities in a dusty plasma with ion drag and ionization*, Phys. Rev. E **59**, 1047–1058 (1999).
- ⁵⁶J. Goree et al., *Theory of dust voids in plasmas*, Phys. Rev. E **59**, 7055–7067 (1999).
- ⁵⁷M. Mikikian et al., *Carousel Instability in a Capacitively Coupled RF Dusty Plasma*, Plasma Science, IEEE Transactions on **39**, 2748–2749 (2011).
- ⁵⁸Tawidian, H. et al., *Plasma inhomogeneities near the electrodes of a capacitively-coupled radio-frequency discharge containing dust particles*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **56**, 24018 (2011).
- ⁵⁹M. Mikikian, H. Tawidian und T. Lecas, *Merging and Splitting of Plasma Spheroids in a Dusty Plasma*, Phys. Rev. Lett. **109**, 245007 (2012).
- ⁶⁰O. Havnes et al., *Dust charges, cloud potential, and instabilities in a dust cloud embedded in a plasma*, Journal of Geophysical Research: Space Physics **92**, 2281–2287 (1987).
- ⁶¹K. O. Menzel, O. Arp und A. Piel, *Frequency clusters and defect structures in nonlinear dust-density waves under microgravity conditions*, Phys. Rev. E **83**, 016402 (2011).
- ⁶²I. Goertz, F. Greiner und A. Piel, *Effects of charge depletion in dusty plasmas*, Physics of Plasmas **18**, 013703 (2011).
- ⁶³B. Tadsen et al., *Self-excited dust-acoustic waves in an electron-depleted nanodusty plasma*, Physics of Plasmas **22**, 113701 (2015).
- ⁶⁴M. Mikikian et al., *Plasma response to nanoparticle growth*, AIP Conference Proceedings **1925**, 020019 (2018).
- ⁶⁵T. Wegner et al., *Influence of nanoparticle formation on discharge properties in argon-acetylene capacitively coupled radio frequency plasmas*, Applied Physics Letters **108**, 063108 (2016).
- ⁶⁶A. Bouchoule und L. Boufendi, *High concentration effects in dusty plasmas*, Plasma Sources Science and Technology **3**, 292–301 (1994).
- ⁶⁷N. Bilik et al., *Langmuir probe measurements of electron energy probability functions in dusty plasmas*, Journal of Physics D: Applied Physics **48**, 105204 (2015).
- ⁶⁸B. Tadsen, F. Greiner und A. Piel, *On the amplitude of dust-density waves in inhomogeneous dusty plasmas*, Physics of Plasmas **24**, 033704 (2017).
- ⁶⁹Y. Hayashi und K. Tachibana, *Mie-Scattering Ellipsometry for Analysis of Particle Behaviors in Processing Plasmas*, Japanese Journal of Applied Physics **33**, L476–L478 (1994).

- ⁷⁰C. Hollenstein et al., *Diagnostics of particle genesis and growth in RF silane plasmas by ion mass spectrometry and light scattering*, Plasma Sources Science and Technology **3**, 278 (1994).
- ⁷¹Y. Watanabe, *Formation and behaviour of nano/micro-particles in low pressure plasmas*, Journal of Physics D: Applied Physics **39**, R329 (2006).
- ⁷²F. Greiner et al., *Diagnostics and characterization of nanodust and nanodusty plasmas*, The European Physical Journal D **72**, 81 (2018).
- ⁷³G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, Annalen der Physik **25**, 377–445 (1908).
- ⁷⁴R. Weiß et al., *Rayleigh-Mie scattering ellipsometry as an in situ diagnostic for the production of β mart nanoparticles*, physica status solidi (a) **205**, 802–805 (2008).
- ⁷⁵S. Wolf, T. Henning und B. Stecklum, *Multidimensional self-consistent radiative transfer simulations based on the Monte-Carlo method*, Astronomy and Astrophysics **349**, 839–850 (1999).
- ⁷⁶G. Friedrichs, *Nachweis und Reaktionskinetik reaktiver Spezies in partikelbildenden Umgebungen mittels IR-Modulationsspektroskopie am Beispiel staubbildender Plasmen*, Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) - Projektnummer 401081403 (2018).
- ⁷⁷F. Greiner und S. Wolf, *Staubige Plasmen mit hoher Elektronenverarmung: Untersuchung fundamentaler Mechanismen und Eigenschaften mittels Teilchen- und Plasmadiagnostik*, Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) - Projektnummer 418187010 (2019).
- ⁷⁸M. Cavarroc et al., *Successive Generations of Dust in Complex Plasmas: A Cyclic Phenomenon in the Void Region*, Physical Review Letters **100**, 045001 (2008).
- ⁷⁹F. M. J. H. van de Wetering et al., *Fast and interrupted expansion in cyclic void growth in dusty plasma*, Journal of Physics D: Applied Physics **48**, 035204 (2015).
- ⁸⁰F. M. J. H. van de Wetering, S. Nijdam und J. Beckers, *Conclusive evidence of abrupt coagulation inside the void during cyclic nanoparticle formation in reactive plasma*, Applied Physics Letters **109**, 043105 (2016).
- ⁸¹F. Greiner et al., *Trapping of nanodust clouds in a magnetized plasma*, AIP Conference Proceedings **1521**, hrsg. von X. Sarasola, L. Schweikhard und T. S. Pedersen, 265–272 (2013).
- ⁸²I. Pilch und F. Greiner, *Diagnostics of void expansion during cyclic growth and formation of layered nanoparticle clouds*, Journal of Applied Physics **121**, 113302 (2017).

-
- ⁸³P. Debye und E. Hückel, *Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen*, Physikalische Zeitschrift **24**, 305 (1923).
- ⁸⁴W. L. Slattery, G. D. Doolen und H. E. DeWitt, *Improved equation of state for the classical one-component plasma*, Phys. Rev. A **21**, 2087–2095 (1980).
- ⁸⁵H. M. Mott-Smith und I. Langmuir, *The Theory of Collectors in Gaseous Discharges*, Phys. Rev. **28**, 727–763 (1926).
- ⁸⁶J. E. Allen, *Probe theory - the orbital motion approach*, Physica Scripta **45**, 497–503 (1992).
- ⁸⁷M. Lampe et al., *Trapped ion effect on shielding, current flow, and charging of a small object in a plasma*, Physics of Plasmas **10**, 1500–1513 (2003).
- ⁸⁸S. A. Khrapak et al., *Particle charge in the bulk of gas discharges*, Phys. Rev. E **72**, 016406 (2005).
- ⁸⁹V. A. Godyak, R. B. Piejak und B. M. Alexandrovich, *Measurement of electron energy distribution in low-pressure RF discharges*, Plasma Sources Science and Technology **1**, 36–58 (1992).
- ⁹⁰C. Cui und J. Goree, *Fluctuations of the charge on a dust grain in a plasma*, IEEE Transactions on Plasma Science **22**, 151–158 (1994).
- ⁹¹P. S. Epstein, *On the Resistance Experienced by Spheres in their Motion through Gases*, Phys. Rev. **23**, 710–733 (1924).
- ⁹²J. Carstensen et al., *Probing the Plasma Sheath by the Continuous Mass Loss of Microparticles*, IEEE Transactions on Plasma Science **41**, 764–768 (2013).
- ⁹³H. Jung et al., *Resonance methods for the characterization of dust particles in plasmas*, Journal of Plasma Physics **82**, 615820301 (2016).
- ⁹⁴M. S. Barnes et al., *Transport of dust particles in glow-discharge plasmas*, Phys. Rev. Lett. **68**, 313–316 (1992).
- ⁹⁵S. A. Khrapak et al., *Ion drag force in complex plasmas*, Phys. Rev. E **66**, 046414 (2002).
- ⁹⁶S. A. Khrapak et al., *Hybrid approach to the ion drag force*, Physics of Plasmas **12**, 042308 (2005).
- ⁹⁷I. H. Hutchinson, *Ion collection by a sphere in a flowing plasma: 3. Floating potential and drag force*, Plasma Physics and Controlled Fusion **47**, 71–87 (2004).

- ⁹⁸I. H. Hutchinson, *Collisionless ion drag force on a spherical grain*, Plasma Physics and Controlled Fusion **48**, 185–202 (2006).
- ⁹⁹T. Trottenberg, D. Block und A. Piel, *Dust confinement and dust-acoustic waves in weakly magnetized anodic plasmas*, Physics of Plasmas **13**, 042105 (2006).
- ¹⁰⁰R. Fisher et al., *Thermal energy density of dust in dusty plasmas: Experiment and theory*, Phys. Rev. E **88**, 031101 (2013).
- ¹⁰¹C. Schmidt und A. Piel, *Stochastic heating of a single Brownian particle by charge fluctuations in a radio-frequency produced plasma sheath*, Phys. Rev. E **92**, 043106 (2015).
- ¹⁰²L. Boufendi und A. Bouchoule, *Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge*, Plasma Sources Science and Technology **3**, 262 (1994).
- ¹⁰³S. Hong, J. Berndt und J. Winter, *Growth precursors and dynamics of dust particle formation in the Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ plasmas*, Plasma Sources Science and Technology **12**, 46 (2003).
- ¹⁰⁴H. M. Anderson et al., *Particles in C₂F₆-CHF₃ and CF₄-CHF₃ etching plasmas*, Plasma Sources Science and Technology **3**, 302–309 (1994).
- ¹⁰⁵C. Deschenaux et al., *Investigations of CH₄, C₂H₂ and C₂H₄ dusty RF plasmas by means of FTIR absorption spectroscopy and mass spectrometry*, Journal of Physics D: Applied Physics **32**, 1876 (1999).
- ¹⁰⁶J. Berndt et al., *Controlled dust formation in pulsed rf plasmas*, Journal of Applied Physics **106**, 063309 (2009).
- ¹⁰⁷A. A. Fridman et al., *Dusty plasma formation: Physics and critical phenomena. Theoretical approach*, Journal of Applied Physics **79**, 1303–1314 (1996).
- ¹⁰⁸H. Tompkins und E. A. Irene, Hrsg., *Handbook of Ellipsometry*, (Springer, 2005).
- ¹⁰⁹E. Collett und B. Schaefer, *Polarized Light for Scientists and Engineers*, (The Polawave Group, Long Branch, New Jersey, 2012).
- ¹¹⁰C. F. Bohren und D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, (John Wiley & Sons, 1983).
- ¹¹¹H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, (Dover Publications, Inc., 1981).
- ¹¹²R. C. Jones, *A New Calculus for the Treatment of Optical Systems I. Description and Discussion of the Calculus*, J. Opt. Soc. Am. **31**, 488–493 (1941).

- ¹¹³G. G. Stokes, *On the composition and resolution of streams of polarized light from different sources*, Transactions of the Cambridge Philosophical Society **9**, 399–416 (1852).
- ¹¹⁴H. Mueller, *The foundations of optics*, Journal of the Optical Society of America **38**, 661 (1948).
- ¹¹⁵P. Hauge und F. Dill, *A rotating-compensator fourier ellipsometer*, Optics Communications **14**, 431–437 (1975).
- ¹¹⁶N. Köhler, *Bildgebende Mie-Ellipsometrie an staubigen Plasmen*, Diplomarbeit (Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2013).
- ¹¹⁷S. Groth et al., *Kinetic Mie ellipsometry to determine the time-resolved particle growth in nanodusty plasmas*, Journal of Physics D: Applied Physics **48**, 465203 (2015).
- ¹¹⁸C. Mätzler, *Matlab Functions for Mie scattering and Absorption*, Research Report (University of Bern, http://www.hiwater.org/Mie_calcs.html, 2002).
- ¹¹⁹W. H. Press et al., *Numerical Recipes*, 3rd ed., (Cambridge University Press, 2007).
- ¹²⁰G. Pretzler et al., *Comparison of Different Methods of Abel Inversion Using Computer Simulated and Experimental Side-On Data*, Zeitschrift für Naturforschung A **47**, 955–970 (1992).
- ¹²¹N. H. Abel, *Untersuchung der Functionen zweier unabhängig veränderlichen Größen x und y , wie $f(x, y)$, welche die Eigenschaft haben, daß $f(z, f(x, y))$ eine symmetrische Function von z, x und y ist.* Journal für die reine und angewandte Mathematik **1**, 11 (1826).
- ¹²²N.-H. Rehbehn, *Polarimetrische Analyse nanostaubiger Laborplasmen unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuung*, Masterarbeit (Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2019).
- ¹²³F. Kirchschrager et al., *In-situ analysis of optically thick nanoparticle clouds*, Applied Physics Letters **110**, 173106 (2017).
- ¹²⁴S. Mitic et al., *Spectroscopic characterization of micro- and nanoparticle suspensions with size dynamics in plasmas*, Journal of Physics D: Applied Physics **45**, 335203 (2012).
- ¹²⁵A. M. Hinz et al., *Versatile particle collection concept for correlation of particle growth and discharge parameters in dusty plasmas*, Journal of Physics D: Applied Physics **48**, 055203 (2015).

- ¹²⁶M. Dworschak, *Minimalinvasive Extraktion zur Ex-situ-Analyse von Nanopartikeln aus reaktiven Plasmen*, Masterarbeit (Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2020).
- ¹²⁷S. Wolf, *MC3D-3D continuum radiative transfer, Version 2*, Computer Physics Communications **150**, 99–115 (2003).
- ¹²⁸Ober, F. et al., *Tracing planet-induced structures in circumstellar disks using molecular lines*, A&A **579**, A105 (2015).
- ¹²⁹S. Groth, F. Greiner und A. Piel, *Spatio-temporally resolved investigations of layered particle growth in a reactive argon-acetylene plasma*, Plasma Sources Science and Technology **28**, 115016 (2019).
- ¹³⁰C. Killer et al., *Long-term spatio-temporal evolution of the dust distribution in dusty argon rf plasmas*, Plasma Sources Science and Technology **25**, 055004 (2016).
- ¹³¹C. Killer, M. Himpel und A. Melzer, *Computer tomography of large dust clouds in complex plasmas*, Review of Scientific Instruments **85** (2014).
- ¹³²O. S. Vaulina et al., *Charge-fluctuation-induced heating of dust particles in a plasma*, Phys. Rev. E **60**, 5959–5964 (1999).
- ¹³³S. J. Choi und M. J. Kushner, *The role of negative ions in the formation of particles in low-pressure plasmas*, Journal of Applied Physics **74**, 853–861 (1993).
- ¹³⁴I. Stefanovic et al., *Development of voids in pulsed and CW- driven reactive plasmas with large nanoparticle density*, Journal of Physics D: Applied Physics **48**, 385202 (2015).

Liste eigener Publikationen

Teile dieser Dissertation wurden in begutachteten Fachzeitschriften veröffentlicht:

- ¹S. Groth, F. Greiner, B. Tadsen und A. Piel, *Kinetic Mie ellipsometry to determine the time-resolved particle growth in nanodusty plasmas*, Journal of Physics D: Applied Physics **48**, 465203 (2015).
- ²B. Tadsen, F. Greiner, S. Groth und A. Piel, *Self-excited dust-acoustic waves in an electron-depleted nanodusty plasma*, Physics of Plasmas **22**, 113701 (2015).
- ³C. Killer, F. Greiner, S. Groth, B. Tadsen und A. Melzer, *Long-term spatio-temporal evolution of the dust distribution in dusty argon rf plasmas*, Plasma Sources Science and Technology **25**, 055004 (2016).
- ⁴F. Kirchschrager, S. Wolf, F. Greiner, S. Groth und A. Labdon, *In-situ analysis of optically thick nanoparticle clouds*, Applied Physics Letters **110**, 173106 (2017).
- ⁵F. Greiner, A. Melzer, B. Tadsen, S. Groth, C. Killer, F. Kirchschrager, F. Wieben, I. Pilch, H. Krüger, D. Block, A. Piel und S. Wolf, *Diagnostics and characterization of nanodust and nanodusty plasmas*, The European Physical Journal D **72**, 81 (2018).
- ⁶S. Groth, F. Greiner und A. Piel, *Spatio-temporally resolved investigations of layered particle growth in a reactive argon-acetylene plasma*, Plasma Sources Science and Technology **28**, 115016 (2019).

Weitere Veröffentlichungen in begutachteten Fachzeitschriften:

- ¹J. Carstensen, F. Haase, H. Jung, B. Tadsen, S. Groth, F. Greiner und A. Piel, *Probing the Plasma Sheath by the Continuous Mass Loss of Microparticles*, IEEE Transactions on Plasma Science **41**, 764–768 (2013).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich auf dem Weg unterstützt und motiviert haben.

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Alexander Piel, der mich schon im Bachelorstudium freundlich in die Arbeitsgruppe „Plasmadynamik“ aufgenommen und mir diese Promotion ermöglicht hat. Ich habe in intensiven Diskussionen, noch über den Eintritt in den Ruhestand hinaus, von seiner Erfahrung und seinem umfassenden Wissen profitiert. Er hat mir immer wieder geholfen, den Blick von den Details meiner Arbeit zu lösen und auf das Gesamtbild zu lenken.

Prof. Dr. Piel, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Land Schleswig-Holstein danke ich für die Möglichkeit, meine Forschungsergebnisse auf nationalen und internationalen Tagungen zu präsentieren und zu diskutieren. Prof. Dr. Jan Benedikt danke ich sehr für die Weiterfinanzierung meiner Stelle sowie für die Möglichkeit, meine Promotion im liebgewonnen Umfeld der alten und neuen Arbeitsgruppe beenden zu können.

Der Weiteren gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. Franko Greiner, der mir schon seit meiner Bachelorarbeit im täglichen Forschungsalltag mit Rat und Tat zur Seite steht. Seine konstruktiven und kreativen Lösungsansätze haben mir immer wieder in schwierigen Situationen neue Perspektiven eröffnet und in Verbindung mit dem ihm eigenen Humor für Motivation im Arbeitsalltag gesorgt.

Dr. Benjamin Tadsen und Dr. Hendrik Jung haben mich von der Bachelorarbeit an bis zur Promotion viele Jahre in der Arbeitsgruppe begleitet. Gemeinsam konnten wir viele Erfahrungen sammeln und uns fachlich und persönlich weiterentwickeln. Die gemeinsame Laborarbeit mit Benjamin war stets von gegenseitiger Unterstützung und Wertschätzung geprägt. Mit Hendrik habe ich nicht nur das Büro, sondern auch die Vorliebe für sehr, sehr gute Musik geteilt. Unsere Bürogemeinschaft wurde später um Oguz Han Asnaz erweitert. Der fachliche und spielerische Austausch mit ihm hat meinem Büroalltag bis zuletzt bereichert.

Ich danke Dr. Jan Carstensen für die Einführung in die Laborarbeit mit staubigen Plasmen und die Unterstützung bei meinen ersten Gehversuchen mit Mie-Ellipsometrie.

Volker Rower, Mario Knüppel und Michael Poser waren immer kompetent mit Rat und Tat zur Stelle, um mich bei technischen Problemen und der Weiterentwicklung des Experiments zu unterstützen.

Linda Sommer und Stephanie Thiedemann waren eine große Hilfe bei bürokratischen Angelegenheiten. Frank-Peter Hohmann hat stets eine unglaubliche Schnelligkeit und Effektivität bei der Beschaffung von Literatur bewiesen.

Außerdem bedanke ich mich bei Jasmin Andersen, Dr. Sadegh Askari, Prof. Dr. Dietmar Block, Maren Dworschak, Dr. Judith Golda, Niklas Kohlmann, Andreas Petersen, Dr. Torben Reichstein, Dr. Jan Schablinski, Dr. Christian Schmidt, Alexander Schmitz, Stefan Schütt, Christian Schulze, Kerstin Sgonina, Dr. Tim Spitzer, Frank Wieben, Dr. Jochen Wilms, Tristan Winzer und Sören Wohlfahrt, sowie allen bereits erwähnten gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppen „Plasmadynamik“ und „Experimentelle Plasmaphysik“, die durch anregende Diskussionen, Kuchenwetten und solides Halbwissen die Tagungen sowie Mittags- und Kaffeepausen bereichert haben.

Diese Arbeit wurde von Oguz Han Asnaz, Dr. Judith Golda, Dr. Franko Greiner, Ilona Groth und Linda Kochniss auf Rechtschreibfehler, Inkonsistenzen in der Argumentation und schlechte Formulierungen überprüft. Für das konstruktive, motivierende, überregionale Feedback rund um die Uhr bin ich sehr dankbar.

Parallel zum Physikstudium hat das Musizieren mir immer einen wichtigen kreativen Ausgleich zum Arbeitsalltag aber auch Rückhalt und Entspannung geschaffen. Daher danke ich Dr. Torben Dankwort, Steven Huth, Marcel Kleps, Miriam Oemig, Caroline Dieckmann, Dr. Andreas Taut und Frank Wieben dafür, dass sie diese Leidenschaft in den letzten Jahren mit mir geteilt haben.

Außerdem danke ich Bennet Gezeck und Leonard Liebau, die mich schon so lange begleiten und mir eine wunderbare Freundschaft geschenkt haben.

Ich danke meiner Familie die mich bei meiner Promotion, wie auch bei allen anderen Vorhaben, immer unterstützt hat und mir eine Sicherheit und Liebe gegeben hat, die ich jedem nur wünschen kann.

Linda, ich bin dir unglaublich dankbar dafür, dass du mich in dieser einzigartigen Lebensphase begleitet und unterstützt hast. Du bist immer für mich da und gibst mir Kraft und bist dabei auch noch sehr geduldig, tolerant und nachsichtig mir gegenüber, auch wenn so eine Promotion manchmal wirklich an die Substanz geht. Ich freue mich jetzt auf einen neuen Lebensabschnitt, den ich mit dir teilen darf und auf unsere gemeinsame Zukunft!

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation – abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer und der Verwendung der angegebenen Hilfsmittel – nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Sie hat weder ganz noch teilweise an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Die Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden. Mir wurde kein akademischer Grad entzogen.

Kiel, den 5. Juni 2020