

# Mullins-Sekerka-Instabilität (Instabilitäten und Musterbildung in Kristallwachstum)

Sonja Molnos

TU Berlin

28.11.2012

# Inhaltsverzeichnis

Motivation

Phänomene und Modell

Mullins - Sekerka - Instabilität

Zusammenfassung

Quellen

Mullins-Sekerka-  
Instabilität  
(Instabilitäten  
und  
Musterbildung in  
Kristallwach-  
stum)

**Sonja Molnos**

Motivation

Phänomene und  
Modell

Mullins - Sekerka  
- Instabilität

Zusammenfassung

Quellen

# Struktur einer Schneeflocke



- ▶ Wie kann solch ein Muster in der Natur entstehen?
- ▶ Warum keine einfacheren Formen?

Abb.: SnowCrystals.com

Mullins-Sekerka-Instabilität (Instabilitäten und Musterbildung in Kristallwachstum)

Sonja Molnos

Motivation

Phänomene und Modell

Mullins - Sekerka - Instabilität

Zusammenfassung

Quellen

# Struktur einer Schneeflocke



- ▶ Wie kann solch ein Muster in der Natur entstehen?
- ▶ Warum keine einfacheren Formen?

Abb.: SnowCrystals.com

Mullins-Sekerka-Instabilität (Instabilitäten und Musterbildung in Kristallwachstum)

Sonja Molnos

Motivation

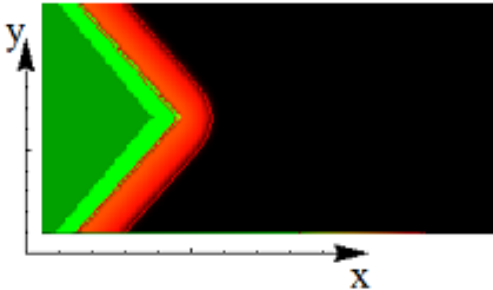
Phänomene und Modell

Mullins - Sekerka - Instabilität

Zusammenfassung

Quellen

# Reaktionen - Diffusionsmodelle



- ▶ Kann man vergleichbare Instabilitäten auch in diesen Modellen erzeugen?
- ▶ Unter welchen Bedingungen wäre dies möglich?

Mullins-Sekerka-Instabilität (Instabilitäten und Musterbildung in Kristallwachstum)

Sonja Molnos

## Motivation

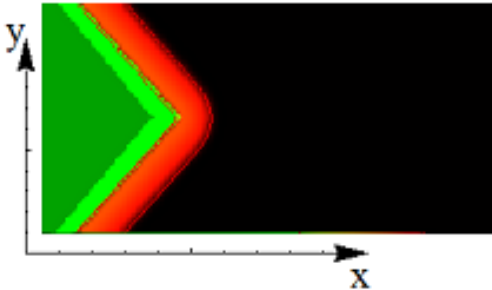
Phänomene und Modell

Mullins - Sekerka - Instabilität

Zusammenfassung

Quellen

# Reaktionen - Diffusionsmodelle



- ▶ Kann man vergleichbare Instabilitäten auch in diesen Modellen erzeugen?
- ▶ Unter welchen Bedingungen wäre dies möglich?

Mullins-Sekerka-Instabilität (Instabilitäten und Musterbildung in Kristallwachstum)

Sonja Molnos

## Motivation

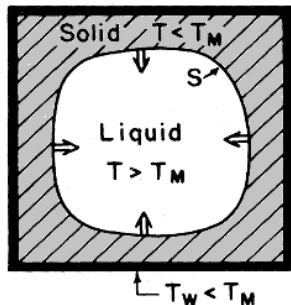
Phänomene und Modell

Mullins - Sekerka - Instabilität

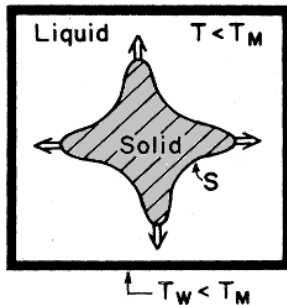
Zusammenfassung

Quellen

# Kristallisierung einer reinen Flüssigkeit



(a)



(b)

- ▶ Betrachtung zweier experimentelle Zusammenstellungen: in (a) wird die Grenzfläche (Front) durch zwei stabile, in (b) durch einen stabilen und einen instabilen Fixpunkt verbunden
- ▶ Entstehung von dendritischem Wachstum ist nur unter Bedingungen von (b) möglich

# Modellgleichungen

- ▶ Betrachtung des zweidimensionalen Wachstums eines Kristalls: Temperaturfeld gehorcht der Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T_L}{\partial t} = D_L \Delta T_L, \quad \frac{\partial T_S}{\partial t} = D_S \Delta T_S, \quad (1)$$

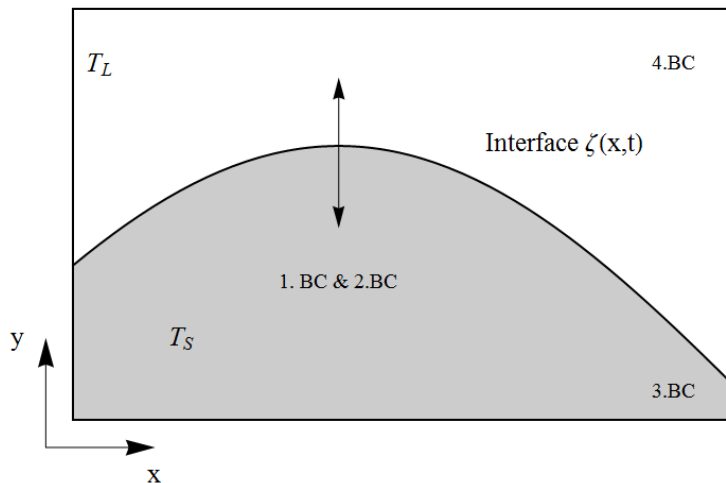
$$T_L = T_L(x, y, t), \quad T_S = T_S(x, y, t) \quad (2)$$

$T_L, T_S$  Temperatur der Flüssigkeit bzw. im Kristall  
 $D_T, D_S$  Diffusionskoeffizient in Flüssigkeit bzw. im Kristall

- ▶ äquivalent zum chemischen Potential



# Schematische Illustration der Randbedingungen



Mullins-Sekerka-Instabilität (Instabilitäten und Musterbildung in Kristallwachstum)

Sonja Molnos

Motivation

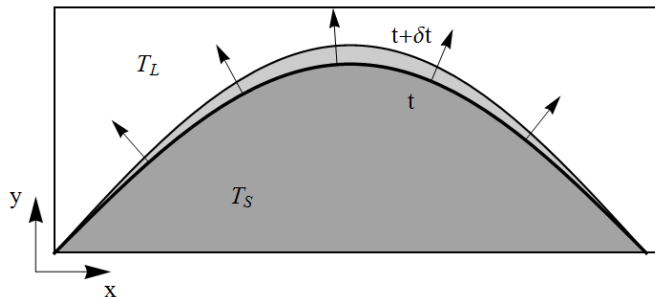
Phänomene und Modell

Mullins - Sekerka - Instabilität

Zusammenfassung

Quellen

# 1. Randbedingung



- ▶ Kontinuitätsgleichung
- ▶ Wärme, die an der Grenze aufgrund der Kristallisierung gebildet wird  $\triangleq$  Wärme, die durch Flüssigkeit diffundiert

## 1. Randbedingung (Kontinuitätsgleichung)

$$Lv_n = \left[ D_S c_p^S (\nabla T_S) - D_L c_p^L (\nabla T_L) \right] \Big|_{y=\zeta(x,t)} \cdot \hat{n} \quad (3)$$

**L** Latente Wärme pro Einheitsvolumen im Kristall

**$c_p^L$ ;  $c_p^S$**  Spezifische Wärme pro Einheitsvolumen von der Flüssigkeit und dem Kristall

**$v_n$**  Normalgeschwindigkeit der Grenzfläche

**$\hat{n}$**  Einheitsnormalenvektor der Grenzfläche, auf die Flüssigkeit gerichtet

- ▶ einzige Annahme: Schnittstelle zwischen beiden Phasen sehr dünn!
- ▶ Dichteunterschiede zwischen Flüssigkeit und Festkörper werden ignoriert

## 1. Randbedingung (Kontinuitätsgleichung)

$$Lv_n = \left[ D_S c_p^S (\nabla T_S) - D_L c_p^L (\nabla T_L) \right] \Big|_{y=\zeta(x,t)} \cdot \hat{n} \quad (3)$$

**L** Latente Wärme pro Einheitsvolumen im Kristall

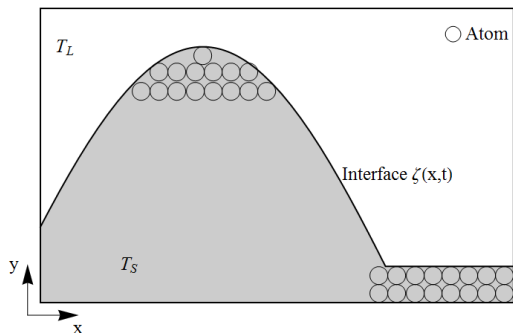
**$c_p^L$ ;  $c_p^S$**  Spezifische Wärme pro Einheitsvolumen von der Flüssigkeit und dem Kristall

**$v_n$**  Normalgeschwindigkeit der Grenzfläche

**$\hat{n}$**  Einheitsnormalenvektor der Grenzfläche, auf die Flüssigkeit gerichtet

- ▶ einzige Annahme: Schnittstelle zwischen beiden Phasen sehr dünn!
- ▶ Dichteunterschiede zwischen Flüssigkeit und Festkörper werden ignoriert

## 2. Randbedingung



- Wegen Erhöhung des Druckes durch die gekrümmte Phasengrenze, kommt es zu einer Erniedrigung der Schmelztemperatur

Mullins-Sekerka-Instabilität (Instabilitäten und Musterbildung in Kristallwachstum)

Sonja Molnos

Motivation

Phänomene und Modell

Mullins - Sekerka - Instabilität

Zusammenfassung

Quellen

## 2. Randbedingung

(Gibbs - Thomson - Effekt)

$$T_S \Big|_{y=\zeta(x,t)} = T_M [1 - (\gamma\kappa/L)], \quad (4)$$

$$T_L \Big|_{y=\zeta(x,t)} = T_M [1 - (\gamma\kappa/L)] \quad (5)$$

$$\text{mit } \kappa = \kappa(x, t) = - \frac{\partial_x^2 \zeta(x, t)}{\sqrt{1 + (\partial_x \zeta(x, t))^2}} \quad (6)$$

$T_M$  Schmelztemperatur

$\gamma$  Flüssigkeit-Kristall Oberflächenspannung

$\kappa$  Krümmung der Grenzschicht und ist positiv, wenn der Kristall in die Flüssigkeit ausbuchtet (Schwerpunkt der Krümmung liegt im Kristall)

- ▶ Vernachlässigung von Konvektion in Flüssigkeit, Verunreinigungen und andere Defekte im System
- ▶ Vernachlässigung kristalliner Anisotropie

- ▶ Vernachlässigung von Konvektion in Flüssigkeit, Verunreinigungen und andere Defekte im System
- ▶ Vernachlässigung kristalliner Anisotropie
- ▶ diese 3 Gleichungen sind die Basisgleichungen zum Beschreiben von dendritischem Wachstum in einer reinen Flüssigkeit



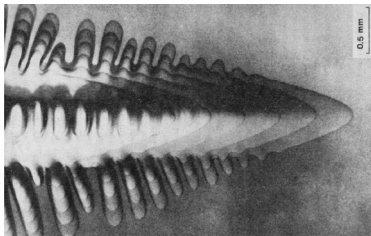
- ▶ Vernachlässigung von Konvektion in Flüssigkeit, Verunreinigungen und andere Defekte im System
- ▶ Vernachlässigung kristalliner Anisotropie
- ▶ diese 3 Gleichungen sind die Basisgleichungen zum Beschreiben von dendritischem Wachstum in einer reinen Flüssigkeit
- ▶ wirken leicht lösbar, da sie wie lineare Gleichungen erscheinen, aber das sind sie nicht!

- ▶ Vernachlässigung von Konvektion in Flüssigkeit, Verunreinigungen und andere Defekte im System
- ▶ Vernachlässigung kristalliner Anisotropie
- ▶ diese 3 Gleichungen sind die Basisgleichungen zum Beschreiben von dendritischem Wachstum in einer reinen Flüssigkeit
- ▶ wirken leicht lösbar, da sie wie lineare Gleichungen erscheinen, aber das sind sie nicht!
- ▶ Grund: sie beziehen die unbekannte Position und Form der Schnittstelle durch die Grenzbedingungen ein

- ▶ Vernachlässigung von Konvektion in Flüssigkeit, Verunreinigungen und andere Defekte im System
- ▶ Vernachlässigung kristalliner Anisotropie
- ▶ diese 3 Gleichungen sind die Basisgleichungen zum Beschreiben von dendritischem Wachstum in einer reinen Flüssigkeit
- ▶ wirken leicht lösbar, da sie wie lineare Gleichungen erscheinen, aber das sind sie nicht!
- ▶ Grund: sie beziehen die unbekannte Position und Form der Schnittstelle durch die Grenzbedingungen ein
- ▶ Ort der Grenzschicht muss selbstkonsistent bestimmt werden, um die Gleichungen zu lösen abnimmt

- ▶ Vernachlässigung von Konvektion in Flüssigkeit, Verunreinigungen und andere Defekte im System
- ▶ Vernachlässigung kristalliner Anisotropie
- ▶ diese 3 Gleichungen sind die Basisgleichungen zum Beschreiben von dendritischem Wachstum in einer reinen Flüssigkeit
- ▶ wirken leicht lösbar, da sie wie lineare Gleichungen erscheinen, aber das sind sie nicht!
- ▶ Grund: sie beziehen die unbekannte Position und Form der Schnittstelle durch die Grenzbedingungen ein
- ▶ Ort der Grenzschicht muss selbstkonsistent bestimmt werden, um die Gleichungen zu lösen abnimmt

# Allgemeines Vorgehen



**Abbildung** : Photographie mit multiplen Belichtungszeiten von einem wachsenden Dendrit

- ▶ Lösen der Wärmeleichung mithilfe der Randbedingungen ohne der Gibbs - Thomson - Bedingung
- ▶ Ergebnis in die Gibbs - Thomson - Bedingung einsetzen und nach der Grenzfläche auflösen

Mullins-Sekerka-Instabilität (Instabilitäten und Musterbildung in Kristallwachstum)

Sonja Molnos

Motivation

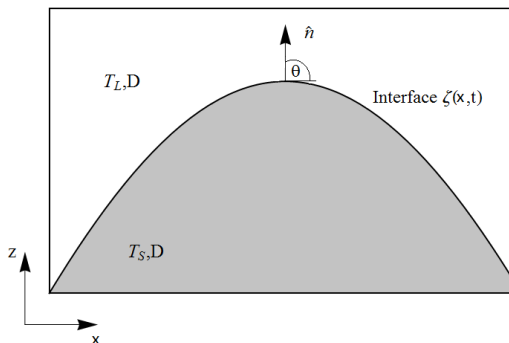
Phänomene und Modell

Mullins - Sekerka - Instabilität

Zusammenfassung

Quellen

# Lösung der Wärmeleichung I



- ▶ im Paper von Brener wird DGL gelöst:
- ▶ Annahme:  $D_S = D_L$
- ▶ Idee: Umwandlung der Wärmeleitungsgleichung mit bewegten Randbedingungen in eine Wärmeleitungsgleichung mit Inhomogenität

$$\partial_t T - D \nabla^2 T = f \quad (7)$$

## Lösung der Wärmeleichung II

- Berechnung mithilfe der Greenschen Funktion:

$$(T_M - T_0) c_p L^{-1} + \frac{d\kappa(x, t)}{\rho} =$$
$$p/(2\pi) \int_0^\infty \frac{d\tau}{\tau} \int_{-\infty}^\infty dx' \partial_t \zeta(x, t - \tau)$$
$$\exp\left(-\frac{p}{2\tau} \left[ (x - x')^2 + [\zeta(x, t) - \zeta(x', t - \tau)]^2 \right]\right) \quad (8)$$

$p$  Peclet-Zahl (dimensionsloses Verhältnis zweier Geschwindigkeiten, hier: Verhältnis zw. Diffusions- und Wachstumsgeschwindigkeit)

$T_0$  Temperatur der Flüssigkeit weit entfernt von der Grenzfläche

$d$  Kapillare Länge ( $\gamma T_M c_p L^{-2}$ )

$\rho$  Parabolparameter

# Betrachtung der Stabilität einer planaren Grenzschicht

- ▶ planare Grenzfläche bewegt sich mit Geschwindigkeit  $v$
- ▶ Einführung des dimensionslosen Feld  $u$ :

$$u = \frac{T - T_M}{L/c_p} \quad (9)$$

- ▶ Übergang in das mitbewegte Koordinatensystem  $z = y - vt$  und  $D_S = D_T$

$$\partial_t u_S = D \partial_z^2 u_S + D \partial_x^2 u_S + v \partial_z u_S, \quad (10)$$

$$\partial_t u_L = D \partial_z^2 u_L + D \partial_x^2 u_L + v \partial_z u_L, \quad (11)$$

$$u_S = u_S(x, z, t), \quad z \leq \zeta(x, t) \quad (12)$$

$$u_L = u_L(x, z, t), \quad z \geq \zeta(x, t) \quad (13)$$



## RB der 2 DGLen

- ▶ Randbedingungen

$$v_n = D \left[ \nabla u_S \Big|_{z=\zeta(x,t)} - \nabla u_L \Big|_{z=\zeta(x,t)} \right] \cdot \hat{\mathbf{n}}, \quad (14)$$

- ▶ Geschwindigkeit  $v_n$  in Normalenrichtung  $\hat{\mathbf{n}}$

$$v_n = v_n(x, \zeta(x, t), t) = \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}} \quad (15)$$

$$u_S \Big|_{z=\zeta(x,t)} = -d\kappa, \quad u_L \Big|_{z=\zeta(x,t)} = -d\kappa \quad (16)$$

mit  $d = \gamma T_M c_p / L^2$

$$u_S(z \rightarrow -\infty) = 0, \quad u_L(z \rightarrow \infty) = -1 \quad (17)$$

# Lösung der 2 DGLen I

► Ansatz:

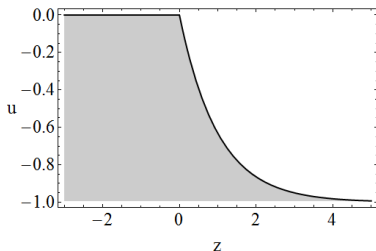
$$u_L(x, z, t) = U_L(z) + \epsilon u_1^L(x, z, t),$$

$$u_S(x, z, t) = U_S(z) + \epsilon u_1^S(x, z, t),$$

$$\zeta(x, z, t) = 0 + \epsilon \zeta_1(x, z, t)$$

$$U_L(z) = \exp\left(-\frac{v}{D}z\right) - 1, \quad (\text{Liquid}, z \geq 0)$$

$$U_S(z) = 0, \quad (\text{Solid}, z \leq 0)$$



# Lösung der 2 DGLen II

- ▶ unter Berücksichtigung der Randbedingungen lautet die Lösung bis zur ersten Ordnung in  $\epsilon$  (mit  $q_L, q_S > 0$ ):

$$u_L = \exp(-vz/D) - 1 + \epsilon u_k^L \exp(-ikx - q_L z + \omega_k t),$$

$$u_S = 0 + \epsilon u_k^S \exp(-ikx + q_S z + \omega_k t),$$

$$\zeta = 0 + \epsilon \zeta_k \exp(-ikx + \omega_k t)$$

# Dispersionsrelation

- ▶ Ansatz in DGL einsetzen und reskalieren mit  $k = \frac{K}{d}$ ,  $v = Vd$ ,  $\omega_k = \Omega_K \frac{D}{d^2}$ ,  $q_L = \frac{Q_L}{d}$ ,  $q_S = \frac{Q_S}{d}$
- ▶ erhält folgende Gleichungen:

$$K^2 + Q_L V + \Omega_K = Q_L^2,$$

$$K^2 - Q_S V + \Omega_K = Q_S^2,$$

$$K^2 (Q_L + Q_S) + V^2 + \Omega_K = Q_L V$$

- ▶ suche Lösungen mit  $Q_L, Q_S \geq 0$  für alle  $K$

$$\Omega_K = 2K^2 (K^2 - V) + \sqrt{1 + K^2 - V} (V - 2K^2) |K|,$$
$$Q_L, Q_S \geq 0 \iff 0 \leq V \leq 1$$

# Dispersionsrelation II

- ▶ im Paper „Instabilities and pattern formation in crystal growth“ von Langer: Lösung durch Vernachlässigung des Memoryeffektes (quasistationäre Näherung):

$$\begin{aligned}\omega_k &= v [q - (v/D)] - D (q + q') dk^2 \\ &\cong kv \left[ 1 - 2d \frac{D}{v} k^2 \right]\end{aligned}$$

# Reaktions - Diffusions - Gleichungen

- ▶ Modelle, welche beschreiben, wie sich die Konzentration/Dichte von einer und mehr Substanzen im Raum ändert

$$\partial_t \mathbf{q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{D} \Delta \mathbf{q}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{R}(\mathbf{q}(\mathbf{r}, t)) \quad (18)$$

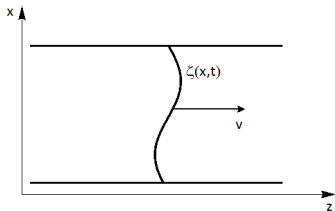
$\mathbf{q}$  Konzentration/ Dichte einer Substanz, Population, ...

$\mathbf{D}$  Diffusionsmatrix

$\mathbf{R}$  lokale Reaktionen

- ▶ Nichtlinearität existiert in  $\mathbf{R}$  und nicht in den Randbedingungen

# Bewegungsgleichung für das Frontprofil $\zeta(x, t)$



- ▶ Größe  $\mathbf{q}$  wird durch planare Front und einem Korrekturterm beschrieben

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{q}(x, z - \zeta(x, t), t) + \delta\mathbf{q}(x, z, t) \quad (19)$$

- ▶ kleiner Korrekturterm  $\rightarrow$  Linearisierung der Gl.(18) um  $\mathbf{q}$
- ▶ kleiner Korrekturterm in Eigenmoden entwickeln
- ▶ Gleichung wird auf nullte Eigenmode projiziert und damit die Zeitentwicklung von  $\zeta$  herleitet

# Kuramoto - Sivashinsky - Gleichung

Mullins-Sekerka-Instabilität (Instabilitäten und Musterbildung in Kristallwachstum)

Sonja Molnos

$$\partial_t \zeta(x, t) = \nu \partial_x^2 \zeta(x, t) + \frac{v}{2} (\partial_x \zeta(x, t))^2 - \lambda \partial_x^4 \zeta(x, t),$$

$\zeta$  Position der Welle (entspricht der Grenzfläche)

$\nu$  entspricht Energieterm / Diffusionsterm

$\lambda > 0$  lässt sich mithilfe der Eigenmoden und Eigenwerte der um die ebene Welle linearisierten Gleichungen darstellen

$v$  Geschwindigkeit der ebenen Front

Motivation

Phänomene und Modell

Mullins - Sekerka - Instabilität

Zusammenfassung

Quellen



# Dispersionsrelation

- ▶ Ansatz für ebene Welle:

$$\zeta(x, t) = \alpha + \beta t \Rightarrow \alpha = \zeta(x, 0), \quad \beta = 0$$

- ▶ Ansatz für Stabilitätsbetrachtung:

$$\zeta(x, t) = \alpha + \epsilon \zeta_1(x, t),$$

- ▶ lineare PDE in 1. Ordnung  $\epsilon$ :

$$\partial_t \zeta_1(x, t) = \nu \partial_x^2 \zeta_1(x, t) - \lambda \partial_x^4 \zeta_1(x, t),$$

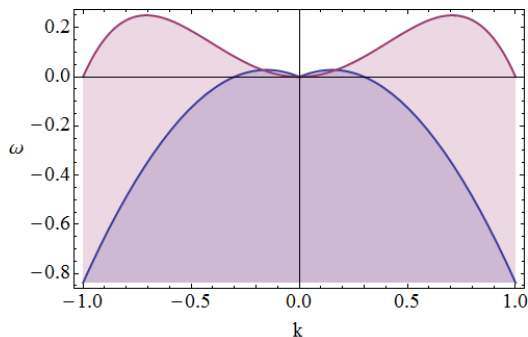
$$\zeta_1(x, t) = \zeta_k \exp(ikx + \omega_k t),$$

$$\omega_k = -\nu k^2 - \lambda k^4$$

- ▶ ebene Welle ist stabil gegen transversale Störungen, wenn

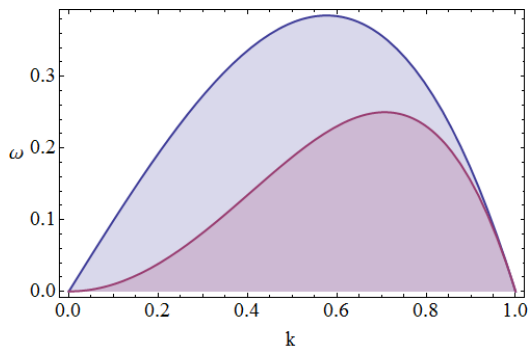
$$\omega_k \leq 0 \Leftrightarrow \nu > 0, \lambda > 0$$

# Vergleich der beiden Dispersionsrelationen



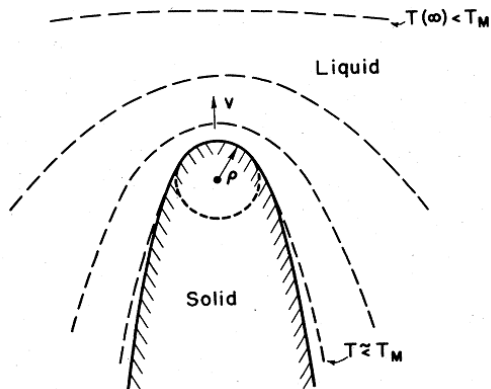
- ▶  $\nu < 0$  : z.B. wenn Diffusionskoeffizient des Inhibitors sehr groß
- ▶ in beiden Fällen wird ebene Welle instabil
- ▶ wenn man das Gebiet in laterale Richtung mit homogenen Neumannrandbedingungen einschränkt, ist die Lösung stabil

# Vergleich der beiden Dispersionsrelationen II



- ▶ entweder es existieren ein ganzes Intervall instabiler Lösungen oder gar keine
- ▶ es gibt kein  $\lambda_{crit}$  wie z.B. bei der Turing-Instabilität
- ▶ beim Experiment treten in der Nähe der Instabilität Modulationen der ebenen Welle mit der Wellenlänge  $\lambda = 2\pi/k$  des größtem Eigenwert  $\omega$  auf
- ▶ für  $k \rightarrow 0$  sind beide Eigenwerte null

# Invantsov - Nadelkristall



- ▶ schematisches Bild von einem Nadelkristall mit spärlichen Tip
- ▶ Annahme: Vernachlässigung der Seitenzweige → Nadelgeformte Kristallisierung

Mullins-Sekerka-Instabilität (Instabilitäten und Musterbildung in Kristallwachstum)

Sonja Molnos

Motivation

Phänomene und Modell

Mullins - Sekerka - Instabilität

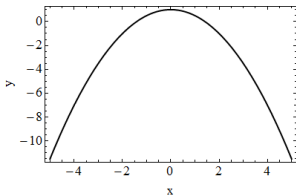
Zusammenfassung

Quellen

- ▶ Erinnerung:

$$\begin{aligned}
 (T_M - T_0) c_p L^{-1} + \frac{\gamma T_M c_p L^{-2} \kappa(x, t)}{\rho} = \\
 v_\rho / (2D) \int_0^\infty \frac{d\tau}{\tau} \int_0^\infty dx' \partial_t y(x, t - \tau) \\
 \exp\left(-\frac{\rho}{2\tau} \left[ (x - x')^2 + [y(x, t) - y'(x', t - \tau)]^2 \right]\right)
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

- ▶ wenn man Oberflächenspannung vernachlässigt ( $d = 0$ ), ist die stationäre Lösung durch Ivantsov Parabel gegeben (betrachtet nur vorderen Bereich des Dendrites  $\rightarrow$  einfachster Fall):



$$y = t - \frac{1}{2}x^2 \quad (21)$$

- ▶ Ivantsov-Lösung ist instabil und Geschwindigkeit  $v$  bleibt unbestimmt
- ▶ Störungstheorie um Ivantsov-Lösung mit  $d$  als kleinem Parameter
- ▶  $d$  muss ortsabhängig sein (Kristallanisotropie)
- ▶ Geschwindigkeit  $v$  wird über Stabilitätsbetrachtung eindeutig selektiert

# Zusammenfassung

- ▶ Erläuterung der Modelle und Randbedingungen zur Beschreibung einer Mullins - Sekerka- Instabilität
- ▶ Darstellung der Dispersionsrelationen der Wärmeleitungsgleichung einer planaren Front und der Kuramoto - Sivashinsky - Gleichung
- ▶ Vergleich der beiden Dispersionsrelationen → Instabilität der Front eines Reaktions-Diffusionsmodell ist eine Mullins - Sekerka - Instabilität
- ▶ Ivantsov - Lösung vorgestellt (Lösung der Form eines Dendrits)

Mullins-Sekerka-Instabilität (Instabilitäten und Musterbildung in Kristallwachstum)

Sonja Molnos

Motivation

Phänomene und Modell

Mullins - Sekerka - Instabilität

Zusammenfassung

Quellen

Vielen Dank  
für Ihre Aufmerksamkeit!

Mullins-Sekerka-  
Instabilität  
(Instabilitäten  
und  
Musterbildung in  
Kristallwach-  
stum)

**Sonja Molnos**

Motivation

Phänomene und  
Modell

Mullins - Sekerka  
- Instabilität

**Zusammenfassung**

Quellen



# Quellenangabe

- ▶ Langer, J. S., Instabilities and pattern formation in crystal growth, Rev. Mod. Phys., 1980, 52, pp. 1–28, Jan, URL, Not confidential
- ▶ J. Le Moine,  
<http://my.fit.edu/~jlemoire2007/Picture5.html>, 2007
- ▶ Brener, EA and Mel’nikov, VI, Pattern selection in two-dimensional dendritic growth, Adv. Phys., 1991, 40, 1, pp. 53–97, Not confidential
- ▶ H. Li, Kuramoto-Sivashinsky weak turbulence, in the symmetry unrestricted space,  
<http://chaosbook.org/projects/Li/Li.pdf>, 2003
- ▶ Snow Crystal Photo Gallery I, SnowCrystals.com , 1999