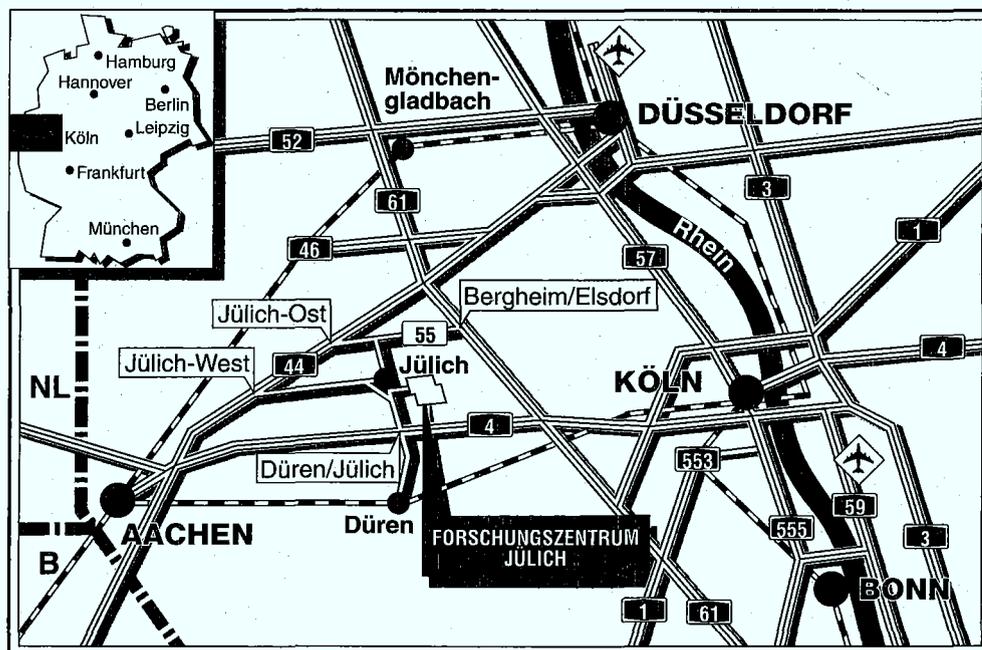


*Institut für Festkörperforschung*

**Wachstumsmuster unter diffusivem  
Transport**

Thomas Ihle



**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3230**

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-3230

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 024 61/61-61 02 · Telefax: 024 61/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

# **Wachstumsmuster unter diffusivem Transport**

Thomas Ihle

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Freies Wachstum</b>	<b>11</b>
2.1	Qualitative Betrachtungen . . . . .	11
2.2	Grundgleichungen . . . . .	13
2.3	Dendritisches Wachstum . . . . .	15
2.3.1	Die Ivantsov-Lösung . . . . .	15
2.3.2	Charakterisierung der Dendriten . . . . .	16
2.3.3	Selektion von Dendriten . . . . .	17
2.4	Das Morphologie-Diagramm . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Numerische Lösung</b>	<b>27</b>
3.1	Die quasistationäre Greensfunktionsmethode . . . . .	27
3.1.1	Theoretische Vorüberlegungen . . . . .	27
3.1.2	Numerische Simulation mit einer Boundary-Element Methode	30
3.2	Dynamische Methode . . . . .	33
3.2.1	Grundkonzept . . . . .	33
3.2.2	Geschwindigkeitsbestimmung . . . . .	39
3.2.3	Dirichletsche Randbedingungen . . . . .	41
3.2.4	Reflektierende Randbedingungen . . . . .	42
3.2.5	Periodische Randbedingungen . . . . .	43
3.2.6	Diffusionsalgorithmus . . . . .	45
3.2.7	Tests . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Die kompakte Seetang-Morphologie</b>	<b>48</b>
4.1	Die Entdeckung der Doublonen . . . . .	48
4.2	Koexistenz von Dendriten und Doublonen . . . . .	54
4.3	Selektion von Doublonen . . . . .	59
4.4	Der Übergang zur Einheitsunterkühlung . . . . .	63

<b>5</b>	<b>Fluktuationseffekte im dendritischen Wachstum</b>	<b>66</b>
5.1	Stabilität von Dendriten . . . . .	66
5.2	Abschätzung der Rauschstärke . . . . .	69
5.3	Fraktale Dendriten . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Das Diffusions-Relaxations Modell</b>	<b>77</b>
6.1	Motivation . . . . .	77
6.2	Ebene Lösung . . . . .	78
6.3	Die Kuramoto-Sivashinsky Gleichung . . . . .	80
6.3.1	Analyse der Dispersionsrelation . . . . .	80
6.3.2	Bildung von Singularitäten . . . . .	81
6.3.3	Nichtlineare Beiträge . . . . .	82
6.4	Systematische Herleitung der Grenzflächengleichung . . . . .	84
6.5	Lokale Beschreibung nahe der Einheitsunterkühlung . . . . .	90
6.5.1	Analyse der Dispersionsrelation . . . . .	90
6.5.2	Multiple Skalenanalyse . . . . .	91
6.5.3	Stationäre Lösungen . . . . .	94
6.5.4	Simulation der lokalen Gleichung . . . . .	96
6.5.5	Bildung von Singularitäten . . . . .	97
6.6	Numerische Simulation . . . . .	102
6.7	Das Boundary-Layer Modell . . . . .	108
6.7.1	Grundlagen . . . . .	108
6.7.2	Selektion von Dendriten nahe Einheitsunterkühlung . . . . .	110
<b>7</b>	<b>Kinetische Dendriten</b>	<b>116</b>
7.1	Numerische Methode . . . . .	116
7.1.1	Analyse der Instabilität . . . . .	117
7.1.2	Beseitigung der Instabilität . . . . .	117
7.2	Resultate . . . . .	119
7.2.1	Kinetische und kapillare Anisotropie parallel zueinander . . . . .	119
7.2.2	Kinetische und kapillare Anisotropie 45° zueinander . . . . .	120
<b>8</b>	<b>Gerichtete Erstarrung</b>	<b>129</b>
8.1	Überblick . . . . .	129
8.2	Grundgleichungen . . . . .	131
8.3	Numerische Methode . . . . .	134
8.4	Experimente . . . . .	135

8.5	Resultate . . . . .	136
8.5.1	Axiale Dendriten . . . . .	137
8.5.2	Geneigte Dendriten und chaotische Muster . . . . .	140
8.5.3	Doublonen . . . . .	143
<b>9</b>	<b>Mehrkomponentige Systeme</b>	<b>149</b>
9.1	Das zweiseitige Modell . . . . .	149
9.1.1	Überblick . . . . .	149
9.1.2	Numerik . . . . .	150
9.2	Gekoppelte Felder . . . . .	151
9.2.1	Motivation . . . . .	151
9.2.2	Dendriten . . . . .	154
9.2.3	Numerik . . . . .	156
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>159</b>
<b>A</b>	<b>Kontinuitätsgleichung</b>	<b>163</b>
<b>B</b>	<b>Lineare Stabilitätsuntersuchung der Ebene</b>	<b>164</b>
<b>C</b>	<b>Zuwachsen enger Kanäle im Diffusions-Relaxations Modell</b>	<b>166</b>
<b>D</b>	<b>Inhomogene Lösung</b>	<b>168</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>169</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>172</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>173</b>
	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>178</b>
	<b>Danksagung</b>	

# 1. EINLEITUNG

Die spontane Entstehung geordneter Strukturen von verwirrender Vielfalt aus einem homogenen Ausgangszustand ist von fundamentalem Interesse. Dieser Prozeß der *Selbstorganisation* vom Niederen zum Höheren fällt am meisten in der biologischen Evolution ins Auge, kommt aber auch in einfacheren physikalischen Systemen vor. Das gibt uns die Möglichkeit, die grundlegenden Mechanismen der Strukturbildung zunächst an weniger komplexen Systemen zu untersuchen, deren Grundgleichungen wir kennen und die einer mathematischen und experimentellen Behandlung zugänglich sind.

Die Nichtlinearität dieser Gleichungen bildet eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten komplexer Strukturen. Andererseits ist sie auch das Haupthindernis bei der Untersuchung, da die mathematischen Werkzeuge dazu bei weitem nicht so leistungsfähig sind wie die linearen Methoden. Erst die Verfügbarkeit schneller Computer erlaubt tiefere Einsichten in das volle nichtlineare Verhalten und gibt wesentliche Impulse für die analytische Behandlung [1]. Die Computersimulation nimmt daher einen Großteil dieser Arbeit ein.

Eines der ältesten wissenschaftlich untersuchten Systeme dieser Art ist die Musterbildung beim Kristallwachstum: Bereits 1611 versuchte Kepler [2], die Form von Schneeflocken zu verstehen. Die Faszination für diese Strukturen hat bis heute angehalten, wobei man sich jedoch auf ein etwas einfacheres System konzentriert — die Erstarrung einer unterkühlten Schmelze oder übersättigten Lösung (siehe Übersichtsartikel [3, 4, 5, 6]). Die dort wachsenden Kristalle sehen Schneeflocken teilweise sehr ähnlich. Sie besitzen eine baumartige Struktur mit parabolischen Spitzen und Seitenästen. Diese *dendritische* Erstarrungsform ist typisch für Metallschmelzen. Ihr Verständnis ist daher auch von technologischem Interesse, da die Art der Erstarrung die Materialeigenschaften des erzeugten Werkstoffs wesentlich beeinflusst.

Das wesentliche Merkmal dieser Art von Wachstumsprozessen ist, daß es durch den langreichweitigen Transport einer erhaltenen Größe (Energie oder Material) dominiert wird. Ohne den Transport z.B. von freiwerdender Erstarrungswärme oder ausgeschiedenen Verunreinigungen käme das Wachstum zum Stillstand. Dieser Transport, der typischerweise durch Diffusion erfolgt, verläuft in unserem Fall wesentlich langsamer als die schnellen mikroskopischen Prozesse der Phasenumwandlung, deren Details daher irrelevant für den fundamentalen Wachstumsmechanismus sind. Der entstehende Kristall ist dann mikroskopisch rau und makroskopisch rund. Das erlaubt, makroskopische Kontinuumsmodelle für die mathematische Beschreibung zu

---

benutzen. Die Bedeutung dieses *diffusionsbestimmten Wachstums* geht damit weit über das Kristallwachstum hinaus. Zum Beispiel wachsen Bakterienkolonien auf diese Weise, da ihr Wachstum durch den Antransport von neuer Nahrung oder durch den Abtransport schädlicher Ausscheidungen bestimmt ist.

## Die Theorie der Keimbildung

Der Einfachheit halber wird im folgenden nur die Terminologie des Kristallwachstums und dabei meistens die des sogenannten *thermischen Modells* verwendet, in dem es um die Erstarrung einer unterkühlten Schmelze geht. Das ist ein Phasenübergang erster Ordnung, so daß die Bildung der neuen stabilen Phase über die Entstehung eines kritischen Keims verläuft, der dann auf Kosten der instabilen Phase wächst. Die Theorie der Nukleation eines solchen Keims aus einer homogenen metastabilen Phase entstand im wesentlichen in den 30er Jahren [7, 8, 9]. Seit den 60er Jahren ist bekannt, daß ein solcher wachsender Keim bei Überschreiten eines bestimmten Radius instabil wird. Seine Oberfläche beginnt sich fein aufzufächern. Diese *Mullins-Sekerka-Instabilität* [10] bildet den Startpunkt einer komplexen Musterbildung. Sie resultiert aus dem Wettkampf zwischen der makroskopischen Destabilisierung durch die Diffusion und der mikroskopischen Stabilisierung durch die Oberflächenspannung.

Welche Muster bilden sich nun nach langer Zeit aus einem solchen Keim und wie kann man sie anhand ihrer Längen- und Zeitskalen, ihrer fraktalen Dimension usw. charakterisieren? Das war eine offene Frage bis in die 90er Jahre, konnte aber in dieser Arbeit zumindest in zwei Dimensionen im wesentlichen gelöst werden. Bei der Diskussion dieser Probleme nutzt man die Darwinschen Begriffe der *Selektion* und des *Wettbewerbs* der verschiedenen Wachstumsmoden. In unserem Fall erfolgt die Selektion meistens durch die Geschwindigkeit: Die schnellere Morphologie wird die andere einfach überholen und so das weitere Wachstum dominieren. Man versucht, diese Muster in einem Morphologie-Diagramm, analog einem Phasendiagramm, anzuordnen und die Übergänge zwischen den "Phasen" zu klassifizieren. Die relevanten Parameter in diesem Diagramm sind die Unterkühlung als die treibende Kraft und die Anisotropie der Oberflächenspannung.

*Dendriten* sind das bekannteste Beispiel einer solchen Morphologie. Die Frage, wie ein stationärer nadelförmiger Kristall bei einer gegebenen Unterkühlung eine eindeutige Geschwindigkeit und geometrische Form selektiert, hat eine befriedigende Antwort gefunden [11, 12, 13]. Dabei zeigte sich, daß Dendriten nur bei einer nicht-verschwindenden Anisotropie existieren können [14, 15]. Dieses Resultat und die zu seiner Herleitung verwendete *singuläre Störungstheorie* sind von zentraler Bedeutung für dieses Gebiet der Strukturbildung, so daß die Grundzüge dieser Theorie im Abschnitt 2.3. vorgestellt werden. Das Selektionskriterium und die daraus folgenden Skalengesetze konnten auch in Anwesenheit von Seitenästen sehr gut numerisch bestätigt werden [16, 17, 18].

### Das Stefan-Problem

Die mathematische Formulierung dieses Wachstums im Rahmen eines thermodynamischen Modells heißt *Stefan-Problem* [19] und ist der klassische Fall des sogenannten *Moving-Boundary-Problems*. Die Ausbreitung der freigesetzten latenten Wärme wird darin durch die Diffusionsgleichung beschrieben. Die meisten Rechnungen dieser Arbeit wurden im sogenannten *einseitigen Modell* durchgeführt, welches die Diffusion im Festkörper vernachlässigt.

Die Randbedingungen an der fest-flüssig Phasengrenze folgen aus der Annahme lokalen thermischen Gleichgewichts und der Massen- bzw. Energieerhaltung. Obwohl die grundlegende Gleichung linear ist, ist das ein stark nichtlineares Problem aufgrund der Randbedingungen auf einem bewegten Rand. Das sieht man explizit bei der Herleitung der Bewegungsgleichung der Phasengrenze, einer nichtlinearen Integro-Differentialgleichung, die die retardierten und nichtlokalen Wechselwirkungen zwischen den Punkten der Phasengrenze beschreibt. Eine analytische Behandlung dieser Gleichung ist schwierig und nur in Spezialfällen möglich. Im allgemeinen Fall ist man daher auf die Computersimulation angewiesen.

In dieser Arbeit wurde das zur Zeit effizienteste numerische Verfahren zur Simulation des Stefan-Problems in zwei Dimensionen entwickelt, das keine Annahmen über die Form der Lösung benötigt und die volle Dynamik der Diffusionsgleichung erfaßt, d.h. ohne *quasistationäre* Näherung. Diese Methode entstand aus der Frage, was nach langer Zeit aus einem kritischen Keim unter völlig isotropen Wachstumsbedingungen wird. Das war bisher noch völlig unklar, denn die bekannteste Wachstumsform, der freie Dendrit, existiert nur bei anisotroper Oberflächenspannung. Andererseits war bekannt, daß eine ebene Phasengrenze nahe dem Gleichgewicht nicht mit konstanter Geschwindigkeit propagieren kann. Es stellte sich dann die Frage, ob das durch eine Auffaltung der Phasengrenze möglich wird.

### Computersimulation eines kontinuierlichen, isotropen Systems: Wie macht man das?

Die Anforderungen an das Verfahren waren daher, daß es keinerlei künstliche numerische Anisotropie einführt und instationären Strukturen mit völlig irregulärer Geometrie folgen kann. Aufgrund dieser komplexen Geometrie schien es wenig ratsam, bei der Diskretisierung des Diffusionsfeldes irgendwelche Rücksichten auf diese zu nehmen, im Gegensatz z.B. zur *Finite-Elemente Methode* [20]. Das Diffusionsfeld wurde daher auf einem quadratischen Gitter diskretisiert, so daß das Programm gut für Vektor- und Parallelrechner geeignet ist. Das zentrale Problem aller Algorithmen, die das Diffusionsfeld explizit behandeln, zeigt sich dabei allerdings besonders deutlich: Die Diskretisierung des Feldes induziert hier eine starke numerische Anisotropie. Die Idee zur kontrollierten Reduzierung dieser künstlichen Anisotropie war, statt auf nur einem Gitter auf einem Stapel von mehreren gegeneinander gedrehten Gittern (2 oder 4) zu rechnen und so die Anisotropie auszumitteln. Diese Metho-

---

de wurde ausgiebig getestet und erwies sich trotz des erhöhten Aufwands als sehr effektiv [21].

### Seetang und Dendriten

Die Theorie von Brener *et al* [22] liefert Vorhersagen, in welchem Bereich des Morphologie-Diagramms sich interessante, neue Strukturen befinden könnten, die dann mittels des dynamischen Algorithmus gesucht wurden. Bei kleiner Unterkühlung und verschwindender Anisotropie konnte damit die Existenz der *fraktalen Seetang-Struktur* bestätigt werden, die innerhalb eines bestimmten Längenbereichs fraktal ist und deren Einhüllende sich mit konstanter Geschwindigkeit bewegt [18, 21]. Die überraschendste Entdeckung war allerdings, daß bei hoher Unterkühlung und kleiner oder sogar verschwindender Anisotropie eine neue stabile stationäre Struktur — das *Doublon* — existiert. Es kommt in Parameterbereichen vor, in denen auch stabile Dendriten existieren, ist aber schneller als diese. Diese Struktur besteht aus einem Paar asymmetrischer fingerähnlicher Kristalle, die sich gegenseitig stabilisieren und eine feste Einheit bilden. Ein einzelner asymmetrischer Finger wurde bereits früher in einem engen Kanal mit wärmeundurchlässigen Wänden mit Hilfe der Greensfunktionsmethode gefunden [23]. Seine Relevanz für das ausgedehnte System zeigte sich allerdings erst in Simulationen mit dem dynamischen Verfahren in breiteren Kanälen. Dort erwies sich die Form, die Geschwindigkeit und der Abstand des Fingers zu einer der reflektierenden Wände als unabhängig von der Kanalbreite. Simulationen mit periodischen Randbedingungen in lateraler Richtung, d.h. ohne künstliche Wände, erlaubten dann den numerischen "Existenzbeweis" eines stationären, stabilen Doublons. Einen solchen kooperativen Effekt hatte niemand in diesem System vermutet, das vom Kampf um herandiffundierendes Material oder Abtransport von Abfällen (z.B. latente Wärme) geprägt ist. Die Bausteine der in diesem Parameterbereich vorhergesagten *kompakten Seetang-Morphologie* sind damit schwach wechselwirkende Doublonen.

### Das Doublon: Ein zweidimensionales Soliton

Die Doublon-Lösung wurde im Rahmen dieser Arbeit entdeckt. Daher widmet sich der Hauptteil dieser Arbeit diesem Phänomen. Insbesondere wird die Koexistenz stabiler Doublonen und Dendriten bei denselben Parametern gezeigt, wobei das Doublon wesentlich schneller wächst als der Dendrit. Das deutet stark auf einen *diskontinuierlichen* Nichtgleichgewichtsübergang zwischen beiden Morphologien hin. Dieser Übergang von Dendriten zu Doublonen wurde in einem engen Kanal unter Verringerung der Anisotropie untersucht und erwies sich in der Tat als von 1. Ordnung mit metastabilen Zuständen.

Es ist naheliegend, Doublonen auch in verwandten Systemen zu vermuten, in denen Dendriten vorkommen, wie z.B. in der *gerichteten Erstarrung* einer binären Legierung in einem Temperaturgradienten. Der wachstumsbegrenzende Prozeß ist hier

die Diffusion der gelösten Komponente. Im Grenzfall eines verschwindenden Temperaturgradienten unterscheidet sich dieses System vom bisher betrachteten *freien Wachstum* nur dadurch, daß die Geschwindigkeit einer Struktur vorgegeben wird und sich das System die geeignete Unterkühlung selbst sucht, umgekehrt zum freien Wachstum. An diesem System lassen sich leichter Experimente durchführen, so daß sich Kapitel 8 mit Simulationen dazu befaßt. Diese dienen in Zusammenarbeit mit einer experimentellen Gruppe dazu, Doublonen bei der Erstarrung eines dünnen Films aus  $CBr_4$  dotiert mit  $8\%C_2Cl_6$  experimentell zu identifizieren [24].

### Stochastisches und deterministisches Chaos

Die Frage, wie Doublonen überhaupt aus einer anfänglich flachen Phasengrenze heraus entstehen, wurde nun auch mit analytischen Methoden angegangen. Dazu wurde die Diffusionsgleichung um einen kleinen Relaxationsterm erweitert, der die Energieerhaltung verletzt. Dieser Term hat zwar einen physikalischen Sinn (er beschreibt den Wärmeverlust aufgrund ungenügender Isolierung), dient aber hauptsächlich dazu, eine schwach nichtlineare Analyse der Grenzfläche zu ermöglichen. Bei hinreichend starker Relaxation wird eine ebene Phasengrenze stabil gegen Störungen aller Wellenlängen. Für Parameter in der Nähe dieser *absoluten Stabilität* separieren die Zeit- und Längenskalen des Problems, so daß sich die Bewegungsgleichung der Phasengrenze auf eine lokale Gleichung reduziert, die mittels einer multiplen Skalenanalyse abgeleitet werden kann.

Diese nichtlineare Differentialgleichung stellt eine Kombination zwischen der *Kuramoto-Sivashinsky Gleichung* und einer komplizierten Gleichung dar, die aus der gerichteten Erstarrung bekannt ist [25]. Diese Gleichungen liefern chaotische Lösungen in räumlich ausgedehnten Systemen [26]. Ihre Analyse ergab, daß ihre Gültigkeit durch nichtlineare Terme höherer Ordnung stark eingeschränkt ist, die zur Ausbildung tiefer Löcher in einer anfänglich flachen Interface führen. Diese werden als die "Geburt" eines Doublons interpretiert. Bei Erhöhung der Relaxation erfolgt daher ein Übergang der kompakten Seetang-Morphologie, die aus Doublonen besteht, zu einer chaotischen Morphologie, die durch die lokale Gleichung beschrieben wird. Bei einer weiteren Erhöhung erfolgt schließlich die absolute Stabilisierung der Phasengrenze, deren Verhalten durch die *KPZ-Gleichung* (ohne Rauschterm) [27] gegeben ist.

Da Dendriten nach wie vor die am häufigsten vorkommenden Strukturen sind, wurde ihre Stabilität gegen Rauschen untersucht. Auf der Basis einer einfachen geometrischen Überlegung konnte ihre lineare Stabilität bei beliebiger Anisotropie und Unterkühlung  $\Delta < 1$  bestätigt werden. Weiterhin wurde gezeigt, daß ein Schwellwert für die Amplitude des Rauschens existiert, oberhalb dessen die Zerstörung der Dendriten erfolgt. Je kleiner die Anisotropie wird, umso kleiner ist das zur Zerstörung nötige Rauschen. Die nach der Zerstörung auftretende Struktur wurde simuliert. Sie erwies sich als konsistent mit den vorhergesagten *fraktalen Dendriten* [22, 28]. Weitere numerische Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Einfluß kinetischer

---

Effekte im dendritischen Wachstum. Diese können unter bestimmten Bedingungen mit dem Einfluß der Oberflächenspannung konkurrieren und zu einer oszillatorischen Instabilität des Dendriten führen.

## Aufbau der Arbeit

Kapitel 2 führt in die Grundlagen des diffusionsbestimmten Wachstums ein, gibt das mathematische Standardmodell an, und stellt die verschiedenen Wachstumsmorphologien genauer vor. Anhand des Wachstums eines freien Dendriten wird die Selektionstheorie auf der Grundlage der nichtlokalen Bewegungsgleichung der Phasengrenze dargestellt.

In Kapitel 3 werden die beiden hier verwendeten Simulationsmethoden beschrieben, wobei der Schwerpunkt auf der selbst entwickelten dynamischen Methode liegt. Die quasistationäre Greensfunktionsmethode wurde im wesentlichen nur zur Kontrolle der Resultate im Bereich stationärer Lösungen genutzt.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit der numerischen Charakterisierung der Doublonen, die die Grundbausteine der *kompakten Seetang-Struktur* bilden. Weiterhin wird der Übergang von symmetrischen Strukturen zu asymmetrischen Strukturen in einem engen Kanal unter Reduzierung der Anisotropie untersucht, sowie das dazugehörige Analogon im freien System: Der Übergang zwischen Dendriten und Doublonen. Schließlich wird die neueste theoretische Erkenntnis von Ben Amar und Brenner [29] zur Selektion der Doublonen vorgestellt.

In Kapitel 5 geht es um die lineare und nichtlineare Stabilität von Dendriten, die unter starkem Rauschen in sogenannte *fraktale Dendriten* zerfallen. Dieser Vorgang wird numerisch simuliert und im Rahmen einfacher geometrischer Überlegungen analytisch untersucht.

Kapitel 6 enthält numerische und analytische Untersuchungen zu einem modifizierten Stefan-Problem, das einen Relaxationsterm in der Diffusionsgleichung enthält. Dieser ermöglicht eine lokale Beschreibung der Phasengrenze, die mittels einer multiplen Skalenanalyse hergeleitet wird. Die Gültigkeit dieser Differentialgleichung wird durch die Simulation des vollen Systems und anhand der Analyse von Termen höherer Ordnung überprüft.

Kapitel 7 beschreibt die Erweiterung der dynamischen Methode durch kinetische Effekte. Diese rufen zunächst eine numerische Instabilität hervor, die mit Hilfe einer dynamischen Relaxation behoben wurde. In Abschnitt 7.2. werden die Resultate für dendritisches Wachstum präsentiert.

In Kapitel 8 erfolgt die Umstellung des dynamischen Verfahrens auf gerichtete Erstarrung. Die Parameter der Simulationen wurden an spezielle Experimente angepaßt, so daß ein ständiger Vergleich mit diesen möglich war.

Kapitel 9 schildert eine andere Weiterentwicklung der numerischen Methode, hin zur gleichzeitigen Diffusion verschiedener Spezies. In Abschnitt 9.1. wird zunächst

die Erweiterung des Programms auf Transport im Festkörper (zweiseitiges Modell) durchgeführt und verschiedene numerische Tests wie das Wachstum von Dendriten und Doublonen beschrieben. Kapitel 9.2 wendet sich dann der zweiten Ausbaustufe zu, dem Hinzufügen eines zweiten Diffusionsfeldes, das über die Randbedingungen mit dem ersten gekoppelt ist.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem kurzen Ausblick in Kapitel 10.

## 2. FREIES WACHSTUM

### 2.1. Qualitative Betrachtungen

Bei der folgenden Beschreibung des diffusionsbestimmten Wachstums wird die Terminologie des sogenannten *thermischen Modells* verwendet. Das *chemische Modell*, in dem es um die Kristallisation eines Salzes aus einer übersättigten wässrigen Lösung geht, führt auf dieselbe mathematische Form.

Wir stellen uns zunächst einen großen Behälter vor, in dem sich eine reine, global unterkühlte Schmelze und ein fester Kristallisationskeim aus demselben Material befinden. Der Wärmetransport in der Schmelze soll nur durch Wärmediffusion und nicht durch Konvektion erfolgen, was durch geeignete Versuchsbedingungen sichergestellt werden kann.

Im folgenden betrachten wir eine ebene Phasengrenze. Die Schmelze an der Phasengrenze beginnt zu erstarren, wobei die entsprechende Erstarrungswärme frei wird. Wenn beim Erstarren eines Volumenelements genau die Erstarrungswärme entsteht, die benötigt wird, um dasselbe Element von der Temperatur der Schmelze  $T_\infty$  auf die Erstarrungstemperatur  $T_m$  aufzuheizen, kann die ebene Phasengrenze mit konstanter Geschwindigkeit wachsen. In diesem Fall soll die dimensionslose Unterkühlung  $\Delta$  gleich Eins sein, d.h. wir definieren  $\Delta$  wie folgt:

$$\Delta = \frac{T_m - T_\infty}{L/c_p} \quad (2.1)$$

$L$  ist die latente,  $c_p$  die spezifische Wärme pro Volumeneinheit.

Nun sei  $\Delta < 1$ , d.h. beim Erstarren wird mehr Wärme frei, als zum Aufheizen des jeweiligen Volumenelements nötig ist. Damit die überschüssige Wärme den Festkörper nicht wieder aufschmilzt und den Erstarrungsvorgang zum Erliegen bringt, muß sie durch Wärmediffusion abgeführt werden. Die mikroskopischen Vorgänge der Phasenumwandlung an der Oberfläche werden als sehr schnell auf der Zeitskala der Diffusion angenommen, so daß das Wachstum bei  $\Delta < 1$  von der Diffusion kontrolliert wird. Die ebene Phasengrenze würde in diesem Fall mit immer kleiner werdender Geschwindigkeit wachsen, da sich immer mehr Wärme vor ihr anstaut.

Eine interessante Frage ist die nach der Stabilität dieser ebenen Grenzfläche, die erstmalig von Mullins und Sekerka [10] untersucht wurde. Dazu stellen wir uns eine kleine Beule in der Grenzfläche vor, die in die Schmelze hineinragt. Aufgrund der größeren Oberfläche kann die entstehende latente Wärme wesentlich besser abfließen

als vorher, so daß diese Beule schneller wächst als der ebene Teil der Phasengrenze. Eine Einbuchtung wiederum würde noch langsamer als die ebene Grenze wachsen, da die Wärme in ihr gefangen ist.

Die ebene Wachstumsfront ist also instabil. Sie wird sich stark zerklüften, um die Oberfläche zu maximieren. Dem wirkt wiederum die Oberflächenspannung entgegen, die über den Gibbs-Thomson Effekt die Schmelztemperatur an den Beulen verringert und an den Einbuchtungen vergrößert.

Wenn man eine beliebige kleine Störung der ebenen Grenzkurve annimmt und ihre einzelnen Fourierkomponenten betrachtet, werden die Komponenten mit sehr kleiner Wellenlänge aufgrund des stabilisierenden Effekts der Oberflächenspannung gedämpft. Bei sehr großen Wellenlängen wird die Störung verstärkt, wobei die Verstärkung mit kleiner werdender Wellenlänge zunächst zunimmt. Folglich gibt es ein Maximum der Verstärkung bei einer bestimmten endlichen Wellenlänge. Im Wechselspiel zwischen der makroskopischen treibenden Kraft, der Unterkühlung, und dem mikroskopischem Einfluß, der Oberflächenspannung, wird sich die Oberfläche also auf einer charakteristischen Längenskala auffächern. Diese morphologische Instabilität nennt man Mullins-Sekerka-Instabilität.

Wenn die Störung zu einer bestimmten Größe angewachsen ist, werden die einzelnen Beulen bzw. Finger miteinander konkurrieren, da sie durch ihre Wärmeerzeugungen über das Temperaturfeld in Wechselwirkung treten. Konkret denken wir uns dazu zwei Finger A und B, die nahe nebeneinander wachsen. Die Wärme, die A abgibt, behindert das Wachstum von B und umgekehrt. Falls A geringfügig schneller ist als B, so gibt er mehr Wärme pro Zeiteinheit ab, so daß B stärker behindert wird. Da B jetzt noch langsamer wächst, gibt er weniger Wärme ab, so daß A noch schneller werden kann. Dieser Abschirmprozeß vergrößert die anfänglich feineren Strukturen wieder<sup>1</sup>.

Die Wechselwirkung zwischen den Fingern ist eine abstoßende, so daß es einen minimalen Fingerabstand gibt. Deshalb können in zwei Dimensionen und  $\Delta < 1$  auch keine Blasen entstehen, in denen flüssiges Material eingeschlossen ist.

Die bekannteste Struktur, die sich schließlich aus so einem Finger entwickeln kann, ist der Dendrit (griechisch: dendron=Baum), der durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet ist:

1. Eine starke Verzweigung: Von einem Hauptstamm gehen in etwa gleichen Abständen Seitenäste bzw. -arme ab, die ihrerseits Ausgangspunkt neuer Äste sein können
2. Keine "Astgabelungen" wie bei wirklichen Bäumen. Jeder Ast wird von einer parabolischen Spitze angeführt, die eine unveränderliche Wachstumsrichtung vorgibt. Astgabelungen, auch "*tip-splitting*" genannt, sind für die sogenannte *Seetang-* oder "*dense-branching*"-Struktur charakteristisch.

---

<sup>1</sup>Später wird bei der Diskussion der Doublonen gezeigt, daß es Effekte gibt, die diese Abschirmung überkompensieren können und zu einem stabilen Nebeneinander der beiden Finger führen.

## 2.2. Grundgleichungen

Für eine quantitative Beschreibung benötigen wir die Bewegungsgleichungen des Temperaturfeldes in Flüssigkeit und Festkörper. Das sind die folgenden Diffusionsgleichungen:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T \quad (\text{Flüssigkeit}) \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D' \nabla^2 T \quad (\text{Festkörper}) \quad (2.3)$$

$D$  und  $D'$  sind die thermischen Diffusionskoeffizienten ( $D = \chi_{th}/c_p$ ) in Flüssigkeit und Festkörper,  $T$  ist das Temperaturfeld. Das sind lineare Differentialgleichungen. Das Problem wird aber stark nichtlinear durch die Randbedingungen, die auf der bewegten Phasengrenze erfüllt sein müssen (*Moving-Boundary-Problem*), denn einerseits wird die Dynamik der Phasengrenze durch das sie umgebende Diffusionsfeld bestimmt und andererseits wirkt die beim Wachstum erzeugte Wärme als Quellterm auf das Diffusionsfeld zurück.

Die Bedeutung des Parameters  $\Delta$  (Gl.2.1) motiviert die Einführung eines dimensionslosen Diffusionsfeldes  $u$ :

$$u = \frac{T - T_\infty}{L/c_p} = \frac{T - T_m}{L/c_p} + \Delta \quad (2.4)$$

An einer ebenen Phasengrenze ist  $u$  somit gleich  $\Delta$  und geht gegen Null mit wachsender Entfernung von ihr.

Für die Normalkomponente  $v_n$  der Grenzflächengeschwindigkeit folgt aus der Energieerhaltung (Herleitung siehe Anhang):

$$v_n = D \{ \beta \nabla u|_{fest} - \nabla u|_{fl} \} \mathbf{n} \quad (2.5)$$

wobei  $\beta = \frac{D'c'_p}{Dc_p}$

Die Flächennormale  $\mathbf{n}$  weist vom Festkörper in die Flüssigkeit.  $c_p$  ist die spezifische Wärme pro Volumeneinheit. Diese Beziehung ist Ausdruck der Tatsache, daß die latente Wärme Quelle des Wärmestroms an der Interface ist.

Die Temperatur an der Grenzfläche ist nur an ebenen Stellen gleich der Schmelztemperatur, ansonsten gilt die Gibbs-Thomson Beziehung [30]:

$$u|_{Interface} = \Delta - d_0 \kappa \quad (2.6)$$

$\kappa$  ist die Krümmung der Interface. Sie ist positiv, wenn der Krümmungsmittelpunkt auf der Festkörperseite liegt.  $d_0$  ist die Kapillaritätslänge, definiert durch

$$d_0 = \frac{\gamma T_m c_p}{L^2} \quad (2.7)$$

Falls die Oberflächenspannung  $\gamma$  anisotrop ist, muß  $\gamma$  durch  $\gamma + \gamma''(\theta)$  ersetzt werden. Die Beziehung (2.6) drückt lokales thermisches Gleichgewicht an der Interface aus. Streng genommen liegt an der Interface eine Situation thermodynamischen Nichtgleichgewichts vor, in der ein Temperatursprung an der Phasengrenze die Moleküle aus der Schmelze an die Festkörperoberfläche treibt. Man kann aber annehmen, daß sich diese mikroskopischen Vorgänge auf einer so schnellen Zeitskala abspielen, daß lokales thermisches Gleichgewicht herrscht. Falls die Wachstumsgeschwindigkeit so groß ist, daß dies nicht mehr stimmt, wie im Fall sehr großer Unterkühlung, simuliert man diese Gleichgewichtsverletzung phänomenologisch durch einen kinetischen Koeffizienten  $\beta$  in der Randbedingung:

$$u|_{Interface} = \Delta - d_0\kappa - \beta v \quad (2.8)$$

$v$  ist die Geschwindigkeit in Normalenrichtung.

Zum Auffinden von stationären Lösungen transformiert man die Diffusionsgleichung für  $u$  in der Flüssigkeit

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\nabla^2 u \quad (2.9)$$

in ein Koordinatensystem, das sich mit der Wachstumsgeschwindigkeit  $v$  bewegt, wobei das Wachstum in  $y$ -Richtung erfolgen soll.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\nabla^2 u + v \frac{\partial u}{\partial y} \quad (2.10)$$

Eine entsprechende Gleichung gilt natürlich auch im Festkörper. Diese Arbeit beschäftigt sich größtenteils mit dem sogenannten einseitigen Modell, in dem die Diffusion nur in der flüssigen Phase stattfindet.

Vernachlässigt man die explizite Zeitabhängigkeit von  $u$ , erhält man die *quasistationäre Diffusionsgleichung*:

$$0 = \nabla^2 u + \frac{2}{l} \frac{\partial u}{\partial y} \quad (2.11)$$

Hier ist die Diffusionslänge  $l$  definiert als

$$l = \frac{2D}{v} \quad (2.12)$$

Für eine ebene Interface und  $\Delta = 1$  ergibt sich aus (2.11) die Lösung:

$$u(y) = \begin{cases} \exp(-2y/l) & \text{für } y \geq 0 \quad (\text{flüssig}) \\ 1 & \text{für } y \leq 0 \quad (\text{fest}) \end{cases} \quad (2.13)$$

Daraus ergibt sich auch die Bedeutung der Diffusionslänge als Maß für die "Reichweite" der Diffusion.

Im Abschnitt 2.1 wurde bereits erwähnt, daß diese Lösung instabil ist. Bei einer Stabilitätsanalyse (Anhang) zeigt sich, daß die Grenzfläche instabil gegenüber Störungen mit Wellenlängen

$$\lambda > \lambda_s = 2\pi\sqrt{ld_0/2}$$

ist, wobei Störungen mit

$$\lambda_{max} = \sqrt{3}\lambda_s$$

am schnellsten wachsen. Wir erwarten also zumindest anfänglich eine Riffelung der Grenzfläche mit dieser Wellenlänge.  $\lambda_s$  ist bis auf einen Faktor gleich der *Mullins-Sekerka-Länge*  $\rho_{MS} = 2\pi\sqrt{ld_0}$ .

$\rho_{MS}$  behält auch bei komplexen Mustern seine Bedeutung, indem es die kleinste auftretende Längenskala dieser Muster darstellt. Die Feinstruktur wird also durch das geometrische Mittel aus der makroskopischen Länge  $l$  und der mikroskopischen Länge  $d_0$  bestimmt.

## 2.3. Dendritisches Wachstum

### 2.3.1. Die Ivantsov-Lösung

Für Unterkühlungen kleiner Eins ist die Ebene keine stationäre Lösung mehr. Für verschwindende Oberflächenspannung wird die Randbedingung (2.6) konstant und man kann die quasistationäre Gleichung (2.11) in Parabelkoordinaten separieren. Wir betrachten im folgenden den zweidimensionalen Fall.

Die Parabelkoordinaten lauten:

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{\sqrt{x^2 + y^2} - y}{R} \\ \eta &= \frac{\sqrt{x^2 + y^2} + y}{R}\end{aligned}\quad (2.14)$$

und (2.11) wird zu

$$2\eta \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} + (1 + 2p\eta) \frac{\partial u}{\partial \eta} + 2\xi \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + (1 - 2p\xi) \frac{\partial u}{\partial \xi} = 0 \quad (2.15)$$

$R$  ist der Spitzenradius der Interfaceparabel, die durch  $\eta = 1$  und damit

$$y(x) = -\frac{x^2}{2R} + const \quad (2.16)$$

beschrieben wird.

$p$  ist die Peclet-Zahl:

$$p = \frac{R}{l} = \frac{Rv}{2D} \quad (2.17)$$

Wegen der konstanten Randbedingung  $u|_{\eta=1} = \Delta$  kann  $u$  nicht von  $\xi$  abhängen und aus (2.15) erhalten wir die Ivantsov-Lösung [31]:

$$\begin{aligned} u(\eta) &= 2e^p \sqrt{p} \int_{\sqrt{p\eta}}^{\infty} e^{-y^2} dy \\ &= \sqrt{p\pi} e^p \operatorname{erfc}(\sqrt{p\eta}) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Für  $\eta = 1$  folgt:

$$\Delta = e^p \sqrt{p\pi} \operatorname{erfc}(\sqrt{p}) \quad (2.19)$$

$$\sim \begin{cases} \sqrt{\pi p} & , \quad \Delta \rightarrow 0 \\ 1 - 1/(2p) & , \quad \Delta \rightarrow 1 \end{cases} \quad (2.20)$$

Die Ivantsov-Lösung ist ungeeignet zur Beschreibung der physikalischen Situation, da für jedes  $\Delta < 1$  eine kontinuierliche Lösungsvielfalt existiert, denn nur das Produkt aus Spitzenradius  $R$  und Spitzengeschwindigkeit  $v$  ist festgelegt. Experimentell werden aber bei einer gegebenen Unterkühlung nur Dendriten mit bestimmten reproduzierbaren  $v$  und  $R$  beobachtet.

### 2.3.2. Charakterisierung der Dendriten

Die Unbestimmtheit der Geschwindigkeit der Ivantsov-Lösung ist eine Folge der Vernachlässigung der Oberflächenspannung, die als singuläre Störung auftritt. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, daß die Geschwindigkeit  $V$  eines Nadelkristalls (Dendrit ohne Seitenarme) durch die Anisotropie der Oberflächenspannung eindeutig festgelegt ist,

$$V = \frac{D}{d_0} p^2 \sigma \quad (2.21)$$

$$\sigma = \sigma_0 \varepsilon^{7/4}. \quad (2.22)$$

$\sigma$  ist die normierte Wachstumsrate, die für kleine Unterkühlungen nur von der (hier vierfachen) Anisotropie  $\varepsilon$  der Kapillaritätslänge abhängt.  $p$  ist die Pecletzahl aus der Ivantsov-Relation (2.19) und  $\sigma_0$  ist eine Konstante von der Größenordnung Eins. Aus Gl. (2.21) folgt, daß Dendriten ohne Anisotropie nicht existieren können. Die numerischen Simulationen [17, 18] ergeben im Bereich  $\varepsilon = 0.05-0.2$  einen Exponenten von ca. 1.2 statt 7/4, so daß diese Abhängigkeit erst bei sehr kleinen  $\varepsilon$  gelten kann. Das Verhältnis der geometrischen Peclet-Zahl des Dendriten  $P = v_{T_{ip}} R_{T_{ip}} / (2D)$  zur Peclet-Zahl  $p$  der entsprechenden Ivantsov-Lösung ist etwas kleiner als Eins und fällt schwach ab mit steigender Anisotropie.

Am Schaft des Dendriten bilden sich Seitenarme aus, die bei schwacher Anisotropie in die Richtung des stärksten Abfalls des Diffusionsfeldes weisen und bei starker Anisotropie in die dadurch ausgezeichneten Richtungen, d.h. bei 4-facher Anisotropie senkrecht zur Dendritenachse.

Die numerischen Simulationen [17] ergeben einen von Unterkühlung und Anisotropie relativ unabhängigen Seitenarmabstand von  $2.5\text{--}2.7\rho_{MS}$  ( $\rho_{MS} = 2\pi\sqrt{d_0 l}$ ), d.h. ca. doppelt so groß wie die Wellenlänge der am schnellsten wachsenden Mode aus der linearen Stabilitätsanalyse.

Die Seitenarmbildung wird mit der exponentiellen Verstärkung permanenten Rauschens an der Spitze des Dendriten erklärt [4, 32]. Von einem Koordinatensystem aus gesehen, das mit der Spitze mitläuft, wandern ständig Wellen den Dendritenschaft hinunter, wobei ihre Amplitude zunimmt. Die Wanderungsgeschwindigkeit ist natürlich gleich der Geschwindigkeit der Spitze, denn im Laborsystem bewegen sich die Wellen nicht. Je nach Verstärkung und Rauschgröße werden die Wellen als kleine Seitenarme erst nach einer bestimmten Entfernung von der Spitze sichtbar.

Für die Einhüllende der rauschinduzierten Seitenarme ergibt sich analytisch [33]

$$A \sim A_0 \exp\left(c\sqrt{\frac{x}{R\sigma}}\right) \approx A_0 \exp\left(s^{1/4}\sigma^{-1/2}\right) \quad \text{bei } x \gg R \quad (2.23)$$

mit  $c$  in der Größenordnung von Eins.  $s$  ist die Bogenlänge mit  $s = 0$  an der Dendritenspitze,  $R$  der Tip-Radius des Dendriten.

Bei Verringerung der Anisotropie wird bei gleichem Rauschen die Amplitude der Seitenarme ständig größer, so daß die parabolische Dendritenspitze schließlich zerstört wird, wenn die Amplitude bei  $x \sim R$  in die Größenordnung des Tip-Radius kommt. Für diese kritische Anisotropie folgt daher:

$$\varepsilon_0 \approx |\ln \Gamma|^{-8/7} \quad (2.24)$$

mit der effektiven Rauschstärke  $\Gamma = A_0/R$ .

### 2.3.3. Selektion von Dendriten

Wir haben bereits gesehen, daß die Ivantsov-Lösung die reale Situation nicht korrekt beschreibt, da sie nur das Produkt aus Spitzenradius und Geschwindigkeit  $p(\Delta) = vR/(2D)$  bei gegebener Unterkühlung  $\Delta$  festlegt. Eine schnelle, spitze Nadel und eine langsamere und dicke Parabel wären z.B. beide möglich. Im Experiment treten aber für eine gegebene Unterkühlung nur Dendriten mit bestimmten reproduzierbaren  $v$  und  $R$  auf. Dem Modell fehlt die durch eine endliche Kapillaritätslänge gegebene Längenskala.

Der Durchbruch in der Theorie des Dendritenwachstums erfolgte in den 80er Jahren und bestand nach früheren Versuchen (*Hypothese der marginalen Stabilität* [34]) in der Erkenntnis, daß die Kapillaritätslänge eine singuläre Störung darstellt, die die kontinuierliche Lösungsmenge des Ivantsov-Problems auf einen diskreten Satz von Lösungen reduziert [35, 36]. Das bedeutet, stationäre Nadelkristalle existieren nur mit einem quantisierten Satz von Radien und Geschwindigkeiten. Das ist analog zum Übergang von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik durch die singuläre Störung  $\hbar \neq 0$ .

Über die Frage der Existenz einer stationären Lösung reduziert sich damit das Problem der Geschwindigkeitsselektion auf die Selektion aus einem diskreten Satz von Lösungen heraus. Die lineare Stabilität dieser Lösungen entscheidet dann, welche von ihnen wirklich auftritt. Später wurde gefunden [14, 15], daß die Kapillaritätslänge sogar alle Ivantsov-Parabeln zerstört und daß erst die Einführung einer Anisotropie in der Kapillaritätslänge einen diskreten Satz von Lösungen erlaubt. Nur die schnellste dieser Lösungen ist stabil und wird daher als einzige in den Experimenten und dynamischen Simulationen beobachtet.

Den singulären Charakter von  $d_0$  kann man explizit sehen, wenn man das Diffusionsproblem auf eine geschlossene Integrodifferentialgleichung bringt. Der Einfachheit halber betrachten wir das symmetrische Problem, d.h. die Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeit und Festkörper sind gleich. Man muß nun nicht mehr zwischen dem Diffusionsfeld der Flüssigkeit und dem des Festkörpers unterscheiden, sondern hat nur noch ein Gesamtfeld, in dem die bewegte Phasengrenze die Rolle einer eindimensionalen Wärmequelle spielt. In unserer Normierung ist die Produktionsrate der latenten Wärme gleich der Normalengeschwindigkeit  $v_n$ .

Das gesamte Diffusionsfeld kann also mit Hilfe der zweidimensionalen Greensfunktion für die Diffusion in einem unendlichen Medium

$$g(x - x', y - y', t - t') = \frac{1}{4\pi D(t - t')} \exp\left(-\frac{(x - x')^2 + (y - y')^2}{4D(t - t')}\right) \quad (2.25)$$

als Integral dargestellt werden:

$$u(x, y, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int ds' v_n(s', t') g(x - x(s'), y - y(s'), t - t'). \quad (2.26)$$

Die Interface soll mit der Bogenlänge  $s$  parametrisiert sein.

Für  $x, y$  setzen wir die Werte für die Interface  $x(s), y(s)$  ein und erhalten eine geschlossene Gleichung für die Interface, da die u-Feld Werte auf der Interface aus der Randbedingung (2.6) bekannt sind.

$$\begin{aligned} u(x(s), y(s), t) &= \Delta - d_0 \kappa(s) \\ &= \int_{-\infty}^t dt' \int ds' v_n(s', t') g(x(s) - x(s'), y(s) - y(s'), t - t') \end{aligned} \quad (2.27)$$

Bei gegebener Interface  $x(s), y(s)$  kann man daraus die Normalengeschwindigkeit  $v_n$  berechnen und daraus die neue Interface einen Zeitschritt später.

Die Krümmung  $\kappa(s)$  enthält eine 2. Ableitung und damit die höchste Ableitung der Gleichung. Da  $d_0$  mit der höchsten Ableitung multipliziert wird, stellt es eine singuläre Störung dar, denn bei  $d_0 = 0$  ändert sich die Ordnung der Gleichung und damit auch das Lösungsverhalten grundlegend.

Die folgende Darstellung der Selektionstheorie basiert hauptsächlich auf dem Übersichtsartikel von Brener und Mel'nikov [37], der die zur Zeit prägnanteste Methode

zur analytischen Berechnung freier Nadelkristalle enthält. Dieses Verfahren analysiert die Integralgleichung für die Interface in der komplexen Ebene und führt zu Resultaten, die man in einer regulären Störungstheorie in der Kapillaritätslänge  $d_0$  erst in unendlicher Ordnung erzielen könnte.

Da wir nur an stationären Lösungen interessiert sind, können wir die Integralgleichung (2.27) wesentlich vereinfachen, indem wir die Diffusionsgleichung in ein bewegtes Koordinatensystem der Geschwindigkeit  $V$  transformieren

$$\nabla^2 u + \frac{2}{l} \frac{du}{dz} = \frac{1}{D} \frac{\partial u}{\partial t} = 0, \quad l = \frac{2D}{V}, \quad (2.28)$$

was statt des zeitabhängigen Propagators der Diffusionsgleichung zur Greensfunktion des neuen Operators  $\nabla^2 + (2/l) d/dz$  in der Integralgleichung führt:

$$\Delta - d(\Theta)\kappa = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \frac{V}{D} g(x-x', \xi(x) - \xi(x')) \quad (2.29)$$

$$d(\Theta) = d_0(1 - \varepsilon \cos 4\Theta)$$

$$g(x-x', z-z') = \frac{1}{2\pi} e^{-\{z-z'\}/l} K_0 \left( \frac{1}{l} \sqrt{(x-x')^2 + (z-z')^2} \right) \quad (2.30)$$

mit der modifizierten Besselfunktion  $K_0$  [38, 39] und der Position der Interface  $\xi(x)$ . Dabei wurde  $dx' = d\Gamma' n'_z$  verwendet, um das Integrationsgebiet auf die  $x$ -Achse zu transformieren.

Im folgenden sollen alle Längen in Einheiten des Tip-Radius  $R$  gemessen werden, d.h.  $1/l$  wird durch die Pecletzahl  $p = R/l$  und  $\kappa$  durch  $\kappa/R$  ersetzt sowie  $dx'$  durch  $R dx'$  in Gl. (2.29). Die Nadelkristall-Lösung wird um die Ivantsov-Parabel entwickelt und lautet in den neuen Variablen:

$$\xi(x) = -\frac{x^2}{2} + \xi_S(x) \quad (2.31)$$

mit der Formkorrektur  $\xi_S$ . Ohne diese Korrektur ist das eine Lösung von (2.29) für  $d(\Theta) = 0$ . Daher können wir durch Subtrahieren der Gleichung für  $d = 0$  von der mit  $d \neq 0$  die Unterkühlung  $\Delta$  eliminieren. Nach dem Linearisieren des Integralterms in der kleinen Größe  $\xi_S$  erhält man

$$\begin{aligned} A(\Theta) \sigma (\xi_S'' - 1) \{1 + (\xi_S - x)^2\}^{-3/2} &= \frac{p}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \{ \xi_S(x') - \xi_S(x) \} \\ \times \exp \left\{ \frac{p}{2} (x^2 - x'^2) \right\} &\left( K_0(pR) - K_1(pR) \frac{x^2 - x'^2}{2R} \right) \end{aligned} \quad (2.32)$$

mit

$$\begin{aligned} R &= \sqrt{(x-x')^2 + (x^2 - x'^2)^2 / 4} \\ \sigma &= \frac{d_0}{lp^2} = \frac{Vd_0}{2Dp^2} \\ A(\Theta) &= 1 - \varepsilon \cos 4\Theta. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Gleichung (2.32) stellt ein nichtlineares und nichtlokales Eigenwertproblem für die dimensionslose Wachstumsrate  $\sigma$  dar, die die Kapillaritätswlänge  $d_0$  enthält. Wir beschränken uns hier auf den Grenzfall verschwindender Pecletzahl  $p \rightarrow 0$  [40]. Der Beitrag von  $K_0$  verschwindet in diesem Limit (siehe z.B. [42]), und da das Integral, das  $K_1$  enthält, gleichmäßig als Funktion von  $p$  konvergiert, können wir die Entwicklung der Besselfunktion  $K_1(z) \sim 1/z$  für kleine Argumente einsetzen. Damit reduziert sich (2.32) für  $p \rightarrow 0$  auf

$$\frac{A(\Theta)\sigma(\xi_S'' - 1)}{\{1 + (\xi_S' - x)^2\}^{3/2}} = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \frac{\{\xi_S(x') - \xi_S(x)\}(x + x')}{(x - x')\{1 + (x + x')^2/4\}} \quad (2.34)$$

Die linke Seite darf nicht linearisiert werden, da die Kleinheit von  $\xi_S$  nicht garantiert, daß auch seine Ableitungen klein sind.  $\sigma$  stellt hier eine singuläre Störung dar, da es die höchste Ableitung in der Gleichung multipliziert. Diese Ableitung kann sehr groß werden und damit die Kleinheit von  $\sigma$  kompensieren<sup>2</sup>. Wie noch gezeigt wird, tritt dieser Fall wegen  $\sigma \ll 1$  nur in der unmittelbaren Umgebung der Punkte  $x = \pm i$  auf, wo der Nenner auf der linken Seite von (2.34) sehr klein wird.

Um den Integralterm aufzulösen, stellen wir die Formkorrektur  $\xi_S$  als Summe zweier Funktionen dar

$$\xi_S(x) = \xi_+(x) + \xi_-(x) \quad (2.35)$$

wobei  $\xi_+$  in der oberen komplexen Halbebene und  $\xi_-$  in der unteren Halbebene analytisch ist. Solange das Integral von  $f(x)/x$  existiert, kann jede reelle Funktion  $f(x)$  mittels

$$f_{\pm}(x) = \frac{\pm i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(z)dz}{(x - z \pm i\epsilon)}, \quad \epsilon \rightarrow 0. \quad (2.36)$$

analytisch fortgesetzt werden. Die Nützlichkeit der Aufspaltung (2.35) besteht darin, daß damit auch der Integrand in (2.34) in zwei Summanden zerfällt und daß diese Summanden Polstellen besitzen, die in jeweils einer der beiden Halbebenen nicht von der unbekanntenen Funktion  $\xi_S$  abhängen. Damit kann man das Integral problemlos mit dem Residuensatz auswerten und findet

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \frac{\{\xi_S(x') - \xi_S(x)\}(x + x')}{(x - x')\{1 + (x + x')^2/4\}} \\ & = i \left( \frac{\xi_-(-2i - x) - \xi_-(x)}{x + i} - \frac{\xi_+(2i - x) - \xi_+(x)}{x - i} \right) \end{aligned} \quad (2.37)$$

Wir vernachlässigen zunächst die differentiellen Terme auf der linken Seite von (2.32) und setzen  $A = 1$ , was auf

$$\begin{aligned} \frac{i\sigma}{(1 + x^2)^{1/2}} & = \{(x + i)\xi_+(x) + (x - i)\xi_-(-2i - x)\} \\ & - \{(x + i)\xi_+(2i - x) + (x - i)\xi_-(x)\} \end{aligned} \quad (2.38)$$

<sup>2</sup>Als allgemeine Einleitung in reguläre und singuläre Störungstheorie sowie asymptotische Analyse sei [41] empfohlen.

führt. Daraus läßt sich die reguläre Formkorrektur der Ivantsov-Parabel berechnen [37, 43, 44]. Darauf soll aber nicht näher eingegangen werden, da das nur eine kleine Korrektur der Ordnung  $\sigma$  ist und wir hier nur an der Geschwindigkeitsselektion durch die singulären differentiellen Terme interessiert sind. Das asymptotische Verhalten der regulären Korrektur lautet

$$\xi_S(x) \sim -\sigma \frac{\ln|x|}{\pi x^2}. \quad (2.39)$$

Bei  $x \approx i$  wird die linke Seite von (2.38) sehr groß. An dieser Stelle sind auf der rechten Seite alle Funktionen bis auf  $\xi_-(x)$  analytisch, woraus

$$\xi_-(x) \sim (x-i)^{-3/2}, \quad \text{bei } |x-i| \ll 1 \quad (2.40)$$

folgt. Folglich ist in der Nähe dieses singulären Punktes das Vernachlässigen der Ableitungen von  $\xi_-$  in (2.32) nicht mehr gerechtfertigt. Zur genaueren Untersuchung dieses Punktes betrachten wir zunächst den Fall isotroper Oberflächenspannung ( $\varepsilon = 0$ ) und blasen das Gebiet um den Punkt  $i$  auf mittels der Transformation

$$x = i(1 - \sigma^{2/7}z) \quad (2.41)$$

und setzen

$$F(z) = \sigma^{-4/7} \xi_-(x(z)). \quad (2.42)$$

Die Exponenten wurden so gewählt, damit die entstehende Differentialgleichung parameterfrei wird. Der Integralterm (2.37) reduziert sich jetzt auf den lokalen Ausdruck  $-\xi_-(x)/2$  und wir erhalten

$$\left(1 + \frac{d^2 F}{dz^2}\right) \left(z + \frac{dF}{dz}\right)^{-3/2} = 2^{1/2} F. \quad (2.43)$$

Bei der Ableitung dieser Gleichung wurde  $|\sigma^{2/7}(z + dF/dz)| \ll 1$  angenommen. Das ist sehr nahe des singulären Punktes nicht korrekt, aber für unsere Zwecke gerechtfertigt, da wir uns nur für das asymptotische Verhalten der Gleichung für große  $z$  interessieren. Denn dort wird das singuläre Gebiet verlassen, und die Lösung von Gleichung (2.43) muß in die reguläre Lösung übergehen. Wie sich zeigt, ist das nur unter bestimmten Umständen möglich. Diese Anpaßbedingung zwischen regulärem Bereich und dem singulären Gebiet um  $x = i$  ist das Selektionskriterium für Dendriten und führt zu einer Quantisierung der Wachstumsrate  $\sigma$ . Für  $|dF/dx| \ll |z|$  kann (2.43) linearisiert werden, und die erste Ableitung verschwindet mit Hilfe der Transformation  $F = z^{3/4}\Psi$ :

$$\Psi'' - \left(2^{1/2} z^{3/2} + \frac{21}{16z^2}\right) \Psi = -z^{-3/4} \quad (2.44)$$

Diese Gleichung kann exakt gelöst werden [37], aber wir beschränken uns hier auf das asymptotische Verhalten der homogenen Lösung

$$\Psi_{1,2}^{hom} \sim z^{-3/8} \exp\left\{\pm \frac{4}{7} 2^{1/4} z^{7/4}\right\}, \quad (2.45)$$

die auf drei Linien in der komplexen Ebene mit den Winkeln  $\pi = 0, \pm 4\pi/7$  exponentiell ansteigt. Die Integrationskonstanten der beiden Lösungen müssen nun so gewählt werden, daß sich die Divergenzen auf diesen Linien auslöschen. Aber es stehen nur zwei Integrationskonstanten zur Verfügung und Auslöschung kann nur in maximal zwei der divergenten Richtungen erreicht werden, was durch eine explizite Rechnung von Brener *et al* [37] bestätigt wird. Eine Anpassung an die reguläre Lösung bei  $z \gg 1$  ist damit nicht möglich. Folglich existieren keine stationären Nadelkristalle bei isotroper Kapillaritätslänge  $d \neq 0$ . Das Kontinuum der Ivantsov-Lösungen wird durch den singulären Kapillaritätsterm komplett zerstört. Die Situation verbessert sich, wenn man eine anisotrope Kapillaritätslänge zuläßt:

$$\begin{aligned} A(\Theta) &= 1 - \varepsilon \cos 4\Theta = 1 - \varepsilon(1 - 8 \cos^2 \Theta \sin^2 \Theta) \\ &= 1 - \varepsilon \left\{ 1 - 8 \frac{(\xi'_S - x)^2}{\{1 + (\xi'_S - x)^2\}^2} \right\} \\ &\approx 1 + \frac{2\varepsilon}{(x - \xi'_S - i)^2} \quad \text{bei } x \approx i. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Der zweite Term wird vergleichbar mit Eins, wenn  $|x - i| \sim \varepsilon^{1/2}$ , was die Substitutionen

$$\begin{aligned} x &= i(1 - \varepsilon^{1/2}z) \\ F &= \varepsilon^{-1} \xi_-(x(z)) \end{aligned} \quad (2.47)$$

plausibel macht. Unter der Annahme  $\varepsilon \ll 1$  kann auf dieselbe Weise wie im isotropen Fall eine nichtlineare Differentialgleichung abgeleitet werden, die jetzt allerdings einen freien Parameter  $\lambda$  enthält

$$\begin{aligned} \frac{d^2 F}{dz^2} - \frac{2^{1/2} \lambda \tau^{7/2}}{\tau^2 - 2} F &= -1, \\ \tau &= z + \frac{dF}{dz}, \\ \lambda &= \frac{\varepsilon^{7/4}}{\sigma}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Die homogene asymptotische Lösung divergiert wiederum auf den Linien mit  $\arg(z) = 0, \pm 4\pi/7$ , aber nun steht zusätzlich zu den zwei Integrationskonstanten der Parameter  $\lambda$  zu Verfügung. Die Forderung, daß die Divergenzen in allen drei Richtungen verschwinden, definiert ein nichtlineares Eigenwertproblem für  $\lambda$ . Das Eigenwertspektrum ist diskret und kann für große  $\lambda$  in semiklassischer Näherung gefunden werden

$$\lambda_n \approx 3n^2. \quad (2.49)$$

Wichtiger ist der umgekehrte Grenzfall, da ein kleines  $\lambda$  einer hohen Wachstumsrate  $\sigma$  entspricht (2.48). Das ist nur noch numerisch möglich, was auf das niedrigste Niveau  $\lambda_0 \approx 0.42$  führt [37]. Aus dem Spektrum der  $\lambda_n$  erhält man mittels (2.33,

2.48) das Spektrum  $V_n$  der möglichen Wachstumsgeschwindigkeiten. Allerdings ist nur die schnellste Lösung, d.h.  $V_0$ , linear stabil. Die Wachstumsgeschwindigkeit des Dendriten ist dann

$$V = \frac{1}{\lambda_0} \frac{2Dp^2}{d_0} \varepsilon^{7/4}. \quad (2.50)$$

Es zeigte sich, daß dieser Ausdruck für beliebig große Pecletzahlen  $p$  gilt, solange  $p\varepsilon^{1/2} \ll 1$ . Für kleine Unterkühlungen  $\Delta \rightarrow 0$  kann man  $\Delta = \sqrt{p\pi}$  einsetzen (2.20) und erhält

$$V = \frac{1}{\lambda_0} \frac{2D}{d_0\pi^2} \Delta^4 \varepsilon^{7/4}. \quad (2.51)$$

Für die Existenz von Dendriten muß nicht unbedingt die Kapillaritätslänge anisotrop sein, sondern das System muß irgendeine Anisotropie (mit bestimmten Einschränkungen) enthalten. Beispielsweise kann der kinetische Koeffizient, der die Abweichung vom lokalen thermodynamischen Gleichgewicht in der Gibbs-Thomson Bedingung beschreibt, anisotrop sein

$$u_s = \Delta - d_0\kappa(1 - \varepsilon \cos 4\Theta) - \beta v_n(1 - \varepsilon_{kin} \cos 4(\Theta - \Theta_0)). \quad (2.52)$$

Abhängig vom Verhältnis der Anisotropien  $\nu = \varepsilon_{kin}/\varepsilon$ , der relativen Stärke des kinetischen Effekts, d.h. dem Verhältnis der kinetischen Länge  $\beta D$  zur Kapillaritätslänge  $d_0$  und dem Winkel  $\Theta_0$ , der nur Null oder  $\pi/4$  sein darf, lassen sich in verschiedenen Skalenbereichen asymptotische Lösungen finden. Als Beispiel sei die Geschwindigkeit des Dendriten im kinetischen Grenzfall, d.h.  $D\beta/d_0 \gg 1$  gegeben

$$v = \frac{p}{\gamma_0\beta} \varepsilon_{kin}^{5/4}, \quad (2.53)$$

wobei  $\gamma_0$  eine Konstante der Ordnung Eins ist.

## 2.4. Das Morphologie-Diagramm

Das dendritische Wachstum ist die bekannteste, aber nicht die einzige Wachstumsform. Falls die asymptotischen Strukturen des ausgedehnten Systems nur von den Wachstumsbedingungen und nicht von den Anfangsbedingungen abhängen, kann man sie in einem Morphologie-Diagramm (Abb. 2.1) analog einem Phasen-Diagramm einordnen, wobei angenommen wird, daß die jeweils schnellste Morphologie auftritt. Die relevanten Parameter in diesem Diagramm sind die dimensionslose Unterkühlung  $\Delta$ , die die treibende Kraft darstellt, und die vierfache Anisotropie  $\varepsilon$  der Kapillaritätslänge.

Nach einer neueren Theorie hierzu [22] unterscheidet man zwischen *fraktalen* (F) und *kompakten* (C) sowie zwischen *dendritischen* (D) und *Seetang*-Strukturen (S, keine Richtung ausgezeichnet). Bei Unterkühlungen größer als Eins wird die Strukturbildung von kinetischen Effekten (K) dominiert. Bei  $\Delta = \Delta_S$  wird eine ebene Interface absolut stabil (s. Gl. 6.146 auf Seite 115).

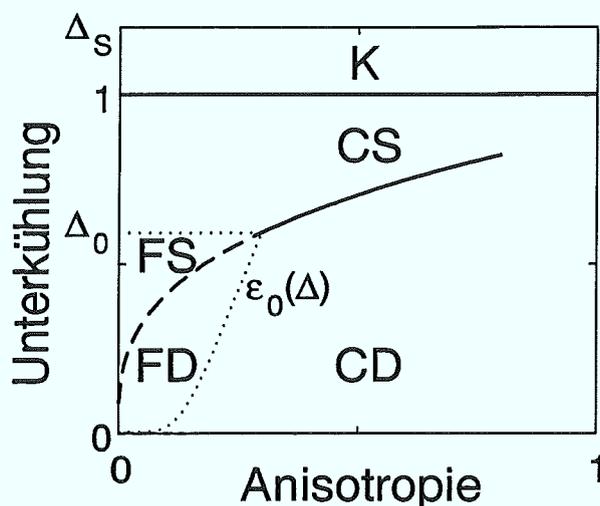


Abbildung 2.1: Das Morphologie-Diagramm [22].

Die gepunkteten Linien umschließen das rauschabhängige Gebiet der fraktalen Morphologien (FD und FS). Ihr genauer Verlauf ist noch unklar. Die Trennlinie zwischen den dendritischen und den Seetang-artigen Mustern  $\Delta \sim \varepsilon^{1/4}$  (Seite 59) folgt aus den Skaleneigenschaften der Doublonen [29].

Der klassische Dendrit entspricht in dieser Terminologie der CD-Struktur. Für ihn gilt:

$$v = \frac{2D}{d_0} p^2 \sigma \quad (2.54)$$

$$= \frac{2D}{d_0 \pi^2} \Delta^4 \sigma \quad \text{für } \Delta \ll 1 \quad (2.55)$$

$\sigma = \sigma_0 \varepsilon^{7/4}$  ist die normierte Wachstumsrate. Die fraktale Seetang-Struktur (FS) wird bei kleiner Unterkühlung  $\Delta \lesssim 0.5$  und sehr kleinen Anisotropien erwartet. Aus der Annahme, daß die Struktur in einem bestimmten Längenbereich fraktal ist und die obere Abschneidelänge mit der Diffusionslänge  $l = 2D/V$  und die untere Abschneidelänge  $\rho$  mit der Mullins-Sekerka Länge  $\rho_{MS} = 2\pi\sqrt{d_0 l}$  skaliert, folgt:

$$\left(\frac{l}{\rho}\right)^{D_f} \approx \Delta \left(\frac{l}{\rho}\right)^2. \quad (2.56)$$

Die untere Abschneidelänge ist dabei in dieser Theorie noch rauschabhängig:

$$\rho \sim |\ln \Gamma| \rho_{MS} \quad (2.57)$$

( $\Gamma$  ist die relative Stärke der Fluktuationen der Phasengrenze in Einheiten von  $\rho_{MS}$ .) Aus diesen Gleichungen erhält man:

$$v \approx \frac{D}{2\pi^2 d_0} |\ln \Gamma|^{-2} \Delta^{2/(2-D_f)} \quad (2.58)$$

Falls die untere Abschneidelänge nicht geschwindigkeitsabhängig ist, wie z.B. in atomistischen Laplace-Systemen (*diffusion limited aggregation*, DLA [45]), erhält man für den Exponenten von  $\Delta$  nur  $1/(2 - D_f)$  [46].

Es wird angenommen, daß sich die fraktale Dimension nicht wesentlich von der in DLA-Simulationen ohne Oberflächenspannung ermittelten Dimension  $D_f = 1.715 \pm 0.003$  [47] unterscheidet (*Universalitätshypothese*). Diese Annahme wurde durch frühere Simulationen mit der dynamischen Methode unterstützt [18], die auf eine fraktale Dimension von  $D_f \approx 1.7$  führten. Die Messung der Geschwindigkeit ergab  $V \sim \Delta^\Psi D/d_0$  mit  $\Psi \approx 6$ , was konsistent ist mit dem erwarteten Exponenten  $2/(2 - D_f) \approx 7$ . Es lag allerdings so starkes Rauschen vor, d.h.  $|\ln \Gamma|$  war in der Größenordnung von Eins, daß die Rauschabhängigkeit der Geschwindigkeit in (2.58) nicht überprüft werden konnte.

Unterhalb der rauschabhängigen kritischen Anisotropie  $\varepsilon_0$  wurde das Auseinanderbrechen des kompakten Dendriten in eine instationäre Struktur, einen fraktalen Dendriten (FD) [28], vorhergesagt, deren Einhüllende wiederum einen Dendriten darstellt. Innerhalb der unteren Abschneidelänge  $\rho$  und dem Tip-Radius der einhüllenden Parabel ist die Struktur fraktal. Ansonsten gelten die gleichen Relationen wie für den kompakten Dendriten, allerdings ist die Unterkühlung  $\Delta$  durch die effektive Unterkühlung  $\tilde{\Delta} = \Delta/\eta$  zu ersetzen.

$\eta$  ist der Anteil der festen Phase innerhalb der dendritischen Einhüllenden,  $\Delta < \eta < 1$ , und läßt sich über eine Dimensionsanalyse ähnlich wie bei der FS-Struktur ermitteln:

$$\left(\frac{R_{Tip}}{\rho}\right)^2 \eta \sim \left(\frac{R_{Tip}}{\rho}\right)^{D_f}, \quad (2.59)$$

so daß für den FD-Fall gilt:

$$v \sim \frac{D}{d_0} \varepsilon^{7/4} \Delta^4 (\varepsilon^{7/8} |\ln \Gamma|)^{-4(2-D_f)}. \quad (2.60)$$

Die vierte mögliche Struktur (kompakte Seetang- (CS) oder *dense-branching*-Struktur) wurde oberhalb von  $\Delta = 0.5$  vermutet. Diese Annahme stützte sich auf eine Analyse des Wachstums in einem Kanal mit reflektierenden Randbedingungen [48], wo sich zeigte, daß nur für  $\Delta > 0.5$  stationäre Finger wachsen können. Ein weiteres Ergebnis war, daß die Geschwindigkeit bei einer bestimmten Kanalbreite ein Maximum hatte. Beides wurde numerisch betätigt [23]. Die Autoren nahmen nun an, daß diese optimale Kanalbreite die Längenskalen in der freien CS-Struktur selektiert und folglich die mittlere Geschwindigkeit der Einhüllenden mit der maximalen Geschwindigkeit des Kanalwachstums skaliert.

In dieser Arbeit wird bestätigt, daß die kompakte Seetang-Struktur wirklich eine neue morphologische "Phase" darstellt, die sich klar von der kompakten dendritischen Phase abgrenzen läßt. Allerdings sind die Zeit- und Längenskalen dieser Struktur durch die Existenz einer neuen stationären Lösung, des Doublons, gegeben (s. Kapitel 4). Im Gegensatz zum Finger im Kanal gibt es für die Existenz des Doublons keine Einschränkung an die Unterkühlung. Der Übergang vom kompakten Seetang (CS) zum fraktalen Seetang (FS) bei Reduzierung der Unterkühlung erfolgt

damit nicht bei  $\Delta_c = 0.5$  sondern bei einem vermutlich rauschabhängigen Wert. Für die Geschwindigkeit des Doublons gilt [29]:

$$V \sim \frac{D}{d_0} \Delta^9, \quad \Delta \ll 1. \quad (2.61)$$

## 3. NUMERISCHE LÖSUNG

### 3.1. Die quasistationäre Greensfunktionsmethode

#### 3.1.1. Theoretische Vorüberlegungen

Die Grundgleichungen für ein Diffusionsfeld und die Randbedingungen an der bewegten Phasengrenze lauten in einem mit der Geschwindigkeit  $V$  bewegten Koordinatensystem:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial u}{\partial t} = \nabla^2 u + \frac{2}{l} \frac{\partial u}{\partial z} \quad (3.1)$$

$$u|_{Inter} = \Delta - d(\theta) \kappa, \quad d(\theta) = d_0 (1 - \varepsilon_4 \cos(4\theta)) \quad (3.2)$$

$$v_n = -D \nabla u \cdot \mathbf{n}|_{Inter} \quad (3.3)$$

( $l = 2D/V$  ist die Diffusionslänge,  $\Delta$  die Unterkühlung,  $d_0$  die Kapillaritätslänge und  $\varepsilon_4$  die vierfache Anisotropie der Kapillaritätslänge).

Wächst nun ein Kristall stationär mit der Geschwindigkeit  $V$ , verschwindet die Zeitabhängigkeit auf der linken Seite der Diffusionsgleichung. In Wirklichkeit ist das nicht exakt der Fall, z.B. sind die Seitenarme eines Dendriten nicht stationär. Ist aber die Diffusionslänge  $l$  groß gegenüber allen kristallinen Längenskalen, so verändert sich die Interface kaum in der Zeit, in der das Diffusionsfeld relaxiert. In diesem Fall kann das Problem in *quasistationärer Näherung* gelöst werden. Das heißt, man löst die quasistationäre Diffusionsgleichung (Gl. 3.1 mit linker Seite gleich Null) unter Nutzung der Gibbs-Thomson Randbedingung (3.2) an der quasistationären Interface. Danach bestimmt man die lokalen Wachstumsgeschwindigkeiten  $v_n(x, t)$  an der Interface durch Einsetzen des berechneten Feldes  $u(x, z, t)$  in die Kontinuitätsgleichung (3.3). Mit Hilfe der an der Kristallspitze ermittelten Geschwindigkeiten justiert man dann die Geschwindigkeit  $V$  des bewegten Koordinatensystems neu und verschiebt die Interface punktweise etwas mittels  $v_n(x, t)$ . Auf diese Weise kann man näherungsweise das asymptotische Verhalten des dendritischen Kristallwachstums erhalten.

Diese Methode und der dazugehörige numerische Code wurde von Saito *et al* [17] entwickelt und erlaubt eine sehr genaue Berechnung stabiler, stationärer Lösungen. Aufgrund der quasistationären Näherung ist es allerdings nicht möglich, oszillatorische Instabilitäten, d.h. vom Hopf-Typ, zu verfolgen. Der Code wurde in dieser Arbeit dazu verwendet, die Ergebnisse der dynamischen Methode (s. nächster Abschnitt) im stationären Bereich zu überprüfen.

Aufgrund der quasistationären Näherung hat man ein reines Randwertproblem zu lösen, mit einem festen aber komplizierten Rand. Die genaueste Methode dazu ist, daß Diffusionsfeld nicht explizit zu behandeln, sondern mittels der Greenschen Funktion darzustellen. Man umgeht damit elegant das Problem, daß Diffusionsfeld zu diskretisieren, was eine künstliche numerische Anisotropie erzeugen würde. Dazu wird das Randwertproblem in eine Integralgleichung umformuliert. Da der Differentialoperator, dessen Greensche Funktion wir benötigen, nicht selbstadjungiert ist,

$$L = \nabla^2 + \frac{2}{l} \frac{\partial}{\partial z}, \quad L^\dagger = \nabla^2 - \frac{2}{l} \frac{\partial}{\partial z}, \quad (3.4)$$

muß diese in ihren beiden Argumenten verschiedene Differentialgleichungen erfüllen:

$$L_{\mathbf{x}} g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = L_{\mathbf{x}'}^\dagger g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (3.5)$$

Je nach den geforderten Randbedingungen gibt es im allgemeinen verschiedene Lösungen für die Greensche Funktion. In unserem Problem ist der Rand allerdings sehr irregulär und ändert sich ständig, so daß es sehr unpraktisch wäre, dort eine spezielle Randbedingung für die Greensche Funktion zu fordern. Statt dessen verlangen wir bloß, daß sie im unendlichen verschwindet. Damit kann man die Lösung allerdings nicht mehr direkt hinschreiben, sondern muß eine echte Integralgleichung lösen. Das ist aber numerisch im Prinzip einfach, da durch die Diskretisierung ein lineares Gleichungssystem entsteht. Mit Hilfe des allgemeinen Ansatzes

$$g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \exp \{a(z - z')\} f(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \quad (3.6)$$

und der Annahme, daß  $f$  nur von  $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$  abhängt, findet man die gewünschte Greensche Funktion in zwei Dimensionen

$$g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{2\pi} \exp \left\{ -\frac{1}{l}(z - z') \right\} K_0 \left( \frac{1}{l} |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \right) \quad (3.7)$$

$K_0$  ist die modifizierte Besselfunktion nullter Ordnung [38, 39]. Zur Ableitung der Integralgleichung schreibt man die zu lösende Differentialgleichung und die adjungierte Gleichung für die Greensche Funktion hin

$$\left( \nabla'^2 + \frac{2}{l} \frac{\partial}{\partial z'} \right) u(\mathbf{x}') = 0, \quad (3.8)$$

$$\left( \nabla'^2 - \frac{2}{l} \frac{\partial}{\partial z'} \right) g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (3.9)$$

Die erste Gleichung wird mit  $g(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$  multipliziert, die zweite mit  $u(\mathbf{x}')$ , dann subtrahiert und über das interessierende Gebiet  $\Omega$  mit Rand  $\Gamma$  integriert:

$$\int_{\Omega} d\Omega' \left\{ g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \nabla'^2 u(\mathbf{x}') - u(\mathbf{x}') \nabla'^2 g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') + \frac{2}{l} \frac{\partial}{\partial z'} (g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') u(\mathbf{x}')) \right\}$$

$$= \int_{\Omega} d\Omega' \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') u(\mathbf{x}') = \begin{cases} 0 & \text{wenn } x \notin \Omega \\ u(\mathbf{x})/2 & \text{wenn } x \in \Gamma \\ u(\mathbf{x}) & \text{wenn } x \in \Omega \end{cases} \quad (3.10)$$

Durch Anwendung des Greenschen Satzes (d.h. partielle Integration) läßt sich diese Gleichung in eine unformen, die nur noch Integrale über den Rand des Gebiets enthält. Damit ist das zweidimensionale Problem auf nur eine Dimension reduziert.

$$\oint_{\Gamma} d\Gamma' \left\{ g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \frac{\partial u(\mathbf{x}')}{\partial n'} - u(\mathbf{x}') \frac{\partial g(\mathbf{x}, \mathbf{x}')}{\partial n'} + \frac{2}{l} n'_z u(\mathbf{x}') g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \right\} = - \begin{Bmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1 \end{Bmatrix} u(\mathbf{x}). \quad (3.11)$$

Man beachte, daß das Vorzeichen von der Richtung der Normalen abhängt, die hier ins Innere der Randkurve weist. Legt man den Punkt  $\mathbf{x}$  auf den Rand  $\Gamma$  des Gebietes, so erhält man:

$$\oint_{\Gamma} d\Gamma' g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \frac{\partial u(\mathbf{x}')}{\partial n'} = \oint_{\Gamma} d\Gamma' h(\mathbf{x}, \mathbf{x}') u(\mathbf{x}') \quad (3.12)$$

mit

$$h(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{\partial g(\mathbf{x}, \mathbf{x}')}{\partial n'} - \frac{2}{l} n'_z g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') - \frac{1}{2} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (3.13)$$

Der geschlossene Rand  $\Gamma$  des Gebietes  $\Omega$  besteht aus der Erstarrungsfront  $\Gamma_{SL}$  und drei weiteren Kurvenstücken  $\Gamma_1$  bis  $\Gamma_3$ , die ins unendliche verlegt sind (Abb. 3.1). Unter Ausnutzung der Eigenschaften der modifizierten Besselfunktionen  $K_0$  und  $K_1$

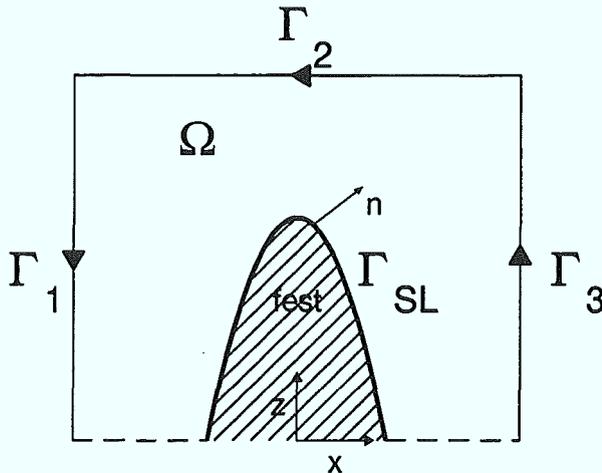


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Integrationswege für die Randintegrale.

kann man zeigen, daß  $h(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$  auf  $\Gamma_1$  und  $\Gamma_3$  exponentiell verschwindet. Für  $z \rightarrow \infty$  geht  $u(\mathbf{x}')$  selbst gegen Null, so daß die Integration in (3.12) auf  $\Gamma_{SL}$  beschränkt werden kann.

Das Integral von  $h(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$  über  $\Gamma_2$  verschwindet nicht. Es läßt sich zeigen (siehe z.B. [1]), daß

$$\int_{\Gamma_2} d\Gamma' h(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 1. \quad (3.14)$$

Da andererseits für eine überall konstantes  $u$  die linke Seite von (3.12) verschwindet, muß gelten:

$$\int_{\Gamma} d\Gamma' h(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 0 \implies \int_{\Gamma_{SL}} d\Gamma' h(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -1 \quad (3.15)$$

Diese Summenregel wird später dazu verwendet, die Diagonalelemente der  $h(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$  entsprechenden diskreten Größe, der Matrix  $H_{ij}$ , zu bestimmen, was auf direktem Weg wegen der  $\delta$ -Funktion problematisch ist.

Die Idee zur numerischen Simulation des Kristallwachstums ist dann die folgende: Für eine gegebene Geschwindigkeit  $V$  des bewegten Koordinatensystems wird die Greensfunktion  $g(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$  berechnet. Ist die Konfiguration der Erstarrungsfront  $\Gamma_{SL}$  zur Zeit  $t$  bekannt, erhält man  $h(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$  aus Gl. (3.13).

Die Gibbs-Thomson Beziehung (3.2) liefert uns  $u(\mathbf{x}')$  auf dem Rand für die vorliegende Interfacekonfiguration.

Nun kann man die Normalenableitungen  $\frac{\partial u}{\partial n'}$  durch Lösen der Fredholmschen Integralgleichung erster Art (3.12) berechnen. Aus diesen erhält man über die Kontinuitätsgleichung (3.3) die lokalen Normalengeschwindigkeiten der Grenzkurve. Diese kann man dann punktweise um  $v_n \delta t$  verschieben, mit dem kleinen Zeitschritt  $\delta t$  und erhält die neue Interfacekonfiguration  $\Gamma_{SL}(t + \delta t)$ . Würde der Kristall exakt stationär mit der Geschwindigkeit  $V$  wachsen, würde man  $v_n = (\mathbf{V} \cdot \mathbf{n})$  für die lokalen Geschwindigkeiten erhalten. Daher ist es sinnvoll, die Geschwindigkeit des bewegten Koordinatensystems  $V$  an die berechnete Geschwindigkeit des Kristalls, z.B. an seiner Spitze, anzupassen. Dies wird aus Gründen der numerischen Stabilität mit Hilfe einer zusätzlichen schnellen Kinetik durchgeführt

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{1}{\tau} (V(t) - v_{Tip}(t)). \quad (3.16)$$

Die numerische Relaxationszeit  $\tau$  wird kurz gegen alle physikalischen Längenskalen gewählt. Dies reicht aus, um Fluktuationen auszudämpfen, die von der numerischen Diskretisierung und Rundungsfehlern herrühren.

Mit der neuen Grenzkurve und der geänderten Geschwindigkeit  $V$  wird dann die ganze Prozedur wiederholt.

### 3.1.2. Numerische Simulation mit einer Boundary-Element Methode

Zur Lösung der eindimensionalen Integralgleichung (3.12) wird eine *Boundary-Element Methode* angewendet. Die Erstarrungsfront  $\Gamma_{SL}$  wird dabei in ein Polygon mit Eckpunkten  $\mathbf{r}_j = (x_j, z_j)$  ( $j = -N..0, 1..N$ ) diskretisiert, das symmetrisch zur  $z$ -Achse liegt, d.h.  $x_j = -x_{-j}$ ,  $z_j = z_{-j}$ . Das Diffusionsfeld  $u_j$  und sein Gradient

$q_j = \partial u_j / \partial n_j$  sind dann symmetrisch:  $u_j = u_{-j}$  und  $q_j = q_{-j}$ . Ein Punkt  $\mathbf{r}$ , der sich auf dem Polygonstück  $\Gamma_j$  zwischen  $\mathbf{r}_j$  und  $\mathbf{r}_{j+1}$  befindet, wird durch die Größe  $\xi$  parametrisiert, wobei  $\xi$  zwischen  $-1$  und  $1$  liegt

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \Phi_1(\xi)\mathbf{r}_j + \Phi_2(\xi)\mathbf{r}_{j+1} \\ &= \mathbf{r}_j + \Phi_2(\xi)\mathbf{s}_j = \mathbf{r}_{j+1} - \Phi_1(\xi)\mathbf{s}_j, \end{aligned} \quad (3.17)$$

wobei

$$\Phi_1(\xi) = (1 - \xi)/2, \quad \Phi_2(\xi) = (1 + \xi)/2 \quad (3.18)$$

und  $\mathbf{s}_j = \mathbf{r}_{j+1} - \mathbf{r}_j$ . Das Kurvenintegral in (3.12) kann nun in eine Summe über kleine Teilstücke zerlegt werden:

$$\int_{\Gamma_{SL}} d\Gamma' \dots = \sum_j \int_{\mathbf{r}_j}^{\mathbf{r}_{j+1}} d\Gamma_j \dots = \sum_j \frac{s_j}{2} \int_{-1}^1 d\xi \dots \quad (3.19)$$

mit  $s_j = |\mathbf{s}_j|$ . Das Feld  $u$  und seine Normalenableitung  $q$  werden auf dem Segment  $\Gamma_j$  linear interpoliert

$$\begin{aligned} u(\xi) &= \Phi_1(\xi)u_j + \Phi_2(\xi)u_{j+1}, \\ q(\xi) &= \Phi_1(\xi)q_j + \Phi_2(\xi)q_{j+1}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Aus der Integralgleichung (3.12) folgt mit Hilfe von (3.19, 3.20) das lineare Gleichungssystem für die  $q_j$ :

$$\sum_{j=-N}^N G_{ij}q_j = \sum_{j=-N}^N H_{ij}u_j \quad (3.21)$$

mit

$$\begin{aligned} G_{ij} &= \frac{s_j}{2} \int_{-1}^1 d\xi g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j + \Phi_2(\xi)\mathbf{s}_j) \Phi_1(\xi) \\ &+ \frac{s_{j-1}}{2} \int_{-1}^1 d\xi g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j - \Phi_1(\xi)\mathbf{s}_{j-1}) \Phi_2(\xi) \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \frac{s_j}{2} \int_{-1}^1 d\xi h(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j + \Phi_2(\xi)\mathbf{s}_j) \Phi_1(\xi) \\ &+ \frac{s_{j-1}}{2} \int_{-1}^1 d\xi h(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j - \Phi_1(\xi)\mathbf{s}_{j-1}) \Phi_2(\xi) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Die Integrale werden mit einer 4-Punkt Gaußintegration durchgeführt. Fällt der Punkt  $\mathbf{r}_i$  allerdings mit einem Endpunkt des Intervalls  $\Gamma_j$  zusammen, muß man die logarithmische Singularität der Greensfunktion für kurze Abstände  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  beachten:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sim \exp\{(z - z')/l\} (-\ln(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/(2l) - \gamma)), \quad (3.24)$$

wobei  $\gamma$  die Eulerkonstante ist  $\gamma = 0.5772\dots$ . In der Berechnung von  $G_{ij}$  und  $H_{ij}$  wurde daher bei  $j = i, i \pm 1$  die Gauß-Integration für logarithmische Integranden verwendet.

Die Summenregel (3.15) lautet in der diskretisierten Form:

$$\sum_{j=-N}^N H_{ij} = -1 \quad (3.25)$$

Daraus gewinnt man die Diagonalelemente  $H_{ii}$ , deren direkte Berechnung durch die Deltafunktion erschwert wird:

$$H_{ii} = -\sum_{j \neq i} H_{ij} - 1. \quad (3.26)$$

Dies hat den nützlichen Nebeneffekt, daß die physikalische Nebenbedingung (3.15) exakt erfüllt ist.

Die Lösung  $q_i$  des linearen Systems (3.21) liefert dann die lokale Normalengeschwindigkeit  $v_{n,j}$  mittels Gl. (3.3). Die Grenzkurvenpunkte werden um  $-Dq_j n_j \delta t$  verschoben, wobei der Zeitschritt  $\delta t$  hinreichend klein zur Vermeidung numerischer Instabilitäten gewählt werden muß. In den Simulationen z.B. eines Dendriten muß man einen cutoff bei einer bestimmten Höhe des Kristalls einführen. Dazu wurde die Erstarrungsfront in drei Bereiche unterteilt, eine Tip-Region, eine Schwanz-Region und einen Übergangsbereich. Im Tip-Bereich wird die Evolution durchgeführt wie oben beschrieben. Im Interesse hoher Genauigkeit und numerischer Stabilität wird der Punktabstand der Interfacepunkte  $r_j$  in jedem Zeitschritt dynamisch justiert, so daß er stets im Intervall  $(s_{max}/2, s_{max})$  liegt. Überschreitet ein Abstand den Wert  $s_{max}$ , wird ein neuer Punkt eingefügt, ist er kleiner als  $s_{max}/2$ , so wird ein Punkt entfernt. Nach einer solchen Operation läßt man die Punkte entlang der Interface diffundieren, um einen annähernd gleichen Abstand zu gewährleisten. Bei einem Dendriten mit Tip-Radius  $R$  liegen die typischen Abstände bei  $0.03 R - 0.11 R$ . Die Tip-Region dehnt sich über ungefähr eine Diffusionslänge  $l = 2D/V$  aus, während die Schwanzregion zur Unterdrückung von Randeffekten ca. 5 Diffusionslängen lang ist. Die gröber diskretisierte Schwanzregion ist zur genauen Berechnung der Geschwindigkeiten im Tip-Bereich nötig, wächst aber selber nicht mit. Der relativ kleine Übergangsbereich ist im wesentlichen auch eingefroren mit kleinen Modifikationen, um einen stetigen Übergang zwischen Kopf und Schwanz zu ermöglichen. Die Evolution wird nun solange verfolgt, bis die stationäre Lösung erreicht ist, d.h. sich  $v_{Tip}$  und damit  $V$  nicht mehr ändert.

Als Test wurde eine Ivantsov-Parabel mit  $d_0 = 0$  simuliert [17], die eine exakte (aber instabile) Lösung darstellt. Die relative Genauigkeit der Geschwindigkeiten  $v_n$  lag im Tip-Bereich bei  $5 \cdot 10^{-4}$ , also wesentlich besser als es mit der dynamischen Methode (s. nächster Abschnitt) möglich ist.

Mit dieser Methode wurden sehr genaue und rauscharme Simulationen des dendritischen Wachstums für Unterkühlungen  $\Delta$  im Bereich  $0.25 - 0.7$  und vierfachen

Anisotropien  $\varepsilon_4 = 0.05 - 0.20$  durchgeführt [17]. Die Rauscharmut erkennt man daran, daß auch die Dendriten bei kleiner Anisotropie  $\varepsilon_4 = 0.05$  keine zu starke Seitenarmbildung oder sogar Tip-Splitting aufweisen.

Weiterhin wurde mit Hilfe dieses Verfahrens die symmetrische und vor allem auch die asymmetrische Lösung in einem engen Kanal bei verschwindender Anisotropie erstmalig simuliert [23]. Später wurde mit ihr der asymmetrische Finger als stationäre Lösung überprüft, der mittels des dynamischen Codes in einem breiten Kanal erzeugt worden war. Dabei ergab sich eine Übereinstimmung in Form und Geschwindigkeit innerhalb weniger Prozent [18].

## 3.2. Dynamische Methode

### 3.2.1. Grundkonzept

Zur Simulation instationärer Strukturen und zum Beobachten eventueller Hopf-Bifurkationen muß die volle Diffusionsgleichung, d.h. ohne *quasistationäre Näherung* gelöst werden. Der Verzicht auf diese Näherung bedeutet, Gedächtniseffekte, d.h. die Interfacekonfigurationen in der Vergangenheit, mit zu berücksichtigen. Das ist unter Verwendung der zeitabhängigen Greensfunktion (2.27) prinzipiell möglich [49, 50], aber schwierig zu implementieren und vermutlich zu langsam und speicherplatzintensiv.

Eine einfachere Möglichkeit besteht darin, das Diffusionsfeld explizit mitzuführen, welches die volle Information über die Vergangenheit enthält. Das Diffusionsfeld muß dazu diskretisiert werden, am besten auf einem regelmäßigen (z.B. quadratischen) Gitter, um den Algorithmus einfach und schnell (da vektorisierbar und parallelisierbar) zu halten. Ein zentrales Problem solcher Algorithmen ist allerdings die künstliche numerische Anisotropie, die durch die Diskretisierung erzeugt wird. Die Anisotropie ist aber ein wichtiger Parameter für die Selektion der Wachstumsformen, insbesondere der Dendriten, so daß dieser zusätzliche numerische Beitrag auf keinen Fall toleriert werden kann.

Die Grundidee ist, die effizienten und einfachen quadratischen Gitter beizubehalten, deren vierfache numerische Anisotropie aber durch Verwendung mehrerer, gegeneinander gedrehter Diffusionsgitter auszumitteln. Das bedeutet, daß für jeden Punkt der diskretisierten Grenzkurve zunächst mehrere lokale Geschwindigkeiten berechnet werden, entsprechend den verschiedenen Gittern. Der jeweilige Punkt wird dann mit dem Mittelwert dieser Geschwindigkeiten verschoben. Die Gitter wechselwirken also nur über die Grenzkurve miteinander.

Der verwendete Algorithmus soll jetzt kurz vorgestellt werden. Die Einzelheiten der einzelnen Operationen werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

#### Initialisierung

Zunächst wird ein "Rahmensystem" wie folgt definiert: In einem festen Koordi-

natensystem "KS0" werden vier Punkte  $(x,y)$  als Eckpunkte eines rechteckigen Rahmens gesetzt. Die Seiten des Rechtecks sind parallel zur  $x$ - und  $y$ -Richtung. Im Folgendem werden alle Längen in Gittereinheiten  $GE$  angegeben, damit durch INTEGER-Operationen eine einfache Lokalisierung im Gitter möglich ist. Die Zeiten werden in  $(GE*GE)/D$  gemessen, so daß der maximale Zeitschritt des expliziten Diffusionsalgorithmus 0.25 beträgt.

Auf die untere Seite des Rahmens wird nun als Startkurve für die bewegte Phasengrenze eine Ivantsovparabel gesetzt, die durch Punkte mit einem mittleren Abstand von 1.8 diskretisiert ist (Abb. 3.2). Die Parabel wird deshalb als Anfangskonfiguration gewählt, da die analytische Form des dazugehörigen Diffusionsfeldes bekannt ist und sie die schnellstmögliche Konvergenz zu dendritischen Zuständen gewährleistet.

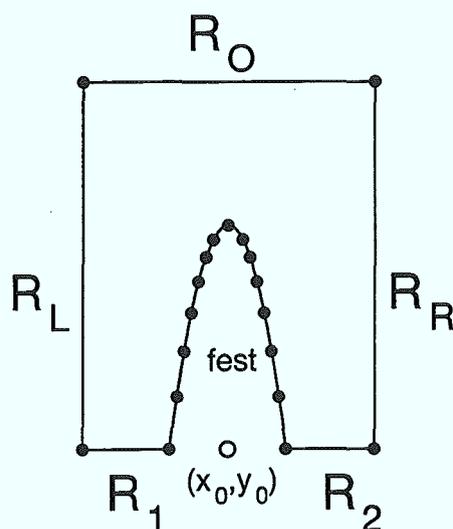


Abb. 3.2 Rahmensystem

$x_0, y_0$ : Drehpunkt

Zentraler Gedanke ist, daß sowohl der bewegte Rand (hier anfangs eine Parabel) als auch die äußeren Ränder (übrige Teile des rechteckigen Rahmens) eine Einheit bilden, die unabhängig vom verwendeten Gitter definiert ist. Zu diesem "Rahmensystem" gehören auch noch Hilfspunkte zur Berechnung von Gradienten, wie weiter unten erläutert wird. Diesem Rahmensystem sollen nun verschiedene Gitter zugeordnet werden als Träger des Diffusionsfeldes. Gitterparameter, Position und Orientierung sind hierbei im Prinzip für jedes Gitter frei wählbar. Praktisch wird aber der Gitterparameter für alle Gitter gleich 1 ( $=GE$ ) gesetzt. Da nur die Relativposition von Rahmensystem und Gitter wichtig ist, werden die Gitter festgehalten und identische Kopien des Rahmensystems durch Translation und Rotation erzeugt.

Im Fall von 2 Gittern, wird das Rahmensystem um  $\frac{\pi}{4}$ , bei 4 Gittern um  $\frac{\pi}{8}$ ,  $\frac{\pi}{4}$  und  $\frac{3\pi}{8}$  gedreht, so daß dann insgesamt 2 bzw. 4 identische Kopien des Rahmensystems existieren. Diese werden noch um verschiedene irrationale Zahlen zwischen 0 und 1 in  $x$ - und  $y$ -Richtung verschoben, um die Auszeichnung des Drehpunktes  $(x_0, y_0)$

aufzuheben und Resonanzen zu vermeiden. Jedem Rahmensystem wird nun ein eigenes quadratisches Gitter zugeordnet, auf dessen Punkten das Diffusionsfeld definiert ist. Als Anfangswert für diese Diffusionsfelder wird die parabolische Ivantsov-Lösung (2.18) verwendet.

Eine andere einfache Möglichkeit der Initialisierung komplexer Strukturen ist die folgende. Man erzeugt eine Startinterface beliebiger Form und setzt das Diffusionsfeld auf Null. Nun beginnt man die Diffusionsgleichung zu lösen, ohne jedoch die Interface wachsen zu lassen. Diesen Relaxationsprozeß führt man solange durch, bis sich die Gradienten des Diffusionsfeldes an der Interface auf eine vernünftige Größenordnung ( $0.02-0.08 \text{ } 1/GE$ ) verkleinert haben. Mit dieser Konfiguration kann die eigentliche Simulation begonnen werden, ohne numerische Instabilitäten befürchten zu müssen.

### Kopplung zwischen Rahmensystem und Gitter

Als nächstes werden die Schnittpunkte des gesamten Rahmensystems mit den Gitterlinien berechnet. Die Verbindungslinie zwischen zwei Interfacepunkten (Kurvensegment) wird dabei als Gerade angenommen. Nun wird eine fest-flüssig Matrix erstellt, die für einen Gitterpunkt in der flüssigen Phase den Wert 1 und für einen "festen Punkt" den Wert 0 hat.

### Geschwindigkeitsberechnung

Die Randwerte des Feldes auf den Interfacepunkten werden mittels der Gibbs-Thomson-Beziehung bestimmt:

$$u_{\text{Interface}} = \Delta - d_0(1 - \varepsilon \cos(m\theta)) \quad (3.27)$$

( $\Delta$  = Unterkühlung,  $d_0$  = Kapillaritätswert,  $\varepsilon$  = Anisotropie,  $m$  = Mode der Anisotropie, hier  $m = 4$ ,  $\theta$  = Winkel der Normalen zur bevorzugten Wachstumsrichtung)

Zur Festlegung der Interfacegeschwindigkeit muß nun der Gradient des Feldes an der Interface in Normalenrichtung berechnet werden. Da das Feld räumlich diskretisiert ist, die Interfacepunkte aber auch zwischen den Gitterpunkten liegen, ist eine Interpolation erforderlich. Der dabei unvermeidliche Fehler zeigt sich als numerisches Rauschen. Zur Reduzierung dieses Rauschens und um Energieerhaltung beim Wachstum zu sichern, wurde eine spezielle *Boundary-Element*-Methode verwendet.

### Randbedingungen

Die Zeitentwicklung des Diffusionsfeldes soll vektorisierbar auf dem jeweiligen Gitter gelöst werden, so daß die auf den Interfacepunkten definierten Randbedingungen nun auf den Gittern dargestellt werden müssen. Die Randbedingungen auf den Kurvensegmenten werden dabei aus den Werten des Anfangs- und Endpunkts des jeweiligen Kurvensegments linear interpoliert. Dabei werden die Gitterpunkte des Diffusionsfeldes direkt hinter der Interface, d.h. in der festen Phase mit Randwerten belegt, die durch lineare Extrapolation aus dem Wert auf der Interface und den Werten von 2 Punkten unmittelbar vor der Interface (flüssige Phase) gebildet werden. Diese Extrapolationen erfolgen längs der Gitterlinien, so daß im Extremfall für einen Punkt

bis zu 4 verschiedene Extrapolationswerte existieren können, mit deren Mittelwert der Punkt schließlich belegt wird. Diese Darstellung der Randbedingungen mittels der  $u$ -Feld Werte "hinter" der Interface stellt sicher, daß bei ebener Interface und konstantem Gradienten alle Erhaltungsbedingungen unabhängig von Position und Orientierung exakt erfüllt sind.

Dies gilt näherungsweise auch noch, falls sich die Interface nicht bewegt. In Wirklichkeit hat sich die Interface aber um  $v \cdot dt$  weiterbewegt, so daß nach dem Diffusionsschritt und der Interfaceverschiebung der Wert des Diffusionsfeldes an der Interface nicht mehr mit der geforderten Randbedingung übereinstimmt, wenn man annimmt, daß das Wachstum schon stationär ist und sich die Krümmung bei einem Wachstumsschritt kaum ändert. Es erwies sich hier als besonders günstig anzunehmen [21], daß sich die Interface schon um  $v \cdot dt/2$  weiterbewegt hat und man den Wert für den Gitterpunkt in der festen Phase durch Extrapolation, aber jetzt mit der neuen Interfaceposition, bestimmt.

Beim dendritischen Wachstum wurde auf den Randstücken  $R_L$ ,  $R_O$ ,  $R_R$  Dirichlet'sche Randbedingungen mit dem Wert Null verwendet, da diese Ränder ca. 2.5 Diffusionslängen von der Dendritenspitze, also weit genug entfernt sind (Diffusionslänge  $l = 2D/v_{Tip}$ ), um Randeffekte vernachlässigen zu können.

Für die Ränder  $R_1$  und  $R_2$  wurden zunächst die Werte des Ivantsovfeldes verwendet, wie es an diesen Stellen sein müßte, wenn die Startparabel formerhaltend wachsen würde.

### Diffusion

Für den darauffolgenden Diffusionsschritt wurde ein expliziter Algorithmus [51] verwendet, der allerdings mehrmals hintereinander (2 bis 5 Mal) ausgeführt wird, um größere Zeitschritte als 0.25, den kritischen Zeitschritt des Algorithmus, machen zu können. Der größte sinnvolle Zeitschritt für das Interfacewachstum liegt bei den hier verwendeten Diskretisierungen allerdings nicht wesentlich höher, so daß dieses Vorgehen bis zu einem Zeitschritt von 1.8 immer noch rechenzeitparender ist als ein impliziter Algorithmus [21]. Dies liegt daran, daß ein effektives implizites Verfahren mit Operatorsplitting arbeiten muß, was eine zusätzliche numerische Anisotropie erzeugt, die vollständig erst durch Symmetrisierung und damit doppelten Aufwand verschwindet.

### Wachstum

Jetzt werden für jeden Interfacepunkt die Geschwindigkeiten aus den verschiedenen Gittern gemittelt und damit die Interface auf dem 1. Gitter verschoben. Dieses Mitteln der Geschwindigkeiten ist natürlich nur sinnvoll, wenn die verschiedenen Interface bis auf Rotation und Translation identisch sind, was gerade durch das Konzept des Rahmensystems gegeben ist.

Durch bedarfsweises Einfügen oder Entfernen von Interfacepunkten und eine anschließende Punktdiffusion entlang der Interface wird ein annähernd gleicher Punktabstand sichergestellt. Aus dieser Kurve werden nun wie bei der Initialisie-

rung durch Drehung und Verschiebung die neuen Kurven für die anderen Gitter erzeugt. Damit ist ein vollständiger Wachstumsschritt vollzogen.

### Gitterverschiebung bei Langzeitrechnungen

Da beim diffusivem Wachstum nur die aktive Tipregion wichtig ist und das Wachstum nicht durch die Gittergröße begrenzt werden sollte, wurde ein Verfahren benötigt, daß das Wachstum des herausragendsten Teil der Struktur z.B. eine Dendritenspitze auf dem Gitter durch Verschieben des Rahmensystems kompensiert. Dieses Verschieben soll keinen Fehler in der Tipregion erzeugen. Weiterhin darf im Laufe von vielen Verschiebungen die Fingerspitze nicht durchs Gitter driften und irgendwann der Gitterbegrenzung zu nahe kommen, sondern soll eine bestimmte Entfernung zu einem fixierten Punkt im jeweiligen Gitter in der Entwicklung nicht überschreiten. Dieses Verfahren soll für alle möglichen Winkel zwischen Wachstumsrichtung und Gitterlinien funktionieren und nicht auf kommensurable Winkel (der Tangens des Winkels ist rational) beschränkt sein.

Nach einem Wachsen um ca. 2 bis 3 Gittereinheiten wurde sowohl das Diffusionsfeld als auch das Rahmensystem um ganzzahlige Werte in x- und y-Richtung so auf dem Gitter verschoben, daß die Fingerspitze einem fixiertem Ort (Soll-Spitze) im jeweiligen Gitter möglichst nahe kommt (Abb. 3.3). Möglichst nahe bedeutet hier wegen der ganzzahligen Verschiebung eine Differenz der x und y-Werte größer -1 und kleiner 1, d.h. nach der Verschiebung liegt die Dendritenspitze in einem max. Abstand von  $\sqrt{2}$  von der Soll-Spitze. Die relative Lage von Rahmensystem und Diffusionsfeld zueinander ändert sich dabei nicht. Es entsteht zunächst noch kein Fehler, da die ganzzahlige Verschiebung des Feldes auf dem Gitter nur eine veränderte Zuordnung von Feldwerten zu Gitterplätzen bedeutet, so daß keine Interpolationen erforderlich sind. Außerdem ist man auf diese Weise immer sicher, daß das Rahmensystem vernünftig im Gitter liegt, d.h. daß das Rahmensystem genügend Abstand zu den Gitterbegrenzungen hat, unabhängig vom Winkel zwischen Wachstumsrichtung und Gitterlinien.

Im Spezialfall eines kommensurablen Winkels und bestimmten Abständen zwischen Soll- und Ist-Spitze (z.B. Winkel =  $\arctan(2)$ ,  $n\sqrt{5} < \text{Abstand} < (n + 0.5)\sqrt{5}$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ ) liegt die verschobene Dendritenspitze immer genau auf der Achse, die durch den Startpunkt der Spitze und die Wachstumsrichtung definiert ist. Bei nichtkommensurablen Winkeln ist dies aber niemals der Fall, so daß die verschobene Spitze immer etwas neben dieser Achse liegt. Die seitlichen Ränder des Rahmensystems ( $R_L$ ,  $R_R$  in Abb. 3.2) werden genau um diese Abweichung in der Richtung senkrecht zur Wachstumsachse verschoben, so daß kein Fehler an diesen Rändern auftritt, da der Abstand zwischen diesen Rändern und der Spitze konstant bleibt. Dies ist besonders wichtig beim Wachstum im Kanal, da dort der Abstand zwischen interessierender Struktur und Wand sehr klein gegen die Diffusionslänge sein kann.

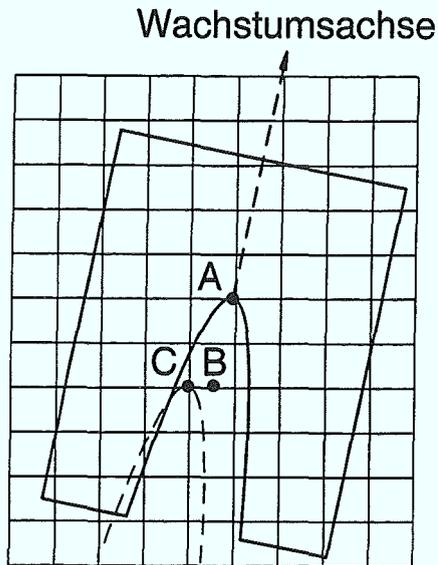


Abb. 3.3 Verschiebung

- A: Ist-Spitze
- B: Soll-Spitze
- C: Spitze nach Verschiebung  
um -1 in x-Richtung  
um -2 in y-Richtung

Das Rahmensystem muß nun noch am oberen Rand verlängert werden und am unteren Rand gekürzt, so daß die Rahmengröße erhalten bleibt. Die Struktur wird also am Fuß gekürzt und eventuelle Seitenarme abgeschnitten. Aus früheren Untersuchungen [17] ist bekannt, daß dies bei Dendriten nur sehr geringen Einfluß auf die Tipregion hat, wenn der Abstand zwischen Schneidelinie und Spitze größer als 2 Diffusionslängen ist.

Durch das Verschieben gelangen am oberen Teil des Rahmensystems ( $R_0$  in Abb. 3.2) Gitterpunkte in den inneren Teil des Rahmens (flüssige Phase), die vorher außerhalb des Rahmens lagen. Die Gitterwerte wurden daher oberhalb der Rahmen mit Null initialisiert, da das Feld dort fast Null ist.

Wegen dem Abschneiden am Fuß der Struktur und der Verschiebung des Diffusionsfeldes sind die Feldwerte hinter (in der festen Phase) den neuen Rändern  $R_1$  und  $R_2$  relevante Werte der flüssigen Phase des Feldes vor der Verschiebung (falls nicht gerade Seitenarme abgeschnitten worden sind) und können daher als neue Randwerte verwendet werden. Die Randwertbelegung für  $R_1$ ,  $R_2$  fällt also weg. Letztenendes ist die Art der Randbedingung dort relativ unwichtig für das Verhalten der Tipregion, es muß nur sicher sein, das dort nichts passiert, was zur Verlangsamung oder gar zum Absturz des Programms führt.

Für nichtdendritisches Wachstum erzeugt man sich einen virtuellen Dendriten, der so lang wie der längste Finger der Struktur ist und verfährt analog. Der virtuelle Dendrit wird dabei nur durch die Wachstumsrichtung und seinen höchsten Punkt (Tip-Spitze) dargestellt. Da die Verschiebung unterschiedlich auf den einzelnen Gittern erfolgt, müssen die Formeln für die Translation des 1. Rahmensystems in die anderen entsprechend geändert werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Verschiebung einen kleinen Fehler sowohl am oberen Ende des Rahmens als auch am Fuß der Struktur erzeugt. Dieser Fehler spielt aber keine Rolle für die Tip-Region, da diese automatisch in großem Abstand

(ca. 2 bis 3 Diffusionslängen) vom oberen und unteren Rand gehalten wird.

### Messung

Nach einer sinnvollen Anzahl von Zeitschritten werden der Radius und die Geschwindigkeit der Spitze bzw. des längsten Fingers gemessen, wobei je nach Diskretisierung die obersten 3 bis 7 Punkte als Bestandteil einer Ivantsovparabel angesehen werden.

### 3.2.2. Geschwindigkeitsbestimmung

Die Geschwindigkeit der Interface ist proportional dem Strom des Diffusionsfelds in Normalenrichtung auf die Interface. Hierzu ist der Anstieg des Feldes in Normalenrichtung am jeweiligen Rand zu ermitteln.

Die Anstiegsbestimmung geht wie folgt vor sich: Von dem Punkt auf der Interface, dessen Gradient bestimmt werden soll, geht man in Normalenrichtung eine Entfernung von  $\sqrt{2} + \varepsilon$  ins Gitter und erzeugt dort einen Stützpunkt (Abb. 3.4). Der Wert des Feldes auf diesem Stützpunkt wird aus 6 Umgebungspunkten nach folgender Formel quadratisch interpoliert [38]:

$$u(x_0 + ph, y_0 + qh) = \frac{q(q-1)}{2}u_{0,-1} + \frac{p(p-1)}{2}u_{-1,0} + (1 + pq - p^2 - q^2)u_{0,0} \\ + \frac{p(p-2q+1)}{2}u_{1,0} + \frac{q(q-2p+1)}{2}u_{0,1} + pq u_{1,1} \quad (3.28)$$

Der Stützpunkt muß mindestens die obige Entfernung von der Interface weg sein, da es sonst passieren kann, daß einer der 6 Hilfspunkte hinter der Interface, also nicht mehr in der flüssigen Phase, liegt. Mittels der 6 Hilfspunkte wird außerdem noch der Anstieg am Stützpunkt in Richtung der Verbindungslinie interpoliert. Durch den Anstieg und Wert am Stützpunkt sowie durch den Wert an der Interface ist eine Parabel definiert und damit auch der Anstieg an der Interface.

Die 6 Hilfspunkte können nun nicht symmetrisch ins Gitter gelegt werden. Für die Lage der 2 äußeren Punkte in der flüssigen Phase gibt es verschiedene Möglichkeiten, wobei die Genauigkeit der Berechnung natürlich umso größer ist, je näher die Hilfspunkte der Interface sind. Wenn man die Konfiguration 1 aus Abb. 3.4 verwendet, springen bei der Änderung von  $\theta$  von  $+0$  auf  $-0$  die 2 äußeren Punkte um. Zur Ausschaltung dieser Rauschquelle wurden stets die Werte von 2 Konfigurationen gemittelt, wobei die Gewichte mittels  $\cos \theta$  so gebildet wurden, daß bei  $\theta = 0, 90, 180, 270^\circ$  beide Konfigurationen gleich eingehen und bei  $\theta = 45, 135, 225, 315^\circ$  nur eine. Damit ändert sich der Einfluß der äußeren Punkte stetig mit  $\theta$ .

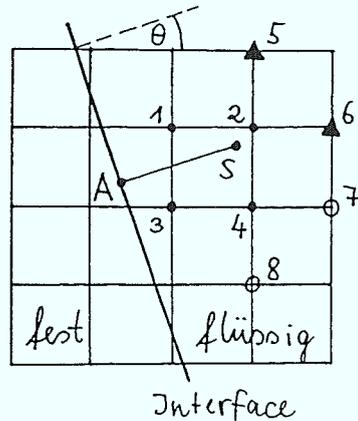


Abb. 3.4 Anstiegsberechnung am Punkt A

S: Stützpunkt im Gitter

Interpolationspunkte:

Konfiguration 1: Punkte 1,2,3,4,5,6

Konfiguration 2: Punkte 1,2,3,4,7,8

Dieser ganze Aufwand wurde hier nur getrieben, da die Anstiegsberechnung in linearer Näherung sonst schon bei relativ feiner Diskretisierung (Ivantsovparabel mit Radius 20,  $v_{Tip} = 0.0187$ ) einen Fehler von maximal 5% auf einem Gitter liefert, das obige Verfahren aber nur einen Fehler von maximal 0.6%.

Wenn nicht genügend Punkte in der flüssigen Phase vor der Interface liegen, wird die lineare Näherung verwendet, die nur 4 Stützpunkte im Gitter benötigt. Falls auch ein Teil dieser Punkte schon zur festen Phase gehört, wird die Geschwindigkeit an dieser Stelle Null gesetzt. Der geringste Abstand zwischen einzelnen Fingern ist damit ca. 2.9.

Die Boundary-Element Methode für die Ermittlung der Geschwindigkeit der Interfacepunkte soll nun am Beispiel von Abb. 3.5 erläutert werden. Die Kurvensegmente werden zunächst in  $2n$  gleichlange Stücke ( $n$  beträgt typischerweise 2 bis 4) zerlegt. An diesen neuen Punkten wird dann der Anstieg des Feldes senkrecht zum jeweiligen Kurvensegment ermittelt. In Abb. 3.5 ist  $n=3$  und  $i$  sei der Interfacepunkt, dessen Geschwindigkeit gefunden werden soll. Der Mittelwert der Anstiege  $a_1..a_4$  sei  $a_l$  (l für links), der Mittelwert von  $a_5..a_8$  sei  $a_r$  (rechts). Nun denkt man sich das Interfacestück K1 parallel um  $a_l dt$  und das Stück K2 um  $a_r dt$  verschoben. Diese Stücke schneiden die Normale in zwei nicht notwendig gleichen Punkten, aus deren Mittelwert die Geschwindigkeit des Interfacepunkts folgt. (Falls man den Schnittpunkt der zwei neuen Kurvensegmente direkt als neuen Interfacepunkt nähme, gäbe es bei kleinen Krümmungen starke seitliche Fluktuationen der Interfacepunkte, was zusätzliches numerisches Rauschen bedeuten würde.)

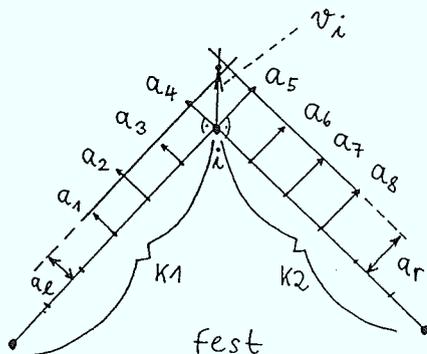


Abb. 3.5 Boundary-Element Methode

Ermittlung der Geschwindigkeit  $v_i$  des Interfacepunkts  $i$

3.2.3. Dirichletsche Randbedingungen

Die fest-flüssig Grenzkurve soll beliebige Formen annehmen können und sich kontinuierlich im Diffusionsgitter bewegen können. Die Erfüllung der Gibbs-Thomson Randbedingung auf dieser komplizierten Kurve ist daher nur näherungsweise möglich, da sich die Interface meistens zwischen den Gitterlinien des quadratischen Gitters befindet. Dazu setzt man die unmittelbar hinter der Interface in der "festen" Phase liegenden Gitterpunkte des Diffusionsfeldes auf bestimmte Werte, die man durch Extrapolation aus der gewünschten Randbedingung an der Interfaceposition und den Werten des Feldes direkt vor der Interface ("flüssig") ermittelt. Diese neu gesetzten Punkte in der festen Phase haben keine physikalische Bedeutung, sie fungieren nur als Hilfspunkte für den anschließenden Diffusionsschritt<sup>1</sup>.

Die Extrapolationen erfolgen längs der Gitterlinien, so daß im Zweidimensionalen bis zu vier verschiedene Möglichkeiten für einen solchen festen Hilfspunkt existieren können. Abb. 3.6 zeigt diesen Fall, wo der Hilfspunkt  $(i-1, j)$  zweimal in x-Richtung mittels der "flüssigen" Punkte  $(i-3, j)$ ,  $(i-2, j)$  und  $(i, j)$ ,  $(i+1, j)$  sowie zweimal in y-Richtung mittels  $(i, j+2)$ ,  $(i, j+1)$  und  $(i, j-1)$ ,  $(i, j-2)$  extrapoliert werden kann. Aus Symmetriegründen wird stets nur der Mittelwert verwendet.

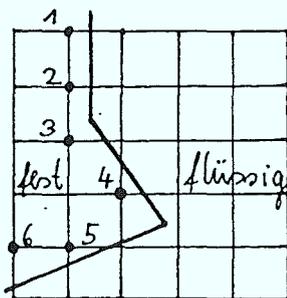


Abb. 3.6a Randpunkte  
Eine Extrapolation: 1,2,3,6  
Zwei Extrapolationen: 5  
Drei Extrapolationen: 4

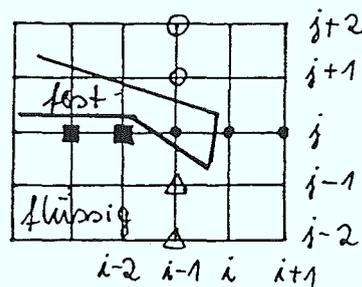


Abb. 3.6b Extremfall mit 4 Extrapolationen

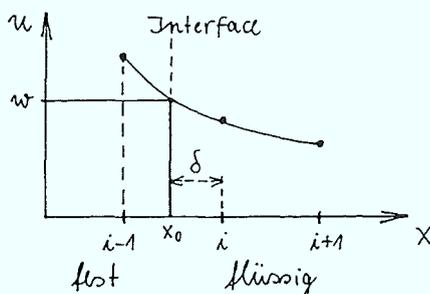


Abb. 3.7  
Extrapolation in x-Richtung  
des Punktes  $(i-1, j)$   
 $x_0$ : Interfaceposition  
zur Zeit  $t + \Delta t/2$

<sup>1</sup>Diese Methode ist damit auf das einseitige Modell zugeschnitten, wo die feste Phase keine Rolle spielt. Die einfachste Möglichkeit, das Verfahren auf zweiseitige Diffusion zu erweitern, besteht in der Einführung eines neuen Gitters für das Diffusionsfeld im Festkörper und wird später erläutert.

Als Beispiel soll die Extrapolation des Punktes  $(i-1, j)$  (fest) in  $x$ -Richtung mittels der Punkte  $(i, j), (i+1, j)$  (flüssig) betrachtet werden (Abb. 3.6b, 3.7). Die Interface soll sich bei  $(x_0, j)$  befinden. Der Wert  $u_{i-1, j}$  (eigentlich in der festen Phase) soll nun so bestimmt werden, daß eine Interpolation für  $(x_0, j)$  mittels der Punkte  $(i-1, j), (i, j)$  genau die geforderte Randbedingung  $u_0 = w$  erfüllt. ( $w$  wurde aus den Randwerten der Punkte A und B linear interpoliert.) Der zweite Index  $j$  soll im folgenden der Übersichtlichkeit halber weggelassen werden. Da eine einfache Extrapolation des Punktes  $i-1$  durch den Wert an der Interface und dem nächsten Punkt  $i$ :  $u_{i-1} = \frac{u_0 - (1-\delta)u_i}{\delta}$  für  $\delta \rightarrow 0$  numerisch nicht verwendbar ist, wird diese Extrapolation mit  $\delta$  gewichtet und eine zweite Extrapolation, die statt des Punktes  $i$  den weiter entfernten Punkt  $i+1$  verwendet, mit dem Gewicht  $1-\delta$  hinzugefügt. Zwei lineare Interpolationsformeln sind:

$$\begin{aligned} u_0^a &= \delta u_{i-1} + (1-\delta)u_i \\ u_0^b &= \frac{(1+\delta)u_{i-1} + (1-\delta)u_{i+1}}{2} \end{aligned}$$

Das gewichtete Mittel ist :

$$u_0^* = \delta u_0^a + (1-\delta)u_0^b$$

daraus durch Umstellung :

$$u_{i-1}^* = \frac{u_0 + \delta(1-\delta)u_i - \frac{(1-\delta)^2}{2}u_{i+1}}{\delta^2 + \frac{1-\delta^2}{2}} \quad (3.29)$$

Wie man sieht, kann jetzt der Nenner für  $0 \leq \delta \leq 1$  nicht Null werden.

Die Extrapolationen von  $u_{i-1, j}$  mittels der Punkte  $(i-2, j), (i-3, j)$  sowie der beiden Extrapolationen in  $y$ -Richtung mittels  $(i-1, j+1), (i-1, j+2)$  und  $(i-1, j-1), (i-1, j-2)$  erfolgen analog. Ihr Mittelwert ergibt den endgültigen Wert für  $u_{i-1, j}$ . Die jeweiligen 2 Stützpunkte müssen stets beide in der flüssigen Phase liegen, ansonsten erfolgt keine Extrapolation in die entsprechende Richtung.

Der Extremfall, daß auf diese Weise sowohl die Extrapolationen in  $x$ - und  $y$ -Richtung verboten sind und damit keine Randwertfestlegung erfolgt, tritt nur an Stellen auf der Interface auf, deren Geschwindigkeitsbestimmung aus denselben Gründen nicht möglich ist und deren Geschwindigkeit daher Null gesetzt wird. Für den Fall einer ebenen Interface, d.h.  $w = const = \Delta$  und einem konstanten Gradienten senkrecht zur Interface ergeben die Extrapolationen in  $x$ - und  $y$ -Richtung denselben exakten Wert des Feldes.

### 3.2.4. Reflektierende Randbedingungen

Für das Wachstum in einem Kanal mit wärmeundurchlässigen Wänden muß die Ableitung des Feldes senkrecht zur Wand gleich Null sein. Ähnlich wie bei Dirichlet'schen Randbedingungen werden die ersten Punkte hinter der Wand d.h. außerhalb des Rahmens so mit einem Wert belegt, daß die Randbedingung auf dem Rand

erfüllt ist.  $(i, j)$  sei ein solcher Punkt. Eine Entfernung  $\sqrt{2} + \varepsilon$  von  $(i, j)$  senkrecht zur Wand wird innerhalb des Rahmens d.h. in der flüssigen Phase ein Stützpunkt  $(i_s, j_s)$  erzeugt. Aus dessen umgebenden 4 Gitterpunkten wird der Wert des  $u$ -Feldes und seine Ableitung linear interpoliert. Durch Kenntnis des Wertes und der Ableitung und der Bedingung, daß die  $u$ -Ableitung an der Wand Null sein soll, läßt sich eine Parabel definieren, die durch die Punkte  $(i, j)$ ,  $(i_s, j_s)$  läuft und an der Wandposition ihr Extremum hat. Der Wert des  $u$ -Feldes am Punkt  $(i, j)$  wird dann auf den Parabelwert gesetzt. Im Gegensatz zu Dirichletschen Randbedingungen müssen diese Randpunkte nach jedem Diffusionsschritt neu gesetzt werden, denn das  $u$ -Feld ändert sich ja und nach einem Diffusionsschritt ist die reflektierende Randbedingung eventuell nicht mehr exakt erfüllt. Da der Zeitschritt des Diffusionsalgorithmus bedeutend kleiner ist als die Zeit, in der sich das Diffusionsfeld am Rand wesentlich ändert, ist diese Randwertbehandlung zulässig.

### 3.2.5. Periodische Randbedingungen

Es liegt außerhalb der verfügbaren Computerleistung, das Langzeitwachstum eines völlig frei wachsenden Systems zu simulieren. Diese Situation kann jedoch näherungsweise durch periodische Randbedingungen an den Seiten des Rahmensystems erreicht werden, wobei die Periodizitätslänge  $W$  groß gegen alle physikalischen Längen sein muß. Besonders bei Untersuchungen seitlich driftender Strukturen, wie z.B. von schräg wachsenden Doublonen und Dendriten (s. Abschnitt 4.1., 8.5.2.) ist diese Art von Randbedingungen zwingend erforderlich.

Das Problem hierbei ist, daß nicht nur die Interface, sondern auch alle beteiligten Diffusionsgitter periodisch fortgesetzt werden müssen. Für ein einzelnes Gitter ist das einfach: Die linke Wand des Rahmensystems liege bei  $x = i$ , die rechte bei  $x = j$ . Die Gitterplätze  $i - k$   $k = 1, 2, \dots$  werden mit den bekannten Werten des Feldes an den Stellen  $j - k$  belegt und die Plätze  $j + k$  mit den Werten von  $i + k$ .

Auf mehreren gedrehten Gittern sind allerdings simultane periodische Randbedingungen mit derselben Periodizität  $W$  nicht mehr exakt für beliebige Drehwinkel möglich. Konkret heißt das, daß es unmöglich ist, die Bedingung

$$W^2 = a_i^2 + b_i^2, \quad \phi_i = \arctan\left(\frac{a_i}{b_i}\right) \quad (3.30)$$

für beliebige Drehwinkel  $\phi_i$  und Integer-Zahlen  $a_i$  und  $b_i$  auf mehr als einem Gitter mit der Nummer  $i$  zu erfüllen.

Abb. 3.8 zeigt einen speziellen Fall, der diese Bedingung auf einem Gitter erfüllt, und deshalb eine exakte periodische Fortsetzung erlaubt. Die bisher verwendeten Drehwinkel ( $\phi_1 = 0$ ,  $\phi_2 = 45^\circ$  im Zweigitter-System und  $\phi_1 = 0$ ,  $\phi_2 = 22.5^\circ$ ,  $\phi_3 = 45^\circ$  und  $\phi_4 = 67.5^\circ$  im Viergitter-System) erfüllen die Bedingung (3.30) nicht.

Eine näherungsweise Erfüllung der Periodizität ist natürlich auf Kosten eines kleinen lokalen Interpolationsfehlers am Rand des Rahmensystems möglich. Diese Möglich-

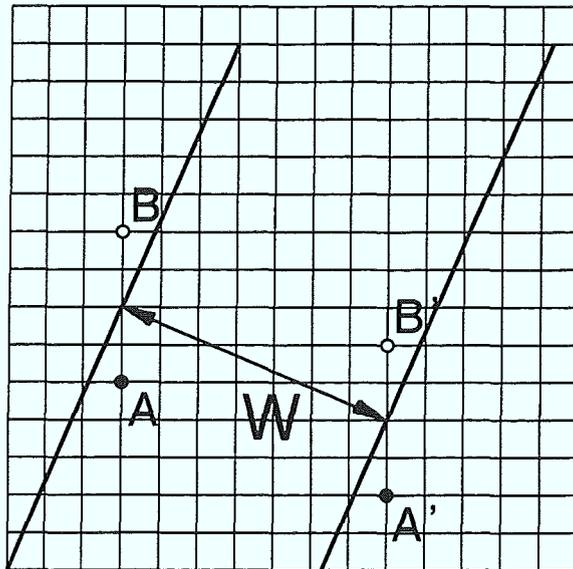


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung periodischer Randbedingungen. Der Drehwinkel  $\alpha$  ist kommensurabel mit  $\tan \alpha = 3/7$ , die Kanalbreite  $W$  beträgt  $\sqrt{58}$ . Punkt  $A$  ist äquivalent zu  $A'$  und  $B$  ist äquivalent zu  $B'$ .

keit scheidet aber hier aus, da die Musterselektion sehr empfindlich auf mikroskopische Einflüsse reagiert (Stichworte: singuläre Störung, Pinning-Effekte).

Die "Nahtstelle" muß daher auf jeden Fall verborgen werden. Das ist unter Inkaufnahme eines kleinen globalen Fehlers möglich, indem man erlaubt, daß die Periodizitätslänge nicht mehr exakt dieselbe auf jedem Gitter ist und daß die Drehwinkel geringfügig von  $\pi/8$  bzw.  $\pi/4$  abweichen dürfen. Eine unterschiedliche Periodizitätslänge bedeutet, daß die den einzelnen Gittern zugeordneten Phasengrenzen etwas gegeneinander kontrahiert bzw. gestreckt sind, aber sonst identisch sind.

Zur Minimierung des bereits kleinen globalen Fehlers wurden spezielle Integer-Werte in Gittereinheiten  $\Delta x$  für die Kanalbreite  $W$  verwendet. Die Bedingungen

$$\left| \phi_i^{id} - \arctan \left( \frac{a_i}{b_i} \right) \right| \leq 0.01^\circ, \quad (3.31)$$

$$\frac{|W_i - W|}{W} \leq 0.001 \quad (3.32)$$

werden von vielen Zahlen oberhalb von  $W = 277 \Delta x$  erfüllt, z.B. von  $W = 277, 290, 366, \dots, 478 \Delta x$ .  $W_i$  und  $\phi_i$  sind dabei die wirklich realisierten Kanalbreiten und Drehwinkel der Gitter  $i$ , während  $W$  und  $\phi_i^{id}$  die entsprechenden idealen Größen darstellen.

Diese rationalen Näherungen für irrationale Beziehungen führen auf relative Fehler, die kleiner als  $10^{-3}$  oder manchmal sogar  $10^{-4}$  sind, erhalten aber die volle Translationsinvarianz.

Das Diffusionsfeld wurde ca. 5 bis 6 Gittereinheiten außerhalb des Rahmensystems periodisch fortgesetzt, damit die Randwert- und Geschwindigkeitsberechnung auch dann möglich ist, wenn sich die Interface direkt am Rand befindet.

Weiterhin muß der Fall korrekt erfaßt werden, daß die Struktur über die seitliche Begrenzung hinauswächst und dann wieder auf der anderen Seite hereinkommen muß, was die Bestimmung der fest-flüssig Matrix erschwert. Dieses Problem wurde durch die Einführung zweier zusätzlicher Interface gelöst (Abb. 3.9). Die Interface  $XD, YD$  mit  $3N - 2$  Punkten ist die Verdreifachung der normalen Interface  $X, Y(N)$ , wobei die Punkte  $N \dots 2N - 1$  gleich den Punkten der normalen Interface sind. Diese Interface wird zur Geschwindigkeits- und Randwertberechnung verwendet, so daß keine Probleme mit über die Periodizitätsgrenze wuchernden Strukturen auftreten. Die Interface  $XXR, YYR$  entsteht durch Abschneiden von  $XD, YD$  entlang des fortgesetzten Diffusionsfeldes und dient allein der Bestimmung der fest-flüssig Matrix.

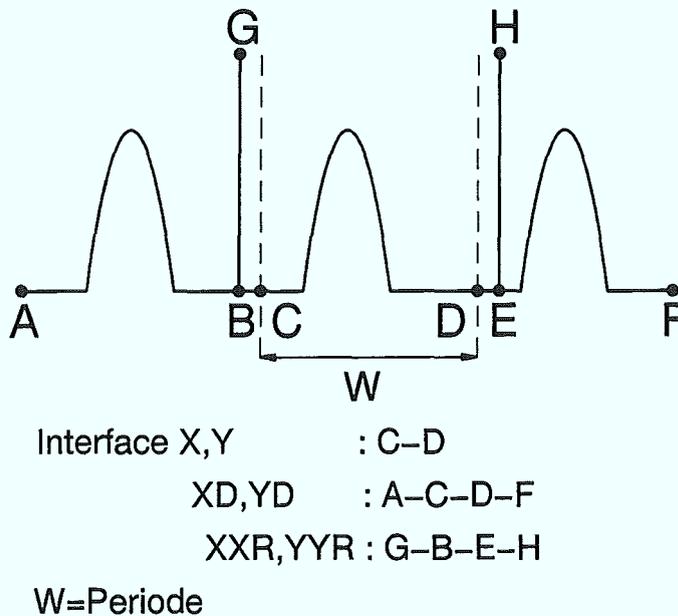


Abbildung 3.9: Numerische Realisierung der periodischen Randbedingungen

### 3.2.6. Diffusionsalgorithmus

Die Diskretisierung der Diffusionsgleichung in 2 Dimensionen auf einem quadratischen Gitter lautet:

$$u_{i,j}^+ = u_{i,j} + \Delta t (u_{i+1,j} + u_{i-1,j} + u_{i,j+1} + u_{i,j-1} - 4u_{i,j}) \quad (3.33)$$

wobei  $\Delta t$  in  $(GE \cdot GE)/D$  ( $GE$ =Gittereinheit,  $D$ =Diffusionskoeffizient) gemessen wird. Zur Lösung dieses Differenzgleichungssystems kann man auf der rechten Seite die bekannten Werte des Diffusionsfeldes zum Zeitpunkt  $t$  verwenden und berechnet daraus die Werte zur Zeit  $t + \Delta t$ . Dieses Verfahren heißt explizit. Beim impliziten Verfahren werden in der Klammer auf der rechten Seite schon die neuen Werte zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  verwendet, so daß der neue Wert für  $u_{i,j}$  nicht mehr von den anderen neuen Werten entkoppelt ist. Zur Lösung in einer Dimension muß eine tridiagonale Matrix invertiert werden, was relativ schnell zu machen ist. In 2 Dimensionen würde man das Problem zunächst um einen Laufindex reduzieren wie folgt:

$$u_{i+jN} = u_{i+jN} + \Delta t (u_{i+1+jN} + u_{i-1+jN} + u_{i+(j-1)N} + u_{i+(j+1)N} - 4u_{i+jN}) \quad (3.34)$$

Die dazugehörige Matrix ist aber nicht mehr tridiagonal.

Der grundsätzliche Unterschied zwischen beiden Verfahren besteht allerdings in ihrer numerischen Stabilität. Das explizite Verfahren ist für Zeitschrittweiten größer  $0.5/d$  ( $d$ =Dimension) numerisch instabil, d.h. es kommt zu unphysikalischen Oszillationen, deren Amplitude mit jedem Zeitschritt zunimmt. Diese maximale Schrittweite liegt weit unter der physikalischen Zeitskala der Diffusion, falls die Ränder zeitlich konstant sind. Das implizite Verfahren ist für alle Schrittweiten stabil. Höhere Genauigkeit bei unbegrenzter Stabilität erreicht man mit dem sogenannten semi-impliziten Verfahren, das in der Klammer auf der rechten Seite von Gleichung (3.33) den Mittelwert der alten und neuen Werte verwendet.

Aus früheren Tests ist bekannt [21], daß für einen Zeitschritt  $dt < 1.8$  das mehrmals ausgeführte explizite Verfahren effektiver als das implizite ist. In den Simulationen zu dieser Arbeit wurde daher nur das explizite Verfahren verwendet, da die Bewegung der Interface in den meisten Fällen keinen größeren Zeitschritt als  $dt \approx 1$  erlaubte.

### 3.2.7. Tests

Der dynamische Code wurde ausgiebig bei verschiedenen Randbedingungen und Diskretisierungen mit und ohne vierfache Anisotropie  $\varepsilon$  auf einem, zwei und vier gedrehten Gittern getestet [18, 21, 24].

Als besonders anisotropieempfindlicher Test wurde das Wachstum von Dendriten bei einer Unterkühlung von  $\Delta = 0.5$  und Anisotropien  $\varepsilon$  im Bereich 0.05 bis 0.2 simuliert und mit der genauen Greensfunktionsmethode (GRM) [17] verglichen, die per Definition keine künstliche Anisotropie enthält. Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen: Unterhalb einer Anisotropie von  $\varepsilon = 0.13$  sollten auf jeden Fall vier Diffusionsgitter verwendet werden, um quantitativ richtige Ergebnisse mit einem maximalen Fehler von 15% zu erzielen. Denn z.B. bei  $\varepsilon = 0.05$  geben die Simulationen auf nur zwei Gittern eine doppelt so hohe Wachstumsgeschwindigkeit wie die Greensfunktionsmethode, was sich durch feinere Diskretisierung kaum verbessern läßt. Es gelang, stabile Dendriten bis zu einer minimalen Anisotropie von

$\varepsilon = 0.05$  zu erzeugen. Es wird angenommen, daß Dendriten bei allen Anisotropien linear stabil sind [4, 67]. Allerdings wird die kritische Amplitude einer Störung, die über eine nichtlineare Instabilität zum Tip-Splitting führt, exponentiell klein bei verschwindender Anisotropie. Praktisch heißt das, daß es keinen großen Sinn macht, Dendriten bei noch niedrigeren Anisotropien zu simulieren, da der Rechenaufwand exponentiell ansteigt. Die mit der dynamischen Methode erzeugten Dendriten weisen eine stärkere Seitenarmbildung auf als die der GRM. Nach der Theorie der Seitenarme ist damit das numerische Rauschen, d.h. die Rechenungenauigkeit des dynamischen Verfahrens größer.

Bei Simulationen von asymmetrischen Fingern, bzw. Doublonen (s. Kapitel 4), sind Rechnungen auf nur zwei Gitter zulässig, da der Selektionsmechanismus ein anderer ist, so daß die Geschwindigkeit nur schwach anisotropieabhängig ist [23].

## 4. DIE KOMPAKTE SEETANG-MORPHOLOGIE

### 4.1. Die Entdeckung der Doublonen

Dendriten können nicht ohne Anisotropie existieren und werden immer rauschempfindlicher, wenn sich diese verringert. Das führte zu der Frage, welche Morphologien im isotropen Fall auftreten können. Für hohe Unterkühlung und kleine Anisotropie wurde eine instationäre Struktur — die *kompakte Seetang-Morphologie* — vermutet, die ursprünglich auf der Basis experimenteller Beobachtungen unter dem Namen *Dense-Branching Morphology* eingeführt wurde [54]. Die Einführung dieses Musters als eine morphologische "Phase", die sich klar von der bekannten dendritischen Morphologie abgrenzen läßt, war allerdings zu jener Zeit rein spekulativ. Weiterhin war nicht klar, ob eine Phasengrenze in einem isotropen Medium unter diffusivem Transport überhaupt mit einer konstanten mittleren Geschwindigkeit wachsen kann, wenn die dimensionslose Unterkühlung  $\Delta$  kleiner Eins ist.

Der erste Hinweis auf die Existenz einer solchen neuen Phase kam von Argumenten [22], die auf einer theoretischen Untersuchung des isotropen Kristallwachstums in einem Kanal mit undurchlässigen Wänden basierten [48]. Die Analyse des Kanalwachstums ergab unter anderem die folgenden Resultate. Eine symmetrische fingerähnliche Struktur kann mit konstanter Geschwindigkeit im Kanal wachsen, solange die Unterkühlung  $\Delta > 0.5$  ist. Diese Lösung ähnelt sehr dem Saffman-Taylor Finger [55], der beim Einspritzen einer viskosen Flüssigkeit in eine weniger viskose beobachtet wird<sup>1</sup>, gehört aber zu einem anderen Zweig der mathematischen Lösung. Im Gegensatz zur hier zwar auch existierenden, aber instabilen Saffman-Taylor Lösung steigt die Wachstumsrate mit steigender Unterkühlung an, wie es auch intuitiv sein sollte.

Ein besonders bemerkenswertes Resultat dieser Untersuchung war, daß die treibende Kraft  $\Delta$  eine Längenskala und damit auch eine Geschwindigkeitsskala definiert: Für eine Unterkühlung  $0.5 < \Delta < 1$  existiert eine kritische Kanalbreite, unterhalb derer keine stationäre Lösung mehr existiert. Bei Erhöhung der Kanalbreite  $W$  erhöht sich die Wachstumsgeschwindigkeit, geht durch ein Maximum bei  $W = W^*$  und fällt dann ab wie  $V \sim 1/W$ . Dieses asymptotische Verhalten ist konsistent mit der Bedingung, daß als Folge der Massen- bzw. Energieerhaltung die Breite des

---

<sup>1</sup>Der einzige mathematische Unterschied zum Kristallwachstum besteht darin, daß die Diffusionsgleichung durch die Laplacegleichung zu ersetzen ist mit entsprechend modifizierter Randbedingung im Unendlichen.

Fingers nicht wesentlich größer als die Diffusionslänge  $l = 2D/V$  sein kann. Denn damit stationäres Wachstum möglich wird, muß der Überschuß an latenter Wärme seitlich wegtransportiert werden. Die Reichweite dieses Transports ist aber gleich der Diffusionslänge, d.h. bei einem zu dicken Finger würde es zu einem Wärmestau vor der Phasengrenze wie bei einer ebenen Front kommen und die Geschwindigkeit würde wie  $V \sim t^{-1/2}$  mit der Zeit abfallen.

Nach der Theorie [22] kann man sich nun das ausgedehnte System als ein Nebeneinander vieler unterschiedlich breiter Finger vorstellen, die sich in effektiven Kanälen befinden, deren Reflektionsrandbedingung annähernd durch die Existenz eines Nachbarfingers gewährleistet ist. Finger, die zu effektiven Kanälen mit der optimalen Kanalbreite  $W^*$  gehören, werden selektiert, weil sie schneller als alle anderen wachsen. Die Längenskala der freien Seaweed-Struktur sollte dann mit dieser dynamisch selektierten optimalen Kanalbreite  $W^*$  und die Geschwindigkeit seiner Einhüllenden mit der dazugehörigen Geschwindigkeit  $V^*$  skalieren.

Mit Hilfe der Greensfunktionsmethode (s. Abschnitt 3.1.) wurden die Resultate des Kanalwachstums numerisch bestätigt [23], insbesondere fand man das Maximum der Geschwindigkeit bei der optimalen Kanalbreite  $W^*$  und beobachtete das Verschwinden der Lösung in zu engen Kanälen unterhalb einer kritischen Kanalbreite. Bei einer Simulation in einem breiten Kanal wurde allerdings nicht die vorhergesagte langsame symmetrische Struktur, sondern ein schneller, asymmetrischer Finger entdeckt [23]. Aufgrund der quasistationären Näherung, auf der die numerische Methode beruht, war man sich aber der Stabilität dieser Lösung nicht ganz sicher. Daher wurden zunächst die Rechnungen mit der dynamischen Methode wiederholt (Abb. 4.1a) sowohl als Test für den dynamischen Code als auch für die Überprüfung der Näherung, was eine sehr gute Übereinstimmung innerhalb weniger Prozent ergab.

Dann wurde der Kanal systematisch verbreitert (bis zur vierfachen Breite des Kanals  $W_{as}$ , in dem der asymmetrische Finger erstmals auftauchte). Das überraschende Resultat war, daß nach anfänglichem Tip-Splitting und komplexer Musterbildung in jedem Fall ein stationärer asymmetrischer Finger übrigblieb, der sich an eine Wand "anlehnte". Seine Geschwindigkeit, Form und Abstand zu einer Wand wurde für breite Kanäle im wesentlichen unabhängig von der Kanalbreite, siehe Abb. 4.1b. Diese Struktur sieht aus wie ein halber Dendrit und weist Seitenarme wie dieser auf, deren Abstand sogar dieselbe Relation wie die der Dendriten erfüllt,  $\lambda_S = 2.5-2.8 \rho_{MS}$ . Da die Möglichkeit bestand, daß dieses Muster essentiell von der Existenz einer künstlichen reflektierenden Wand abhängt, die im freien System nicht vorkommt, wurden Simulationen mit periodischen Randbedingungen und großen Periodizitätslängen  $W = 5.5W_{as}$  durchgeführt. Im Verlauf der Entwicklung wurden nach einiger Zeit wiederum asymmetrische Finger innerhalb eines komplexen Musters sichtbar, dessen Einhüllende mit konstanter Geschwindigkeit wuchs, Abb. 4.2.

Verfolgt man das Wachstum noch länger, erkennt man asymmetrische Finger, die sich mit einem spiegelbildlichen Partner zu einer stabilen lokalen Struktur zusammenschließen haben. Auf diese Weise realisieren sie selbständig die reflektierende

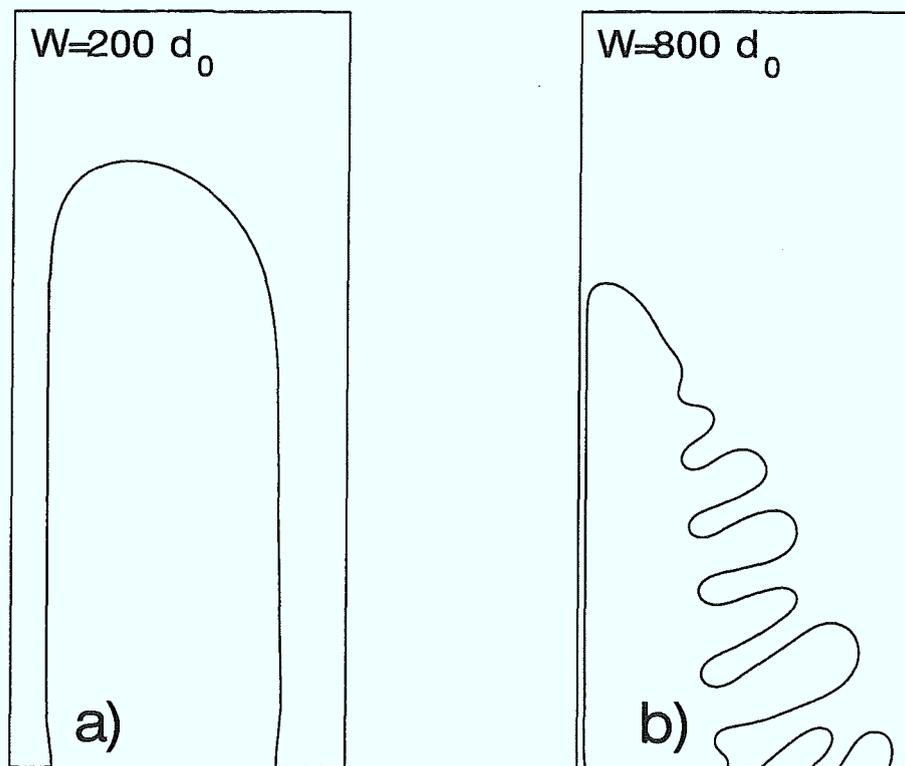


Abbildung 4.1: Stationärer Zustand des asymmetrischen Fingers im schmalen (a) und breiten (b) Kanal, der mittels der dynamischen Methode bei  $\Delta = 0.7$  und  $\varepsilon = 0$  mit reflektierenden Randbedingungen simuliert wurde. Parameter und Resultate: a)  $d_0 = 0.5$ , Kanalbreite  $W/d_0 = 200$ ,  $R/d_0 = 47.6$ ,  $Vd_0/D = 0.0183$ , Abstand zur linken Wand  $x_0/d_0 = 21.36$ ; b)  $d_0 = 0.375$ ,  $W/d_0 = 800$ ,  $R/d_0 = 47.73$ ,  $Vd_0/D = 0.0198$ ,  $x_0/d_0 = 19.04$ .

Randbedingung zwischen ihnen, die vorher im Kanal von außen aufgezwungen wurde. Nach langer Zeit blieb nur ein solches Fingerpaar übrig, das in einem konstanten Winkel von  $\alpha = 8.7^\circ$  zur "Wand" des periodischen Kanals wuchs, Abb. 4.3. Diese Simulation wurde auf vier Gittern durchgeführt und der Wachstumswinkel  $\alpha$  hat nichts mit den Winkeln der übriggebliebenen 16-fachen numerischen Anisotropie von  $11.25^\circ$  oder  $22.5^\circ$  zu tun. Er ist eine Folge der Anfangsbedingungen. Zur Sicherheit wurde die Struktur um diesen Winkel in die Vertikale gedreht. Sie wuchs nach der Drehung stabil und im wesentlichen unverändert weiter. Geschwindigkeit, Spitzenradius und Abstand zum Spiegelpartner stimmten mit den vorherigen Simulationen im Kanal mit reflektierenden Wänden sehr genau innerhalb 2% überein. Abb. 4.4 veranschaulicht das durch Überlagerung des im Kanal erzeugten Fingers mit der freien Struktur.

Als weiterer Test wurde eine Hälfte der erzeugten Doppelstruktur, d.h. der asymmetrische Finger, als Anfangsbedingung für das Greensfunktionsprogramm mit quasi-

#### 4.1. DIE ENTDECKUNG DER DOUBLONEN

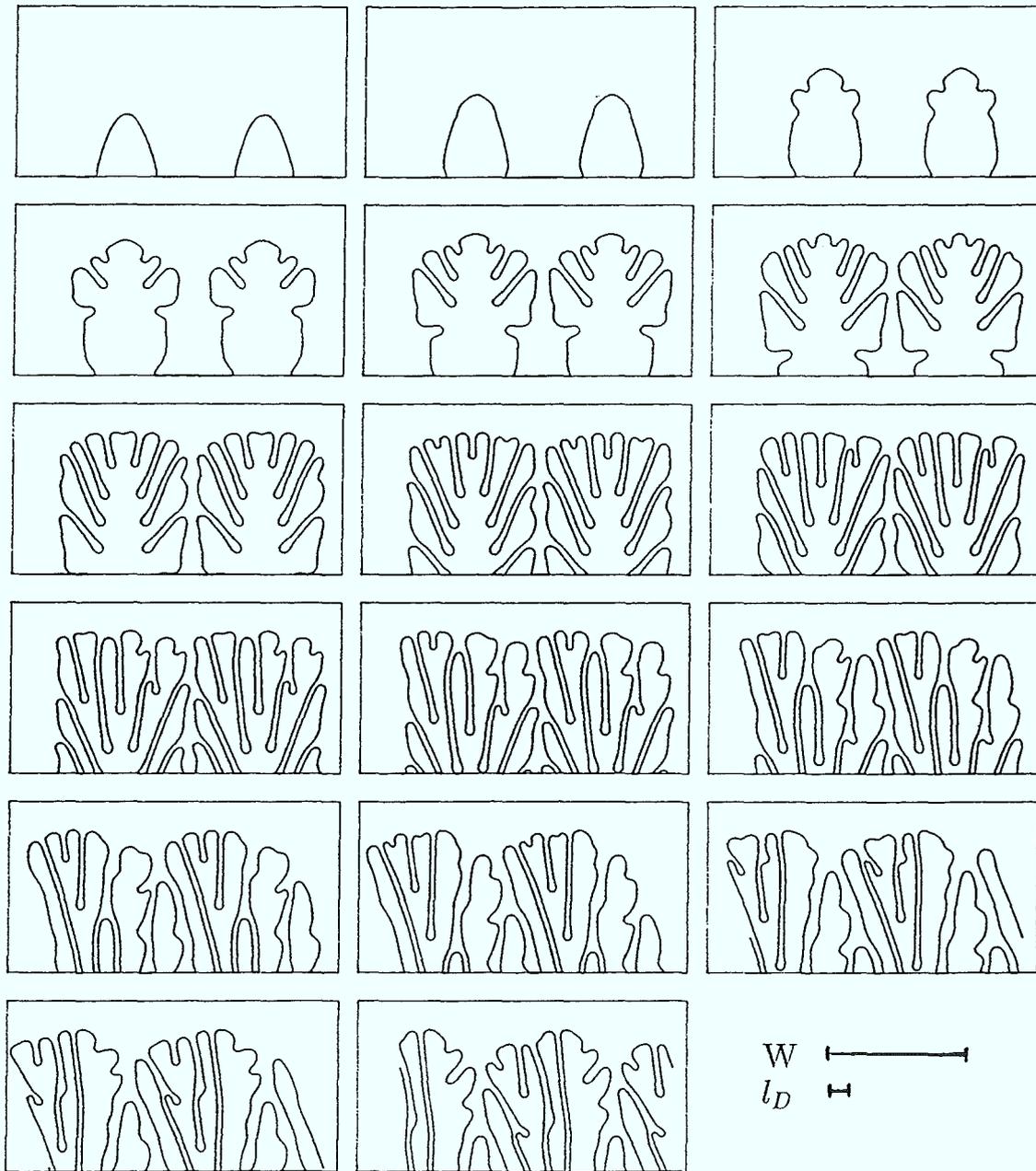


Abbildung 4.2: Zeitliches Verhalten des Kanalwachstums mit periodischen Randbedingungen an den Seiten des Kanals auf 2 Gittern. Es wurden jeweils 2 Perioden mit der Periodizitätslänge  $W$  dargestellt. Asymmetrische Strukturen wie in Abb. 4.1b beginnen dieses kompakte Seetang-Muster zu dominieren. Parameter:  $\Delta = 0.7$ ,  $\varepsilon = 0$ ,  $D = 1$ ,  $d_0 = 0.4345$ ,  $W = 478$ , Gittergröße  $851 \times 851$ . Die mittlere Geschwindigkeit betrug  $V = 0.04$ , was auf die Diffusionslänge  $l = 50 \ll W$  führt.

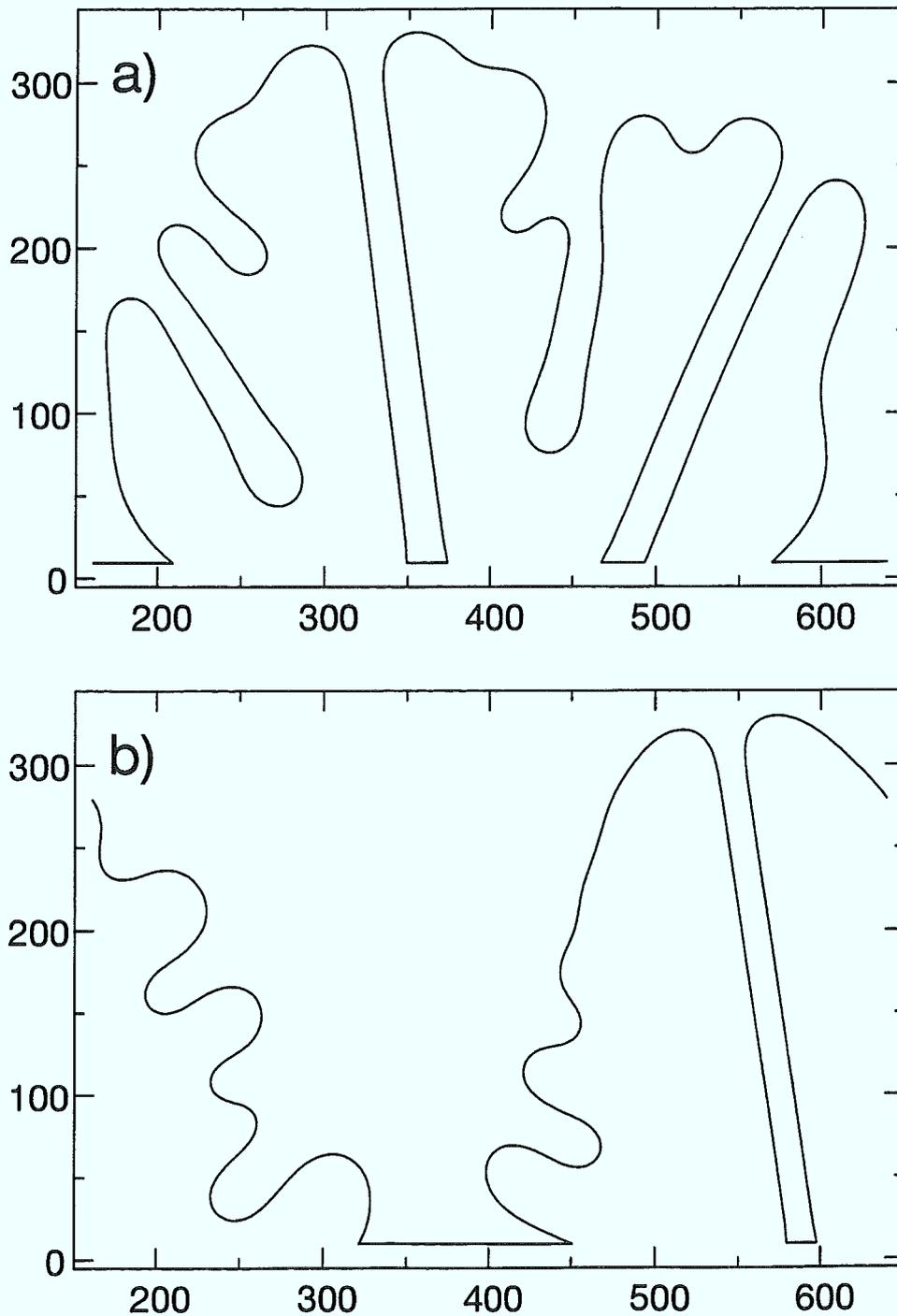


Abbildung 4.3: Langzeitwachstum im Kanal mit lateralen periodischen Randbedingungen auf 4 Gittern mit exakt denselben Parametern wie in Abb. 4.2. (a) zeigt ein relativ frühes Entwicklungsstadium, während in (b) der Endzustand erreicht ist: Ein Paar asymmetrischer Finger (Doublon) wächst mit konstanter Form und Geschwindigkeit in einem Winkel von  $\alpha \approx 8.7^\circ$ , der von den Anfangsbedingungen abhängt, zur Wand des periodischen Kanals. Resultate (nach der Drehung in die Vertikale gemessen):  $V = 0.0441$ ,  $R_{Tip} = 22.5$ ; Die Breite des Lochs zwischen den Fingern ist 17.

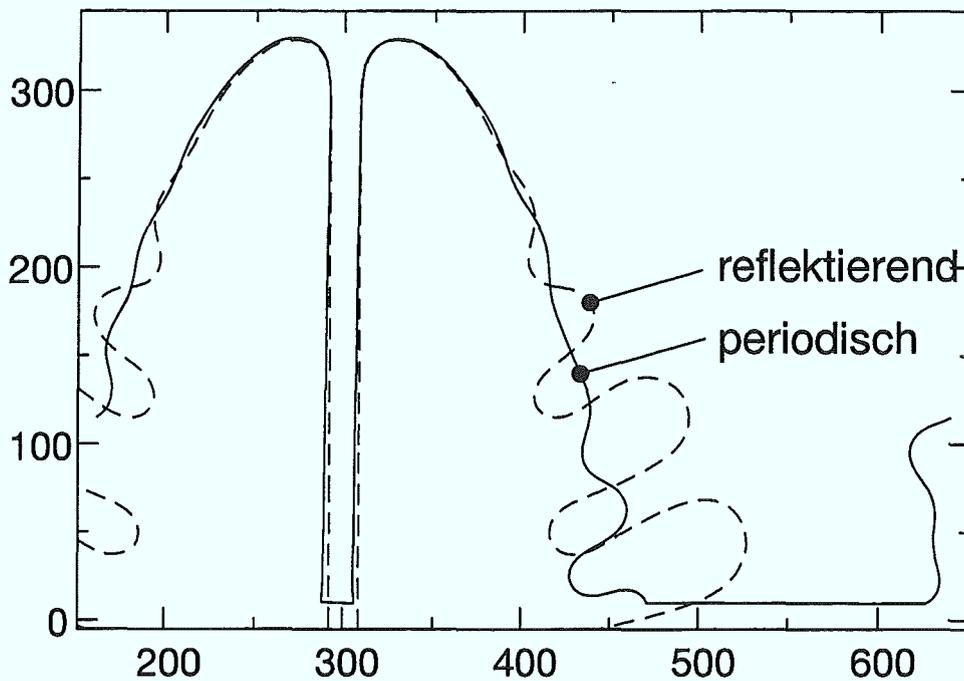


Abbildung 4.4: Überlagerung des asymmetrischen Fingers aus dem Kanalwachstum mit reflektierenden Wänden und seinem Spiegelbild (Abb. 4.1b) und dem Doublon aus den Simulationen ohne künstliche Wände (Abb. 4.3b), das in die Vertikale gedreht wurde (mit dem Vergrößerungsfaktor 1.159, der dem Verhältnis der unterschiedlichen Kapillaritätswerten entspricht). Im Rahmen der numerischen Genauigkeit ist damit die freie Struktur identisch mit dem Finger im reflektierenden Kanal.

stationärer Näherung genutzt. Auch diese Simulation bestätigte innerhalb von 1% die Stationarität und die selektierten Werte für Geschwindigkeit und Form der Lösung. Damit stand fest, daß es für isotrope Oberflächenspannung und hohe Unterkühlung doch eine stabile, stationäre Lösung gibt. Sie ähnelt in ihrer Stabilität und Lokalisierung sehr einem *Soliton* [56], das in bestimmten nichtlinearen Differentialgleichungen auftreten kann, und wird daher wegen ihrer Paarstruktur im folgenden als *Doublon* bezeichnet.

Diese Möglichkeit einer stationären Lösung, die auch für verschwindende Anisotropie mit konstanter Geschwindigkeit stabil wächst, wurde bisher übersehen. Das Erstaunliche an der Doppelfingerlösung ist weniger ihre Existenz, sondern ihre Stabilität gegen das Auseinanderwachsen oder Davonwachsen eines Partners und damit Unterdrückung des Wachstums des anderen. Beide Partner stehen im Wettbewerb um dasselbe Diffusionsfeld und sind nicht durch weitere Kräfte (wie Oberflächenspannung) miteinander verbunden. Man sollte also — völlig analog zur Mullins-Sekerka Instabilität ohne Oberflächenspannung — Instabilität des Doublon-Paars erwarten. Als Erklärung für die Stabilität der Doublon-Lösung bietet sich das folgende Bild an:

Wenn einer der beiden "Zwillinge" etwas vor den anderen gelangt, so wird er auf Kosten des anderen sofort viel breiter. Dies führt automatisch zu seiner Verlangsamung, während der andere unterdrückte Finger schmaler und damit schneller wird. Offenbar überkompensiert dieser Effekt die Abschirmung des schmalen hinteren Fingers vom Diffusionsfeld durch den vorderen, so daß die beobachtete Selbst-Stabilisierung auftritt. Dieses Bild ist konsistent mit später diskutierten Simulationen bei hoher Anisotropie, wo es keine Doublonen mehr gibt, denn nun existieren schnelle, stabile Einzellösungen (Dendriten) und "Paarung" bringt keine Vorteile mehr.

Die Existenz einer stabilen freien Lösung ändert natürlich die Vorstellung von der freien kompakten Seetang-Morphologie: Sie wird von schwach wechselwirkenden Doublonen dominiert, die sich gegenseitig ablenken, vernichten oder neu paaren, denn ihre Wachstumsrichtung ist im Gegensatz zu Dendriten nicht auf bestimmte Vorzugsrichtungen beschränkt. Aus den Seitenarmen stagnierender Doublonen können auch wieder neue geboren werden. Zur Beschreibung des langwelligen Verhaltens der Einhüllenden einer solchen Struktur, die aus wechselwirkenden Teilchen besteht, entwickelten Saito und Müller-Krumbhaar [57] kürzlich ein vereinfachtes stochastisches Modell. Denn aufgrund allgemeiner Erfahrung mit dem Phänomen der Universalität sollte es für die korrekte Beschreibung der langwelligen Dynamik ausreichen, einige wenige essentielle Eigenschaften eines solchen Wachstumsprozesses in einem Minimalmodell zu erfassen.

### 4.2. Koexistenz von Dendriten und Doublonen

Reale Systeme sind in der Regel nicht ganz isotrop. Es ist daher wichtig zu prüfen, ob Doublonen keine singulären Lösungen mit geringer praktischer Bedeutung darstellen, die nur bei verschwindend kleinen Anisotropien existieren. Verwendet man das isotrope Doublon als Anfangsbedingung in einer Simulation und setzt die Anisotropie  $\varepsilon$  der Kapillaritätswlänge von Null auf einen kleinen Wert, so steigt die Wachstumsrate etwas an und der Abstand zur Wand erhöht sich geringfügig. Sobald der stationäre Zustand sicher erreicht ist, kann die Anisotropie weiter erhöht werden. Auf diese Weise bewegt man sich auf dem stabilen Lösungszweig des Doublons bis zu einer kritischen Anisotropie  $\varepsilon_{krit}$  ( $\varepsilon_{krit} \approx 0.12$  bei  $\Delta = 0.7$ ), die später diskutiert wird<sup>2</sup>.

Stabile Dendriten sind bereits ab  $\varepsilon = 0.05$  mit der dynamischen Methode beobachtbar. Es gelang daher, bei denselben physikalischen Parametern  $\Delta = 0.7$ ,  $d_0 = 0.434$ ,  $\varepsilon = 0.075$  und identischen numerischen Parametern die Koexistenz von stabilen Doublonen und Dendriten nachzuweisen, Abb. 4.5. Das Doublon wächst dabei 1.55 mal schneller als der Dendrit. Nur die Anfangsbedingung entschied, welche Struktur selektiert wurde. Das ist der erste direkte Hinweis auf die Existenz eines diskon-

---

<sup>2</sup>Eine schnellere Möglichkeit, ein Doublon mit Anisotropie zu erzeugen, besteht in der Initialisierung einer Parabel mit einer starken Einbuchtung an der Spitze. Man erzwingt dadurch Tip-Splitting und vermeidet die Ausbildung eines Dendriten.

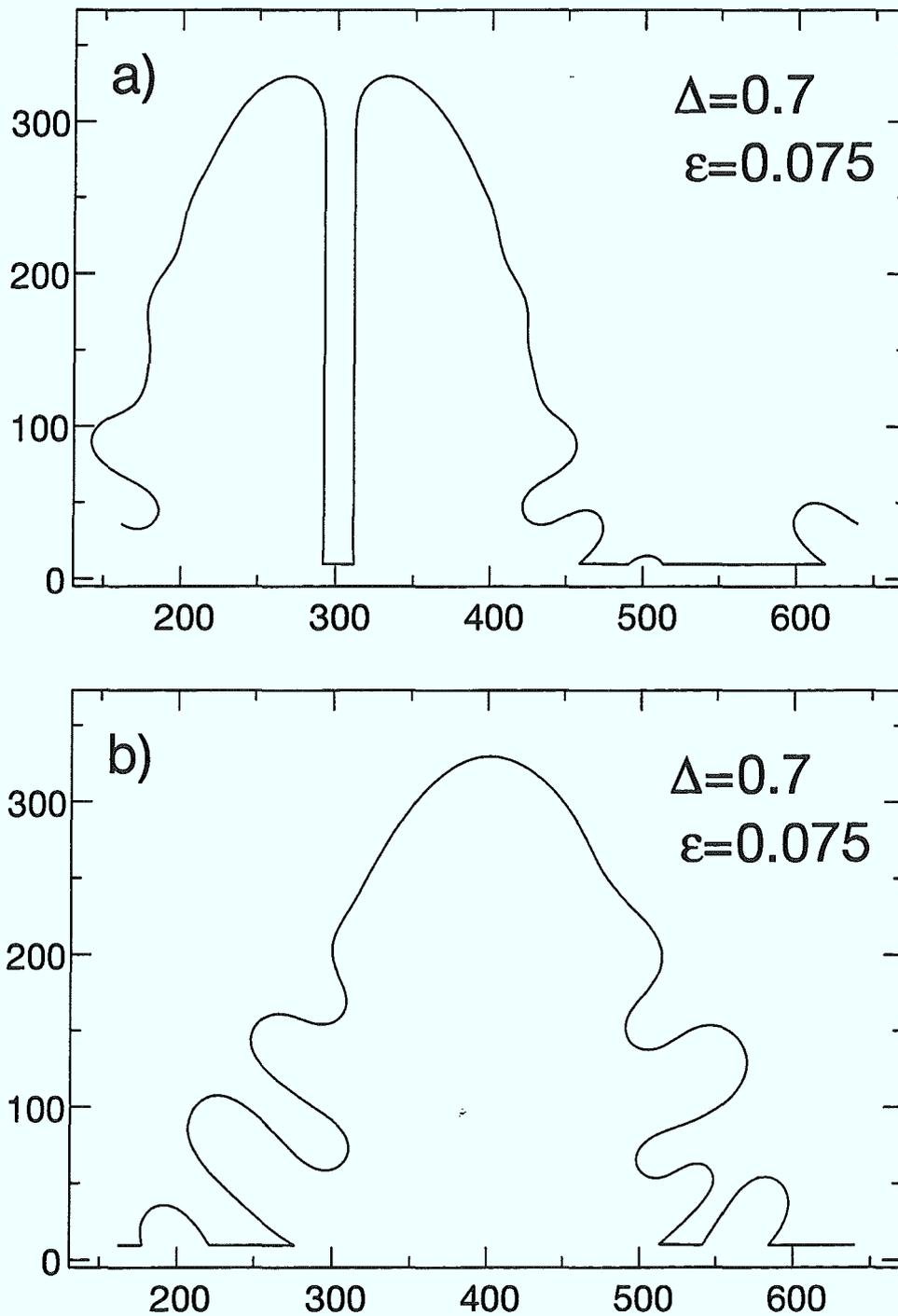


Abbildung 4.5: "Numerischer Beweis" der Koexistenz stabiler Doublonen (a) und Dendriten (b) bei denselben Parametern ( $\Delta = 0.7$ ,  $\varepsilon = 0.075$ ,  $D = 1$ ,  $d_0 = 0.4345$ ) auf 4 Gittern mit periodischen Randbedingungen. Anfangsbedingung für (a) war das isotrope Doublon aus Abb. 4.4, während (b) aus einer anfänglich initialisierten Parabel entstand. Das Doublon wächst 1.55 mal schneller als der Dendrit: a)  $V_{Tip} = 0.0515$ ,  $R_{Tip} = 19.9$ ; b)  $V_{Tip} = 0.0332$ ,  $R_{Tip} = 37.1$ .

tinuierlichen Nichtgleichgewichtsübergangs zwischen beiden Morphologien, der in früheren Simulationen verwandter Modelle nicht beobachtet werden konnte [58].

Zum expliziten Nachweis dieses Übergangs wurde erneut das Wachstum in einem relativ engen Kanal  $W = 200 d_0$  mit reflektierenden Randbedingungen mit Hilfe der Greenfunktionsmethode simuliert. Die Anisotropie wurde zunächst sehr groß gewählt, so daß man einen symmetrischen Finger erhält, der im freien System einem Dendriten entsprechen würde. Als Ordnungsparameter, der zur Unterscheidung zwischen symmetrischem und asymmetrischem Finger dient, wurde die Position  $x$  der Tip-Spitze der Struktur relativ zur Kanalbreite gemessen. Bei einer symmetrischen Struktur liegt die Spitze in der Mitte des Kanals, so daß  $x = 0.5$ . Bei einem asymmetrischen Finger muß  $0 < x < 0.5$  oder  $0.5 < x < 1$  gelten, je nachdem, ob sich die Struktur an die linke oder rechte Wand anlehnt. Verringert man nun schrittweise die Anisotropie, so springt in der Nähe von  $\varepsilon = 0.1$  sowohl der Ordnungsparameter  $x$  als auch die Wachstumsgeschwindigkeit auf einen neuen Wert — ein asymmetrischer Finger entsteht, Abb. 4.6. Bei  $\varepsilon = 0.1$  existiert ein zumindest metastabiler Zustand, wo beide Lösungen, die symmetrische und die asymmetrische, möglich sind, Abb. 4.7. Damit wurde numerisch bewiesen, daß der symmetriebrechende Übergang vom Zentrum des Kanals zur Wand unter Reduzierung der Anisotropie von *erster Ordnung* bzw. *diskontinuierlich* ist.

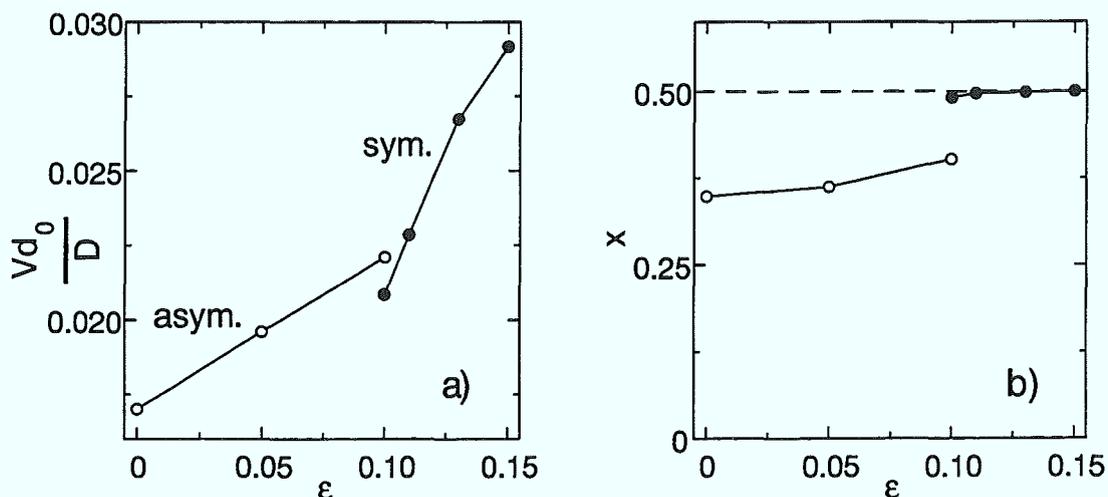


Abbildung 4.6: Simulation mit der Greenfunktionsmethode im Kanal der Breite  $W = 200d_0$  mit reflektierenden Wänden. a) Normierte Geschwindigkeit  $Vd_0/D$  der Struktur als Funktion der Anisotropie  $\varepsilon$ . Der linke Ast ( $\circ$ ) entspricht einem asymmetrischen Finger, der rechte ( $\bullet$ ) dem symmetrischen Finger. b) Normierte Tip-Position  $x = x_{Tip}/W$  für dieselbe Simulation. Bei  $\varepsilon \approx 0.1$  erfolgt ein diskontinuierlicher Übergang vom symmetrischen ( $x \cong 0.5$ ) zum asymmetrischen Finger ( $x < 0.5$ ) mit metastabilen Zuständen. Parameter:  $\Delta = 0.7$ ,  $d_0 = 0.01$ ,  $D = 1$ .

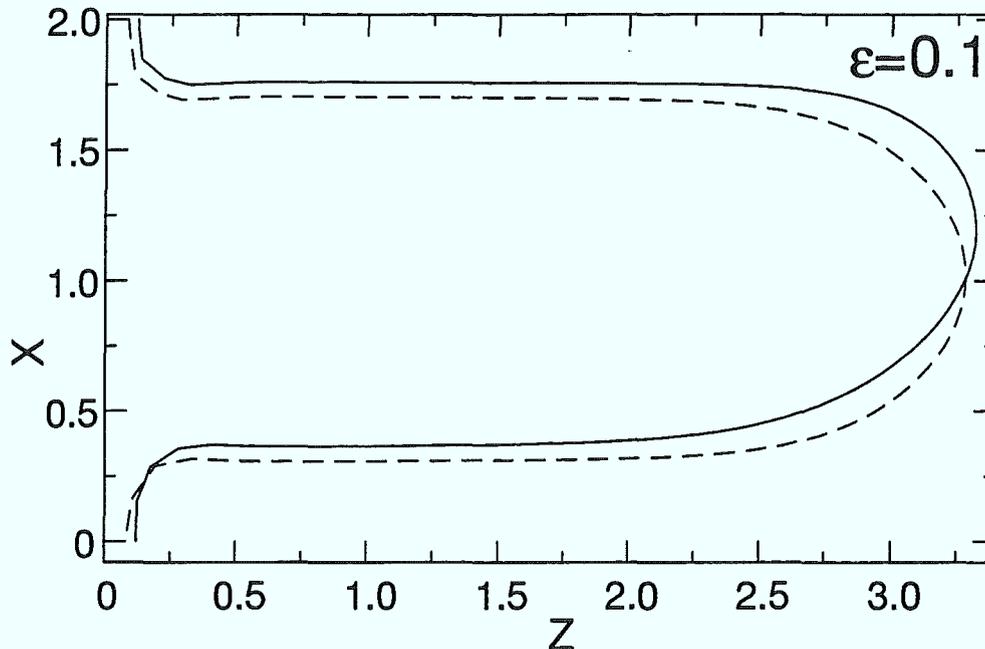


Abbildung 4.7: Koexistenz von symmetrischem und asymmetrischem Finger im Kanal bei der Anisotropie  $\varepsilon = 0.1$ . Übrige Parameter wie in Abb. 4.6. Die globale Energieerhaltung, ausgedrückt durch die relative Breite der Finger, die gleich  $\Delta$  sein muß, ist mit einer relativen Genauigkeit von  $10^{-3}$  für beide Muster erfüllt.

Was passiert nun mit den Doublonen im freien System, wenn die Anisotropie zu groß wird? In der Darstellung der Geschwindigkeit als Funktion der Anisotropie, Abb. 4.8, laufen die beiden Lösungsäste wie auch im Kanal, Abb. 4.6a, aufeinander zu. Aber kurz bevor sie sich zu erreichen scheinen, beginnen die beiden Partner des Doublons sehr langsam auseinanderzudriften und sich in zwei einzelne wechselwirkende Dendriten zu verwandeln. Das erkennt man daran, daß sich die Asymmetrie der Einzelfinger stark verringert und die Geschwindigkeit im wesentlichen identisch mit der eines freien Dendriten wird. Dieser Entbindungsübergang ist das Analogon zum Übergang zwischen symmetrischem und asymmetrischem Finger im Kanal. Kupferman *et al* [59] untersuchten später die verschiedenen Lösungsäste bei derselben Kanalbreite  $W = W_{cs} = 200 d_0$  unter Variation der Unterkühlung und Anisotropie mit Hilfe eines stationären Codes. Dieser sucht alle Lösungen, die die stationäre Integralgleichung (2.29) erfüllen (mit bestimmten Randbedingungen), und kann damit auch instabile Lösungszweige verfolgen.

Aus deren Abbildungen (Fig. 3 in [59]) findet man denselben diskontinuierlichen Übergang zwischen symmetrischer und asymmetrischer Lösung bei Verringerung der Anisotropie und konstanter Unterkühlung. Aufgrund eines kleinen Unterschieds in der Geschwindigkeitsrandbedingung (Gl.(3) in [59]) tritt der Übergang dort bei

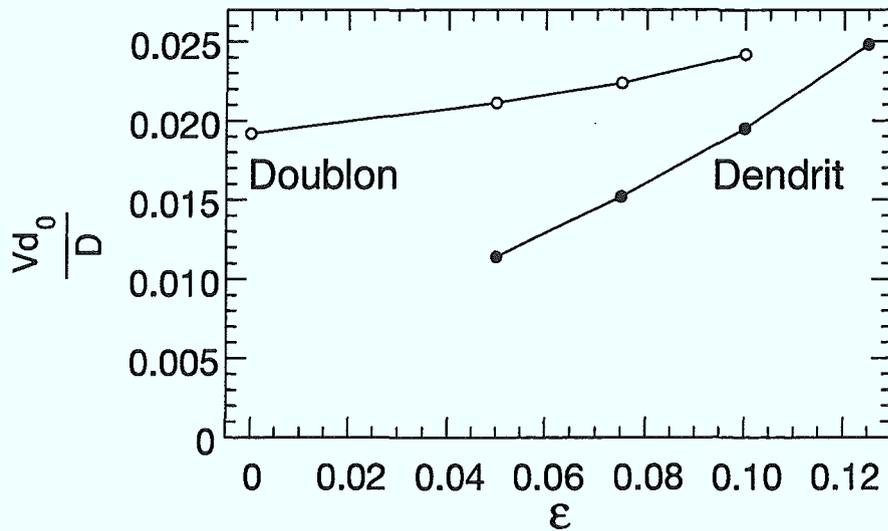


Abbildung 4.8: Normierte Geschwindigkeit  $Vd_0/D$  als Funktion der Anisotropie bei  $\Delta = 0.7$  für Dendriten ( $\bullet$ ) und Doublonen ( $\circ$ ) im freien System auf 4 Gittern berechnet.

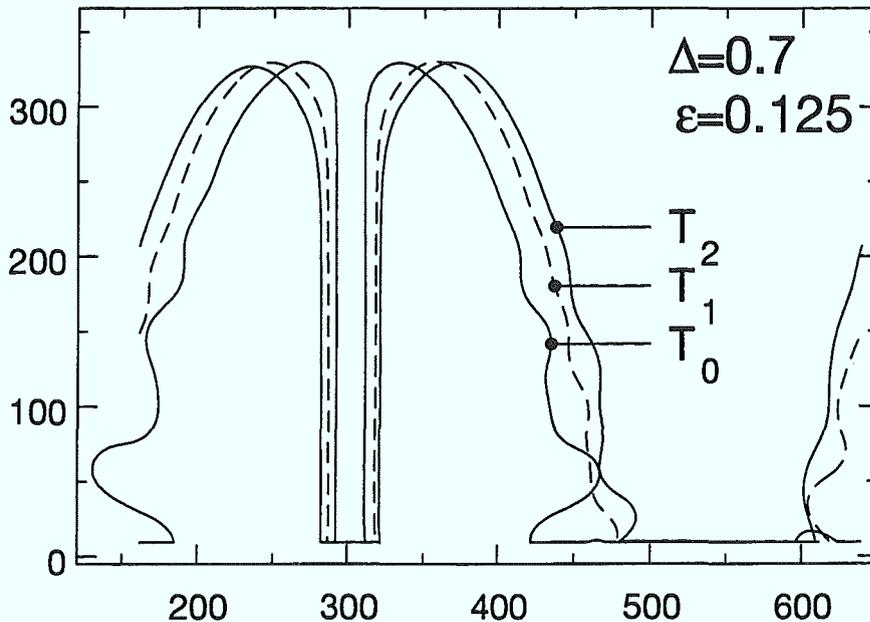


Abbildung 4.9: Entbinden eines Doublons bei hoher Anisotropie  $\epsilon = 0.125$ . Anfangsbedingung war das stabile Doublon bei  $\epsilon = 0.075$  aus Abb. 4.5a. Sonst wurden keine weiteren Parameter geändert. Die einzelnen Finger entfernen sich sehr langsam voneinander und werden zu selbständigen Dendriten. Dieses Driften ist kein anfänglicher Relaxationsprozeß, da die Struktur zur Zeit  $T_2$  bereits um 85 Diffusionslängen gewachsen ist.  $T_0 = 0$ ,  $T_1 = 25900$ ,  $T_2 = 49490$ . Zur Zeit  $T_2$  haben Tip-Radius und Geschwindigkeit ziemlich konstante Werte erreicht,  $R_{Tip} = 19.4$ ,  $V_{Tip} = 0.058$ . Die Werte eines einzelnen freien Dendriten bei denselben Parametern, der aus Abb. 4.5b gezüchtet wurde, weichen nur 3% davon ab:  $R_{Tip} = 20.1$ ,  $V_{Tip} = 0.0571$ . Der Abstand der Spitzen der beiden Finger zur Zeit  $T_2$  beträgt 3.9 Diffusionslängen.

$\Delta = 0.69$  und  $\varepsilon = 0.1$  auf, und nicht bei  $\Delta = 0.7$ ,  $\varepsilon = 0.1$ , ist aber sonst identisch. Aufgrund dieser Untersuchung scheint jetzt klar zu sein, daß der asymmetrische Lösungszweig in Abb. 4.6a in der Nähe der Anisotropie  $\varepsilon = 0.1$  wirklich endet, d.h. auch keine instabile Lösung darüber hinaus mehr existiert. Der symmetrische Lösungszweig setzt sich dagegen zu kleinen Anisotropien hin fort. Er ist allerdings linear instabil und kann daher in dynamischen oder quasistationären Simulationen nicht beobachtet werden. Erhöht man dagegen die Kanalbreite, d.h. geht zum freien System über, so wird dieser Zweig stabil und damit sichtbar, in Übereinstimmung mit Abb. 4.8.

Dies eröffnet interessante Möglichkeiten für die Musterselektion im freien System. Für einen gegebenen Parametersatz können zwei Muster mit unterschiedlicher Geschwindigkeit existieren. Über die Zeit, die das System unter Rauschen in dem einen oder anderen Zustand zubringt, kann man ein Maß für die Stabilität der Muster definieren. Ist die schnellere der beiden Strukturen gleichzeitig die in diesem Sinne stabilere, so wird sie ohne Frage selektiert. Wenn die schnellere Struktur allerdings instabiler als die andere ist, so entscheidet das Produkt dieses Stabilitätsmaßes mit dem Verhältnis der Geschwindigkeiten, welches der Muster einen großen Teil des Raumes nach langer Zeit bedeckt. Das bedeutet, daß nicht immer die schnellere Struktur selektiert wird (siehe auch [57]).

Aus den Berechnungen von Ben Amar und Brener [29], die im nächsten Abschnitt näher erläutert werden, folgt für die kritische Anisotropie, oberhalb derer keine Doublonen mehr existieren:

$$\varepsilon_{krit} \sim \Delta^4. \quad (4.1)$$

Bei  $\varepsilon < \varepsilon_{krit}$  existieren sowohl stabile Dendriten als auch stabile Doublonen, wobei die letzteren immer schneller sind. Das heißt, um in einem System mit hoher Anisotropie auch Doublonen statt nur Dendriten beobachten zu können, muß man nur bei hinreichend großen Unterkühlungen (bzw. großen Ziehgeschwindigkeiten in der gerichteten Erstarrung) arbeiten. Diese Annahme konnte experimentell verifiziert werden, s. Kapitel 8.

### 4.3. Selektion von Doublonen

Die analytische Berechnung des asymmetrischen Fingers mit Hilfe der Selektionstheorie (s. Abschnitt 2.3.) ist eine sehr schwierige Aufgabe und wurde erst kürzlich von Ben Amar und Brener [29] im Grenzfall kleiner Unterkühlung gelöst. Eine frühere Arbeit im Rahmen des Boundary-Layer Modells (s. Abschnitt 6.7.) [60] gab eine grundsätzliche Bestätigung für die Selektion von Doublonen, führte aber zu falschen Exponenten in den Skalengesetzen, was ein generelles Problem dieses Modells bei kleinen Unterkühlungen darstellt.

Zunächst handelt es sich um ein Doppelselektionsproblem, da nicht nur die Geschwindigkeit bestimmt werden muß, sondern auch der Abstand zur Wand. Weiter-

hin muß die Lösung für verschwindende Oberflächenspannung — die Grundlösung — (im dendritischen Fall ist das die Ivantsov-Parabel) hinreichend genau bekannt sein, damit die Integralgleichung (2.29) um diese Lösung entwickelt werden kann. Genau heißt hier, daß vor allem die Singularitätenstruktur in der komplexen Ebene richtig erfaßt wird, da diese zu den Eigenwertproblemen für Geschwindigkeit und Wandabstand führt. Mit Hilfe einer von Ben Amar und Brener entwickelten Methode [61], die auf konformen Abbildungen basiert, kann man exakte Grundlösungen für den Fall der Laplace-Gleichung finden. Das entspricht dem Grenzfall verschwindender Unterkühlung bzw. Pecletzahl  $p$  in unserem Problem. Die damit gefundene Grundlösung der Form

$$y(x) = a_0 \ln(x - x_0) - a_1(x - x_0)^2 \quad (4.2)$$

sieht zwar der wirklichen asymmetrischen Lösung sehr ähnlich, erlaubt aber keine Selektion der Geschwindigkeit und des Wandabstands  $x_0$ . Es zeigte sich, daß die Grundlösung einen Korrekturterm in der Pecletzahl enthalten muß, um Selektion zu ermöglichen. Der Schlüssel zum Erfolg, diese Grundlösung zu finden, war, das Diffusionsfeld  $u(x, z)$  aus einem neuen Feld  $\Phi(x, z)$  und einem exponentiellen Schwanz zusammensetzen:

$$u(x, z) = \Phi(x, z) \exp(-z/l), \quad l = \frac{2D}{V}. \quad (4.3)$$

Damit kann die quasistationäre Diffusionsgleichung in  $u$  (2.11) in eine modifizierte Laplacegleichung übergehen

$$\nabla^2 \Phi - p^2 \Phi = 0, \quad (4.4)$$

denn der typische exponentielle Abfall des Diffusionsfeldes, der sonst in der Laplace-Näherung verloren geht, wurde explizit eingeführt. Für kleine Pecletzahlen kann man den Verlustterm  $p^2 \Phi$  vernachlässigen. Damit hat man wieder eine normale Laplacegleichung, die sich mit ausgefeilten Methoden der konformen Abbildung behandeln läßt. Durch die Transformation (4.3) wurden aber die Randbedingungen um einen Korrekturterm modifiziert, der die Pecletzahl enthält. Damit ist die Pecletzahl explizit in das Laplaceproblem eingebaut. Für die Form des asymmetrischen Fingers nahe der Wand erhält man dann [29]

$$\begin{aligned} \xi(x) &= \frac{x_0}{\pi} \left( 1 + \frac{2px_0}{R\pi} \right) \ln \left( \frac{x - x_0}{R} \right)^2 \\ &- \frac{(x - x_0)^2}{2R} \left\{ 1 + \frac{2px_0}{R\pi} \ln p \left( \frac{x - x_0}{R} \right)^2 \right\} + \frac{px_0|x - x_0|}{R}, \quad p \ll 1. \end{aligned} \quad (4.5)$$

$R$  ist hier nicht der Spitzenradius, sondern der Radius der einhüllenden asymptotischen Parabel, für die wegen der globalen Erhaltung die Ivantsov-Beziehung (2.20) gelten muß,

$$p = VR/(2D) \simeq \frac{\Delta^2}{\pi}, \quad \Delta \ll 1. \quad (4.6)$$

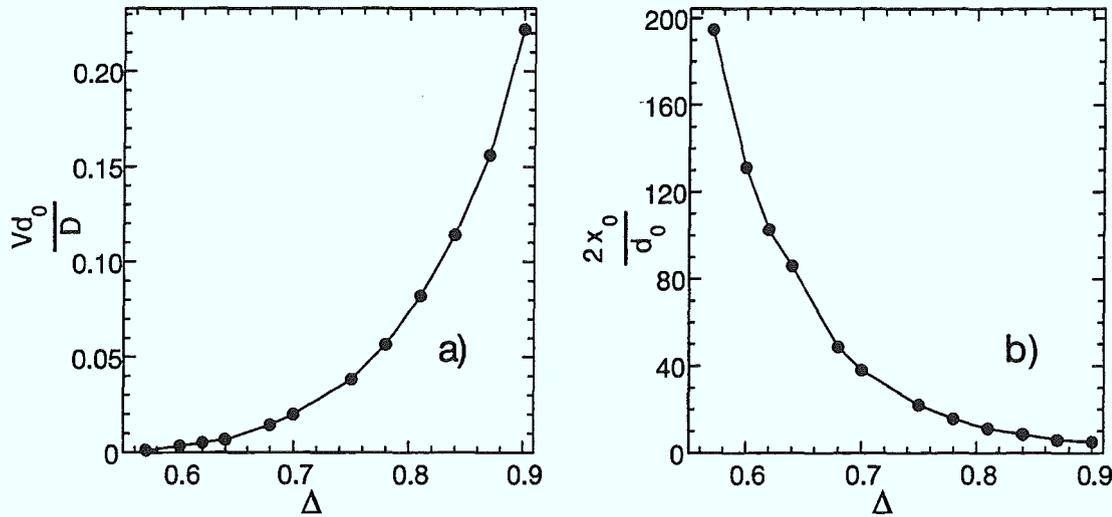


Abbildung 4.10: Normierte Geschwindigkeit  $Vd_0/D$  (a) und Breite des Lochs innerhalb isotroper Doublonen  $2x_0/d_0$  als Funktion der Unterkühlung.

Für die Geschwindigkeit  $V$  und den Wandabstand  $x_0$  fand man im Limes  $\Delta \ll 1$

$$x_0 \simeq \frac{\pi R}{8} \quad (4.7)$$

$$V \sim \frac{D}{d_0} \Delta^9. \quad (4.8)$$

Der große Exponent 9 in der Geschwindigkeitsabhängigkeit erklärt, warum Doublonen nur für hohe Unterkühlungen  $\Delta > 0.62$  mit der dynamischen Methode beobachtbar sind. Bei kleinen Unterkühlungen sind sie langsamer als die (vermutlich vom Rauschen dominierten) *fraktalen Seetang-Strukturen*, die eine schwächere Abhängigkeit von der Unterkühlung aufweisen:  $V_{FS} \sim \Delta^\Psi D/d_0$ ,  $\Psi = 2/(2-D_F) \approx 7$  (2.58).

Abb. 4.10 und Tab. 4.1 zeigen die Resultate der dynamischen Simulationen von isotropen Doublonen für Unterkühlungen  $0.64 \leq \Delta \leq 0.9$ . Zum Vergleich sind in der Tabelle noch die Resultate für isotropes Wachstum bei kleinen Unterkühlungen beigelegt [21], die den fraktalen Seetang-Strukturen entsprechen. Die Simulationen deuten auf ein kritisches  $\Delta_0$  zwischen 0.5 und 0.6 hin, wo die Geschwindigkeit der fraktalen Morphologie gleich der der kompakten Seetang-Morphologie wird. Es ist bis jetzt allerdings noch unklar, ob die Geschwindigkeit der fraktalen Struktur und damit auch die kritische Unterkühlung wirklich rauschabhängig ist. Denn wenn dem so ist, sollte eine neue rauschabhängige Längenskala auftreten [22],

$$\rho \sim |\ln \Gamma| \rho_{MS} \quad (4.9)$$

( $\Gamma$  ist die relative Rauschstärke,  $\rho_{MS}$  die Stabilitätslänge), die aber bisher nicht beobachtet werden konnte. Die nächstliegende Erklärung der fraktalen Seetang-

Strukturen ist, daß es sich ursprünglich um Doublonen handelt, die durch Einwirkung äußerer Fluktuationen stochastisch aufgebrochen werden. Dieser Punkt ist allerdings noch unklar.

Die Messungen der Geschwindigkeit der Doublonen für  $0.64 \leq \Delta \leq 0.9$  sind konsistent mit Gl. (4.8); sie erlauben einen Exponenten von 8 bis 11. Beim kleinsten Wert der Unterkühlung  $\Delta = 0.64$ , bei dem noch stabile Doublonen gesehen wurden, betrug der Wandabstand  $0.322 R$ . Der asymptotische Radius  $R$  wurde aus der gemessenen Geschwindigkeit  $V$  und der Pecletzahl mittels  $R = 2Dp(\Delta)/V$  bestimmt. Damit weicht der Wandabstand nur um 22% vom vorhergesagten ab (4.7). Bedenkt man, daß der Gültigkeitsbereich der Theorie ( $p \ll 1$ ) mit  $p(0.64) = 0.452$  eigentlich schon überschritten ist, ist das eine sehr gute Übereinstimmung.

$\Delta$	$p(\Delta)$	$d_0$	$Vd_0/D \{10^{-3}\}$	$R/d_0$	$x_0/d_0$
0.35	0.06678	0.0068	0.0748	$\approx 1029$	437.5
0.393	0.09154	0.015	0.150	$\approx 727$	301.6
0.44	0.1265	0.015	0.297	$\approx 513$	205.3
0.57	0.2912	0.0367	$\approx 1.28$	$\approx 300$	97.3
0.60	0.3514	0.1736	$\approx 3.6$	135.4	65.55
0.62	0.3985	0.258	$\approx 5.16$	?	51.24
0.64	0.4523	0.156	6.79	105.77	42.95
0.68	0.5853	0.2711	14.45	60.5	24.36
0.70	0.6682	0.375	19.8	47.73	19.04
0.75	0.9445	1.0	38.3	33.7	11.02
0.78	1.1801	0.9	56.7	26.89	7.83
0.81	1.4991	1.2	82.2	22.08	5.61
0.84	1.9497	1.692	114.0	19.2	4.26
0.87	2.6243	2.4026	160.0	16.9	3.35
0.90	3.7274	3.2676	222.0	15.4	2.56

Tabelle 4.1: Ergebnisse der dynamischen Simulationen im breiten Kanal bei  $\varepsilon = 0$ .

Zeichenerklärung:

$\varepsilon$ : vierfache Anisotropie;  $\Delta$  Unterkühlung;  $p(\Delta)$ : Pecletzahl, aus der Unterkühlung mittels der Ivantsovrelation (Gl. 2.19) berechnet;  $d_0$ : Kapillaritätslänge;  $V$ : (mittlere) Geschwindigkeit;  $R$ : Spitzenradius des höchsten Fingers;  $x_0$ : halbe Breite des Lochs zwischen Doppelfingern.

### 4.4. Der Übergang zur Einheitsunterkühlung

Im folgenden werden einige etwas spekulative Argumente gegeben, wie sich Doublonen bei Annäherung an die Einheitsunterkühlung verhalten könnten. Wir wollen zunächst annehmen, daß Doublonen diesen Grenzübergang  $\Delta \rightarrow 1$  qualitativ unverändert überstehen. Dazu ist es notwendig, daß die beiden Spitzen der asymmetrischen Partner über das Diffusionsfeld gekoppelt bleiben, d.h. ihr Abstand muß von der Größenordnung der Diffusionslänge  $l_D = 2D/V$  sein. Das heißt aber, daß die Krümmung in der Nähe des Gaps zwischen den Fingern von der Ordnung  $2/l_D$  ist. Wegen der Gibbs-Thomson Relation  $u_{Inter} = \Delta - d_0\kappa$  muß aber der Krümmungsradius immer größer als  $d_0$  sein, sonst ist die treibende Kraft Null. Das bedeutet, es sollte eine maximale Wachstumsgeschwindigkeit von der Ordnung

$$V_{max}^{DB} \sim \frac{D}{d_0} \quad (4.10)$$

geben. Das ist ziemlich plausibel, da auch die Geschwindigkeit der Dendriten in diesem Limes gegen einen endlichen Grenzwert strebt [37, 53]:

$$V_{max}^{DT} \simeq \frac{D}{d_0} V_0 \varepsilon^{3/4}, \quad V_0 = \frac{7}{4} \left(\frac{56}{3}\right)^{3/4}. \quad (4.11)$$

Für die einhüllende Parabel mit Radius  $R$  gilt in beiden Fällen die Ivantsovbeziehung (2.20), d.h.  $p = VR/(2D) \simeq 1/(2(1 - \Delta))$  bei  $\Delta \rightarrow 1$ . Wenn also die Geschwindigkeit gegen eine Konstante geht, muß der Radius divergieren. Die Breite des Lochs zwischen beiden Fingern ( $= 2x_0$ ) sollte auch von der Ordnung Diffusionslänge bzw. Kapillaritätslänge sein, da sonst noch eine dritte Längenskala in diesem Problem auftauchen würde, was eher unwahrscheinlich ist. Die Vermutung ist, daß die Lochbreite bei kleinen Pecletzahlen  $p$  mit dem asymptotischen Radius skaliert<sup>3</sup> und bei sehr großen  $p$  mit der Diffusionslänge. Zur Überprüfung wurde in Abb. 4.11 das Produkt aus gemessenem Wandabstand  $x_0$  und Geschwindigkeit  $V$  gegen die Pecletzahl  $p(\Delta)$  aufgetragen. Wegen  $Vx_0 = 2Dp(x_0/R)$ , bedeutet die lineare Abhängigkeit in  $p$  im ersten Teil der Kurve ( $p \ll 1$ ), daß  $x_0$  proportional zu  $R$  ist. Wegen  $Vx_0 = 2D(x_0/l_D)$  sollte für  $p \gg 1$  ein konstanter Wert erreicht werden. Sieht man von den Ungenauigkeiten in den zwei letzten Meßpunkten ab, scheint das auch der Fall zu sein. Auf jeden Fall ändert sich das Verhalten der Kurve am Punkt  $p = 1$  qualitativ.

Auch ein zweites Argument spricht für die Existenz eines Gaps von endlicher Breite zwischen den Zwillingen selbst bei  $\Delta = 1$ : Aus dem Verlauf der erwarteten Äquipotentiallinien kann man sehen, daß ein lateraler Temperaturgradient nahe des Gaps existiert und latente Wärme von der Seite herantransportiert wird, um die Flüssigkeit im Loch auf Schmelztemperatur aufzuheizen. Es bleibt allerdings immer noch die Möglichkeit, daß die Lochbreite mit einem Potenzgesetz auf Null abfällt.

<sup>3</sup>Diese Annahme wurde auch von Ben Amar und Brenner in [29] zur Herleitung von (4.7, 4.8) gemacht.

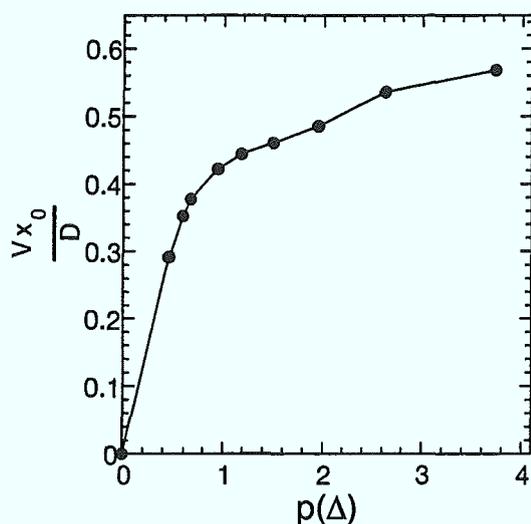


Abbildung 4.11: Das Produkt der Geschwindigkeit  $V$  dynamisch simulierter Doublonen mit der halben Breite des Lochs innerhalb dieser,  $x_0$ , wird gegen die Pecletzahl  $p(\Delta)$  aus der Ivantsovrelation (Gl. 2.19) aufgetragen. Die letzten beiden Meßpunkte sind sehr ungenau, da in diesen Simulationen  $x_0$  in der Größenordnung der Gitterkonstanten  $\Delta x$  lag.

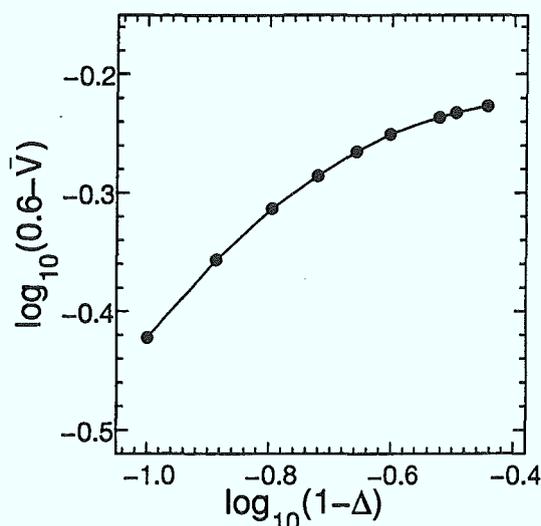


Abbildung 4.12: Logarithmische Darstellung der Geschwindigkeitsdifferenz  $0,6 - \bar{V}$ ,  $\bar{V} = Vd_0/D$ , isotroper Doublonen als Funktion der Differenz zur Einheitsunterkühlung  $1 - \Delta$ .

Wenn es Doublonen für  $1 - \Delta \ll 1$  gibt, könnten sie wie folgt aussehen: Eine fast flache Interface mit einem Loch endlicher Breite, die sich mit endlicher Geschwindigkeit bewegt.

In Analogie zum dendritischen Wachstum sollte der Punkt  $\Delta = 1$  singularär sein, d.h.

$$V \simeq V_0 \frac{D}{d_0} (1 - \alpha(1 - \Delta)^\gamma), \quad \Delta \rightarrow 1, \quad (4.12)$$

mit einem Exponenten  $\gamma < 1$  [53]. Abb. 4.12 zeigt die Geschwindigkeitsdifferenz  $V_0 - Vd_0/D$  mit einer willkürlich gewählten Verschiebung  $V_0 = 0,6$  als Funktion der Differenz  $1 - \Delta$ . Die Datenpunkte reichen offensichtlich nicht aus, um zu entscheiden, ob die Geschwindigkeit wirklich endlich bleibt und wenn ja, wie groß  $V_0$  und  $\gamma$  sind. Dieser Punkt verdient weitere numerische und analytische Beachtung. In einer numerischen Simulation wäre es zweckmäßig, direkt bei  $\Delta = 1$  zu arbeiten, aber mit einem kinetischen Koeffizienten  $\beta$  und einem Verlustterm  $-\lambda \cdot u$  in der Diffusionsgleichung (s. Kapitel 6). Das Wachstum nahe der Einheitsunterkühlung ist sehr anfällig gegen kleinste numerische Störungen, so daß es besser ist, diese Einflüsse explizit zu kontrollieren. Die Geschwindigkeit einer stationären ebenen Front wird in diesem

#### 4.4. DER ÜBERGANG ZUR EINHEITSUNTERKÜHLUNG

---

Fall durch den Quotienten des kinetischen Koeffizienten und des Verlustkoeffizienten festgelegt (6.10), so daß bereits infinitesimal kleine Modifikationen zur Einstellung einer beliebigen Geschwindigkeit ausreichen. Diese muß kleiner als die des Doublons gehalten werden.

Weiterhin vereinfacht die Existenz dieser langsamen ebenen Lösung das asymptotische Verhalten des Doublons weit entfernt von der Doppelspitze. Die Interface wird flach, ist aber geneigt zur Wachstumsrichtung, so daß die Gesamtstruktur auf großen Skalen dreieckig aussieht (s. Abschnitt 6.7.2.). Der Winkel folgt aus der Geschwindigkeit der ebenen Lösung und der des Doublons. Die Diffusionslänge ist klein, so daß es ausreichen sollte, die Struktur nur in der Nähe der Spitze zu simulieren und dann die Dreiecksasymptotik explizit zu erzwingen. Die Grenzgeschwindigkeit des Doublons (falls vorhanden) kann dann durch den numerischen Grenzübergang  $\lambda \rightarrow 0$ ,  $\beta \rightarrow 0$  bei  $\lambda/\beta = \text{const}$  gefunden werden.

## 5. FLUKTUATIONSEFFEKTE IM DENDRITISCHEN WACHSTUM

### 5.1. Stabilität von Dendriten

Dendriten sind die experimentell am häufigsten auftretenden und daher bekanntesten Strukturen des diffusionskontrollierten Wachstums. Sowohl im Experiment als auch in der Computersimulation können Fluktuationen nicht beliebig reduziert werden. Es ist daher wichtig zu wissen, inwieweit Dendriten stabil gegen solche Störungen sind und wie die Stabilität von den relevanten Parametern wie Unterkühlung  $\Delta$  und Anisotropie  $\epsilon$  abhängt.

Der stationäre Zustand eines Nadelkristalls (=idealer Dendrit ohne Seitenarme), der bei nichtverschwindender Anisotropie wächst, ist eine leicht modifizierte Parabel, s. Abschnitt 2.3. Ohne Anisotropie existiert kein symmetrischer stationärer Nadelkristall [4, 6, 37, 62]. Mit Hilfe eines stationären numerischen Codes wurde gefunden, daß nur die schnellste Lösung des diskreten Satzes möglicher stationärer Lösungen linear stabil ist [16]. Analytische Resultate, die mittels einer WKB-Näherung gewonnen wurden [33, 63, 64, 65], führen auf das folgende Bild der dynamischen Stabilität: Wir nehmen an, daß wir uns in einem Koordinatensystem befinden, das mit der Spitze des Dendriten mitbewegt wird. Wir betrachten jetzt die zeitliche Entwicklung einer kleinen Deformation, die ein Wellenpaket vieler harmonischer Störungen darstellt, in der Nähe der Dendritenspitze. Das Wellenpaket wird anwachsen, auseinanderfließen und gleichzeitig von der Spitze des Dendriten weggetrieben. Das ergibt die Seitenarme des Dendriten. In der Nähe der Spitze sieht das wie eine konvektive Instabilität aus: Im Laborsystem wächst die Störung unbegrenzt an, aber im bewegten System wird sie kleiner. Es wurde allerdings gezeigt, daß das nicht ganz korrekt ist und die Amplitude der Seitenarme nicht unbegrenzt anwächst [32, 33]. Die schnellste wachsende Nadel ist daher absolut stabil.

Die mathematisch rigoroseste Analyse von Brener und Mel'nikov [37] ergibt, daß die Spitze des Nadelkristalls absolut stabil ist gegen kleine Störungen, da nur reelle Eigenwerte im diskreten Teil des Stabilitätsspektrums auftreten. Ein alternatives Bild wurde allerdings kürzlich von Saarloos *et al* [66] gegeben. Dort wurde argumentiert, daß das Auseinanderfließen des Wellenpackets zusammen mit dem Anwachsen der Amplitude so stark werden könnte, daß sich die Störung bis zur Kristallspitze fortpflanzt, obwohl sich der Schwerpunkt des Wellenpackets von der Spitze wegbewegt,

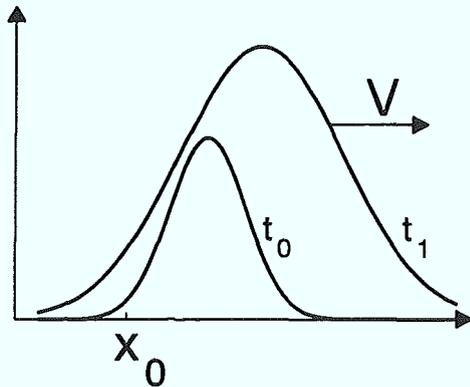


Abbildung 5.1: Illustration des Arguments von Saarloos *et al* [66]: Das Wellenpaket der Störung driftet zwar mit der Geschwindigkeit  $V$  nach rechts, fließt aber so stark auseinander, daß die Störung am Punkt  $x_0$  trotzdem ansteigt.

Abb. 5.1. Als Resultat könnte die Spitze dann oszillieren oder gar instabil werden (Hopf-Bifurkation). Es ist schwierig, aus der Entwicklung eines Wellenpakets, das die Seiten des Dendriten herunterwandert, definitiv zu schlußfolgern, was direkt an der Spitze passiert. Nach einem alten Argument [34] soll der Dendrit instabil werden, wenn die Stabilitätslänge  $\lambda_S = \rho_{MS}/\sqrt{2} = 2\pi\sqrt{d_0 D/V}$  klein gegen den Krümmungsradius des Dendriten wird. Diese Situation tritt im Limes kleiner Anisotropien  $\varepsilon$  beziehungsweise kleiner  $\sigma(\varepsilon)$  auf, da  $\lambda_S/R = 2\pi\sqrt{\sigma/2}$  (2.17, 2.21).

Hier soll ein einfaches Argument gegeben werden, warum Dendriten linear stabil sind gegen infinitesimale Störungen auch für sehr kleine Anisotropien in Übereinstimmung mit der allgemeinen Meinung [33, 64, 65]. Mit Hilfe einfacher geometrischer Überlegungen läßt sich sogar das führende Verhalten für die kritische Amplitude einer nichtlinearen Störung berechnen, die die Dendritenspitze zerstört, was bisher nur mittels einer aufwendigen WKB-Methode möglich war.

Dazu betrachten wir einen fast parabolischen Kristall, der sich mit konstanter Geschwindigkeit  $V$  bewegt, Abb. 5.2. Bei kleinem  $\sigma$  ist die Stabilitätslänge  $\lambda_S$  klein

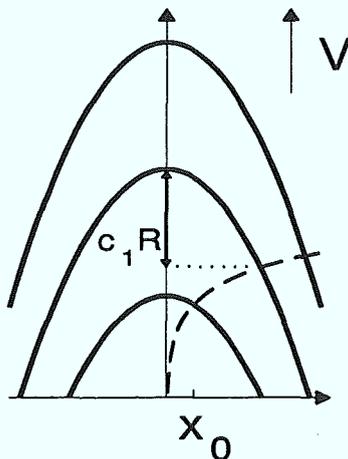


Abbildung 5.2: Der erste Knotenpunkt einer Störung der Wellenlänge  $\lambda \approx 4x_0$  verläßt die Tip-Region. Die Störung hat keinen Einfluß mehr auf die Tip-Spitze, wenn sie sich mehr als  $c_1 R$  von ihr entfernt hat ( $c_1 \sim 1$ ).

gegen den Spitzenradius  $R$ . Die Tip-Region soll nun durch eine räumlich oszillierende Störung der Wellenlänge  $\lambda \approx \lambda_S$  gestört sein. Diese sieht näherungsweise wie eine Kosinusfunktion aus mit vielen Perioden in der Tip-Region, aber mit infinitesimaler Amplitude. Entsprechend der Mullins-Sekerka Instabilität einer planaren Front wächst diese Störung zeitlich an  $\sim \exp(\omega t)$  und versucht, die Dendritenspitze zu destabilisieren. Dieses Argument ignoriert jedoch die kleine, aber nichtverschwindende Krümmung der Spitze. Da die Bewegung der Kristalloberfläche stets in Normalenrichtung erfolgt, wird ein Punkt auf der Oberfläche nahe der Spitze von dieser wegdriften, obwohl das für Punkte nahe der Spitze anfänglich ein sehr langsamer Vorgang ist, wie Abb. 5.2 veranschaulicht.

Ein Punkt, der sich ursprünglich in einer kleinen Entfernung  $x_0$  von der Spitze befindet, wird langsam die Seiten des Kristalls herunterwandern. Eine kurze Rechnung zeigt, daß der Punkt innerhalb der Zeit

$$\delta t \sim \frac{R}{V} \left\{ c_1 + \ln \sqrt{2c_1} + \ln \left( \frac{R}{x_0} \right) \right\} \quad (5.1)$$

den Schaft eine Entfernung  $c_1 \cdot R$  hinuntergelaufen ist, mit der Konstanten  $c_1$  von der Ordnung Eins. Nach dieser Zeit hat der Punkt im wesentlichen die Tip-Region verlassen. Wir nehmen an, daß  $x_0 \approx \lambda^*/4$  der erste Knotenpunkt einer Störung mit der gefährlichsten, weil am schnellsten anwachsenden Mode  $\lambda^* = \sqrt{3/2} \lambda_S$  nahe der Spitze ist, wo die Amplitude der Störung das Vorzeichen wechselt. Wenn die Störung anfänglich infinitesimal klein ist, so bleibt sie auch beliebig klein während der Zeit  $\delta t$ , in der der Knotenpunkt die Tip-Region verläßt. Das erklärt, warum Dendriten stabil gegen infinitesimal kleine Störungen sind. Denn selbst wenn sich die Störung direkt an der Spitze befindet, wird sie von ihr weggetrieben. Dieses Argument sollte gelten, solange die Amplitude der Störung nicht auf die Größenordnung des Tip-Radius  $R$  anwächst. Wenn die Störung innerhalb der Zeit  $\delta t$  wesentlich größer als  $R$  wird, so beeinflußt sie die Spitze und bewirkt ihre Aufspaltung in feinere Strukturen. Falls also die Anfangsamplitude der Störung einen kritischen Wert  $A^*$  überschreitet,

$$A^* = R \exp \left\{ -\frac{\pi R}{3 x_0} \left( c_1 + \ln \sqrt{2c_1} + \ln \left( \frac{R}{x_0} \right) \right) \right\}, \quad (5.2)$$

so wird die Störung zum Tip-Splitting führen, und der Dendrit ist absolut instabil gegen diese Störung. Abb. 5.3 zeigt die Abhängigkeit des Logarithmus von  $A^*/R$  vom Selektionsparameter  $\sigma = 8/(3\pi^2)(x_0/R)^2$  mit  $c_1 = 1$ . Die Dendritenspitze ist dann instabil gegen Störungen, deren Amplitude größer als der kritische Wert  $A^*$  ist. Diese Analyse stimmt in ihren wesentlichen Skaleneigenschaften mit den früheren Untersuchungen von Wellenpaketen überein, die sich entlang des Dendritenschafts bewegen [32, 33, 64, 65]. In Abb. 5.3 ist weiterhin zu erkennen, daß sich die kritische Amplitude für  $\sigma \leq 0.02$  dramatisch verringert. Das erklärt, warum es so schwierig ist, stabile Dendriten für kleine Anisotropien  $\varepsilon \leq 0.05$  numerisch zu simulieren ( $\sigma(\varepsilon = 0.05) \approx 0.015$ ). Denn dann führen bereits sehr kleine numerische Abweichungen zum Tip-Splitting.

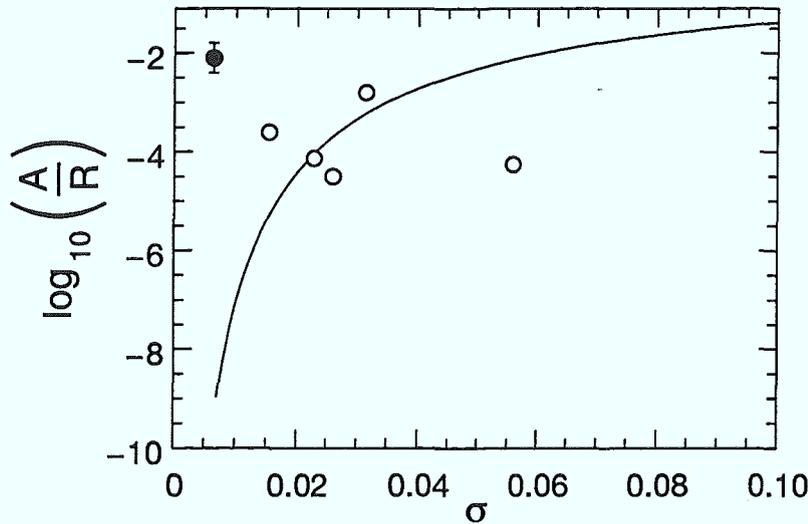


Abbildung 5.3: Kinetisches Phasendiagramm im Raum der Rauschamplitude  $A$  und der Wachstumsrate  $\sigma(\varepsilon) = Vd_0/(2Dp^2)$ , ( $R$  =Tip-Radius). Die Linie zeigt die kritische Rauschamplitude  $A^*$  (Gl. 5.2) für  $c_1 = 1$ .  $\circ$  entspricht dynamisch erzeugten stabilen Dendriten, während  $\bullet$  aus der Simulation fraktaler Dendriten folgt.

## 5.2. Abschätzung der Rauschstärke

Zur Überprüfung der Beziehung (5.2) für die kritische Rauschamplitude  $A^*$  soll jetzt die Amplitude  $A$  des numerischen Rauschens an der Dendritenspitze in den dynamischen Simulationen abgeschätzt werden. Für stabile Dendriten sollte  $A$  kleiner als  $A^*$  sein und für die instabilen fraktalen Dendriten größer als  $A^*$ . Ein qualitatives Maß für die Stärke des Rauschens stellt die Seitenarmamplitude dar, die für kleine Seitenarme zunächst exponentiell  $\sim A \exp(cs^{1/4}\sigma^{-1/2})$  ( $s$  ist die Bogenlänge,  $\sigma(\varepsilon)$  die dimensionslose Wachstumsrate) anwachsen soll [33]. Es zeigte sich allerdings, daß die Seitenarme praktisch erst dann beobachtbar sind, wenn ihr Wachstum bereits nichtlinear gesättigt ist. Das heißt, die Verwendung des dann nicht mehr gültigen exponentiellen Gesetzes erzeugt grobe Fehler bei der Bestimmung des Vorfaktors  $A$ . Eine genauere Methode besteht in der Auswertung der Fluktuationen des Tip-Radius, die automatisch bei jeder Simulation mit aufgezeichnet werden, woraus man die Amplitude der Störung an der Spitze direkt finden kann. Abb. 5.4 zeigt einen stabilen Dendriten, der mit Hilfe der dynamischen Methode simuliert wurde, und das zeitliche Verhalten seiner Geschwindigkeit und des Tip-Radius.

Die Änderung der Krümmung  $\delta\kappa$  folgt aus der Fluktuation des Radius  $\delta R$ :

$$\delta\kappa = \frac{1}{R} - \frac{1}{R + \delta R} = \frac{1}{R} \left( 1 - \frac{1}{1 + \delta R/R} \right) \approx \frac{\delta R}{R^2}, \quad \delta R/R \ll 1. \quad (5.3)$$

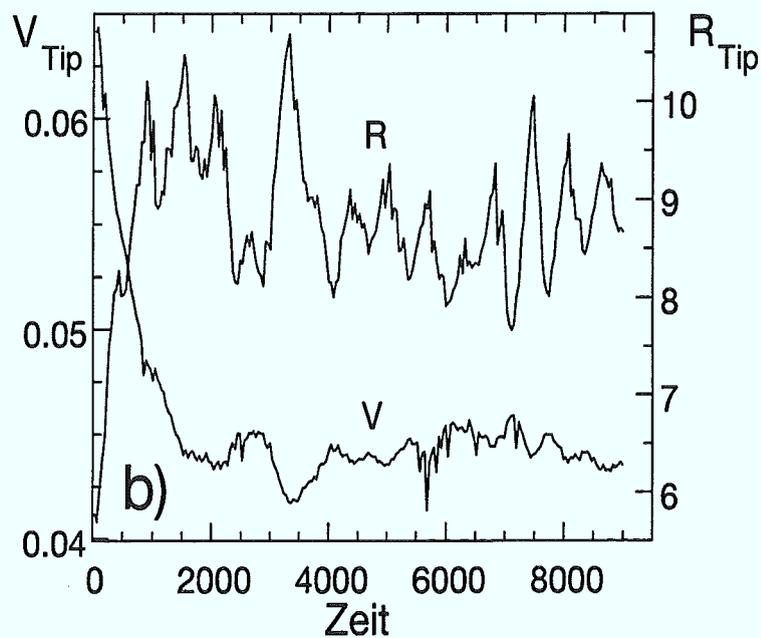
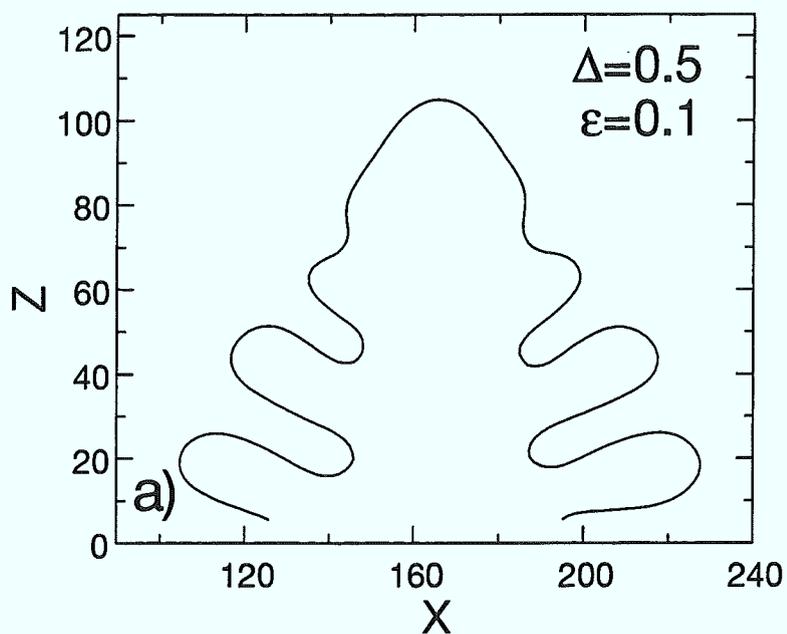


Abbildung 5.4: a) Stationärer Zustand eines kompakten Dendriten (CD) auf 4 Gittern dynamisch simuliert. Parameter:  $\Delta = 0.5$ ,  $\varepsilon = 0.1$ ,  $D = 1$ ,  $d_0 = 0.05$ ; b) Zeitliches Verhalten der Geschwindigkeit und des Tip-Radius.

Für kleine Krümmungen gilt näherungsweise

$$\delta\kappa \approx \kappa \approx \frac{h_{i-1} + h_{i+1} - 2h_i}{a^2}. \quad (5.4)$$

Die Krümmung wurde hier durch die zweite Ableitung der Phasengrenze  $h(x)$  genähert, die mit einem Punktabstand  $a$  diskretisiert sein soll. Nimmt man weiter vereinfachend an, daß  $h_{i+1} \approx h_{i-1}$ , so folgt

$$\delta\kappa \approx \frac{2(h_{i+1} - h_i)}{a^2}. \quad (5.5)$$

$h_{i+1} - h_i$  entspricht aber genau der gesuchten Amplitude  $A$  der Fluktuation. Zusammen mit (5.3) ergibt das

$$A \approx \frac{1}{2} \left( \frac{a}{R} \right)^2 \delta R. \quad (5.6)$$

$\varepsilon$	$\sigma$	$d_0$	$R$	$\delta R$	$\log_{10}(A/R)$
0.05	0.0154	0.075	25.5	1...3.9	-4.0...-3.4
0.05*	0.026	0.14	27.5	0.4	-4.5
0.075	0.0228	0.085	19.8	0.35	-4.13
0.1	0.0315	0.05	8.7	0.6	-2.8
0.15	0.0559	0.17	15.53	0.13	-4.25

Tabelle 5.1: Abschätzung der Fluktuationen  $A$  an der Spitze dynamisch erzeugter Dendriten aus den Fluktuationen des Tip-Radius  $\delta R$  (\* Rechnungen auf 2 Gittern, alle anderen auf 4 Gittern;  $\Delta = 0.5$ , Punktabstand  $a = 1.8$ ).  $\sigma(\varepsilon)$  wurde mittels  $\sigma = vd_0/(2Dp^2)$  aus den Daten berechnet.

Tabelle 5.1 enthält die Daten der gemessenen stabilen Dendriten, deren Rauschstärke mittels (5.6) berechnet wurde und in das Stabilitätsdiagramm, Abb. 5.3, eingetragen wurde. Vier der Werte liegen konsistent mit (5.2) unter der Kurve oder nur unwesentlich darüber. Einer jedoch ( $\varepsilon = 0.05$ ) weicht stark von der Stabilitätskurve ab. Der zugehörige Dendrit sollte nach (5.2) bereits zerstört sein, wurde aber trotzdem noch beobachtet. Seine Geschwindigkeit und Tip-Radius oszillierten jedoch schon sehr stark, was auf eine deutliche Beeinflussung der Spitze durch die anwachsenden Seitenarme hinweist. Für die einfachen Überlegungen, die zur Ableitung von (5.2) führten, ist die Übereinstimmung jedoch sehr gut. Die unerwartete Stabilität der Dendriten im Bereich  $\sigma \approx 0.02$ ,  $A^*/R \approx 10^{-4}$  wurde auch durch Simulationen von Saito und Shiraishi bestätigt [67, 68], die Dendriten mittels der Greensfunktionsmethode simulierten und der berechneten Wachstumsgeschwindigkeit in der Nähe der Dendritenspitze eine zufällige gaußverteilte Störung  $v_R$  zufügten:

$$v_Z(\mathbf{r}, t) = \gamma_0 \tilde{Z}(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_I) \quad (5.7)$$

mit  $\langle Z(t)Z(t') \rangle = \delta(t - t')$ .  $\gamma_0$  ist die Stärke des Rauschens und  $r_I$  ein Punkt auf der Interface in der Nähe der Spitze. In der numerischen Simulation ist sowohl die Zeit diskretisiert mit dem Zeitschritt  $\Delta t$  als auch die Interface mit der Diskretisierungslänge  $a$ . Entsprechend (5.7) wird das Geschwindigkeitsrauschen praktisch realisiert, indem man am Punkt  $i$  der Interface  $v_Z = \gamma Z(t)/\sqrt{\Delta t}$  mit  $\gamma = \gamma_0/a$  zum systematischen Teil der Geschwindigkeit dazuaddiert.  $Z(t)$  ist eine Zufallszahl mit Mittelwert Null und Varianz Eins. Aufgrund der hohen Genauigkeit der Greensfunktionsmethode kann das intrinsische numerische Rauschen gegenüber diesem explizit eingeführten vernachlässigt werden.

Bisher haben wir nur die Stabilität der Dendriten gegen eine deterministische Störung betrachtet. Im folgenden soll eine Beziehung zwischen diesem Prozeß und den Störungen, die eine permanent wirkende Rauschquelle an der Spitze erzeugt, hergestellt werden. Dazu reicht es aus, eine flache, leicht gestörte Interface zu betrachten, deren Störung nach ebenen Wellen entwickelt wird. Für die Amplitude der  $k$ -ten Mode  $A_k(t)$  gilt dann in linearer Näherung

$$\dot{A}_k(t) = \Omega_k A_k + \eta_k. \quad (5.8)$$

$\eta_k = \exp(-ikr_I)\gamma_0\tilde{Z}(t)$  ist der durch das Rauschen (5.7) eingeführte zufällige Teil.  $\Omega_k$  ist die Dispersionsrate der Mullins-Sekerka Instabilität (siehe Anhang),

$$\Omega_k \cong \frac{2Dk}{l_D} \left(1 - \frac{1}{2}d_0 l_D k^2\right). \quad (5.9)$$

$\Omega_k$  ist positiv für Moden kleiner als  $k_S = \sqrt{v/(d_0 D)}$  und hat ein Maximum bei  $k^* = k_S/\sqrt{3}$ . Zeitintegration von (5.8) liefert die Korrelationsfunktion der Amplitude zur Zeit  $t$

$$\langle |A_k(t)|^2 \rangle = \langle |A_k(0)|^2 \rangle \exp(2\Omega_k t) + \frac{\gamma_0^2}{2\Omega_k} \{ \exp(2\Omega_k t) - 1 \}. \quad (5.10)$$

Die beiden Terme auf der rechten Seite entsprechen verschiedenen Prozessen: anfänglich vorhandenen und rauschinduzierten Störungen. Gl. (5.10) zeigt, daß das Rauschen zu demselben exponentiellen Anwachsen der instabilen Moden mit positivem  $\Omega_k$  führt, wie eine anfängliche Deformation nach einer Übergangszeit  $t_k \sim \Omega_k^{-1}$ . Wir können sie daher als äquivalent ansehen in dem Sinne, daß sie beide durch das exponentielle Wachstum derselben bevorzugten Mode nach langer Zeit dominiert werden. Daher interpretieren wir den Vorfaktor des rechten Terms als eine anfängliche Rauschamplitude  $A_k(0) = \gamma_0 \exp(-ikr_I)/\sqrt{2\Omega_k}$  und lösen mit dieser Anfangsbedingung Gl. (5.8) bei  $\eta_k = 0$ . Inverse Fouriertransformation ergibt für die Amplitude im Ortsraum:

$$A(x, t) = \int_0^{k^*} \frac{dk}{2\pi} \frac{\gamma_0}{\sqrt{2\Omega_k}} \exp\{ik(x - r_I)\} \exp(\Omega_k t). \quad (5.11)$$

Wir entwickeln  $\Omega_k$  um sein Maximum,  $\Omega_k \approx \Omega_{k^*} - (k - k^*)^2 |\Omega_{k^*}''|/2$ , und lösen so das Integral näherungsweise mit der Sattelpunktmethode

$$A(x, t) \approx \frac{\gamma_0}{\sqrt{4\pi\Omega_{k^*} |\Omega_{k^*}''| t}} \exp\left(-\frac{(x - r_I)^2}{2|\Omega_{k^*}''| t}\right) \exp\{ik^*(x - r_I) + \Omega_{k^*} t\}. \quad (5.12)$$

$A(x, t)$  besteht aus einer um den Punkt  $x = r_i$  lokalisierten Mode mit räumlicher Periodizität  $2\pi/k^*$ , die exponentiell mit der maximalen Rate  $\Omega_{k^*}$  anwächst. Die Terme mit negativem  $\Omega_k$ , d.h. für  $k > k_*$  sind daher irrelevant. Das Geschwindigkeitsrauschen der Stärke  $\gamma_0 = \gamma a$  erzeugt damit innerhalb der kurzen Übergangszeit  $t_{k^*} \approx \Omega_{k^*}^{-1}$  eine Störung, die äquivalent zu einer anfänglichen Deformation in der Nähe der Spitze ist mit der Amplitude

$$A \approx \frac{\gamma a}{\sqrt{4\pi |\Omega_{k^*}''|}}. \quad (5.13)$$

Damit ist es möglich, die Ergebnisse des Wachstums mit explizitem Rauschen [67, 68] mit den Berechnungen der kritischen Amplitude  $A^*$  (5.2) zu vergleichen.

### 5.3. Fraktale Dendriten

Wir kommen nun zum Fall instabiler, bzw. fraktaler Dendriten (FD). Abb. 5.5 zeigt das frühe Entwicklungsstadium einer Tip-Instabilität als stroboskopische Aufnahme. Die Parameter lagen bei  $\Delta = 0.5$  und  $\varepsilon = 0.012$ . Die Anfangsbedingung war eine Ivantsov-Parabel mit einem Spitzenradius  $R \sim 5\rho_{MS}$ . Aufgrund der Diskretisierung des Diffusionsfeldes und der Interface sowie des diskreten Zeitschritts ist stets numerisches Rauschen vorhanden. Dieses erzeugt eine Störung mit kleiner Amplitude auf der Interface, die dann sehr schnell anwächst. Die Störung wächst dabei erwartungsgemäß in der Nähe der Spitze am stärksten, da dort die stärksten Gradienten des Diffusionsfeldes auftreten. Weiterhin erkennt man, daß sich die Störung über weite Strecken im wesentlichen symmetrisch zur Achse des Dendriten entwickelt, bis sie sich offensichtlich tief im nichtlinearen Regime befindet (im Sinne der linearen Stabilitätsanalyse). Das bedeutet, daß das Wachstum der Störung in deterministischer Weise erfolgt. Weiterhin ist festzustellen, daß die Dendritenspitze nicht oszilliert und daß sich die zentrale Beule der Störung verbreitert, wie es schematisch in Abb. 5.2 dargestellt ist.

Eine völlig offene Frage war bis vor kurzem das Verhalten instabiler Dendriten. Was wird aus einem anfänglich glatten Dendriten, wenn man ihn einer starken Rauschquelle aussetzt, die durch Tip-Splitting zu seiner Zerstörung führt? Erste Einsichten dazu wurden durch Computersimulationen des Laplace-Wachstums im Kanal [28] und durch Simulationen eines Ising-artigen Modells des diffusiven Wachstums [58] gewonnen. Die Theorie von Brener *et al* [22] gab Voraussagen für das Skalenverhalten rauschinduzierter fraktaler Dendriten. Danach ist die Antwort auf die obige

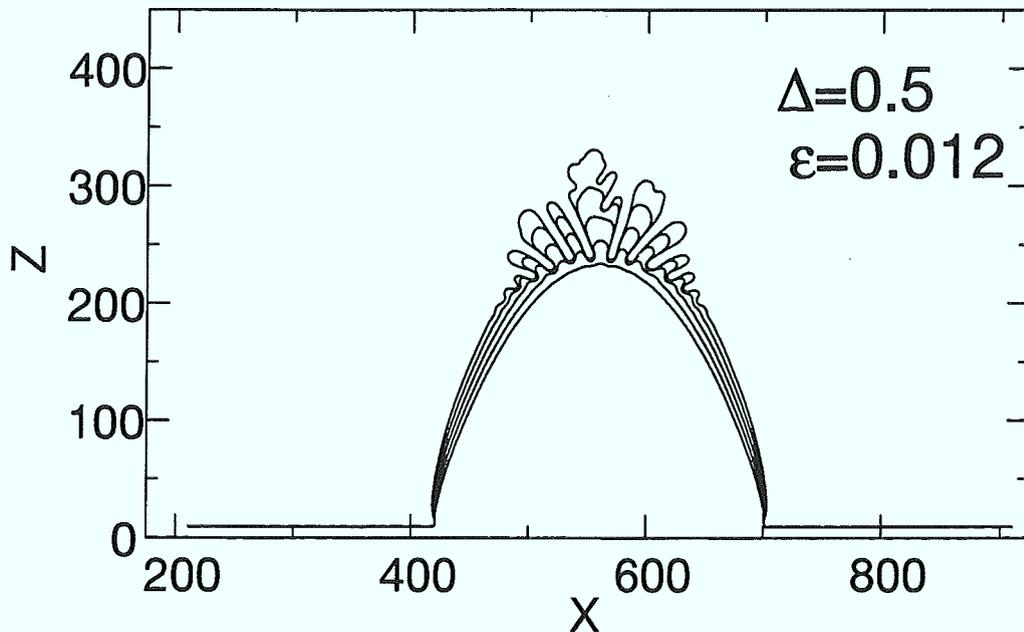


Abbildung 5.5: Evolution einer kleinen Störung numerischen Ursprungs an der Spitze des Dendriten. Die Mullins-Sekerka Länge  $\rho_{MS}$  betrug nur  $R/5$ . Es entwickelt sich eine wohldefinierte, räumlich oszillierende Mode, gegen die die Dendritenspitze instabil ist. Parameter:  $d_0 = 0.0095$ ,  $D = 1$ ,  $R_{Start} = 50$ ,  $v_{Start} = 0.0075$ .

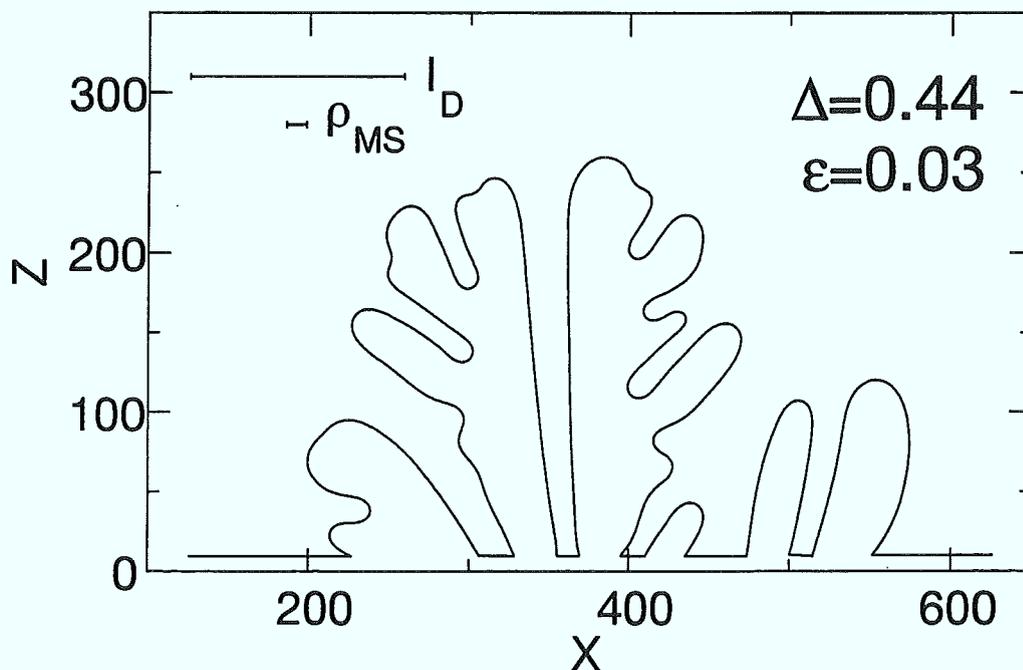


Abbildung 5.6: Fraktaler Dendrit, der mit der dynamischen Methode erzeugt wurde. Der Radius der umhüllenden Parabel ist ca. 7 mal größer, und die Geschwindigkeit 2 mal größer als die idealen Werte eines nichtfraktalen Dendriten ohne Rauschen. Parameter und Resultate:  $d_0 = 0.03$ ,  $D = 1$ ,  $v = 0.015$ .

Frage, daß die Strukturen in einem bestimmten Längenbereich fraktal werden, aber trotzdem ihre "dendritische Herkunft" nicht vergessen. Das heißt konkret, daß das entstehende fraktale Wirrwar aus Seitenarmen eine Einhüllende besitzt, deren Form annähernd parabolisch ist. Der Spitzenradius dieser Parabel ist größer als der des entsprechenden stabilen Dendriten ohne Rauschen. Auch die Geschwindigkeit ist um einen entsprechenden Faktor erhöht, so daß die Skalenrelationen des dendritischen Wachstums immer noch erfüllt sind. Die Unterkühlung  $\Delta$  muß dazu allerdings durch eine effektive, renormierte Unterkühlung  $\tilde{\Delta} = \Delta/\eta$  ersetzt werden, wobei  $\eta$  den Anteil der festen Phase innerhalb der einhüllenden Parabel angibt,  $\Delta < \eta < 1$ . Abb. 5.6 zeigt einen solchen fraktalen Dendriten bei  $\Delta = 0.44$ ,  $\varepsilon = 0.03$ , der mittels der dynamischen Methode erzeugt wurde. Der zentrale Stamm des Dendriten ist immer noch identifizierbar. Die Geschwindigkeit  $V$  der Einhüllenden fluktuiert etwas um ihren Mittelwert, erfüllt aber zusammen mit dem mittleren Radius  $R$  innerhalb von 15% die dendritischen Skalenrelationen

$$V = \frac{2D}{d_0} \sigma(\varepsilon) \tilde{p}^2 (\Delta/\eta) \quad (5.14)$$

Die effektive Pecletzahl  $\tilde{p}$  wurde dabei über die geometrische Beziehung  $\tilde{p} = VR/(2D)$  ermittelt.

Mit Hilfe einer Formel (2.60), die aus (5.14) unter Berücksichtigung der fraktalen Eigenschaften im Inneren der Einhüllenden abgeleitet wurde [22]

$$v \sim \frac{D}{d_0} \varepsilon^{7/4} \Delta^4 (\varepsilon^{7/8} |\ln \Gamma|)^{-4(2-D_f)}. \quad (5.15)$$

( $\Gamma$  ist die relative Rauschstärke  $\Gamma = A/\rho_{MS}$ ,  $A$  die Amplitude der Fluktuation) kann man die Rauschstärke für die fraktalen Dendriten abschätzen. Für die fraktale Dimension  $D_f$  wurde der für die *fraktale Seetang-Struktur* (FS) ermittelte Wert  $D_f \approx 1.7$  [18, 21] verwendet. Die so gefundene Amplitude  $A$  liegt in der Größenordnung von 0.01. Trägt man diese Werte in das Stabilitätsdiagramm, Abb. 5.3 ein, so liegen sie wie erwartet weit über der Stabilitätskurve im instabilen Bereich. Damit sind alle hier durchgeführten numerischen Simulationen konsistent mit der Skalentheorie [22] für fraktale Dendriten sowie mit den einfachen Stabilitätsbetrachtungen (5.2).

Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Theorie ist das allerdings noch nicht. Insbesondere ist nicht sicher, ob die Geschwindigkeit der fraktalen Dendriten und des fraktalen Seetangs wirklich rauschabhängig ist oder ob nur ein geringes externes Grundrauschen nötig ist, um die stationären Lösungen, d.h. Dendriten oder Doublonen zu zerstören, die Geschwindigkeit sich aber durch eine weitere Erhöhung des Rauschens nicht mehr ändert. Denn die Simulationen der FS-Struktur [18, 21] sind nur mit  $|\ln \Gamma| \approx 1$  konsistent, und die theoretisch vorhergesagte neue Längenskala

$$\rho \sim |\ln \Gamma| \rho_{MS} \quad (5.16)$$

## KAPITEL 5. FLUKTUATIONSEFFEKTE IM DENDRITISCHEN WACHSTUM

konnte nicht beobachtet werden. Da nur der Logarithmus von  $\Gamma$  in den Gleichungen vorkommt, ist es numerisch nahezu unmöglich, die Rauschabhängigkeit zu prüfen. Dazu müßte man das intrinsische numerische Rauschen um einen Faktor 5 bis 10 reduzieren, was für den dynamischen Algorithmus eine  $5^4$  bzw.  $10^4$  mal längere Rechenzeit bedeutet. Weiterhin ist nicht klar, ob und wie die Kapillaritätslänge in den dendritischen Skalenrelationen für die fraktalen Dendriten renormiert werden muß.

## 6. DAS DIFFUSIONS-RELAXATIONS MODELL

### 6.1. Motivation

Das Ziel dieser Untersuchung ist, zu verstehen wie sich die *Doublon*-Struktur bei verschiedenen Unterkühlungen aus einer anfänglich flachen Phasengrenze entwickelt. Hierbei wird versucht, verschiedene isolierte Untersuchungen zum Wachstum einer solchen Grenzfläche zu verbinden, um ein besseres Verständnis der unterschiedlichen Grenzfälle bei hohen und niedrigen Wachstumsraten zu erreichen. Die Phasengrenze wird dazu als eine einwertige Funktion  $H(x, t)$  angesehen, für die eine lokale Bewegungsgleichung abgeleitet werden soll. Eine solche Ableitung ist nur als Entwicklung um eine bekannte stationäre Lösung möglich, hier um eine ebene Grenzfläche als einfachste Variante.

Wegen der Energie- bzw. Massenerhaltung kann aber eine ebene Phasengrenze nur bei Einheitsunterkühlung stationär wachsen, wobei jede Geschwindigkeit möglich ist. Ist die Unterkühlung  $\Delta$  kleiner als Eins, entsteht mehr latente Wärme als benötigt wird, um die unterkühlte Schmelze auf Schmelztemperatur aufzuheizen. Die Geschwindigkeit der ebenen Grenzfläche nimmt deshalb stetig ab. Jede stationär wachsende Struktur bildet deshalb zwangsläufig ein Zwei-Phasen Gemisch, wobei der Anteil der festen Phase gleich der Unterkühlung ist. Diese Bedingung führt daher zu sehr langen Kanälen, die mit Flüssigkeit gefüllt sind<sup>1</sup>.

Eine analytische Beschreibung der Phasengrenze mittels der Höhenfunktion  $H(x, t)$  und ihren räumlichen und zeitlichen Ableitungen wird dadurch stark erschwert. Eine Reduktion der Kanaltiefe sollte sich nicht wesentlich auf den Strukturbildungsprozeß auswirken, da die Kanäle kaum noch latente Wärme abgeben und damit andere Teile der Struktur wenig beeinflussen. Eine Verringerung der Kanaltiefe und die Existenz einer stationären ebenen Lösung ist nur durch eine Verletzung der Energieerhaltung zu erreichen. Das wird global durch die Einführung eines "Verdampfungs-" oder Relaxationsterms in die Diffusionsgleichung realisiert:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D(\nabla^2 u - \lambda u) \quad (6.1)$$

Der Parameter  $\lambda$  führt eine zusätzliche Längenskala, die Relaxationslänge

$$l_R = 1/\sqrt{\lambda}$$

---

<sup>1</sup>Flüssigkeitsblasen sind in zwei Dimensionen bei  $\Delta < 1$  ausgeschlossen wegen der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Punkten der Phasengrenze.

ein, und kann als kleiner Parameter in einer Entwicklung genutzt werden. Physikalisch beschreibt dieser Term die Wärmeabgabe bzw. den Materialverlust eines zweidimensionalen Systems in die dritte Dimension aufgrund ungenügender Isolation. In Experimenten zur Erstarrung eines reinen dünnen Films, wo die Wärmeleitung der dominierende Prozeß ist, wird dieser Effekt wegen der nichtperfekten thermischen Abschirmung stets vorhanden sein.

Die anderen Gleichungen des ursprünglichen Problems, wie die Gibbs-Thomson Beziehung mit kinetischem Koeffizienten  $\beta$ :

$$u|_{Interface} = \Delta - d_0\kappa - \beta v \quad (6.2)$$

( $\kappa$  ist die Krümmung der Interface und  $d_0$  die Kapillaritätslänge.)  
und die Kontinuitätsgleichung

$$v_n = -D \nabla u \cdot \mathbf{n}|_{Interface} \quad (6.3)$$

bleiben unverändert.

Das System (6.1–6.3) definiert somit das Diffusions-Relaxations Modell. Solange die Relaxationslänge  $l_R$  groß gegen den Abstand der beiden Partner eines Doublons ist und die Geschwindigkeit der ebenen Front geringer als die des Doublons ist, sollte die Modifikation des Standard-Modells keine qualitativen Auswirkungen auf die Doublon-Lösung haben. Eine Analyse der vollen nichtlokalen Bewegungsgleichung der Phasengrenze müßte unter Einhaltung dieser Bedingungen prinzipiell in der Lage sein, die Berechnung von Doublonen zu ermöglichen. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem ersten Schritt in diese Richtung — der lokalen Analyse der Phasengrenze.

## 6.2. Ebene Lösung

Als Bedingung für das stationäre Wachstum einer ebenen Grenzfläche ergibt sich aus (6.1–6.3)

$$\lambda l^2 = \left(\frac{l}{l_R}\right)^2 = \frac{4}{b^2} (1 - b), \quad b = \Delta - \beta v \quad (6.4)$$

mit der Diffusionslänge  $l = 2D/v$  und der Relaxationslänge  $l_R = 1/\sqrt{\lambda}$ . Der Parameter  $b$  kann niemals größer Eins werden, da auf der linken Seite der Gleichung eine positive Größe steht.

### a) $\lambda > 0, \beta = 0$ :

Ohne kinetischen Koeffizienten erhält man aus (6.4) die Geschwindigkeit der Ebene zu

$$v = \frac{D\Delta\sqrt{\lambda}}{\sqrt{1-\Delta}}. \quad (6.5)$$

Im Gegensatz zum ungestörten System ( $\lambda = 0$ ) ist jetzt für jede Unterkühlung kleiner Eins stationäres ebenes Wachstum möglich.

Bei  $\Delta \rightarrow 1$  würde die Geschwindigkeit allerdings gegen unendlich gehen. Bei sehr hohen Geschwindigkeiten ist aber die Annahme lokalen thermodynamischen Gleichgewichts, ausgedrückt durch die Gibbs-Thomson Bedingung (Gl. (6.2) ohne kinetischen Koeffizienten), nicht mehr gerechtfertigt. Deshalb wurde der kinetische Koeffizient  $\beta$ , der diese Gleichgewichtsverletzung phänomenologisch beschreibt, in das Diffusions-Relaxations Modell mit aufgenommen.

**b)  $\lambda = 0, \beta > 0$ :**

Im ungestörten System ( $\lambda = 0$ ), aber mit kinetischem Koeffizienten, sind stationäre ebene Fronten für jede Unterkühlung größer als Eins möglich, mit der Geschwindigkeit

$$v = \frac{\Delta - 1}{\beta}. \quad (6.6)$$

Für  $\Delta = 1$  ergibt das die Geschwindigkeit Null.

**c)  $\lambda > 0, \beta > 0$ :**

Sind beide Koeffizienten verschieden von Null, folgt aus (6.4) eine Gleichung 3. Grades für die Geschwindigkeit der Ebene:

$$x^3 + x^2(1 - \Delta - B) + 2B\Delta x - \Delta^2 B = 0 \quad (6.7)$$

mit  $x = v\beta$  und  $B = \lambda D^2 \beta^2 > 0$ . Diese Gleichung hat stets eine positive und endliche Lösung für alle Unterkühlungen.

Für  $\Delta \gg 1 + B$  geht die Lösung in (6.6) über. Bei  $\Delta = 1$  reduziert sich (6.7) auf

$$x^3 - B(x - 1)^2 = 0 \quad (6.8)$$

Eine Entwicklung für kleine  $B$  in Potenzen von  $B^{1/3}$  ergibt

$$x = B^{1/3} - \frac{2}{3} B^{2/3} + \frac{1}{3} B^{3/3} - \frac{46}{81} B^{4/3} + \frac{119}{243} B^{5/3} + O(B^2), \quad (6.9)$$

so daß

$$v \approx D^{2/3} \left( \frac{\lambda}{\beta} \right)^{1/3} \quad (\Delta = 1). \quad (6.10)$$

Bereits mit infinitesimal kleinen Störungen  $\lambda$  und  $\beta$  kann daher jede beliebige Geschwindigkeit der ebenen Interface bei  $\Delta = 1$  eingestellt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Einführung eines kinetischen Koeffizienten  $\beta$  und eines Relaxationskoeffizienten  $\lambda$  das stationäre Wachstum einer ebenen Phasengrenze für alle Unterkühlungen ermöglicht. Die Geschwindigkeit dieser

Grenzfläche ist eindeutig festgelegt und ändert sich stetig mit der Unterkühlung. Insbesondere ist damit die Singularität des Punktes  $\Delta = 1$  behoben. Eine Entwicklung um diesen Punkt ist jetzt möglich, und der Übergang der bereits bekannten Ergebnisse für sehr hohe Unterkühlungen ( $\Delta > 1$  und  $\lambda = 0$  [69]) in den hier interessierenden Bereich  $\Delta < 1$  kann untersucht werden.

### 6.3. Die Kuramoto-Sivashinsky Gleichung

Hier soll die lokale Bewegungsgleichung der Phasengrenze — die *Kuramoto-Sivashinsky Gleichung* [26] — in der Nähe der absoluten Stabilität mit Hilfe der Dispersionsrelation und geometrischer Überlegungen abgeleitet werden. Im nächsten Abschnitt folgt dann eine systematische Ableitung mittels einer multiplen Skalenanalyse, die zwar weniger anschaulich ist, aber die Berechnung von Nichtlinearitäten höherer Ordnung erlaubt.

#### 6.3.1. Analyse der Dispersionsrelation

Für die Wachstumsrate  $\omega$  einer kleinen Störung der Wellenzahl  $k$  einer stationären ebenen Interface erhält man die folgende Dispersionsrelation (analog zum Standardmodell, siehe Anhang):

$$\frac{4}{b} - 2 + dk^2 + (1 + \tilde{\beta})\omega = \sqrt{1 + \tilde{\lambda} + k^2 + \omega} (2 - dk^2 - \tilde{\beta}\omega) \quad (6.11)$$

mit  $b = \Delta - \beta v$ . Der Einfachheit halber werden hier und im folgenden dimensionslose Größen verwendet, die durch Normierung mit der Diffusionslänge  $l$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  erhalten wurden:  $\tilde{\lambda} = \lambda l^2$ ,  $d = d_0/l$ ,  $\omega = l^2 \omega_q/D$ ,  $k = ql$  und  $\tilde{\beta} = D\beta/l$ .

Aus der Stationaritätsrelation (6.4) folgt

$$1 + \tilde{\lambda} = 1 + \lambda l^2 = \left( \frac{2 - b}{b} \right)^2, \quad (6.12)$$

was die Einführung des Parameters  $a = \sqrt{1 + \tilde{\lambda}} = 2/b - 1$  motiviert. Damit kann (6.11) umgeformt werden zu:

$$2a + dk^2 + (1 + \tilde{\beta})\omega = \sqrt{a^2 + k^2 + \omega} (2 - dk^2 - \tilde{\beta}\omega) \quad (6.13)$$

Der Einfachheit halber betrachten wir zunächst nur den Fall eines verschwindenden kinetischen Koeffizienten  $\tilde{\beta} = 0$ .  $b$  wird dann gleich der Unterkühlung  $\Delta$ , die kleiner Eins sein muß. Der Parameter  $a$  ist daher stets größer Eins. Durch Quadrieren und Umformen folgt aus (6.13)

$$\omega^2 + \omega(4a - 4 + 6dk^2 - d^2k^4) = 4k^2\{1 - d(a + a^2)\} + dk^4(dk^2 + da^2 - 4 - d) \quad (6.14)$$

Für  $k = 0$  gibt es die Lösung  $\omega_1(0) = 0$ , was der normalen Translationsmode entspricht und  $\omega_2(0) = -4(a-1)$ . Dieser zweite Lösungszweig  $\omega_2(k)$  ist stets negativ und kleiner oder gleich  $\omega_1(k)$ . Er endet an der Stelle, wo die Wurzel in Gleichung (6.13) Null wird, d.h.  $\omega_{2,min} = -a^2 - k^2$ . Für  $a > 2$  ist der Wert unter der Wurzel schon für  $k = 0$  negativ, so daß nur ein Lösungszweig existiert. Ein nichtverschwindender Imaginärteil von  $\omega$  tritt nur bei großen  $d$  und oberhalb eines kritischen  $k$ -Werts auf (wo sich beide Äste treffen) und ist mit einem stark negativen Realteil gepaart. Da wir hauptsächlich am Verhalten für kleine  $k$  interessiert sind, können wir  $\omega_1$  nach Potenzen von  $|k|$  mit reellen Koeffizienten entwickeln. Es zeigt sich, daß für  $a \neq 1$ , was vorausgesetzt wurde, nur gerade Potenzen von  $k$  auftreten

$$\omega_1 = c_1 k^2 + c_2 k^4 + c_3 k^6 + O(k^8). \quad (6.15)$$

Einsetzen in (6.14) liefert die Koeffizienten

$$c_1 = \frac{1 - d(a + a^2)}{a - 1} \quad (6.16)$$

$$c_2 = \frac{\Delta - 2d}{32(\Delta - 1)^3} \{8d - 14d\Delta + \Delta^2(1 + 4d)\} \quad (6.17)$$

$$c_3 = \frac{\Delta(\Delta - 2d)}{256(\Delta - 1)^5} (4d\Delta - 2d - \Delta)(2d\Delta^2 - 8d\Delta + 4d + \Delta^2) \quad (6.18)$$

Ist  $c_1 \leq 0$ , so ist die Wachstumsrate  $\omega$  für kleine  $k$  immer negativ. Man kann zeigen, daß mit verschwindendem Realteil von  $\omega$  stets auch der Imaginärteil verschwindet. Zur Überprüfung der Dispersionsrelation auf eventuelle weitere Nullstellen bei größerem  $k$ , darf man daher einfach  $\omega = 0$  in (6.13) setzen. Man findet dann, daß es keine Nullstellen (außer bei  $k = 0$ ) gibt, wenn  $c_1 < 0$  ist. Die ebene Grenzfläche ist in diesem Fall absolut stabil, d.h. Störungen aller Wellenlängen werden gedämpft.

Um den Abstand zu dieser absoluten Stabilitätsgrenze zu messen, wird der Parameter  $\varepsilon$  eingeführt:

$$\varepsilon = 1 - d(a + a^2), \quad a = \frac{2}{b} - 1. \quad (6.19)$$

Kombinieren der Stationaritätsbedingung (6.4) mit Gl. (6.19) erlaubt es,  $\varepsilon$  durch die normierte Relaxationsstärke  $d_0\sqrt{\lambda}$  und die Unterkühlung auszudrücken:

$$\varepsilon = 1 - d_0\sqrt{\lambda} \frac{2 - b}{b\sqrt{1 - b}}, \quad b = \Delta - \beta v. \quad (6.20)$$

Abb. 6.1 zeigt die Kurve der absoluten Stabilität  $\varepsilon = 0$  im Parameterraum  $d_0\sqrt{\lambda}$  versus  $\Delta$ .

### 6.3.2. Bildung von Singularitäten

Mit Hilfe von  $\varepsilon$  kann man die Koeffizienten der Entwicklung (6.15) umschreiben:

$$c_1 = \frac{\varepsilon\Delta}{2(1 - \Delta)} \quad (6.21)$$

$$c_2 = -\frac{\Delta^3(\Delta - 3)}{8(\Delta - 1)(\Delta - 2)^2} + \varepsilon \left\{ \frac{\Delta^3(3\Delta^2 - 10\Delta + 4)}{16(\Delta - 1)^2(\Delta - 2)^2} \right\} + \varepsilon^2 \left\{ \frac{\Delta^4(-2\Delta^2 + 7\Delta - 4)}{32(\Delta - 2)^2(\Delta - 1)^3} \right\} \quad (6.22)$$

Die allgemeine Form der Entwicklung von  $\omega$  nach  $k^2$  ist:

$$\omega = \sum_{n=1}^{\infty} b_n (1 - \Delta) \left( \frac{k^2}{1 - \Delta} \right)^n \quad (6.23)$$

$$b_n = \sum_{i=0}^n \tilde{b}_{ni} \left( \frac{\varepsilon}{1 - \Delta} \right)^i, \quad \tilde{b}_{10} = 0, \quad (6.24)$$

wobei die Koeffizienten  $\tilde{b}_{ni}$  (außer  $\tilde{b}_{10}$ ) bei  $\Delta \rightarrow 1$  gegen einen endlichen, nichtverschwindenden Wert gehen.

Bei kleinem positiven  $\varepsilon$  existiert ein instabiler Wellenzahlbereich  $(0, k_s)$  der Breite  $k_s \sim \sqrt{\varepsilon}$ . Die Wachstumsrate  $\omega$  ist dort positiv und skaliert wie  $\omega \sim \varepsilon^2$ . Diese schwache Instabilität zeigt sich daher nur auf sehr großen Längenskalen (parallel zur Interface)  $\sim 1/\sqrt{\varepsilon}$  und sehr großen Zeitskalen  $\sim 1/\varepsilon^2$ , so daß die skalierte Länge  $X$  und Zeit  $T$  eingeführt wird:

$$\begin{aligned} X &= \varepsilon^{1/2} x \\ T &= \varepsilon^2 t. \end{aligned} \quad (6.25)$$

Die Entwicklung von  $\omega$ , Gl. (6.23), konvergiert nur sicher für  $k^2\varepsilon/(1 - \Delta)^2 < 1$  und darf nur in diesem Fall bei einer bestimmten Potenz von  $k^2$  abgebrochen werden. Dieses Abbrechen entspricht im Ortsraum einer Differentialgleichung endlicher Ordnung für die Grenzfläche, d.h. der gewünschten lokalen Gleichung. Da hier nur die Moden mit positivem  $\omega$  relevant sind, d.h.  $k \leq k_s \sim \sqrt{\varepsilon}$ , kann eine lokale Gleichung auf der Basis der Entwicklung (6.23) und der Skalierung (6.25) bei  $\beta = 0$  nur für

$$\varepsilon/(1 - \Delta) < 1 \quad (6.26)$$

abgeleitet werden.

### 6.3.3. Nichtlineare Beiträge

Die Frage ist nun, welche Nichtlinearitäten auf den neuen Skalen (Gl. 6.25) relevant sind. Diese sollen hier zunächst auf der Basis einfacher Symmetrie- und Geometrieargumente abgeleitet werden. Dazu betrachten wir die schwach instabile ebene Interface in einem Koordinatensystem, das mit der mittleren Wachstumsgeschwindigkeit  $v_0$  mitbewegt wird und normieren wiederum alle Längen auf die Diffusionslänge  $l = 2D/v_0$  und alle Zeiten auf  $l^2/D$ . Die Normalengeschwindigkeit

$v_n$  ist mit der vertikalen Geschwindigkeit  $v = 2 + dH/dt$  über die geometrische Beziehung  $v_n = v \cos \Theta$  verknüpft ( $\Theta$  ist der Winkel der Normalen zur vertikalen Achse).  $H(x, t)$  beschreibt die Auslenkung der Interface im bewegten System aufgrund der Instabilität.

Daraus folgt:

$$v_n = \frac{2 + H_t}{\sqrt{1 + H_x^2}} \quad (6.27)$$

Andererseits verschwindet im absolut stabilen Bereich ( $\varepsilon \leq 0$ ) die Abweichung  $H(x, t)$  von der ebenen Interface, und die Normalengeschwindigkeit  $v_n$  stimmt mit der normierten Geschwindigkeit dieser Front  $\tilde{v}_0 = 2$  überein.

Im schwach instabilen Bereich ( $\varepsilon \gtrsim 0$ ) kann daher  $v_n$  um  $\tilde{v}_0 = 2$  entwickelt werden

$$v_n = 2 + F. \quad (6.28)$$

Die Normalengeschwindigkeit kann nur von intrinsischen Eigenschaften der Phasengrenze, wie z.B. ihrer Krümmung, abhängen. Die daraus folgenden Symmetrieeigenschaften übertragen sich auf die Funktion  $F$  und schränken diese stark ein. Aus der Translationsinvarianz in Wachstumsrichtung ergibt sich beispielsweise, daß  $F$  nur räumliche und zeitliche Ableitungen von  $H$  enthalten darf, nicht aber  $H$  selbst. Weiterhin muß  $F$  invariant gegen Drehungen des Koordinatensystems sein, was z.B. die Existenz eines einzelnen Terms  $H_x^2$  in  $F$  verbietet.

Gleichsetzen der Beziehung (6.28) mit dem geometrischen Zusammenhang für  $v_n$  (6.27) ergibt nach Entwickeln der Wurzel

$$H_t = F + H_x^2 + \frac{1}{2}FH_x^2 + O(H_x^4) \quad (6.29)$$

Wie bereits diskutiert, kann  $F$  den Term  $H_x^2$  nicht direkt enthalten. Die Nichtlinearität  $H_x^2$  ist somit rein geometrischen Ursprungs und hat den exakten Koeffizienten 1. Der Teil von  $F$ , der linear in den räumlichen Ableitungen von  $H$  ist, ist durch die Dispersionsrelation (6.15) gegeben, was man durch Fouriertransformation von (6.29) leicht sieht.

Mit den Koeffizienten aus (6.16, 6.21) folgt

$$H_t = -c_1 H_{xx} + c_2 H_{xxxx} + H_x^2 + \text{Terme höherer Ordnung}. \quad (6.30)$$

Die Umskalierung (6.25) auf die "langsamen" Variablen  $X$  und  $T$  führt dann auf die Kuramoto-Sivashinsky (KS) Gleichung [70, 71, 26]

$$H_T = -a_1 H_{XX} - a_2 H_{XXXX} + H_X^2 \quad (6.31)$$

mit

$$a_1 = \frac{\Delta}{2(1 - \Delta)} \quad (6.32)$$

$$a_2 = \frac{\Delta^3 (3 - \Delta)}{8(2 - \Delta)^2(1 - \Delta)}. \quad (6.33)$$

Das analoge Vorgehen mit  $\tilde{\beta} \neq 0$  liefert für die Koeffizienten  $a_1$  und  $a_2$ :

$$a_1 = \frac{b^2}{2\{b(1-b) + \tilde{\beta}(2-b)\}}, \quad b = \Delta - \beta v \quad (6.34)$$

$$a_2 = \frac{b^4(3-b)}{8(2-b)^2\{b(1-b) + \tilde{\beta}(2-b)\}} \quad (6.35)$$

Die Umskalierung zeigt außerdem, daß höhere Ableitungen und Nichtlinearitäten von höherer Ordnung in  $\varepsilon$  sind. Damit stellt  $H_x^2$  die einzige relevante Nichtlinearität in der Nähe der absoluten Stabilität dar.

Für das Standard-Modell ohne Relaxation ( $\lambda = 0$ ) wurde bereits von Misbah *et al* [69] eine KS-Gleichung für  $\Delta > 1$  abgeleitet. In diesem Fall ist  $b = 1$  (6.6), die Koeffizienten vereinfachen sich auf:

$$a_1 = \frac{1}{2\tilde{\beta}} \quad (6.36)$$

$$a_2 = \frac{1}{4\tilde{\beta}}, \quad (6.37)$$

übereinstimmend mit dem Ergebnis dieser Arbeit, wobei  $\tilde{\beta}$  in deren Notation  $V/(2W)$  entspricht. Die Einführung des kinetischen Koeffizienten  $\beta$  verhindert das Divergieren der Koeffizienten  $a_1$  und  $a_2$  beim Durchgang durch  $\Delta = 1$ .

Im Zusammenhang mit der linearen Dispersionsrelation wurde bereits erwähnt, daß die KS-Gleichung (6.31) nur für  $\varepsilon/(1-\Delta) \ll 1$ , bzw.  $\varepsilon/\{1-b + \tilde{\beta}(2-b)/b\} \ll 1$  gilt. Wie noch gezeigt wird, läßt sich nahe der Einheitsunterkühlung eine lokale Gleichung auch ohne diese Einschränkung finden.

Eine Kuramoto-Sivashinsky Gleichung kann durch Umskalierung von  $H$ ,  $X$  und  $T$  immer parameterfrei gemacht werden. Sie liefert chaotische Lösungen in ausgedehnten Systemen [26]. Im folgenden Abschnitt soll die KS-Gleichung systematisch mittels einer multiplen Skalenanalyse abgeleitet werden, die zu weiteren nichtlinearen Korrekturtermen führt, die man nicht mehr durch einfache geometrische Überlegungen findet.

Die Berechnung der linearen Terme und des nichtlinearen Terms (6.27–6.30) war unabhängig vom Vorzeichen und der Größe des Threshold-Parameters  $\varepsilon$ . Der stabile Bereich ( $\varepsilon \leq 0$ ) wird deshalb durch eine *Kardar-Parisi-Zhang Gleichung* (KPZ) [27] (ohne Rauschterm) beschrieben:

$$h_t = -\frac{\varepsilon\Delta}{2(1-\Delta)}h_{xx} + h_x^2. \quad (6.38)$$

#### 6.4. Systematische Herleitung der Grenzflächengleichung

Für den schwach instabilen Bereich mit  $\varepsilon \gtrsim 0$  soll die Grenzflächengleichung systematisch mittels einer Reihenentwicklung in  $\varepsilon$  hergeleitet werden. Das erlaubt sowohl

#### 6.4. SYSTEMATISCHE HERLEITUNG DER GRENZFLÄCHENGLEICHUNG

eine Überprüfung der bereits gefundenen Kuramoto–Sivashinsky Gleichung als auch eine Erweiterung dieser Gleichung durch Beiträge höherer Ordnung in  $\varepsilon$ . Die hier durchgeführte singuläre Störungsentwicklung wurde im Kontext des Kristallwachstums erstmals von Sivashinsky [72] und anderen [73, 74] angewandt und folgt im wesentlichen der Arbeit von Misbah *et al* [69]. Die Grundidee dieser Entwicklung ist, die partielle Differentialgleichung (6.1) in  $x$ ,  $z$  und  $t$  durch eine Reihe gewöhnlicher Differentialgleichungen in  $z$  mit Quellterm zu nähern, die dann sukzessiv gelöst werden können. Das ist nur möglich, wenn die relevanten Längenskalen in  $z$ - und  $x$ -Richtung (Diffusionslänge  $l$  und Wellenlänge des Musters) sowie die relevanten Zeitskalen (Wachstumsrate der Störung und Relaxationsrate des Diffusionsfeldes) von unterschiedlicher Größenordnung sind. Diese Methode ist damit nur in der Nähe der absoluten Stabilität sinnvoll.

Zuerst werden die Grundgleichungen (6.1–6.3) in ein mit der Grenzfläche mitbewegtes Koordinatensystem transformiert und wie bisher alle Längen mit der Diffusionslänge  $l = 2D/v$  normiert. Die Diffusionsgleichung geht dann über in

$$u_t = \nabla^2 u + 2u_z - \bar{\lambda}u, \quad (6.39)$$

die Gibbs-Thomson Beziehung lautet jetzt

$$u|_{Inter} = \Delta + d \frac{h_{xx}}{(1+h_x^2)^{3/2}} - \bar{\beta} \frac{h_t + 2}{(1+h_x^2)^{1/2}} \quad (6.40)$$

und die Kontinuitätsgleichung wird zu

$$2 + h_t = -(u_z - h_x u_x)|_{Inter}. \quad (6.41)$$

$h(x, t)$  beschreibt die Grenzflächenposition im bewegten System. Aufgrund der Form der Dispersionsrelation werden im folgenden die skalierten Variablen  $T$ ,  $X$  und  $Z$  wie in (6.25) verwendet:

$$X = \varepsilon^{1/2} x \quad (6.42)$$

$$Z = z \quad (6.43)$$

$$T = \varepsilon^2 t.$$

Im stabilen Bereich  $\varepsilon \leq 0$  ist  $h = 0$ . Bei schwacher Instabilität  $\varepsilon \gtrsim 0$  kann man deshalb  $h$  als kleine Störung behandeln und die neue Funktion  $H(x, t)$  einführen,

$$h(x, t) = \varepsilon H(x, t). \quad (6.44)$$

Sowohl das Diffusionsfeld  $u$  als auch die Grenzflächenfunktion  $H$  werden nun in Potenzen von  $\varepsilon$  entwickelt:

$$\begin{aligned} u(X, Z, T) &= u_0(Z) + \varepsilon u_1(X, Z, T) + \varepsilon^2 u_2(X, Z, T) + \dots \\ H(X, T) &= H_0(X, T) + \varepsilon H_1(X, T) + \varepsilon^2 H_2(X, T) + \dots \end{aligned} \quad (6.45)$$

Diese Entwicklungen werden dann in (6.39–6.41) eingesetzt und alle Ableitungen auf die "langsamen" Variablen  $X$  und  $T$  umgeschrieben. Wegen (6.19) muß auch die normierte Kapillaritätslänge  $d$  durch den Entwicklungsparameter  $\varepsilon$  dargestellt werden:

$$d = \frac{1 - \varepsilon}{a + a^2} = d_1 (1 - \varepsilon) \quad (6.46)$$

mit  $d_1 = b^2/(4 - 2b)$ . Da sich die Randbedingungen (6.40, 6.41) auf die Interfaceposition bei  $Z = \varepsilon H(X, T)$  beziehen, ist es notwendig,  $u$ ,  $u_Z$  und  $u_X$  an der Stelle  $Z = 0$  in diesen beiden Gleichungen zu entwickeln,

$$\begin{aligned} u(X, Z = \varepsilon H, t) &= u_0|_0 + \varepsilon u_1|_0 + \varepsilon^2 u_2|_0 + \varepsilon^3 u_3|_0 + (u_{0z}|_0 + \varepsilon u_{1z}|_0 + \varepsilon^2 u_{2z}|_0) \\ &\quad * (\varepsilon H_0 + \varepsilon^2 H_1 + \varepsilon^3 H_2) \\ &\quad + \frac{1}{2} (u_{0zz}|_0 + \varepsilon u_{1zz}|_0) (\varepsilon H_0 + \varepsilon^2 H_1)^2 + \frac{1}{6} (u_{0zzz}|_0) (\varepsilon H_0)^3 \\ &\quad + O(\varepsilon^4) \end{aligned} \quad (6.47)$$

und analog  $u_Z$  und  $u_X$ . Die Randbedingungen beziehen sich im folgenden immer auf die Position  $Z = 0$ , so daß der Index 0 ab jetzt weggelassen wird.

Ordnen nach Potenzen von  $\varepsilon$  liefert:

**Ordnung ( $\varepsilon^0$ ):**

$$DGL : \quad u_{0zz} + 2u_{0z} - \tilde{\lambda}u_0 = 0 \quad (6.48)$$

$$Gibbs : \quad b = u_0|_{Z=0} \quad (6.49)$$

$$Kont. : \quad 2 = -u_{0z}|_{Z=0} \quad (6.50)$$

mit  $b = \Delta - \beta v$ . Die Lösung ist

$$u_0 = b \exp(-2Z/b) \quad (6.51)$$

**Ordnung ( $\varepsilon^1$ ):**

$$DGL : \quad u_{1zz} + 2u_{1z} - \tilde{\lambda}u_1 = 0 \quad (6.52)$$

$$Gibbs : \quad 0 = u_1 + u_{0z}H_0|_{Z=0} \quad (6.53)$$

$$Kont. : \quad 0 = u_{1z} + u_{0zz}H_0|_{Z=0} \quad (6.54)$$

mit der Lösung

$$u_1 = 2H_0 \exp(-2Z/b) \quad (6.55)$$

**Ordnung ( $\varepsilon^2$ ):**

$$DGL : \quad u_{2zz} + 2u_{2z} - \tilde{\lambda}u_2 = -u_{1xx} \quad (6.56)$$

$$Gibbs : \quad d_1 H_{0xx} = u_2 + u_{1z}H_0 + \frac{1}{2}u_{0zz}H_0^2 + u_{0z}H_1 \Big|_{Z=0} \quad (6.57)$$

$$Kont. : \quad u_{2z} = -H_1 u_{0zz} - \frac{1}{2}u_{0zzz}H_0^2 - u_{1zz}H_0 \Big|_{Z=0} \quad (6.58)$$

#### 6.4. SYSTEMATISCHE HERLEITUNG DER GRENZFLÄCHENGLEICHUNG

mit der Lösung

$$u_2 = \left( d_1 H_{0xx} + 2H_1 + \frac{2H_0^2}{b} + Z \frac{H_{0xx}}{2/b-1} \right) \exp(-2Z/b) \quad (6.59)$$

Bis jetzt sind die Grenzflächenfunktionen  $H_0$ ,  $H_1$  usw. immer noch unbestimmt, so daß man noch höhere Ordnungen in  $\varepsilon$  betrachten muß:

Ordnung ( $\varepsilon^3$ ):

$$DGL : \quad u_{3zz} + 2u_{3z} - \bar{\lambda}u_3 = u_{1T} - u_{2xx} \quad (6.60)$$

$$Gibbs : \quad -d_1 H_{0xx} + d_1 H_{1xx} - \bar{\beta}\{H_{0T} - H_{0x}^2\} = u_3 + u_{2z}H_0 + u_{1z}H_1 \\ + u_{0z}H_2 + \frac{1}{2}u_{1zz}H_0^2 + u_{0zz}H_0H_1 + \frac{1}{6}u_{0zzz}H_0^3 \Big|_{Z=0} \quad (6.61)$$

$$Kont. : \quad u_{1x}H_{0x} - H_{0T} = u_{3z} + u_{2zz}H_0 + u_{1zz}H_1 + u_{0zz}H_2 \\ + \frac{1}{2}u_{1zzz}H_0^2 + u_{0zzz}H_0H_1 + \frac{1}{6}u_{0zzzz}H_0^3 \Big|_{Z=0} \quad (6.62)$$

Die Lösung lautet:

$$u_3 = (A_1 + A_2Z + A_3Z^2) \exp(-2Z/b) \quad (6.63)$$

mit

$$A_1 = -d_1 H_{0xx} + d_1 H_{1xx} - \bar{\beta}\{H_{0T} - H_{0x}^2\} + 2H_2 + \frac{4H_0^3}{3b^2} + \frac{4H_0H_1}{b} \\ A_2 = \frac{b}{2(b-2)} \left\{ 2H_{0T} - 2H_{1xx} - \frac{4H_{0x}^2}{b} - \frac{4H_0H_{0xx}}{b} - \frac{b^2(3-b)}{2(2-b)^2} H_{0xxxx} \right\} \\ A_3 = \frac{b^2}{4(2-b)^2} H_{0xxxx} \quad (6.64)$$

Die rechten Seiten von Gl. (6.61) und (6.62) unterscheiden sich nur durch eine zusätzliche  $Z$ -Ableitung in jedem Term. Multipliziert man nun Gleichung (6.61) mit  $2/b$  und addiert sie zu (6.62), so verschwinden alle Terme der Form  $P(X) \exp(-2Z/b)$ , insbesondere alle Terme, die  $u_0$  und  $u_1$  enthalten, sowie die homogenen Anteile der Lösungen  $u_2$  und  $u_3$ . Diese Prozedur gibt in der 1. und 2. Ordnung in  $\varepsilon$  keine neue Information. Erst in der 3. Ordnung erhält man eine Lösbarkeitsbedingung in Form der erwarteten Kuramoto-Sivashinsky (KS) Gleichung

$$H_{0T} = -a_1 H_{0xx} - a_2 H_{0xxxx} + H_{0x}^2 \quad (6.65)$$

mit

$$a_1 = \frac{b^2}{2 \{b(1-b) + \tilde{\beta}(2-b)\}} \quad (6.66)$$

$$a_2 = \frac{b^4(3-b)}{8(2-b)^2 \{b(1-b) + \tilde{\beta}(2-b)\}} \quad (6.67)$$

in Übereinstimmung mit dem früheren Ergebnis (6.31).

### Korrekturen höherer Ordnung

Es ist interessant, die Modifikation der KS-Gleichung durch Terme höherer Ordnung zu untersuchen. Allerdings ist die Relevanz der Beiträge höherer Ordnung für die Beschreibung des realen Systems ungewiß, da es sich hier um eine asymptotische Entwicklung handelt, die man in einer bestimmten Ordnung abbrechen muß, um die Ergebnisse nicht wieder zu verschlechtern. Die Entwicklung wird daher nur um eine Ordnung erweitert. Sie erlaubt dann allenfalls eine relativ grobe Abschätzung des Gültigkeitsbereichs der KS-Gleichung, ermöglicht aber ein grundlegendes Verständnis, wie es zum Zusammenbrechen der lokalen Näherung aufgrund dieser Korrektur kommt.

Ordnung ( $\varepsilon^4$ ):

$$DGL : u_{4zz} + 2u_{4z} - \tilde{\lambda}u_4 = u_{2T} - u_{3xx} \quad (6.68)$$

$$\begin{aligned} Gibbs : & -d_1 H_{1xx} + d_1 H_{2xx} - \tilde{\beta} \{H_{1T} - 2H_{0x} H_{1x}\} = u_4 + u_{3z} H_0 + u_{2z} H_1 \\ & + u_{1z} H_2 + u_{0z} H_3 + \frac{1}{2} u_{2zz} H_0^2 + u_{1zz} H_0 H_1 + \frac{1}{6} u_{1zzz} H_0^3 \\ & + u_{0zz} \left( \frac{H_1^2}{2} + H_0 H_2 \right) + \frac{1}{2} u_{0zzz} H_0^2 H_1 + \frac{1}{24} u_{0zzzz} H_0^4 \Big|_{Z=0} \end{aligned} \quad (6.69)$$

$$\begin{aligned} Kont. : & u_{2x} H_{0x} + u_{1x} H_{1x} + u_{1xz} H_0 H_{0x} - H_{1T} = u_{4z} + u_{3zz} H_0 + u_{2zz} H_1 \\ & + u_{1zz} H_2 + u_{0zz} H_3 + \frac{1}{2} u_{2zzz} H_0^2 + u_{1zzz} H_0 H_1 + \frac{1}{6} u_{1zzzz} H_0^3 \\ & + u_{0zzz} \left( \frac{H_1^2}{2} + H_0 H_2 \right) + \frac{1}{2} u_{0zzzz} H_0^2 H_1 + \frac{1}{24} u_{0zzzzz} H_0^4 \Big|_{Z=0} \end{aligned} \quad (6.70)$$

Nach Bestimmung der Lösung, die die Form

$$u_4 = (B_1 + B_2 Z + B_3 Z^2 + B_4 Z^3) \exp(-2Z/b) \quad (6.71)$$

hat, multipliziert man wiederum Gleichung (6.69) mit  $2/b$  und addiert sie zu (6.70). Nach einer länglichen Rechnung findet man eine Gleichung der Form

$$\begin{aligned} H_{1T} = & C_1 H_{1xx} + C_2 H_{1xxx} + C_3 H_{0xxx} + C_4 H_{0xxxx} + C_5 H_{0xxt} \\ & + C_6 H_{0x} H_{0xxx} + C_7 H_{0xx}^2 + 2H_{0x} H_{1x} . \end{aligned} \quad (6.72)$$

#### 6.4. SYSTEMATISCHE HERLEITUNG DER GRENZFLÄCHENGLEICHUNG

Durch zweimaliges Differenzieren der Kuramoto-Sivashinsky Gleichung (6.65) nach  $X$  kann man den Term  $H_{0_{XXT}}$  einsetzen, wobei der Term  $H_{0_X}H_{0_{XXX}}$  aus Symmetriegründen verschwindet. Dabei ändern sich die Koeffizienten  $G_3$ ,  $G_4$  und  $G_7$ ,

$$H_{1_T} = -G_1 H_{1_{XX}} - G_2 H_{1_{XXX}} - G_3 H_{0_{XXXX}} - G_4 H_{0_{XXXXX}} - G_5 H_{0_{XX}}^2 + 2H_{0_X} H_{1_X} \quad (6.73)$$

mit

$$\begin{aligned} G_1 &= \frac{b^2}{R} \\ G_2 &= \frac{b^4(3-b)}{4(b-2)^2 R} \\ G_3 &= \frac{b^5(-3b^2+10b-4)}{4(b-2)^2 R^2} \\ G_4 &= \frac{b^6}{16(b-2)^3 R^2} \{b(b+1)(b-4) - 2\tilde{\beta}(b^2-6b+10)\} \\ G_5 &= \frac{b^3(b-1)(b-3)}{2(b-2)^2 R}, \end{aligned}$$

und  $R = 2b(1-b) + 2\tilde{\beta}(2-b)$ , was sich für  $\tilde{\beta} = 0$  reduziert zu

$$\begin{aligned} G_1 &= \frac{\Delta}{2(1-\Delta)} \\ G_2 &= \frac{\Delta^3(3-\Delta)}{8(\Delta-2)^2(1-\Delta)} \\ G_3 &= \frac{\Delta^3(-3\Delta^2+10\Delta-4)}{16(\Delta-1)^2(\Delta-2)^2} \\ G_4 &= \frac{\Delta^5(\Delta+1)(4-\Delta)}{64(\Delta-1)^2(2-\Delta)^3} \\ G_5 &= \frac{\Delta^2(3-\Delta)}{4(\Delta-2)^2}. \end{aligned}$$

Die erhaltene Gleichung enthält wie erwartet nur Ableitungen der Grenzflächenfunktionen (Translationsinvarianz), und ist invariant unter der Spiegelung  $x \rightarrow -x$ . Die Koeffizienten der linearen Glieder  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_4$  stimmen mit denen der Dispersionsrelation überein. Das Auftreten des Terms  $H_{0_{XXXX}}$  beruht auf der  $\varepsilon$ -Abhängigkeit des Koeffizienten  $c_2$  in Gleichung (6.22) und stimmt mit dieser überein. Erinnert man sich, daß die Grenzflächenfunktion  $H(X, T)$  die Summe von  $H_0$  und  $\varepsilon H_1$  und Beiträgen höherer Ordnung darstellt, wird klar, daß der Kopplungsterm  $2H_{0_X}H_{1_X}$  einfach aus der Nichtlinearität  $H_X^2$  des Gesamtprofils herrührt. Die beiden Gleichungen (6.65) und (6.73) lassen sich daher zu einer Gleichung für die Grenzfläche zusammenfassen:

$$H_T = H_{0T} + \varepsilon H_{1T} = -G_1 H_{XX} - (G_2 + \varepsilon G_3) H_{XXXX} - \varepsilon G_4 H_{XXXXXX} - \varepsilon G_5 H_{XX}^2 + H_X^2 \quad (6.74)$$

oder in den alten Variablen  $x, t$  und  $h(x, t)$ :

$$h_t = -\varepsilon G_1 h_{xx} - (G_2 + \varepsilon G_3) h_{xxxx} - G_4 h_{xxxxxx} - G_5 h_{xx}^2 + h_x^2. \quad (6.75)$$

Die einzige neue Information, die durch die Entwicklung in 4. Ordnung in  $\varepsilon$  gewonnen wurde, ist der Koeffizient des Terms  $H_{0XX}^2$ . Dieser Term hat das "falsche" Vorzeichen, d.h. er schränkt die Gültigkeit der KS-Gleichung auf einen sehr kleinen Bereich in der Nähe der absoluten Stabilität ( $\varepsilon = 0$ ) ein, worauf später noch näher eingegangen wird.

## 6.5. Lokale Beschreibung nahe der Einheitsunterkühlung

### 6.5.1. Analyse der Dispersionsrelation

Eine lokale Beschreibung ist nur in der Nähe der absoluten Stabilität sinnvoll. Der Relaxationsterm  $\lambda$  wurde hauptsächlich als Entwicklungsparameter für eine analytische Behandlung eingeführt, den man am Ende der Rechnung gern gegen Null schicken möchte.

Nur am Schnittpunkt der Kurve absoluter Stabilität ( $\varepsilon = 0$ ) mit der Linie  $\lambda = 0$  ist beides gleichzeitig möglich (Abb. 6.1). Dieser liegt bei  $\Delta_c = 1 + D\beta/d_0$ , so daß wir eine lokale Gleichung finden müssen, die diesen Grenzfall enthält. Dafür ist die Kuramoto-Sivashinsky (KS) Gleichung offensichtlich nicht ausreichend geeignet, da sie nur für  $\varepsilon \ll 1 - \Delta$  bzw.

$$\varepsilon \ll b(1 - b) + \tilde{\beta}(2 - b)/b \quad (6.76)$$

gelten kann, wie man an ihren Koeffizienten erkennt. Diese Einschränkung bedeutet, daß ihr Geltungsbereich bei  $\beta = 0$  und  $\Delta \rightarrow 1$  gegen Null schrumpft.

Die Bedingung (6.76) wird bei nicht zu kleinem kinetischen Koeffizienten erst bei größerem  $\varepsilon$  verletzt, da  $b \leq 1$  (6.4). In diesem Bereich ist aber eine lokale Beschreibung sowieso fragwürdig. Aus diesem Grund werden die folgenden Rechnungen auf den Fall verschwindenden kinetischen Koeffizienten  $\beta = 0$  beschränkt. Im Grenzfall  $\Delta = 1$  und  $\beta = 0$ , wo die KS-Gleichung auf jeden Fall nicht gilt, stimmt aber die Dispersionsrelation (6.13) des Diffusions-Relaxations Modells mit der Dispersionsrelation der gerichteten Erstarrung im Hochgeschwindigkeitsbereich bei verschwindendem Temperaturgradienten überein [25, 42]. Das motivierte eine erneute Analyse der Dispersionsrelation, diesmal aber mit Parametern im Bereich  $1 - \Delta = O(\varepsilon)$ . Dazu wird der neue Parameter  $\alpha$  eingeführt,

$$\alpha = \frac{1 - \Delta}{\varepsilon}, \quad (6.77)$$

der das Skalenregime beschreibt.  $\alpha \gg 1$  entspricht dem Gültigkeitsbereich der KS-Gleichung.

Das Ziel der folgenden Berechnungen ist, eine lokale Beschreibung nahe der Einheitsunterkühlung für beliebige  $\alpha$  zu finden. Eine Entwicklung in  $\varepsilon$  bedeutet jetzt wegen (6.77) gleichzeitig eine Entwicklung um die Einheitsunterkühlung mit dem neuen kleinen Parameter  $\delta = \alpha\varepsilon$ .

Zunächst wird der Relaxationsparameter  $\tilde{\lambda}$  mit Hilfe der Stationaritätsrelation (6.12)  $1 + \tilde{\lambda} = (2/\Delta - 1)^2$  und der Definition von  $\alpha$  nach Potenzen von  $\varepsilon$  entwickelt

$$\tilde{\lambda} = 4\alpha\varepsilon + 8(\alpha\varepsilon)^2 + O(\varepsilon^3). \quad (6.78)$$

Die Kapillaritätslänge  $d$  wird auch mittels  $\varepsilon$  ausgedrückt:

$$\begin{aligned} d &= \frac{1 - \varepsilon}{a + a^2} \\ &= \frac{1}{2} - \varepsilon \frac{3\alpha + 1}{2} + \varepsilon^2 \left( 2\alpha^2 + \frac{3}{2}\alpha \right) + O(\varepsilon^3) \end{aligned} \quad (6.79)$$

mit  $a = 2/\Delta - 1$ .

Gl. (6.78) wird in die Dispersionsrelation (6.13) eingesetzt. Da es sich um eine langwellige Instabilität handelt, gilt  $k^2 \ll 1$  im instabilen Bereich, und die Dispersionsrelation kann weiter vereinfacht werden zu:

$$\omega^2 + \omega(8\alpha\varepsilon + 6dk^2) \sim 4\varepsilon k^2 - 4dk^4, \quad \varepsilon \rightarrow 0. \quad (6.80)$$

Im Gegensatz zum Fall  $1 - \Delta \gg \varepsilon$ , der zur KS-Gleichung führt, können die Terme  $\omega^2$  und  $\omega k^2$  nicht mehr gegenüber dem linearen Term in  $\omega$  vernachlässigt werden. Stattdessen ist es mit der Skalierung  $\omega \sim \varepsilon$ ,  $k^2 \sim \varepsilon$  möglich, alle Terme auszubalancieren, d.h. auf dieselbe Ordnung in  $\varepsilon$  zu bringen. Setzt man noch  $d = 1/2 + O(\varepsilon)$  (6.79) ein, erhält man

$$\varepsilon \left\{ \tilde{\omega}^2 + 8\tilde{\omega}\alpha + 3\tilde{k}^2 \right\} \sim \varepsilon \left\{ 4\tilde{k}^2 - 2\tilde{k}^4 \right\}, \quad \varepsilon \rightarrow 0. \quad (6.81)$$

Der lineare Teil der lokalen Gleichung im Bereich  $1 - \Delta = O(\varepsilon)$  steht damit fest:

$$H_{0TT} - 3H_{0XXT} + 4H_{0XX} + 2H_{0XXX} + 8\alpha H_{0T}. \quad (6.82)$$

Was bleibt, ist die Bestimmung der Nichtlinearitäten mittels der singulären Störungsentwicklung, die eine Modifikation der Entwicklungen aus [25, 42, 75, 76] darstellt.

### 6.5.2. Multiple Skalenanalyse

Die Definition der nötigen "langsamen" Variablen folgt aus der obigen Analyse der Dispersionsrelation:

$$X = \varepsilon^{1/2} x \quad (6.83)$$

$$\begin{aligned} Z &= z \\ T &= \varepsilon t \\ H(X, T) &= h(x, t) \\ \alpha &= (1 - \Delta)/\varepsilon \end{aligned}$$

Die Modellgleichungen (6.39–6.41) ( $\tilde{\beta} = 0$ ) lauten in den neuen Variablen unter Vernachlässigung von Termen der Ordnung  $\varepsilon^3$ :

$$u_{ZZ} + 2u_Z = 4\alpha\varepsilon u + 8(\alpha\varepsilon)^2 u + \varepsilon u_T - \varepsilon u_{XX} \quad (6.84)$$

$$u|_{Inter} = 1 - \alpha\varepsilon + \left(\frac{1}{2} - \varepsilon \frac{3\alpha + 1}{2}\right) \frac{\varepsilon H_{XX}}{(1 + \varepsilon H_X^2)^{3/2}} \quad (6.85)$$

$$2 + \varepsilon H_T = -(u_Z - \varepsilon H_X u_X)|_{Inter} \quad (6.86)$$

Sowohl das Diffusionsfeld  $u$  als auch das Höhenprofil  $H$  werden wiederum wie in (6.45) nach  $\varepsilon$  entwickelt. Die zwei Randbedingungen (6.85, 6.86) sind bei  $Z = H(X, T)$  definiert, was von der Ordnung Eins ist. Deshalb werden sie bei  $Z = H_0(X, T)$  entwickelt und nicht bei  $Z = 0$  wie in der Ableitung der KS-Gleichung.

In jeder Potenz von  $\varepsilon$  erhält man einen Satz von drei Gleichungen (Differentialgleichung (DGL), Gibbs-Thomson Beziehung (Gibbs) und die Kontinuitätsgleichung (Kont.)):

Ordnung ( $\varepsilon^0$ ):

$$DGL : u_{0ZZ} + 2u_{0Z} = 0 \quad (6.87)$$

$$Gibbs : u_0|_{Z=H_0} = 1 \quad (6.88)$$

$$Kont. : u_{0Z}|_{Z=H_0} = -2 \quad (6.89)$$

mit der Lösung

$$u_0 = \exp(-2Z + 2H_0) \quad (6.90)$$

Ordnung ( $\varepsilon^1$ ):

$$DGL : u_{1ZZ} + 2u_{1Z} = u_{0T} - u_{0XX} + 4\alpha u_0 \quad (6.91)$$

$$Gibbs : u_1 + u_{0Z} H_1|_{Z=H_0} = -\alpha + \frac{H_{0XX}}{2} \quad (6.92)$$

$$Kont. : u_{1Z} + u_{0ZZ} H_1|_{Z=H_0} = H_{0X} u_{0X} - H_{0T} \quad (6.93)$$

Die Lösung ist:

$$\begin{aligned} u_1 &= \left\{ H_0 H_T - H_0 H_{0XX} + 2\alpha H_0 - 2H_0 H_{0X}^2 + 2H_1 + H_{0XX}/2 - \alpha \right. \\ &\quad \left. + Z(-H_{0T} + H_{0XX} - 2\alpha + 2H_{0X}^2) \right\} \exp(-2Z + 2H_0) \end{aligned} \quad (6.94)$$

Ordnung ( $\varepsilon^2$ ):

$$DGL : \quad u_{2zz} + 2u_{2z} = u_{1T} - u_{1xx} + 4\alpha u_1 + 8\alpha^2 u_0 \quad (6.95)$$

$$\begin{aligned} Gibbs : \quad & u_2 + u_{1z} H_1 + u_{0z} H_2 + \frac{1}{2} u_{0zz} H_1^2 \Big|_{Z=H_0} \\ & = \frac{1}{2} H_{1xx} - \frac{3\alpha + 1}{2} H_{0xx} - \frac{3}{4} H_{0xx} H_{0x}^2 \end{aligned} \quad (6.96)$$

$$\begin{aligned} Kont. : \quad & u_{2z} + u_{1zz} H_1 + u_{0zz} H_2 + \frac{1}{2} u_{0zzz} H_1^2 \Big|_{Z=H_0} \\ & = -H_{1T} + H_{0x} u_{1x} + H_{1x} u_{0x} + H_1 H_{0x} u_{0xz} \Big|_{Z=H_0} \end{aligned} \quad (6.97)$$

Im folgenden wird nur der inhomogene Teil der Lösung  $u_2$  benötigt,

$$u_2^{inhom} = (BZ + DZ^2) \exp(-2Z + 2H_0), \quad (6.98)$$

den man nach einer länglichen Rechnung findet (siehe Anhang).

Der Vergleich der linken Seiten der Randbedingungen, z.B. (6.96, 6.97), zeigt, daß sie sich nur um eine zusätzliche  $Z$ -Ableitung unterscheiden. Da alle Lösungen  $u_i$  notwendigerweise den Exponentialfaktor  $\exp(-2Z)$  enthalten, kann man alle homogenen Anteile der Lösungen  $u_i$  durch Addition der Gibbs-Thomson Gleichung (multipliziert mit 2) zur Kontinuitätsgleichung eliminieren.

In der nullten und ersten Ordnung in  $\varepsilon$  gibt diese Operation bloß Null. Erst in der zweiten Ordnung erhält man eine Lösbarkeitsbedingung in Form der gesuchten lokalen Gleichung:

$$\begin{aligned} H_{0TT} - 3H_{0xxt} + 4H_{0xx} + 2H_{0xxx} + 8\alpha(H_{0T} - H_{0x}^2) \\ + 3(H_{0x}^2)_{xx} + 2(H_{0x}^3)_x - 2(H_{0x}^2)_T - 2H_{0T}H_{0xx} = 0. \end{aligned} \quad (6.99)$$

Diese Gleichung enthält nur Ableitungen von  $H_0$  aufgrund der Translationsinvarianz in  $Z$ -Richtung.

Erwartungsgemäß stimmt sie im Grenzfall  $\alpha = 0$  mit der Gleichung (4.1) in [25] für gerichtete Erstarrung (*directional solidification* (DS)) ohne Temperaturgradient überein (man beachte die unterschiedliche Definition von  $\varepsilon$ ). Im anderen Grenzfall  $\alpha = (1 - \Delta)/\varepsilon \gg 1$  findet man die KS-Gleichung (6.31) bis auf Terme der Ordnung  $(1 - \Delta)$  wieder. Diese kleine Differenz beruht darauf, daß hier im Gegensatz zur direkten Ableitung der KS-Gleichung (s. voriger Abschnitt)  $\Delta$  kein fester Parameter ist, sondern mittels  $\Delta = 1 - \alpha\varepsilon$  mit dem Entwicklungsparameter  $\varepsilon$  verknüpft ist.

Die KS-Gleichung (6.31) gilt exakt im Grenzfall  $\varepsilon \rightarrow 0$  bei festgehaltener Unterkühlung  $\Delta < 1$ , d.h. bei  $\alpha \rightarrow \infty$ . Der Relaxationsparameter  $\lambda$  nimmt in diesem Limit den endlichen Wert  $\lambda = \lambda_{krit} = (1 - \Delta)\Delta^2/(d_0(2 - \Delta))^2$  an (6.20). Um den Übergang zum reinen Diffusionsmodell ohne Relaxationsterm studieren zu können, muß der Grenzübergang  $\lambda \rightarrow 0$ , bzw.  $\Delta \rightarrow 1$  durchgeführt werden. Dabei wird aber der Gültigkeitsbereich der KS-Gleichung überschritten.

Die lokale Gleichung (6.99) wird wiederum im Grenzfall  $\varepsilon \rightarrow 0$ ,  $\Delta \rightarrow 1$  bei beliebigem  $\alpha$  exakt. Sie ist damit relevanter für die Beschreibung des reinen bzw. schwach gestörten Diffusionsmodells als die KS-Gleichung, da sich der Übergang  $\lambda \rightarrow 0$  innerhalb ihres Geltungsbereichs vollziehen läßt. Das erkennt man gut in Abb. 6.1a: Der Geltungsbereich der KS-Gleichung liegt über dem der erweiterten Gleichung (DS), also weiter entfernt von der Linie  $\lambda = 0$  und zieht sich für  $\Delta \rightarrow 1$  immer mehr zusammen. Die untere Grenze des Geltungsbereichs der KS-Gleichung nahe der Einheitsunterkühlung wird in der Abbildung durch die durchgezogene Kurve  $\alpha = (1 - \Delta)/\varepsilon = 1$  dargestellt. Unterhalb dieser Kurve ist  $\alpha < 1$ .

Direkte numerische Simulationen der Modellgleichungen (6.1-6.3) lassen vermuten (s. Abschnitt 6.6.), daß sich der Gültigkeitsbereich der lokalen Beschreibung nicht unmittelbar an die kompakte Seetang-Phase in Abb. 6.1 anschließt. Es gibt wahrscheinlich eine Zwischenphase  $X$ , die einerseits nicht mehr lokal beschrieben werden kann, andererseits aber auch noch keine gekoppelten Doppelfinger — das Charakteristikum der CS-Phase — aufweist.

Die KS-Gleichung (6.65) und die lokale Gleichung (6.99) stellen verschiedene asymptotische Entwicklungen der exakten nichtlokalen Bewegungsgleichung der Phasengrenze dar. Diese Näherungen besitzen unterschiedliche Gültigkeitsbereiche, die sich aber bei  $\varepsilon \ll 1$ ,  $1 - \Delta \ll 1$ ,  $\varepsilon \ll 1 - \Delta$  überlappen, so daß die Entwicklungen dort identisch werden. Gleichung (6.99) erweitert damit nahe der Einheitsunterkühlung die bisherige lokale Beschreibung (KS-Gleichung), die auf  $\varepsilon/(1 - \Delta) \ll 1$  beschränkt ist, auf beliebige Verhältnisse  $\varepsilon/(1 - \Delta)$ .

### 6.5.3. Stationäre Lösungen

Der erste Schritt zur Untersuchung der lokalen Gleichung (6.99) ist die Suche nach stationären Lösungen. Die stationäre Version lautet:

$$\frac{d}{dX} \{ y_{XX} + (2 - v)y + y^3 + 3yy_X \} + 4\alpha(v - y^2) = 0, \quad y = H_X. \quad (6.100)$$

„Stationär“ bedeutet hier, daß das Muster zeitunabhängig ist in einem bewegten Koordinatensystem der Geschwindigkeit  $2 + v$  im Vergleich zur ebenen Front mit der dimensionslosen Geschwindigkeit 2.

Im Grenzfall  $\alpha = 0$  kann die nichtlineare Gleichung (6.100), die einen modifizierten Duffing-Oszillator darstellt [41], mit Hilfe der Transformation  $z(X) = \exp\{H(X)\}$  in eine lineare Gleichung überführt werden:

$$\frac{d}{dX} \left\{ \frac{z_{XXX} + q^2 z_X}{z} \right\} + 4\alpha \left\{ v - \left( \frac{z_X}{z} \right)^2 \right\} = 0, \quad q^2 = 2 - v. \quad (6.101)$$

Eine exakte periodische Lösung für  $\alpha = 0$  ist:

$$H(X) = h_0 + \ln |a \cos qX + b \sin qX + 1|. \quad (6.102)$$

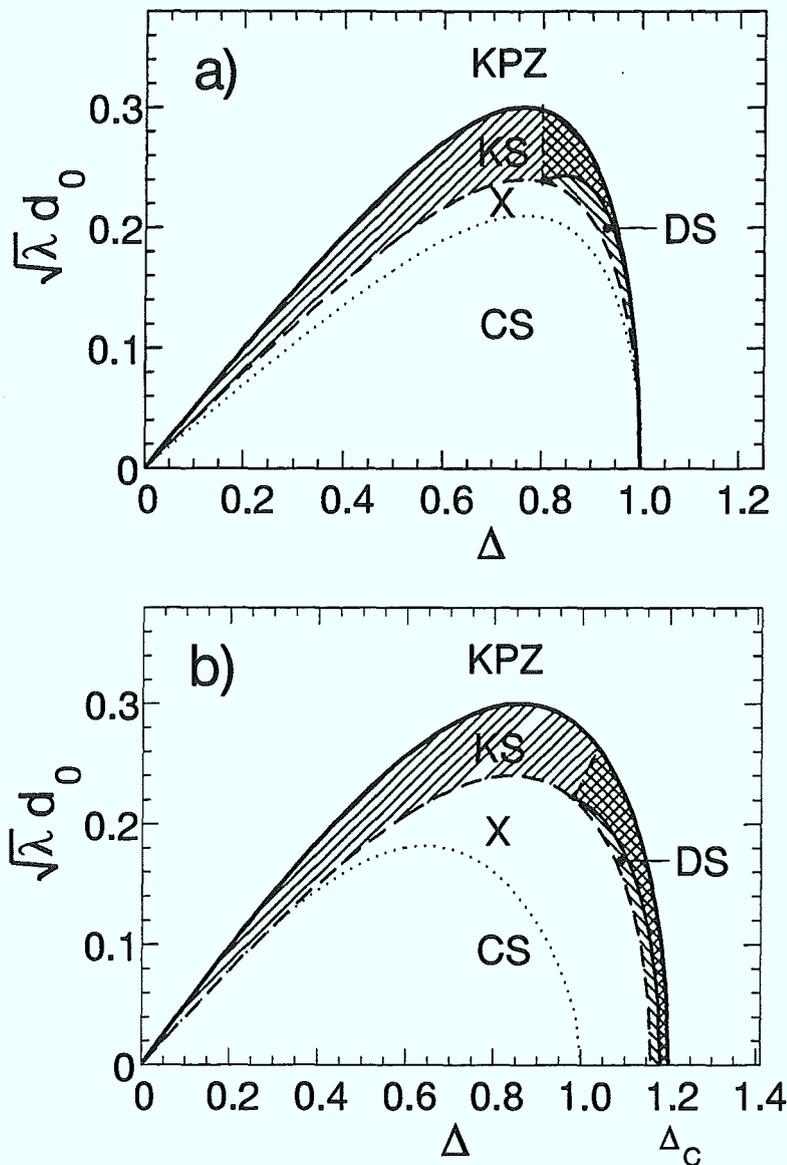


Abbildung 6.1: Phasendiagramm im Raum der Unterkühlung  $\Delta$  und der normierten Relaxationsstärke  $d_0\sqrt{\lambda}$ . a) Der kinetische Koeffizient  $\beta$  ist Null; b)  $D\beta/d_0 = 0.2$ . Oberhalb der Linie  $\varepsilon = 0$  (obere dicke Linie) ist eine flache Interface absolut stabil und wird durch die KPZ-Gleichung (ohne Rauschterm) beschrieben. Die KS-Gleichung ist nur in einem engen Gebiet unterhalb der Kurve der absoluten Stabilität gültig bei  $\varepsilon \ll 1$  und  $\varepsilon/(1 - \Delta) \ll 1$ . Die genaue Form dieses Gebiets ist nicht genau bekannt. In der Abb. wird es schematisch mit Hilfe der Kurven  $\varepsilon = 0.2$  (gestrichelt) und  $\varepsilon/(1 - \Delta) = 1$  (durchgezogen) dargestellt. Bei hoher Unterkühlung existiert eine weitere lokale Gleichung (DS), die für beliebige Verhältnisse  $\varepsilon/(1 - \Delta)$  gültig ist. Die Gültigkeitsbereiche der KS-Gleichung (links schraffiert) und der der DS-Gleichung (rechts schraffiert) überlappen sich in einem Bereich nahe  $\Delta = 1$ . Bei kleinerer Relaxation schließt sich vermutlich ein Übergangsbereich an (X), der nicht mehr lokal beschrieben werden kann, aber noch keine stabile Doublonen enthält. Bei noch kleinerer Relaxation folgt die kompakte Seetang-Struktur (CS), deren Grundbausteine stabile Doublonen sind.

Bei bestimmten Parametern  $a$  und  $b$  treten unendlich tiefe Löcher im Höhenprofil auf, die sich asymptotisch verhalten wie  $\ln(X)$  oder  $\ln(X^2)$ ,  $X \rightarrow 0$ . Diese Lösung weist bereits auf die Möglichkeit hin, daß die Dynamik der lokalen Gleichung (6.99) bei kleinem oder verschwindendem  $\alpha$  zur Ausbildung logarithmischer Singularitäten führen kann. Die numerische Integration der dynamischen Gleichung (6.99) im nächsten Abschnitt zeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist.

#### 6.5.4. Simulation der lokalen Gleichung

Die dynamische Gleichung (6.99) wurde mit Hilfe von Gear's impliziter Differenzenmethode 5. Ordnung [77] integriert, wobei die Funktionaldeterminante mittels finiter Differenzen ausgewertet wurde. Dazu wurde die Routine DIVPAG aus der IMSL-Softwarebibliothek verwendet. Für die Berechnung der räumlichen Ableitungen wurde zunächst eine Spektralmethode angewandt, da einfache finite Differenzenverfahren bei höheren Ableitungen zu immer größeren Fehlern führen. Diese Methode besteht darin, eine diskrete Fouriertransformation des diskretisierten Höhenprofils vorzunehmen. Je nach der Ordnung der räumlichen Ableitung werden die Fourierkoeffizienten dann mit der entsprechenden Potenz der Wellenzahl  $q$  multipliziert. Damit hat man die Fourierkoeffizienten der entsprechenden Ableitung und braucht nur noch in den Ortsraum zurückzutransformieren. Die Fourierkoeffizienten sollten dabei nicht imaginär werden, so daß die Anzahl  $N$  der Diskretisierungspunkte immer ungerade sein muß.  $N$  sollte nur aus kleinen Primfaktoren bestehen, damit die Fouriertransformation schnell wird.

Es zeigte sich allerdings, daß diese Spektralmethode bei  $\alpha \approx 0.1$  zu numerischen Instabilitäten führt. Daher wurde doch wieder auf das traditionelle Verfahren der finiten Differenzen zurückgegriffen.

Da wir nur am grundlegenden Mechanismus der Ausbildung von Singularitäten interessiert sind, beschränken wir uns der Einfachheit halber auf ein kleines System mit periodischen Randbedingungen. Die Periodizitätslänge wird so klein gewählt, daß nur eine Mode linear instabil ist. Damit wird ein großer Teil des instabilen, langwelligigen Spektrums abgeschnitten, was allerdings für unsere Zwecke nicht relevant ist.

Startet man im Kuramoto-Sivashinsky Grenzfall, d.h. bei großem  $\alpha$ , so findet man eine stabile, gebundene stationäre Lösung bis zu einem kritischen Wert von  $\alpha \approx 0.01-0.1$ . Der genaue Wert hängt von der Periodizitätslänge ab. Bei kleineren  $\alpha$  bilden sich dann sehr schnell unendlich tiefe Löcher aus. Sobald sich diese Singularitäten bilden, wird die lokale Gleichung ungültig, da jetzt alle bisher vernachlässigten höheren Ableitungen und Nichtlinearitäten relevant werden. Trotzdem bedeutet das, daß die exakte nichtlokale Gleichung der Phasengrenze ein ähnliches Verhalten zeigen muß, denn sonst dürfte ihre lokale Näherung nicht schon bei so geringem Abstand von der Stabilitätsgrenze zusammenbrechen. Der exakte Schwellwert  $\alpha_{krit}$  unterscheidet sich allerdings von dem der lokalen Gleichung. Diese Überlegung wird

durch die direkte numerische Simulation der Modellgleichungen (6.1–6.3) in einem der folgenden Abschnitte bestätigt.

Das Muster erreicht nach einer anfänglichen Variation, ähnlich wie in Abb. 6.3, einen Plateauzustand, wo es nur noch sehr langsam wächst. Nach einer gewissen Zeit entsteht plötzlich eine Singularität. Die Zeit  $t_D$  bevor das passiert, verhält sich wie  $t_D \sim 1/(\alpha_{krit} - \alpha)^\Psi$ ,  $\Psi \approx 0.5$ , wenn  $\alpha$  etwas kleiner als  $\alpha_{krit}$  ist. Die Singularität ist logarithmisch, was man leicht an Gl. (6.99) ablesen kann. Das ist allerdings eine einfache Folge der Herleitung der lokalen Gleichung mittels einer Gradientenentwicklung. Das heißt, es existiert immer mehr als ein Term mit der höchsten Anzahl von  $X$ -Ableitungen. Diese können nur ausbalanciert werden, wenn an der Singularität  $H \sim \ln(X)$  gilt.

Andererseits divergiert eine Gradientenentwicklung an einer Singularität, da Ableitungen höherer Ordnung nicht mehr vernachlässigt werden dürfen. Folglich kann die lokale Gleichung nichts über die präzise Struktur der Singularität aussagen. Von der Theorie des Kanalwachstums [37] wissen wir aber, daß die Asymptotik in solchen Kanälen logarithmisch ist. Das asymptotische Verhalten der lokalen Gleichung stimmt also zufälligerweise mit der Realität überein. Weitere Details dazu werden später diskutiert.

Wählt man eine Anfangsbedingung mit einer Amplitude größer als eine bestimmte kritische Amplitude, bildet sich auch dann eine Singularität, wenn  $\alpha$  etwas größer als  $\alpha_{krit}$  ist. Die kritische Amplitude, oberhalb derer ein ungebundenes Wachstum erfolgt, wird allerdings immer größer, je mehr  $\alpha$  von  $\alpha_c$  abweicht. Damit handelt es sich hier um einen Nukleationsvorgang, bei dem die Rolle des kritischen Keims von einem "kritischen Loch" übernommen wird.

Derselbe Effekt wurde auch bei der dynamischen Integration der umskalierten KS-Gleichung beobachtet (6.74)

$$H_T = -H_{XX} - H_{XXXX} + \frac{1}{2}H_X^2 - \varepsilon H_{XX}^2 + O(H_{XXXXXX}), \quad (6.103)$$

in der lineare Terme höherer Ordnung der Einfachheit halber weggelassen wurden. Für kleine Größenverhältnisse  $\Gamma = L/(2\sqrt{2}\pi) = 0.885$  ( $L$ =Periodizitätslänge) und kleine  $\varepsilon$  findet man die üblichen stabilen stationären Lösungen [26], die in den Buchten stärker gekrümmt sind als an den Spitzen aufgrund der Nichtlinearität  $H_X^2$  (Abb. 6.2a). Erhöht man allerdings den Abstand zur absoluten Stabilitätsgrenze  $\varepsilon$ , so findet man einen kritischen Wert  $\varepsilon_{krit}$ , oberhalb dessen sich Singularitäten formen, d.h. die Tiefe der Buchten rapide gegen Unendlich geht.

### 6.5.5. Bildung von Singularitäten

Die numerischen Simulationen der lokalen Gleichungen zeigten, daß der Versuch, sich im Phasendiagramm, Abb. 6.1, der Linie  $\lambda = 0$  zu nähern, bereits kurz unterhalb der absoluten Stabilitätskurve scheitert. Die Dynamik der lokalen Gleichungen führt

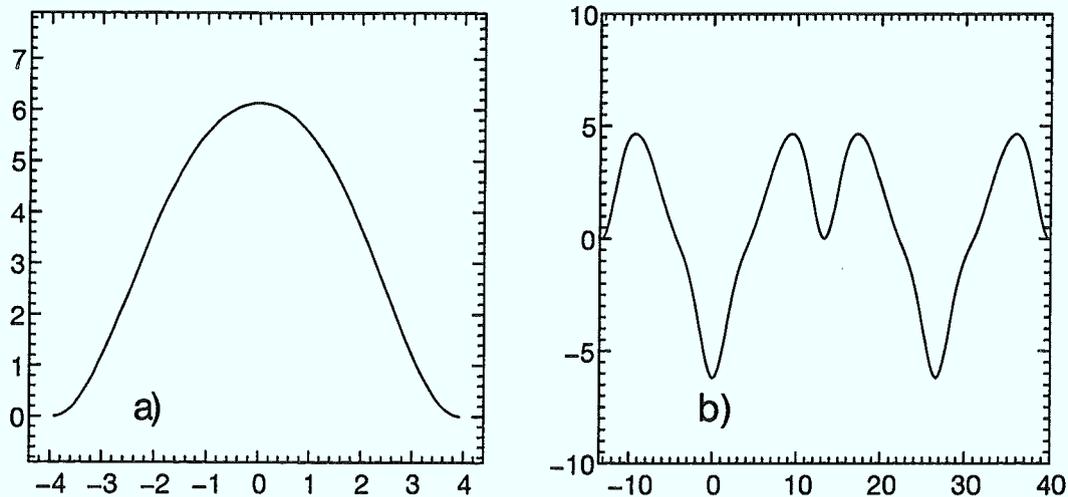


Abbildung 6.2: Stationäre periodische Lösungen der Kuramoto-Sivashinsky Gleichung  $H_T = -H_{XX} - H_{XXX} + H_X^2/2$ . a) normale, zelluläre Lösung; b) 2 Perioden der sogenannten *seltsamen* Lösung. Die Periodizitätslängen  $L$  beider Lösungen liegen im stabilen Wellenlängenband [69]. Daten: a)  $\Gamma = L/(2\sqrt{2}\pi) = 0.88543$ ,  $V = 1.55311$ ; b)  $\Gamma = 2.98752$ ,  $V = 0.8254$ .

zur Bildung von tiefen Löchern, in denen die lokale Näherung versagt. Die *kompakte Seetang-Morphologie*, die bei  $\lambda \gtrsim 0$  auftritt, ist aber gerade durch solche tiefe Kanäle, wie z.B. zwischen den Partnern eines Doublons, gekennzeichnet. Die Ausbildung eines Lochs kann daher die "Geburt" eines Doublons initiieren und soll daher genauer untersucht werden.

### 6.5.5.1. Grundlegender Mechanismus

Der grundlegende physikalische Mechanismus für die Bildung dieser Singularitäten in endlicher Zeit soll am Beispiel der modifizierten KS-Gleichung (6.103) erklärt werden: Angenommen, es liegt ein schwach gestörtes Anfangsprofil der Form  $H = a \cos(qX)$  vor, wobei  $q$  im instabilen Band der Wellenzahlen liegt. Diese Mode wächst anfänglich exponentiell an aufgrund der linearen Instabilität. Mit anwachsender Amplitude wird die Nichtlinearität  $H_X^2$  aktiv und vergrößert die Flankensteilheit des Profils, d.h. sie erzeugt höhere Moden wie  $\cos(2qX)$ ,  $\cos(3qX)$ , die im linear stabilen Bereich liegen. Dies resultiert in einer größeren Änderung des Profils in den Buchten als an den Spitzen, und der stabilisierende Term  $H_{XXX}$  kompensiert den destabilisierenden Term  $H_{XX}$  in den Buchten mehr als an den Spitzen. Das führt zu einer Verschiebung des gesamten Musters, aber der Abstand zwischen dem höchsten und dem tiefsten Punkt erreicht einen konstanten Wert, d.h. das Muster wird stationär in einem bewegten Koordinatensystem. Ist aber die Amplitude dieses stationären Musters von der Ordnung  $1/\epsilon$ , so ist der Term  $H_{XXX}$  nicht mehr

fähig, den nichtlinearen Beitrag  $-\varepsilon H_{XX}^2$  auszugleichen. Das bedeutet, daß die Tiefe der Buchten größer wird, wodurch die Nichtlinearität noch dominanter wird und so weiter. Schließlich erhält man für sehr tiefe Löcher aus (6.103) eine näherungsweise Entwicklungsgleichung für ihre Tiefe  $a$ :

$$\dot{a} \sim \varepsilon q^4 a^2 \quad (6.104)$$

mit der Lösung:

$$a(t) = \frac{a(0)}{1 - \varepsilon q^4 a(0) t} \quad (6.105)$$

Nimmt man an, daß  $a(0)$  von der Ordnung  $1/\varepsilon$  ist und  $q$  von der Ordnung Eins, so ist die Zeitdifferenz zwischen dem Erreichen der kritischen Amplitude und der Bildung des unendlichen Lochs von der Ordnung Eins.

### 6.5.5.2. Approximative analytische Behandlung des Durchbrechens

Für eine genauere Beschreibung dieses Durchbruchs kann man Gl.(6.103) in den Fourierraum unter Annahme einer symmetrischen Lösung transformieren. In den Simulationen der lokalen Gleichungen im vorhergehenden Abschnitt wurden nur Systeme mit sehr kleiner lateraler Periodizitätslänge  $L$  verwendet, so daß nur eine Mode linear instabil war und höhere Moden nur aufgrund der Nichtlinearität angeregt wurden. Daher sollte es hier vertretbar sein, alle höheren Moden als drei zu vernachlässigen:

$$H(X, T) \approx a_1(T) \cos qX + a_2(T) \cos 2qX + a_3(T) \cos 3qX, \quad q = \frac{2\pi}{L}. \quad (6.106)$$

Das vereinfacht das Problem zu drei gekoppelten Gleichungen für die Zeitentwicklung der Moden:

$$\begin{aligned} \dot{a}_1 &= a_1 \omega_1 + a_1 a_2 P_0 + a_2 a_3 P_1 \\ \dot{a}_2 &= a_2 \omega_2 + a_1 a_3 P_2 - a_1^2 P_3 \\ \dot{a}_3 &= a_3 \omega_3 - a_1 a_2 P_4 \end{aligned} \quad (6.107)$$

mit  $q = 2\pi/L$ ,  $\omega_i = i^2 q^2 (1 - i^2 q^2)$  und

$$\begin{aligned} P_0 &= q^2 (1 - 4\varepsilon q^2) \\ P_1 &= 3q^2 (1 - 12\varepsilon q^2) \\ P_2 &= \frac{3}{2} q^2 (1 - 6\varepsilon q^2) \\ P_3 &= \frac{1}{4} q^2 (1 + 2\varepsilon q^2) \\ P_4 &= q^2 (1 + 4\varepsilon q^2) \end{aligned} \quad (6.108)$$

Durch Nullsetzen der Zeitableitungen erhält man neben der trivialen ebenen Lösung  $a_i = 0$  die stationäre Lösung:

$$\begin{aligned} a_1 &= \sqrt{\frac{a_2 \omega_2}{P_3 - a_2 P_2 P_4 / \omega_3}} \\ a_2 &= -\frac{P_0 \omega_3}{2P_1 P_4} \pm \sqrt{Q} \\ a_3 &= \frac{a_1 a_2 P_4}{\omega_3} \end{aligned} \quad (6.109)$$

mit

$$Q = \left( \frac{P_0 \omega_3}{2P_1 P_4} \right)^2 - \frac{\omega_1 \omega_3}{P_1 P_4}. \quad (6.110)$$

Solange die Größe  $Q$  unter der Wurzel positiv ist, existieren zwei nichttriviale stationäre Lösungen. Die Integration der dynamischen Gleichung (6.103) (schnellster Weg der Stabilitätsuntersuchung!) zeigte, daß nur die Lösung mit der größeren Amplitude stabil ist. Dies bestätigte sich beim Untersuchen der Eigenwerte der Stabilitätsmatrix, die man durch Linearisieren um den stationären Zustand erhält.

Geht  $Q$  gegen Null, verschmelzen beide Lösungen zu einer, und ein Eigenwert nähert sich Null. Bei  $Q = 0$  existiert also ein marginal stabiler Zustand. Die Existenz eines Nulleigenwerts bedeutet hier, daß die zweite Zeitableitung der drei Amplituden auch Null ist. Die Amplituden dieses Zustands ( $Q = 0$ ) werden als kritische Amplituden und der dazugehörige Wert für  $\varepsilon$  als  $\varepsilon_{krit}$  bezeichnet. Wird  $Q$  kleiner Null, existiert zwar kein stationärer Zustand mehr, aber weiterhin ein Wendepunkt, d.h. ein Zustand in der Nähe der kritischen Amplitude mit verschwindender zweiter Zeitableitung.

Liegt  $\varepsilon$  etwas über dem kritischen Wert  $\varepsilon_{krit}$ , scheint die Amplitude des Musters zur Zeit  $t_S$  scheinbar einen stationären Zustand zu erreichen, Abb. 6.3. Es bildet sich ein flaches Plateau, das durch ein sehr langsames, konstantes Weiterwachsen der Amplitude gekennzeichnet ist. Zur Zeit  $t_D$  geht die Amplitude dann abrupt gegen Unendlich. In der Mitte dieses Plateaus, zur Zeit  $t_M$ , liegt der Wendepunkt für die Amplitudenentwicklung, d.h.  $d^2 a_i / dt^2 = 0$  (6.107). Die Amplituden unterscheiden sich zu diesem Zeitpunkt nur geringfügig von den kritischen Amplituden, die zu  $\varepsilon = \varepsilon_{krit}$  gehören. Entwickeln von (6.107) nach einer kleinen Zeitdifferenz  $\Delta t$  um diesen Punkt liefert:

$$\dot{a}_i = v_i + c_i \Delta t^2 + O(\Delta t^3). \quad (6.111)$$

Die Existenz dieses Wendepunkts erklärt das langsame konstante Wachstum nach der anfänglichen Sättigung. Die Sättigung zur Zeit  $t_S$  und die Bildung der Singularität bei  $t = t_D$  entspricht in diesem Bild dem Fall, daß in Gl. (6.111) der quadratische Term in  $\Delta t$  die gleiche Größenordnung erreicht wie der konstante Term. Daraus kann  $\Delta t$  bestimmt werden:

$$\Delta t = (t_D - t_S) / 2 \approx \sqrt{\left| \frac{v_i}{c_i} \right|}. \quad (6.112)$$

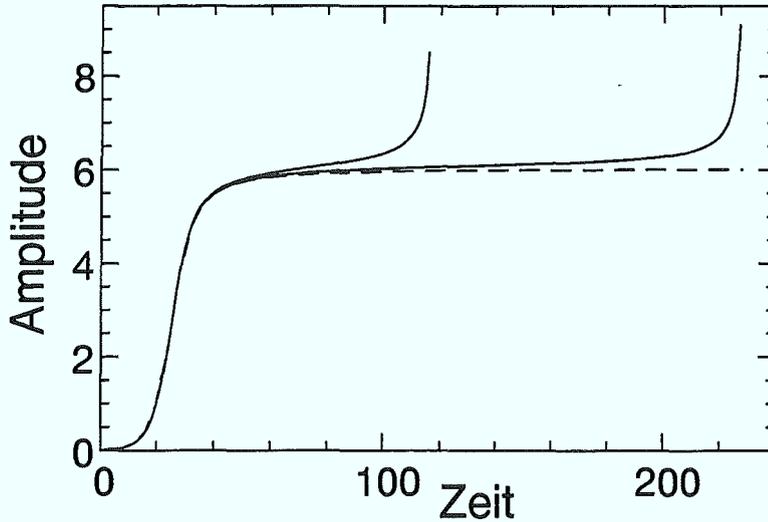


Abbildung 6.3: Zeitliches Verhalten der Grundmode  $a_1$  einer kleinen Störung in der modifizierten Kuramoto–Sivashinsky Gleichung nach Gl. (6.107) für  $\varepsilon_1 = 0.2438$  und  $\varepsilon_2 = 0.244$ , die etwas oberhalb des kritischen Werts  $\varepsilon_{krit} = 0.24375$  liegen, und deshalb eine Singularität in endlicher Zeit entwickeln. Die Länge des Plateaus verhält sich wie  $(\varepsilon - \varepsilon_{krit})^{-1/2}$ . Die gestrichelte Linie zeigt das zeitliche Verhalten bei  $\varepsilon = 0.24372 < \varepsilon_{krit}$ , so daß keine Divergenz auftritt.  $\Gamma = L/(2\sqrt{2}\pi) = 0.8854$ .

Weiterhin kann gezeigt werden, daß

$$\begin{aligned} v_i &\sim \delta\varepsilon \\ c_i &\sim \delta\varepsilon^2, \quad \delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_{krit} \ll 1. \end{aligned} \quad (6.113)$$

Die Länge des Plateaus  $t_D - t_S$  ist damit proportional zu  $1/\sqrt{\delta\varepsilon}$ , was durch dynamische Simulationen von Gl. (6.103) bestätigt wurde. Für Zeiten größer als die Durchbruchzeit  $t_D$  wird die Amplitude durch die genäherten Gleichungen (6.104, 6.105) beschrieben. Die Bedingung  $Q = 0$  gibt den Schwellwert  $\varepsilon_{krit}$ :

$$\varepsilon_{krit} = \frac{1}{4q^2(1-3b)} \left( 1 + b - 2\sqrt{b(1+b)} \right), \quad b = \frac{-12\omega_1}{\omega_3}. \quad (6.114)$$

(Dieser Ausdruck bleibt endlich bei  $b = \frac{1}{3}$ .)

Aus dieser Formel folgt  $\varepsilon_{krit} = 0.24375$  und der dazugehörige Spitze–Spitze Abstand der stationären Struktur ist  $u_{ss,krit} = 2(a_{1,krit} + a_{3,krit}) = 13.0$  für ein System mit der Periodizität  $L = 7.8677$ . Das liegt sehr nahe an den Werten  $\varepsilon_{krit} = 0.22918$  und  $u_{ss,krit} = 11.30$ , die durch Simulationen der modifizierten KS–Gleichung (6.103) erhalten wurden. Die Abweichung erhöht sich natürlich in größeren Systemen, da die lineare Dämpfung der zweiten und dritten Mode dann geringer ist. Zum Beispiel erhält man nach Gl. (6.114)  $\varepsilon_{krit} = 0.37$  bei  $L = 10.54$ , während die dynamische Simulation  $0.2955 < \varepsilon_{krit} < 0.296$  liefert.

Zusammengefaßt beruht die Bildung der Singularitäten auf der Nichtexistenz einer gekrümmten stationären Lösung (zumindest in dieser Näherung, die höhere Moden als drei vernachlässigt). Die stationäre ebene Interface beginnt sich zu verformen, da sie linear instabil ist. Diese Verformung kann aber bei  $\varepsilon > \varepsilon_{krit}$  nicht mehr nichtlinear auf eine stationäre Lösung begrenzt werden. Stattdessen bildet sich eine Singularität aus. Den kritischen Wert  $\varepsilon_{krit}$  und die kritischen Amplituden erhält man aus Gl. (6.114) mit einem Fehler kleiner als 25% verglichen mit direkten numerischen Simulationen von Gl. (6.103).

## 6.6. Numerische Simulation

Die numerische Methode für die dynamische Simulation des Diffusions-Relaxations Modells (6.1-6.3) unterscheidet sich von der des Standard-Modells (s. Abschnitt 3.2.) nur durch die Erweiterung der diskretisierten Diffusionsgleichung um den Relaxationsterm:

$$u_{i,j}^{n+1} = u_{i,j}^n + \frac{D \Delta t}{\Delta x^2} (u_{i+1,j}^n + u_{i-1,j}^n + u_{i,j+1}^n + u_{i,j-1}^n - 4u_{i,j}^n) - D \Delta t \lambda u_{i,j}^n. \quad (6.115)$$

mit dem kleinen Zeitschritt  $\Delta t < (\Delta x)^2/(4D)$  und der Gitterkonstanten  $\Delta x$  des Diffusionsgitters. Zur Untersuchung des Übergangs zwischen der *Seetang*-Struktur und dem durch die Kuramoto-Sivashinsky Gleichung beschriebenen chaotischen Verhaltens [26] wurde ein isotropes stationäres Doublon bei  $\Delta = 0.7$  aus früheren Simulationen ohne Relaxationsterm (s. Abb. 4.4) als Anfangsbedingung verwendet und die Relaxation  $\lambda \neq 0$  eingeschaltet. Die dimensionslose Relaxationsstärke  $A = d_0 \sqrt{\lambda}$  diente als Maß für die Stärke der Störung. Nach Erreichen des stationären Zustands wurde  $\lambda$  bei konstanter Unterkühlung  $\Delta$  weiter erhöht. Die Anisotropie blieb weiterhin Null. Außer einer Erhöhung der stationären Wachstumsgeschwindigkeit und einer Verringerung des Fingerabstands (siehe Abb. 6.4 und Tabelle 6.1) überlebte die Doublon-Struktur diese Störung bis hin zu sehr großem  $A \approx 0.15$  knapp unterhalb der absoluten Stabilität. Natürlich hat das Loch zwischen den beiden Fingern aufgrund der Verletzung der Energieerhaltung keine unendliche Tiefe mehr. Der Relaxationsterm ermöglicht ein langsames Zuwachsen des Lochs weit unterhalb der Fingerspitzen. Dieses Zuwachsen kann in adiabatischer Näherung einfach berechnet werden (siehe Anhang). Bei einem Wert von  $A$  zwischen 0.1 und 0.2 tritt ein Übergang zwischen einem Loch mit einem unendlichen Anstieg  $h_x$  (Abb. 6.5a) und einem mit endlichem Anstieg (Abb. 6.5b) auf. Bei  $A \gtrsim 0.2$  kann die Struktur nicht mehr als Doublon bezeichnet werden, da der Krümmungsradius  $R$  der Spitzen sehr groß wird und nicht mehr auf einen endlichen Wert konvergiert. Weiterhin wuchs das Loch innerhalb des Doublons fast vollständig zu.

Im Rahmen des bisherigen numerischen Verfahrens ist allerdings ein solches Zuwachsen von Kanälen, wie es bei einer Struktur mit unendlich tiefem Loch als Anfangsbe-

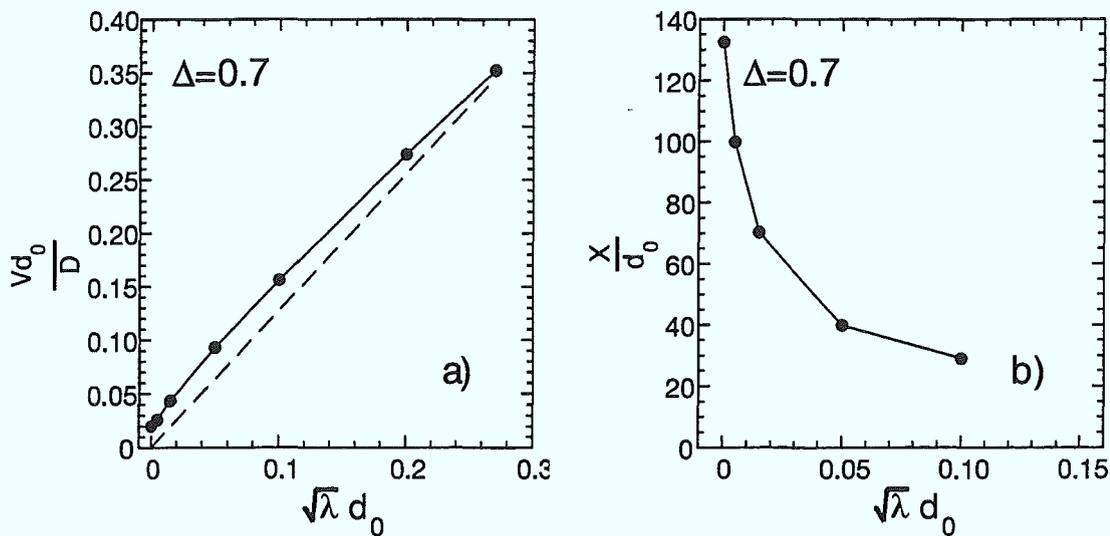


Abbildung 6.4: Geschwindigkeit a) und Abstand der Fingerspitzen b) eines isotropen Doublons bei  $\Delta = 0.7$  als Funktion der Relaxationsstärke  $A = d_0\sqrt{\lambda}$ . Die gestrichelte Linie in a) stellt die Geschwindigkeit einer ebenen Interface dar. Oberhalb von  $A = 0.1$  konnten keine Doublons mehr identifiziert werden.

$d_0\sqrt{\lambda}$	$d_0$	$Vd_0/D$	$R/d_0$	$X/d_0$
0.0	0.4345	0.0198	47.73	132.43
0.005	0.4345	0.02577	43.03	99.73
0.015	0.869	0.04345	31.07	70.25
0.05	2.0	0.093	22.25	39.84
0.1	3.85	0.156	23.34	$\approx 29$
0.2	5.0	0.2735	—	—
0.27	6.5	0.3523	—	—

Tabelle 6.1: Ergebnisse der dynamischen isotropen Simulationen mit Relaxationsterm  $\lambda$  bei  $\Delta = 0.7$  auf 4 Gittern.  $d_0\sqrt{\lambda}$ : dimensionslose Relaxationsstärke,  $d_0$ : Kapillaritätslänge,  $V$ : Geschwindigkeit des höchsten Punkts der Struktur,  $R$ : Tip-Radius der asymmetrischen Finger,  $X$ : Abstand der Fingerspitzen eines Doublons.

dingung vorkommt, nicht vorgesehen. Stattdessen wird die Geschwindigkeit auf Null gesetzt, wenn zwei Kanalwände zu nah (ca. 2.9 GE=Gittereinheiten) aufeinander zugewachsen sind (s. Abschnitt 3.2). Dieser Fall kam in den durchgeführten Simulationen nur selten vor, so daß das Problem "von Hand" gelöst wurde: Der Kanal wurde in der Nähe der Engstelle abgeschnitten und neue Interfacepunkte eingepaßt, die auf einer Parabel lagen. Somit hat man einen Kanal endlicher Länge geschaffen, dessen Breite größer ist als die kritische von ca. 2.9GE. Er kann sich dadurch wieder frei bewegen, d.h. weiter zuwachsen oder sich wieder verlängern. In Abb. 6.5a sieht

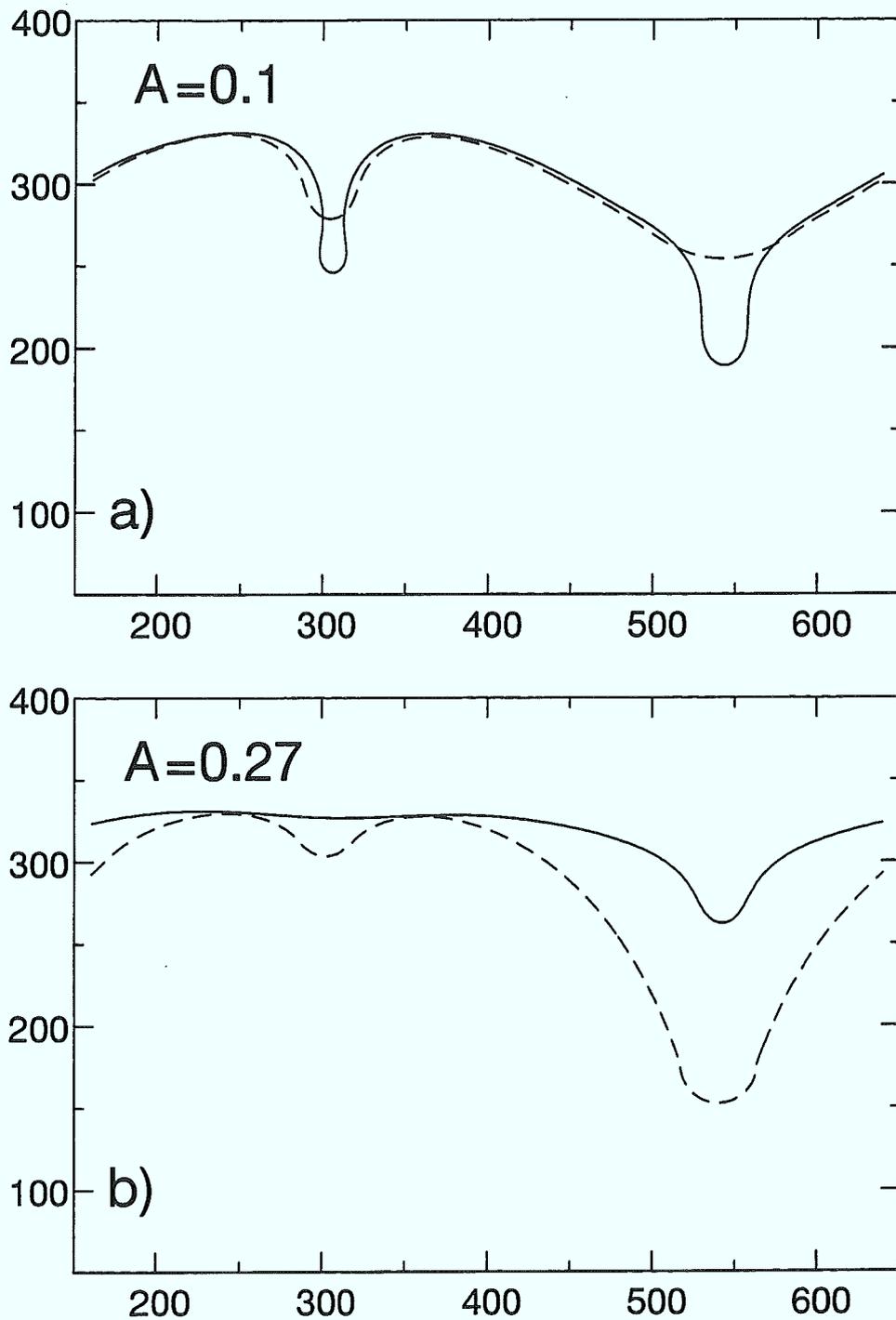


Abbildung 6.5: Isotrope Simulationen mit starker Relaxation  $A = d_0\sqrt{\lambda}$  bei  $\Delta = 0.7$ . Anfangsbedingung war das stabile Doublon bei  $\Delta = 0.7$ ,  $\varepsilon = 0$ ,  $A = 0$  aus Abb. 4.4. Zum Zeitpunkt  $T = 0$  wurden die unendlich tiefen Kanäle von Hand abgeschnitten (gestrichelte Linie). Bei  $A = 0.1$  (a) hat sich der Kanal bis zur Zeit  $T_0$  wieder verlängert, während er bei  $A = 0.27$  (b) weiter zuwuchs (durchgezogene Linie). Parameter: a)  $A = 0.1$ ,  $d_0 = 3.85$ ,  $l_D = 2D/v = 49.38$ ,  $T_0 = 4200$ ; b)  $A = 0.27$ ,  $d_0 = 6.5$ ,  $l_D = 36.9$ ,  $T_0 = 5033$ .

man das Resultat eines solchen Schnitts unmittelbar nach dem Eingriff bei  $A = 0.1$  (gestrichelte Linie) und zu einem späteren Zeitpunkt (durchgehend). In diesem Fall hat sich der Kanal wieder verlängert, wobei in seinem Inneren eine Stelle unendlichen Anstiegs des Höhenprofils entstand. Bei  $A = 0.27$  (Abb. 6.5b) wuchs der Kanal nach dem Abschneiden weiter zu, und die erste Ableitung des Höhenprofils innerhalb des Lochs blieb endlich.

Das Doublon bei  $A = 0.1$  (Abb. 6.5a) hat eine schräge Flanke mit einem Winkel  $\phi = 30 \pm 1.5^\circ$  zur Wachstumsrichtung. Dieser Winkel ist in Übereinstimmung mit der Theorie für *dreieckige Dendriten* bzw. Doublonen (s. Abschnitt 6.7.2, Seite 112):  $V_{st} \cos \phi = V_{eben}$ , wobei  $V_{st}$  die Geschwindigkeit einer stationären Struktur, hier des Doublons, und  $V_{eben}$  die Geschwindigkeit einer ebenen Front darstellt. Mit  $V_{st}(A = 0.1)d_0/D = 0.156$  aus Tab. 6.1 und  $V_{eben}d_0/D = 0.1278$  (Gl. 6.5) folgt ein theoretischer Winkel von  $\phi_{theo} = 35 \pm 5^\circ$ . Die Existenz von *Dreiecksdoublonen* wurde damit numerisch bestätigt.

Dem Wert  $A = 0.27$  entspricht ein kleiner Abstand  $\varepsilon$  zur absoluten Stabilität von  $\varepsilon = 0.0845$ , so daß die Bedingung  $\varepsilon \ll 1 - \Delta = 0.3$  für die Gültigkeit der KS-Gleichung erfüllt schien.

Um das zu überprüfen und um die erwartete langwellige Dynamik der KS-Gleichung zu erfassen, wurde ein größeres System auf nur einem Gitter mit periodischen Randbedingungen der Periodizitätslänge  $L$  simuliert. Die Anfangsbedingung war eine schwach gestörte flache Grenzfläche, der sieben Wellen aufgeprägt waren. Die Wellenlänge  $\Lambda = L/7$  wurde mit Hilfe der KS-Gleichung (6.65) so gewählt, daß sie im stabilen Bereich für zelluläre Lösungen lag [69] mit einem Größenverhältnis von  $\Gamma = \Lambda/(2\sqrt{2}\pi) = 0.885$ .

Die Zeitentwicklung verlief dann wie folgt: Die Amplitude der Störung konvergierte sehr schnell (auf der Zeitskala der KS-Gleichung) zu einem Zustand, der stationär schien, da sich die Amplitude nur extrem langsam vergrößerte. Zu einem späteren Zeitpunkt kam es allerdings zu einer sprungförmigen Ausbildung von tiefen Löchern in einigen, aber nicht allen Buchten der Grenzfläche, Abb. 6.6, 6.7. Da die stabilen Buchten fast dieselbe Form hatten wie jene, die tiefe Löcher entwickelten, kann man folgern, daß sich das System in der Nähe eines diskontinuierlichen Übergangs zwischen einem gebundenen Zustand und einem mit Löchern befindet. Der erste Zustand entspricht der KS-Gleichung und ist metastabil, d.h. in einigen Buchten treiben die numerischen Fluktuationen durch Zufall das Muster über die kritische Amplitude. Diese Lochbildung kann bei hinreichend großem Abstand zur Stabilitätsgrenze als die "Geburt" eines Doppelfingers interpretiert werden, so daß ein Übergang zur *kompakten Seetang-Morphologie* erfolgt.

Es ist allerdings sehr wahrscheinlich, daß die "chaotische" Phase (wird durch KS-Gleichung beschrieben) und die Seetang-Phase im Phasendiagramm Abb. 6.1 nicht direkt aneinanderstoßen, sondern daß eine unbekannte Phase  $X$  dazwischen liegt. Diese Phase ist nicht mehr lokal beschreibbar, da sie tiefe Löcher enthält. Andererseits ist die effektive Unterkühlung in ihr so hoch, daß noch keine stabilen Doublonen

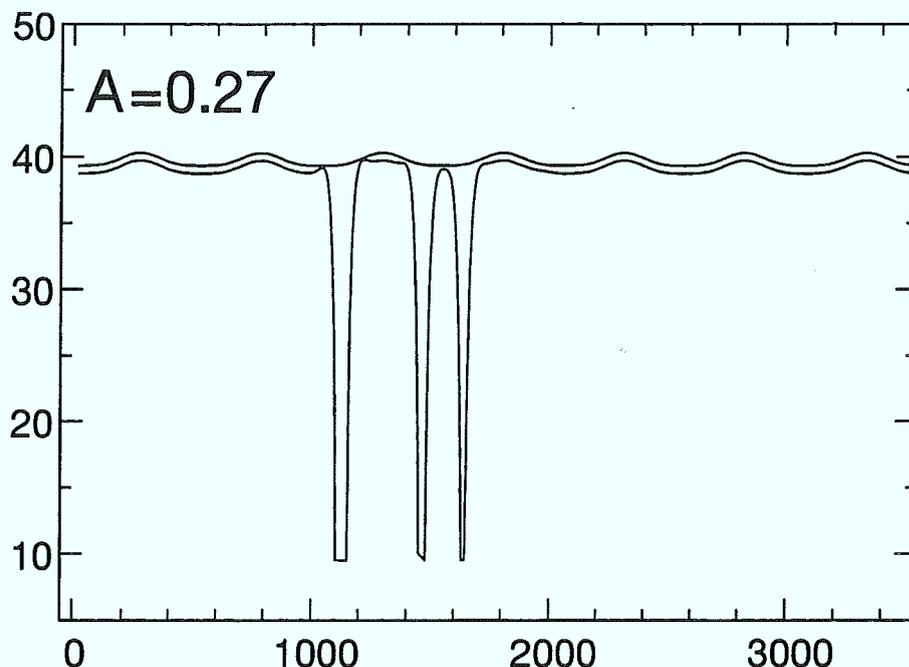


Abbildung 6.6: Simulation der Modellgleichungen (6.1–6.3) auf einem Gitter mit periodischen Randbedingungen sehr nahe der absoluten Stabilität  $\varepsilon = 0.0845$ . Nach der Initialisierung einer kleinen kosinusförmigen Störung mit 7 Perioden scheint die Amplitude des Musters auf einen konstanten Wert zu konvergieren (obere Kurve,  $T = 0$ ). Zu einem späteren Zeitpunkt  $T_0$  haben sich bereits in einigen Buchten der Interface schlagartig sehr tiefe Löcher von der Ordnung der Diffusionslänge gebildet. Daten:  $\Delta = 0.7$ ,  $d_0 = 6$ ,  $A = d_0\sqrt{\lambda} = 0.27$ ,  $T_0 = 2816$ ,  $l_D = 34$ ,  $\Gamma = 0.885$ .

existieren. Die numerischen Simulationen bei  $\Delta = 0.7$  (s. Abb. 6.5b) unterstützen diese Vermutung, da bei  $A = d_0\sqrt{\lambda} = 0.2$  und  $A = 0.27$  keine Doublonen mehr identifiziert werden konnten, es aber zur Bildung von Singularitäten kommt.

Der gebundene metastabile Zustand in Abb. 6.6 gehört aber vermutlich zu einer bereits stark modifizierten KS-Gleichung, denn im Gegensatz zu dieser ist die Krümmung an den Spitzen des Profils stärker als in den Buchten. Die Löcher sind (siehe Abb. 6.5) wegen der Nichterhaltung der Energie nicht unendlich tief. Die Begrenzung der Tiefe kann innerhalb der lokalen Näherung nicht erfaßt werden, da die Tiefe von der Ordnung der Diffusionslänge ist und nichtlokale Effekte entscheidende Bedeutung erlangen.

In der direkten Simulation bei  $\Delta = 0.7$  und  $A = 0.27$  traten Singularitäten auf, obwohl die Größen  $\varepsilon = 0.0845$  und  $\alpha = (1 - \Delta)/\varepsilon = 3.55$  weit entfernt von den berechneten Stabilitätsgrenzen,  $\varepsilon_{krit} \approx 0.3$ ,  $\alpha_{krit} \leq 0.1$ , der lokalen Gleichungen lagen.

Zur Diskussion dieser Diskrepanz erinnern wir uns, daß bei der Ableitung der lokalen

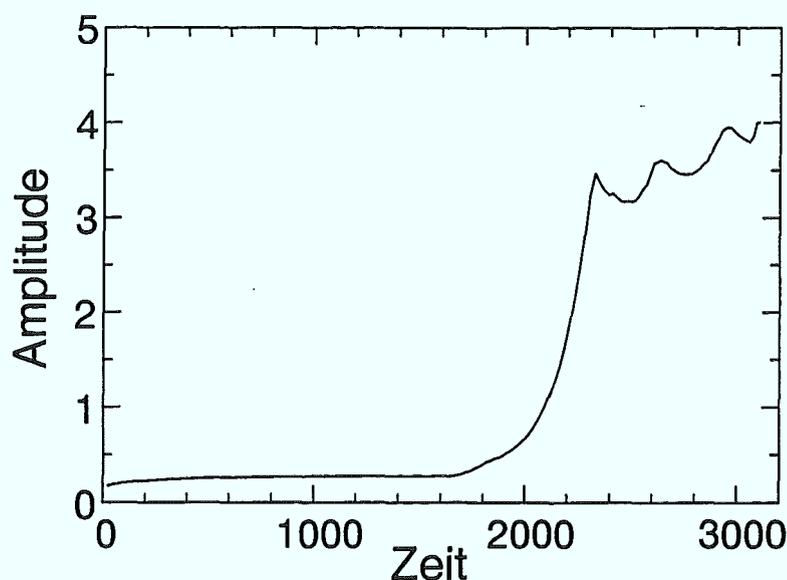


Abbildung 6.7: Zeitentwicklung der Amplitude einer Störung in einer Simulation mit periodischen Randbedingungen ähnlich wie in Abb. 6.6, aber jetzt auf 4 Gittern und mit vergrößerter Kapillaritätslänge. Nach der Initialisierung einer kleinen kosinusförmigen Störung mit einer Periode scheint die Amplitude auf einen konstanten Wert zu konvergieren. Die KS-Gleichung sagt allerdings eine Konvergenz auf der Zeitskala  $l_D^2/(D\varepsilon^2) = O(10^5)$  voraus, so daß die anfängliche schnelle Konvergenz als eine numerische Relaxation interpretiert werden muß, da das initialisierte Diffusionsfeld nicht genau der Start-Interface entsprach. Zu einem späteren Zeitpunkt kommt es zu einer sprungartigen Ausbildung eines tiefen Loches, wobei hier nur der Zeitpunkt des Starts der Singularitätenbildung gezeigt wird. Sowohl dieser Zeitpunkt als auch die Schnelligkeit dieses Vorgangs können nicht mit den Zeitskalen der lokalen Näherungen  $\tau \sim 10^4-10^5$  erklärt werden. Daten:  $\Delta = 0.7$ ,  $d_0 = 7.4631$ ,  $A = d_0\sqrt{\lambda} = 0.27$ ,  $l_D = 42.3$ ,  $\Gamma = 0.885$ .

Gleichungen eine langsame und langwellige Dynamik vorausgesetzt wurde aufgrund der Nähe zur absoluten Stabilität. Die lokale Beschreibung kann damit nichts über das Verhalten sehr kurzwelliger Störungen aussagen, die im realen System natürlich vorhanden sind. Wenn die Wellenzahl der Störung  $q$  groß gegen Eins ist, so werden Terme umso relevanter, je mehr räumliche Ableitungen sie enthalten. Diese wurden aber gerade vernachlässigt.

Die Ergebnisse der direkten Simulation führen daher zu der Annahme, daß der Schwellwert  $\varepsilon_{krit}$  für kurzwellige Störungen, die zur Lochbildung führen, erheblich geringer liegt, als der aus den lokalen Gleichungen berechnete. Dafür spricht auch die sehr schnelle, fast sprungartige Dynamik der Entwicklung der Löcher, Abb. 6.7, die sich mit den Zeitskalen der lokalen Näherung nicht erklären läßt. Diese gefährlichen kurzwelligen Moden können auch durch die Dynamik des Wachstums aufgrund der starken Nichtlinearität der Bewegungsgleichung selbst erzeugt werden.

Man kann annehmen, daß die Destabilisierung durch andere Nichtlinearitäten der

Bewegungsgleichung höher als  $H_{XX}^2$  verursacht wird, z.B. durch  $H_{XX}H_{XXX}$ ,  $H_{XX}^3$  oder  $H_{XXX}^2$ . Ein versuchsweises Hinzufügen dieser Terme mit dem richtigen Vorzeichen zur KS-Gleichung führt auf eine rapide Verringerung des Schwellwerts  $\varepsilon_{krit}$ . Zusammenfassend kann man sagen, daß die gebundenen Lösungen der lokalen Gleichungen (6.65, 6.99) bereits relativ nahe der absoluten Stabilität instabil gegen Störungen endlicher Größe sind, die zu einer sehr schnellen Entwicklung tiefer Löcher führen. Der Mechanismus zur Bildung dieser Singularitäten ähnelt sehr dem einer modifizierten KS-Gleichung mit einer  $H_{XX}^2$  Nichtlinearität. Diese Möglichkeit konnte aber durch Vergleich mit direkten dynamischen Simulationen der Modellgleichungen (6.1–6.3) ausgeschlossen werden. In der Bewegungsgleichung der Phasengrenze werden Nichtlinearitäten der Form  $H^{(2n)} * H^{(2m)} * \dots$  vermutet, die in den Buchten einer gekrümmten, gebundenen Phasengrenze wirken und den kritischen Abstand  $\varepsilon_{krit}$  zur Stabilitätsgrenze zu einem sehr kleinen Wert (wesentlich kleiner als 0.08 bei  $\Delta = 0.7$ ) verschieben.

Das Diffusions-Relaxations Modell gibt damit eine semi-quantitative Erklärung für die Bildung der tiefen Kanäle, die in der kompakten Seetang-Morphologie auftreten und verbindet außerdem verschiedene isolierte Untersuchungen des Grenzflächenwachstums.

## 6.7. Das Boundary-Layer Modell

In diesem Abschnitt sollen Geschwindigkeit und Form von Dendriten innerhalb des Diffusions-Relaxations Modell (6.1–6.3) berechnet werden, wobei uns hauptsächlich der Bereich hoher Unterkühlungen  $\Delta \rightarrow 1$  interessiert. Das *Boundary-Layer Modell* [35] liefert in diesem Grenzfall exakte Ergebnisse für die Selektion von Dendriten innerhalb des Standardmodells (d.h. bei  $\lambda = 0$ ) [37]. Die Berechnungen werden deshalb nicht auf der Grundlage der nichtlokalen Bewegungsgleichung (s. Abschnitt 2.3.) durchgeführt, sondern erfolgen in der Boundary-Layer Näherung, was die Arbeit wesentlich vereinfacht.

Diese Untersuchungen des dendritischen Wachstums erlauben Analogieschlüsse für das Verhalten der anderen stationären Wachstumsmode—des Doublons.

### 6.7.1. Grundlagen

Die Entwicklung der fest-flüssig Phasengrenze des Stefan-Problems, Gl. (6.1–6.3), wird durch nichtlokale und retardierte Wechselwirkungen bestimmt, die durch das Diffusionsfeld vermittelt werden. Denn die Bewegung eines Punktes der Interface folgt aus dem Diffusionsfeld nahe dieses Punktes. Dieses Feld enthält aber die latente Wärme, die in der Vergangenheit von räumlich benachbarten Interfacepunkten abgegeben wurde. Diese Punkte können durch beliebig lange Kurvenstücke voneinander getrennt sein, wie es zum Beispiel bei einer tiefen Einbuchtung der Fall ist.

Parametrisiert man also die Interface mit der Bogenlänge, so hat man ein eindimensionales Problem, in dem sehr weit entfernt liegende Punkte in einer starken, retardierten Wechselwirkung stehen können.

Die Bewegungsgleichung der Phasengrenze, Gl. (2.27), ist damit eine nichtlineare Integro-Differentialgleichung, deren mathematische Behandlung im allgemeinen sehr schwierig ist. Es ist daher sehr nützlich, dieses realistische, nichtlokale Modell auf eine lokale Beschreibung zu reduzieren, ohne seine essentiellen Merkmale zu verlieren.

Die Idee dazu basiert auf einigen der frühesten Versuche zum Lösen von Erstarrungsproblemen [52] und wurde erstmalig von Ben-Jacob *et al* [35] formuliert. Die latente Wärme, die beim Voranschreiten der Phasengrenze in die Schmelze frei wird, führt zum Aufbau einer thermischen Randschicht vor der Interface, in der die Temperatur von der Schmelztemperatur auf die Temperatur der unterkühlten Schmelze abfällt. Die Bewegung der Interface wird dann dadurch bestimmt, wie schnell die neu erzeugte latente Wärme, die in diese Randschicht eingeht, in der Schmelze wegdiffundieren kann. Wenn die Dicke dieser Randschicht, d.h. die Diffusionslänge, sehr klein gegen den Krümmungsradius der Interface ist, sollte eine lokale Beschreibung der Erstarrung sinnvoll sein. Denn die Diffusionslänge beschreibt die Reichweite der nichtlokalen Wechselwirkung. Wie sich zeigt, liefert das Boundary-Layer Modell (BLM) exzellente Ergebnisse in diesem Grenzfall [53], ist aber auch im umgekehrten Fall näher zur Realität als erwartet.

Zentraler Gedanke des BLM ist es, anstatt die Diffusionsgleichung zu lösen, jedem Interfacepunkt den Wärmeinhalt seiner lokalen Randschicht zuzuordnen und eine Bilanzgleichung für diesen aufzustellen, aus der dann die lokale Wachstumsgeschwindigkeit folgt. Dazu definieren wir den Wärmeinhalt  $H$  pro Interfaceelement  $\Delta S$

$$H = \int_0^\infty u \, dz = \alpha u_S l, \quad (6.116)$$

wobei die Integration in Normalenrichtung der Interface erfolgt.  $l$  ist die effektive Dicke der Randschicht,  $\alpha$  ist eine Konstante der Ordnung Eins, die für ein exponentiell abfallendes Profil exakt Eins wird, so daß wir im folgenden  $\alpha = 1$  setzen.  $u_S$  ist der Wert des Feldes an der Phasengrenze, der durch die Gibbs-Thomson Gleichung gegeben ist:

$$u_S = \Delta - d_0(1 - \varepsilon \cos(4\Theta)) \kappa - \beta v_n. \quad (6.117)$$

Nach der Definition der Schichtdicke  $l$ , siehe Abb. (6.8), folgt aus der Kontinuitätsgleichung (6.3)

$$v_n = -D \vec{\nabla} u \cdot \mathbf{n} \Big|_{Inter} = \frac{D u_S}{l} = \frac{D u_S^2}{H} \quad (6.118)$$

Für den Wärmeinhalt  $H \cdot \Delta S$  der Randschicht vor dem Interfaceelement  $\Delta S$  können wir nun die Bilanzgleichung aufstellen. Die gesamte freiwerdende latente Wärme pro Zeiteinheit ist  $(\Delta S) v_n$ , wovon aber der Anteil  $(\Delta S) v_n u_S$  verbraucht wird, um die unterkühlte Schmelze auf Schmelztemperatur aufzuheizen. Als Quellterm für die

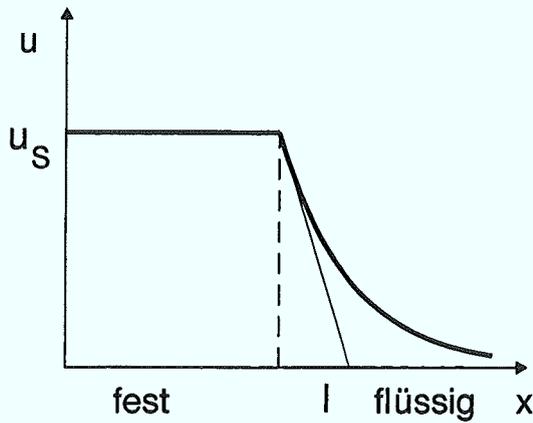


Abbildung 6.8: Temperaturprofil in Normalenrichtung  $x$  mit dem Randwert  $u_S$ .  $l$  stellt die Schichtdicke des Boundary-Layer Modells dar.

Randschicht bleibt somit  $(\Delta S) v_n (1 - u_S)$  übrig. Weiterhin kann die Wärme parallel zur Interface wegdiffundieren. Der über die Randschicht aufintegrierte Wärmestrom lautet  $\mathbf{J} = -Dl \vec{\nabla}_S u_S$ , was zum Diffusionsterm  $(\Delta S) \vec{\nabla}_S \mathbf{J}$  führt. Für den Fall  $\kappa l \ll 1$  erhalten wir die Gleichung

$$\left. \frac{d}{dt} (H \Delta S) \right|_n \approx (\Delta S) v_n (1 - u_S) + (\Delta S) D \vec{\nabla}_S \cdot \frac{H}{u_S} \vec{\nabla}_S u_S - (\Delta S) D \lambda H \quad (6.119)$$

Der letzte Term beschreibt dabei den Wärmeverlust aufgrund nichtidealer Isolation des Systems in der dritten Dimension. Mit Hilfe von

$$\left. \frac{d}{dt} (\Delta S) \right|_n = (\Delta S) v_n \kappa \quad (6.120)$$

kann der Faktor  $\Delta S$  eliminiert werden. Die Bewegungsgleichung für  $H$  lautet dann

$$\left. \frac{d}{dt} (H) \right|_n = v_n (1 - u_S - H \kappa) + D \vec{\nabla}_S \cdot H \vec{\nabla}_S (\ln u_S) - D \lambda H \quad (6.121)$$

Zusammen mit der Gibbs-Thomson Gleichung (6.117) für  $u_S$  und der Beziehung für  $v_n$  (6.118) ist damit das Boundary-Layer Modell vollständig definiert.

### 6.7.2. Selektion von Dendriten nahe Einheitsunterkühlung

Wir interessieren uns für nadelförmige stationäre Lösungen des Boundary-Layer Modells in zwei Dimensionen. In diesem Fall besteht eine eindeutige Zuordnung zwischen der Bogenlänge  $S$  und dem Winkel  $\Theta$  der Normalen zur Achse des Kristalls, so daß wir  $\Theta$  als unabhängige Variable verwenden und Ableitungen mittels

$$\frac{\partial}{\partial S} = \kappa \frac{\partial}{\partial \Theta} \quad (6.122)$$

umschreiben. Die Stationarität des Kristalls fordert

$$v_n = v_0 \cos \Theta, \quad (6.123)$$

und daß die Randschicht in einem mit der Geschwindigkeit  $v_0$  bewegten System invariant ist

$$\left. \frac{d}{dt} H \right|_{\Theta=\text{const}} = 0. \quad (6.124)$$

Zwischen der Normalenableitung und der Ableitung bei konstantem Winkel besteht der Zusammenhang

$$\left. \frac{d}{dt} \right|_{\mathbf{n}} = \left. \frac{\partial}{\partial t} \right|_{\Theta} - \kappa \frac{\partial v_n}{\partial \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \quad (6.125)$$

Unter Verwendung von (6.122–6.125) folgt aus Gl. (6.121) die stationäre Version des Boundary-Layer Modells:

$$v_0 \cos \Theta (1 - u_S) - \frac{D \kappa u_S^2}{\cos \Theta^2} - 2u_S D \kappa \tan \Theta \frac{du_S}{d\Theta} + \frac{D^2 \kappa}{v_0} \frac{d}{d\Theta} \left\{ \frac{u_S \kappa}{\cos \Theta} \frac{du_S}{d\Theta} \right\} - \lambda \frac{D^2 u_S^2}{v_0 \cos \Theta} = 0 \quad (6.126)$$

mit  $u_S = \Delta - d_0 \kappa (1 - \varepsilon \cos(4\Theta)) - \beta v_0 \cos \Theta$  und  $\cos(4\Theta) = 1 - 8 \cos^2 \Theta \sin^2 \Theta$ . Die Form und die Geschwindigkeit der Nadelkristalle wird durch diese nichtlineare Differentialgleichung 2. Ordnung für die Krümmung vollständig beschrieben. Das stellt eine erhebliche Vereinfachung der exakten Entwicklungsgleichung (2.29) dar.

In dieser Gleichung läßt sich wiederum die singuläre Störung durch die Kapillaritätslänge  $d_0$  erkennen, denn  $d_0$  multipliziert die zweite und damit die höchste Ableitung der Gleichung. In diesem Fall erwarten wir, daß Gl. (6.126) nur für einen diskreten Satz von Geschwindigkeiten eine nadelförmige Lösung besitzt.

Bei  $\Delta \approx 1$  ist auch  $u_S \approx 1$  und wir können zunächst die Ableitungen in (6.126) vernachlässigen, um die Form des Kristalls zu berechnen. Die Ableitungsterme sind nur für die Geschwindigkeitsselektion von Bedeutung. Man erhält dann

$$\kappa = \frac{v_0 \cos \Theta^3 (1 - \Delta + \beta v_0 \cos \Theta) / D - \lambda D \cos \Theta / v_0}{1 - \frac{v_0 d_0}{D} (1 - \varepsilon \cos(4\Theta)) \cos \Theta^3} \quad (6.127)$$

Im Ivantsovlimites, d.h. bei verschwindender Kapillaritätslänge  $d_0 = 0$  sowie  $\lambda = 0$  und  $\beta = 0$  ergibt sich

$$\kappa = \frac{v_0}{D} \cos \Theta^3 (1 - \Delta). \quad (6.128)$$

Das ist die Gleichung einer Parabel mit der Pecletzahl

$$p = v_0 R / (2D) = v_0 / (2D \kappa(0)) = \frac{1}{2(1 - \Delta)}. \quad (6.129)$$

Dies stimmt im Limes  $\Delta \rightarrow 1$  genau mit der Lösung des vollen Modells, d.h. mit der Ivantsovbeziehung (2.20) überein. Ohne Verlustterm  $\lambda = 0$  hat die Krümmung eine Nullstelle bei

$$v_0 \cos \Theta_0 = \frac{\Delta - 1}{\beta} \quad (6.130)$$

Dies entspricht einer im Winkel  $\Theta_0$  zur Dendritenachse wachsenden planaren Front. Diese Kristallform wurde von Brener *et al* [37] als *dreieckiger Dendrit* bezeichnet, da die Spitze wie bei einem Dendriten parabolisch ist, aber die Gesamtform dreieckig ist. Sobald in diesem System eine stationäre ebene Lösung existiert, kann die Asymptotik des Kristalls nicht mehr parabolisch sein, sondern dreieckig, wobei der Winkel durch das Verhältnis der Dendritengeschwindigkeit zur Geschwindigkeit der planaren Front bestimmt wird. Bei nichtverschwindendem Verlustterm  $\lambda \neq 0$  und kinetischen Koeffizienten  $\beta \neq 0$  existiert für alle Unterkühlungen eine stationäre Front. Folglich sind die Dendriten immer dreieckig, was durch Gl. (6.127) bestätigt wird. Der Einfachheit halber betrachten wir (6.127) für  $\beta = 0$  und finden, daß die Krümmung bei

$$v_0 \cos \Theta_0 = D \sqrt{\frac{\lambda}{1 - \Delta}} \quad (6.131)$$

verschwindet, was wiederum der Geschwindigkeit einer schrägen planaren Front entspricht (6.5).

Diese Überlegungen gelten nicht nur für Dendriten, sondern können auch auf andere stationäre Strukturen, wie Doublonen, verallgemeinert werden. In Gl. 6.131 ist  $v_0$  einfach durch die Wachstumsgeschwindigkeit der jeweiligen Struktur zu ersetzen. Insbesondere konnte die Existenz von *dreieckigen Doublonen* und die Gültigkeit dieser generalisierten Gleichung mit Hilfe dynamischer Simulationen bestätigt werden, Abb. 6.5b, s. Abschnitt 6.6).

Gleichung (6.127) liefert zwar die Form des Dendriten, aber für die Geschwindigkeitsselektion müssen die differentiellen Terme in (6.126) mitberücksichtigt werden, die eine singuläre Störung in diesem Problem darstellen. Wir folgen hier der kompaktesten Analyse der Geschwindigkeitsselektion<sup>2</sup> von Brener und Mel'nikov [37], die auf der analytischen Fortsetzung von Gl. (6.126) in die komplexe Ebene und der Untersuchung der Gleichung in der Nähe singulärer Punkte beruht.

Bei kleiner Anisotropie  $\varepsilon$  sind singuläre Terme von Bedeutung, wenn  $(1 - \varepsilon \cos(4\Theta))$  beginnt, signifikant von Eins abzuweichen, d.h. wenn  $\varepsilon \cos(4\Theta)$  von der Ordnung Eins wird. Das ist in der Nähe des singulären Punktes  $\tan \Theta \approx i$  der Fall. Dort wird  $|\cos \Theta|$  sehr groß und bisher vernachlässigte differentielle Terme beginnen eine entscheidende Rolle zu spielen. Im Grenzfall  $|1 - \Delta| \ll 1$ ,  $\beta D/d_0 \ll 1$  und  $\lambda d_0^2 \ll 1$  kann jedoch der vorletzte, komplizierte Term in Gl. (6.126) in der Nähe des singulären Punktes vernachlässigt werden. Dies wird durch die folgenden Rechnungen gerechtfertigt werden.

Zur Untersuchung der Gleichung in der Nähe des singulären Punktes  $\tan \Theta \approx i$  blähen wir zunächst das Gebiet in unmittelbarer Nähe dieses Punktes mittels einer

<sup>2</sup>In einer früheren Arbeit von Langer und Hong [53] wurde die Geschwindigkeit des Dendriten für denselben Grenzfall  $\Delta \rightarrow 1$  aber ohne Kinetik und Relaxation mittels einer WKB-Analyse abgeleitet.

Variablentransformation auf:

$$\tan \Theta = i(1 - \varepsilon^{1/2}\tau). \quad (6.132)$$

Die Skalierung mit  $\varepsilon^{1/2}$  folgt aus der Forderung  $\varepsilon \cos(4\Theta) \sim 1$ . In der neuen Variablen  $\tau$  gilt dann für  $\tau\varepsilon^{1/2} \ll 1$

$$\begin{aligned} \cos \Theta &\sim \frac{1}{\sqrt{2\tau\varepsilon^{1/2}}} \\ \sin \Theta &\sim \frac{i}{\sqrt{2\tau\varepsilon^{1/2}}} \\ 1 - \varepsilon \cos(4\Theta) &\sim 1 - \varepsilon(1 - 8 \cos^2 \Theta \sin^2 \Theta) \sim 1 - \frac{2}{\tau^2} \end{aligned} \quad (6.133)$$

Um die homogenen Terme in (6.126) auszubalancieren, d.h. auf dieselbe Ordnung in  $\varepsilon$  zu bringen, führen wir die dimensionslose Geschwindigkeit  $V$ , Krümmung  $K$ , den kinetischen Koeffizienten  $B$  und den Relaxationskoeffizienten  $\Lambda$  ein:

$$v_0 = V \frac{D}{d_0} \varepsilon^{3/4}, \quad \kappa = \frac{1}{d_0} KV \varepsilon^{1/2}, \quad B = \frac{D\beta}{d_0}, \quad \Lambda = \lambda d_0^2 \quad (6.134)$$

Gl. (6.126) reduziert sich dann in der Nähe des singulären Punktes auf eine nichtlineare, inhomogene Differentialgleichung 1. Ordnung der Form

$$a_0(\tau)K \frac{dK}{d\tau} + a_1(\tau)K = \delta(\tau) \quad (6.135)$$

mit den Koeffizienten

$$\begin{aligned} a_0(\tau) &= 4V\tau \left(1 - \frac{2}{\tau^2}\right) \\ a_1(\tau) &= 2\tau - \frac{V}{\sqrt{2\tau}} \left(1 - \frac{2}{\tau^2}\right) \\ \delta(\tau) &= \frac{BV}{2\tau} + \frac{1 - \Delta}{\sqrt{2\varepsilon\tau}} - \frac{\Lambda\sqrt{2\tau}}{V^2\varepsilon^{3/2}}. \end{aligned} \quad (6.136)$$

Die Inhomogenität  $\delta(\tau)$  ist laut Voraussetzung klein, so daß wir den differentiellen Term in (6.135) zunächst vernachlässigen können, da er von der Ordnung  $\delta^2$  ist und erhalten

$$K_{out} \sim \frac{\delta(\tau)}{a_1(\tau)}. \quad (6.137)$$

Das ist aber nur gerechtfertigt, solange  $a_1$  keine Nullstelle besitzt. Für hohe Geschwindigkeiten  $V > V_0$  hat aber  $a_1$  zwei Nullstellen, eine Nullstelle bei  $V = V_0$  und keine Nullstellen für  $V < V_0$ . In der Nähe einer Nullstelle bei  $\tau = \tau_0$  können wir in (6.135) den linearen Term in  $K$  vernachlässigen und die Differentialgleichung näherungsweise lösen:

$$K_{in} \sim \pm \sqrt{\frac{2\delta(\tau_0)(\tau - \tau_0)}{a_0(\tau_0)}} \quad (6.138)$$

Liegt bei  $\tau_0$  nur eine einfache Nullstelle, so ändert sich das Vorzeichen von  $K_{out}$  bei Durchgang durch die Nullstelle und es nicht möglich, diese beiden äußeren Lösungen durch die innere wurzelförmige Lösung  $K_{in}$  aneinander anzupassen. Das bedeutet, die maximal mögliche Geschwindigkeit  $V = V_0$  (und damit die vom Dendriten gewählte) wird in führender Ordnung in der kleinen Inhomogenität  $\delta$  durch die Bedingung

$$\left. \frac{da_1}{d\tau} \right|_{\tau=\tau_0} = 0, \quad a_1(\tau_0) = 0 \quad (6.139)$$

bestimmt. Daraus folgt

$$V_0 = \frac{7}{4} \left( \frac{56}{3} \right)^{3/4}, \quad \tau_0 = \left( \frac{14}{3} \right)^{1/2} \quad (6.140)$$

$v = D V_0 \varepsilon^{3/4} / d_0$  ist damit die Grenzgeschwindigkeit eines Dendriten bei Einheitsunterkühlung  $\Delta = 1$  ohne Kinetik und Relaxation. Um diese Einflüsse zu berechnen, entwickelt man  $a_1$  in linearer Ordnung in  $(V_0 - V)$ , quadratisch in  $(\tau - \tau_0)$  und setzt  $V = V_0, \tau = \tau_0$  in den Koeffizienten  $a_0$  und  $\delta$ . Mit Hilfe des kleinen Parameters

$$\alpha = \frac{B V_0}{2 \tau_0} + \frac{1 - \Delta}{\sqrt{2 \varepsilon \tau_0}} - \frac{\Lambda \sqrt{2 \tau_0}}{V_0^2 \varepsilon^{3/2}}, \quad (6.141)$$

der die kleine Inhomogenität von (6.135) charakterisiert, werden neue Variablen eingeführt

$$K = y \alpha^{3/5}, \quad \tau - \tau_0 = x \alpha^{1/5}, \quad V = V_0 - \gamma \alpha^{2/5}. \quad (6.142)$$

Als Resultat erhalten wir eine Eigenwertgleichung für den quantisierten Parameter  $\gamma$ :

$$4 V_0 \tau_0 \left( 1 - \frac{2}{\tau_0^2} \right) y \frac{dy}{dx} + y \left\{ \frac{2 \tau_0}{V_0} \gamma + \frac{21}{4} \left( \frac{3}{14} \right)^{1/2} x^2 \right\} = 1. \quad (6.143)$$

Denn nur für bestimmte Parameter  $\gamma_n$  geht die Lösung von (6.143) bei  $|x| \gg 1$  in die gebundene asymptotische Lösung  $y_{out} \sim x^{-2}$  über. Es zeigt sich, daß  $\gamma_n \sim n^{2/5}$  für  $n \gg 1$  [37]. Die maximale Geschwindigkeit entspricht dem minimalen Eigenwert  $\gamma_0 \sim 1$ . Mit der Skalierung (6.142) kann jetzt im nachhinein das Weglassen des vorletzten Terms in Gl. (6.126) gerechtfertigt werden.

Die Geschwindigkeit des Dendriten beträgt somit

$$v = \frac{D}{d_0} \varepsilon^{3/4} \left\{ V_0 - \gamma_0 \left( \frac{V_0 \beta D}{2 \tau_0 d_0} + \frac{1 - \Delta}{\sqrt{2 \tau_0 \varepsilon}} - \frac{\lambda d_0^2 \sqrt{2 \tau_0}}{V_0^2 \varepsilon^{3/2}} \right)^{2/5} \right\}, \quad (6.144)$$

wobei  $V_0$  und  $\tau_0$  durch Gl. (6.140) definiert sind.

Im von Brener *et al* [37] diskutierten Fall ohne Relaxationskoeffizienten  $\lambda$  existieren normale, parabolische Dendriten bis zur Unterkühlung  $\Delta = 1$ . Oberhalb davon gibt es dreieckige Dendriten bis zu einer kritischen Unterkühlung  $\Delta_C$ . Bei  $\Delta_C$  erreicht

die Geschwindigkeit der ebenen Front  $v_{\text{eben}} = (\Delta - 1)/\beta$  die des Dendriten  $v_{\text{dend}} \approx V_0 \varepsilon^{3/4} D/d_0$ , woraus

$$\Delta_C(\lambda = 0) = 1 + \varepsilon^{3/4} V_0 \frac{\beta D}{d_0} \quad (6.145)$$

folgt. Die Ableitung von (6.144) ist damit nur für  $V_0 \varepsilon^{3/4} \ll 1$  gültig, denn  $\Delta_C$  muß natürlich noch unterhalb der Grenze der absoluten Stabilität

$$\Delta_S(\lambda = 0) = 1 + \frac{\beta D}{d_0} \quad (6.146)$$

liegen, bei der die ebene Front stabil gegen Störungen beliebiger Wellenlänge wird. Bei vorhandener Relaxation  $\lambda \neq 0$  ändert sich die Situation dahingehend, daß es jetzt nur noch dreieckige Dendriten gibt für alle Unterkühlungen kleiner als die kritische. Diese kann sowohl größer als auch kleiner als Eins sein und läßt sich wiederum aus der Gleichsetzung von Dendritengeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der Ebene ermitteln. Der Einfachheit halber wird  $\Delta_C$  hier nur für  $\beta = 0$  angegeben

$$\Delta_C(\beta = 0) = 1 - \frac{\lambda d_0^2}{(V_0 \varepsilon^{3/4})^2}, \quad \lambda d_0^2 \ll 1, \quad V_0 \varepsilon^{3/4} \ll 1. \quad (6.147)$$

Diese Überlegungen gelten ganz analog auch für Doublonen: Für alle Unterkühlungen kleiner als die kritische Unterkühlung  $\Delta_C^{Doub}$  und  $\lambda > 0$  sind Doublonen immer dreieckig.  $\Delta_C^{Doub}$  folgt aus der Gleichsetzung der Geschwindigkeit der Doublonen mit der der ebenen Grenzfläche und verringert sich mit anwachsender Relaxationsstärke, da der Verdampfungsterm  $\lambda$  effektiv wie eine Erhöhung der Unterkühlung wirkt.

$\Delta_C^{Doub}$  ist auch bei  $\beta \neq 0$  stets kleiner oder gleich Eins (s. Abb. 6.1b), da der lange Kanal innerhalb des Doublons bedeutet, daß die feste und flüssige Phase im Gleichgewicht sind. Das ist aber unmöglich bei  $\Delta > 1$ . Die Existenz dieser *Dreiecks-doublonen* wurde numerisch bestätigt (s. Abschnitt 6.6.). Der Winkel des "Dreiecks" erfüllt Gl. 6.131.

## 7. KINETISCHE DENDRITEN

Dendriten, d.h. stationär wachsende nadelförmige Strukturen, existieren nur in anisotropen Systemen (s. Abschnitt 2.3.3.). In den meisten Arbeiten zum dendritischen Wachstum wird allerdings nur die Anisotropie der Oberflächenspannung berücksichtigt. Bei hohen Unterkühlungen tritt eine zunehmende Verletzung des lokalen thermischen Gleichgewichts an der Phasengrenze ein, die man durch einen kinetischen Koeffizienten  $\beta$  in der Randbedingung (7.1) phänomenologisch beschreibt. Dieser Koeffizient kann anisotrop sein. Das Wachstum der Dendriten wird unter bestimmten Voraussetzungen von dieser kinetischen Anisotropie dominiert. Dieser Grenzfall sowie der Übergang des von der Kapillaritätslänge kontrollierten Regimes zum kinetisch dominierten Regime soll hier numerisch untersucht werden.

### 7.1. Numerische Methode

Zunächst wurde als einzige Veränderung des dynamischen Codes (Abschnitt 3.2.) die Gibbs-Thomson Randbedingung

$$u_{Inter} = \Delta - d_0\{1 - \varepsilon \cos(4\theta)\}\kappa - \beta\{1 - \varepsilon_{kin} \cos(4(\theta - \theta_0))\}v \quad (7.1)$$

um einen kinetischen Koeffizienten  $\beta > 0$  erweitert mit der kinetischen Anisotropie  $\varepsilon_{kin}$ .  $\theta_0$  beschreibt eine mögliche Abweichung der Vorzugsrichtungen der beiden Anisotropien  $\varepsilon_{kin}$  und  $\varepsilon$ . Für die Geschwindigkeit  $v$  wurde dabei die im letzten Diffusionsschritt ermittelte lokale Normalengeschwindigkeit eingesetzt. Dies ging für kleine kinetische Koeffizienten  $\beta < 0.5$  gut, d.h. es wurde eine stabile stationäre Lösung gefunden.

Bei höheren kinetischen Koeffizienten traten allerdings bereits nach 5 – 10 Zeitschritten ( $\delta t = 1$ ) extreme Oszillationen der Normalengeschwindigkeiten an fast allen Interfacepunkten auf, die sich rasch auf  $\pm\infty$  aufschaukelten. Das läßt vermuten, daß es sich hier um eine rein numerische Instabilität handelt, die aus der nichtselbstkonsistenten Bestimmung der Randbedingung herrührt. Denn einerseits wird die Randbedingung verwendet, um die Geschwindigkeit  $v$  zu bestimmen, andererseits geht diese wiederum in die Randbedingung ein. Im folgenden soll gezeigt werden, daß es genau diese Rückkopplung ist, die zur Instabilität führt. Danach wird ein Verfahren angegeben, das dieses Problem vermeidet.

### 7.1.1. Analyse der Instabilität

Die Berechnung der Geschwindigkeit  $v$  und die Festsetzung der Randwerte  $u$  durch das Programm kann näherungsweise beschrieben werden durch

$$v^n = \frac{D}{a}(u^n - \tilde{u}) \quad (7.2)$$

$$u^{n+1} = \Delta - \beta v^n, \quad (7.3)$$

wobei  $a$  die Gitterkonstante des Diffusionsgitters ist und der Index  $n$  die Anzahl der Iterationen bezeichnet.  $\tilde{u}$  ist der Wert des Diffusionsfeldes kurz vor der Grenzfläche und kann hier als zeitlich konstant angenommen werden, da sich die Instabilität auf einer extrem schnellen Zeitskala ausprägt.

Einsetzen von (7.2) in (7.3) gibt:

$$u^{n+1} = \Delta - \frac{\beta D}{a}(u^n - \tilde{u}) \quad (7.4)$$

Sei  $u_s$  die stationäre Lösung, d.h.  $u_s^{n+1} = u_s^n$ . Betrachtet man nun eine kleine Abweichung  $\delta u$  von der stationären Lösung und setzt  $u = u_s + \delta u$  in Gl. (7.4) ein, so folgt

$$\delta u^{n+1} = -\frac{\beta D}{a}\delta u^n \quad (7.5)$$

wegen  $u_s = \Delta - \beta D(u_s - \tilde{u})/a$ . Daraus folgt, daß für  $\beta D/a > 1$ , also in unserer Normierung für  $\beta > 1$  tatsächlich eine oszillatorische Instabilität auftritt. Die gemessene Stabilitätsgrenze  $\beta_c \approx 0.5$  ist damit von derselben Ordnung wie die theoretisch erhaltene von  $\beta_c = 1$ .

### 7.1.2. Beseitigung der Instabilität

Eine Möglichkeit zur Beseitigung der Instabilität wäre ein implizites Verfahren, was aber sowohl von der Programmierung als auch von der Rechenzeit her zu aufwendig ist. Die Idee für ein wesentlich einfacheres Verfahren ist die folgende: In Gl. (7.3) wird statt der aktuellen Geschwindigkeit  $v_n$  eine andere Geschwindigkeit  $\tilde{v}_n$  verwendet, die sich auf einer langsameren Zeitskala  $\tau$  als die der Instabilität ändert, aber auf die wirkliche Geschwindigkeit  $v_n$  konvergiert. Diese Zeitskala  $\tau$  muß natürlich immer noch schnell gegen die Zeitskala sein, auf der die Dynamik der Strukturbildung abläuft. Dies ist aber problemlos möglich, da die Instabilität nicht von der physikalischen Zeitdifferenz  $\delta t$  abhängt und man diese nur klein genug wählen muß. Das dieses Verfahren prinzipiell zum Erfolg führen sollte, wird klar, wenn man den Limit  $\tau \rightarrow \infty$  betrachtet. In diesem Fall ist  $\tilde{v}$  eine Konstante und die lokale Geschwindigkeit geht überhaupt nicht mehr in die Randbedingung ein. Man hat dann eine Randbedingung ohne kinetischen Koeffizienten, aber mit einer renormierten

Unterkühlung  $\tilde{\Delta} = \Delta - \beta\tilde{v}$ . Damit treten natürlich keine Instabilitäten mehr auf. Das System (7.2, 7.3) wird also erweitert auf:

$$v^n = \frac{D}{a}(u^n - \tilde{u}) \quad (7.6)$$

$$\tilde{v}^n = \tilde{v}^{n-1} - \frac{1}{\tau}(\tilde{v}^{n-1} - v^n) \quad (7.7)$$

$$u^{n+1} = \Delta - \beta\tilde{v}^n, \quad (7.8)$$

Fortlaufendes Einsetzen von Gl. (7.6, 7.7) für  $n, n-1, n-2$  usw. in Gl. (7.8) führt dann zu folgender Formel:

$$\begin{aligned} u^{n+1} &= \Delta - \frac{\beta D}{a\tau} \sum_{l=0}^{n-1} \left(1 - \frac{1}{\tau}\right)^l \{u^{n-l} - \tilde{u}\} \\ &\quad - \beta \left(1 - \frac{1}{\tau}\right)^n \tilde{v}^0 \end{aligned} \quad (7.9)$$

Für großes  $n$  und  $\tau > 0.5$  kann das Restglied vernachlässigt werden. Für die stationäre Lösung folgt

$$u_s = \Delta - \frac{\beta D}{a\tau} (u_s - \tilde{u}) \sum_{l=0}^{n-1} \left(1 - \frac{1}{\tau}\right)^l, \quad (7.10)$$

woraus sich für  $n \rightarrow \infty$ ,  $u_s = \Delta - \beta D(u_s - \tilde{u})/a$  wie erwartet ergibt, denn die Relaxationsprozedur (7.7) darf natürlich keinen Einfluß auf die stationäre Lösung haben. Nimmt man eine kleine Störung  $\delta u$  der stationären Lösung an, so folgt aus (7.9)

$$\delta u^{n+1} = K (\delta u^n + R\delta u^{n-1} + R^2\delta u^{n-2} + \dots) \quad (7.11)$$

mit  $K = -\beta D/(a\tau)$  und  $R = 1 - 1/\tau$ . Aufschreiben von (7.11) für verschiedene  $n$ , d.h.

$$\begin{aligned} \delta u^n &= K (\delta u^{n-1} + R\delta u^{n-2} + R^2\delta u^{n-3} + \dots) \\ \delta u^{n-1} &= K (\delta u^{n-2} + R\delta u^{n-3} + R^2\delta u^{n-4} + \dots) \end{aligned} \quad (7.12)$$

usw. und ineinandereinsetzen führt zu

$$\delta u^{n+1} = K(K+R)^l \delta u_{n-l} + \sum_{j=l+1}^{\infty} \gamma_j \delta u^{n-j} \quad \text{für } l = 0, 1, 2, \dots, \quad (7.13)$$

wobei die  $\gamma_j$  irgendwelche Funktionen von  $K$  und  $R$  sind, die den Einfluß weiter in der Vergangenheit liegender Störungen beschreiben. Ob eine Störung im Verlauf folgender Iterationen abklingt oder anwächst, hängt also von der Größe  $K+R = 1 - 1/\tau - D\beta/(a\tau)$  ab. Stabilität wird erreicht, wenn  $|K+R| < 1$ , d.h. wenn gilt

$$\tau > \frac{1}{2} \left(1 + \frac{D\beta}{a}\right). \quad (7.14)$$

Damit hat man ein stabiles Iterationsverfahren zur Verfügung, das die selbstkonsistente Festlegung der Randbedingung während der dynamischen Entwicklung erlaubt. Da sich die Zeitskala  $\tau$  nur auf die Anzahl der Zeitschritte bezieht, kann der eigentliche Wachstumsprozeß durch eine Verringerung der physikalischen Schrittweite  $\delta t$  stets unbeeinflusst von dieser Prozedur gehalten werden. Mit dem Einbau der Erweiterung (7.7, 7.8) in den numerischen Code verschwanden die Instabilitäten für große  $\beta$  bei hinreichend großem  $\tau$ , das etwas größer war als durch die Bedingung (7.14) gefordert. Wie später noch erläutert wird, traten in einigen Simulationen oszillatorische Muster auf. Zum Testen des Iterationsverfahrens wurde einer dieser Läufe mit einer verdoppelten Relaxationszeit  $\tau$  wiederholt, was zu keinen signifikanten Änderungen der Dynamik führte.

## 7.2. Resultate

### 7.2.1. Kinetische und kapillare Anisotropie parallel zueinander

Als erstes wurde der numerische Code wiederum mit Hilfe früherer Greensfunktions-Simulationen überprüft [78]. Besonders wichtig war dabei ein Vergleich im möglichst stark von der Kinetik dominierten Bereich, d.h. bei großem kinetischen Koeffizienten  $\beta$ . Dazu wurden zwei Simulationen bei der Unterkühlung  $\Delta = 0.45$  und dem Anisotropieverhältnis  $\nu = \varepsilon_{kin}/\varepsilon = 1$  durchgeführt, siehe Spalte 1 und 2 in Tab. 7.1. Die Vorzugsrichtungen beider Anisotropien stimmen überein, d.h. der Winkel  $\theta_0$  ist Null in (7.1). Die Werte in Klammern in der Tabelle sind die Vergleichswerte aus [78], wobei der besseren Vergleichbarkeit wegen die Geschwindigkeit  $V_{Tip}$  und der Radius  $R_{Tip}$  schon auf die internen Einheiten der dynamischen Simulation umgerechnet wurden. Die Übereinstimmung der Tip-Geschwindigkeiten ist sehr gut (Fehler  $< 0.9\%$ ), die gemessenen Tip-Radien liegen allerdings etwas zu hoch. Dies sollte nicht beunruhigen, da diese Radien mit 2 bis 4 GE (GE=Gittereinheiten) sehr klein sind und an der numerischen Auflösungsgrenze liegen. Abweichungen sind deshalb normal.

Als nächstes wurde versucht, sich dem Grenzfall des rein kinetischen Dendriten zu nähern. In diesem Limit  $D\beta \gg d_0$  wird der Dendrit unabhängig von der Kapillaritätslänge und der Diffusionskonstanten.

Für die Geschwindigkeit sollte dann bei  $\tilde{\mu} = p\sqrt{(\varepsilon_{kin})2D\beta}/d_0 \gg 1$  gelten [37]

$$v = \frac{p\varepsilon_{kin}^{5/4}}{\gamma_0\beta} \quad (7.15)$$

mit der Konstanten  $\gamma_0$  von der Ordnung Eins. Die vier durchgeführten Messungen, in denen die Kapillaritätslänge  $d_0$  schrittweise verringert wurde, zeigen, daß die Geschwindigkeit  $v$  nicht mehr umgekehrt proportional zu  $d_0$  ist wie im diffusiven Wachstum und sich immer weniger ändert (Spalte 5 bis 8 in Tab. 7.1). Die Extrapolation auf  $d_0 = 0$  ergab allerdings einen sehr kleinen Wert für die Konstante

$\gamma_0 = 0.0877$ . Zu  $d_0 = 0$  selbst konnte keine Simulation durchgeführt werden. Denn die Tip-Spitze blieb zwar stabil, die Interface wurde aber immer rauer und der Seitenarmabstand immer geringer, da er von  $d_0$  abhängt, Abb. 7.1.

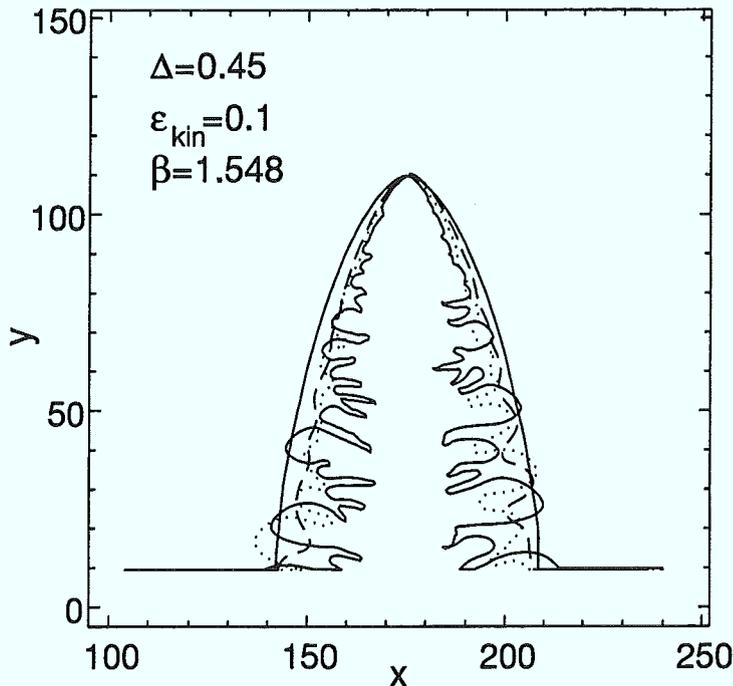


Abbildung 7.1: Kinetischer Dendrit mit isotroper Oberflächenspannung. Durchführung des Grenzübergangs  $d_0 \rightarrow 0$  bei ansonsten gleichen Parametern (Spalte 5 bis 8 in Tab. 7.1). Parameter:  $\Delta = 0.45$ ,  $\varepsilon_{kin} = 0.1$ ,  $\varepsilon = 0$ ,  $\beta = 1.5485$ ,  $d_0 = 0.03097$  (glatte durchgezogene Kurve),  $d_0 = 0.0155$  (gestrichelt),  $d_0 = 0.0077$  (gepunktet),  $d_0 = 0.0008$  (aufgefaltete durchgezogene Kurve).

### 7.2.2. Kinetische und kapillare Anisotropie $45^\circ$ zueinander

Der interessanteste Fall liegt vor, wenn die Vorzugsrichtungen der kapillaren und der kinetischen Anisotropie einen Winkel von  $45^\circ$  einschließen ( $\theta_0 = 45^\circ$ ), so daß beide Effekte in Konkurrenz zueinander stehen. Der Parameter

$$\mu = 2p\varepsilon^{1/2} \frac{D\beta}{d_0} \quad (7.16)$$

dient dabei als Maß für die Stärke des kinetischen Einflusses gegenüber dem diffusiven Einfluß. Die Theorie (Brenner *et al* [37]) sagt für alle  $\mu$  stationäre kapillare Dendriten voraus, die in die Vorzugsrichtung der kapillaren Anisotropie wachsen. Kinetische Dendriten, die in die durch die kinetische Anisotropie bevorzugte Richtung, d.h. im Winkel von  $45^\circ$  zu den kapillaren Dendriten wachsen, sind allerdings

erst oberhalb eines bestimmten Wertes  $\mu_{crit}$  möglich. Die kapillaren Dendriten sind in diesem Bereich langsamer als die kinetischen und zumindest nichtlinear instabil. Es gibt keine stationären Lösungen für andere Richtungen als diese beiden. Untersuchungen der linearen Stabilität im Rahmen des Boundary-Layer Modells von Liu *et al* [79] (s. Abschnitt 6.7.) zeigten sogar, daß bei Erhöhung von  $\mu$  die kapillaren Dendriten instabil werden, bevor stabile kinetische Dendriten existieren können. Es wurde also eine Lücke gefunden  $\mu_1 < \mu < \mu_2$ ,  $\mu_2 \gtrsim \mu_{crit}$ , in der beide Arten von Dendriten eine lineare oszillatorische Instabilität aufwiesen und komplexe instationäre Muster beobachtet wurden. Damit war die Möglichkeit der Koexistenz beider Arten von Dendriten ausgeschlossen.

Dieser Übergang wurde aber bis jetzt noch nicht im volldynamischen, realistischen Erstarrungsmodell untersucht.

Der kritische Wert  $\mu_{crit}$  ist abhängig vom Verhältnis der Anisotropien  $\nu = \varepsilon_{kin}/\varepsilon$  und beträgt  $\mu_{crit} \sim 1$  bei  $\nu = 1$ . Ansonsten gilt [37]

$$\begin{aligned} \mu_{crit} &\sim \nu^{-1} && \text{für } \nu \gg 1 \\ \mu_{crit} &\sim \nu^{-3/2} && \text{für } \nu \ll 1. \end{aligned} \quad (7.17)$$

Zur Untersuchung des Übergangs bei  $\nu = 1$  wurden Dendriten mit großem  $\mu$  in einem breiten Kanal initialisiert, die mit Sicherheit in Richtung der kinetischen Anisotropie, d.h. in Kanalrichtung wachsen würden. Der  $45^\circ$ -Winkel wird durch einen Vorzeichenunterschied zwischen  $\varepsilon$  und  $\varepsilon_{kin}$  realisiert, wobei ein positives Vorzeichen bedeutet, daß die Vorzugsrichtung der jeweiligen Anisotropie mit der Kanalrichtung übereinstimmt. Würde man z.B. im kinetischen Bereich ( $\mu \gg 1$ ) die falsche Vorzeichenwahl treffen, d.h.  $\varepsilon > 0$  und  $\varepsilon_{kin} < 0$ , so würde sich die initialisierte Parabel in zwei nach rechts und links wachsende Dendriten aufspalten, die bald auf die Wand treffen und somit nicht weiter sinnvoll untersucht werden können, Abb. 7.2b.

Man nähert sich nun von oben dem Übergangsbereich, indem  $\mu$  schrittweise reduziert wird. Dabei treten starke Oszillationen der Geschwindigkeit und des Tip-Radius auf. Obwohl die Spitze nicht mehr parabolisch ist, sondern aufgrund einer starken Seitenarmbildung periodisch verformt wird, bleibt die Grundstruktur eines Dendriten mit einem Hauptstamm und regelmäßigen Ästen erhalten bis zu einem Wert von  $\mu \approx 0.5$ . Bei noch geringerem  $\mu$  erfolgt die Bildung der kapillaren Dendriten, die im Winkel von  $45^\circ$  zur Kanalachse wachsen.

Beginnt man nun den Übergang vom Bereich der kapillaren Dendriten her zu verfolgen, d.h. startet mit  $\mu \ll 0.5$ ,  $\varepsilon > 0$  und  $\varepsilon_{kin} < 0$ , so ergibt sich dasselbe Szenario, Abb. 7.3–7.6. Je näher man dem Übergangspunkt kommt, desto stärkere Seitenarmbildung tritt auf, die zu starken, regelmäßigen Oszillationen der Geschwindigkeit und periodischen asymmetrischen Verformungen der Dendritenspitze führt. Die Seitenarme weisen eine regelmäßige Struktur auf. Trägt man die dimensionslose Wachstumsrate  $\sigma = vd_0/(2Dp^2)$  als Funktion des Parameters  $\mu$  bei konstanter Unterkühlung, Anisotropie und Kapillaritätslänge auf (nur  $\beta$  wird variiert), Abb. 7.7, findet man als Schnittpunkt des kapillaren und kinetischen Zweigs den kritischen Wert  $\mu_c = 0.617$ ,

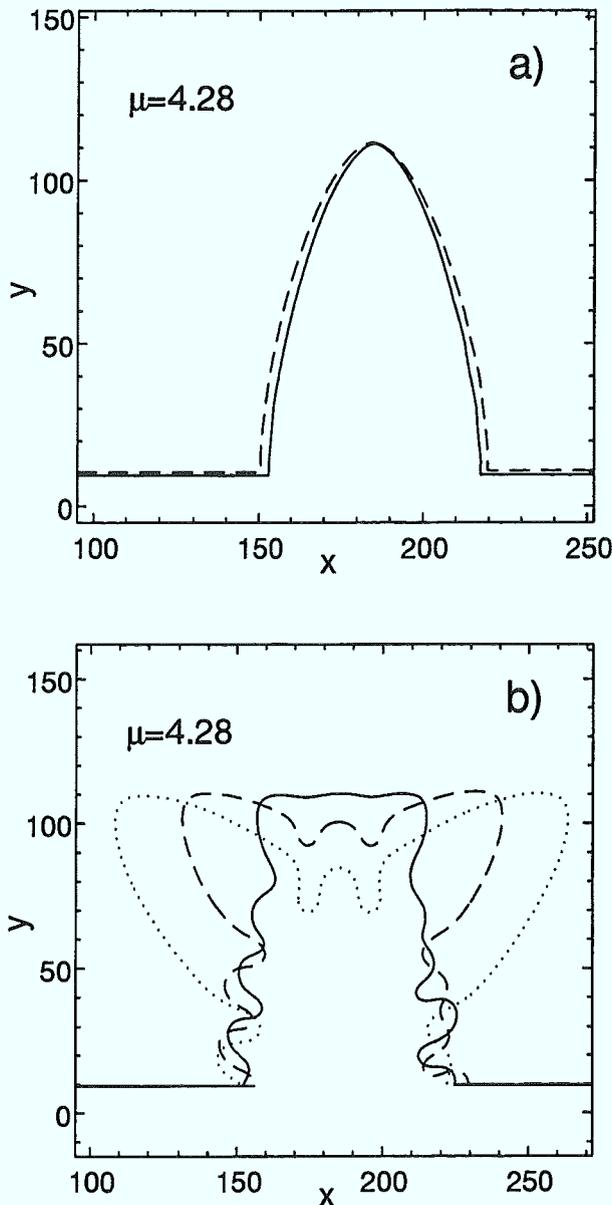


Abbildung 7.2: a)  $\varepsilon_{kin} = 0.1$ , Überlagerung des stationären Zustands zweier kinetischer Dendriten, Einfluß einer Richtungsänderung der kapillaren Anisotropie:  $\varepsilon = 0.1$ , d.h. parallel zur Vorzugsrichtung der kinetischen Anisotropie (durchgezogene Linie) und  $\varepsilon = -0.1$ , d.h. die Vorzugsrichtungen beider Anisotropien schließen einen Winkel von  $45^\circ$  ein (gestrichelte Linie). Die Wachstumsrichtung wird eindeutig durch die kinetische Anisotropie festgelegt, was konsistent ist mit dem hohen  $\mu$ -Wert,  $\mu \gg 1$ . b)  $\varepsilon_{kin} = -0.1$ ,  $\varepsilon = 0.1$ , Zeitentwicklung eines kinetischen Dendriten mit einem in die falsche Richtung (Richtung der kapillaren Anisotropie) wachsenden Dendriten als Anfangsbedingung. Sonstige Parameter:  $\Delta = 0.45$ ,  $\beta = 1.5485$ ,  $d_0 = 0.03097$ ,  $\mu = 4.28$ .

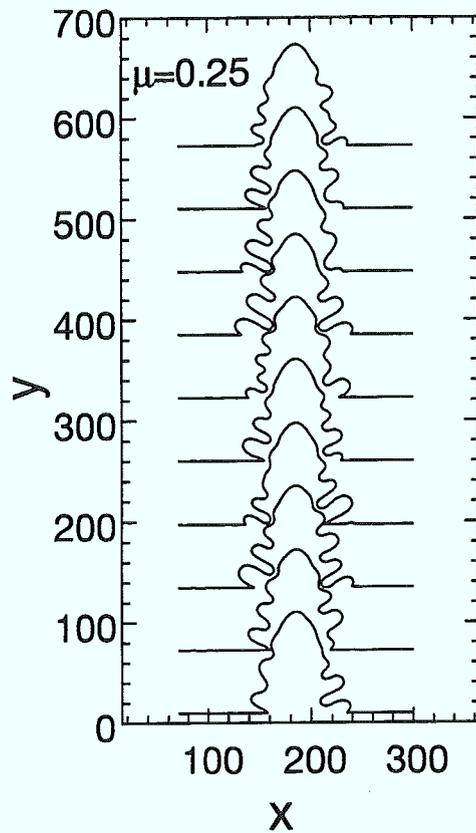


Abbildung 7.3: Zeitentwicklung eines kapillaren Dendriten bei  $\mu = 0.25$  weit unterhalb des kritischen Werts  $\mu_c = 0.617$ . Parameter:  $\Delta = 0.5$ ,  $\varepsilon = 0.15$ ,  $\varepsilon_{kin} = -0.15$ ,  $d_0 = 0.04166$ .

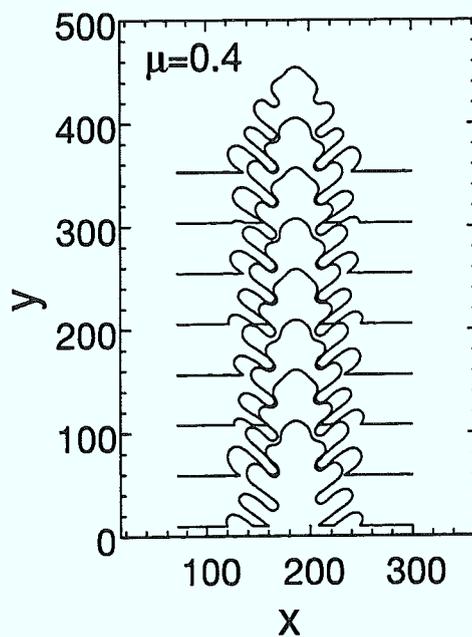


Abbildung 7.4: Zeitentwicklung eines kapillaren Dendriten bei  $\mu = 0.4$  nahe des kritischen Werts  $\mu_c = 0.617$ . Parameter:  $\Delta = 0.5$ ,  $\varepsilon = 0.15$ ,  $\varepsilon_{kin} = -0.15$ ,  $d_0 = 0.04166$ .

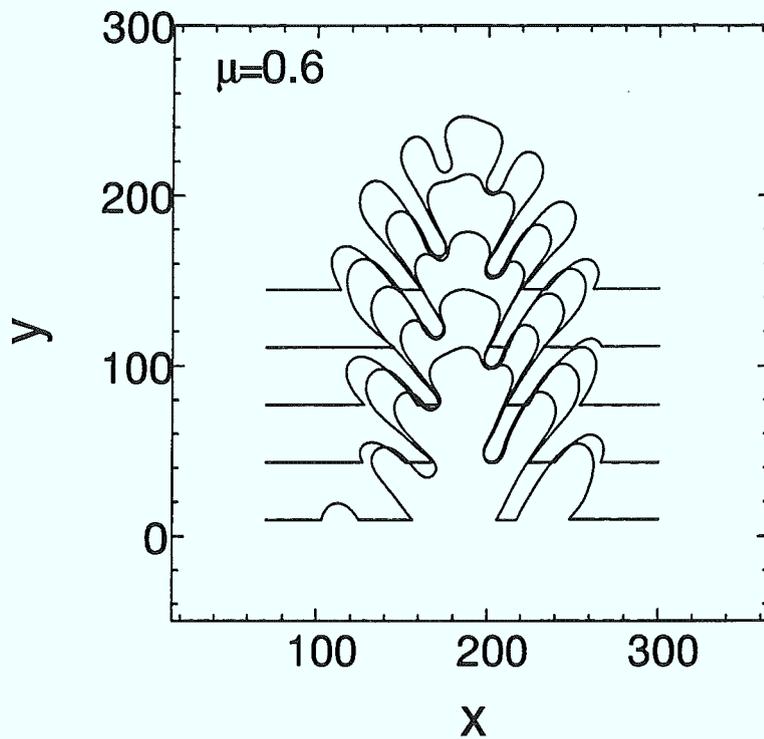
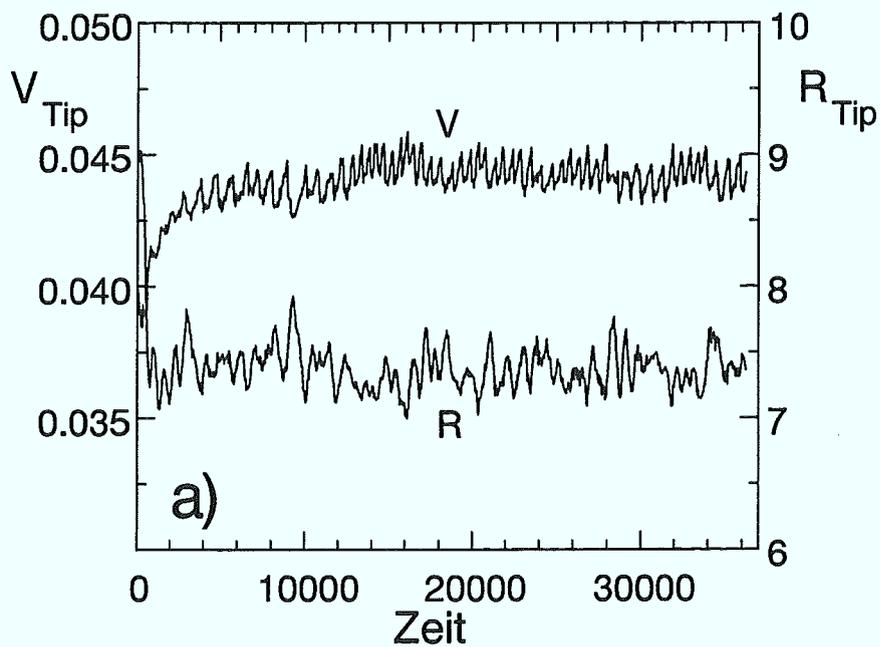


Abbildung 7.5: Zeitentwicklung eines oszillierenden kapillaren Dendriten bei  $\mu = 0.6$  nahe des kritischen Werts  $\mu_c = 0.617$ . Parameter:  $\Delta = 0.5$ ,  $\varepsilon = 0.15$ ,  $\varepsilon_{kin} = -0.15$ ,  $d_0 = 0.04166$ .



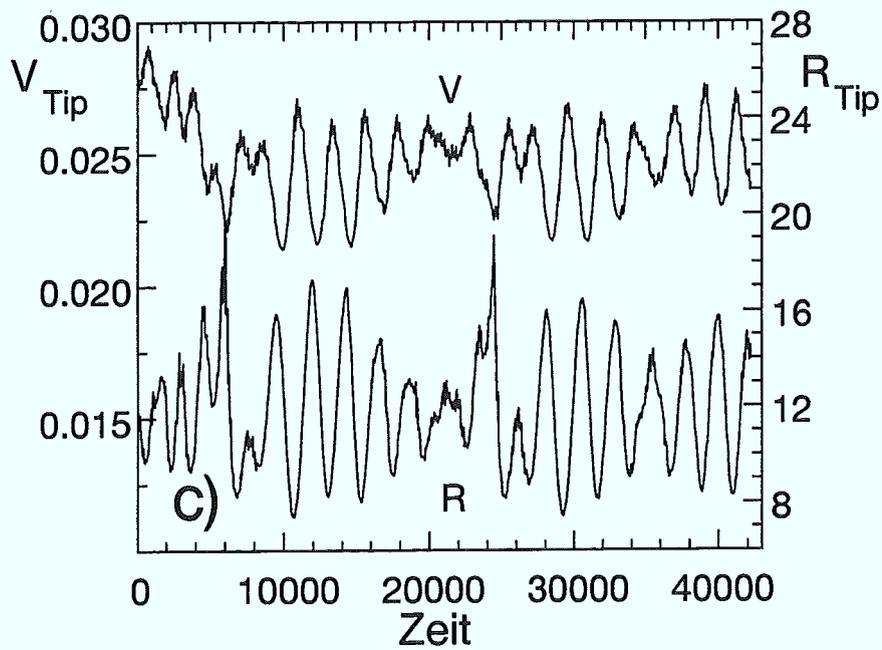
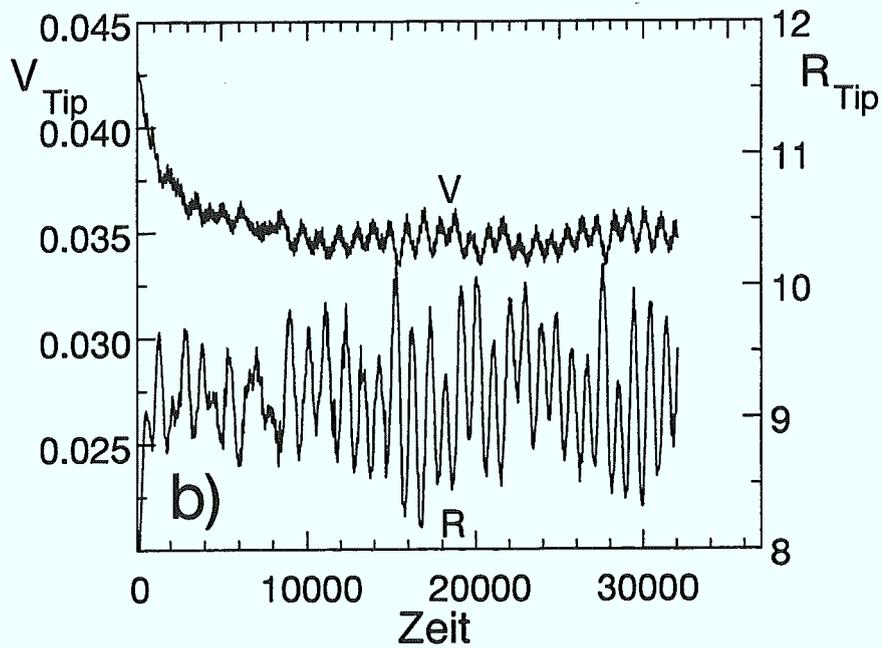


Abbildung 7.6: Geschwindigkeit und Radius der kapillaren Dendriten aus Abb. 7.3–7.5.  
 a)  $\mu = 0.25$ , b)  $\mu = 0.4$ , c)  $\mu = 0.6$ .

$\mu_c \approx \mu_{crit}$ . In der Nähe dieses Punktes sind zwei Arten von (zumindest metastabilen) oszillierenden Dendriten möglich, deren Geschwindigkeit und Form bei  $\mu = \mu_c$  übereinstimmt. Die Ergebnisse sind damit voll konsistent mit denen von Liu *et al* [79] in der Boundary-Layer Näherung. Insbesondere läßt sich aus ihren Rechnungen, die auch bei  $\nu = \varepsilon_{kin}/\varepsilon = 1$  gemacht wurden,  $\mu_c = 0.585$  ermitteln, was sehr gut mit dem hier gefundenen Wert  $\mu_c = 0.617$  übereinstimmt.

Weitere Untersuchungen bei einem höheren Anisotropieverhältnis  $\nu = 3.33$  ( $\Delta = 0.5$ ,  $\varepsilon = \pm 0.075$ ,  $\varepsilon_{kin} = \mp 0.25$ ) führten zu einem kritischen Wert von  $\mu_c = 0.135 \pm 0.003$ , was konsistent ist mit dem erwarteten Wert von  $\mu_{theo} = 0.617/\nu = 0.185$  gemäß Gl. (7.17).

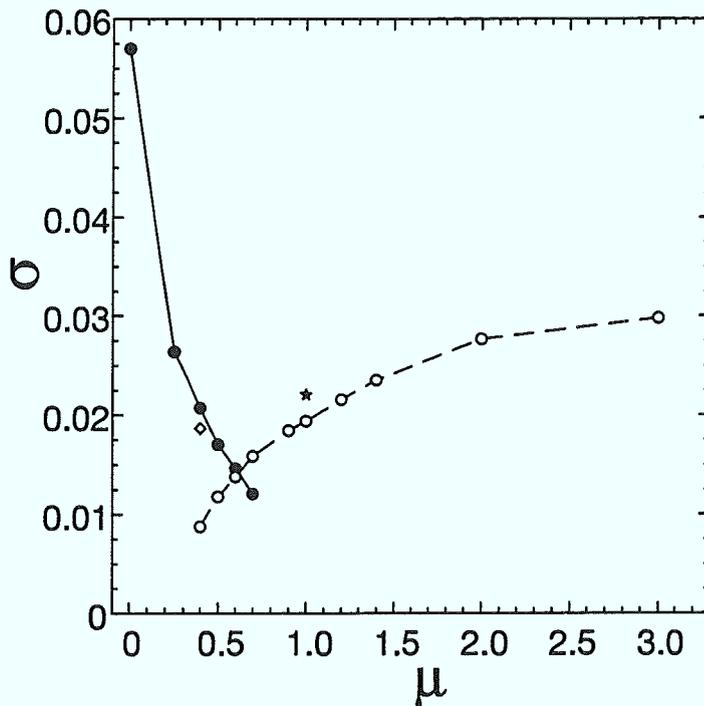


Abbildung 7.7: Dimensionslose Wachstumsrate  $\sigma = vd_0/(2Dp^2)$  als Funktion des dimensionslosen kinetischen Parameters  $\mu = 2D\beta p\varepsilon^{1/2}/d_0$  bei konstanter Unterkühlung  $\Delta = 0.5$  ( $p(\Delta) = 0.187$ ) und Anisotropie. ●: kapillarer Dendrit mit  $\varepsilon = 0.15$ ,  $\varepsilon_{kin} = -0.15$  und  $d_0 = 0.04166$ . Das Symbol ◇ bezeichnet einen Meßpunkt, wo  $d_0$  um einen Faktor 1.6 erniedrigt wurde und weist damit auf die vorhandenen *finite size* Effekte hin. ○: kinetischer Dendrit mit  $\varepsilon = -0.15$ ,  $\varepsilon_{kin} = 0.15$  und  $d_0 = 0.04166/1.6$ . Das Symbol \* zeigt einen Meßpunkt, wo  $d_0$  um einen Faktor 1.6 erhöht wurde.

Messung	1	2	3	4
$\varepsilon$	0.1	0.1	-0.1	0.1
$\varepsilon_{kin}$	0.1	0.1	0.1	-0.1
$d_0$	0.03097(0.001)	0.0144(0.001)	0.03097	0.03097
$\beta$	1.5485(0.05)	2.1662(0.15)	1.5485	1.5485
$T_{konv}$	$\approx 12500$	7000	25000	*
$V_{Tip}$	0.0347(0.034)	0.0369(0.034)	0.0285	—
$R_{Tip}$	3.4(2.911)	2.45(1.566)	4.79	—
$P_{geo}$	0.059(0.0495)	0.0452(0.02664)	0.0682	—

Messung	5	6	7	8
$\varepsilon$	0	0	0	0
$\varepsilon_{kin}$	0.1	0.1	0.1	0.1
$d_0$	0.03097	0.0155	0.0077	0.0008
$\beta$	1.5485	1.5485	1.5485	1.5485
$T_{konv}$	15000	15000	10000	3000
$V_{Tip}$	0.0317	0.0435	0.050	0.058
$R_{Tip}$	3.98	2.57	2.2 $\pm$ 0.2	1.85 $\pm$ 0.3
$P_{geo}$	0.0631	0.0559	0.0550	0.0536

Tabelle 7.1: Simulationen von Dendriten unter kinetischem Einfluß auf 2 Gittern.

**Parameter:** Unterkühlung  $\Delta = 0.45$ , Zeitschritt  $\Delta t = 0.47$ , Maximaler Abstand der Punkte auf der Interface  $s_{max} = 1.2$ , Gittergröße  $371 \times 371$ , Kanalbreite  $L = 230$ , Rechenzeit pro Iteration auf DEC-Alpha Workstation 0.35 s, Relaxationszeit  $\tau = 6.4$  für die dynamische Anpassung.

**Zeichenerklärung:**  $\varepsilon$ : vierfache Anisotropie der Kapillaritätslänge,  $\varepsilon_{kin}$ : vierfache Anisotropie des kinetischen Koeffizienten,  $d_0$ : Kapillaritätslänge,  $\beta$ : kinetischer Koeffizient,  $T_{konv}$ : Konvergenzzeit in internen Einheiten (\* Aufspaltung des Dendriten bei  $T=1000$ , da falsche Wachstumsrichtung),  $V_{Tip}$ : Geschwindigkeit des Dendriten,  $R_{Tip}$ : Tip-Radius,  $P_{geo}$ : Geometrisch bestimmte Pecletzahl  $P_{geo} = V_{Tip}R_{Tip}/(2D)$ .

Die Werte in Klammern sind aus Saito *et al* [78], wobei die Resultate für  $R_{Tip}$  und  $V_{Tip}$  bereits auf die hier verwendeten internen Einheiten umgerechnet sind.

Messung	$\mu$	$d_0$	$T_{konv}$	$V_{Tip}$	$R_{Tip}$	$\sigma$
1	0.25	0.04166	20000	0.04437	7.4±0.2	0.0264
2	0.4	0.04166	24000	0.0348	9.1±0.6	0.0207
3	0.4	0.02604	11000	0.0504	6.5±0.4	0.01734
4	0.5	0.04166	32000	0.0286	10.7±1.6	0.01704
5	0.6	0.04166	33000	0.0245	11.6±4.4	0.0146
6	0.7	0.02604	25000	0.0324	8.5±3.3	0.01206
7	0.4	0.02604	35000	0.0235	10±4	0.00876
8	0.5	0.02604	27000	0.0316	8.8±2	0.0118
9	0.6	0.02604	27000	0.03708	8.5±1	0.0138
10	0.7	0.02604	17000	0.0426	7.87±0.25	0.01585
11	0.9	0.02604	17000	0.0495	6.70	0.01841
12	1.0	0.02604	15000	0.0520	6.29	0.01937
13	1.0	0.04166	11000	0.0371	8.59	0.02211
14	1.2	0.02604	12000	0.0578	5.46	0.02152
15	1.4	0.02604	11000	0.0632	4.85	0.0235
16	1.6	0.01302	9000	0.0820	3.91	0.0153
17	2.0	0.02604	6500	0.0744	3.69	0.0277
18	3.0	0.02604	6000	0.0800	2.88	0.0298

Tabelle 7.2: Simulation des Übergangs zwischen Dendriten, deren Wachstumsrichtung durch die Anisotropie der Kapillaritätslänge bestimmt wird und solchen, deren Richtung durch die kinetische Anisotropie gegeben ist. Zwischen den Vorzugsrichtungen der kapillaren und der kinetischen Anisotropie liegt ein Winkel von  $45^\circ$ . Bei  $\mu \approx 0.6$  treten starke asymmetrische Oszillationen der Tip-Spitze auf.

**Parameter:** Unterkühlung  $\Delta = 0.5$  (Pecletzahl  $p = 0.187$ ), vierfache Anisotropie der Kapillaritätslänge  $\varepsilon = 0.15$  für Messung 1 bis 6, sonst  $\varepsilon = -0.15$ . vierfache kinetische Anisotropie  $\varepsilon_{kin} = -0.15$  für Messung 1 bis 6, sonst  $\varepsilon_{kin} = 0.15$ . Zeitschritt  $\Delta t = 0.47$ , Maximaler Abstand der Punkte auf der Interface  $s_{max} = 1.2$ , Gittergröße  $371 \times 371$ , Kanalbreite  $L = 230$ , Rechenzeit pro Iteration auf DEC-Alpha Workstation 0.35 s, Relaxationszeit  $\tau = 6.4$  für die dynamische Anpassung (meistens).

**Zeichenerklärung:**  $\mu$ : Maß für die Stärke des kinetischen Einflusses,  $\mu = 2Dp\beta\sqrt{\varepsilon}/d_0$ ,  $d_0$ : Kapillaritätslänge,  $\beta$ : kinetischer Koeffizient,  $T_{konv}$ : Konvergenzzeit in internen Einheiten  $V_{Tip}$ : Geschwindigkeit des Dendriten,  $R_{Tip}$ : Tip-Radius,  $\sigma = V_{Tip}d_0/(2Dp^2)$ : dimensionslose Wachstumsrate.

## 8. GERICHTETE ERSTARRUNG

### 8.1. Überblick

Die gerichtete Erstarrung (*directional solidification*) ist ein metallurgisches Verfahren zum kontrollierten Erstarren von Legierungen. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 8.1 dargestellt. Ein langes Gefäß mit einer zweikomponentigen Legierung wird mit einer konstanten Geschwindigkeit  $V$  zwischen zwei Wärmekontakten durchgezogen, von denen sich der eine (A) oberhalb, der andere (B) unterhalb der Schmelztemperatur befindet, so daß die Festkörper-Flüssigkeit Grenzfläche zwischen beiden Kontakten liegt. Die Ziehbewegung erfolgt in Richtung des kälteren Kontakts.

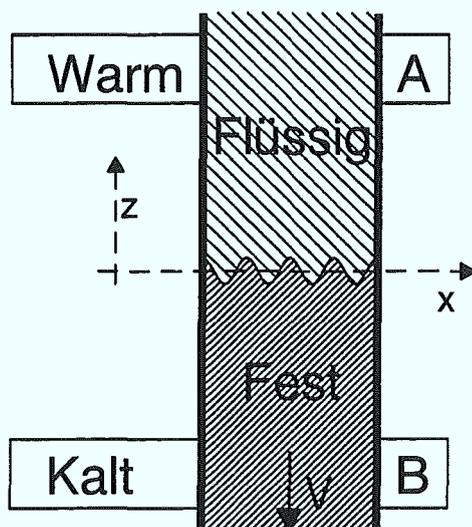


Abbildung 8.1: Schematische Anordnung eines Experiments zur gerichteten Erstarrung

Bei niedrigen Geschwindigkeiten ist die planare Grenzfläche stabil gegen Störungen aller Wellenlängen. Mit Hilfe eines Temperaturgradienten kann man somit die Interfaceposition zwischen den beiden Phasen fixieren und stabilisieren, um ein kontrolliertes planares Wachstum eines Festkörpers zu erzielen. Grundsätzlich haben wir es hier mit einem komplizierten System zu tun, bei dem thermische und chemische Diffusion gekoppelt sind. In den meisten Fällen stellt es allerdings eine gute Näherung dar, daß die Wärmeleitung wesentlich schneller erfolgt als die Stoffdiffusion. Solange sich die Wärmeleitfähigkeiten von Festkörper und Flüssigkeit nicht zu sehr unterscheiden und die Mengen freiwerdender latenter Wärme nicht zu groß

sind, kann man für das Temperaturprofil zwischen  $A$  und  $B$  einfach ansetzen:

$$T = T_0 + Gz. \quad (8.1)$$

Zu lösen ist dann nur noch ein Diffusionsproblem für die Konzentration. Die Temperatur  $T_0$  wird so gewählt, daß eine stationäre ebene Grenzfläche bei  $z = 0$  zu liegen käme. Abb. 8.2 zeigt den Verlauf des Konzentrationsprofils als Funktion der Temperatur im Phasendiagramm.  $T_m$  ist die Schmelztemperatur des reinen Lösungsmittels (*Solvens*),  $C$  die Konzentration der gelösten Komponente (*Solut*). Wegen Gl. (8.1) ist die Temperaturachse gleichzeitig eine  $z$ -Achse. Die gestrichelte Linie stellt dann auch den räumlichen Verlauf des Konzentrationsprofils der gelösten Komponente dar. Eine stationäre ebene Grenzfläche ist aufgrund der Massenerhaltung nur möglich, wenn die Konzentration im Festkörper gleich dem Grenzwert  $C_\infty$  in der Flüssigkeit bei  $z \rightarrow \infty$  ist. Denn wenn das gesamte System stationär erstarrt ist, muß es eine homogene Konzentration besitzen. Diese kann aber, da weder Masse erzeugt wird noch verlorengeht, nur gleich der ursprünglichen Konzentration der flüssigen Phase weit entfernt von der Grenzfläche sein. Wäre die Konzentration in der Flüssigkeit anfänglich höher oder niedriger als die des erstarrten Materials, müßte die Grenzfläche schneller oder langsamer werden, so daß kein stationärer Zustand vorläge.

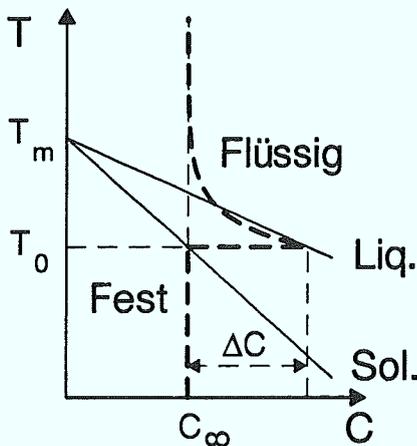


Abbildung 8.2: Teil des Phasendiagramms einer binären Legierung. Dicke gestrichelte Linie: Konzentrationsprofil in der Nähe einer ebenen Grenzfläche bei gerichteter Erstarrung. Die Temperaturachse ist gleichzeitig  $z$ -Achse  $z = (T - T_0)/G$ .

Man kann an der Grenzfläche lokales thermisches Gleichgewicht voraussetzen, da die Wachstumsgeschwindigkeit klein ist ( $\mu\text{m/s}$ ) und die thermische Diffusion schnell. Das bedeutet, daß die Konzentration des Festkörpers dem Gleichgewichtswert bei  $T_0$  entspricht und daß dort die Konzentration beim Übergang von der Flüssigkeit in den Festkörper einen Sprung um  $\Delta C$ , die Größe der Mischbarkeitslücke, nach unten macht. Das heißt aber, daß die wandernde Grenzfläche das Solut in die Flüssigkeit zurückschiebt, da der Festkörper es nicht vollständig aufnehmen kann. Das überflüssige Solut wird dann durch Diffusion abtransportiert. Die wandernde Grenzfläche stellt damit eine Stoffquelle der Stärke  $\Delta C \cdot V$  für die Diffusion dar, die dem Dif-

fusionsstrom, d.h. dem Gradienten des Konzentrationsfeldes proportional sein muß. Erhöht man nun die Ziehgeschwindigkeit  $V$ , so wird der Gradient des Feldes an der Interface immer steiler bis die Konzentrationskurve in das Zwei-Phasengebiet eintritt (Abb. 8.2). Zwischen Solidus- und Liquiduslinie ist aber kein thermisches Gleichgewicht möglich, es sollte sofort eine Segregation in einen festen und einen flüssigen Anteil mit den durch die Linien bestimmten Konzentrationen stattfinden. Damit liegt eine instabile Situation vor (*konstitutionelle Unterkühlung*), denn die Flüssigkeit hat eine für ihre Konzentration zu niedrige Temperatur, um (auch nur lokal) im Gleichgewicht zu sein.

Aufgrund des Temperaturgradienten ist das System nicht translationsinvariant in  $z$ -Richtung, so daß die Instabilität zunächst nur bei einer einzigen Wellenlänge verschieden von Null auftritt und bei einer endlichen Amplitude gesättigt wird. Auf dieses System können dann die aus der hydrodynamischen Strukturbildung bekannten Methoden, wie eine Beschreibung durch Amplituden- und Phasengleichungen, problemlos übertragen werden. Durch Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit, einem experimentell gut zu kontrollierenden und variierenden Parameter, kann der Übergang einer absolut stabilen Ebene über den schwach nichtlinearen Bereich zu zellulären Lösungen bis hin zu Dendriten untersucht werden. Bei sehr hohen Geschwindigkeiten entstehen dieselben stationären Strukturen wie beim freien Wachstum. Der einzige Unterschied ist, daß hier umgekehrt zum freien Wachstum die Wachstumsgeschwindigkeit vorgegeben wird und die Unterkühlung selektiert wird.

## 8.2. Grundgleichungen

Zunächst wird ein dimensionsloses Diffusionsfeld eingeführt:

$$u(x, z, t) = \frac{C(x, z, t) - C_\infty}{\Delta C}. \quad (8.2)$$

Unter Annahme lokalen Gleichgewichts kann man über das Phasendiagramm Konzentrationen und Temperaturen an der Grenzfläche ineinander umrechnen. Wir betrachten hier ein verdünntes System, d.h. die Konzentrationen  $C_s(T_0)$  und  $C_l(T_0)$  (siehe Abb. 8.2) sind ziemlich klein und die Solidus- und Liquiduslinie können jeweils durch eine Gerade approximiert werden. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Temperatur ist also

$$C_s = - \left| \frac{dC_s}{dT} \right| (T - T_m) \quad (8.3)$$

$$C_l = - \left| \frac{dC_l}{dT} \right| (T - T_m) = - \frac{1}{m_l} (T - T_m) \quad (8.4)$$

$m_l$  ist die (negative) Steigung der Liquiduslinie. Als weitere Abkürzung definiert man den Verteilungskoeffizienten  $K$

$$K = \left. \frac{dC_s}{dT} \right|_{T_0} / \left. \frac{dC_l}{dT} \right|_{T_0} = \frac{C_\infty}{C_\infty + \Delta C}. \quad (8.5)$$

Aus dem lokalen Gleichgewicht an der Grenzfläche,

$$T|_{Inter} = T_m - m_l C|_{Inter} - T_m \frac{\gamma}{L} \kappa = T_0 + G \xi \quad (8.6)$$

erhält man durch Auflösen nach der Konzentration und Normieren die Randbedingung

$$u|_{Inter} = 1 - d_0 \kappa - \frac{1}{l_T} \xi \quad u(z = \infty) = 0 \quad (8.7)$$

mit der thermischen Länge  $l_T$  und der chemischen Kapillaritätslänge  $d_0$ :

$$d_0 = \frac{T_m \gamma}{L m_l \Delta C}, \quad l_T = \frac{m_l \Delta C}{G}. \quad (8.8)$$

$\xi(x)$  ist die  $z$ -Position der Interface,  $\gamma$  die Oberflächenspannung,  $L$  die latente Wärme,  $G$  der Temperaturgradient und  $\Delta C$  die Mischbarkeitslücke. In Analogie zum freien Wachstum kann man eine jetzt positionsabhängige Unterkühlung  $\Delta(\xi)$  definieren,

$$\Delta(\xi) = 1 - \frac{1}{l_T} \xi. \quad (8.9)$$

Die thermische Länge  $l_T$  ist einfach der räumliche Abstand, der dem Temperaturabstand zwischen Solidus- und Liquiduslinie bei  $C_\infty$  entspricht (s. Abb. 8.2), da wegen Gl. (8.1) jeder Temperatur eine  $z$ -Position zugeordnet ist. Mit Hilfe der thermischen Länge läßt sich die Bedingung der absoluten Stabilität in guter Näherung einfach geometrisch finden. Denn die Konzentrationskurve tritt nur dann nicht in das Zweiphasengebiet ein (Abb. 8.2), wenn der Gradient des Feldes an der Grenzfläche kleiner als  $1/l_T$  ist. Definiert man nun die Diffusionslänge  $l$  als  $2/\nabla u|_{Inter}$  erhält man die Bedingung marginaler Stabilität als  $2l_T = l$ , die durch eine genauere Stabilitätsanalyse nur unwesentlich verbessert wird.

Bei der Erstarrung sinkt die Konzentration von  $C_{Inter}$  auf  $K C_{Inter}$ , so daß für die durch Diffusion zu transportierende Masse  $\Delta m$  der gelösten Komponente pro Flächenelement  $\Delta A$  und Zeitspanne  $\Delta t$  gilt:

$$\Delta m = (1 - K) C_{Inter} v_n \Delta t \cdot \Delta A \cdot \rho. \quad (8.10)$$

Der Massenstrom ist aber andererseits

$$j = \frac{\Delta m}{\Delta t \Delta A} = -D \nabla C_{Inter} \cdot \mathbf{n} \rho, \quad (8.11)$$

also

$$(1 - K) C_{Inter} v_n = -D \frac{\partial C_{Inter}}{\partial n} \implies ((1 - K)u_{Inter} + K) v_n = -D \frac{\partial u_{Inter}}{\partial n}. \quad (8.12)$$

Die Bewegungsgleichung des Diffusionsfeldes im Laborsystem (in dem die Wärmekontakte fest sind) lautet:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \left( \nabla^2 u + \frac{2}{l} \frac{\partial u}{\partial z} \right) \quad \left( l = \frac{2D}{V} \right). \quad (8.13)$$

Eine lineare Stabilitätsanalyse, die völlig analog zum freien Wachstum durchgeführt wird (s. Anhang), liefert die Wachstumsrate

$$\omega(q, V) = V \left\{ \left( \sqrt{q^2 + \frac{1}{l^2}} - \frac{1}{l} \right) \left( 1 - \frac{l}{2} d_0 q^2 - \frac{l}{2l_T} \right) - K \left( d_0 q^2 + \frac{1}{l_T} \right) \right\}. \quad (8.14)$$

Bei  $K = 1$  und  $l_T \rightarrow \infty$  erhält man daraus die Relation für das freie Wachstum, wie es sein muß. Aus der Näherung für große  $q$ ,

$$\omega(q, V) = Vq \left( 1 - \frac{l}{2} d_0 q^2 - \frac{l}{2l_T} \right), \quad (8.15)$$

ersieht man, daß  $\omega$  für  $2l_T < l$  immer negativ ist, also das System absolut stabil ist. Der kritische Punkt, Abb. 8.3, wo das Maximum von  $\omega(q, V)$  gerade die  $q$ -Achse berührt, d.h. die Mode  $q_c$  gerade marginal stabil ist, liegt bei

$$q_c \approx \left( \frac{K}{2d_0 l_T^2} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad l_c \approx 2 \left\{ l_T - 3 \left( \frac{K^2 d_0 l_T^2}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \right\}. \quad (8.16)$$

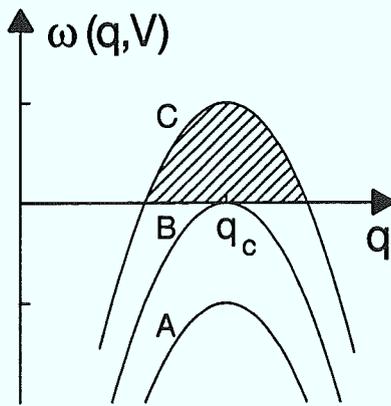


Abbildung 8.3: Schematische Darstellung der Wachstumsrate  $\omega$  als Funktion der Wellenzahl  $q$  der Störung in der Nähe der kritischen Ziehgeschwindigkeit  $V_c$ . A: absolut stabil,  $V < V_c$ ; B: marginal stabil,  $V = V_c$ ; C: schwach instabil,  $V > V_c$ .

Die kritische Geschwindigkeit  $V_c$  ist damit näherungsweise gleich

$$V_{MS} = \frac{D}{l_T}. \quad (8.17)$$

Werden die experimentellen Parameter gerade so gewählt, daß nur ein schmaler Wellenzahlbereich in der Umgebung von  $q_c$  linear instabil ist, werden die Strukturen durch  $q_c$  dominiert. Es entstehen zelluläre Strukturen der Wellenlänge  $2\pi/q_c$ , die mittels Amplituden- und Phasengleichungen analytisch beschrieben werden können [80].

### 8.3. Numerische Methode

Für die Simulationen der zweidimensionalen gerichteten Erstarrung arbeiten wir im Bezugssystem der Probe, die mit der Geschwindigkeit  $V$  gezogen wird. Die Grundgleichungen lauten dann:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \nabla^2 u \quad (8.18)$$

$$u|_{Inter} = 1 - d(\theta)\kappa - \frac{\xi - Vt}{l_T} \quad (8.19)$$

$$d(\theta) = d_0(1 - \varepsilon_4 \cos 4(\theta - \alpha_0)) \quad (8.20)$$

$$((1 - K)u_{Inter} + K)v_n = -D \frac{\partial u_{Inter}}{\partial n}. \quad (8.21)$$

Die Wahl dieses Referenzsystems führt zu einer expliziten Zeitabhängigkeit in der Gibbs-Thomson Bedingung (8.19). Zum Vergleich mit Simulationen des freien Wachstums wird die zeitabhängige Tip- bzw. Spitzen-Unterkühlung definiert

$$\Delta(t) = 1 - \frac{\xi(t)_{Tip} - Vt}{l_T}, \quad (8.22)$$

wobei  $\xi_{Tip}$  die  $z$ -Position des höchsten Punkts des Kristalls darstellt. Wenn die Struktur stationär ist, bewegt sich dieser Punkt mit der Ziehgeschwindigkeit  $V$ , so daß  $\Delta$  konstant wird. Für eine stationäre planare Interface muß  $\Delta$  gleich Eins sein. Im Grenzfall einer großen thermischen Länge  $l_T \gg l$  kann man dieselben stationären Strukturen (zumindest in der Tip-Region) wie im freien Wachstum erhalten. Die einzige Differenz ist, daß im freien Wachstum die Unterkühlung vorgegeben ist und die Geschwindigkeit selektiert wird, während man in der gerichteten Erstarrung die Geschwindigkeit fixiert und sich die dazugehörige Unterkühlung einstellt. Die Abhängigkeit  $V(\Delta)$  ist in diesem Grenzfall in beiden Fällen dieselbe.

Durch numerische Simulationen wurde gezeigt [81], daß bereits bei  $l_T \approx 7.5l$  Dendriten entstehen, die die Skalenrelationen des freien Wachstums innerhalb weniger Prozent erfüllen. Weiterhin kann man in diesem Grenzfall bei hinreichend kleiner Unterkühlung eine Transformation definieren, mit der man die Ergebnisse für beliebige Segregationskoeffizienten  $K > 0$  auf  $K = 1$  abbilden kann. Als ersten Schritt nähert man die Kontinuitätsgleichung (8.21) durch

$$((1 - K)\Delta + K)v_n = -D \frac{\partial u_{Inter}}{\partial n}. \quad (8.23)$$

Das sollte für die interessierende Tip-Region eine gute Näherung sein, denn für Dendriten ist  $u_{Inter} = \Delta - d/R_{Tip} = \Delta - p\sigma \approx \Delta$ .  $p$  ist die Pecletzahl und  $\sigma = Vd_0/(2Dp^2)$  die normierte Wachstumsrate, die von der Ordnung 0.05 ist. Der kleine Temperaturgradient stellt sicher, daß  $\Delta$  über der Tip-Region annähernd konstant ist wie im freien Wachstum. Nun kann man das Diffusionsfeld reskalieren

$$\tilde{u} = \frac{u}{K + (1 - K)\Delta}. \quad (8.24)$$

Für dieses neue Feld  $\tilde{u}$  gelten nun die Standard-Randbedingungen des freien Wachstums mit dem Segregationskoeffizienten  $K = 1$ :

$$\tilde{u}_s = \tilde{\Delta} - \tilde{d}_0\kappa \quad (8.25)$$

$$v_n = -D \mathbf{n} \cdot \nabla \tilde{u} \quad (8.26)$$

allerdings mit reskalierter Unterkühlung  $\tilde{\Delta}$  und Kapillaritätswlänge  $\tilde{d}_0$

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta} &= \frac{\Delta}{K + (1 - K)\Delta} \\ \tilde{d}_0 &= \frac{d_0}{K + (1 - K)\Delta}. \end{aligned} \quad (8.27)$$

Mit dieser Transformation hat man eine zusätzliche Kontrollmöglichkeit und kann frühere Simulationen zum freien Wachstum bei  $K = 1$  mit Experimenten zur gerichteten Erstarrung dünner Filme und speziell darauf angepaßten Simulationen vergleichen. Die numerischen Simulation von Gl. (8.18–8.21) wurden mit der dynamischen Methode (s. Abschnitt 3.2.) durchgeführt. Es wurde zunächst kein kinetischer Koeffizient eingeführt, was problemlos möglich wäre (s. Kapitel 7). In allen Simulationen wurden laterale periodische Randbedingungen und meistens zwei Diffusionsgitter verwendet.

## 8.4. Experimente

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen zur gerichteten Erstarrung entstanden in enger Zusammenarbeit mit einer experimentellen Arbeitsgruppe von der Universität 6 und 7 in Paris (G. Faivre, S. Akamatsu, M. Ginibre [24]). Bei der gerichteten Erstarrung eines dünnen Films einer  $CBr_4 + 8\%C_2Cl_6$ -Legierung beobachtete diese durch Zufall eine instationäre *Seetang*-artige Struktur. Mit Hilfe gezielter numerischer Simulationen und weiterer Experimente prüften wir dann, ob diese Muster mit den bereits im freien Wachstum gefundenen Doublon-Strukturen [18] identifiziert werden können.

Die Probe besteht aus zwei Glasplatten im Abstand von ca.  $12\mu m$ , zwischen denen sich die Legierung befindet. Ihre nutzbare Länge in Ziehrichtung beträgt  $20mm$ , ihre

Breite  $10\text{mm}$ . Sie wird mit Geschwindigkeiten von bis zu  $150\mu\text{m/s}$  an zwei Wärmekontakten vorbei in Richtung des kälteren Kontakts gezogen. Der Erstarrungsvorgang wurde mit einer Videokamera aufgenommen. Das verwendete Material erstarrt völlig unfacettiert [82] und bildet bei der verwendeten Dotierung von 8%  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  kubisch flächenzentrierte Kristalle.

Die Diffusionslänge war meistens in der Ordnung von  $50\mu\text{m}$ , so daß das System im wesentlichen zweidimensional ist aufgrund der geringen Schichtdicke von  $12\mu\text{m}$ . Die effektive kristalline Anisotropie in der Schichtebene hängt daher von der Orientierung des Kristalls zu dieser Ebene ab. Liegt z.B. die  $\{111\}$ -Ebene des Kristalls parallel zur Schichtebene, so ist keine vierfache zweidimensionale Anisotropie mehr vorhanden, da der Kristall in dieser Ebene eine dreizählige Symmetrie aufweist. Mit diesem Trick kann man daher Strukturen erzeugen, die denen in zweidimensionalen fast isotropen Systemen sehr ähneln. Die beobachteten Morphologien lassen dann Rückschlüsse auf die Kristallorientierung zu. Aufgrund eines plastisch-nichtplastisch Übergangs in der Nähe der Schmelztemperatur ist es bei dem verwendeten Material nicht möglich, die Orientierung nach dem Erstarren direkt zu messen, so daß man auf indirekte Methoden angewiesen ist. Die Facettierung von Gasblasen, die durch Zufall in der Probe eingeschlossen sind, erlaubt eine genaue Bestimmung der Orientierung auf  $\pm 2^\circ$  [24].

Nach dem Erstarrungsvorgang ist die Probe polykristallin und enthält ca. 10 Domänen verschiedener Orientierung (Körner oder *Grains*). Die Korngrenzen erkennt man an kleinen scharfen Einkerbungen in der Interface. Eine solche polykristalline Probe ermöglicht es z.B., Strukturen mit unterschiedlicher Orientierung und effektiver Anisotropie, aber unter identischen Wachstumsbedingungen zu erzeugen, Abb. 8.4. Man kann dann die Differenz in der Spitzenunterkühlung zwischen den verschiedenen Morphologien mit guter Genauigkeit messen, währenddessen eine Bestimmung des Absolutwerts der Unterkühlung schwierig und ungenau ist.

Bei einigen Proben waren die Glasplatten so gebogen, daß die Filmdicke in der Mitte erheblich kleiner war als  $12\mu\text{m}$ . Dies wurde zur Untersuchung des Einflusses der offensichtlich vorhandenen dreidimensionalen Effekte genutzt. Es zeigte sich, daß die Verringerung der Filmdicke keine qualitativen Veränderungen bewirkt.

Die Materialparameter der Legierung sowie einige wichtige physikalische Größen sind in Tabelle 8.1 aufgelistet.

### 8.5. Resultate

Es wurden insgesamt 9 Simulationen zur gerichteten Erstarrung durchgeführt, die in Tabelle 8.2 aufgelistet sind. Diese Berechnungen werden in diesem Abschnitt im engen Vergleich mit den Experimenten von Akamatsu *et al* [24] vorgestellt und diskutiert.

$T_m$ °C	$T_p$ °C	$ m_l $ K/mol %	K	$a_0$ $\mu\text{m K}$	D $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
92.5	$\approx 43$	0.8	0.75	$9 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-6}$
$C_\infty$ mol %	G $\text{Kcm}^{-1}$	$\Delta T_0$ K	$l_T$ $\mu\text{m}$	$d_0$ $\mu\text{m}$	$V_{MS}$ $\mu\text{ms}^{-1}$
8	80	2.2	270	0.054	1.9

Tabelle 8.1: Materialkonstanten der  $CBr_4$ - $C_2Cl_6$  Legierung und wichtige experimentelle Parameter:  $T_m$ : Schmelzpunkt des reinen  $CBr_4$ ,  $T_p$ : Temperatur des plastisch-nichtplastisch Übergangs,  $a_0$ : Kapillarkonstante,  $d_0 = a_0/\Delta T_0$ ,  $C_\infty$ : Konzentration von  $C_2Cl_6$ ,  $\Delta T_0$ : Temperaturlücke,  $l_T = \Delta T_0/G$ , andere Größen siehe Text.

### 8.5.1. Axiale Dendriten

Zum Prüfen des numerischen Codes wurde zunächst versucht, die Resultate von Saito et al [81] für gerichtetes dendritisches Wachstum im Kanal zu reproduzieren, die mit der Greensfunktionsmethode (s. Abschnitt 3.1.) erzielt wurden. Die dort verwendeten dimensionslosen Parameter waren:  $l_T = 1$ ,  $D = 1$ ,  $K = 0.9$ ,  $d_0 = 0.000295$  und eine Kanalbreite von  $L = 0.36$ . Daraus ergibt sich die kritische Geschwindigkeit und die kritische Wellenlänge für die Instabilität einer planaren Front (8.16) zu  $V_c = 1.136 \approx V_{MS} = 1$  und  $\lambda_c = 0.514$ . Die Anisotropie der Kapillaritätslänge betrug  $\varepsilon_4 = 0.1$ . In Einheiten der Gitterkonstante des Diffusionsgitters  $\Delta x$  wurde hier  $l_T = 419.44 \Delta x$  gewählt und alle anderen Längen wie die Kanalbreite  $L$ , die Diffusionslänge  $l = 2D/V$  und die Kapillaritätslänge  $d_0$  mit demselben Faktor skaliert. Die Diffusionskonstante blieb Eins.

Entsprechend den Berechnungen in [81] wurden zwei Simulationen durchgeführt bei  $V/V_{MS} = 12$  und  $V/V_{MS} = 20$  mit einer fast flachen Interface, die eine kleine Ausbeulung aufwies und einem exponentiell abfallenden Diffusionsfeld als Anfangsbedingung (s. Spalte 1 und 2 in Tab. 8.2). Im ersten Lauf entstand ein stationärer Dendrit mit einer Spitzenunterkühlung von  $\Delta = 0.599$  und einem Radius von  $R = 19.05$  Gittereinheiten. Das kommt den Resultaten der Greensfunktionsberechnungen [83] von  $\Delta = 0.584$  und  $R = 17.33$  sehr nahe. In der zweiten Simulation ergab sich  $\Delta = 0.613$ ,  $R = 15.1$ . Die Vergleichsdaten von  $\Delta = 0.573$  und  $R = 12.2$  stimmten auch hier ganz gut überein mit einem Fehler von maximal 23%.

Die verwendete Methode erlaubt es, der vollen Dynamik des Problems zu folgen. So wurde zusätzlich zu Saito et al [81] ein stark gedämpftes oszillatorisches Verhalten der Spitzenunterkühlung und der Geschwindigkeit während der Entwicklung zum stationären Zustand beobachtet. Es waren zwei lange Perioden sichtbar, mit  $T = 8.2 \tau_d$  im ersten Lauf und  $T = 10.35 \tau_d$  im zweiten, gemessen in der Diffusionszeit  $\tau_d = l/V = 2D/V^2$ . Im Gegensatz zum freien Wachstum, wo diese Konvergenz kein Überschwingen zeigt, haben die Dendriten in der gerichteten Erstarrung die

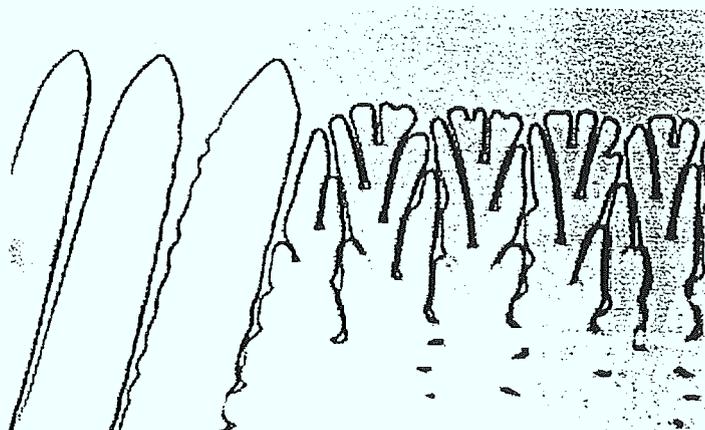


Abbildung 8.4: Experiment: Korngrenze zwischen einer dendritischen Domäne und einer Seetang-Domäne.  $V = 29 \mu\text{ms}^{-1}$  ( $\approx 15V_{MS}$ ), aus [24].

richtige Position im Temperaturgradienten, d.h. die richtige Spitzenunterkühlung zu wählen, um stationär zu werden. Dieser neue Freiheitsgrad ist Voraussetzung für die Oszillationen.

Eine einfache Erklärung für die Schwingungen ist die folgende: Aus den Simulationen des freien Wachstums [18, 21] ist bekannt, daß die Relaxation zum stationären Zustand relativ langsam ist, oder lax gesagt, der Dendrit ziemlich lange braucht, um sich an seine Umwelt d.h. die Unterkühlung anzupassen. Wenn also in der gerichteten Erstarrung ein Dendrit eine zu geringe  $z$ -Position d.h. zu hohe Unterkühlung hat, wird er schneller als die Ziehgeschwindigkeit  $V$  wachsen. Dadurch gewinnt er an Höhe und verringert seine Spitzenunterkühlung. Diese Änderung erfolgt aber offenbar schneller als der Dendrit "abbremsen" kann, so daß er über die entsprechende stationäre Position hinauschießt und in einen Bereich sehr geringer Unterkühlung gerät. Dort wird er langsamer als  $V$ , verliert an Höhe, die Unterkühlung steigt wieder an u.s.w. Mit Hilfe dieser Idee kann man (mit groben Näherungen) eine simple Schwingungsgleichung ableiten und unter Verwendung der gemessenen Relaxationsrate des freien Dendriten die Periode der Schwingung berechnen. Da diese allerdings um einen Faktor 2 daneben liegt, soll das hier nicht näher ausgeführt werden.

Als nächstes wurde eine Matrix von fünf nebeneinander liegenden Dendriten simuliert (Abb. 8.5) mit dem Anisotropiewinkel  $\alpha_0 = 0$  (8.20), wie sie in den Experimenten beobachtet wurden (Abb. 8.4).  $\alpha_0 = 0$  bedeutet, daß die durch die Anisotropie bestimmte Vorzugsrichtung mit der Richtung des Temperaturgradienten identisch ist. Die Parameter wurden entsprechend dem Experiment gewählt, d.h. in internen Einheiten:  $K = 0.75$ ,  $D = 1$ ,  $l_T = 500$ ,  $d_0 = 0.135$ ,  $\lambda = 199.4$ .  $\lambda$  ist die Periode der anfänglichen harmonischen Störung (entspricht  $80 \mu\text{m}$  im Experiment).

Für Dendriten gibt es ein ganzes Band von möglichen Abständen zueinander, in denen die Konfiguration stabil ist. Ist der Abstand der Dendriten zu groß, entsteht zwischen ihnen aus einem Seitenarm heraus ein neuer Dendrit (*Tail-Instability* [81]). Denn zum Fuß des Dendriten hin steigt die Unterkühlung an. Erreicht sie die Größenordnung Eins, kann der betreffende Seitenarm ungehindert wachsen (falls Platz ist), da dann kein langreichweitiger Diffusionstransport mehr nötig ist, d.h. das Wachs-

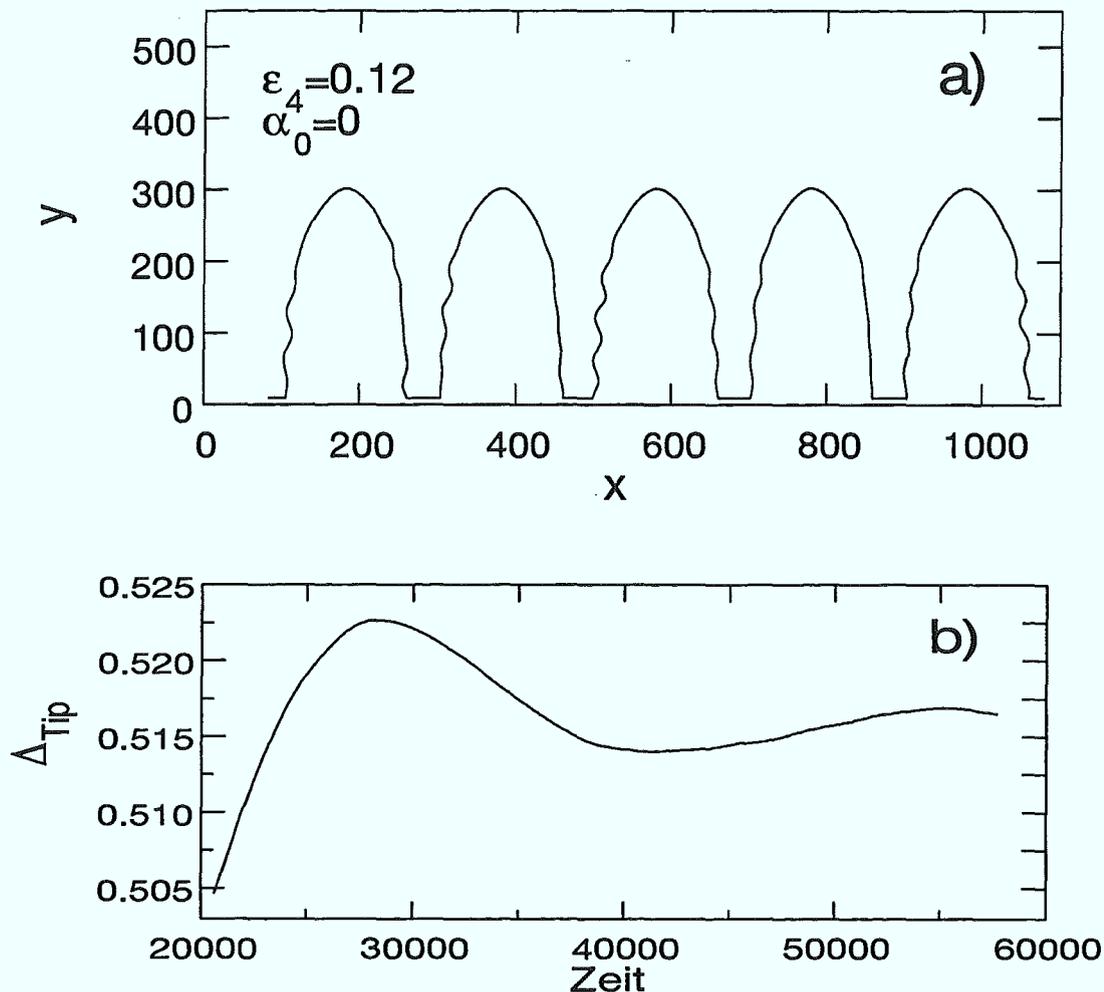


Abbildung 8.5: **Simulation:** a) Stationärer Zustand eines Arrays von 5 Dendriten bei  $\varepsilon = 0.12$  (s. Spalte 3 in Tab. 8.2). Die Diffusionslänge ist  $l = 78.12\Delta x$  und entspricht  $31.2\mu\text{m}$  im Experiment. In dieser und allen folgenden Abb. werden die Längen in Einheiten der Gitterkonstante des Diffusionsgitters  $\Delta x$  und die Zeiten in  $\Delta x^2/D$  gemessen. b) Zeitliches Verhalten der Tip-Unterkühlung  $\Delta(t)_{\text{Tip}} = 1 - \{\xi(t)_{\text{Tip}} - Vt\}/l_T$ .

tum nicht mehr diffusionslimitiert ist und keine Konkurrenz mehr auftritt. Stehen die Dendriten zu dicht, sterben einige aus aufgrund des Wettkampfes um das Diffusionsfeld. Wählt man  $\lambda$  innerhalb des erlaubten Bandes, hat man damit auch die zukünftige Position der Dendriten festgelegt.

Die unbekannte Anisotropie der Kapillarität  $\varepsilon_4$  wurde so gewählt, daß die Radien der entstehenden Dendriten mit denen des Experiments übereinstimmen. Daraus ergab sich  $\varepsilon_4 = 0.12$ . Abb. 8.5a zeigt den stationären Zustand dieser fünf Dendriten (siehe Spalte 3 in Tab. 8.2). Ihr Radius beträgt  $16.6\Delta x$ , was  $6.6\mu\text{m}$  in der Realität entspricht und nach Konstruktion dem experimentell beobachteten Radius

von  $7.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$  sehr nah ist. Es trat wiederum eine oszillatorische Relaxation der Spitzenunterkühlung auf mit einer Periode von  $8.7\tau_d$ , Abb. 8.5b. Im Experiment wurde bei der Entstehung eines neuen Dendriten aus einem Seitenarm heraus ein ähnliches Einschwingen beobachtet. Die Periode betrug ca.  $5\tau_d$  und liegt somit in derselben Größenordnung.

### 8.5.2. Geneigte Dendriten und chaotische Muster

Im Experiment wurden sehr häufig geneigte Dendriten beobachtet, Abb. 8.6, d.h. Dendriten, die in einem Winkel  $\alpha > 0$  zur Richtung des Temperaturgradienten wachsen. Von der Interpretierung der Experimente abgesehen, ist es auch vom theoretischen Standpunkt aus interessant, den Wettstreit zweier konkurrierenden Effekte — Temperaturgradient und kapillare Anisotropie — genauer zu untersuchen. Ohne Temperaturgradienten würde die Wachstumsrichtung der Dendriten  $\alpha$  mit der Vorzugsrichtung der kapillaren Anisotropie  $\alpha_0$  übereinstimmen.

Es wurden vier parallele geneigte Dendriten erzeugt, die durch eine asymmetrisch gestörte ebene Interface initialisiert wurden (Spalte 4 in Tabelle 8.2, Abb. 8.7). Die physikalischen Parameter waren bis auf den Neigungswinkel dieselben wie bei dem axialen Array von Dendriten. Es zeigte sich, daß bei den gegebenen Parametern ein geordneter Zustand von geneigten Dendriten nur bis zu einem Neigungswinkel von  $\alpha \approx 30^\circ$  stabil ist, was einem Anisotropiewinkel  $\alpha_0 = 36^\circ$  entspricht. Dieser kritische Winkel konnte auch durch Variation des Abstands der Dendriten nicht weiter erhöht werden. Die Instabilität der Lösung für  $\alpha_0 > 36^\circ$  beruht auf dem Wettkampf der Spitze eines Dendriten mit den ersten Seitenarmen seines (hier des rechten) Nachbarn. Das führt zur Änderung der Wachstumsrichtung des Dendriten und schließlich zum Durchbrechen des betreffenden Seitenarms. Als Resultat ergibt sich ein chaotisches Muster, die sogenannte *degenerierte Morphologie* [24, 85], die aus rechts- und linkswachsenden Fingern besteht, die sich gegenseitig ablenken oder vernichten.

Der symmetrische Extremfall mit  $\alpha_0 = 45^\circ$  ist in Abb. 8.9 dargestellt. Die darin auftretenden dendritenähnlichen Finger begrenzter Lebensdauer haben eine mittlere Neigung von ca.  $23^\circ$ , also geringer als der erreichbare Winkel im geordneten Zustand. Die mittlere Unterkühlung an der Front des chaotischen Musters ist mit  $\Delta = 0.6$  etwas höher als an den Spitzen der geordneten Dendritenstruktur  $\Delta = 0.571$  und wesentlich höher als bei den axialen Dendriten  $\Delta = 0.516$ . Abb. 8.8 zeigt das entsprechende Experiment.

In den Experimenten wurden im Gegensatz zur Simulation Dendriten bis zu einem Neigungswinkel  $\alpha = 55^\circ$  beobachtet, Abb. 8.6. Die dort verwendete binäre Substanz ( $CBr_4 + 8\%C_2Cl_6$ ) ist für relativ starke kinetische Effekte bekannt, was sich in einer mehr dreieckigen Dendritenspitze und erheblich schwächerer Seitenarmbildung bemerkbar macht [84]. Die numerisch beobachtete Instabilität beruht aber gerade auf der starken Seitenarmbildung. Man kann daher vermuten, daß die Ursache für



Abbildung 8.6: **Experiment:** Geneigte Dendriten mit einem Neigungswinkel  $\alpha \approx 54^\circ$  (links) und  $\alpha \approx 22^\circ$  (rechts).  $V = 32 \mu\text{ms}^{-1}$  ( $\approx 17V_{MS}$ ), aus [24].

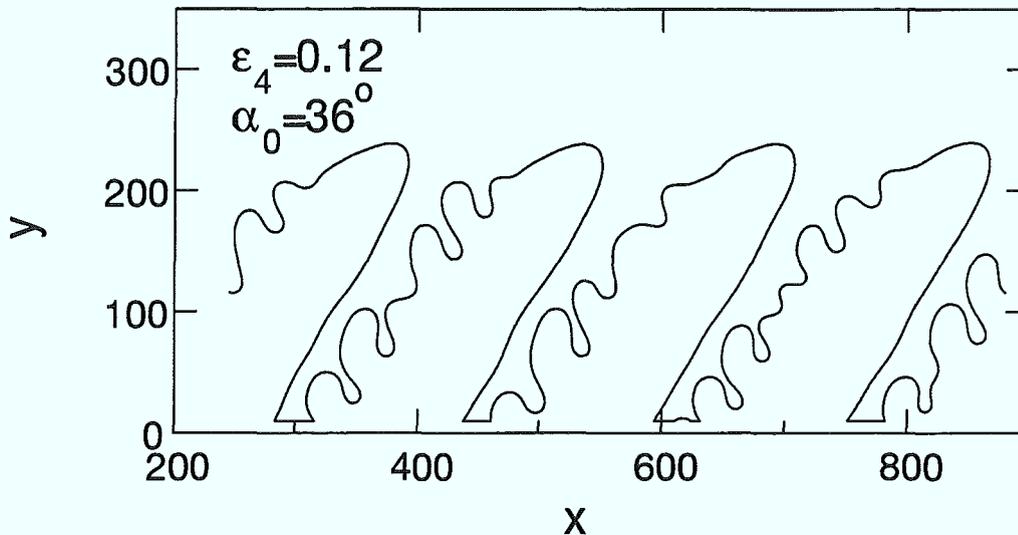


Abbildung 8.7: **Simulation:** Stationärer Zustand von 4 geneigten Dendriten unter periodischen Randbedingungen (s. Spalte 4 in Tab. 8.2). Die physikalischen Parameter sind dieselben wie in Abb. 8.5 bis auf den Anisotropiewinkel  $\alpha_0 = 36^\circ$ . Der resultierende Neigungswinkel der Dendriten beträgt ca.  $30^\circ$ .

die Diskrepanz zwischen Numerik und Experiment das Nichtberücksichtigen der kinetischen Effekte in der Simulation ist. Das muß allerdings noch bewiesen werden.

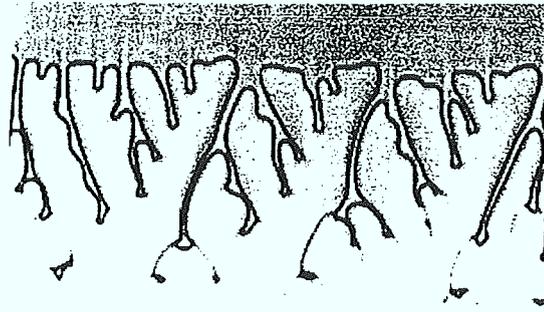


Abbildung 8.8: Experiment: Degenerierte Morphologie.  $V = 7 \mu\text{ms}^{-1}$  ( $\approx 3.7V_{MS}$ ), aus [24].

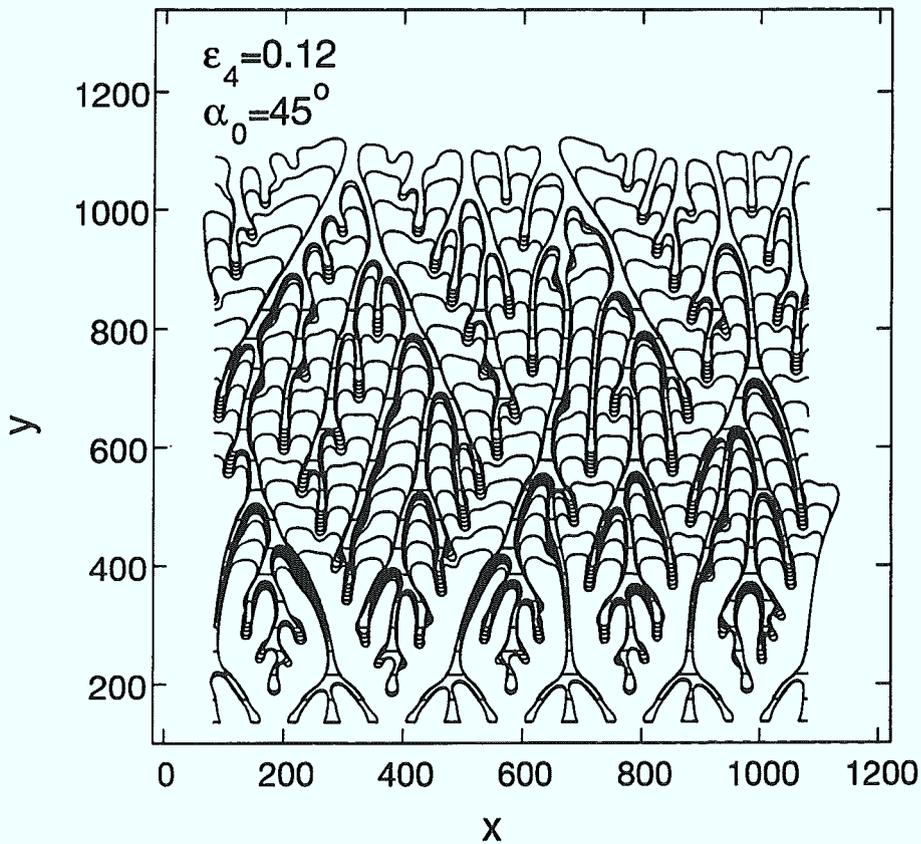


Abbildung 8.9: Simulation: Zeitliche Entwicklung der instationären degenerierten Morphologie. Gleiche physikalische Parameter wie in Abb. 8.5 bis auf den Winkel  $\alpha_0 = 45^\circ$  (Spalte 5 in Tabelle 8.2). Der mittlere Neigungswinkel der schrägen Finger ist ca.  $23^\circ$ .

### 8.5.3. Doublonen

Im Grenzfall unendlicher thermischer Länge geht die gerichtete Erstarrung in das freie Wachstum über. Bei hinreichend großer Ziehgeschwindigkeit und geringer Anisotropie sollten Doublonen deshalb auch in der gerichteten Erstarrung existieren. In den Experimenten wurden in  $\{111\}$  orientierten Domänen auch solche Zustände beobachtet, allerdings nur mit endlicher Lebensdauer (Abb. 8.4, 8.10). Zur Identifizierung wurde dabei der lange enge Kanal konstanter Dicke zwischen den beiden Partnern genutzt, da diese selbst nicht immer so klar zu erkennen waren. Ein solcher ("innerer") mit Flüssigkeit gefüllter Kanal spiegelt den Fakt wider, daß zwei aktive Spitzen stabil in wohldefiniertem Abstand zueinander wuchsen. Das legt die Vermutung nahe, daß dem eine ideale stationäre Struktur — das Doublon — zugrundeliegt.

Um das experimentell zu überprüfen, wurde die Evolution jedes Kanals in einem Raum-Zeit Diagramm dargestellt, Abb. 8.11. Die dicken Linien symbolisieren dabei breite Kanäle ("äußere") Kanäle und die dünnen Linien enge Kanäle ("innere"), die man den Doublonen zuordnen kann. Man erkennt, daß die breiten Kanäle fast durchgehend sind und als Begrenzungslinien sogenannter *Seetang*-Zellen mit sehr langsamer Dynamik angesehen werden können. Die Lebensdauer der engen Kanäle ist zwar auch wesentlich größer als die Diffusionszeit  $\tau_d$ , aber irgendwann kollidieren sie mit den Begrenzungslinien. Dieses Kollidieren bedeutet, daß Doublonen benachbarter Zellen aufeinander zuwachsen und absterben.

Zur weiteren Erhärtung der Annahme, daß schwach wechselwirkende Doublonen die Grundbausteine der experimentell beobachteten Muster sind, wurden die numerisch ermittelten Kanalbreiten mit denen des Experiments verglichen. Mit Hilfe der Transformation Gl. (8.27) konnten auch die Resultate früherer Simulationen zum freien Wachstum mit dem Verteilungskoeffizienten  $K = 1$  in den Vergleich einbezogen werden. Die dort ermittelten Abhängigkeiten der Geschwindigkeit und der Kanalbreite von der Unterkühlung sind in Abb. 4.10 auf Seite 61 dargestellt. Abb. 8.12 zeigt die experimentell gefundenen Kanalbreiten im Vergleich mit den numerischen Resultaten. Die experimentellen Werte sind etwa halb so groß wie die numerischen. Das kann als eine ganz gute Übereinstimmung angesehen werden, wenn man bedenkt, daß es sich nicht um ein wirklich zweidimensionales Experiment handelt und auch eine gewisse Unsicherheit in den Materialparametern herrscht.

Zur gerichteten Erstarrung wurden zwei isotrope Simulationen ( $\varepsilon = 0$ ) durchgeführt. Abb. 8.13 und 8.15 zeigen die Zeitentwicklung dieser beiden Läufe mit  $V/V_{MS} = 12.8$  und  $V/V_{MS} = 35$  (s. Spalte 6 und 7 in Tab. 8.2). Aus Gründen der numerischen Effizienz wurden in der letzteren Simulation Parameter gewählt, die einer sehr hohen unrealistischen Geschwindigkeit ( $v \approx 259 \mu m$ ) und einer kleinen thermischen Länge ( $l_T = 66.7 \mu m$ ) im Experiment entsprechen. Die Parameter des anderen Laufs entsprachen dem Experiment. Die Berechnung bei  $35V_{MS}$  (Abb. 8.15) führt zu klar erkennbaren Doublonen, während in der anderen Simulation (Abb. 8.13) die Unterscheidung zwischen "inneren" und "äußeren" Kanälen schwieriger ist (Ein innerer

Kanal ist die Bucht zwischen den Partnern eines Doublons). Man kann aber die doublonenbildenden asymmetrischen Finger deutlich erkennen.

Für den Lauf mit  $V = 12.8V_{MS}$  wurden die normierte Ziehgeschwindigkeit  $Vd_0/D$ , die gemessene Spitzenunterkühlung  $\Delta = 0.5$  und die normierte Kanalbreite  $W/d_0$  mittels Gl. (8.27) in die entsprechenden Werte für das Standardmodell mit dem Verteilungskoeffizienten  $K = 1$  umgerechnet. Die so ermittelten Werte  $\tilde{V} = Vd_0\{K + (1 - K)\Delta\}/D = 0.00395$ ,  $\tilde{\Delta} = 0.57$  und  $\tilde{W} = W\{K + (1 - K)\Delta\}/d_0 = 113$  sind konsistent mit den Zusammenhängen für das freie Doublon, Abb.4.10.

Das entstandene Muster (Abb. 8.13) stimmt auf dem ersten Blick gut mit den experimentellen Strukturen (Abb. 8.10) überein. Allerdings ist die Übereinstimmung der Ziehgeschwindigkeit nicht perfekt, d.h. konkret entspricht die Simulation bei  $12.8V_{MS}$  optisch dem Experiment bei  $5V_{MS}$ . Für diese Diskrepanz sind verschiedene Ursachen denkbar: a) dreidimensionale Effekte, da das Experiment nicht exakt zweidimensional ist, b) eine nicht vernachlässigbare 6-fache Anisotropie in der  $\{111\}$ -Ebene des Kristalls, c) die experimentelle Unsicherheit der Materialparameter. Welcher dieser Effekte relevant ist, ist bis jetzt noch unklar.

Zum Abschluß wurde noch nach Doublonen mit starker Anisotropie geschaut, da das die häufigere experimentelle Situation ist. Nach der Theorie des freien Wachstums (siehe Phasendiagramm Abb. 2.1, Seite 24) sollten diese bei hohen Unterkühlungen  $\Delta \approx 0.8$ , bzw. in der Sprache der gerichteten Erstarrung bei hohen Ziehgeschwindigkeiten, existieren können. Simulationen bei  $V = 43.2V_{MS}$ ,  $\varepsilon = 0.1$  und  $V = 49.4V_{MS}$ ,  $\varepsilon = 0.12$  führten in der Tat zu stabilen Doublonen (Spalte 8 und 9 in Tab. 8.2). Ihre Form unterschied sich kaum vom isotropen Fall  $\varepsilon = 0$ .

Auch im Experiment wurden bei sehr hohen Geschwindigkeiten ( $V \geq 103\mu m$ ) Doublonen in stark anisotropen Domänen beobachtet, Abb. 8.14. Man beachte, daß hier dreidimensionale Effekte aufgrund der kleinen Diffusionslänge von  $< 9.7\mu m$  im Vergleich zur Filmdicke ( $12\mu m$ ) eine große Rolle spielen müßten. Diese Strukturen existieren wie erwartet in Koexistenz mit Dendriten, wobei das Auftreten von Dendriten gleichzeitig eine Bestätigung für das Vorhandensein einer beträchtlichen Anisotropie darstellt. Da die Doublonen im Gegensatz zu denen im fast isotropen Fall nicht durch Tip-Splitting oder aus Seitenarmen heraus entstehen, sondern durch Paarung von Dendriten, wurden diese Strukturen in [24] als *dendritische Doublonen* bezeichnet. Dieses Binden der Dendriten zu Paarstrukturen und späteres Entbinden ist in Übereinstimmung mit den Simulationen im freien Wachstum (s. Abschnitt 4.2.). Dort wurde gezeigt [18], daß die Stabilität gegen Entbinden der Doublonen in selbständige Dendriten bei hoher Anisotropie relativ gering ist.

Zusammenfassend kann man mit relativer Sicherheit sagen, daß sich die im Experiment beobachteten Paarstrukturen bei hoher Anisotropie und die instationären Muster bei niedriger Anisotropie mit der Existenz stabiler stationärer Grundbausteine — den Doublonen — erklären lassen. Diese Doublonen stimmen ziemlich gut mit den numerisch erzeugten überein. Einige Punkte blieben allerdings ungeklärt: a) Wie kommt es zu Ausbildung robuster Seetang-Zellen, die in der Simulation nicht

beobachtet wurden und welche Zellbreiten sind stabil? b) Warum sind die experimentellen Seetang-Muster instationär, d.h. wieso ist die Lebensdauer der Doublonen wesentlich kürzer als in der Simulation?

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
N	4	4	2	2	2	2	4	4	4
L	151	151	997	635	997	471	460	460	460
$\alpha_0$	0	0	0	36°	45°	0	0	0	0
$\epsilon_4$	0.1	0.1	0.12	0.12	0.12	0	0	0.1	0.12
V	0.0286	0.04768	0.0256	0.032	0.0256	0.04	0.035	0.04375	0.05
$d_0$	0.1237	0.1237	0.135	0.108	0.135	0.0864	0.8	0.8	0.8
$l_T$	419.4	419.4	500	400	500	320	987.6	987.6	987.6
K	0.9	0.9	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
$\Delta$	0.599	0.613	0.516	0.571	0.60	0.50	0.6671	0.6678	0.675
$R_{Tip}$	19.05	15.10	16.6	12.0	-	12.0	31.2	25	23.5
W	-	-	-	-	-	11.2	19.7	21.3	20.6

Tabelle 8.2: Parameter und Resultate der numerischen Simulation der gerichteten Erstarung:

N: Anzahl der Gitter, L: Kanalbreite,  $\alpha_0$ : Anisotropiewinkel s. Gl. (8.20),  $\epsilon_4$ : vierfache Anisotropie, V: Ziehgeschwindigkeit,  $d_0$ : Kapillaritätstlänge,  $l_T$ : thermische Länge, K: Verteilungskoeffizient,  $\Delta$ : Tip-Unterkühlung,  $R_{Tip}$ : Tip-Radius, W: Breite der Bucht innerhalb von Doublonen. Die Diffusionskonstante  $D$  ist Eins und alle Längen werden in internen Einheiten des Gitters  $\Delta x$  gemessen.

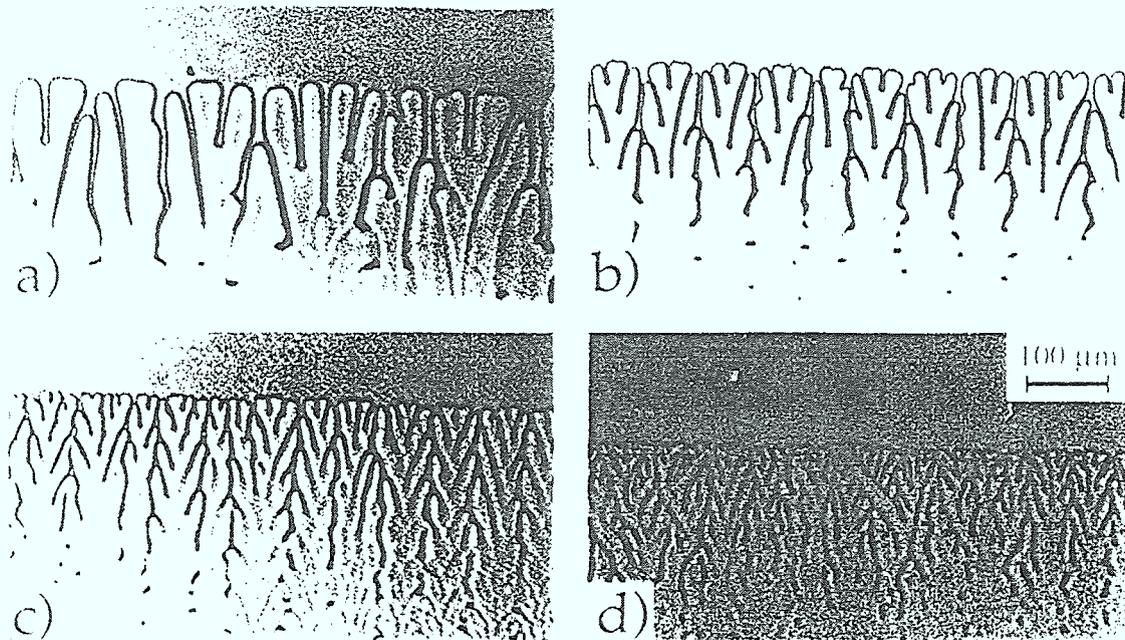


Abbildung 8.10: Experiment: Seetang Morphologie in einer  $\{111\}$  orientierten Domäne. a)  $V = 8.6 \mu\text{ms}^{-1}$  ( $\approx 4.5V_{MS}$ ), b)  $V = 29 \mu\text{ms}^{-1}$  ( $\approx 15V_{MS}$ ), c)  $V = 64 \mu\text{ms}^{-1}$  ( $\approx 34V_{MS}$ ), d)  $V = 100 \mu\text{ms}^{-1}$  ( $\approx 53V_{MS}$ ), aus [24].

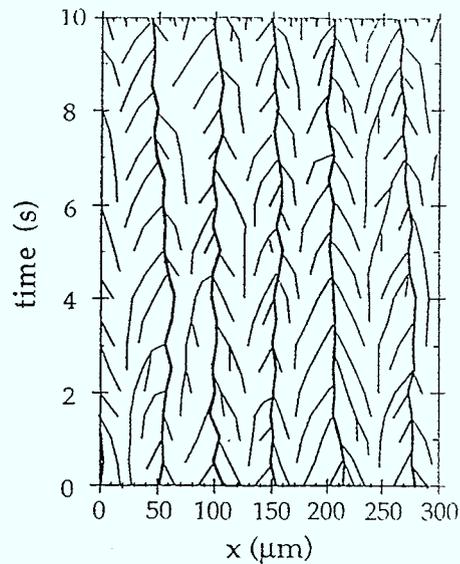


Abbildung 8.11: Raum-Zeit Diagramm der Struktur aus Abb. 8.10c. Die dicken Linien entsprechen den ("äußeren") Flüssigkeitskanälen, die die Begrenzung der Seetang-Zellen bilden. Die dünnen Linien beschreiben die ("inneren") Kanäle.  $l = 156 \mu\text{m}$ ,  $\tau_d = l/V = 2D/V^2 = 0.24\text{s}$ .

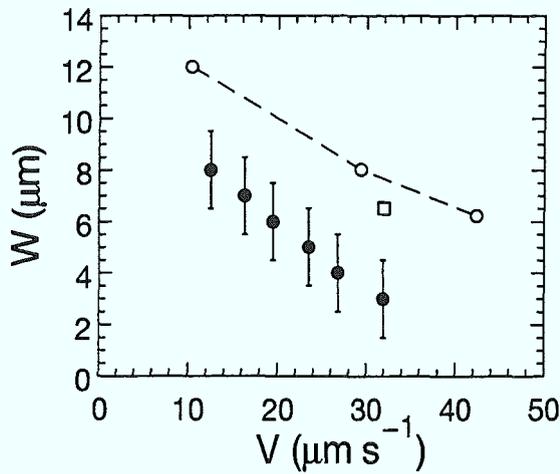


Abbildung 8.12: Breite des "inneren" Kanals zwischen den beiden Teilen eines Doublons als Funktion der Ziehgeschwindigkeit. • experimentelle Messungen, □ Simulationen der gerichteten Erstarrung, ○ aus den Simulationen des freien Wachstums errechnet.

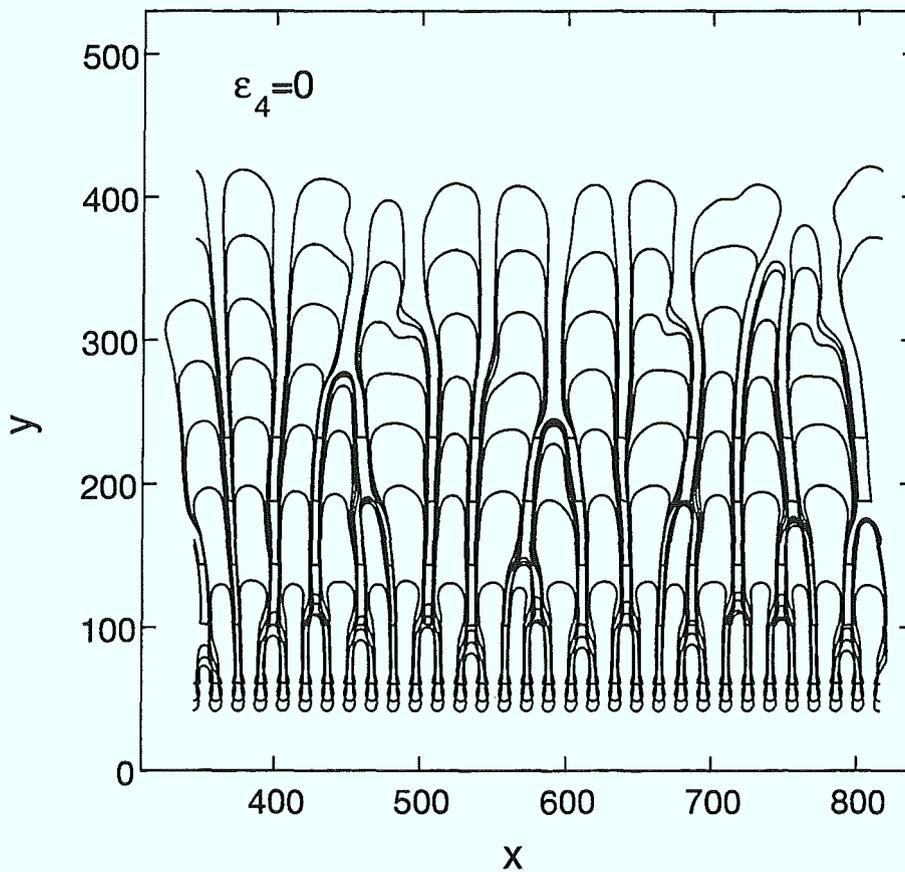


Abbildung 8.13: **Simulation:** Zeitliche Entwicklung eines isotropen Systems  $\varepsilon = 0$  bei geringer Ziehgeschwindigkeit  $V = 12.8V_{MS}$  mit ansonsten gleichen physikalischen Parametern wie in Abb. 8.5 (Spalte 6 in Tabelle 8.2).

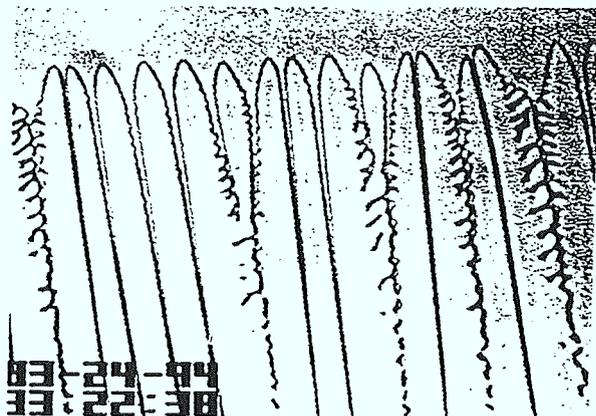


Abbildung 8.14: **Experiment:** Anisotrope Doublonen bei sehr hoher Ziehgeschwindigkeit  $V = 150\mu\text{ms}^{-1}$  ( $\approx 77.6V_{MS}$ ), aus [24].

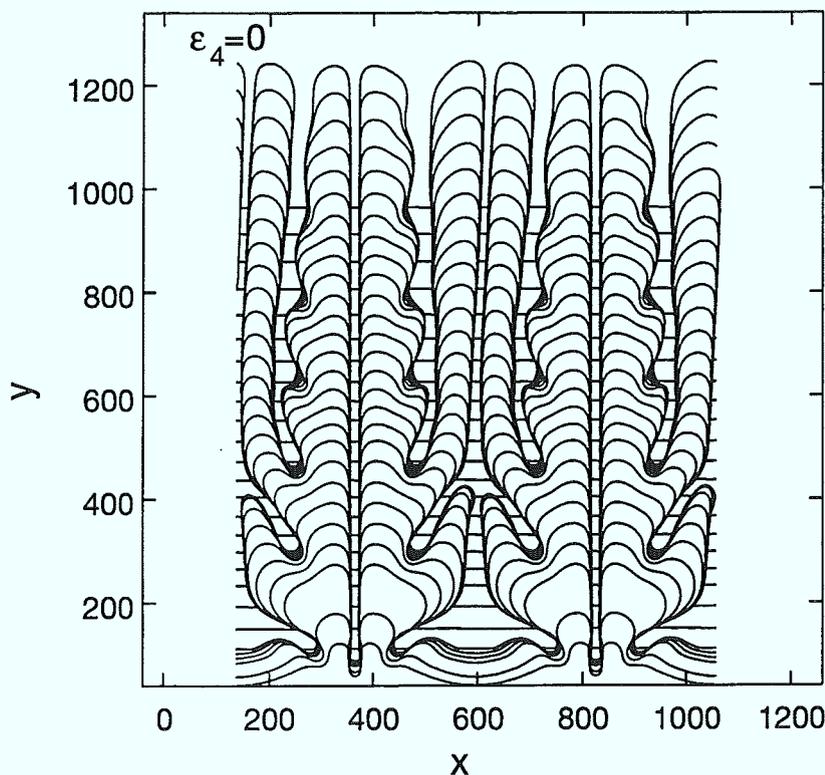


Abbildung 8.15: **Simulation:** Zeitliche Entwicklung eines isotropen Systems  $\epsilon = 0$  bei hoher Ziehgeschwindigkeit  $V = 35V_{MS}$  (s. Spalte 7 in Tabelle 8.2). Aus Gründen der numerischen Effizienz wurden Parameter gewählt, die einem relativ unrealistischen Experiment entsprechen mit sehr hoher Geschwindigkeit ( $259\mu\text{ms}^{-1}$ ) und sehr kleiner thermischer Länge ( $66.7\mu\text{m}$ ). Im Gegensatz zu den vorherigen Bildern sind hier zwei Perioden der Struktur abgebildet.

## 9. MEHRKOMPONENTIGE SYSTEME

### 9.1. Das zweiseitige Modell

#### 9.1.1. Überblick

Bisher wurde nur das sogenannte einseitige Modell (keine Diffusion im Festkörper) untersucht, das sehr gut für Wachstumsprozesse geeignet ist, die durch chemische Diffusion limitiert sind, wie z.B. das Kristallwachstum in einer übersättigten Lösung. Ist aber die thermische Diffusion der dominierende Prozeß, so kann die Diffusion im Festkörper nicht mehr vernachlässigt werden, da die Wärmeleitfähigkeiten von Flüssigkeit und Festkörper von derselben Ordnung sind. Weiterhin ist die Erweiterung auf zweiseitige Diffusion der erste Schritt für ein realistischeres Modell für mehrkomponentige Systeme, wie z.B. für die gerichtete Erstarrung, welches sowohl chemische als auch thermische Diffusion berücksichtigen soll.

Bei der linearen Stabilitätsuntersuchung (siehe Anhang) findet man, daß die zusätzliche Diffusion im Festkörper stabilisierend wirkt, d.h. die Mullins-Sekerka- bzw. Stabilitätslänge vergrößert sich. Das dem so ist, kann man sich auch ohne Rechnung schnell klar machen. Dazu stellt man sich einen festen Keim vor, dessen Randlinie Buchten und Spitzen aufweisen soll. Weiterhin nehmen wir als Extremfall an, daß der Diffusionskoeffizient im Festkörper unendlich hoch sein soll. Das heißt aber, daß im Inneren des Keims die Laplacegleichung gilt und wir die Extremwertsätze für harmonische Funktionen anwenden können. Diese sagen, daß das Maximum und Minimum des Feldes immer auf dem Rand, d.h. auf der Interface angenommen wird. An der schärfsten Spitze (s. Gibbs-Thomson Gleichung (2.6)), hat also das Feld sein Minimum, während es an der engsten Bucht sein Maximum annimmt. Das bedeutet aber einen Anstieg des Feldes von der Spitze weg und einen Abfall von der Bucht weg ins Innere des Körpers. Nach Gl. (2.5) folgt daraus, daß sich die Geschwindigkeit an den Spitzen im Vergleich zum einseitigen Modell verringert und in den Buchten vergrößert. Das ist ein stabilisierender Effekt, der auch bei endlich großen Diffusionskoeffizienten erhalten bleibt.

Die Theorie des Dendritenwachstums [62, 86] sagt aus, daß Dendriten genau halb so schnell wachsen bei gleichen Diffusionskoeffizienten im festen und flüssigen Bereich verglichen mit dem einseitigen Modell. Dies wurde durch numerische Simulationen mit einem Phasenfeldmodell [87, 88, 89, 90] gut bestätigt. Diese Simulationen zeigten aber auch, daß symmetrische Finger in engen Kanälen und bei hoher Unterkühlung

genauso schnell wachsen wie im einseitigen Modell. Das kann damit begründet werden, daß die geometrischen Maße des Fingers, wie sein Spitzenradius, durch den engen Kanal vorgegeben werden. Da wegen der Energieerhaltung das Produkt aus Radius und Geschwindigkeit in beiden Fällen gleich sein muß, ist somit auch die Geschwindigkeit festgelegt und gleichgroß. Die Frage, welchen Einfluß die zusätzliche Diffusion im Inneren auf die Selektion des asymmetrischen Fingers bzw. Doublons hat, war bisher noch unklar. Da man sich das Doublon aus einem halben Dendriten und einem halben symmetrischen Finger zusammengesetzt vorstellen kann, wäre die einfachste Vermutung, daß sich die Geschwindigkeit um einen Faktor größer Eins aber kleiner Zwei verringert. Diese Annahme wird im folgenden numerisch bestätigt.

### 9.1.2. Numerik

Für die Diffusion im Festkörper wurde ein neues Diffusionsfeld definiert. Für den Diffusionsschritt, Randwerverfüllung und Ermittlung des Gradienten (jetzt aber in umgekehrter Normalenrichtung) konnten die bisher verwendeten Routinen (s. Abschnitt 3.2.) verwendet werden. Die lokale Normalengeschwindigkeit wurde dann mittels

$$v_n = (D_S \nabla u_S - D_L \nabla u_L) \cdot \mathbf{n}|_{Inter} \quad (9.1)$$

bestimmt, wobei die Diffusionskoeffizienten im flüssigen ( $D_L$ ) und im festen Bereich ( $D_S$ ) beliebig wählbar sind.

Als erster Test wurde ein Dendrit mit der Unterkühlung  $\Delta = 0.5$ , der Anisotropie  $\varepsilon_4 = 0.15$  und der Kapillaritätswlänge  $d_0 = 0.04$  bei gleichen Diffusionskoeffizienten  $D_L = D_S = 1$  auf je 2 Gittern für das innere und äußere Feld simuliert. Die gefundene dimensionslose Wachstumsrate  $\sigma = v d_0 / (2 D p^2)$  ( $p$ : Pecletzahl aus Ivantsovrelation (2.20)) lag bei  $\sigma = 0.0297$ , d.h einen Faktor 1.92 kleiner als im einseitigen Modell ( $\sigma = 0.057$ , 2 Gitter,  $d_0 = 0.125$  [21]). Die theoretische Voraussage der Verlangsamung des Dendriten um einen Faktor 2 wurde damit sehr gut bestätigt bis auf einen Fehler von 4%, der im Rahmen der numerischen Genauigkeit liegt. Eine isotrope Simulation im engen Kanal der dimensionslosen Breite  $W = L/d_0 = 100$  bei  $\Delta = 0.7$  führte innerhalb einer Abweichung von 4% auf dieselbe Geschwindigkeit und Tip-Radius wie im einseitigen Modell [21] in Übereinstimmung mit den Phasenfeld-Simulationen aus [89].

Zum Abschluß wurde der asymmetrische Finger bei  $\Delta = 0.7$  im breiten Kanal mit  $W = 400$  und wie bisher mit  $D_L = D_S = 1$  untersucht. Die erreichte dimensionslose Geschwindigkeit  $V d_0 / D = 0.012925$  liegt einen Faktor 1.524 geringer als im einseitigen Modell. Auch der Abstand des Fingers von der Wand ist 1.53 mal größer als im einseitigen Modell. Die genauen Daten befinden sich in Tabelle 9.1.

	1	2	3	4
$\Delta$	0.5	0.5	0.7	0.7
$\varepsilon$	0.15	0.15	0	0
$d_0$	0.04	0.07	1.0	0.25
L	230	360	100	100
M	387	551	453	453
H	230	380	400	350
$\Delta t$	0.8	1.0	0.45	0.45
CPU/ $\Delta t$ {s}	1.0	2.34	0.64	0.6
$T_{max}$	19200	31500	49000	71300
$T_{konv}$	8000	26000	> 49000	35000*
CPU $_{max}$ {h}	6:38	19:08	19:20	11:53
V	0.052	0.030	$\approx 0.026$	0.0517
$\sigma$	0.02974	0.030	—	—
R	6.55	10.85	$\approx 26.8$	19.5
$R/d_0$	163.75	155	$\approx 26.8$	78
$\eta$	—	—	0.71	$\approx 0.78$
$x_0$	—	—	—	$7.3 \pm 0.15$
b	—	—	—	26.43

Tabelle 9.1: Resultate der Simulationen des zweiseitigen Modells mit gleichen Diffusionskoeffizienten in beiden Phasen,  $D_L = D_S = 1$ , auf je 2 Gittern pro Phase mit reflektierenden Randbedingungen.

**Zeichenerklärung:**

$\Delta$ : Unterkühlung,  $\varepsilon$ : Anisotropie der Kapillaritätslänge,  $d_0$ : Kapillaritätslänge, L: Kanalbreite, M: Größe der Diffusionsgitter ( $M \times M$ ), H: Höhe des Rahmensystems,  $\Delta t$ : Zeitschritt, CPU/ $\Delta t$  {s}: Rechenzeit in s pro Zeitschritt,  $T_{max}$ : Maximale Simulationszeit in internen Einheiten,  $T_{konv}$ : Konvergenzzeit in internen Einheiten (\* nach Tip-Splitting), CPU $_{max}$  {h}: Gesamtrechenzeit in Stunden auf DEC-Alpha Workstation, V: Wachstumsgeschwindigkeit,  $\sigma$ : dimensionslose Wachstumsrate  $\sigma = V d_0 / (2Dp^2)$  (nur bei Dendriten), R: Tip-Radius,  $\eta$ : Füllfaktor am Fuß der Struktur (nur in engen Kanälen sinnvoll, sollte =  $\Delta$  sein),  $x_0$ : halbe Breite der Bucht innerhalb von Doublonen, b: halber Abstand der Doublonspitzen.

## 9.2. Gekoppelte Felder

### 9.2.1. Motivation

Bei der Simulation des Erstarrens mehrkomponentiger Systeme haben wir bisher nur die chemische Diffusion der sich umverteilenden Komponenten berücksichtigt. Das

ist im Prinzip eine gute Näherung, da der Wärmeausgleich in der Regel um mehrere Größenordnungen schneller ist als die Stoffdiffusion. Diese Näherung ist aber nicht mehr gerechtfertigt, wenn beim Phasenübergang eine größere Menge latenter Wärme frei wird und der Wärmetransport nicht sehr viel schneller als der Stofftransport erfolgt. In diesem Fall muß die Diffusion beider Felder berechnet werden, die über die Bedingung lokalen Gleichgewichts an der fest-flüssig Interface miteinander gekoppelt sind. In diese Kopplung geht das Phasendiagramm der jeweiligen Legierung ein. Wir beschränken uns hier auf einen Bereich des Phasendiagramms, in dem die Solidus- und Liquidus-Linie durch Geraden approximiert werden können. Die Gibbs-Thomson Beziehung lautet dann:

$$T|_{Inter} = T_m - m_L C|_{Inter} - \frac{T_m \gamma}{L} \kappa \quad (9.2)$$

mit der Temperatur  $T$ , der Schmelztemperatur des reinen Materials  $T_m$ , dem Anstieg der Liquidus-Linie  $m_L$ , der Konzentration der Verunreinigung  $C$ , der latenten Wärme  $L$ , der Krümmung der Interface  $\kappa$  und der Oberflächenspannung  $\gamma$ . Die Diffusionsgleichungen für das Temperaturfeld  $T$  und das Konzentrationsfeld  $C$  (kein Stofftransport im Festkörper) lauten:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} T_S &= D_S \nabla^2 T_S & (\text{Solid}) \\ \frac{d}{dt} T_L &= D_L \nabla^2 T_L & (\text{Liquid}) \\ \frac{d}{dt} C &= D_C \nabla^2 C & (\text{Liquid}) \end{aligned} \quad (9.3)$$

Für die Energieerhaltung erhält man

$$L v_n = (D_S c_{pS} \nabla T_S - D_L c_{pL} \nabla T_L) \cdot \mathbf{n}|_{Inter} \quad (9.4)$$

und für die Massenerhaltung folgt

$$\Delta C v_n = -D_C \nabla C \cdot \mathbf{n}|_{Inter} . \quad (9.5)$$

$\Delta C$  ist die Mischbarkeitslücke und  $c_{pL}$ ,  $c_{pS}$  die spezifischen Wärmen. Weit entfernt von der Grenzfläche soll gelten:

$$\begin{aligned} T &= T_\infty \\ C &= C_\infty . \end{aligned} \quad (9.6)$$

Führt man jetzt das normierte Temperaturfeld  $w$  ein

$$w = \frac{T - T_\infty}{L/c_{pL}} \quad (9.7)$$

und das normierte Konzentrationsfeld  $u$

$$u = \frac{C - C_\infty}{\Delta C}, \quad (9.8)$$

so folgt aus Gl. (9.2) die Randbedingung

$$w|_{Inter} + \alpha u|_{Inter} = A - d_0 \kappa \quad (9.9)$$

mit der Kopplungskonstanten  $\alpha$

$$\alpha = \frac{\Delta C m_L c_{pL}}{L}, \quad (9.10)$$

der verallgemeinerten Unterkühlung  $A$

$$A = \frac{T_m - m_L C_\infty - T_\infty}{L/c_{pL}} \quad (9.11)$$

und der thermischen Kapillaritätslänge  $d_0 = d_{0Therm} = T_m \gamma c_{pL} L^2$ .

Im *thermischen Grenzfall*, wo die chemische Diffusion keine Rolle mehr spielt, d.h. bei  $C_\infty = 0$ ,  $m_L = 0$  oder  $D_C/D_L \gg 1$ , was zu  $u|_{Inter} \rightarrow 0$  führt, erhält man aus (9.9) die bekannte Beziehung

$$w|_{Inter} = \Delta_{Therm} - d_{0Therm} \kappa \quad (9.12)$$

mit der Unterkühlung  $\Delta_{Therm} = (T_m - T_\infty) c_{pL}/L$ .

Im *chemischen Grenzfall* wird die thermische Diffusion unbedeutend, d.h. entweder verschwindet die latente Wärme  $L \rightarrow 0$  oder  $D_L/D_C \gg 1$ , was in  $w|_{Inter} \rightarrow 0$  resultiert. Die Randbedingung (9.9) geht dann über in

$$u|_{Inter} = \Delta_{Chem} - d_{0Chem} \kappa \quad (9.13)$$

$\Delta_{Chem}$  ist die Übersättigung  $(C_{eq} - C_\infty)/\Delta C$ , wobei  $C_{eq} = (T_m - T_\infty)/m_L$  die Gleichgewichtskonzentration darstellt.  $d_{0Chem}$  ist die sogenannte chemische Kapillaritätslänge, die mit der thermischen Kapillaritätslänge mittels

$$d_{0Chem} = d_{0Therm} \frac{L}{\Delta C c_{pL}} \left| \frac{dC}{dT} \right| \quad (9.14)$$

zusammenhängt [3].

Der Einfachheit halber betrachten wir zunächst nur Systeme, in denen die Mischbarkeitslücke  $\Delta C$  temperaturunabhängig ist, d.h. in denen die Solidus-Linie parallel zur Liquidus-Linie verläuft. Die Kopplungskonstante  $\alpha$  und die verallgemeinerte Unterkühlung  $A$  sind dann konstant.

Man kann die Randbedingungen in Analogie an das ungekoppelte Modell getrennt aufschreiben:

$$\begin{aligned} w|_{Inter} &= \Delta_T - d_T \kappa \\ u|_{Inter} &= \Delta_C - d_C \kappa \end{aligned} \quad (9.15)$$

Die neuen Parameter  $\Delta_T$ ,  $\Delta_C$ ,  $d_C$  und  $d_T$  sind allerdings unbestimmt, nur ihre Summe ist fixiert:

$$\begin{aligned} A &= \Delta_T + \alpha \Delta_C \\ d_0 &= d_T + \alpha d_C \end{aligned} \quad (9.16)$$

Dieser neue Freiheitsgrad entspricht einer Bewegung entlang der Liquidus-Linie.

### 9.2.2. Dendriten

Eine stationäre dendritische Lösung kann aus der Theorie der Dendriten für ein-komponentige Systeme abgeleitet werden, indem man  $\Delta_T$ ,  $\Delta_C$ ,  $d_C$  und  $d_T$  so wählt, daß die Dendritenrelationen für beide Felder auf denselben Spitzenradius und dieselbe Geschwindigkeit führen. Das ist möglich, da ein Nadelkristall durch nur zwei Längenskalen, Radius und Diffusionslänge, vollständig charakterisiert wird und zwei unabhängige Parameter, z.B.  $\Delta_C$  und  $d_C$  zur Verfügung stehen. Die Stabilität dieser dendritischen Lösung gegen Driften entlang der Liquiduslinie muß allerdings noch geprüft werden.

Die Stationaritätsbedingungen lauten (2.17, 2.21):

$$\begin{aligned} v &= \frac{2D_L \sigma_T p_T^2}{d_T} = \frac{2D_C \sigma_C p_C^2}{d_C} \\ R &= \frac{2D_L p_T}{v} = \frac{2D_C p_C}{v} \end{aligned} \quad (9.17)$$

( $\sigma_T$ ,  $\sigma_C$  sind die normierten Wachstumsraten eines Dendriten, die für kleine Pecletzahlen  $p_T(\Delta_T)$ ,  $p_C(\Delta_C)$  nur von der kristallinen Anisotropie  $\varepsilon$  und vom Verhältnis der Diffusionskonstanten im Festkörper und in der Flüssigkeit abhängen). Nimmt man für das Temperaturfeld das zweiseitige Modell mit  $D_L = D_S$  an, so gilt  $2\sigma_T = \sigma_C$ . Daraus folgt:

$$\begin{aligned} D_L p_T &= D_C p_C \\ d_C p_T &= x d_T p_C \end{aligned} \quad (9.18)$$

mit  $x = 1$  für das einseitige Temperaturmodell und  $x = 2$  für das zweiseitige Temperaturmodell. Sind zum Beispiel im einseitigen Fall die Diffusionskoeffizienten gleich groß, d.h.  $\eta = D_C/D_L = 1$ , so müssen natürlich auch die Pecletzahlen  $p_T$ ,  $p_C$  gleich

sein und damit auch die Unterkühlungen  $\Delta_C = \Delta_T$  und Kapillaritätswängen  $d_C = d_T$ . Für die Kapillaritätswänge  $d_T$  folgt aus (9.16, 9.18)

$$d_T = \frac{\eta d_0}{\alpha x + \eta} \quad \eta = \frac{D_C}{D_L}. \quad (9.19)$$

Um eine explizite Formel für die Dendritengeschwindigkeit angeben zu können, nehmen wir  $\Delta \ll 1$  an und können dann die Näherungsformel (2.20)

$$\Delta \approx \sqrt{\pi \bar{p}} \quad (9.20)$$

verwenden. Aus (9.16, 9.18, 9.20) erhält man dann die Geschwindigkeit

$$v = \frac{2D_L \sigma_T \bar{p}^2}{d_0} F(\alpha, \eta) \quad \Delta \ll 1 \quad (9.21)$$

mit dem Korrekturfaktor

$$F(\alpha, \eta) = \frac{\eta(\alpha x + \eta)}{(\alpha + \sqrt{\eta})^4} \quad (9.22)$$

$\bar{p}$  ist die zur verallgemeinerten Unterkühlung  $A$  gehörende Pecletzahl,  $A = \sqrt{\pi \bar{p}}$ . Im thermischen Grenzfall, d.h. bei  $\alpha = 0$  oder  $\eta \rightarrow \infty$  wird dieser Faktor natürlich gleich Eins.

Bei höheren Unterkühlungen  $\Delta_C, \Delta_T$  ist zu beachten, daß die Wachstumsrate  $\sigma_C$  bzw.  $\sigma_T$  nur für  $\sqrt{\varepsilon} p \ll 1$  eine reine Funktion der Anisotropie  $\varepsilon$  ist [37] und ansonsten auch noch von der Pecletzahl  $p$  abhängt.

### Wachstum in einer schwach verunreinigten Schmelze

Wir verallgemeinern hier die obige Untersuchung auf den Fall einer linear von der Temperatur abhängigen Mischbarkeitslücke  $\Delta C = C|_{Inter}(1 - K)$  mit dem Verteilungskoeffizienten  $K = m_L/m_S$  und betrachten eine fast reine Schmelze, die nur eine geringe Verunreinigungskonzentration  $C_\infty$  aufweist. Die Diffusion dieser Verunreinigung soll wesentlich langsamer als die Wärmeleitung erfolgen, d.h.  $\eta = D_C/D_L \ll 1$  (typischerweise ist  $\eta \sim 10^{-2}$ ).

Für ein solches System ist bekannt, daß die Geschwindigkeit von Dendriten zunächst linear mit der Konzentration der Verunreinigung ansteigt, ein Maximum erreicht und sich dann wieder verringert [91, 92]. Der anfängliche lineare Anstieg wurde im Rahmen der nichtlokalen Selektionstheorie (s. Abschnitt 2.3.3.) analytisch berechnet [92]. Dieses Ergebnis kann allerdings wesentlich einfacher aus Gl. (9.21) abgeleitet werden. Das unterstützt die Annahme, daß sich das Dendritenwachstum in mehrkomponentigen Systemen aus der Theorie einkomponentiger Systeme erklären läßt. Zur Analyse von Gl. (9.21) wird die verallgemeinerte Unterkühlung  $A$  umgeschrieben

$$A = \Delta_0 - y, \quad \Delta_0 = \frac{T_m - T_\infty}{L/c_{pL}}, \quad y = \frac{m_L c_{pL} C_\infty}{L}, \quad (9.23)$$

$\Delta_0$  stellt somit die thermische Unterkühlung des reinen Systems dar. Zur Auswertung des Faktors  $F(\alpha, \eta)$  in (9.22),  $\alpha = \Delta C m_L c_{pL}/L$ , muß  $\Delta C$  bestimmt werden. Aus (9.16, 9.18, 9.20) folgt

$$\Delta C = \frac{A}{\alpha + \sqrt{\eta}}. \quad (9.24)$$

Setzt man  $\Delta C$  gleich  $u|_{Inter} = (C|_{Inter} - C_\infty)/\Delta C$ , erhält man eine Gleichung für  $\Delta C$ :

$$\frac{\frac{\Delta C}{1-K} - C_\infty}{\Delta C} = \frac{A}{\alpha + \sqrt{\eta}}. \quad (9.25)$$

Mit der Näherung  $\alpha \ll \sqrt{\eta}$  folgt daraus

$$\Delta C \approx C_\infty(1-K) \frac{1}{1 - A(1-K)/\sqrt{\eta}} \approx C_\infty(1-K), \quad A \ll \sqrt{\eta}. \quad (9.26)$$

Die Entwicklung der Potenzen in Gl. (9.21) ergibt unter Verwendung von  $\eta \ll 1$  den Geschwindigkeitszuwachs:

$$\frac{v^*(C_\infty)}{v(0)} = 1 + y \left( \frac{x(1-K)}{\eta} - \frac{4}{\Delta_0} \right) \quad (9.27)$$

(Bisherige Näherungen:  $y \ll \sqrt{\eta} \ll 1$ ,  $y \ll \Delta_0$ )

Mit der zusätzlichen Annahme  $\eta = D_C/D_L \ll \Delta_0$  erhält man für das zweiseitige Temperaturmodell ( $x = 2$ ) genau die Formel (38) aus [92] für den anfänglichen linearen Anstieg der Geschwindigkeit mit dem Grad der Verunreinigung:

$$\frac{v^*(C_\infty)}{v(0)} = 1 + \frac{2m_L c_{pL} C_\infty(1-K)}{L} \frac{D_L}{D_C}. \quad (9.28)$$

### 9.2.3. Numerik

Der bisherige Algorithmus (s. Abschnitt 3.2.) soll ohne große Änderungen auf mehrkomponentige Systeme erweitert werden. Dazu muß der Arbeitspunkt auf der Liquidus-Linie, d.h. die bisher unbestimmten Unterkühlungen  $\Delta_C$ ,  $\Delta_T$ , selbstkonsistent bestimmt werden. Die genaue Wahl der Kapillaritätswerte  $d_C$ ,  $d_T$  ist unwichtig, wenn man zuläßt, daß  $\Delta_T$  und  $\Delta_C$  von der Position auf der Interface abhängig sein dürfen. Denn nur der gesamte Randwert  $\Delta_C - d_C \kappa$  bzw.  $\Delta_T - d_T \kappa$  ist entscheidend und z. B. ein "falsch" gewähltes  $d_C$  wird durch eine leichte krümmungsabhängige Variation von  $\Delta_C$  kompensiert.

Der Arbeitspunkt muß nun so bestimmt werden, daß sowohl die Energie- als auch die Massenerhaltung (9.4, 9.5) erfüllt sind. Das bedeutet bei unserem Verfahren, daß die aus den lokalen Gradienten der beiden Felder  $u$  und  $w$  ermittelten Geschwindigkeiten an jedem Interfacepunkt gleich groß sein müssen. Ohne zusätzliche Regulierung wird das im allgemeinen nicht der Fall sein. Durch Verschiebung des Arbeitspunktes entlang der Liquidus-Linie, für jeden Interfacepunkt getrennt, können

die Gradienten der Felder an der Interface und damit die Geschwindigkeiten gegenläufig geändert und aneinander angepaßt werden. Ist zum Beispiel die aus dem Temperaturfeld mittels (9.4) berechnete Normalengeschwindigkeit  $v_T$  höher als die mittels des Konzentrationsfeldes gefundene  $v_C$ , so wird einfach  $\Delta_T$  erniedrigt und  $\Delta_C$  erhöht (denn  $\Delta_T + \alpha\Delta_C$  muß ja immer konstant gleich  $A$  bleiben). Der Gradient des Temperaturfeldes erniedrigt sich, der des Konzentrationsfeldes steigt an und beide Geschwindigkeiten werden gleichgroß bei richtiger Wahl der Arbeitspunktverschiebung.

Um diese Wahl zu vereinfachen und numerisch robust zu halten, wird auf das bewährte Verfahren der adiabatischen Anpassung (Abschnitt 7.1., 3.1.) zurückgegriffen. Das heißt, kurzzeitige Abweichungen der beiden Geschwindigkeiten werden zunächst zugelassen. Dieser Fehler wird dann als Regelgröße verwendet, um in den nächsten Wachstumsschritten die Unterkühlungen  $\Delta_C$ ,  $\Delta_T$  so zu ändern, daß die Abweichung verschwindet. Geschieht das auf einer extrem kurzen Zeitskala (2–20 Iterationen), wird die Dynamik der Musterbildung nicht beeinträchtigt.

Damit der Algorithmus auch in den beiden Grenzfällen (chemisch und thermisch) sinnvolle Ergebnisse liefert, wurden einige technische Vorkehrungen getroffen. Wird z.B. ein Diffusionskoeffizient sehr groß gegenüber dem anderen, so ist die aus dem dazugehörigen Feld gewonnene Information nicht mehr besonders relevant. Das heißt, die Geschwindigkeit mit der der jeweilige Interfacepunkt tatsächlich verschoben wird, sollte sich mehr an der aus dem "langsameren" Feld ermittelten orientieren. Andererseits wird bei sehr kleiner Kopplung ( $\alpha \rightarrow 0$ ) das Konzentrationsfeld zunehmend uninteressant. Aus diesen Gründen wird das folgende gewichtete Mittel zur Bestimmung der tatsächlichen Normalengeschwindigkeit verwendet:

$$v = \frac{\eta v_T + \alpha v_C}{\alpha + \eta}. \quad (9.29)$$

Die lokalen Unterkühlungen werden mit Differenzgleichungen verändert, die die Summe  $\Delta_T + \alpha\Delta_C = A$  invariant lassen:

$$\begin{aligned} \Delta_T^{n+1} &= \Delta_T^n + \frac{\alpha}{\tau(1+\alpha)} (v_C - v_T) \\ \Delta_C^{n+1} &= \Delta_C^n + \frac{1}{\tau(1+\alpha)} (v_T - v_C) \end{aligned} \quad (9.30)$$

mit der Zeitkonstanten  $\tau$ . Dieses Iterationsverfahren wird bei verschwindendem Zeitschritt  $\delta t \rightarrow 0$  asymptotisch exakt. Der Geschwindigkeitsfehler  $v_C - v_T$  verschwindet exponentiell auf der Zeitskala von  $\tau$  Iterationen.

Als erster Test wurde ein Dendrit ( $A = 0.5$ ,  $\varepsilon = 0.15$ ,  $d_0 = 0.07$ ,  $\tau = 3$ ) bei gleichen Diffusionskoeffizienten ( $D_L = D_C = 1$ ,  $D_S = 0$ ) bei verschwindender und schwacher Kopplung  $\alpha = 0$ ,  $\alpha = 0.001$  simuliert, um die Stabilität dieser Methode zu prüfen. Während des Wachstums wurde an Interfacepunkten im Bereich der Dendritenspitze die Differenz zwischen  $v_T$  und  $v_C$  gemessen, die nach einer kurzen Einschwingphase

bei kleiner 0.003% lag. Es wurde in beiden Fällen ein stabiler Dendrit gefunden mit der erwarteten Wachstumsrate von  $\sigma(\varepsilon = 0.15) = 0.056$  [17, 18].

Als nächstes wurde der Fall starker Kopplung  $\alpha = 1$  untersucht ( $A = 1.0$ ,  $\varepsilon = 0.15$ ,  $d_0 = 0.15$ ,  $D_L = D_C = 1$ ,  $D_S = 0$ ) bei verschiedenen Werten der Kapillaritätswerten  $d_C$  und  $d_T$ . Nach den Erläuterungen des vorigen Abschnitts würde man einen Dendrit erwarten mit  $\Delta_C = \Delta_T = 0.5$ ,  $d_C = d_T = 0.075$ ,  $\varepsilon = 0.15$ , dessen Wachstumsrate wiederum  $\sigma = 0.056$  beträgt. Die Simulation zeigt, daß genau dieser Dendrit selektiert wird, mit Radius und Geschwindigkeit, die bis auf 3% mit den Erwartungen übereinstimmen. Das ist der numerische "Beweis", daß die vermutete dendritische Lösung gegen Driften entlang der Liquidus-Linie stabil ist (zumindest bei gleichgroßen Diffusionskonstanten beider Felder). Die beiden Geschwindigkeiten  $v_T$  und  $v_C$  unterschieden sich im Lauf der Simulation um maximal 1.6%.

Sind die Diffusionskoeffizienten der beiden Felder jedoch verschieden, so unterscheiden sich auch ihre Längen- und Zeitskalen, was eine Untersuchung mit  $D_L = 4D_C$  und starker Kopplung  $\alpha = 1$  stimulierte. Auch der in diesem System selektierte Dendrit entsprach den theoretischen Erwartungen des letzten Abschnitts (9.17, 9.18).

Damit wurde numerisch gezeigt, daß sich die Selektion stationärer Dendriten bei gleichzeitigem Material- und Energietransport bei konstanter Mischbarkeitslücke durch die Theorie einkomponentiger Systeme beschreiben läßt. Erst für den Fall einer temperaturabhängigen Mischbarkeitslücke oder instationärer Strukturen werden neuartige Effekte vermutet.

## 10. ZUSAMMENFASSUNG

Strukturbildung in Systemen mit vielen Freiheitsgraden ist ein faszinierendes Teilgebiet der nichtlinearen Physik. Ein einfaches Beispiel ist das diffusionsbestimmte Wachstum der neuen Phase bei Phasenübergängen erster Ordnung. Diese Phasenübergänge verlaufen über die Bildung eines kritischen Keims der neuen stabilen Phase, der dann auf Kosten der alten Phase wächst. Anisotrope Oberflächenspannung des entstehenden Keims führt zum dendritischen Wachstum. Es war dagegen völlig unklar, wie sich ein isotrop wachsender Keim nach langer Zeit verhält.

### Zur Programmentwicklung

Effektive numerische Simulationen werden auf Gittern durchgeführt und haben deshalb das Problem, daß sie eine unphysikalische numerische Anisotropie einführen, die die Ergebnisse stark verfälscht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein relativ rauscharmer Algorithmus für die Bewegung von Phasengrenzen in zwei Dimensionen entwickelt, der die numerische Anisotropie systematisch auf Null reduziert und die volle Dynamik der Diffusionsgleichung erfaßt. Die Grundidee ist, zwar weiterhin quadratische Gitter für die Berechnung zu verwenden, damit das Verfahren schnell bleibt (d.h. gut vektorisierbar und parallelisierbar), die numerische Anisotropie aber durch Aufeinanderlegen mehrerer, gegeneinander gedrehter Gitter auszumitteln.

Dieses Verfahren wurde zahlreichen empfindlichen Tests unterzogen, wie dem Wachstum von Dendriten oder dem Wachstum im engen Kanal [21], wo ein Vergleich mit der Greensfunktions-Methode möglich war. Es gibt zur Zeit kein effektiveres dynamisches Verfahren vergleichbarer Genauigkeit in zwei Dimensionen. Hiermit ist es erstmals gelungen, in Längen- und Zeitbereiche vorzudringen, in denen sich Skalensrelationen ermitteln lassen.

### Zu den Doublonen

Erstmals konnte gezeigt werden, daß sich auch im isotropen Fall eine konstante mittlere Wachstumsrate des Keims einstellt. Die Phasengrenze verformt sich dabei zu komplizierten Mustern.

Wichtigstes Ergebnis dieser Arbeit war hierbei die Entdeckung einer stationären solitonartigen Struktur — des Doublons. Es besteht aus zwei spiegelbildlichen asymme-

trischen Partnern, die eine stabile Einheit bilden. Es wurde bei hohen Unterkühlungen und niedrigen Anisotropien beobachtet, wobei es im Gegensatz zu Dendriten sogar bei verschwindender Anisotropie existiert. Diese Struktur liefert den Schlüssel zum Verständnis der *kompakten Seetang-Struktur*, die aus schwach wechselwirkenden Doublonen besteht.

Es gelang, die Koexistenz stabiler Dendriten und Doublonen bei denselben Parametern zu zeigen, wobei das Doublon wesentlich schneller wuchs als der Dendrit. Diesem Hinweis auf einen diskontinuierlichen Nichtgleichgewichtsübergang zwischen Doublonen und Dendriten wurde genauer nachgegangen. Im ausgedehnten System wurde eine Entbindung der Partner des Doublons zu einzelnen Dendriten nach Erhöhung der Anisotropie über einen kritischen Wert beobachtet. Diesem Übergang entspricht in einem engen Kanal der Übergang zwischen einem symmetrischen und einem asymmetrischen Finger. Bei Verringerung der Anisotropie erfolgt in diesem System eine abrupte Änderung des symmetrischen Fingers zum asymmetrischen, was mit einer sprungartigen Geschwindigkeitserhöhung verbunden ist. In einem kleinen Bereich der Anisotropie ist es möglich, sowohl asymmetrische als auch symmetrische Finger zu finden, die zumindest metastabil sind. Damit wurde "numerisch bewiesen", daß dieser Übergang von diskontinuierlicher Natur ist.

### Zur gerichteten Erstarrung

Doublonen wurden auch in Simulationen eines verwandten Systems, der gerichteten Erstarrung einer binären Legierung in einem Temperaturgradienten, gefunden. Diese Berechnungen wurden mit Experimenten zur gerichteten Erstarrung eines dünnen Films aus  $CBr_4 + 8\%C_2Cl_6$  quantitativ verglichen und erlaubten die Identifizierung der Doublon-Struktur in den experimentellen Mustern.

Weiterhin wurden Dendriten simuliert, deren Wachstumsrichtung nicht mit der des Temperaturgradienten übereinstimmt. Im Gegensatz zum Experiment konnten diese Strukturen nur bis zu einem kritischen Winkel von ca.  $30^\circ$  beobachtet werden. Bei größerer Neigung wird die Spitze der Dendriten durch die stark anwachsenden Seitenarme der benachbarten Dendriten behindert oder zerstört. Das legt die Vermutung nahe, daß kinetische Effekte eine große Rolle im realen System spielen, da diese für eine Reduzierung der Seitenarmbildung bekannt sind.

### Zum Diffusions-Relaxations Modell

Zur analytischen Untersuchung der Frage, wie Doublonen aus einer anfänglich flachen Phasengrenze entstehen, wurde das Standard-Modell des diffusionsbestimmten Wachstums um einen Relaxationsterm in der Diffusionsgleichung erweitert. Dieser Term ermöglicht zusammen mit einem kinetischen Koeffizienten das *stationäre* Wachstum einer ebenen Phasengrenze bei allen Unterkühlungen. Insbesondere wurde damit die Singularität bei der Unterkühlung  $\Delta = 1$  behoben. Die ebene Phasengrenze wird ab einer bestimmten Relaxationsstärke stabil gegen Störungen aller

---

Wellenlängen. Kurz davor, d.h. im schwach instabilen Bereich, reduziert sich die ursprünglich nichtlokale Bewegungsgleichung der Phasengrenze auf eine lokale Gleichung, die mit Hilfe einer multiplen Skalenanalyse abgeleitet wurde. Sie stellt eine Kombination der Kuramoto–Sivashinsky Gleichung und einer komplizierten Gleichung dar, die aus der gerichteten Erstarrung bekannt ist [25]. Zur Untersuchung der Gültigkeit dieser asymptotischen Entwicklung wurden sowohl Terme höherer Ordnung in der lokalen Gleichung hergeleitet als auch das volle Modell numerisch simuliert. In diesen Simulationen kam es bereits bei sehr kleinen Abweichungen von der absoluten Stabilität zur abrupten Bildung von tiefen Löchern in einer ursprünglich nur schwach modulierten Interface.

Eine approximative analytische Untersuchung der lokalen Gleichung zeigte, daß die Modifizierung durch Terme nächsthöherer Ordnung auf ein qualitativ ähnliches Verhalten führt: Die Dynamik der Gleichung erzeugt Interface-Konfigurationen, die instabil gegen diese Korrekturen sind. Es kommt zur Ausbildung von tiefen Buchten in endlicher Zeit. Die lokale Beschreibung bricht dort natürlich zusammen, da die Voraussetzung für ihre Gültigkeit — Kleinheit der räumlichen und zeitlichen Gradienten — nicht mehr erfüllt ist. Identifiziert man das entstehende Loch mit dem Gap zwischen beiden Partnern eines Doublons, kann diese Instabilität als die "Geburt" eines Doublons angesehen werden.

Oberhalb der Grenze der absoluten Stabilität wird die Phasengrenze durch die KPZ-Gleichung (ohne Rauschterm) beschrieben. Das Diffusions-Relaxations Modell verbindet daher verschiedene Wachstumsmoden in einem Modell und soll weiterführende nichtlokale Untersuchungen der Doublonen nahe der Einheitsunterkühlung stimulieren.

### Zu den Fluktuationen und kinetischen Effekten bei Dendriten

Durch ein einfaches geometrisches Argument konnte die lineare Stabilität von Dendriten bei beliebiger Anisotropie und Unterkühlung  $\Delta < 1$  bestätigt werden, was bisher nur durch eine wenig anschauliche WKB-Analyse beschrieben wurde [53]. Gleichzeitig wurde gezeigt, daß es einen Schwellwert für die Amplitude des Rauschens gibt, oberhalb dessen die Spitze des Dendriten zerstört wird. Je kleiner die Anisotropie wird, umso kleiner ist das zur Zerstörung nötige Rauschen. Das vorhergesagte Aufbrechen der Dendriten in fraktale Dendriten unter starkem Rauschen wurde numerisch untersucht. Die entstandenen Strukturen erwiesen sich als konsistent mit den Skalenaussagen von Brener *et al* [22].

Weiterhin wurde das dynamische Verfahren um kinetische Effekte erweitert. Dabei kam es zur Ausbildung einer numerischen Instabilität, die mit Hilfe einer dynamischen Relaxation behoben wurde. Als Test wurden kinetisch dominierte Dendriten berechnet, die innerhalb weniger Prozent mit früheren Simulationen von Saito und Sakiyama [68] übereinstimmten. Befindet sich zwischen den Vorzugsrichtungen der Anisotropie der Kapillaritätslänge und der kinetischen Anisotropie ein Winkel von

45°, so konkurrieren beide Effekte miteinander. Die dynamische Simulation zeigte in Übereinstimmung mit der Theorie [37], daß der entstehende Dendrit bei kleiner Unterkühlung in die "kapillare" Richtung wächst und bei hoher Unterkühlung in die "kinetische" Richtung. Andere Richtungen sind nicht möglich. Am Übergangspunkt wurde eine oszillatorische Instabilität beobachtet, die zu baumartigen Strukturen führt, die eine sich periodisch verformende Spitze und starke Seitenarmbildung aufweisen.

### Zu den mehrkomponentigen Systemen

Als erster Schritt in Richtung einer realistischeren Beschreibung mehrkomponentiger Systeme wurde das bisher einseitige Modell auf den zweiseitigen Fall erweitert, d.h. auch Wärmeleitung im Festkörper erlaubt. Die numerischen Tests wie das Wachstum von Dendriten und Doublons sind in sehr guter Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen und früheren Simulationen [90].

Der nächste Schritt bestand darin, die gleichzeitige Diffusion des Materials und der Wärme zu berücksichtigen und nicht einen der Prozesse als wesentlich schneller anzunehmen und deshalb zu vernachlässigen. Die gleichzeitige Erfüllung der dann gekoppelten Randbedingungen für das Temperaturfeld und das Konzentrationsfeld ist numerisch nicht ohne weiteres möglich. Dieses Problem wird wiederum durch eine dynamische Relaxation auf Kosten eines kleinen kontrollierbaren Fehlers in der Randbedingung effizient gelöst.

Dieses Verfahren wurde für verschiedene Diffusionskoeffizienten der beiden Felder erfolgreich auf numerische Stabilität und geringen Fehler bei der Randwertfestlegung getestet. Die Mischbarkeitslücke, d.h. der Abstand zwischen der Liquidus- und der Soliduslinie im Phasendiagramm, wurde dabei zunächst der Einfachheit halber als temperaturunabhängig angenommen. Die Simulation von Dendriten in diesem System zeigte, daß sich die Selektion der dort auftretenden stationären Dendriten auf das einkomponentige System zurückführen läßt. Das ist vermutlich eine Folge der parallelen Solidus- und Liquiduslinie, so daß die Untersuchung des Wachstums bei nichtkonstanter Mischbarkeitslücke sicher weitere Überraschungen bereithält.

### Ausblick

Der nächste Meilenstein im Verständnis des diffusionsbestimmten Wachstums ist sicherlich der Aufstieg in die dritte Dimension, da dort aufgrund der veränderten diffusiven Abschirmverhältnisse neuartige Strukturen und Morphologieübergänge erwartet werden können. Von besonderem Interesse ist die Frage nach der dreidimensionalen Verallgemeinerung des Doublons.

## A. KONTINUITÄTSGLEICHUNG

Die Kontinuitätsgleichung lautet:

$$\nabla \mathbf{j} + \dot{q} = 0 \quad (\text{A.1})$$

mit  $\mathbf{j} = -\chi_{th} \nabla T$  und  $q = c_p T$ , so daß wir durch Einsetzen die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T \quad (\text{A.2})$$

mit  $D = \chi_{th}/c_p$  erhalten.

Für die an der Grenzfläche pro Zeiteinheit  $\Delta t$  und Flächenelement  $\Delta A$  produzierte Erstarrungswärme  $\Delta Q$  ist einerseits:

$$\Delta Q = L \Delta V = L \Delta A \Delta t v_n \quad (\text{A.3})$$

andererseits gilt:

$$\Delta Q = (j_n - j'_n) \Delta A \Delta t = -(\chi_{th} \nabla T|_{liq} - (\chi'_{th} \nabla T|_{sol}) \Delta A \Delta t \mathbf{n} \quad (\text{A.4})$$

Division durch  $\Delta A \Delta t L$  liefert die gesuchte Beziehung:

$$v_n = \left\{ D' \frac{c'_p}{L} \nabla T|_{sol} - D \frac{c_p}{L} \nabla T|_{liq} \right\} \mathbf{n} \quad (\text{A.5})$$

## B. LINEARE STABILITÄTSUNTERSUCHUNG DER EBENE

Die Diffusionsgleichungen in Flüssigkeit und Festkörper transformieren wir zunächst in ein mit der Grenzfläche mitbewegtes Koordinatensystem ( $z \rightarrow z - vt$ ):

$$\nabla^2 u + \frac{2}{l} \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{1}{D} \frac{\partial u}{\partial t} \quad (\text{Flüssigkeit}) \quad (\text{B.1})$$

$$\nabla^2 u + \frac{2}{l'} \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{1}{D'} \frac{\partial u}{\partial t} \quad (\text{Festkörper}), \quad (\text{B.2})$$

wobei  $l = \frac{2D}{v}$  und  $l' = \frac{2D'}{v}$  die Diffusionslängen in Flüssigkeit und Festkörper sind. Die Grenzfläche im bewegten System sei bei  $z = 0$ . Die Kontinuitätsgleichung und die Gibbs-Thomson Beziehung sind :

$$v_n = D \{ \beta \nabla u|_{sol} - \nabla u|_{liq} \} \mathbf{n}, \quad \beta = \frac{D'}{D} \quad (\text{B.3})$$

$$u|_{Interface} = \Delta - d_0 \kappa. \quad (\text{B.4})$$

Die stationäre Lösung für eine ebene Grenzfläche, die nur bei  $\Delta = 1$  existiert, ist:

$$u = \begin{cases} \exp(-2z/l) & (\text{Flüssigkeit}, z \geq 0) \\ 1 & (\text{Festkörper}, z \leq 0) \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

Für die Stabilitätsanalyse machen wir die quasistationäre Näherung.

Eine beliebige, kleine Störung der Grenzfläche kann in ihre Fouriermoden zerlegt werden, so daß es genügt, eine harmonische Störung der Interface und des Feldes anzusetzen:

$$\xi(x, t) = a_q \exp(iqx + \omega_q t), \quad (\text{B.6})$$

$$u|_{liq} = \exp\left(-\frac{2z}{l}\right) + b_q \exp(iqx - q''z + \omega_q t), \quad (\text{B.7})$$

$$u|_{sol} = 1 + b'_q \exp(iqx + q'z + \omega_q t). \quad (\text{B.8})$$

$q'$  und  $q''$  stellen das asymptotische Abklingen der Störung sicher. Durch Einsetzen in (B.1) bzw. (B.2) erhalten wir:

$$q''^2 - \frac{2}{l} q'' - q^2 = \frac{\omega_q}{D} \approx 0 \quad \Rightarrow \quad q'' = \frac{1}{l} + \sqrt{q^2 + \frac{1}{l^2}} \quad (\text{B.9})$$

$$q'^2 + \frac{2}{l'} q' - q^2 = \frac{\omega_q}{D'} \approx 0 \quad \Rightarrow \quad q' = -\frac{1}{l'} + \sqrt{q^2 + \frac{1}{l'^2}} \quad (\text{B.10})$$

Für die Krümmung gilt:

$$\begin{aligned}\kappa(x, t) &= -\xi''(1 + \xi'^2)^{-\frac{3}{2}} \\ &\approx q^2 a_q \exp(iqx + \omega_q t)\end{aligned}\quad (\text{B.11})$$

Einsetzen in (B.4) liefert in linearer Ordnung:

$$b'_q = b_q - \frac{2}{l} a_q = -d_0 q^2 a_q. \quad (\text{B.12})$$

Für die Normalengeschwindigkeit gilt:

$$\begin{aligned}v_n &= \left( v + \frac{\partial \xi}{\partial t} \right) (\mathbf{e}_z \cdot \mathbf{n}) \\ &\approx v + \frac{\partial \xi}{\partial t}.\end{aligned}\quad (\text{B.13})$$

Die rechte Seite von (B.3) liefert in linearer Näherung:

$$D \{ \beta \nabla u|_{sol} - \nabla u|_{liq} \} \mathbf{n} = \frac{2D}{l} + \left\{ D(q'' b_q + \beta q' b'_q) - \frac{2v}{l} a_q \right\} \exp(iqx + \omega_q t). \quad (\text{B.14})$$

Das letzte Glied der Gleichung folgt aus der Entwicklung der Exponentialfunktion in  $-D \frac{\partial}{\partial z} \exp\left(-\frac{2z}{l}\right)$  an der Stelle  $z = \xi$ . Wir erhalten also :

$$a_q \omega_q = -\frac{2v}{l} a_q + D(q'' b_q + \beta q' b'_q). \quad (\text{B.15})$$

Mit (B.9, B.10, B.12) führt das auf die Dispersionsrelation:

$$\omega_q = v \left\{ \sqrt{q^2 + \frac{1}{l^2}} - \frac{1}{l} - \frac{1}{2} \left( \sqrt{q^2 + \frac{1}{l^2}} + \beta \sqrt{q^2 + \frac{1}{l^2}} \right) d_0 l q^2 \right\}. \quad (\text{B.16})$$

Mit der Näherung  $lq \gg 1$  erhalten wir:

$$\omega_q \simeq vq \left\{ 1 - \frac{1}{2} (1 + \beta) d_0 l q^2 \right\}. \quad (\text{B.17})$$

Bezeichnen wir die Nullstelle von  $\omega_q$  mit  $q_s$ , so heißt das, daß die ebene Grenzfläche instabil gegenüber Störungen der Wellenlänge  $\lambda > \lambda_s = 2\pi\alpha\sqrt{ld_0}$  ( $\alpha = \sqrt{(1+\beta)/2}$ ) ist. Das Maximum von  $\omega_q$  liegt bei  $\lambda_{max} = \sqrt{3}\lambda_s$ . Diese Störungen wachsen daher am schnellsten. Die verwendeten Näherungen sind mit diesem Ergebnis konsistent, weil  $\frac{l}{\lambda_s} = 2\pi q_s l \sim \sqrt{\frac{l}{d_0}} \gg 1$ , denn Diffusionslänge und Kapillaritätslänge unterscheiden sich üblicherweise um mehrere Größenordnungen. Die dominierenden Instabilitäten wachsen mit Raten  $\omega_{max} \sim q_s v$ ; das Diffusionsfeld relaxiert für diese  $q$  wie  $\omega_{diff} \sim Dq_s^2$ . Folglich gilt  $\omega_{diff}/\omega_{max} \sim \frac{D}{v} q_s \sim q_s l \gg 1$ , so daß die quasistationäre Näherung zulässig ist.

## C. ZUWACHSEN ENGER KANÄLE IM DIFFUSIONS-RELAXATIONS MODELL

Für kleine Relaxationsparameter  $\lambda$  verlaufen die Wände des tiefen Kanals zwischen den beiden Fingern eines Doublons fast parallel. Tief im Inneren eines solchen Kanals ist das Diffusionsfeld  $u$  fast konstant  $u \approx \Delta$ . Dort erfolgt ein langsames Zuwachsen des Kanals mit der Geschwindigkeit  $v$  senkrecht zu den geraden Kanalwänden.

Das Modell (6.1–6.3) kann daher auf eine Dimension reduziert werden:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D(u_{xx} - \lambda u) \quad (\text{C.1})$$

$$u_{Inter} = \Delta \quad (\text{C.2})$$

$$v = -D u_x|_{Inter} \quad (\text{C.3})$$

Wir betrachten zunächst den Fall, daß sich die Grenzfläche nicht bewegt, d.h. wir verändern (C.3) zu  $v = 0$ . Die Kanalbreite soll  $2a$  betragen. Dieses Einfrieren ist equivalent zu dem Fall, daß das Diffusionsfeld im Inneren des Kanals wesentlich schneller relaxiert als sich die Position der Phasengrenze ändert. Diese adiabatische Näherung muß im nachhinein noch gerechtfertigt werden. Wir lösen also das Problem:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D(u_{xx} - \lambda u), \quad \text{mit } u(\pm a) = \Delta. \quad (\text{C.4})$$

Zunächst suchen wir die stationäre Lösung, d.h.  $0 = u_{xx} - \lambda u$  mit der allgemeinen Lösung

$$u_0 = C_0 e^{\sqrt{\lambda}x} + D_0 e^{-\sqrt{\lambda}x}. \quad (\text{C.5})$$

Wegen der symmetrischen Randbedingung bei  $\pm a$  gilt  $C_0 = D_0$  und schließlich

$$u_0 = \Delta \frac{e^{\sqrt{\lambda}x} + e^{-\sqrt{\lambda}x}}{e^{\sqrt{\lambda}a} + e^{-\sqrt{\lambda}a}} \quad (\text{C.6})$$

Da das Problem (C.4) linear ist, kann man die Lösung als Summe ansetzen  $u(x, t) = u_0(x) + w(x, t)$ , was den Vorteil hat, daß man eine Differentialgleichung für  $w(x, t)$  mit homogenen Randbedingungen erhält.

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D(w_{xx} - \lambda w), \quad \text{mit } w(\pm a) = 0. \quad (\text{C.7})$$

Dies erlaubt die Verwendung eines Separationsansatzes

$$w(x, t) = b(x) c(t) \quad (\text{C.8})$$

und die Entwicklung der Lösung in Eigenfunktionen. Nach einer einfachen Rechnung erhält man die allgemeine Lösung für  $u$ :

$$u_0 = \Delta \frac{e^{\sqrt{\lambda}x} + e^{-\sqrt{\lambda}x}}{e^{\sqrt{\lambda}a} + e^{-\sqrt{\lambda}a}} + \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_j \exp \left\{ -D \left( \lambda + \frac{j^2 \pi^2}{4a^2} \right) (t - t_0) \right\} \sin \left\{ (x + a) \frac{j\pi}{2a} \right\} \quad (\text{C.9})$$

Die minimale Abklingrate von Störungen der stationären Lösung ist damit  $\omega_1 = \lambda + \frac{\pi^2}{4a^2}$ , die sehr groß wird bei  $a \rightarrow 0$ . Wir können also annehmen, daß  $u(x, t)$  auf der Zeitskala des Wachstums der Phasengrenze schon auf die stationäre Lösung  $u_0$  relaxiert ist. Aus Gl. (C.3) folgt dann für die Wachstumsgeschwindigkeit  $v$ :

$$v = |D u_x|_a \approx D \sqrt{\lambda} \Delta \frac{e^{\sqrt{\lambda}a} - e^{-\sqrt{\lambda}a}}{e^{\sqrt{\lambda}a} + e^{-\sqrt{\lambda}a}} \quad (\text{C.10})$$

Doublonen können nur existieren, wenn die Relaxationslänge  $l_R = 1/\sqrt{\lambda}$  groß gegen die Kanalbreite ist, d.h.  $a\sqrt{\lambda} \ll 1$ . Die Geschwindigkeit ist dann

$$v \approx \lambda \Delta a D. \quad (\text{C.11})$$

Wegen  $v = -\dot{a}$  folgt

$$\dot{a} = -\lambda \Delta a D \quad (\text{C.12})$$

mit der Lösung

$$a(t) = a(0) \exp(-\lambda \Delta D t). \quad (\text{C.13})$$

Die Relaxationsrate des Diffusionsfeldes  $\omega_1$  ist damit für  $a\sqrt{\lambda} \ll \pi/2$ , was bei Doublonen immer erfüllt ist, wesentlich größer als die Wachstumsrate der Grenzfläche. Die adiabatische Näherung für das Zuwachsen der engen Kanäle von Doublonen ist damit *a posteriori* gerechtfertigt. Während des Zuwachsens wird  $a$  natürlich immer kleiner, so daß die Näherung immer besser wird.

## D. INHOMOGENE LÖSUNG

Bei der Ableitung der lokalen Gleichung (6.99) im Relaxations-Diffusions Modell nahe der Einheitsunterkühlung wird die inhomogene Lösung des Diffusionsfeldes  $u_2$  (6.98) benötigt. Sie lautet:

$$u_2 = (BZ + DZ^2) \exp(-2Z + 2H_0) \quad (\text{D.1})$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{2} \left( -\frac{E}{2} - F \right) \\ D &= -\frac{E}{4}. \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

Die Koeffizienten  $E$  und  $F$  sind:

$$\begin{aligned} E &= -H_{0T} + 2H_{0x}H_{0xT} + 8H_{0x}H_{0xT} - 2H_{0T}^2 + 4H_{0xx}H_{0T} - 8\alpha H_{0T} \\ &+ 8H_{0T}H_{0x}^2 - H_{0xxxx} - 6H_{0xx}^2 - 8H_{0x}H_{0xxx} - 24H_{0x}^2H_{0xx} + 8\alpha H_{0xx} \\ &+ 16\alpha H_{0x}^2 - 8H_{0x}^4 - 8\alpha^2 \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

$$\begin{aligned} F &= H_0 \left\{ H_{0T} - 2H_{0x}H_{0xT} - 8H_{0x}H_{0xT} + 2H_{0T}^2 + 8\alpha H_{0T} - 4H_{0T}H_{0xx} \right. \\ &- 8H_{0T}H_{0x}^2 + H_{0xxxx} + 6H_{0xx}^2 + 8H_{0x}H_{0xxx} + 24H_{0x}^2H_{0xx} - 8\alpha H_{0xx} \\ &\left. - 16\alpha H_{0x}^2 + 8H_{0x}^4 + 8\alpha^2 \right\} + 4H_1 \left\{ H_{0T} - H_{0xx} - 2H_{0x}^2 + 2\alpha \right\} \\ &+ H_{0T}^2 + 2H_{1T} + \frac{H_{0x}H_{0xT}}{2} - H_{0T}H_{0xx} - 2H_{0x}H_{0xT} \\ &- 2H_{1xx} - \frac{H_{0xxxx}}{2} - 6H_{0T}H_{0x}^2 + 12H_{0x}^2H_{0xx} - 4\alpha H_{0x}^2 + 8H_{0x}^4 \\ &- 8H_{0x}H_{1x} + 4\alpha^2 + 2\alpha H_{0xx}. \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1	Morphologie-Diagramm . . . . .	24
3.1	Schematische Darstellung der Integrationswege . . . . .	29
3.2	Rahmensystem . . . . .	34
3.3	Verschiebung der Struktur . . . . .	38
3.4	Berechnung des Anstiegs . . . . .	40
3.5	Geschwindigkeitsberechnung mit der Boundary-Element Methode . .	40
3.6	Festlegung der Randwerte im Diffusionsgitter . . . . .	41
3.7	Extrapolation eines Randwerts in x-Richtung . . . . .	41
3.8	Periodische Randbedingungen . . . . .	44
3.9	Numerische Realisierung der periodischen Randbedingungen . . . . .	45
4.1	Asymmetrischer Finger im Kanal . . . . .	50
4.2	Wachstum mit periodischen Randbedingungen . . . . .	51
4.3	Das freie Doublon . . . . .	52
4.4	Überlagerung des freien Doublons mit dem asymmetrischen Finger aus dem Kanal . . . . .	53
4.5	Koexistenz von Dendriten und Doublonen . . . . .	55
4.6	Diskontinuierlicher Übergang zwischen symmetrischem und asymmetri- schem Finger im Kanal . . . . .	56
4.7	Koexistenz von symmetrischem und asymmetrischem Finger im Kanal	57
4.8	Geschwindigkeit als Funktion der Anisotropie für Dendriten und Doublonen . . . . .	58
4.9	Entbinden eines Doublons zu zwei Dendriten bei hoher Anisotropie .	58
4.10	Geschwindigkeit und Kanalbreite als Funktion der Unterkühlung für isotrope Doublonen . . . . .	61
4.11	Skalenverhalten des Lochs innerhalb der Doublonen . . . . .	64
4.12	Geschwindigkeit isotroper Doublonen nahe der Einheitsunterkühlung	64
5.1	Auseinanderfließen des Wellenpackets . . . . .	67
5.2	Wegdriften des Knotenpunkts der Störung . . . . .	67

5.3	Die kritische Rauschamplitude . . . . .	69
5.4	Stabiler Dendrit bei $\Delta = 0.5, \varepsilon = 0.1$ . . . . .	70
5.5	Instabilität eines Dendriten . . . . .	74
5.6	Fraktaler Dendrit . . . . .	74
6.1	Phasendiagramm im Raum der Unterkühlung und der Relaxationsstärke . . . . .	95
6.2	Stationäre Lösungen der Kuramoto–Sivashinsky Gleichung . . . . .	98
6.3	Bildung von Singularitäten in der modifizierten Kuramoto–Sivashinsky Gleichung . . . . .	101
6.4	Geschwindigkeit und Fingerabstand als Funktion der Relaxation . . . . .	103
6.5	Simulationen mit starker Relaxation . . . . .	104
6.6	Dynamische Simulation der Bildung von Singularitäten . . . . .	106
6.7	Zeitentwicklung der Amplitude . . . . .	107
6.8	Zur Definition des Boundary–Layer Modells . . . . .	110
7.1	Grenzübergang Kapillaritätslänge gegen Null . . . . .	120
7.2	Kinetischer Dendrit, Selektion der Wachstumsrichtung . . . . .	122
7.3	Evolution eines kapillaren Dendriten unterhalb des Übergangspunkts . . . . .	123
7.4	Evolution eines kapillaren Dendriten nahe des Übergangs . . . . .	123
7.5	Evolution eines kapillaren Dendriten am Übergangspunkt . . . . .	124
7.6	Geschwindigkeit und Radius kapillarer Dendriten . . . . .	125
7.7	Wachstumsrate als Funktion der Stärke des kinetischen Effekts . . . . .	126
8.1	Versuchsanordnung der gerichteten Erstarrung . . . . .	129
8.2	Phasendiagramm einer binären Legierung . . . . .	130
8.3	Dispersionsrelation . . . . .	133
8.4	Korngrenze zwischen Dendriten und Seetang . . . . .	138
8.5	Simulation eines Arrays aus 5 axialen Dendriten . . . . .	139
8.6	Geneigte Dendriten (Experiment) . . . . .	141
8.7	Simulation eines Arrays aus 4 geneigten Dendriten . . . . .	141
8.8	<i>Degenerierte Morphologie</i> (Experiment) . . . . .	142
8.9	Instationäre Morphologie mit $\alpha_0 = 45^\circ$ (Simulation) . . . . .	142
8.10	Seetang Morphologie (Experiment) . . . . .	146
8.11	Raum–Zeit Diagramm der experimentellen Seetang–Struktur . . . . .	146
8.12	Vergleich der Breite des inneren Kanals . . . . .	147
8.13	Isotrope Doublonen bei geringer Ziehgeschwindigkeit (Simulation) . . . . .	147

8.14 Anisotrope Doublonen hoher Geschwindigkeit (Experiment) . . . . .	148
8.15 Isotrope Doublonen bei hoher Ziehgeschwindigkeit (Simulation) . . .	148

# TABELLENVERZEICHNIS

4.1	Ergebnisse im breiten Kanal bei $\varepsilon = 0$ . . . . .	62
5.1	Rauschabschätzung bei Dendriten . . . . .	71
6.1	Ergebnisse der Simulationen mit Relaxationsterm . . . . .	103
7.1	Simulationen kinetischer Dendriten . . . . .	127
7.2	Übergang von kapillaren zu kinetischen Dendriten . . . . .	128
8.1	Materialkonstanten der $CBr_4-C_2Cl_6$ Legierung und experimentelle Parameter . . . . .	137
8.2	Simulation der gerichteten Erstarrung . . . . .	145
9.1	Resultate im zweiseitigen Modell . . . . .	151

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 20. IFF-Ferienkurs: *Computersimulation in der Physik*, (Forschungszentrum Jülich, 1989).
- [2] J. Kepler. *Strena seu de nive sexangula*. G. Tampach ed., Frankfurt, 1611. *A New Year's Gift or on the Six-Cornered Snowflake*, Ed. and Trans. C. Hardie (Clarendon, Oxford, 1966) p. 74.
- [3] J.S. Langer, *Rev. Mod. Phys.* **52** (1980) 1.
- [4] J.S. Langer, *Lectures in the Theory of Pattern Formation in Chance and Matter*, Les Houches 1986, edited by J. Souletie et al. (Elsevier, Amsterdam, 1987).
- [5] H. Müller-Krumbhaar, W. Kurz, *Phase Transformation in Materials*, P. Haasen, ed. (VCH, Weinheim, 1991).
- [6] Y. Pomeau, M. Ben Amar, in *Solids far from Equilibrium* ed. by C. Godrèche (Cambridge, Cambridge, 1992)
- [7] M. Volmer, A. Weber, *Z. phys. Chem.* **119** (1926) 277.
- [8] R. Kaischew, I. Stranski, *Z. phys. Chem. B* **26** (1934) 317.
- [9] R. Becker, W. Doering, *Ann. Phys.* **24** (1935) 719.
- [10] W. Mullins, R. Sekerka, *J. Appl. Phys.* **34**, 323 (1963).
- [11] B. Caroli, C. Caroli, B. Roulet, J.S. Langer, *Phys. Rev. A*, **33** (1986) 442.
- [12] M. Ben Amar, Y. Pomeau, *Europhys. Lett.* **2** (1986) 307.
- [13] A. Barbieri, D.C. Hong, J.S. Langer, *Phys. Rev. A* **35** (1987) 1802.
- [14] D.A. Kessler, J. Koplik, H. Levine, *Phys. Rev. A* **31** (1985) 1712.
- [15] M.D. Kruskal, H. Segur, *Stud. Appl. Math.* **85** (1991) 129, oft zitiert als A.R.A.P. Tech. Memo **25**, 1985.
- [16] D.A. Kessler, H. Levine, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 3069.

- [17] Y. Saito, G. Goldbeck-Wood, H. Müller-Krumbhaar, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 1541; Phys. Rev. A **38**, (1988) 2148.
- [18] T. Ihle, H. Müller-Krumbhaar, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3083; Phys. Rev. E **49** (1994) 2972.
- [19] L.I. Rubinstein, *The Stefan Problem*, Am. Math. Soc. Transl. **27**, American Mathematical Society, Providence, (1971).
- [20] J.M. Sullivan Jr., D.R. Lynch, K. O'Neill, J. Comp. Phys., **69** (1987) 81.
- [21] T. Ihle, *Dynamik der Phasengrenze beim Erstarren: Einfluß kristalliner Anisotropie*, Diplomarbeit, Universität Leipzig, 1992.
- [22] E. Brener, H. Müller-Krumbhaar, D. Temkin, Europhys. Lett. **17** (1992) 535.
- [23] E. Brener, H. Müller-Krumbhaar, Y. Saito, D. Temkin, Phys. Rev. E **47** (1993) 1151.
- [24] S. Akamatsu, G. Faivre, T. Ihle, Phys. Rev. E **51** (1995) 4751.
- [25] K. Kassner, C. Misbah, H. Müller-Krumbhaar, A. Valance, Phys. Rev. E **49** (1994) 5477.
- [26] P. Manneville, in *Propagation in systems far from Equilibrium*, ed. by J.E. Wesfreid, H.R. Brand, P. Manneville, G. Albinet, N. Boccara, (Springer, Berlin, 1988).
- [27] M. Kardar, G. Parisi, Y. Zhang, Phys. Rev. Lett. **56**, 889 (1986).
- [28] A. Arneodo, Y. Couder, G. Grasseau, V. Hakim, M. Rabaud, Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 984; A. Arneodo, F. Argoul, Y. Couder, and M. Rabaud, Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 2332.
- [29] M. Ben Amar, E. Brener, *Laplacian and diffusional growth: a unified theoretical description for symmetrical and parity-broken patterns.*, preprint 1995.
- [30] siehe z.B. W.J. Dunning in *Nucleation*, Ed. A. C. Zettlemoyer ( Dekker, New York, 1969) 9, oder Ref. [1].
- [31] G.P. Ivantsov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **58** (1947) 567.
- [32] R. Pieters, J.S. Langer, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 1948.
- [33] M. Barber, A. Barbieri, J.S. Langer; Phys. Rev. A **36** (1987) 3340; ibd. 3350.
- [34] J.S. Langer, H. Müller-Krumbhaar, Acta. Metall. **26** (1978) 681; 1689; 1697; H. Müller-Krumbhaar, J.S. Langer, Acta. Metall. **29** (1981) 145.

- [35] E. Ben-Jacob, N. Goldenfeld, J.S. Langer, G. Schön, Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 1930; Phys. Rev. A. **29** (1984) 330.
- [36] E. Ben-Jacob, N. Goldenfeld, B.G. Kotliar, J.S. Langer, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 2110.
- [37] E.A. Brener, V.I. Mel'nikov, Adv. Phys. **40** (1991) 53.
- [38] M. Abramowitz, I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, (Dover, New York, 1972).
- [39] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, (Teubner, Leipzig, 1987)
- [40] P. Pelcé, Y. Pomeau, Stud. Appl. Math **74** (1986) 245.
- [41] C.M. Bender, S.A. Orszag, *Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers*, (McGraw-Hill, New York, 1978).
- [42] K. Kassner, Habilitation, RWTH Aachen, 1994, in *Pattern Formation in Diffusion-Limited Crystal Growth*, (World Scientific, Singapore, 1995).
- [43] J.M. Vanden-Broeck, Phys. Fluids **26** (1983) 2033.
- [44] M. Ben Amar, B. Moussallam, Physica D **25** (1987) 155.
- [45] T.A. Witten, L.M. Sander, Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 1400; Phys. Rev. B **27** (1983) 5686.
- [46] M. Uwaha, Y. Saito, Phys. Rev. A **40** (1989) 4716.
- [47] P. Ossadnik, Phys. Rev. A **45** (1992) 1058.
- [48] E. Brener, M.B. Geilikman, D.E. Temkin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **94** (1988) 241 { Sov. Phys. JETP **67** (1988) 1002}.
- [49] J. Strain, J. Comp. Phys. **85** (1989) 342.
- [50] J.A. Sethian, J. Strain, J. Comp. Phys. **98** (1992) 231.
- [51] siehe z.B. S.E. Koonin, *Physik auf dem Computer 2* (Oldenburg, München, 1987).
- [52] Siehe zum Beispiel C. Zener, J. Appl. Phys. **20** (1949) 950.
- [53] J.S. Langer, D.C. Hong, Phys. Rev. A **34** (1986) 1462.
- [54] E. Ben-Jacob, G. Deutscher, P. Garik, N. Goldenfeld, Y. Lereah, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 1903.

- [55] P. Saffman, G. Taylor, Proc. R. Soc. London A **245** (1958) 312.
- [56] siehe z.B. G. Eilenberger in *Solitons. Mathematical Methods for Physicists*, (Springer, Berlin, 1983) und Zitate darin.
- [57] Y. Saito, H. Müller-Krumbhaar, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 4325.
- [58] O. Shochet, K. Kassner, E. Ben-Jacob, S.G. Lipson, H. Müller-Krumbhaar, Physica A **181** (1992) 136; A **187** (1992) 87.
- [59] R. Kupferman, D.A. Kessler, E. Ben-Jacob, Physica A **213** (1995) 451.
- [60] E. Brener, Y. Saito, H. Müller-Krumbhaar, D.E. Temkin, JETP Lett. **61** (1995) 298.
- [61] M. Ben-Amar, E. Brener, Phys. Rev. E **47** (1993) 534.
- [62] D.A. Kessler, J. Koplik, H. Levine, Adv. Phys. **37** (1988) 255.
- [63] P. Pelce, P. Clavin, Europhys. Lett. **3** (1987) 907.
- [64] B. Caroli, C. Caroli, B. Roulet, J. Phys. (Paris) **43** (1987) 1423.
- [65] E. Brener, S. Iordanski, V. Mel'nikov, ZhETF **95** (1988) 320.
- [66] W.v. Saarloos, B. Caroli, C. Caroli, J. Phys. I. Paris, **3** (1993) 741.
- [67] E. Brener, T. Ihle, H. Müller-Krumbhaar, Y. Saito, K. Shiraishi, Physica A **204** (1994) 96.
- [68] Y. Saito, K. Shiraishi, in Proceedings of an ASI-NATO workshop on *Spatio-Temporal Patterns in Nonequilibrium Complex Systems*, (Santa Fe, USA, April 1993).
- [69] C. Misbah, H. Müller-Krumbhaar, D.E. Temkin, J. Phys. (Paris) I **1** (1991) 585.
- [70] Y. Kuramoto, T. Tsuzuki, Prog. Theor. Phys. **55** (1976) 356.
- [71] Y. Kuramoto, in *Chemical Oscillations, Waves and Turbulence*, (Springer, Berlin, 1984).
- [72] G.I. Sivashinsky, Physica D **8** (1983) 243.
- [73] I. Bena, C. Misbah, A. Valance, Phys. Rev. B **47** (1993) 7408.
- [74] A. Novick-Cohen, Physica D **26** (1987) 403.
- [75] K. Brattkus, S.H. Davis, Phys. Rev. B **38** (1988) 11452.

- [76] A. Ghazali, C. Misbah, Phys. Rev. A **46** (1992) 5026.
- [77] C. W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971).
- [78] Y. Saito, T. Sakiyama, J. Crystal Growth **128** (1993) 224, Achtung: Die Skala von  $\ln \lambda$  in Abb. 1b ist falsch. Richtig ist: 1.0, 0.5, 0.0, -0.5 und -1.0 von oben nach unten, Y. Saito, private Mitteilung.
- [79] F. Liu, N. Goldenfeld, Phys. Rev. A **42** (1990) 895.
- [80] K. Brattkus, C. Misbah, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 1935.
- [81] Y. Saito, C. Misbah, H. Müller-Krumbhaar, Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 2377.
- [82] K.A. Jackson, J.D. Hunt, Acta. Metall. **13** (1965) 1212.
- [83] H. Müller-Krumbhaar, private Mitteilung.
- [84] A. Classen, C. Misbah, H. Müller-Krumbhaar, Y. Saito, Phys. Rev. A **43** (1991) 6920.
- [85] F. Heslot, A. Libchaber, Phys. Scri. **T9** (1985) 126.
- [86] C. Misbah, J. Phys. **48** (1987) 1265.
- [87] A.A. Wheeler, B.T. Murray, R.J. Schaefer, Physica D **66** (1993) 243.
- [88] A.A. Wheeler, W. Boettinger, G. McFadden, Phys. Rev. E **47** (1993) 1893.
- [89] A. Bösch, *Phasenfeld-Modelle für Mehrkomponentensysteme*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1993.
- [90] A. Bösch, H. Müller-Krumbhaar, O. Shochet, Z. Physik B **97** (1995) 367.
- [91] J. Lipton, M.E. Glicksman, W. Kurz, Metal. Trans. A **18** (1987) 341.
- [92] M. Ben Amar, P. Pelcé, Phys. Rev. A **39** (1989) 4263.

# VERÖFFENTLICHUNGEN

Teile der vorliegenden Arbeit wurden an folgenden Stellen veröffentlicht.

1. T. Ihle, H. Müller-Krumbhaar,  
*Diffusion-Limited Fractal Growth Morphology  
in Thermodynamical Two-Phase Systems,*  
Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3083.
2. E. Brener, T. Ihle, H. Müller-Krumbhaar, Y. Saito, K. Shiraishi,  
*Fluctuation effects on dendritic growth morphology,*  
Physica A **204** (1994) 96.
3. T. Ihle, H. Müller-Krumbhaar,  
*Fractal and compact morphologies in phase transitions with diffusion transport,*  
Phys. Rev. E **49** (1994) 2972.
4. S. Akamatsu, G. Faivre, T. Ihle,  
*Symmetry-broken double fingers and seaweed patterns in thin-film directional  
solidification of a nonfaceted cubic crystal,*  
Phys. Rev. E **51** (1995) 4751.
5. T. Ihle, H. Müller-Krumbhaar,  
*Discontinuous Transition between Seaweed and Chaotic Growth Morphology,*  
eingereicht an J. Phys. I (Paris) (März 1995).

# DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die am Gelingen dieser Arbeit beteiligt waren.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. H. Müller-Krumbhaar für die intensive Betreuung der Arbeit und für wertvolle Anregungen, für seine Hilfsbereitschaft und nicht zuletzt für die Unterstützung der Teilnahme an verschiedenen Konferenzen und Schulen im In- und Ausland.

Bei Herrn Dr. E. Brener bedanke ich mich für seine Unterstützung bei der Einarbeitung in die Selektionstheorie und für die Beantwortung vieler bohrender Fragen. Herrn Dr. G. Faivre und Herrn Dr. S. Akamatsu danke ich für die interessante Zusammenarbeit auf dem Gebiet der gerichteten Erstarrung und für die Gastfreundschaft an der Universität 6 und 7 in Paris.

Herrn Dr. M. Zimmer sei für viele Hinweise und fruchtbare Diskussionen in der Orientierungsphase dieser Arbeit gedankt.

Herrn Dr. K. Kassner danke ich für anregende Gespräche und Hilfe in rechentechnischen Fragen.

Herrn T. Abel danke ich für das Korrekturlesen des Manuskripts und wichtige Hinweise für dessen Verständlichkeit.

Ohne sie namentlich aufzuzählen möchte ich mich schließlich bei allen Mitarbeitern der Gruppe Theorie 3 des IFF herzlich für die angenehme Atmosphäre am Institut sowie für ihre stetige Hilfsbereitschaft bedanken.

**Jül-3230**

**Mai 1996**

ISSN 0944-2952