

Die Fingermorphologie in der Elektrodeposition, ein komplexes Grenzflächenphänomen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.),

genehmigt durch die
Fakultät für Naturwissenschaften
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

von Dipl. Phys. Matthias Schröter
geb. am 4.2.1966 in Mannheim

Gutachter: Prof. Dr. Klaus Kassner
Prof. Dr. Ingo Rehberg
Privatdoz. Dr. Ralf Stannarius

Eingereicht am: 30.10.2002
Verteidigung am: 7.2.2003

Copyright (C) 2003 Matthias Schröter

Dieses Werk kann durch jedermann gemäß den Bestimmungen der *Lizenz für Freie Inhalte* genutzt werden.

Die Lizenzbedingungen können unter
<http://www.uvm.nrw.de/opencontent> abgerufen oder bei der
Geschäftsstelle des Kompetenznetzwerkes Universitätsverbund
MultiMedia NRW, Universitätsstraße 11, D-58097 Hagen, schriftlich
angefordert werden.

Eine Kopie der Lizenz befindet sich auch auf der beiliegenden CD.

Danksagung

Die 5,4 Jahre, die ich mit der Erforschung der Fingermorphologie verbracht habe, stellen einen nicht unwesentlichen Bruchteil meines bisherigen Lebensweges dar. Ich möchte an dieser Stelle all den Menschen von Herzen danken, die mir bei der Erstellung dieser Arbeit geholfen haben und die diese Jahre zu einer wertvollen Erinnerung machen werden:

Ingo Rehberg, der mich physikalische Kompromisslosigkeit lehrte und mir einen großen Vertrauensvorschuß gewährte.

Josep Claret, Marta-Queralt Lòpez-Salvans and Francesc Sagués, who introduced me into the world of electrodeposition, for their great hospitality.

Klaus Kassner, der mich ohne Zögern unter seine Fittiche nahm und massiv Wissen in meine Theorie-Lücken schaufelte.

Herr Strassburger, der mir mit seinem Rat und seinen tiefen Schränken half, die vielen Teufel in den experimentellen Details auszutreiben.

André Betat, der Freund mit der liberalen Basslinie, der mich immer wieder daran erinnerte, dass es mir *wirklich* gut geht.

Peter Kohlert für seine spontane Hilfsbereitschaft und seine Versuche mir meine Scheuklappen wegzunehmen.

Axel Zeuner für das Händchenhalten bei meinen ersten Schritten in der Linuxprogrammierung. Und in diesem Zusammenhang der Open Source Community für ihren Einsatz für unsere Zukunft.

Dorothea Erndt und Ariane Watermann für die freundliche Entlastung vom alltäglichen Papierkrieg.

Martin Böckmann und Petra Barthel, Christof und Kerstin Krülle, Heide Rehberg und Reinhard Richter für ihre herzliche Gastfreundschaft in Zeiten von Hochwasser und Diaspora.

Christiane Hilgardt und Ulrich Storb für die philosophisch, physikalisch und kulinarisch anregenden Abende.

Bertram Boehrer, Martin Böckmann, Jean-Marc Debierre, Ute Ebert, Andreas Engel, Jürgen Fiebig, Vincenzo Fiorentini, Thomas Fischaleck, Maria Haase, Niels Hoppe, Arne Kottmann, Christof Krülle, Anders Levermann, Thomas Mahr, Rolf Nitzsche, Helmut Rau, Bert Reimann, Jörg Reinmuth, Gerrit Schönfelder, Wolfgang Schöpf, Herman Singer, Ralf Stannarius und Camilla Völtz für ihre Fragen, Hilfestellung, Ideen und Bilder.

Stellvertretend für all die Menschen, die für das reibungslose Funktionieren dieser Uni sorgen: Frau Brandt für ihre Bereitschaft auch obskure Publikationen

aufzutreiben und Herr Weißenborn, mit dessen Hilfe sich meine Ideen in Plexiglas und Metall materialisierten.

Den Korrekturlesern dieser Arbeit: André Betat, Martin Böckmann, Bertram Boehrer, Christiane Hilgardt, Peter Kohlert, Anders Levermann, Ulrich Storb, Camilla Völtz sowie Heike Nolte, die dem Werk den grammatikalischen Feinschliff gab. (Das Copyright an allen verbleibenden Fehler liegt natürlich bei mir.)

Meinen Eltern Manfred und Elsa Schröter, denen ich wohl mehr verdanke, als ich bisher begriffen habe.

Sibylle, danke, dass du bist, wie du bist.

Inhaltsverzeichnis

1	Die Dynamik von Grenzflächen	9
1.1	Eine Welt voller Phänomene	9
1.2	Physikalische Konzepte	14
1.2.1	Grenzflächenenergie	14
1.2.2	Dispersionsrelation	17
1.3	Modellsysteme	20
1.3.1	Diffusionsbegrenzte Aggregation	20
1.3.2	Kristallwachstum	22
1.3.3	Viskositätsverursachte Fingerbildung	25
1.3.4	Parallelen	28
1.4	Aufbau der Arbeit	29
2	Elektrodeposition	30
2.1	Elektrochemie	30
2.2	Elektrodeposition und Strukturbildung	33
2.2.1	Transportmechanismen	34
2.2.2	Morphologien	38
2.3	Theorie dichtegetriebener Konvektion	42
2.3.1	Grenzfall: unmischbare Flüssigkeiten	43
2.3.2	Grenzfall: diffusionsgebremste Ausbreitung	44
2.4	Die Fingermorphologie	47
3	Experimentelle Aufbauten	55
3.1	Messung der Dispersionsrelation	57
3.1.1	Auflösungsvermögen und Homogenität	57
3.2	Messung des Strömungsfeldes	59
3.3	Messung des Temperaturfeldes	61
3.3.1	Infrarotkamera	61
3.3.2	Messzelle	62
4	Auswertungsalgorithmen	65
4.1	Fronterkennung	65
4.1.1	Fehlerabschätzung	67
4.2	Frontbeschneidung	73
4.2.1	Problem	73
4.2.2	Einschränkung des Auswertungsfensters	75

4.2.3	Implementierung	77
4.3	Teilchenverfolgung	81
4.3.1	Artemis	82
4.3.2	Bildsegmentierung	83
4.3.3	Suchalgorithmus	86
4.3.4	Wahl der Suchradien	88
5	Geometrische Eigenschaften	91
5.1	Wachstumsgeschwindigkeit	91
5.2	Höhe des Deposits	93
5.3	Ist das Deposit ein Fraktal?	96
5.3.1	Kästchen-Zählen	97
5.3.2	Fläche als Funktion der Höhe	100
6	Dispersionsrelation	102
6.1	Exponentielles Wachstum	102
6.2	Strukturierte Elektrode	106
6.3	Dispersionsrelation	108
6.3.1	Abhängigkeit von Zelldicke und Spannung	108
6.3.2	Vergleich mit der Theorie	111
6.4	Geneigte Zelle	114
6.5	Phasendrift	116
7	Dichtegetriebene Konvektion	117
7.1	Ergebnis Anode	117
7.1.1	Geschwindigkeitsprofil	119
7.1.2	Länge der Konvektionsrolle	122
7.1.3	Die z -Abhängigkeit der Geschwindigkeit	124
7.1.4	Einfluss der Zellausrichtung	127
7.2	Ergebnis Katode	131
7.2.1	Geschwindigkeitsprofil an der Fingerspitze	133
7.2.2	Länge der Konvektionsrolle	135
7.2.3	Orientierung der Geschwindigkeitsvektoren	139
7.2.4	Relaxation der Konvektionsrolle	143
8	Infrarotmessungen	144
8.1	Experimentelle Ergebnisse	144
8.2	Diskussion	148
8.2.1	Bedeutung der chemischen Energie	149
8.2.2	Entwicklung der Temperatur in der Zellmitte	150
8.2.3	Entwicklung des Temperaturfeldes an der Anode	152
8.2.4	Entwicklung des Temperaturfeldes an der Katode	152
8.2.5	Einfluss der Temperaturgradienten auf die dichtegetrie- bene Konvektion	154
8.2.6	Bedeutung der Thermodiffusion	156

9	Diskussion	158
9.1	Der Mechanismus der Fingerbildung	159
9.2	Ausblick	160
A	Kodak Megaplug 6.3i Kamera	162
A.1	Einschaltverhalten und Verschlussanomalie	163
A.2	Signal-zu-Rausch-Verhältnis	166
B	Optische Grenzen der Mikroskopie	168
B.1	Numerische Apertur und Blendenzahl	168
B.2	Auflösungsvermögen eines Objektivs	169
	B.2.1 Einfluss der Kohärenz der Beleuchtung	171
B.3	Schärfentiefe	172
	B.3.1 Geometrische Schärfentiefe	172
	B.3.2 Wellenoptische Schärfentiefe	174
B.4	Wahl der Blendenzahl im Magdeburger Aufbau	174
C	Köhlersche Beleuchtung	176
C.1	Funktion	176
C.2	Dimensionierung	178
	C.2.1 Maximale numerische Apertur der Beleuchtung	178
	C.2.2 Maximaler beleuchteter Durchmesser	179
	C.2.3 Dimensionierung des Magdeburger Aufbaus	179
D	Dichtemessung von Fluiden	182

Das Muster

Ein Sufi vom Orden der Naqshbandis wurde gefragt:

„Dein Ordensname bedeutet in der wörtlichen Übersetzung ‘Die Musterzeichner’ oder ‘Gestalter’. Was für Muster macht ihr, und wozu dienen sie?“

Er antwortete:

„Wir gestalten eine Menge, und es ist äußerst nützlich. Hier ist ein Gleichnis über eine solche Gestaltung:

Ein zu Unrecht gefangengesetzter Blechschmied durfte einen von seiner Frau gewebten Teppich in Empfang nehmen. Auf diesem Teppich warf er sich Tag für Tag nieder und verrichtete seine Gebete. Nach einiger Zeit sagte er zu seinen Bewachern:

„Ich bin arm und ohne Hoffnung, und ihr werdet höchst kümmerlich entlohnt. Bringt mir Zinn und Werkzeug, und ich werde kleine Gegenstände herstellen, die ihr zu unser aller Nutzen auf dem Markt verkaufen könnt.“

Die Gefangenwächter willigten ein, und schon bald machten sie und der Blechschmied einigen Gewinn, so dass sie sich Nahrungsmittel und allerlei Annehmlichkeiten leisten konnten.

Eines Tages aber, als die Aufseher zur Zelle kamen, stand die Tür offen, und er war fort.

Viele Jahre später, die Unschuld des Mannes war längst erwiesen, fragte ihn derjenige, der ihn ins Gefängnis geworfen hatte, wie er eigentlich entkommen sei, welches Zaubers er sich bedient habe. Da erklärte er:

„Es ist alles eine Frage der Gestaltung und der Ausgestaltung eines Musters. Meine Frau ist Weberin. Sie fand den Mann, der die Schlösser für die Zellentüren gemacht hatte, und bekam die Mustervorlage von ihm. Dieses Muster wob sie in den Teppich ein, genau an der Stelle, die mein Kopf fünfmal am Tag beim Gebet berührte. Ich arbeite mit Metall, und dieses Muster sah mir dem Inneren eines Schlosses ähnlich. Da ersann ich den Plan mit den Kunstgegenständen, um an das Material für einen Schlüssel zu kommen - und entflo.“

„Das“, sagte der Naqshbandi-Sufi, „ist eine der Möglichkeiten, wie der Mensch der Tyrannei seiner Gefangenschaft entgehen kann.“

Shah (1988)

Kapitel 1

Die Dynamik von Grenzflächen

Naturam cognosci per analogiam

G. W. Leibniz

1.1 Eine Welt voller Phänomene

Eine der wesentlichen kognitiven Leistungen, die Kleinkinder im Laufe ihrer ersten Lebensjahre vollbringen, ist das Erkennen, dass die Vielzahl der visuellen und haptischen Eindrücke sich besser ordnen lässt, wenn sie die Welt als etwas aus getrennten Objekten Zusammengesetztes betrachten. Getrenntsein impliziert Grenzen; die räumliche Ausdehnung eines Objektes wird durch seine Grenzflächen definiert.

Sollten die herangewachsenen Kinder eines Tages Physik studieren, so werden sie es als ganz natürlich empfinden, diese Abstraktion weiter voran zu treiben: die Grenzfläche, an der Körper A auf die ihn umgebende Substanz B trifft, wird durch $\zeta(\vec{r}, t) = 0$ beschrieben.

Das Interesse an der Entwicklung von Grenzflächen kann praktischer Natur sein, wie das von Seefahrern, die die Wellen auf der Meeresoberfläche studieren. Oder das Ergebnis einer Grenzflächenentwicklung ist ästhetisch reizvoll, wie die Eiskristalle in Abbildung 1.2. Manche Grenzflächenentwicklung führt zur Entstehung von periodischen Strukturen wie z.B. Sanddünen. In anderen Fällen kommt es durch Bewegung zur Durchmischung und dem Verschwinden der Grenzfläche, die Milch im Morgenkaffee kann hier als Beispiel dienen.

Die Physik der Strukturbildung interessiert sich für die Ursachen, warum anfänglich ebene Grenzflächen instabil werden und komplexe Strukturen entwickeln. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entstehung einer fingerartigen Grenzfläche, die bei der elektrochemischen Abscheidung von Kupfer auftritt. Abbildung 1.1 zeigt diese Fingermorphologie. In Abbildung 1.2 bis 1.6 sind eine Reihe anderer physikalisch interessanter Modellsysteme dargestellt. Abbildung 1.7 zeigt den charakteristischen Verlauf der Grenzfläche einiger Instabilitäten.

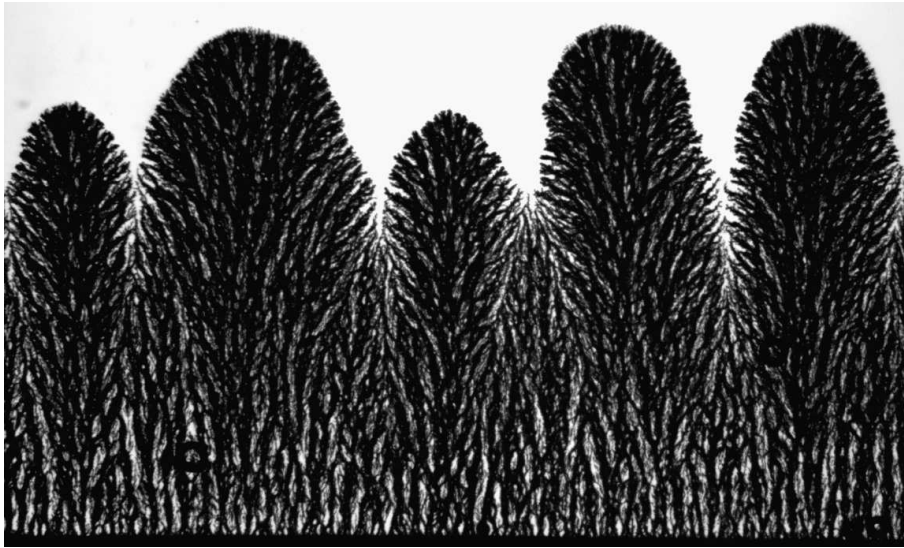


Abbildung 1.1: Elektrochemisch abgeschiedenes Kupfer. Die Entstehung dieser Fingermorphologie ist das Thema dieser Arbeit.



Abbildung 1.2: Eiskristalle gewachsen auf Fensterglas (Experiment: Sibylle Nägele)

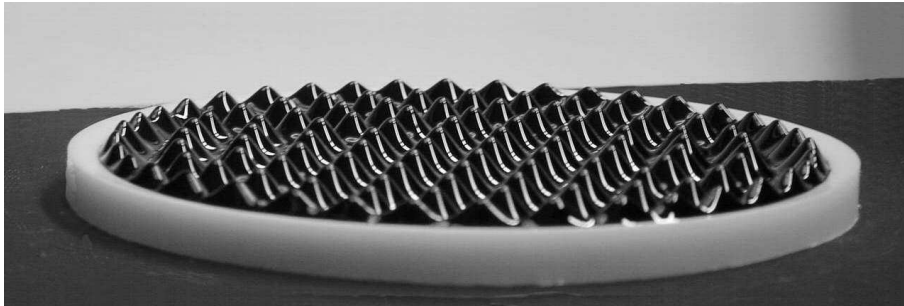


Abbildung 1.3: Rosensweig Instabilität: Ferrofluid in einem vertikalen Magnetfeld verringert seine freie Energie durch die Ausbildung charakteristischer Stachel. (Experiment: Bert Reimann)

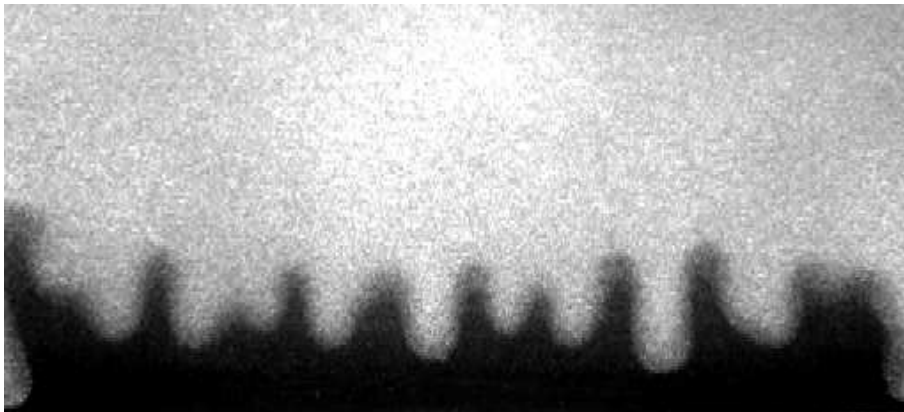


Abbildung 1.4: Rayleigh-Taylor Instabilität: eine Sand-Glyzerinmischung wird über reines Glycerin geschichtet. (Experiment: Camilla Völtz)

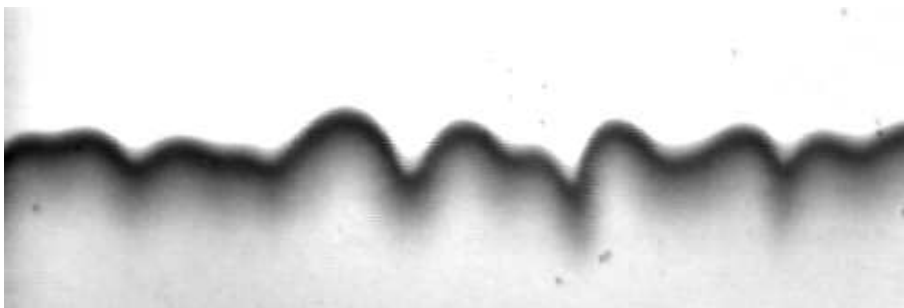


Abbildung 1.5: Rayleigh Taylor Instabilität an einer aufsteigenden Reaktionsfront der Iodat-arsenige Säure-Reaktion (Experiment: Martin Böckmann)

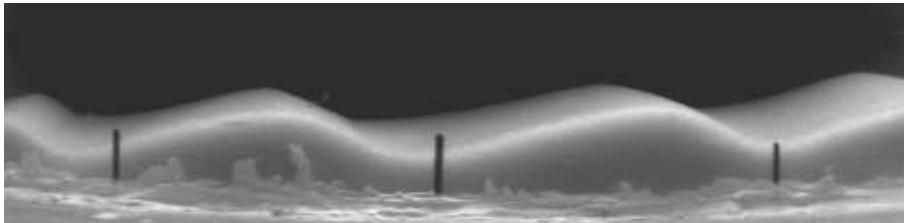
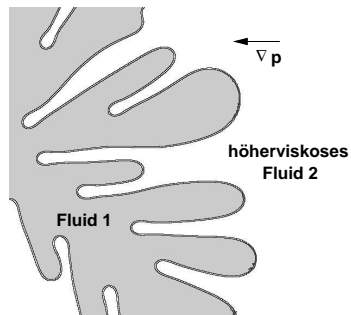
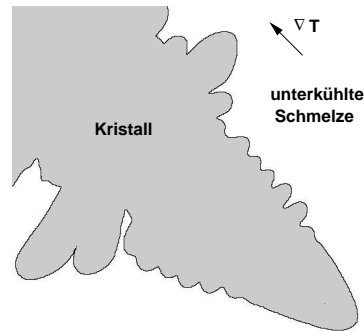


Abbildung 1.6: Rippelbildung: ein von Wasser überströmtes Sandbett wird instabil. (Experiment: Christof Krülle)

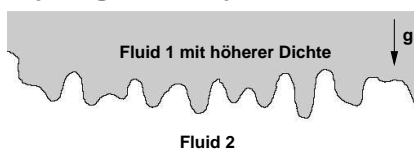
Saffmann-Taylor



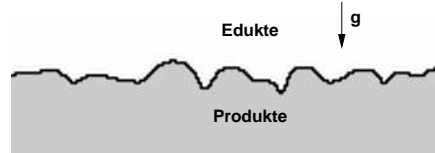
Kristallwachstum



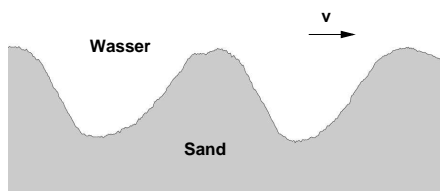
Rayleigh - Taylor



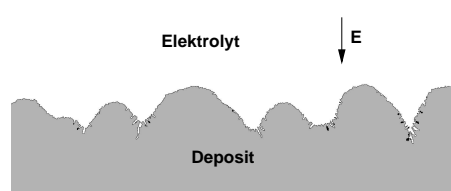
Reaktionsfront



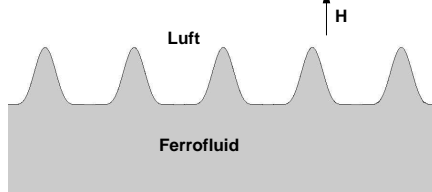
Rippelbildung



Elektrodeposition



Rosensweig



Grinfeld

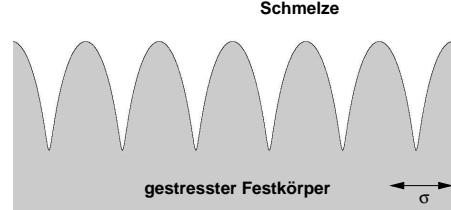


Abbildung 1.7: Charakteristische Strukturen von Grenzflächeninstabilitäten

1.2 Physikalische Konzepte

1.2.1 Grenzflächenenergie

Atome an einer Grenzfläche gehen einen Teil ihrer Wechselwirkungen mit den ihnen ungleichen Atomen jenseits der Grenzfläche ein. Ihre potentielle Energie unterscheidet sich daher von der der Atome im Inneren des Körpers. Wenn die Grenzfläche eines Körpers bei konstantem Druck und Temperatur um dA vergrößert wird, muss die Arbeit dW_s verrichtet werden um eine entsprechende Anzahl von Atomen aus dem Inneren auf das Potential der Grenzfläche anzuheben. Die spezifische Grenzflächenenergie γ wird definiert als:

$$\gamma = \frac{dW_s}{dA} \quad (1.1)$$

Im Folgenden werden Veränderungen der Fläche, die durch mechanischen Stress verursacht werden, nicht weiter berücksichtigt. Dann gilt:

$$\gamma = F_s = U_s - TS_s \quad (1.2)$$

d.h. γ ist identisch mit der spezifischen freien Energie F_s der Grenzfläche, welche sich wiederum aus der spezifischen inneren Energie U_s der Grenzfläche und der spezifischen Grenzflächenentropie S_s berechnen lässt. Ein semi-quantitatives Verständnis erlaubt das

Nächste-Nachbarn-durchbrochene-Bindungen-Modell

(englisch: *Nearest-Neighbor Broken-Bond Model*). Wie der Name andeutet, werden zur Berechnung der potentiellen Energie Φ eines Systems nur die Wechselwirkungen der Atome mit ihren unmittelbaren Nachbarn berücksichtigt (Howe, 1997).

Eine für viele Metalle gute Näherung des Potentials eines Systems, das aus zwei Atomen der Sorte A besteht, ist das in Abbildung 1.8 dargestellte Lennard-Jones-Potential:

$$\Phi(r) = \epsilon_{AA} \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (1.3)$$

r ist der interatomare Abstand. Der r^{-6} -Term entspricht der Van-der-Waals-Bindung durch induzierte Dipole, die Abstoßung der teilweise abgeschirmten Kernladungen und das Paulische Ausschlussprinzip der sich durchdringenden Elektronenwolken wird durch den r^{-12} -Term modelliert. ϵ_{AB} ist die (negative) Bindungsenergie im Gleichgewichtsabstand r_0 .

An der Grenzfläche begegnen sich Atome der Sorten A und B. Die Energiebilanz $\Delta\epsilon$ einer Bindung, die durch die Grenzfläche geht, beinhaltet den Bindungsenergiegewinn ϵ_{AB} und die energetischen Kosten des Aufspaltens je einer halben Bindung AA bzw BB:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{AB} - 1/2(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \quad (1.4)$$

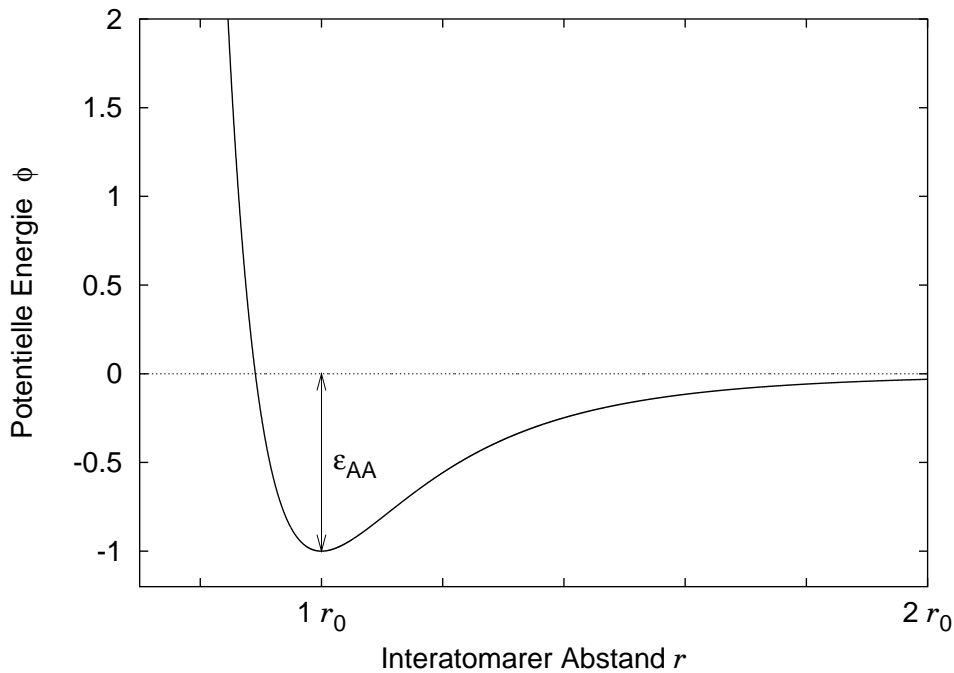


Abbildung 1.8: Lennard-Jones-Potential

Die spezifische innere Energie der Grenzfläche berücksichtigt die Fläche a , die eine Bindung AB einnimmt:

$$U_s \sim \frac{\Delta\epsilon}{a} \quad (1.5)$$

Unter Vernachlässigung der Grenzflächenentropie S_s (was streng genommen nur für $T = 0$ gültig ist) folgt aus Gleichung 1.2:

$$\gamma \sim \Delta\epsilon \quad (1.6)$$

Wenn $\Delta\epsilon$ positiv ist, dann muss Arbeit verrichtet werden, um die Grenzfläche zu vergrößern. Dieser Effekt wirkt bei vielen Grenzflächenphänomenen der Instabilität entgegen.

In Festkörpern ist die Grenzflächenenergie anisotrop. Ihre experimentelle Bestimmung ist nur indirekt möglich, eine Übersicht über die verwendeten Methoden findet sich bei Adamson (1990) und Howe (1997). In Tabelle 1.1 sind einige Ergebnisse für das in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehende Kupfer zusammengestellt.

Falls die Bindungsenergie zwischen Atomen der Sorten A und B größer ist als der Mittelwert der gleichatomigen Bindungsenergien, dann wird $\Delta\epsilon$ negativ und die beiden Substanzen sind mischbar. Für hinreichend große T kann Mischbarkeit auch im Falle kleiner positiver $\Delta\epsilon$ auftreten, da dann der Energiegewinn durch die Mischungsentropie überwiegt.

Kupfer	in Kontakt mit	γ [mJ/m ²]	T [K]	Referenz
fest	Vakuum	1370	1358	Udin <i>et al.</i> (1949)
fest (100)	H ₂	1415	1203	McLean (1971)
fest	Vakuum	$\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{110}} = 1,2$	873	Nelson <i>et al.</i> (1965)
fest	Cu flüssig	177		Turnbull & Cech (1950); Turnbull (1950)
flüssig	Vakuum	1120	1413	Bondi (1953)
fest (111)	Vakuum	1170	0	Foiles <i>et al.</i> (1986)
fest (100)		1280		
fest (110)		1400		

Tabelle 1.1: Grenzflächenenergie von Kupfer in Kontakt mit anderen Substanzen. Die oberen fünf Werte sind experimentelle Ergebnisse, Foiles *et al.* (1986) berechnen γ aus den Bindungsenergien der Atome.

Dynamische Grenzflächenenergie

γ ist ein Konzept der Gleichgewichtsthermodynamik und mischbare Substanzen weisen im Gleichgewicht keine Grenzfläche mehr auf. Dennoch untersuchen einige Arbeiten ein Phänomen, das als dynamische Grenzflächenenergie bezeichnet wird. Ausgangspunkt ist die Beobachtung, dass z.B. Salztropfen in Alkohol (Quincke, 1902) oder Wassertropfen in Glyzerin (Joseph, 1990) ihre Grenzfläche minimieren, obwohl es sich um mischbare Fluide handelt.

Da die Grenzfläche zwischen mischbaren Substanzen im Laufe der Zeit verschwindet, muss eine solche dynamische Grenzflächenenergie $\gamma_{\text{dyn}}(t)$ von der Zeit abhängen. Die Differenz der freien Enthalpie eines Zweikomponentensystems mit einem Konzentrationsgradienten in y -Richtung und dem völlig durchmischten System wird von Cahn & Hilliard (1958) bestimmt zu:

$$\gamma_{\text{dyn}} \sim \int \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)^2 dy \quad (1.7)$$

Da $\frac{\partial c}{\partial y}$ im Laufe der Durchmischung verschwindet, gilt dies auch für γ_{dyn} .

Eine direkte Messung von $\gamma_{\text{dyn}}(t)$ zwischen zwei mischbaren Silikonölen mit Hilfe einer Wilhelmyplatte findet sich bei Smith *et al.* (1981). Für $t = 0$ extrapolieren sie einen Wert von $\gamma_{\text{dyn}} = 1 \text{ mJ/m}^2$. Eine umfassende Einführung in das Thema bietet Joseph (1990).

1.2.2 Dispersionsrelation

Die Dispersionsrelation einer Grenzflächeninstabilität beantwortet zwei Fragen: Für welchen Wert des Kontrollparameters ϵ wird die (meist) ebene Grenzfläche instabil? und: Wie verläuft die anfängliche Phase der Instabilität?

Mathematisch beruht die Dispersionsrelation auf der Annahme, dass zu Beginn der Instabilität die Abweichungen von der ebenen Grenzfläche klein sind und daher eine Linearisierung des konstitutiven Differentialgleichungssystems möglich ist. Damit die Entwicklung der einzelnen Moden entkoppelt, muss die Zerlegung der Störung in den Eigenfunktionen des DGL-Systems erfolgen. Diese sind bei ebenen Grenzflächen die Fouriermoden.

Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass sich die Instabilität durch die zeitliche Entwicklung einer Grenzlinie $h(x, t)$ beschreiben lässt. Der Ansatz für eine sinusförmige Störung mit der Wellenzahl k lautet dann:

$$h(x, t) = e^{\sigma t} H(k) e^{ikx} \quad (1.8)$$

Durch Einsetzen in das linearisierte DGL-System kann die Abhängigkeit der exponentiellen Wachstumsrate σ von der Wellenzahl k bestimmt werden. Dies ist die Dispersionsrelation des Systems.

In der Literatur finden sich nur wenige Angaben, bis zu welcher Amplitude eine Linearisierung gerechtfertigt ist. Für die Rayleigh-Taylor-Instabilität gibt Sharp (1984) als Kriterium an, dass das Verhältnis von Amplitude der Störung zu ihrer Wellenlänge kleiner als 0,1 bis 0,4 bleiben muss.

Cross & Hohenberg (1993) identifizieren in ihrem umfassenden Übersichtsartikel zu strukturbildenden Systemen drei generische Typen von Dispersionsrelationen, die in Abbildung 1.9 dargestellt sind. Eingezeichnet sind jeweils die Dispersionsrelation des stabilen Systems ($\epsilon < 0$), der marginal stabile Fall ($\epsilon = 0$) und die Instabilität ($\epsilon > 0$). Alle drei Instabilitätstypen existieren auch in einer oszillatorischen Variante, d.h. mit einem Imaginärteil von σ , der ungleich Null ist.

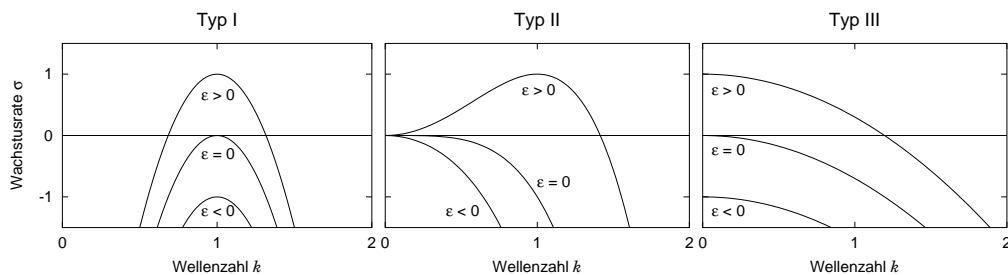


Abbildung 1.9: Die drei Grundtypen von Dispersionrelationen nach Cross & Hohenberg (1993).

Typ I zeichnet sich dadurch aus, dass am Einsatzpunkt der Instabilität die Wellenzahl k_{max} der schnellst wachsenden Mode einen endlichen Wert aufweist.

Auch für $\epsilon > 0$ wird nur ein beschränktes Wellenzahlband um k_{max} instabil. Eine solche Dispersionsrelation wird z.B. bei der Bildung von Sandrippeln (Betat *et al.*, 1999) beobachtet.

Bei Systemen vom Typ II geht die Wachstumsrate für sehr langwellige Störungen immer gegen Null. Für $\epsilon > 0$ werden daher alle Wellenzahlen zwischen Null und der marginalen Wellenzahl k_{crit} instabil. Die Rayleigh-Taylor-Instabilität zweier unmischbarer Fluide gehört in diese Kategorie.

Typ III Instabilitäten zeigen jeweils für die Wellenzahl Null die größte Wachstumsrate. Ein solches Verhalten entspricht z.B. dem Fréedericksz-Übergang in nematischen Flüssigkristallen nahe der Schwelle.

Experimentelle Bestimmung der Dispersionsrelation

Das experimentelle Analogon zum theoretischen Ansatz in Gleichung 1.8 wäre die gezielte Anregung einer einzelnen Mode auf einer sonst ebenen Grenzfläche. Eine solche Untersuchung einzelner angeregter Moden bei der Rayleigh-Taylor-Instabilität findet sich z.B. bei Waddell *et al.* (2001). In den meisten Fällen ist jedoch eine experimentelle Kontrolle der Grenzfläche nicht möglich und die anfängliche Störung besteht aus Rauschen.

Ein, insbesondere vor der Verfügbarkeit von CCD-Kameras und PCs, weit verbreitetes Verfahren besteht in der Bestimmung der Mode mit der größten Amplitude, deren Wellenzahl wird dann mit k_{max} identifiziert.

Die Vermessung der gesamten Dispersionsrelation durch exponentielle Anpassungen an das Ergebnis einer Fourierzerlegung der Grenzfläche wurde u.a. an folgenden Systemen durchgeführt:

- Park *et al.* (1984) studieren die Saffman-Taylor-Instabilität von Luft in Öl.
- Kahanda *et al.* (1992) und de Bruyn (1996) untersuchen die Grenzflächeninstabilität bei der elektrochemischen Abscheidung von Kupfer.
- Lange *et al.* (1998), Völtz *et al.* (2000) und Völtz *et al.* (2001) bestimmen die Wachstumsraten der Rayleigh-Taylor-Instabilität einer Sandsuspension, die über eine reine Flüssigkeit geschichtet wird.
- Betat *et al.* (1999) vermessen die Instabilität eines flachen Sandbettes gegen Rippelbildung.
- Böckmann & Müller (2000) beschreiben die dichtegetriebene Instabilität an einer autokatalytischen Reaktionsfront.
- Fernandez *et al.* (2002) untersuchen die Rayleigh-Taylor-Instabilität an Wasser-Glycerin-Mischungen.

Dispersionsrelationen an der Grenzfläche mischbarer Komponenten

Voraussetzung für solche Untersuchungen ist, dass die diffusive Durchmischung langsam ist im Vergleich zur Entwicklung der Instabilität, da sonst der Begriff einer Grenzfläche keinen Sinn ergibt.

Bereits Duff *et al.* (1962) beobachten bei der Rayleigh-Taylor-Instabilität von über Luft oder Helium geschichteten Argon-Brom-Mischungen eine generelle Verringerung der Wachstumsraten. Ihre theoretischen Überlegungen zeigen, dass die Diffusion insbesondere die kurzwelligen Strukturen dämpft.

Tan & Homsey (1984) formulieren eine Theorie der Saffman-Taylor-Instabilität mischbarer Fluide. In der von ihnen untersuchten quasistatischen Näherung führen die abflachenden Konzentrationsprofile zu einer kontinuierlichen Verringerung von k_{\max} und k_{crit} .

Hu & Joseph (1992) berechnen die Dispersionsrelation einer dichtegetriebene Instabilität in einer Hele-Shaw-Zelle und berücksichtigen dabei auch den Beitrag einer Grenzflächenenergie aufgrund von Konzentrationsgradienten.

Völtz *et al.* (2001) untersuchen die Rayleigh-Taylor-Instabilität einer Sand-Glycerin-Mischung in einer Hele-Shaw-Zelle. Sie finden eine Übereinstimmung zwischen einer Theorie, die auf einem Ein-Fluid-Modell mit kontinuierlich variierender Dichte und Viskosität basiert, und den experimentell bestimmten Wachstumsraten.

Martin *et al.* (2002a) berechnen mit Hilfe der Navier-Stokes-Darcy-Gleichung die Dispersionsrelation einer Rayleigh-Taylor-Instabilität in einer Hele-Shaw-Zelle und reproduzieren dieses Ergebnis mit einer dreidimensionalen Gittergas-simulation. In Martin *et al.* (2002b) wenden sie die gleichen Methoden auf ein Reaktions-Diffusions-System an. Dabei nehmen sie an, dass das Konzentrationsprofil im mitbewegten Bezugssystem eine zeitlich konstante Form aufweist. Die so berechneten Dispersionsrelationen befinden sich in recht guter Übereinstimmung mit den von Böckmann & Müller (2000) an dem System Iodat-Arsenige-Säure experimentell bestimmten.

Eine ausführliche Diskussion des Einflusses der Mischbarkeit auf die Rayleigh-Taylor- und Saffman-Taylor-Instabilität findet sich bei Böckmann (2002).

In der Dispersionsrelation von Ionisationsfronten lässt sich ebenfalls ein Einfluss der diffusiven Bewegung der Elektronen ausmachen (Ebert, 2001): die Diffusion dämpft die Wachstumsraten für hohe k , die Werte bleiben jedoch positiv.

1.3 Modellsysteme

In diesem Abschnitt werden drei für die weitere Diskussion wichtige Modellsysteme vorgestellt. Während die diffusionsbegrenzte Aggregation auf einem Gedankenexperiment basiert, sind das Kristallwachstum aus unterkühlten Schmelzen und die viskositätsverursachte Fingerbildung auch von technologischem Interesse.

1.3.1 Diffusionsbegrenzte Aggregation

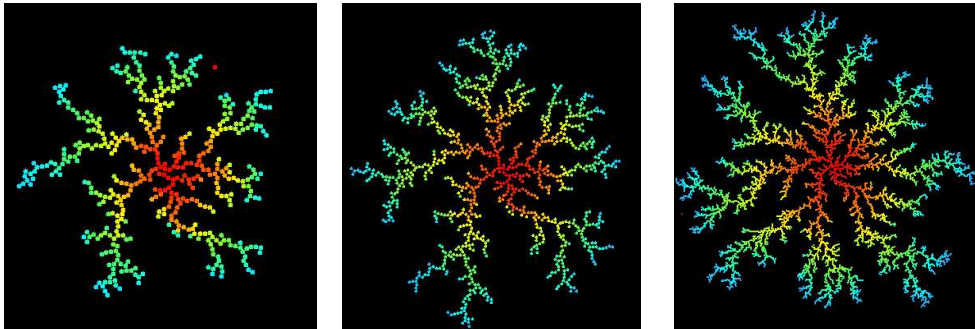


Abbildung 1.10: Das Wachstum eines DLA-Clusters mit 473, 1012 und 5677 Partikeln. (Simulation mit einem Java-applet von Chi-Hang Lam, URL: <http://apricot.polyu.edu.hk/~lam/dla/dla.html>)

Das Modell der diffusionsbegrenzten Aggregation (englisch: *Diffusion Limited Aggregation*, DLA) wurde von Witten & Sander (1981) vorgeschlagen. Der Algorithmus plaziert zunächst in der Mitte eines Gitters ein Saatpartikel. Auf dem Umfang eines hinreichend großen Kreises wird ein weiteres Partikel hinzugefügt, das dann über das Gitter diffundiert. Wenn es einen dem ursprünglichen Partikel benachbarten Gitterplatz erreicht, beendet es seine Bewegung und wird Teil des Aggregates. Jedesmal wenn dies geschieht, wird ein neues Partikel gestartet. Abbildung 1.10 zeigt drei verschiedene Wachstumsstadien eines DLA-Clusters. Eine Übersicht aktueller Forschungsergebnisse zu diesem Modell findet sich bei Halsey (2000).

Witten & Sander (1981) zeigen, dass für die lokale Wachstumsgeschwindigkeit v eines DLA-Clusters im Kontinuumslimit gilt:

$$v \sim \nabla u(\vec{r}, t) \quad (1.9)$$

wobei das Feld $u(\vec{r}, t)$ die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass sich am Ort \vec{r} zum Zeitpunkt t ein Partikel befindet. Die Entwicklung von u wird durch eine Diffusionsgleichung beschrieben:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_{\text{DLA}} \nabla^2 u \quad (1.10)$$

Da der Algorithmus immer nur ein einzelnes Teilchen über das Gitter wandern lässt, verändert sich die Grenzfläche des Aggregates während des Diffu-

sionsprozesses nicht. Somit bleibt auch die Wahrscheinlichkeitsverteilung konstant und Gleichung 1.10 kann geschrieben werden als:

$$\nabla^2 u = 0 \quad (1.11)$$

Der Algorithmus enthält keine Komponente, die den Einfluss einer Grenzflächenenergie simuliert¹. Lediglich die endliche Partikelgröße verhindert Singularitäten auf immer kleineren Längenskalen. Da oberhalb der Partikelgröße keine weiteren Längenskalen existieren, sind die wachsenden Strukturen selbstähnlich. DLA-Cluster avancieren damit zum Prototyp eines Fraktals: ein System, bei dem das Maß einer Eigenschaft P wie z.B. Masse oder Volumen mit der Messauflösung b skaliert wie:

$$P = k \cdot b^{-f} \quad (1.12)$$

wobei die fraktale Dimension f in der Regel keine natürliche Zahl ist.

Die fraktale Dimension eines in zwei Dimensionen wachsenden radialen DLA-Clusters bestimmen Davidovitch *et al.* (2000) mit der Hilfe konformer Abbildungen zu: $f_{\text{DLA}} = 1,713 \pm 0,003$. Für in planarer Geometrie wachsende Cluster leiten Mandelbrot *et al.* (1995) aus Messungen auf den Umfangslinien radialer Cluster eine fraktale Dimension von $f_{\text{DLA}} = 1,65$ ab. Die Relevanz dieser Ergebnisse zeigt u.a. die Studie von Malcai *et al.* (1997): Im Zeitraum 1990-1996 wurden in den Journalen Physical Review A-E und Physical Review Letters 29 experimentelle Arbeiten zur fraktalen Dimension von Aggregationsystemen veröffentlicht. In 17 Fällen liegen die Ergebnisse für f im Intervall $1,65 \pm 0,15$, vier weitere Ergebnisse liegen im Intervall $2,55 \pm 0,15$, was dem Wert für DLA in drei Dimensionen entspricht.

¹Eine derartige Erweiterung des Algorithmus wird von Vicsek (1984) vorgestellt.

1.3.2 Kristallwachstum

Durch Wachstumsprozesse entstandene Körper lassen sich phänomenologisch in zwei Klassen unterscheiden: Facettierte Körper, wie z.B. Bergkristalle oder Kochsalzkristalle, und filigrane Strukturen, wie die in Abbildung 1.2 dargestellten Eiskristalle. Physikalisch korrespondiert dieser Unterschied zu der Frage, welcher der langsamere und damit die Wachstumsgeschwindigkeit, bestimmende Prozess ist: die Kinetik der Anlagerung oder der mit dem Wachstum verbundene Transportprozess (Kassner, 1995).

Kinetikkontrolliertes Wachstum

Dieser Grenzfall liegt vor, wenn der Antransport von Substanz schnell ist, relativ zur Geschwindigkeit mit der die Atome in die Grenzfläche eingebaut werden. Die Wachstumsform wird dann vom Wechselspiel zweier Mechanismen bestimmt: der Anlagerung eines neuen Adatoms an einer bereits bestehenden atomaren Stufe und der Schaffung einer neuen Stufe (Nukleation).

Während der Nukleation muss die Aktivierungsenergiebarriere ΔG_{krit} durch die thermische Energie $k_{\text{B}}T$ überwunden werden. Die freie Energie $\Delta G(N)$ eines Keimes aus N Atomen ergibt sich aus der Summe des Gewinnes an freier Energie, der proportional zur Anzahl N der Atome im Keim ist, und der zusätzlichen Grenzflächenenergie der Stufe, die mit \sqrt{N} anwächst. Wenn der Keim durch Fluktuationen auf seine kritische Größe N_{krit} angewachsen ist, erreicht die freie Energie ihren maximalen Wert ΔG_{krit} . Jedes weitere Adatom verringert ΔG und vergrößert damit die Wahrscheinlichkeit, dass der Keim weiter wächst. Für die Nukleationsrate J_{nuk} gilt somit:

$$J_{\text{nuk}} \sim \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{krit}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (1.13)$$

Im Gegensatz dazu ist die Anlagerung eines Atoms an einer bereits bestehenden Stufe energetisch vorteilhaft. Kinetikkontrolliertes Wachstum liegt dann vor, wenn die Nukleationsrate gering ist, relativ zu der Zeit, die bereits bestehende Stufen benötigen, um bis zum Rand des Festkörpers zu wachsen und dabei glatte Flächen auszubilden.

Die konkrete Form des Kristalls ist abhängig von der Anisotropie der Grenzflächenenergie und lässt sich im Gleichgewicht mit Hilfe der Wulffkonstruktion vorhersagen. In der Praxis relevant ist weiterhin das Wachstum an Schraubenversetzungen, das zu pyramidenförmigen Strukturen führt (Howe, 1997).

Transportkontrolliertes Wachstum

Falls ΔG_{krit} sehr viel kleiner ist als $k_{\text{B}}T$, dann sind immer genügend Nukleationskeime an der Grenzfläche vorhanden und die Wachstumsform hängt vom Nachschub an Baumaterial und damit vom Transportprozess ab.

Im einfachsten Fall ist der Transportprozess diffusiv. Das Paradebeispiel hierfür ist ein Kristall, der in einer unterkühlter Schmelze wächst, d.h. die Temperatur weit entfernt von der Grenzfläche T_{bulk} ist kleiner als die Schmelztemperatur T_{M} .

Die Bewegung der Grenzfläche mit der Normalengeschwindigkeit v_n ist gleichbedeutend mit der Erstarrung von Material bei der Temperatur T_{gr} , wobei T_{gr} , wenn die Krümmung zunächst vernachlässigt wird, mit T_M identisch ist. Dabei wird die latente Wärme Q_1 freigesetzt, die per Wärmeleitung² abtransportiert werden muss. Somit folgt für v_n :

$$v_n = -\frac{\lambda}{Q_1} \nabla T \quad (1.14)$$

λ ist die Wärmeleitfähigkeit der Schmelze. Für das Temperaturfeld in der Schmelze gilt:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \nabla^2 T \quad (1.15)$$

wobei ρ und c_p die Dichte und die spezifische Wärmekapazität der Schmelze repräsentieren.

Abbildung 1.11 illustriert die aus Gleichung 1.14 und 1.15 folgende Instabilität einer ebenen Grenzfläche: der kleine Vorsprung der Front an Punkt a erfährt einen größeren Temperaturgradienten, kann seine latente Wärme besser abgeben und wächst schneller als der weiter hinten liegende Punkt b.

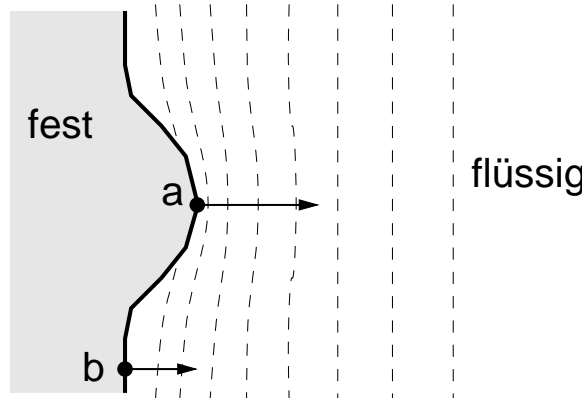


Abbildung 1.11: Mechanismus der Mullins-Sekerka-Instabilität. Die gestrichelten Linien sind Isothermen, die Pfeile visualisieren die unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit an den Punkten a und b.

Als stabilisierender Faktor wirkt die von der Grenzflächenenergie γ verursachte Abhängigkeit der Schmelztemperatur T_{gr} von der Krümmung κ :

$$T_{\text{gr}}(\kappa) = T_M \left(1 - \frac{\gamma \kappa}{Q_1} \right) \quad (1.16)$$

Die größere Krümmung an Punkt a führt zu einem im Vergleich zu Punkt b niedrigeren T_{gr} , die die Front erreichen muss, ehe die Erstarrung einsetzt.

²Der Transportprozess besteht somit aus einem Abtransport von Wärme und nicht einem Antransport von Material, dies schränkt jedoch die Universalität des Beispiels nicht ein.

Die Dispersionsrelation

$$\sigma = V k - (\gamma + \gamma'') \frac{2\lambda T_M}{Q_1^2} k^3 \quad (1.17)$$

dieses Systems wurde zuerst von Mullins & Sekerka (1964) für den Fall der Erstarrung einer unterkühlten binären Legierung studiert, daher wird die Instabilität auch als Mullins-Sekerka-Instabilität bezeichnet.

Eine wichtige Rolle bei der Selektion der Wachstumsform spielt die Anisotropie der Grenzflächenenergie. Große Anisotropien führen zu dem Wachstum von Dendriten mit einem klar ausgezeichneten Hauptast, wie dies in Abbildung 1.12 zu sehen ist. Bei sehr kleinen Werten spaltet die Spitze der Front sich immer wieder in neue Äste auf, was zur so genannten Seetang-Morphologie führt.

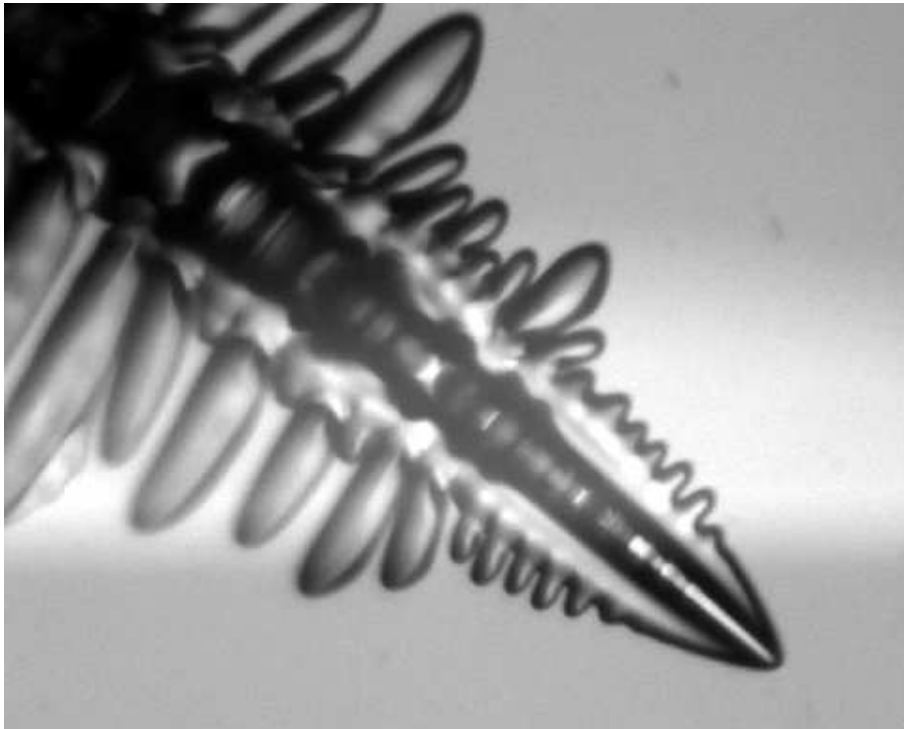


Abbildung 1.12: Xenondendrit gewachsen aus einer unterkühlten Schmelze. Die Bildbreite beträgt $600 \mu\text{m}$. (Bild: Herman Singer)

Das Morphologiediagramm (Kassner, 1996) sagt für mindestens zwei Bereiche des Parameterraumes das Wachstum selbstähnlicher Strukturen voraus. Experimentell beobachtet wird Selbstähnlichkeit mit einer fraktalen Dimension 1,42 u.a. bei dem Wachstum von Xenondendriten in unterkühlten Schmelzen (Bisang & Bilgram, 1996).

1.3.3 Viskositätsverursachte Fingerbildung

Viskositätsverursachte Fingerbildung (englisch: *viscous fingering*) wird meistens in dem in Abbildung 1.13 skizzierten experimentellen Aufbau untersucht: Zwischen zwei parallelen Glasplatten mit dem Abstand d befindet sich ein Fluid 1 der Viskosität η_1 . Ein Fluid 2 wird mit einem äußeren Überdruck Δp in die Zelle gepresst, die Grenzfläche der beiden Fluide bewegt sich dabei mit der Geschwindigkeit v . Diese Art Zellen wird auch Hele-Shaw-Zellen genannt, nach Hele-Shaw (1898), der sie erstmals zur Visualisierung von Stromlinien einsetzte.

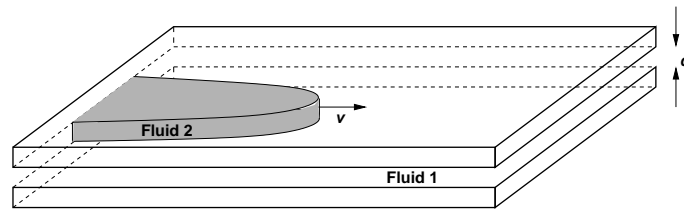


Abbildung 1.13: Skizze eines *viscous fingering* Experimentes.

Die Bedeutung des Wortes Fingerbildung wird in Abbildung 1.14 deutlich: Wenn ein weniger viskoses Fluid ein viskoseres verdrängt, ist die Grenzfläche instabil gegen die Entstehung fingerartiger Strukturen.



Abbildung 1.14: Luft treibt Glycerin in einer Hele-Shaw-Zelle mit Plattenabstand $500 \mu\text{m}$. (Experiment in Kooperation mit Martin Böckmann.)

Der große Vorteil von Hele-Shaw-Zellen liegt in der Vereinfachung der Hydrodynamik. In vielen Fällen kann die Strömungskomponente senkrecht zu den Zellwänden vernachlässigt werden. Durch Mittelung über die Kanalbreite wird das Strömungsfeld zweidimensional und die Navier-Stokes-Gleichung vereinfacht sich zu:

$$\vec{v} = \frac{d^2}{12\eta} \nabla p \quad (1.18)$$

Darcy (1856) zeigt, dass bei der Durchströmung poröser Medien der gleiche funktionale Zusammenhang: $\vec{v} \sim \nabla p$ gilt. Daher eignen sich Hele-Shaw-Zellen auch zum Studium geologischer Strömungsprobleme. Ein bedeutender Teil der Forschung zur viskositätsverursachten Fingerbildung wird von der Ölindustrie gefördert, die sich bei dem Versuch mit Hilfe von Wasser Öl aus dem Gestein zu verdrängen einer ähnlichen Instabilität gegenüber sieht.

Wenn die beiden Fluide als inkompressibel angenommen werden können, folgen aus Gleichung 1.18 und der Kontinuitätsgleichung:

$$0 = \nabla^2 p \quad (1.19)$$

Gleichung 1.18 und 1.19 führen zu dem gleichen Instabilitätsmechanismus wie im Falle des Kristallwachstums: Ein kleiner Vorsprung in einer ansonsten ebenen Grenzfläche erfährt einen größeren Druckgradienten und wächst daher schneller als der Rest der Front. Stabilisierend wirkt wiederum die Grenzflächenenergie γ , die an der Grenzfläche einen krümmungsabhängigen Druckanstieg $\Delta p = 2\gamma\kappa$ erzeugt.

Die Dispersionsrelation wird erstmalig von Saffman & Taylor (1958) angegeben:

$$\sigma = \frac{(\eta_1 - \eta_2)v}{\eta_1 + \eta_2} k - \frac{d^2\gamma}{12(\eta_1 + \eta_2)} k^3 \quad (1.20)$$

In der gleichen Arbeit zeigen sie auch, wie sich mit Hilfe der Methode der konformen Abbildungen ein einzelner Finger in einem Kanal analytisch beschreiben lässt. Abbildung 1.15 zeigt eine so berechnete Fingerhüllkurve und das Strömungsfeld im viskoserem Fluid. Aufgrund dieser Veröffentlichung wird die viskositätverursachte Fingerbildung auch Saffman-Taylor-Instabilität genannt. Eine Übersicht über aktuelle experimentelle Arbeiten findet die Leserin bei McCloud & Maher (1995).

Patterson (1984) weist als erster auf die Analogie zwischen Gleichung 1.9 und 1.18 sowie zwischen Gleichung 1.11 und 1.19 hin. DLA kann somit als eine stochastische Version des "viscous fingering" Experimentes verstanden werden. Im Gegensatz zur DLA führt die Grenzflächenenergie γ jedoch eine Längenskala in das System ein. Dies wirft die Frage auf, ob die viskositätsverursachten Finger dennoch selbstähnliche Eigenschaften aufweisen.

Die erste Bestimmung einer fraktalen Dimension erfolgt durch Nittmann *et al.* (1985) an einer Hele-Shaw-Zelle, in der Wasser eine scherverdünnende Polymerlösung verdrängt. Da beide Fluide mischbar sind, ist die Grenzflächenenergie vernachlässigbar. Die fraktale Dimension der Grenzlinie beträgt 1,39.

Ben-Jacob *et al.* (1986) untersuchen die Verdrängung von Glyzerin durch Sauerstoff und beobachten, dass die Abstände zwischen den Fingern nicht mit

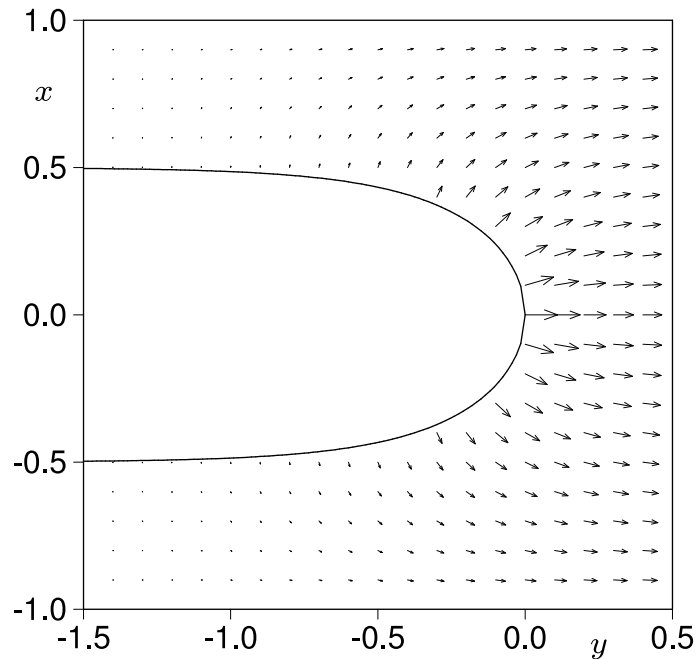


Abbildung 1.15: Strömungsfeld um einen Saffman-Taylor Finger in einem Kanal (Abbildung: Peter Kohlert)

der Größe des Objektes skalieren, sondern durch Aufspaltung der Fingerspitzen konstant bleiben. Für diese Art von Wachstumsphänomenen, die eine intrinsische Längenskala aufweisen und daher nicht selbstähnlich sind, schlagen sie den Ausdruck „Dense Branching Morphology“ vor.

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Messungen von Rauseo *et al.* (1987): wenn Stickstoff Paraffinöl verdrängt, wächst die von dem Gas eingenommene Fläche proportional zu ihrem Trägheitsradius hoch 1,79.

Couder (1988) zeigt, dass die von Ben-Jacob *et al.* (1986) verwendeten Plexiglasplatten den untersuchten Drücken nicht gewachsen sind und sich daher leicht nach außen durchbiegen. Diese Inhomogenität des Plattenabstandes verursacht den beobachteten Effekt. In eigenen Experimenten wird die fraktale Dimension der Grenzlinie mit dem in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Kästchen-Zähl Verfahren zu 1,76 bestimmt.

1.3.4 Parallelen

Die in den letzten drei Abschnitten vorgestellten Systeme weisen eine Reihe von Übereinstimmungen auf, die in Tabelle 1.2 zusammengefasst sind. Kessler *et al.* (1988), Pelcé (1988), Langer (1989), Ben-Jacob & Garik (1990) und Stanley (1991) versuchen anhand dieser Analogien zu den generischen Prinzipien der Grenzflächendynamik vorzustoßen. Sie fügen dabei Systeme wie Elektrodeposition, Flammenfronten in einem Kanal oder den dielektrischer Durchbruch der Liste hinzu.

	visk. Fingerbildung	Kristallwachstum	DLA
Feld	Druck p	Temperatur T	Aufenthalts- wahrscheinlichkeit u
Feldgleichung	$0 = \nabla^2 p$	$\frac{\partial T}{\partial t} \sim \nabla^2 T$	$0 = \nabla^2 u$
lokale Geschw.	$v_n \sim \nabla p$	$v_n \sim \nabla T$	$v_n \sim \nabla u$
Einfluss von γ	$\Delta p = 2\gamma\kappa$	$T_{\text{gr}} = T_M \left(1 - \frac{\gamma\kappa}{L}\right)$	—
Dispersionsrel.	$\sigma \sim qk - rk^3$	$\sigma \sim qk - rk^3$	—

Tabelle 1.2: “Stein von Rosetta“ der Grenzflächendynamik

Die Frage, ob DLA und Laplace-Wachstum tatsächlich der gleichen Universalitätsklasse angehören, wird aktuell wieder diskutiert: Barra *et al.* (2001) glauben mit einer auf konformen Abbildungen beruhenden Methode zeigen zu können, dass Laplace-Wachstum zu einer signifikant höheren fraktalen Dimension führt als DLA.

Alle hier besprochenen Systeme zeichnen sich durch einen Transportprozess (bzw. Feldgleichung) diffusiver Art aus. Im nächsten Kapitel wird gezeigt, dass bei der in dieser Arbeit untersuchten Elektrodeposition auch der konvektive Transport eine wichtige Rolle spielt.

1.4 Aufbau der Arbeit

Ziel der Arbeit ist es, zum Verständnis des in Abbildung 1.1 dargestellten elektrodeposiven Fingerbildungsphänomens beizutragen.

In Kapitel 2. werden zunächst die elektrochemischen Grundlagen vorgestellt, um dann den Stand der Forschung zur Strukturbildung in der Elektrodeposition zusammenzufassen. Eine Vertiefung erfahren dabei die Theorie der dichtegetriebenen Konvektion und die vor dieser Arbeit bekannten Ergebnisse zu Fingermorphologie.

Kapitel 3. und 4. geben einen Überblick über die verwendeten experimentellen Aufbauten und Auswertungsalgorithmen.

Im Mittelpunkt von Kapitel 5. stehen die geometrischen Eigenschaften der Finger. Insbesondere wird versucht die Frage zu beantworten, ob die Fingerhüllkurve ein Fraktal ist.

Kapitel 6. beschäftigt sich mit der Bestimmung der Dispersionsrelation und deren Abhängigkeit von den experimentellen Parametern. Die Ergebnisse erlauben einen ersten Vergleich mit theoretischen Vorhersagen.

Die sich aufgrund der chemischen Reaktionen an den Elektroden ändernde Dichte treibt Konvektionsrollen innerhalb des Elektrolyten an. Diese werden durch die Zugabe von Tracerpartikeln visualisiert und vermessen; die Ergebnisse finden sich in Kapitel 7.

Kapitel 8. beschäftigt sich mit dem Einfluss der während eines Experimentes dissipierten elektrischen Energie ³. Mit einer Infrarotkamera wird untersucht, ob Temperaturgradienten auftreten, die zu den Konvektionsrollen in relevanter Weise beitragen.

Kapitel 9. fasst die Ergebnisse zusammen und diskutiert die Auswahl an Fingerbildungsmechanismen, die mit den Messungen kompatibel sind.

In den Appendices werden Detailfragen der verwendeten CCD-Kamera und Aufnahmeoptik diskutiert und ein Verfahren zur genauen Dichtebestimmung bei Fluiden vorgestellt.

Die wichtigsten der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden in Schröter *et al.* (2002a) und Schröter *et al.* (2002b) veröffentlicht.

³Aufgrund des geringen Zellvolumens von typischerweise $\leq 1 \text{ cm}^3$ würde ein Elektrolyt, der einer elektrischen Leistung von 500 mW ausgesetzt ist, in einer vollständig thermisch isolierten Messzelle nach 500 s zu kochen beginnen.

Kapitel 2

Elektrodeposition

Imagine a thin-walled copper vessel about the size of a number 8 torch battery, an iron rod set axially in it and separated from the copper cylinder by means of a bung made of asphalt and by a thin layer of asphalt on the bottom of the vessel. Put some acid in the copper vessel - any acid, vinegar will do, - and, - hey, presto! - you have a simple cell which will generate a voltage and give a current of electricity. Now tell the physicist that simple cells such as I have described have been excavated by archeologists in the vicinity of Baghdad, at levels corresponding to the Parthian period ranging from 250 B.C. to 250 A.D. and he will scoff.

Walter Winton

In diesem Kapitel werden einige Grundlagen der Elektrodeposition vorgestellt: Abschnitt 2.1 beschreibt die Elektrochemie der Metallabscheidung. Abschnitt 2.2 beschäftigt sich mit den bei der Elektrodeposition auftretenden Strukturbildungsphänomenen. Ein wichtiger Transportprozess im Elektrolyten sind dichtegetriebene Konvektionsrollen, deren Theorie in Abschnitt 2.3 vorgestellt wird. Abschnitt 2.4 fasst die bisherigen Arbeiten zur Fingermorphologie zusammen.

2.1 Elektrochemie

An der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Elektrolyten, der das entsprechende Metallion $\text{Me}_{(\text{aq})}^{z+}$ enthält, findet beständig eine Austauschreaktion statt:



Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Reaktionsraten von Hin- und Rückreaktion identisch. Die dabei stattfindende Bewegung von Elektronen e^{-} durch die Grenzfläche qualifiziert das System als Elektrode.

Das Ruhepotential $\Phi_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}$ des Metalles (bezogen auf eine Normal-Wasserstoff-Elektrode) wird von der Nernst-Gleichung angegeben:

$$\Phi_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}} = \Phi_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}} \quad (2.2)$$

$\Phi_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}^0$ ist das Normal-Potential des Metalles, z die Ladungszahl seines Ions, F die Faraday-Konstante (96485 A s/Mol), R die molare Gaskonstante (8,314 J/K Mol) und T die Temperatur. a steht für die Aktivität, wobei für reine Metalle definitionsgemäß gilt: $a_{\text{Me}} = 1$. Im Folgenden wird meist von hinreichend verdünnten Lösungen die Rede sein, so dass die Aktivität durch die Konzentration c ersetzt werden kann.

Wenn eine äußere Spannung an die Elektrode angelegt wird, so verschiebt sich deren Potential Φ und die Elektrode verlässt das thermodynamische Gleichgewicht. Ein Maß für die Abweichung ist die Überspannung η (englisch: *overpotential*):

$$\eta = \Phi - \Phi_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}} \quad (2.3)$$

Je nach Vorzeichen von η wird entweder die Hin- oder die Rückreaktion in Gleichung 2.1 verstärkt. Der ersten Fall führt zu einer Auflösung des Metalls und die Elektrode wird zur Anode, im zweiten Fall scheidet sich neues Metall an der Katode ab. In beiden Fällen kommt es zu einem Nettofluss von e^- durch die Grenzfläche, welcher eine Stromdichte j verursacht.

Aufgrund des Faradayschen Gesetzes ist j direkt proportional zur Stromdichte J_{Me} der abgeschiedenen oder in Lösung gehenden Metallatome:

$$J_{\text{Me}} = \frac{j}{zF} \quad (2.4)$$

Mit Hilfe des molaren Volumens V_{Mol} kann dann die Normalengeschwindigkeit v_n bestimmt werden, mit der die Elektrode wächst oder abgetragen wird:

$$v_n = \frac{J_{\text{Me}}}{V_{\text{Mol}}} \quad (2.5)$$

Die Abhängigkeit der Stromdichte von der Überspannung $j = f(\eta)$ ist eine der zentralen Fragestellungen der Elektrochemie. In Analogie zu Abschnitt 1.3.2 können zwei Regime unterschieden werden:

Kinetikkontrollierte Abscheidung

Die Nukleationsgeschwindigkeit an Einkristalloberflächen wird von Budevski *et al.* (1996) mit Hilfe der von ihnen entwickelten Konstant-Spannungs-Doppel-Puls-Technik untersucht. Für die Grenzfläche zwischen Ag(100) und 6 M AgNO₃ Lösung bestimmen sie ein ΔG_{krit} von $6,9 \cdot 10^{-20}$ J bei einer Überspannung von 13 mV und einer Temperatur von 318 K. Die entspricht Nukleationsraten von $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}\text{s}$ bis $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}\text{s}$. Da der Gewinn an freier Energie proportional zur Überspannung ist, nimmt ΔG_{krit} mit $1/\eta$ ab. Die meisten Experimente zur Strukturbildung werden mit Überspannungen von einigen Volt durchgeführt, daher kann die Nukleation als schneller Schritt angenommen werden.

Der Transport der Ionen durch die geladene Doppelschicht, die sich unmittelbar vor den Elektroden aufbaut, verursacht bei kleinen Überspannungen ebenfalls eine kinetische Hemmung (Hamann & Vielstich, 1998). Diese wird durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.6)$$

j_0 ist die Austauschstromdichte der Reaktion 2.1 im thermodynamischen Gleichgewicht und α der Durchtrittsfaktor, dessen Wert für die meisten Elektroden zwischen 0,4 und 0,6 liegt.

Die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten kann ebenfalls den Mechanismus der Abscheidung beeinflussen. Zum Beispiel hängt die kristallographische Orientierung von Cu_2O Filmen, die aus Kupferlactatlösungen abgeschieden werden, vom pH-Wert ab, wie Golden *et al.* (1996) zeigen.

Transportkontrollierte Abscheidung

In der Elektrochemie wird der Elektrolyt meist als aus zwei Zonen bestehend angenommen. Unmittelbar vor der Elektrode befindet sich die Nernstsche Diffusionsschicht, in der der Transport der Ionen allein durch Diffusion gemäß des 1. Fickschen Gesetz $J = D \frac{\partial c}{\partial y}$ mit der Diffusionskonstante D stattfindet. Jenseits dieser Schicht befindet sich ein großes Reservoir, in dem natürliche oder erzwungene Konvektion für genügend Mischung sorgt, um die Konzentration c_{bulk} konstant zu halten. Die Dicke δ_N der Nernstschen Diffusionsschicht kann je nach Stärke der Konvektion im Reservoir auf $1 \mu\text{m}$ bis $500 \mu\text{m}$ anwachsen (Hamann & Vielstich, 1998).

Die zeitliche Entwicklung des Konzentrationsprofils innerhalb der Nernstschen Diffusionsschicht ist von mehreren Faktoren abhängig: Stärke der angelegten Spannung bzw. Stromdichte, c_{bulk} und Strömungsverhältnisse im Reservoir. Für eine gegebene Ausdehnung δ_N der Nernstschen Diffusionsschicht existiert jedoch immer eine Diffusionsgrenzstromdichte j_L :

$$j_L = \frac{zFDc_{\text{bulk}}}{\delta_N} \quad (2.7)$$

die sich dann einstellt, wenn die Konzentration unmittelbar an der Katode auf Null abgefallen ist. Die dafür benötigte Zeit wird auch als Sands-Zeit bezeichnet, nach Sand (1901), der ihre Abhängigkeit von c_{bulk} bestimmte. Die Sands-Zeit markiert bei den meisten in diesem Kapitel vorgestellten Systemen den Beginn der Instabilität der Grenzfläche (Argoul *et al.*, 1996).

2.2 Elektrodeposition und Strukturbildung

In der industriellen Galvanik liegt das Ziel in der Abscheidung kompakter und glatter Metallschichten auf dem Werkstück (Dettner & Elze, 1963). Die in der Strukturbildung untersuchten Deposits sind in der Klassifizierung von Fischer (1954) dem „feldorientierten Isolationstyp“ (Isolation im Sinne von allein stehend) zuzuordnen. Ihre Entstehung ist beim Galvanisieren hochgradig unerwünscht und wird durch die Zugabe organischer Inhibitoren unterdrückt.

Die für Strukturbildungsexperimente verwendeten galvanischen Zellen sind meist von der Art, wie sie in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Zwei parallele Elektrodendrähte vom Durchmesser d dienen als Abstandshalter für zwei begrenzende Glasplatten. Der Zwischenraum wird mit Elektrolyt gefüllt. Diese quasi-zweidimensionale Bauweise ermöglicht eine einfache Beobachtung des Deposits. In Abschnitt 1.3.3 wird gezeigt, dass sich in solchen Hele-Shaw-Zellen auch oft die Hydrodynamik vereinfachen lässt. Dies ist in der Elektrodeposition jedoch nicht der Fall, wie im Folgenden dargestellt wird.

Abbildung 2.1 zeigt auch das Koordinatensystem, das im weiteren Verlauf der Arbeit zugrunde gelegt wird: die x -Achse verläuft parallel zu der Katode, die y -Achse zeigt von der Katode zur Anode und die z -Achse steht rechtwinklig auf den Glasplatten.

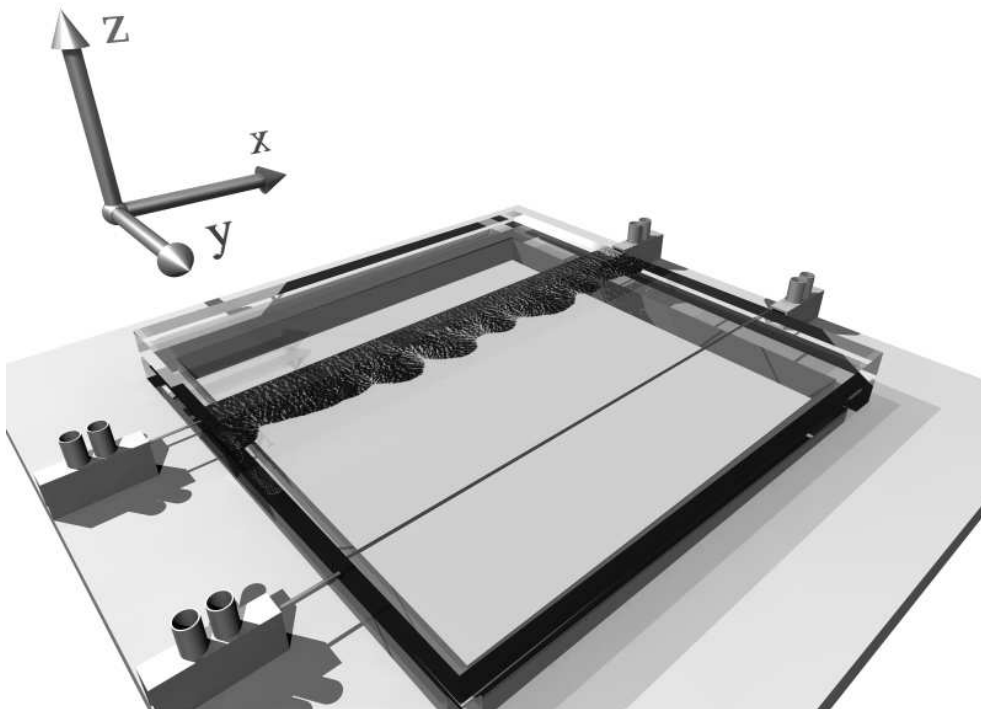


Abbildung 2.1: Quasi-zweidimensionale Zelle mit Koordinatensystem

Neben der parallelen Anordnung der Elektroden werden auch Experimente in einer radialen Geometrie durchgeführt. Die Katode ist ein senkrecht durch

eine der Glasplatten geführtes Drahtende, das von einer ringförmigen Anode umgeben ist. Der Vorteil dieser Geometrie besteht in den periodischen Randbedingungen; nachteilig ist die starke Variation des elektrischen Feldes im Laufe des Experimentes. Auch zeigt sich, dass in hinreichend breiten ($\Delta x > 4$ cm) planaren Zellen die Randeﬀekte vernachlässigt werden können.

Das Interesse der Physikerinnen für dieses strukturbildende System erwachte, nachdem Matsushita *et al.* (1984), Matsushita *et al.* (1985), Sawada *et al.* (1986) und Grier *et al.* (1986) auf die Vielfalt insbesondere fraktaler Morphologien hingewiesen hatten. Hier schien eine experimentell einfach zugängliche Realisierung der DLA gefunden worden zu sein.

Es zeigte sich jedoch bald, dass es schwierig ist, die Vielzahl von Morphologien und Phänomenen anhand der experimentellen Kontrollparameter (Spannung U bzw. Stromdichte j , chemische Zusammensetzung und Konzentration c des Elektrolyten, Zellhöhe d , Elektrodenmaterial und Geometrie) konsistent vorherzusagen. Die Schwierigkeiten resultierten zumindest teilweise aus der Unkenntnis der konvektiven Transportprozesse in der Zelle. Die Rolle elektrisch getriebener Konvektion wurde erst ab 1993 untersucht, dichtegetriebene Konvektion rückte ab 1994 in den Mittelpunkt des Interesses.

In den nächsten beiden Abschnitten wird versucht, die Hauptstränge der bisherigen Entwicklung nachzuzeichnen. Abschnitt 2.2.1 beschäftigt sich mit den verschiedenen Transportmechanismen, Abschnitt 2.2.2 resümiert die Arbeiten, deren Fokus auf der Morphogenese liegt. Aktuelle Übersichten über das Gebiet finden sich auch bei Argoul & Kuhn (1995) und Sagués *et al.* (2000).

2.2.1 Transportmechanismen

Im Folgenden werden zunächst die konstitutiven Gleichungen für den Transport der Ionen im Elektrolyten aufgestellt. Die Änderung der lokalen Konzentration $c_i(x, y, z, t)$ einer Ionensorte i folgt aus der zugehörigen Stromdichte \vec{J}_i :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_i \quad (2.8)$$

Die Stromdichte wird von der Nernst-Planck-Gleichung beschrieben:

$$\vec{J}_i = -D_i \nabla c_i + \mu_i c_i \vec{E} + c_i \vec{v} \quad (2.9)$$

Der erste Term auf der rechten Seite entspricht der Diffusion mit der Diffusionskonstanten D_i . Der zweite Term beschreibt die Migration der Ionen im elektrischen Feld \vec{E} , wobei μ_i die Ionenbeweglichkeit ist. Der dritte Term repräsentiert den konvektiven Transport im Strömungsfeld der Geschwindigkeit \vec{v} . Gleichung 2.9 ist nur gültig für $c < 0,1$ M. Bei höheren Konzentrationen werden die interionischen Kräfte wichtig und die Aktivität tritt an Stelle der Konzentration.

Mit \vec{E} und \vec{v} werden in Gleichung 2.9 zwei neue Felder eingeführt. Die Divergenz des \vec{E} -Feldes folgt aus der lokalen elektrischen Ladung des Elektrolyten:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{e}{\epsilon} \sum_i z_i c_i \quad (2.10)$$

ϵ ist die Dielektrizitätszahl des Elektrolyten, e die Elementarladung und z_i die Ladungszahl der Ionen. Weiterhin gilt:

$$\nabla \times \vec{E} = 0 \quad (2.11)$$

Das Strömungsfeld wird von der Navier-Stokes-Gleichung beschrieben:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla p + \nu \nabla^2 \vec{v} + \frac{\vec{f}_e}{\rho_0} + \frac{\vec{f}_g}{\rho_0} \quad (2.12)$$

ν ist die kinematische Viskosität, p der Druck und ρ_0 die Dichte des Elektrolyten. In einer Art Boussinesq-Näherung wird angenommen, dass sich Dichteänderungen nur in einer Auftriebs-Kraftdichte \vec{f}_g auswirken:

$$\vec{f}_g = \vec{g}(\rho_0 + \sum_i \frac{\partial \rho}{\partial c_i} \Delta c_i) \quad (2.13)$$

\vec{g} ist die Erdbeschleunigung. Auch das \vec{E} -Feld koppelt mit einer Coulomb-Kraftdichte \vec{f}_e an die Navier-Stokes-Gleichung 2.12 an:

$$\vec{f}_e = e\vec{E} \sum_i z_i c_i \quad (2.14)$$

Da der Elektrolyt inkompressibel ist, gilt weiterhin:

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (2.15)$$

Die Entwicklung der drei Felder \vec{v} , \vec{E} und c wird von Gleichung 2.8 bis 2.15 und den entsprechenden Randbedingungen vollständig beschrieben. Lediglich das \vec{v} - und das c -Feld sind auch experimentell bestimmbar. Die Messung des Strömungsfeldes mit Hilfe von Tracerpartikeln wird in Abschnitt 4.3 diskutiert. Die Messung des Konzentrationsverlaufes erfolgt meist durch Phasenverschiebunginterferometrie (Léger *et al.*, 2000b).

An der Katode werden positiv geladene Ionen aus der Lösung entfernt. Um die lokale Neutralität des Elektrolyten zu gewährleisten, müssen sich die Anionen mit der gleichen Geschwindigkeit in Richtung der Anode bewegen wie das wachsende Deposit (Melrose *et al.*, 1990; Chazalviel, 1990). Das sich dadurch einstellende \vec{E} -Feld weist seine größte Steigung in der Nernstschen Diffusionsschicht auf.

Die beiden Kraftdichten \vec{f}_e und \vec{f}_g , die über die Navier-Stokes-Gleichung am Strömungsfeld ankoppeln, führen zu zwei unterschiedlichen Konvektionsmechanismen, die in Abbildung 2.2 dargestellt sind.

Dichtegetriebene Konvektion

Die Konzentrationsänderungen an den Elektroden führen zu Dichteänderungen. In einer horizontal ausgerichteten Zelle ist die so entstehende parallele Dichteschichtung instabil, und es bilden sich Konvektionsrollen. Bereits Sand (1901) hatte ein klares Verständnis dieses Effektes und verwendete deshalb für seine Messungen eine vertikale Elektrodenkonfiguration mit der Katode oberhalb der

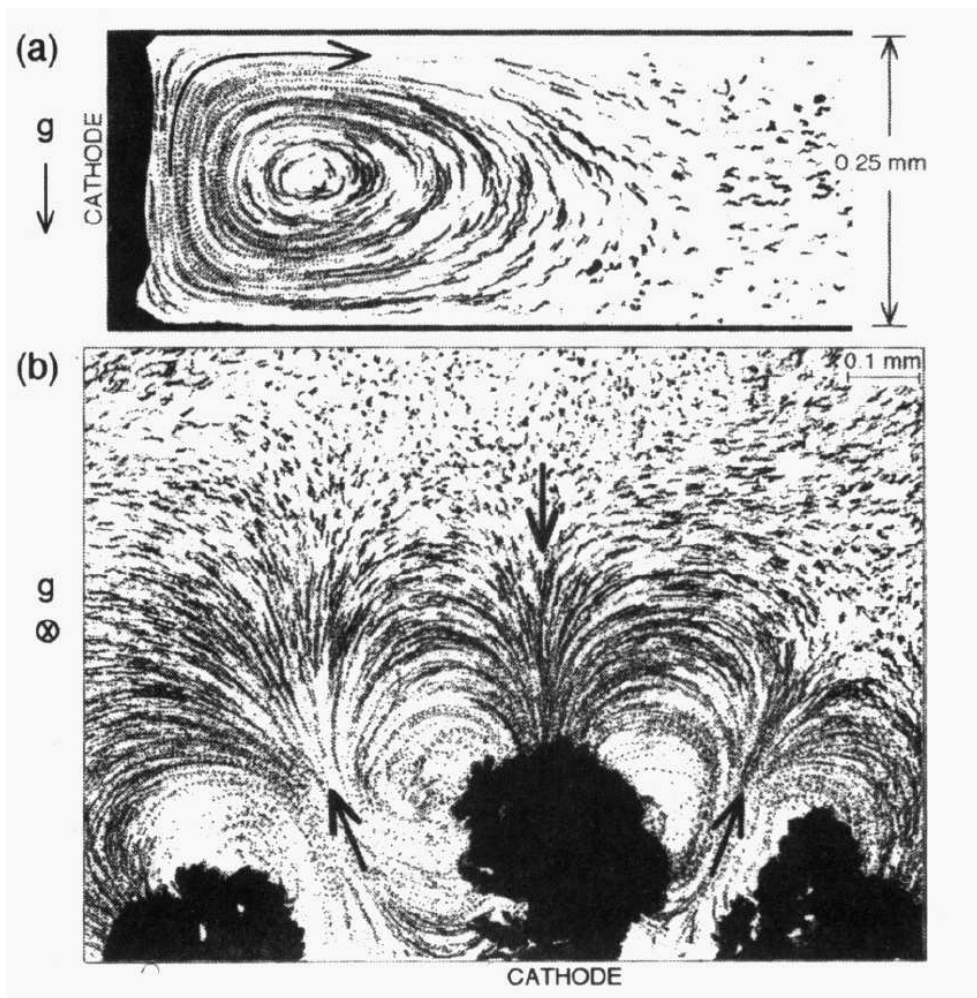


Abbildung 2.2: a) Strömungsfeld der dichtegetriebenen Konvektion in einer Seitenansicht der Zelle. b) Strömungsfeld der Elektrokonvektion, die Ansicht erfolgt von oben. Beide Bilder entstehen durch die Überlagerung von 36 Einzelaufnahmen. (Quelle: Huth *et al.* (1995))

Group	gemessen	$c, U/j, d$	χ_{initial}	χ_{final}
Huth <i>et al.</i> (1995)	v mit PIV	0,05-0,5 M ZnSO ₄ , 10-100 mA/cm ² , 125-1000 μm	0.8	0.5
Argoul <i>et al.</i> (1996)	c mit Mach-Zehnder Interferometer	1 M ZnSO ₄ , 150 mA/cm ² , 250 μm	0.89 ± 0.05	0.56 ± 0.01
Dengra <i>et al.</i> (2000)	c mit Schlieren	0,5 M CuSO ₄ , 10 V auf 1,2 cm, 100 μm	0.70 ± 0.05	0.54 ± 0.02
Schröter <i>et al.</i> (2002a)	v mit PIV	0,05 M CuSO ₄ , 12 V auf 4 cm, 300 μm	$0,7 \pm 0,01$	0.543 ± 0.001

Tabelle 2.1: Wachstumsgesetze anodischer Konvektionsrollen.

Anode. Die so entstehende Dichteschichtung des Elektrolyten wirkt stabilisierend ¹.

Die Bedeutung der dichtegetriebenen Konvektion wird von Rosso *et al.* (1994), Barkey *et al.* (1994) und Linehan & de Bruyn (1995) wiederentdeckt. Sie machen diese als Ursache für die Differenz zwischen den von ihnen gemessenen Dichteprofilen und den theoretischen Vorhersagen aus.

Huth *et al.* (1995) zeigen in einer umfassenden Studie des Strömungsfeldes mit Hilfe von Tracerteilchen die Existenz von zwei Regimen. Die Länge L der Konvektionsrolle wächst wie $L \sim t^\chi$. In Zellen der Dicke 1 mm finden sie zu Beginn der Experimente ein χ_{initial} von 0,8. Nach einigen Sekunden erfolgt der Übergang zu einem Wachstumsexponenten $\chi_{\text{final}} = 0,5$. In dünneren Zellen wird nur χ_{final} beobachtet.

Diese Ergebnisse werden von Argoul *et al.* (1996), Dengra *et al.* (2000) und Schröter *et al.* (2002a) mit unterschiedlichen Methoden reproduziert, die in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind. Die meisten der Experimente werden an der Anode durchgeführt, an der Katode schiebt das wachsende Deposit die Konvektionsrolle vor sich her, so dass sie nach einiger Zeit eine konstante Länge erreicht (Dengra *et al.*, 2000; Schröter *et al.*, 2002a).

Chazalviel *et al.* (1996) formulieren eine analytische Theorie der dichtegetriebenen Konvektion. Diese wird in Abschnitt 2.3 vorgestellt. Marshall *et al.* (1999) reproduzieren einen Teil der Ergebnisse aus Huth *et al.* (1995) in numerischen Simulationen.

Eine experimentelle Studie des Einflusses der Konvektion auf die Sands-Zeit findet sich bei Rosso *et al.* (1999). Léger *et al.* (2000a) zeigen, dass bei Zellhöhen kleiner 50 μm die Bedeutung der Diffusion größer wird als die der Konvektion. Ihre interferometrische Messungen des Konzentrationsfeldes belegen, dass die

¹Auf der beiliegenden CD befindet sich im Verzeichnis filme/konvektion der Film kato-de_unten.gif. Er zeigt die starke Konvektion, die sich einstellt, wenn sich die Katode unterhalb der Anode befindet.

Wachstumsgeschwindigkeit der Front direkt proportional zum Gradienten der Konzentration ist.

Elektrokonvektion

In verdünnten Elektrolyten kann bei großen Stromdichten die Situation auftreten, dass an den Spitzen des Deposits das Gleichgewicht zwischen Kationen und Anionen zusammenbricht. Die so entstehenden Nettoladungen koppeln über \vec{f}_e an das Strömungsfeld an und führen zu charakteristischen kreisförmigen Strömungsrollen in der x - y -Ebene. Dieser Effekt wurde zuerst von Fleury *et al.* (1992) und Fleury *et al.* (1993) beobachtet und theoretisch erklärt. Diese Theorie führt jedoch zu Strömungsgeschwindigkeiten, die um mindestens einen Faktor 10 zu hoch liegen, wie die Messungen von Huth *et al.* (1995) zeigen.

Wang *et al.* (1994) beobachtet das Wachstum eines netzartigen Deposits in sauren Eisensulfatelektrolyten und erklärt diese Feinstruktur mit Hilfe der Elektrokonvektion. Zhang *et al.* (2000) fügen diesem Ergebnis nichts hinzu.

2.2.2 Morphologien

Morphologiediagramme

Der Versuch, die sich entwickelnden Morphologien in Abhängigkeit von den Kontrollparametern Spannung und Konzentration zu charakterisieren wurde bisher nur für Zink unternommen und führte zu widersprüchlichen Ergebnissen. Grier *et al.* (1986) finden als Trennlinien für die einzelnen Morphologien Hyperbeln. Bei Sawada *et al.* (1986) und Trigueros *et al.* (1992) sind diese Trennlinien hingegen parallel zu den Koordinatenachsen.

Argoul & Kuhn (1995) weisen mit ihrer Untersuchung des Einflusses des Sauerstoffgehaltes im Elektrolyten auf eine mögliche Ursache dieser Diskrepanz hin. Sie betonen außerdem, dass der relevante Kontrollparameter die Stromdichte und nicht die angelegte Spannung ist.

Kessler *et al.* (1988) vergleichen das elektrodeposive Wachstum mit dem Kristallwachstum aus unterkühlten Schmelzen. Für sehr kleine Überspannungen leiten sie einen der Unterkühlung analogen dimensionslosen Kontrollparameter Δ her:

$$\Delta = \frac{z e^-}{k_B T} U c \quad (2.16)$$

Die resultierenden Trennlinien in einem U - c Morphologiediagramm wären somit Hyperbeln. Für die in dieser Arbeit berichteten Experimente gilt $\Delta \approx 40$.

Fraktale

Elektrodeposition wurde vor Entdeckung der Rolle der dichtegetriebenen Konvektion als ein gutes Beispiel für DLA bewertet. Für das Wachstum von Zink wurden u.a. die fraktalen Dimensionen 1,66 (Matsushita *et al.*, 1984; Argoul *et al.*, 1988) bzw. 1,4 bis 1,8 (Sawada *et al.*, 1986) bestimmt.

Näher an einem diffusiven Prozess ist die von Argoul & Kuhn (1995) und Kuhn & Argoul (1995) untersuchte spannungslose Abscheidung von Silber an einem Kupferdraht, die zu fraktalen Dimensionen von 1,7 führt.

Dendriten

Eine der auffälligsten Morphologien bei der Elektrodeposition sind Dendriten, die sich durch einen durchgehenden Hauptast auszeichnen, von dem in konstantem Winkel Seitenäste ausgehen. Barton & Bockris (1962) formulieren eine Theorie, die die Stabilität des Hauptastes mit der größeren Grenzstromdichte j_L erklärt.

Grier *et al.* (1986) zeigt mit Hilfe von LEED-Aufnahmen, dass Dendriten im Gegensatz zu anderen Morphologien eine kristalline Ordnung aufweisen.

Barkey *et al.* (1995) und Oberholtzer *et al.* (1998) untersuchen das Wachstum von Dendriten aus Kupferchlorid-Lösungen bei kleinen Überspannungen. Sie erklären deren Entstehung mit der Anisotropie der Elektrodenpotentiale in den verschiedenen Kristallrichtungen, die sie auch vermessen.

Dispersionsrelation

Erste Überlegungen zur Stabilität einer ebenen Grenzfläche finden sich bereits bei Halsey (1987). Eine vollständige lineare Stabilitätsanalyse, die insbesondere die Grenzflächenenergie γ , die kinetische Hemmung durch die geladene Doppelschicht und das Konzentrationsprofil in der Nernstschen Diffusionsschicht berücksichtigt, wird erstmals von Barkey *et al.* (1989) durchgeführt. Das Ergebnis lautet in der Schreibweise von de Bruyn (1996):

$$\sigma = \frac{qk - rk^3}{1 + sk} \quad (2.17)$$

mit:

$$q = \frac{\sqrt{2} V_{\text{Mol}} j}{zF} \left(1 + \frac{\kappa RT}{z^2 F^2 D c_{\text{bulk}} \left(1 - \frac{j}{j_L} \right)} \right) \quad (2.18)$$

$$r = \frac{2\sqrt{2} V_{\text{Mol}}^2 \kappa \gamma}{z^2 F^2} \quad (2.19)$$

$$s = \frac{RT\kappa}{zF} \left(\frac{1}{j_L \left(1 - \frac{j}{j_L} \right)} + \frac{1}{\alpha j} \right) \quad (2.20)$$

κ ist die Leitfähigkeit des Elektrolyten.

Grier *et al.* (1987b) und Grier & Mueth (1993) untersuchen die Dispersionsrelation in radialen Geometrien. Sie zeigen, dass der endliche Widerstand des Deposits zu negativen Wachstumsraten für kleine Wellenzahlen führt. Dieses Ergebnis wird von Lin & Grier (1996) auf dreidimensionale Systeme verallgemeinert.

Experimentelle Bestimmungen der Dispersionsrelation für das kompakte Wachstum von Kupfer finden sich bei Kahanda *et al.* (1992) und bei de Bruyn

(1996), der seine Ergebnisse mit einigem Erfolg mit der Theorie von Barkey *et al.* (1989) vergleicht.

Pasquale *et al.* (2002) glauben eine Übereinstimmung zwischen dem mittleren Hügelabstand ihres Silberdeposits und k_{\max} nach Barkey *et al.* (1989) gefunden zu haben.

Hecker-Effekt

Der Hecker-Effekt bezeichnet eine plötzliche Änderung der Wachstumsform, die während des Experimentes auftritt. Abbildung 2.3 zeigt ein Beispiel. Die Etymologie dieses Namens ist unklar. Das häufig gegebene Zitat:

HECKER, N., GRIER, D. G. & SANDER, L. M. 1985 In *Fractal Aspects of Materials* (Hrsgb. R. B. Laibowitz, B. B. Mandelbrot & D. E. Passoja). University Park, PA: Material Research Society,

existiert nicht! Die einzig überprüfbare Verknüpfung von Frau Hecker mit dem nach ihr benannten Effekt findet sich in dem Abstract von Grier *et al.* (1987a).

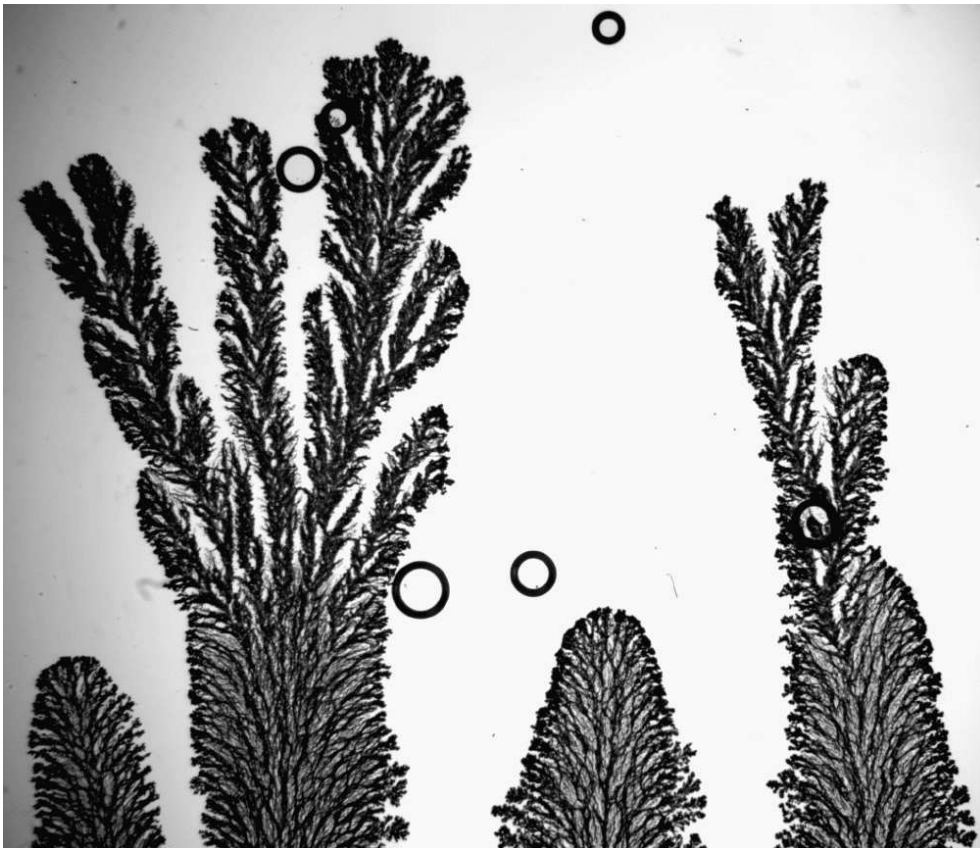


Abbildung 2.3: Der Heckereffekt in der Fingermorphologie. Die Bildbreite beträgt 16,4 mm.

Bereits Melrose *et al.* (1990) und Fleury *et al.* (1991) erklären diesen Effekt mit der Wanderung von Protonen im elektrischen Feld. Eine vollständige Un-

tersuchung der drei mögliche Ursachen findet sich bei Kuhn & Argoul (1994). López-Salvans *et al.* (1997b) studieren die Änderung der chemischen Zusammensetzung des Deposits mit Röntgendiffraktometrie.

2.3 Theorie dichtegetriebener Konvektion

Die experimentelle Beobachtung der zwei Wachstumsregime lässt sich mit Hilfe der zwei involvierten Zeitskalen motivieren.

Die vertikale Diffusionszeit τ_d ergibt sich aus Plattenabstand d und der Diffusionskonstanten D zu:

$$\tau_d = \frac{d^2}{D} \quad (2.21)$$

Die Zeitskala τ_k des konvektiven Transports in horizontaler Richtung ist:

$$\tau_k = \frac{L}{v} \quad (2.22)$$

v ist eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit und L die Länge der Konvektionsrolle. Im Folgenden soll zur Vereinfachung nur von der Anode die Rede sein, falls sich für die Katode über die Strömungsrichtung hinausgehende Abweichungen ergeben, wird darauf hingewiesen.

Zu Beginn des Experimentes können der leichtere Elektrolyt in der Zellmitte und der dichtere vor der Elektrode als zwei getrennte Flüssigkeiten betrachtet werden. L ist klein und dementsprechend gilt: $\tau_d > \tau_k$. Die dichtere Lösung sinkt zur Bodenplatte ab, und breitet sich dort aus. Dieser Grenzfall unmischbarer Flüssigkeiten (englisch: *Immiscible-Fluid Regime*) ist in Abbildung 2.4 oben dargestellt.

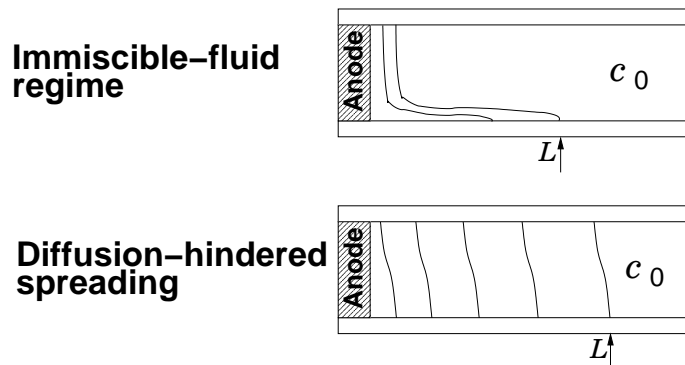


Abbildung 2.4: Isokonzentrationslinien der beiden Grenzfälle der dichtegetriebenen Konvektion an der Anode

Wenn das Experiment andauert, wächst die Konvektionsrolle und die Diffusion hat ausreichend Zeit, die Konzentrationen in den beiden Strömungsrichtungen anzugleichen. Dieser Grenzfall wird diffusionsgebremste Ausbreitung (englisch: *Diffusion-Hindered Spreading*) genannt und ist in Abbildung 2.4 unten dargestellt.

Diese Situation weist eine starke Analogie mit einer von der Seite beheizten Zelle auf. Hier kommt es an den beiden, sich im Abstand W gegenüberliegenden Seitenwänden zu Dichteänderungen aufgrund der thermischen Ausdehnung des Fluids. Es existieren ebenfalls zwei Strömungsmoden, die gut experimentell (Imberger, 1974; Schöpf & Patterson, 1995) und theoretisch (Cormack *et al.*,

1974; Patterson & Imberger, 1980; Boehrer, 1997b; Delgado-Buscalioni, 2001) erforscht sind.

Die beiden Strömungsmoden sind das so genannte konvektive Regime, in dem sich nur eine schmale Fluidschicht an den Platten bewegt, und das konduktive Regime mit einer zellfüllenden Konvektionsrolle und fast vertikalen Isodichtelinien.

Boehrer (1997a) zeigt, dass der dimensionlose Kontrollparameter $Ra A^2$ den Übergang zwischen den beiden Regimen kontrolliert. A ist das Aspektverhältnis der Zelle und Ra die Rayleighzahl:

$$Ra = \frac{\alpha_T \Delta T \rho g d^3}{\kappa \eta} \quad (2.23)$$

α_T ist der thermische Ausdehnungskoeffizient des Fluids, κ seine Wärmeleitfähigkeit und ΔT die Temperaturdifferenz der Seitenwände. $Ra A^2$ entspricht dem Verhältnis von diffusiver zu konvektiver Zeitskala:

$$Ra A^2 = \frac{\tau_d}{\tau_k} \quad (2.24)$$

Nur für $Ra A^2 > 10^4$ wird das konvektive Regime beobachtet.

2.3.1 Grenzfall: unmischbare Flüssigkeiten

Das experimentell beobachtete Wachstumsgesetz für die Konvektionsrolle wird von Huth *et al.* (1995) und Chazalviel *et al.* (1996) mit den Ergebnissen von Chen (1980) und Huppert (1982) erklärt. Diese finden für die Ausbreitung eines dichteren Fluides unter einer unendlich ausgedehnten Schicht:

$$L \sim t^{4/5} \quad (2.25)$$

In Analogie mit dem Kriterium von Boehrer (1997a) lässt sich eine notwendige Bedingung für das Auftreten dieses Grenzfalls in der Elektrodeposition angeben. Hierzu wird zunächst eine konzentrationsabhängige Rayleigh-Zahl Ra_c gebildet:

$$Ra_c = \frac{\frac{\partial \rho}{\partial c} c_{\text{bulk}} g d^3}{D \eta} \quad (2.26)$$

Dabei wird die thermische Dichtedifferenz $\alpha_T \Delta T \rho$ mit einer Dichtedifferenz aufgrund des Konzentrationsunterschiedes $\frac{\partial \rho}{\partial c} c_{\text{bulk}}$ ersetzt und κ durch die Diffusionskonstante D . c_{bulk} ist die Konzentration in der Zellmitte. Diese Ersetzung ist nur an der Katode exakt, an der Anode steigt c im Laufe des Experimentes immer weiter an. Das Aspektverhältnis wird mit Hilfe der Rollenlänge L gebildet: $A = d/L$.

Eine Analyse der in Abbildung 10 von Huth *et al.* (1995) präsentierten Ergebnisse führt auf eine notwendige Bedingung

$$Ra_c A^2 > 1000 \quad (2.27)$$

für das Auftreten des Unmischbare-Flüssigkeiten-Regimes.

Ion	μ [$10^{-8} \text{ m}^2/\text{sV}$]	D [$10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$]
Cu ²⁺	5,56	7,14
Zn ²⁺	5,47	7,03
SO ₄ ²⁻	8,29	10,65

Tabelle 2.2: Daten für die Berechnung der ambipolaren Diffusionskonstante (Beweglichkeiten: Atkins (1990), Diffusionskonstanten: Lide (1994))

2.3.2 Grenzfall: diffusionsgebremste Ausbreitung

Dieser Abschnitt fasst die Ergebnisse der zweidimensionalen analytischen Lösung von Chazalviel *et al.* (1996) zusammen. Diese beruht auf zwei Vereinfachungen:

- Es gilt überall im Elektrolyten Quasineutralität: $z_c c_c = z_a c_a = c$. Das heißt, die positive Ladung der Kationen (Index c) entspricht der negativen Ladung der Anionen (Index a). Als Konsequenz fällt der Migrationsterm in Gleichung 2.9 weg. Zusammen mit Gleichung 2.8 und 2.15 ergibt sich die Diffusions-Advektions-Gleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\text{ambi}} \Delta c - \vec{v} \cdot \nabla c \quad (2.28)$$

mit der ambipolaren Diffusionskonstanten D_{ambi} :

$$D_{\text{ambi}} = \frac{D_c \mu_a + D_a \mu_c}{\mu_a + \mu_c} \quad (2.29)$$

Einsetzen der Werte aus Tabelle 2.2 führt auf:

$$D_{\text{ambi}} = 8,55 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \text{ für CuSO}_4 \text{ bzw.}$$

$$D_{\text{ambi}} = 8,47 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \text{ für ZnSO}_4.$$

- Die Reynoldszahl $Re = \frac{dv}{\nu}$ der Strömung ist klein, ihre Größenordnung liegt bei $5 \cdot 10^{-3}$. Daher kann die Navier-Stokes-Gleichung 2.12 zur Stokes-Gleichung:

$$\eta \Delta \vec{v} - \nabla p + \vec{f}_g = 0 \quad (2.30)$$

vereinfacht werden.

Für das Konzentrationsprofil wird ein Ad-Hoc-Ansatz gemacht, der sich an den in Abbildung 2.4 eingezeichneten Isokonzentrationslinien orientiert:

$$c(y, z, t) = c_{\text{bulk}} - A(y, t) - B(y, t) \sin\left(\frac{\pi z}{d}\right) \quad (2.31)$$

Hierbei wird angenommen, dass sich die Glasplatten bei $z = \pm d/2$ befinden und die Anode bei $y = 0$.

Es zeigt sich, dass eine selbstkonsistente Lösung des obigen Gleichungssystems gefunden werden kann, für die gilt: $A \gg B$. Somit lässt sich Gleichung 2.31 vereinfachen zu:

$$c(y, t) = c_{\text{bulk}} + \Delta c(y, t) \quad (2.32)$$

Für die Geschwindigkeitskomponente v_y liefert die Lösung des Gleichungssystems:

$$v_y(y, z, t) = k_1 \left[\left(1 - \frac{y}{k_2 \sqrt{t}}\right)^{1/2} - \frac{1}{12} \left(1 - \frac{y}{k_2 \sqrt{t}}\right)^{3/2} \right] \left(z^3 - z \frac{d^2}{4}\right) \quad (2.33)$$

mit

$$k_1 = 13,1 \left(\frac{j \mu_a \frac{\partial \rho}{\partial c} g}{z_c F (\mu_a + \mu_c) \eta} \right)^{1/3} \frac{D^{1/3}}{d^{8/3}} \quad (2.34)$$

und

$$k_2 = 0,222 \left(\frac{j \mu_a \frac{\partial \rho}{\partial c} g}{z_c F (\mu_a + \mu_c) \eta} \right)^{1/3} \frac{d^{4/3}}{D^{1/6}} \quad (2.35)$$

Hierbei wurde die von Chazalviel *et al.* (1996) verwendete Wanderungsgeschwindigkeit v_a der Anionen, die experimentell nur schwer bestimmbar ist, durch die Stromdichte j ersetzt. Aus Gleichung 5 und 8 in Chazalviel *et al.* (1996) folgt: $v_a c_{\text{bulk}} = j \mu_a / z_c F (\mu_a + \mu_c)$.

Die maximale Strömungsgeschwindigkeit v_{max} tritt in der Höhe $z = \pm d/2\sqrt{3}$ und unmittelbar an der Anode ($y = 0$) auf und ist zeitunabhängig:

$$v_{\text{max}} = 0.63 \left(\frac{j \mu_a \frac{\partial \rho}{\partial c} g d D}{z_c F (\mu_a + \mu_c) \eta} \right)^{1/3} \quad (2.36)$$

Die Abweichung Δc der Konzentration von der der Zellmitte ergibt sich zu:

$$\Delta c(y, t) = c_0 \sqrt{t} \left[\left(1 - \frac{y}{k_2 \sqrt{t}}\right)^{3/2} - \frac{1}{20} \left(1 - \frac{y}{k_2 \sqrt{t}}\right)^{5/2} \right] \quad (2.37)$$

mit

$$c_0 = 11.6 \left(\frac{j \mu_a}{z_c F (\mu_a + \mu_c)} \right)^{2/3} \frac{D^{1/6} \eta^{1/3}}{d^{4/3} g^{1/3} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)^{1/3}} \quad (2.38)$$

Die Länge L der Konvektionsrolle ist markiert durch den Abstand, in dem $v_y(y, t)$ auf Null abfällt:

$$L = k_2 \sqrt{t} \quad (2.39)$$

Wie Abbildung 2.5 zeigt, wird auch $\Delta c(y, t)$ für diesen Abstand gleich Null.

Die Theorie weist drei Probleme auf:

- Der Ad-Hoc-Ansatz für das Konzentrationsfeld verletzt die Randbedingung, dass die Geschwindigkeit an der Anode Null wird, wie Abbildung 2.6 zeigt.
- $\Delta c(y, t)$ in Gleichung 2.37 wächst mit \sqrt{t} , dies führt an der Katode zu unphysikalischen, negativen Konzentrationen.
- die Theorie berücksichtigt keine Bewegung der Elektrode, wie sie an der Katode aufgrund des Wachstums vorliegt.

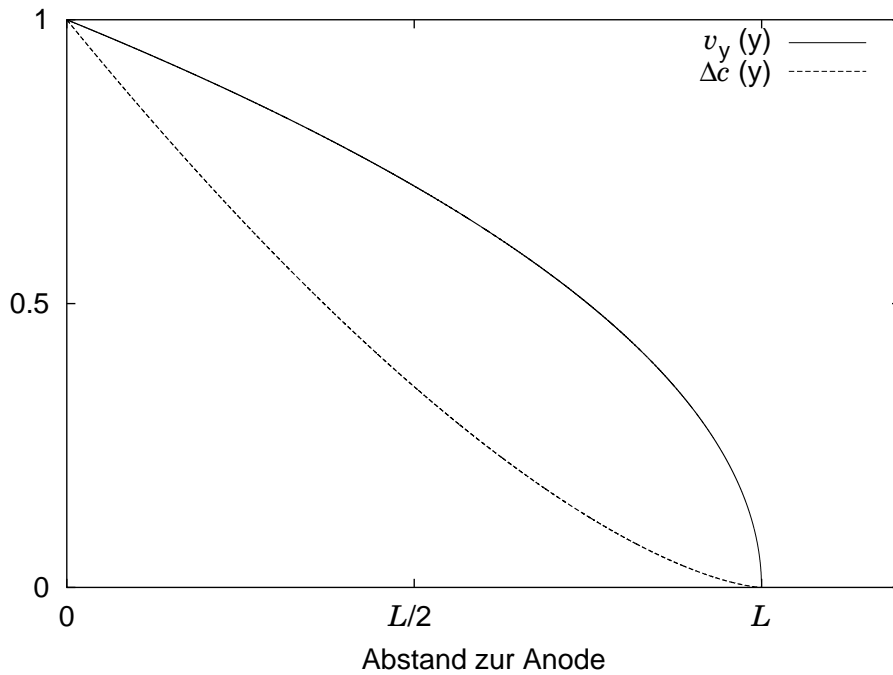


Abbildung 2.5: y -Abhängigkeit von v_y und Δc gemäß der Theorie von Chazalviel *et al.* (1996)

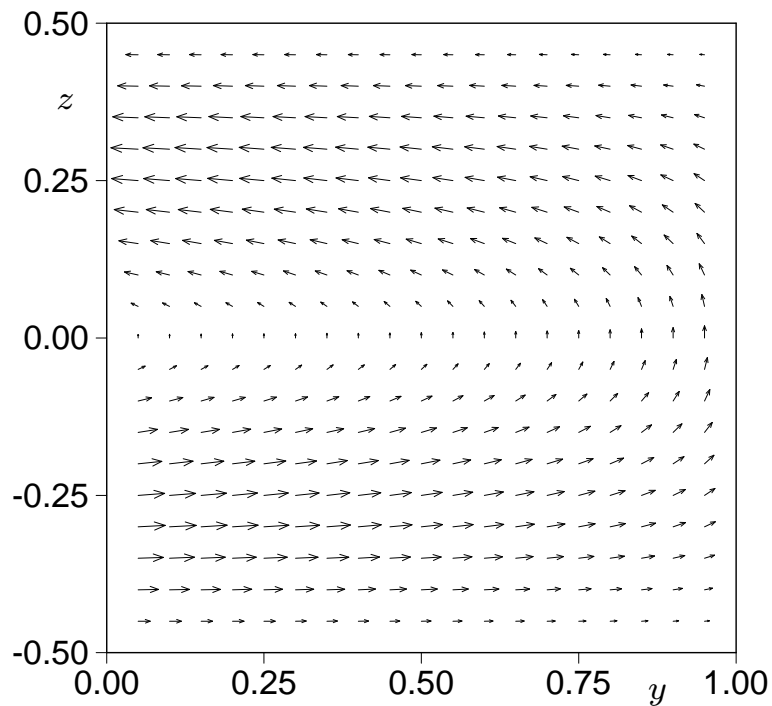


Abbildung 2.6: Strömungsfeld an der Anode gemäß der Theorie von Chazalviel *et al.* (1996) (Abbildung: Peter Kohlert)

2.4 Die Fingermorphologie

Die Fingermorphologie wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Francesc Sagués in Barcelona entdeckt. Abbildung 2.7 zeigt eine repräsentative Entwicklung des Deposits. Dieser Abschnitt fasst die wichtigsten Ergebnisse zusammen, die von Trigueros *et al.* (1994), Lòpez-Salvans *et al.* (1996) und Lòpez-Salvans *et al.* (1997a) publiziert wurden.

Experimentelle Voraussetzungen

Notwendige Bedingungen für das Auftreten der Fingermorphologie sind:

- Der Elektrolyt muss eine kleine Menge eines nichtabscheidbaren Metallsalzes wie z.B. Natriumsulfat (Na_2SO_4) enthalten. Ansonsten wird nur die Entstehung von Depositen der so genannten “Homogeneous“-Morphologie beobachtet (vergl. Abbildung 2.8). Die genaue chemische Zusammensetzung des inerten Salzes ist ohne Einfluss auf die Instabilität. Alle hier berichteten Ergebnisse werden in Lösungen aus 50 mM CuSO_4 und einem jeweils angegebenen Bruchteil Na_2SO_4 gewonnen. Das Morphologiedigramm in Abbildung 2.9 zeigt, bei welchem Verhältnis von angelegter Spannung U und Na_2SO_4 -Konzentration es zur Fingerbildung kommt.
- In der radialen Zellgeometrie wird keine Fingerbildung beobachtet. Alle Experimente werden mit parallelen Elektroden, deren Abstand 4 cm beträgt, durchgeführt.
- Fingerbildung tritt nur für Zellhöhen d im Bereich $50 \mu\text{m} < d < 500 \mu\text{m}$ auf, wie Abbildungen 2.10, 2.11 und 2.12 illustrieren.
- Wenn die Zelle in eine vertikale Konfiguration gebracht wird, in der das Deposit von oben nach unten wächst, verschwindet nicht nur die dichtegetriebene Konvektion, sondern auch die Instabilität. Das Deposit wächst als ebene Front nach unten. Seine Feinstruktur bleibt dabei jedoch erhalten, wie Abbildung 2.13 zeigt.

Veränderung der Chemie

Die Zugabe des inerten Salzes erhöht die Leitfähigkeit κ des Elektrolyten, wie Tabelle 2.3 zeigt. Dies verstärkt alternative Katodenreaktionen wie die Wasserstoffbildung: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Die Entstehung von Wasserstoffblasen ist z.B. in den Abbildungen 2.11, 2.13 und 2.14 deutlich zu erkennen.

Die gleichzeitig entstehenden OH^- -Ionen verschieben den pH-Wert vor dem Deposit ins alkalische Milieu. Dies hat zwei Konsequenzen:

1. Durch die Reaktion $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ wird vermehrt Kupferoxid Cu_2O abgeschieden. Röntgendiffraktometrienmessungen zeigen, dass der Anteil von Cu_2O am Deposit auf bis zu 90% anwächst, verglichen mit etwa 30% bei der normalen Kupferabscheidung.

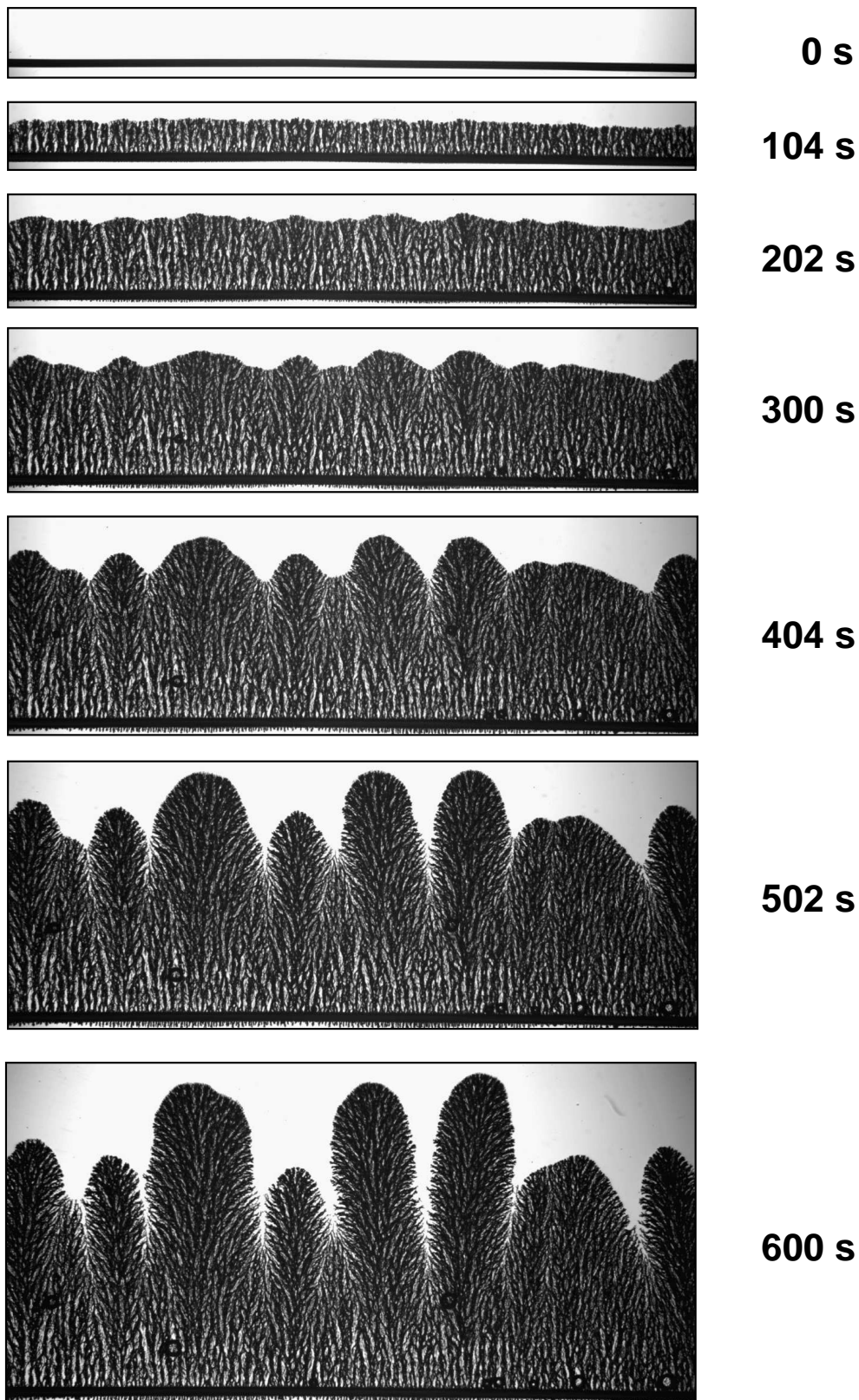


Abbildung 2.7: Zeitliche Entwicklung der Fingermorphologie. Die schwarze Linie am Boden der Bilder entspricht der Kupferkatode, die einen Durchmesser von $250\ \mu\text{m}$ aufweist. Der Abstand der Elektroden beträgt $4\ \text{cm}$, die angelegte Spannung $15\ \text{V}$. Der Elektrolyt enthält $50\ \text{mM}\ \text{CuSO}_4$ und $4\ \text{mM}\ \text{Na}_2\text{SO}_4$. Die Bildbreite beträgt $22,1\ \text{mm}$.

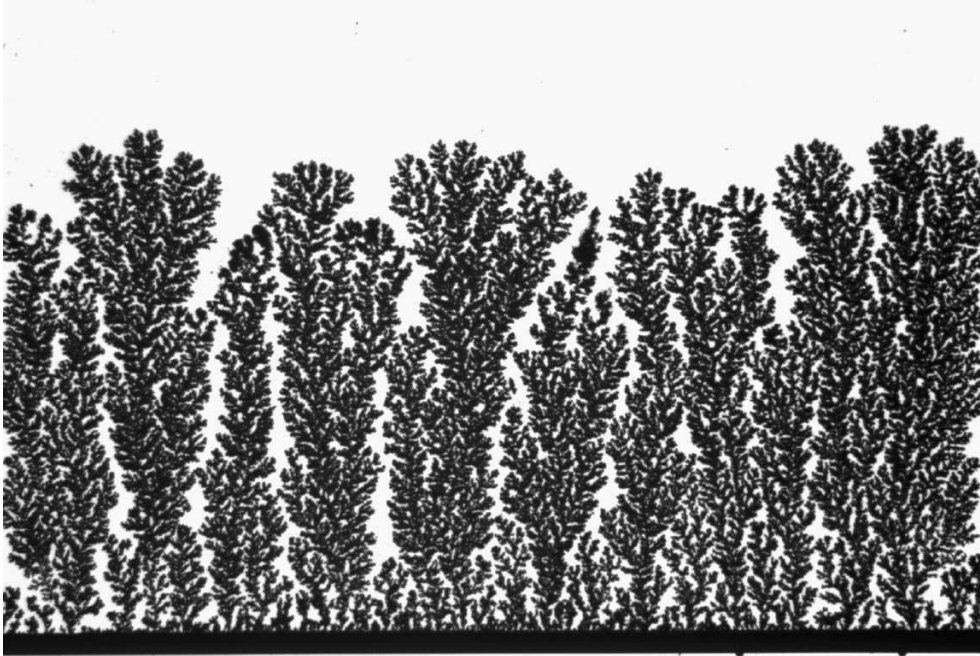


Abbildung 2.8: Die “Homogeneous“-Morphologie, die ohne die Zugabe von Na_2SO_4 wächst. Das Bild ist 501 s nach Beginn des Experimentes aufgenommen, die Bildbreite beträgt 12,4 mm. Die übrigen experimentellen Parameter entsprechen Abbildung 2.7.

$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ [mM]	Leitfähigkeit κ [$1/\Omega\text{m}$]	pH-Wert
2	0,56	4,4
4	0,58	4,1
7	0,62	4,3

Tabelle 2.3: Abhängigkeit der Leitfähigkeit κ und des pH-Wertes von der Na_2SO_4 -Konzentration. Die CuSO_4 -Konzentration beträgt 50 mM. κ wird mit einem Konduktometer CG 857 von Schott bei $T = 22^\circ\text{C}$ bestimmt, der pH-Wert mit einem pH-Meter P902 von Consort. Vielen Dank an Christiane Hilgardt und Helmut Rau für ihre freundliche Unterstützung.

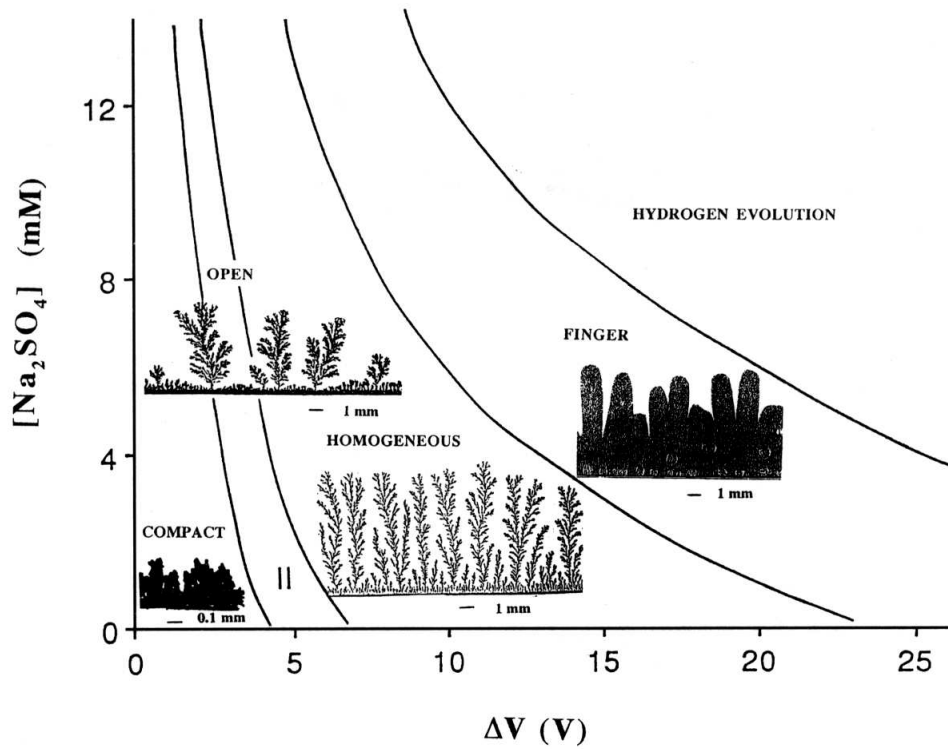


Abbildung 2.9: Abhängigkeit der Morphologie von Natriumsulfatkonzentration und angelegter Spannung. Das Diagramm entstammt Sagués *et al.* (2000).

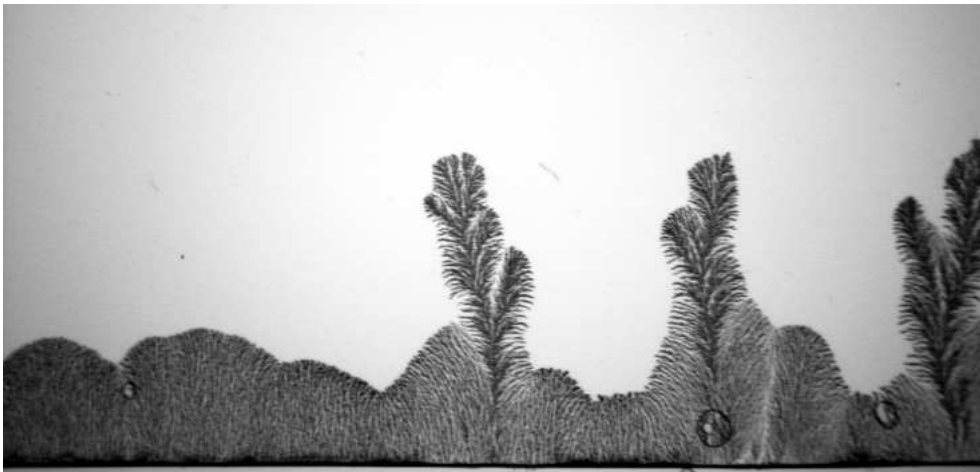


Abbildung 2.10: Gestörtes Fingerwachstum in einer 50 μm hohen Zelle. Die angelegte Spannung beträgt 20 V, die Na_2SO_4 -Konzentration 2 mM. Das Bild wurde nach 228 s aufgenommen, die Bildbreite entspricht 17,5 mm.

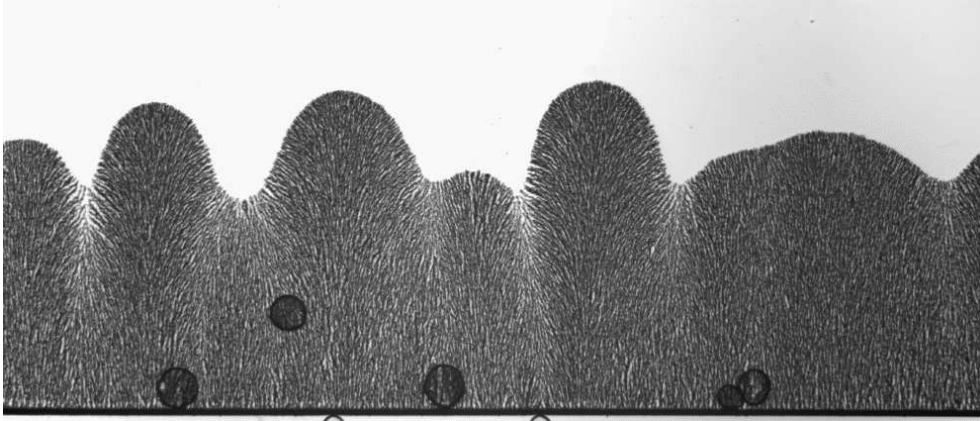


Abbildung 2.11: Fingerwachstum in einer $125\ \mu\text{m}$ hohen Zelle. Die angelegte Spannung beträgt $15\ \text{V}$, die Na_2SO_4 -Konzentration $4\ \text{mM}$. Das Bild wurde nach $501\ \text{s}$ aufgenommen, die Bildbreite entspricht $20,1\ \text{mm}$.

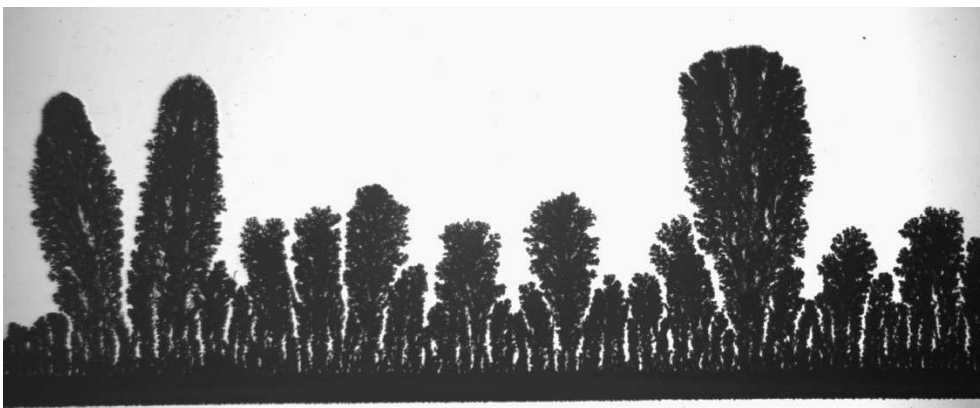


Abbildung 2.12: Gestörtes Fingerwachstum in einer $500\ \mu\text{m}$ hohen Zelle. Die angelegte Spannung beträgt $15\ \text{V}$, die Na_2SO_4 -Konzentration $4\ \text{mM}$. Das Bild wurde nach $388\ \text{s}$ aufgenommen, die Bildbreite entspricht $19,9\ \text{mm}$.

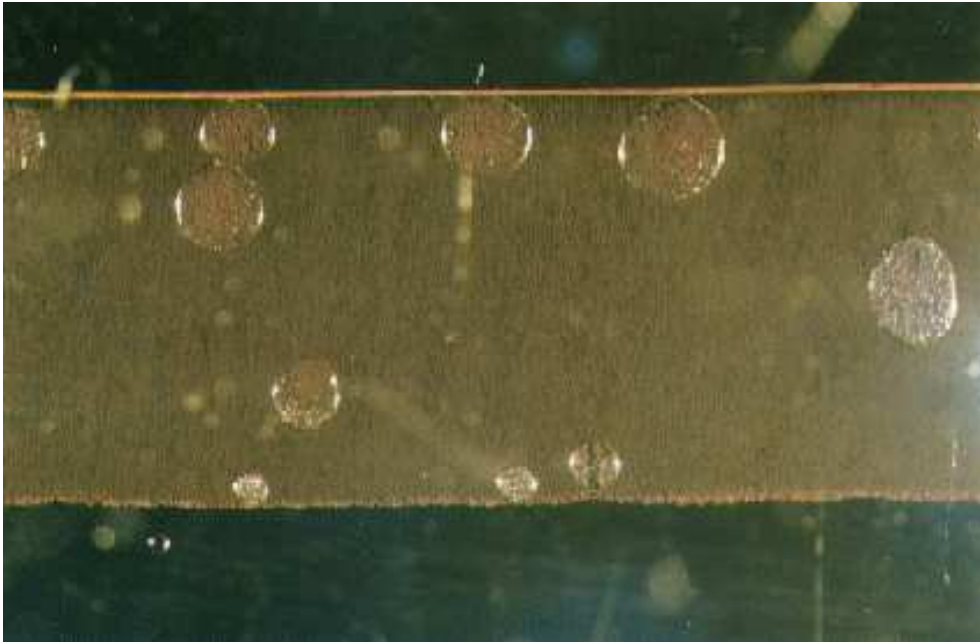


Abbildung 2.13: Von oben nach unten wachsendes Deposit. Die angelegte Spannung beträgt 25 V, die Zelloh e 100 μm , die Na_2SO_4 -Konzentration 2 mM. Die Bildbreite entspricht 16 mm. (Abbildung: Josep Claret)

2. Unmittelbar vor dem Deposit reagieren die OH^- -Ionen mit den Cu^{2+} -Ionen zu schwerlöslichem Kupferhydroxid $\text{Cu}_m(\text{OH})_n^{(2m-n)}$, welches schwierig zu visualisieren ist. Abbildung 2.14 und 2.15 geben eine Vorstellung von der Ausdehnung dieser Zone.

Erklärungsansatz

L pez-Salvans *et al.* (1996) vermuten eine gewisse Ähnlichkeit der elektrodeposiven Fingerbildung mit der viskositätsverursachten Fingerbildung aus Abschnitt 1.3.3. Diese Überlegung basiert auf der Erkenntnis, dass das Fluid innerhalb des Deposits keine Kupferionen mehr enthält, während sich vor dem Deposit das schwerlösliche und wahrscheinlich viskosere Kupferhydroxid befindet. Die beiden Flüssigkeiten sind mindestens teilweise mischbar, eine eventuell vorhandene Grenzflächenenergie γ_{dyn} müsste daher dynamischer Natur sein.

Für diese Analogie sprechen zwei Befunde:

1. Die Hüllkurve der Finger lässt sich mit der analytischen Lösung der Saffman-Taylor-Instabilität in einem Kanal anpassen.
2. Die experimentell bestimmte anfängliche Zahl der Finger N skaliert mit der Wachstumsgeschwindigkeit v wie $N \sim v^{0,18}$. Aus der Dispersionsrelation der Saffman-Taylor-Instabilität folgt: $k_{\text{max}} \sim \sqrt{v/\gamma_{\text{dyn}}}$. Die Ausdehnung l_{bl} der Durchmischungszone der beiden Fluide ist umgekehrt

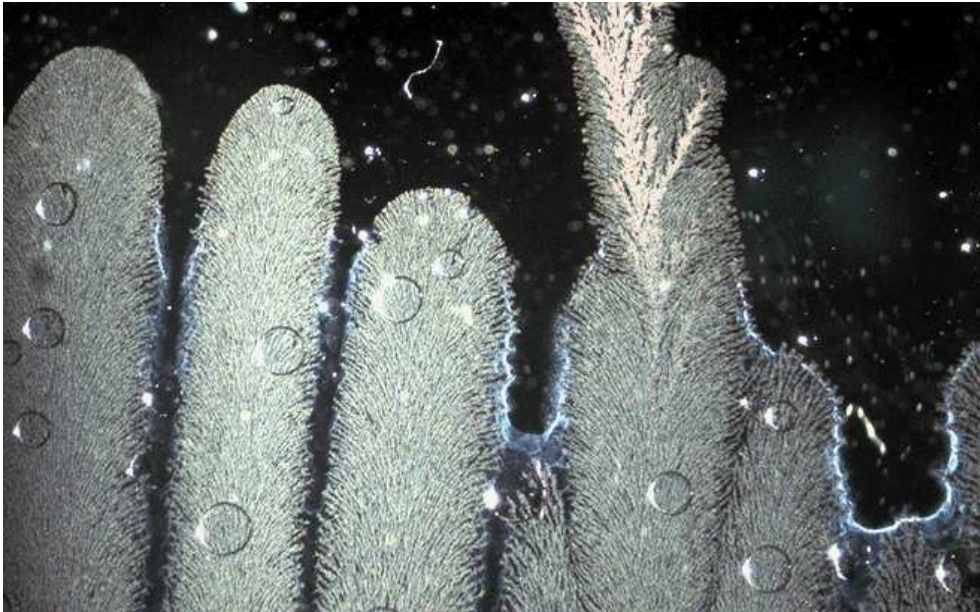


Abbildung 2.14: Auflichtphotographie der voll entwickelten Fingermorphologie. Die Kupferhydroxidschicht ist als bläulicher Saum erkennbar.

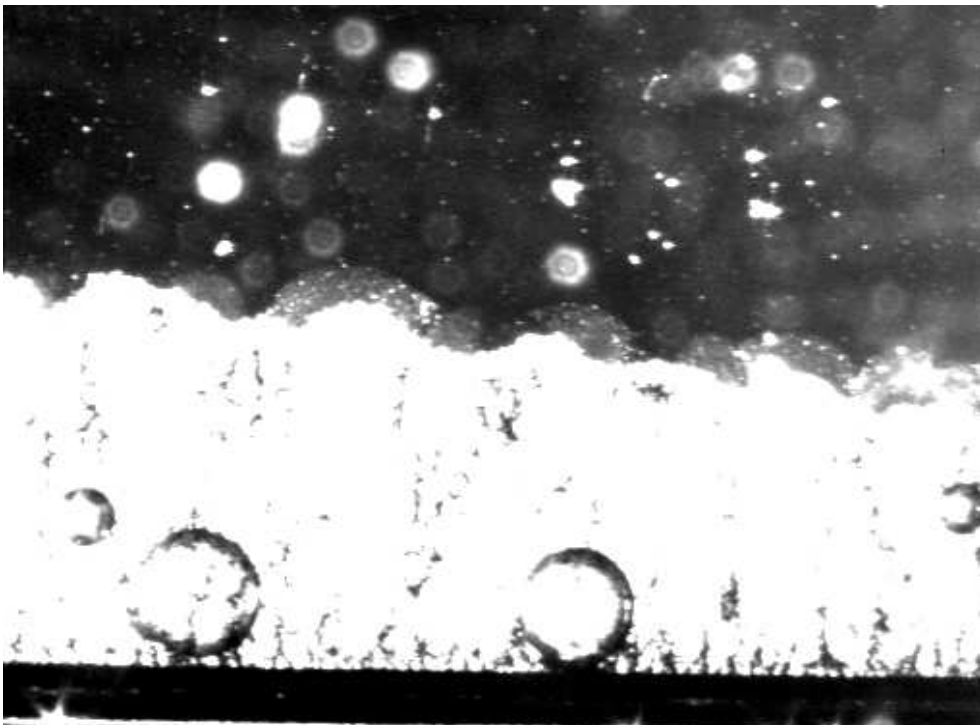


Abbildung 2.15: Dunkelfeldaufnahme der Depositfront zum Zeitpunkt $t = 148$ s. Die Kupferhydroxidschicht ist als grauer Saum erkennbar. Die angelegte Spannung beträgt 12 V, die Zellhöhe $250 \mu\text{m}$, die Na_2SO_4 -Konzentration 7,5 mM. Die Bildbreite entspricht 16,3 mm.

proportional zu γ_{dyn} . Mit Hilfe der experimentell bestimmten Abhängigkeit $l_{bl} \approx v^{-0.66}$ folgt $k_{\text{max}} \sim \sqrt{vl_{bl}} \approx \sqrt{vv^{-0.66}} \approx v^{0.17}$. Ein Vergleich der Geschwindigkeitsabhängigkeit von N und k_{max} zeigt somit eine gute Übereinstimmung.

Langzeitdynamik

Wie Abbildung 2.16 zeigt, besitzt die Fingermorphologie auch jenseits der primären Instabilität eine interessante Dynamik, die jedoch wenig erforscht ist.

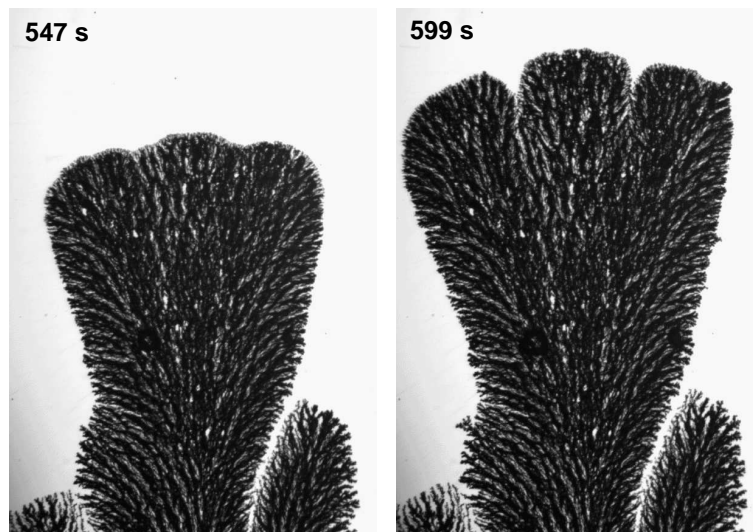


Abbildung 2.16: Spitzen-Spaltung (englisch: *tip-splitting*) der Finger im Spätstadium der Entwicklung. Die angelegte Spannung beträgt 19 V, die Zellhöhe $250 \mu\text{m}$, die Na_2SO_4 -Konzentration 4 mM. Die Bildbreite entspricht jeweils 4,8 mm.

Ein erster Ansatz findet sich in den Simulationen von Lòpez-Salvans *et al.* (2002). Um den Einfluss der Konvektion zu modellieren, wird einem DLA-artigen Modell eine zusätzliche Driftbewegung hinzugefügt, weiterhin werden viele Partikel gleichzeitig gestartet. Das Ergebnis ist der Übergang von einer initialen Wachstumsphase, in der sich der mittlere Fingerabstand kontinuierlich vergrößert, zu einem ballistischen Regime mit einer konstanten Anzahl an Fingern. Die Übertragbarkeit dieses Ergebnisses auf die Elektrodeposition ist jedoch noch unklar.

Kapitel 3

Experimentelle Aufbauten

Die drei in dieser Arbeit untersuchten Fragestellungen erfordern jeweils eine eigene Abbildungsmethode und eine daran angepasste Kamera. Diese sind in Tabelle 3.1 und Abbildung 3.1 gegenübergestellt:

- Für die Bestimmung der Dispersionsrelation (DR) ist eine möglichst hohe räumliche Auflösung eines möglichst breiten Frontabschnittes erstrebenswert. Dies wird mit einer CCD-Kamera mit 6 Millionen Pixeln und Durchlichtmikroskopie erreicht. Als Lichtquelle dient eine Köhlersche Beleuchtung.
- Um das Strömungsfeld zu vermessen (PIV), werden Tracerpartikel dem Elektrolyten hinzugefügt. Da diese zu klein sind, um sie mit dem Mikroskop direkt aufzulösen, kommt Dunkelfeldmikroskopie zum Einsatz: der Lichteinfall erfolgt unter einem Winkel, der kein direktes Licht in das Objektiv fallen lässt. Lediglich Photonen, die an Tracerpartikeln oder Teilen des Deposits gestreut wurden, werden beobachtet.
- Die zur Bestimmung des Temperaturfeldes verwendete Infrarotkamera (IR) misst die Energieabstrahlung im Wellenlängenbereich $8\text{-}12\ \mu\text{m}$. Hier ist keine externe Beleuchtung notwendig.

In den folgenden drei Abschnitten werden die experimentellen Aufbauten und Zellen genauer charakterisiert.

	CCD-Kamera	Pixel	Optik	Auflösung
DR	Kodak Megaplug 6.3i	x: 3070 y: 2048	Nikkor 105/2.8 Makroobjektiv	$7,9\ \mu\text{m}$
PIV	Sony XC 77RR CE	x: 512 y: 512	Olympus SZH Mikroskop	$17\ \mu\text{m}$
IR	InfraTec Varioscan 3021-ST	x: 360 y: 240	eingebautes Makroobjektiv	$140\ \mu\text{m}$

Tabelle 3.1: CCD-Kameras und optische Systeme

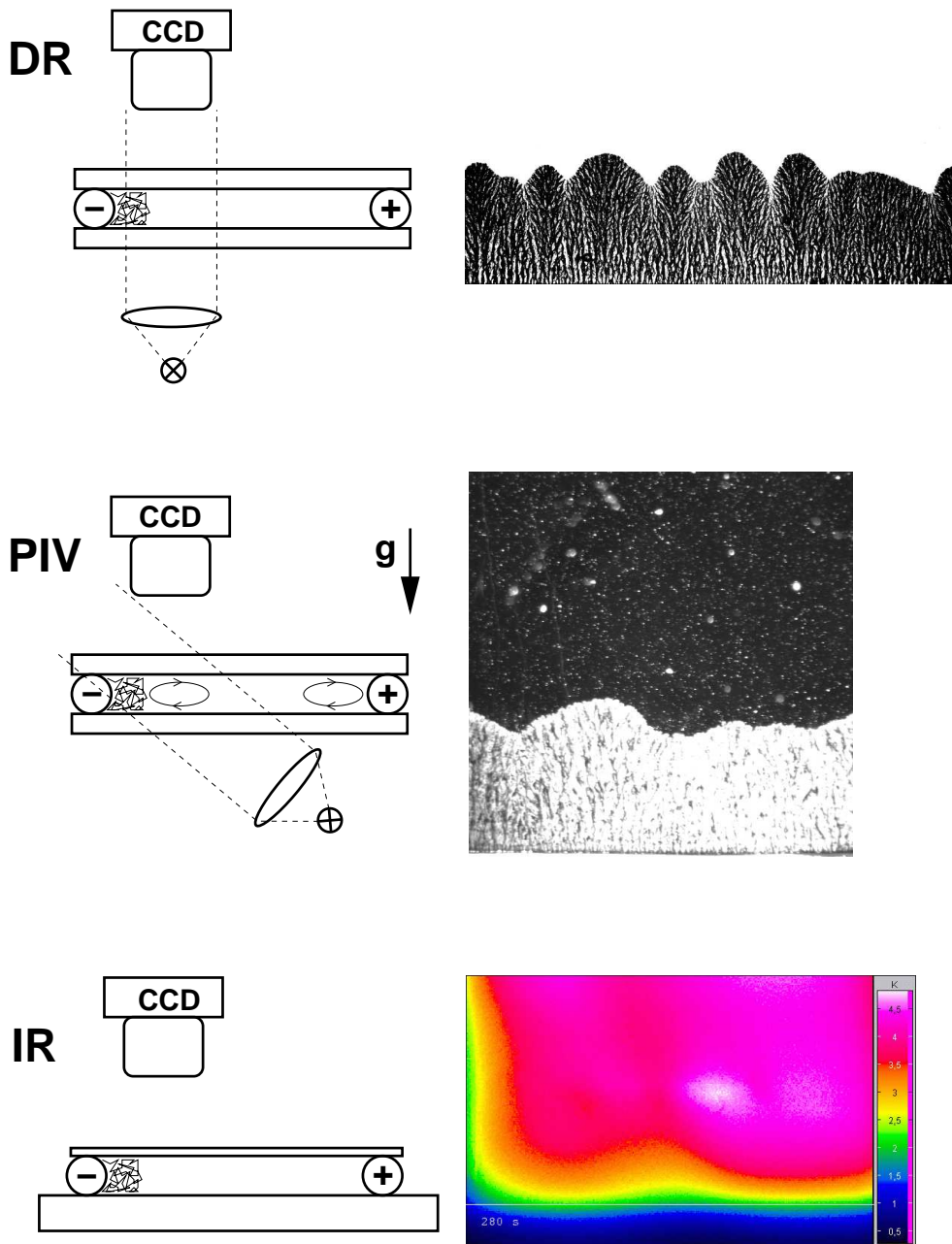


Abbildung 3.1: Die drei verwendeten Beleuchtungsverfahren mit je einem typischen Bild: (DR) *Durchlichtmikroskopie* zur Bestimmung der Dispersionsrelation. Das Deposit erscheint schwarz vor weißem Hintergrund. (PIV) *Dunkelfeldmikroskopie* für die Particle Image Velocimetry. Das Deposit und die Tracerpartikel erscheinen weiß vor schwarzem Hintergrund. Die Ovale in der Zelle deuten die Konvektionsrollen an. (IR) Im Infrarot ist die Messzelle ein *Selbstleuchter*. Die Darstellung der Temperatur erfolgt in Falschfarben.

3.1 Messung der Dispersionsrelation

Die Messungen zur zeitlichen Entwicklung der Wachstumsfront werden in Magdeburg durchgeführt. Als CCD-Kamera kommt eine Kodak Megaplug Model 6.3i mit 3070×2048 Pixeln auf einer Detektorfläche von $27,7 \times 18,4 \text{ mm}^2$ zum Einsatz. Die weiteren Eigenschaften der Kamera sind in Appendix A beschrieben.

Als Vergrößerungsobjektiv dient ein Nikon Makro 105 mm/2,8 mit Zwischenring PN 11. Die Wahl der Blendenzahl $B_z = 8$ wird in Appendix B.4 motiviert. Der so realisierte Abbildungsmaßstab m beträgt 1,14, hieraus folgt eine Auflösung von $7,9 \mu\text{m}$ per Pixel. Das Beobachtungsfenster ist $24,3 \times 16,2 \text{ mm}^2$ groß und wird mit der in Appendix C.2.3 beschriebenen Köhlerschen Beleuchtung ausgeleuchtet.

Datenerfassung und Steuerung des Experimentes erfolgen unter Windows NT mit der Konsolenapplikation `measure`¹, welche unter Visual C++ entwickelt wurde:

- Im zeitlichen Abstand t_{aq} von 3 s oder 5 s werden Bilder von der Kamera auf die Festplatte transferiert.
- Über einen IEEE-488.2 Bus wird das Netzteil Eurotest LAB/SL 30 angesteuert, welches die Zelle mit Strom versorgt und die Ausgangsspannung bei 10% Netzspannungsschwankung auf besser als 0,0125% konstant hält.
- Zellstrom und Spannung werden mit zwei Digitalmultimetern Prema DMM 5017 gemessen und ebenfalls über den IEEE-488.2 Bus ausgelesen.

Die Messzelle wurde bereits in Abbildung 2.1 dargestellt. Sie besteht aus zwei $80 \times 80 \times 6,3 \text{ mm}^3$ großen Platten aus Schott BK7 Glas. Als Elektroden und Abstandshalter dienen zwei parallel im Abstand von 4 cm aufgespannte Kupferdrähte (99,9 %, Goodfellow).

3.1.1 Auflösungsvermögen und Homogenität

Zur Kontrolle der erzielten optischen Auflösung wird ein Okularmikrometer mit 200 Teilen auf 5 mm Länge verwendet, der Abstand zweier Teilstriche beträgt somit $25 \mu\text{m}$. Abbildung 3.2 zeigt Aufnahmen des Okularmikrometers mit Köhlerscher Beleuchtung (a) und (b) sowie mit diffuser Beleuchtung (c). Die Belichtungszeit t_{bel} beträgt jeweils 100 ms, die mittlere Helligkeit wird durch Nachregeln der Lichtquelle grob konstant gehalten.

Der in Appendix B.4 diskutierte Einfluss der Blendenzahl auf das Auflösungsvermögen wird bei einem Vergleich von Teilbild (a) mit der im Experiment verwendeten Blendenzahl $B_z = 8$ und Teilbild (b) mit $B_z = 22$ deutlich. Teilbild (c) illustriert die Notwendigkeit der Köhlerschen Beleuchtung.

Entlang der Abbildung 3.2 eingezeichneten schwarzen Linien werden Grauwertprofile aufgenommen, welche in Abbildung 3.3 zu sehen sind. Die dem Teilbild (a) entsprechenden Messwerte zeigen, dass das hohe räumliche Auflösungsvermögen der Kamera im Experiment auch genutzt wird.

¹CD: programme/kodak/measure

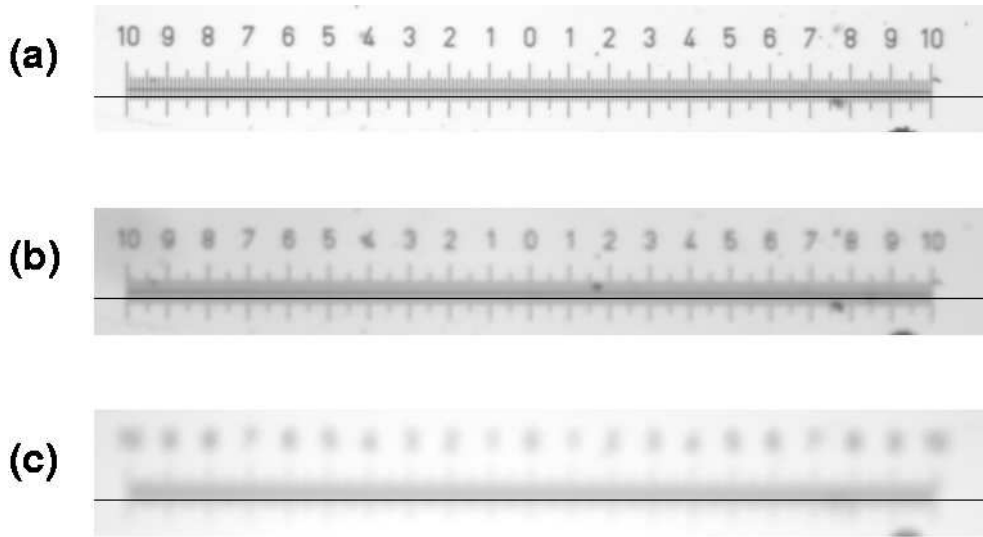


Abbildung 3.2: Aufnahmen eines Okularmikrometers mit 200 Teilen auf 5 mm Länge: (a) Köhlersche Beleuchtung, $B_z = 8$, (b) Köhlersche Beleuchtung, $B_z = 22$, (c) Diffuse Beleuchtung, $B_z = 8$. Die Grauwertprofile in Abbildung 3.3 werden entlang der schwarzen Linien aufgenommen.

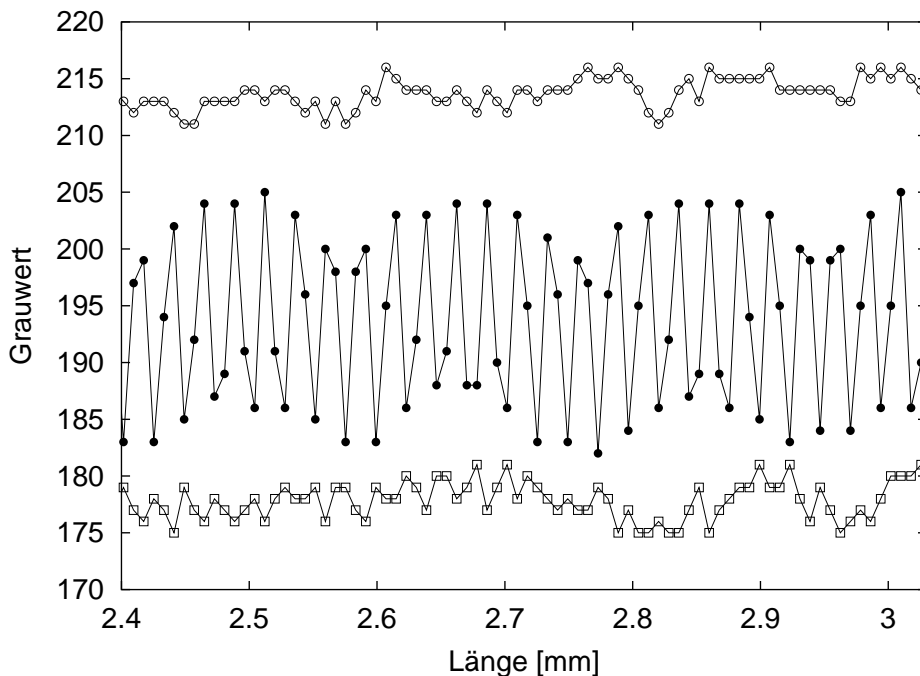


Abbildung 3.3: Grauwertprofile der in Abbildung 3.2 präsentierten Aufnahmen eines Okularmikrometers: ● Köhlersche Beleuchtung, $B_z = 8$, □ Köhlersche Beleuchtung, $B_z = 22$, ○ Diffuse Beleuchtung, $B_z = 8$

In Abbildung 3.4 sind die Grauwerte entlang der horizontalen und der vertikalen Linie durch den Mittelpunkt eines Bildes ohne Zelle dargestellt. Die erreichte Homogenität der Beleuchtungsstärke ist nur mittelmäßig.

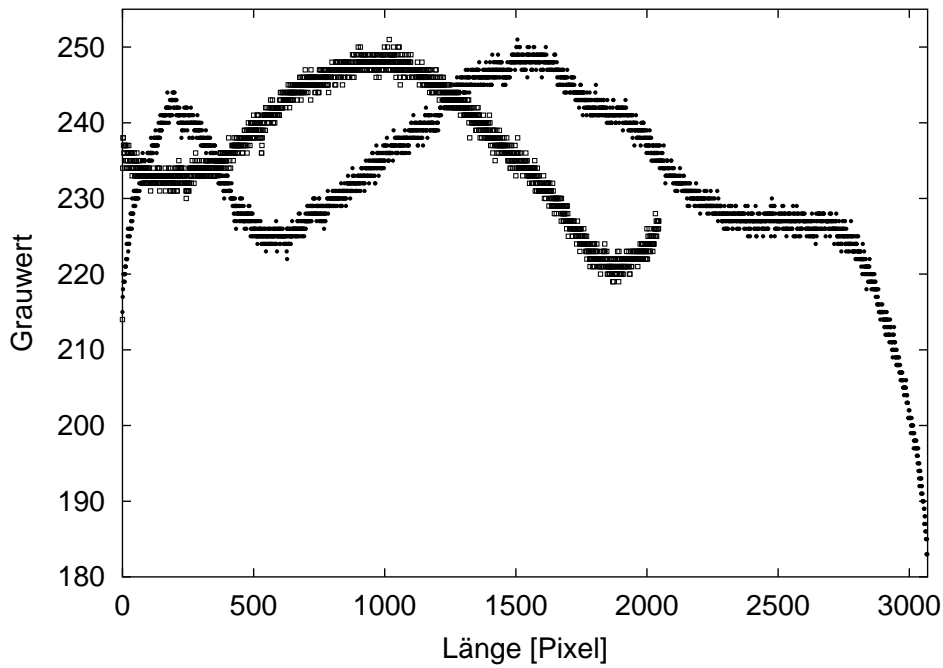


Abbildung 3.4: Homogenität der Beleuchtung. Dargestellt sind die Grauwerte entlang der horizontalen • und der vertikalen ◻ Linie durch den Bildmittelpunkt.

3.2 Messung des Strömungsfeldes

Die Messungen des Strömungsfeldes mittels Particle Image Velocimetry (PIV) werden in Barcelona durchgeführt. Hierbei werden dem Elektrolyten Tracerpartikel zugegeben, die klein genug sind, dass sie sich mit dem sie umgebenden Fluid verzögerungsfrei mitbewegen. Aus den aufgenommenen Bildserien wird dann das Strömungsfeld anhand der Tracerbewegung rekonstruiert. Eine gute Einführung in dieses Verfahren gibt Raffel *et al.* (1998).

Da sich die Dichte des Elektrolyten durch die Elektrodenprozesse ändert, können keine in der Dichte angepassten Tracerpartikel verwendet werden. Damit die Tracer nicht sedimentieren, müssen sie daher klein genug (Durchmesser $< 1\mu\text{m}$) sein, um durch die Brownsche Bewegung in Suspension zu bleiben. Dadurch können sie jedoch nicht mehr mit unserem Mikroskop aufgelöst werden.

Die Lösung dieses Problems besteht in der Dunkelfeldmikroskopie: Der Lichtfall erfolgt unter einem Winkel, der kein direktes Licht in das Objektiv fallen lässt. Lediglich Photonen, die an Tracerpartikeln, den Elektrodenröhren oder Bestandteilen des Deposits gestreut wurden, können beobachtet werden. Abbildung 3.5 zeigt ein Beispiel dieser Technik, wobei die weiße Fläche im unteren

Teil des Bildes dem Deposit entspricht.

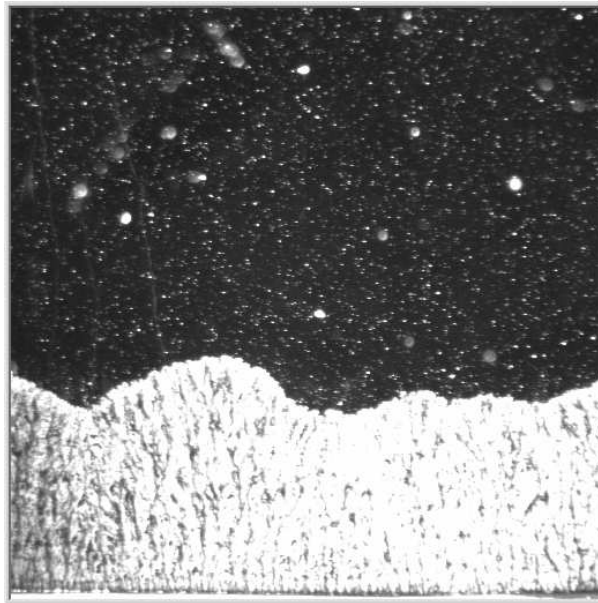


Abbildung 3.5: Ein in Dunkelfeldmikroskopie aufgenommenes Bild. Nur an Tracerpartikeln oder dem Deposit gestreutes Licht ist sichtbar. Die Bildbreite entspricht 8,7 mm.

Eingesetzt werden Latex-Tracerpartikel unbekannter Provenienz mit nominell $0,3 \mu\text{m}$ Durchmesser. Die Probe ist mehrere Jahre alt, daher ist ein Teil der Partikel schon koaguliert und sedimentiert bereits vor dem Experiment. Diese auf der Bodenplatte liegenden Partikel zeigen zwar keinerlei Interesse an der Fluidbewegung, streuen jedoch weiterhin Licht in die Kamera. Dieses Problem wird bei dem Entwurf der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Teilchenverfolgungssoftware mit berücksichtigt

Als Lichtquelle dient eine Olympus Kaltlichtlampe mit Schwanenhalsvorsatz. Um die erzielte Homogenität beurteilen zu können, ist in Abbildung 3.6 der mittlere Grauwert der Zeilen und Spalten von Bild 3.5 dargestellt. Die ersten Zeilen ($y < 20$) entsprechen dem stark streuenden Anodendraht, der mittlere Grauwert beträgt dort 255. An die Elektrode selbst schließt sich ein Bereich an, dessen Helligkeit durch deren Streulicht erhöht ist. Weiterhin fällt die Helligkeit in x -Richtung zu den Bildrändern hin ab.

Die Bilder werden mit einem Olympus SZH Stereomikroskop vergrößert und mit einer Sony XC 77RR CE CCD-Kamera mit 512×512 Pixeln aufgenommen. Die dabei erreichte Auflösung des $8,7 \times 8,7 \text{ mm}^2$ großen Beobachtungsfensters beträgt $17 \mu\text{m}$ per Pixel.

Die Bilder werden mit einer BFP-Framegrabberkarte digitalisiert und mit einem zeitlichen Aufnahmeabstand von $\Delta t_{aq} = 2 \text{ s}$ auf der Festplatte des Mess-PC abgespeichert. Als Aufnahmeprogramm kommt u.a. das mit dem Borland

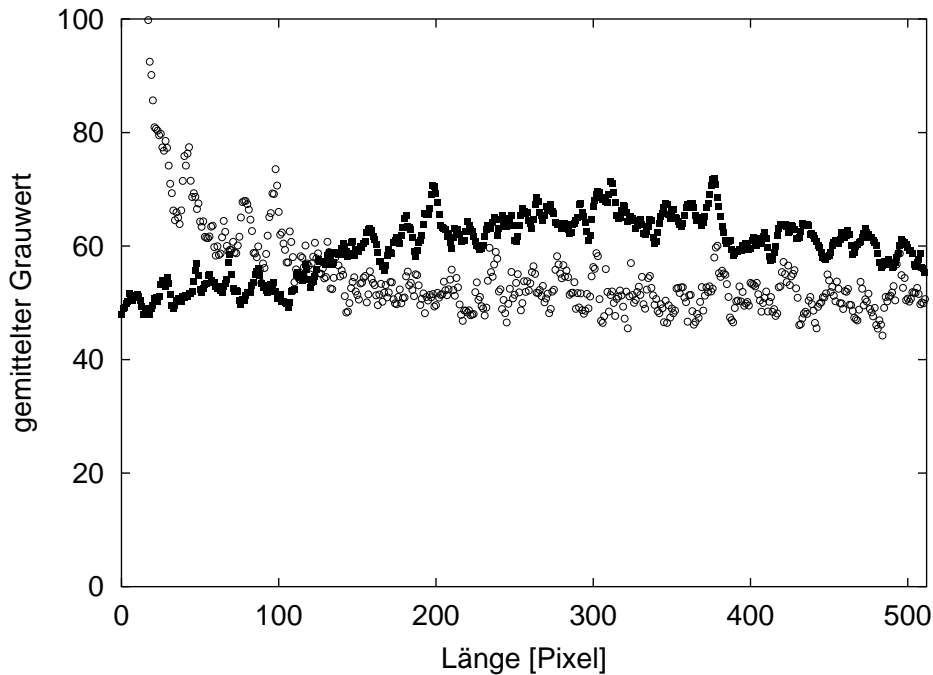


Abbildung 3.6: Homogenität der Beleuchtung in Abbildung 3.5 Dargestellt ist jeweils der mittlere Grauwert einer Zeile \circ bzw. Spalte \blacksquare .

C-Compiler geschriebene DOS-Programm `capture`² zum Einsatz.

Als Spannungsquelle dient ein Labornetzteil mit einer Spannungskonstanz von $\pm 0,4\%$. Die Messzelle entspricht dem für die Bestimmung der Dispersionsrelation verwendeten Aufbau.

3.3 Messung des Temperaturfeldes

3.3.1 Infrarotkamera

Die Infrarotkamera Varioscan 3021-ST der Firma InfraTec besitzt einen stirlinggekühlten HgCdTe-Detektor mit 360×240 Pixel Auflösung. Die in der MakroEinstellung beobachtete Fläche ist $5,0 \times 3,4 \text{ cm}^2$ groß, jedes Pixel bildet somit einen Realitätsausschnitt von $140 \mu\text{m}$ Kantenlänge ab. Die maximal mögliche Bildwiederholfrequenz beträgt $1,1 \text{ Hz}$, das thermische Auflösungsvermögen $\pm 30 \text{ mK}$. Eine gute Zusammenstellung der Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten von Infrarotkameras findet die Leserin in Karstädt *et al.* (1998).

Ein Problem bei Nahaufnahmen mit Infrarotkameras ist der so genannte Narzissmus: das Ansprechen des gekühlten Detektors auf sein eigenes Spiegelbild. Abbildung 3.7 zeigt ein vor Beginn des Experimentes aufgenommenes Infrarotbild der Zelle. Obwohl sich die ganze Zelle auf Raumtemperatur befindet, erscheint die Bildmitte aufgrund des Sensorspiegelbildes um bis zu 2 K kälter.

²CD: `programme/bfp/capture`

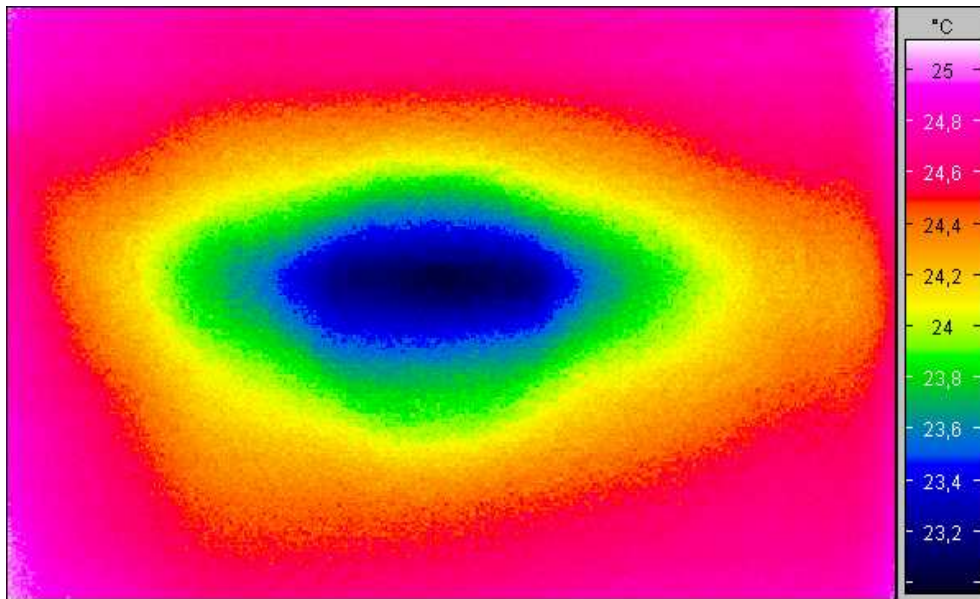


Abbildung 3.7: Ein Hintergrundbild aufgenommen unmittelbar vor Beginn des Experimentes, die scheinbare Abkühlung in der Bildmitte ist der Narzissmus der Infrarotkamera.

Um den Narzissmus zu unterdrücken, wird (neben der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Zellkonstruktion) der Differenzbildmodus der Software Irbis professional (InfraTec) eingesetzt: ein unmittelbar vor Beginn des Experimentes aufgenommenes Hintergrundbild (Abb. 3.7) wird von allen weiteren Aufnahmen abgezogen. Die so bearbeiteten Thermographien zeigen daher direkt die Erwärmung ΔT während des Experimentes an. Mit Hilfe des Programmes `sid2ascii`³ (InfraTec) lassen sich die Temperaturwerte der Bilder in ASCII-Datenfiles umwandeln.

3.3.2 Messzelle

Die Infrarotkamera misst im Wellenlängenbereich $8\text{-}12\ \mu\text{m}$, in dem das normalerweise verwendete Zellenbaumaterial Glas (Schott BK7) opak ist. Deshalb wird die obere Zellabdeckung mit einer Polyethylenfolie⁴ realisiert, welche über einen Aluminiumrahmen mit $7 \times 7\ \text{cm}^2$ Innenmaß gespannt ist. Um den Narzissmus zu reduzieren, besteht der Boden der Zelle aus einem massiven Block Teflon, da dieses Material eine geringe Reflexivität im Infrarot aufweist. Als Elektroden dienen parallele Zinkdrähte (Goodfellow 99,99%) mit 0,25 mm Durchmesser und einem Abstand von 4 cm. Abbildung 3.8 zeigt die Messzelle während eines Experimentes.

Aufgrund des veränderten Zellaufbaus unserer Infrarotmesszelle stellt sich die Frage nach der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Experimente in Elek-

³CD: `programme/ir/infratec`

⁴gewonnen aus einer Folientasche Durable 2662



Abbildung 3.8: Infrarotmesszelle. Der Boden besteht aus Teflon, die obere Abdeckung aus Polyethylenfolie, die über einen Aluminiumrahmen gespannt ist. Die Elektroden sind parallele Zinkdrähte, welche mit Lüsterklemmen befestigt werden.

trodepositionszellen aus Glas (Schott BK 7). Folgende Unterschiede erscheinen signifikant:

1. Durch die flexible Polyethylenfolie ist der „Plattenabstand“ d nicht bekannt. Die leichte Hydrophobie von Teflon und Polyethylenfolie erfordert einen gewissen Überdruck bei der Befüllung der Zelle. Die Höhe der resultierende Fluidschicht ist daher größer als der Durchmesser der normalerweise als Abstandhalter fungierenden Elektrodendrähte. In Kapitel 8.2.3 wird anhand der Messergebnisse ein minimales d von $650 \mu\text{m}$ abgeschätzt. Weiterhin zeigen die in Kapitel 8.1 präsentierten Ergebnisse, dass d räumlich nicht konstant ist, was eine geeignete Auswahl der auszuwertenden Bildteile erfordert. Die Verwendung eines dünnen Germaniumwafers als obere Zellplatte würde diese Probleme beseitigen.
2. Die in Tabelle 3.2 angegebenen Plattendicken Δz_i und Wärmeleitfähigkeiten λ_i unterscheiden sich deutlich für die beiden Zelltypen. Dies wirft die Frage auf, ob die thermische Ankopplung der Zellen an die Umgebung vergleichbar ist. Ein geeigneter Vergleichsparameter ist der relative

Material	Dicke Δz_i [mm]	Wärmeleitfähigkeit λ [$\frac{\text{W}}{\text{K m}}$]	Wärmedurchgangskoeffizient	
			k_i [$\frac{\text{W}}{\text{K m}^2}$]	
			$v=0$ m/s	$v=0,1$ m/s
Schott BK7	6,3	1,11	5,7	6,8
Teflon	19	0,25	4,1	4,6
Polyethylen	0,25	$\approx 0,37$	5,9	7,1

Tabelle 3.2: Materialparameter der Elektrodepositionszellen. Die Wärmeleitfähigkeiten sind aus Schott (2001) und James & Lord (1992) entnommen.

Wärmestrom pro Kelvin Temperaturdifferenz $k_i A$:

$$k_i A = \frac{\dot{Q}_{\text{flow}}}{\Delta T} \quad (3.1)$$

\dot{Q}_{flow} ist der Wärmefluss durch die Platte mit der Fläche A , ΔT steht für Differenz zwischen Umgebungstemperatur und Temperatur im Elektrolyten. Der Wärmedurchgangskoeffizient k_i berücksichtigt sowohl die Wärmeleitung in der Platte als auch (näherungsweise) den Wärmeübergang zwischen Elektrolyt und Wand bzw. Wand und umgebender Luft:

$$\frac{1}{k_i} = \frac{1}{\alpha_{\text{FW}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{WL}}} + \frac{\Delta z_i}{\lambda_i} \quad (3.2)$$

Lindner (1989) gibt den Wärmeübergangskoeffizient α_{FW} zwischen einer ruhenden Flüssigkeit und einer glatten Wand mit 350 [$\frac{\text{W}}{\text{K m}^2}$] an, der Wärmeübergangskoeffizient α_{WL} zwischen einer glatten Wand und Luft der Geschwindigkeit v wird genähert durch:

$$\alpha_{\text{WL}}(v) = \left(6 + 4 \sqrt{v / \frac{\text{m}}{\text{s}}} \right) \frac{\text{W}}{\text{K m}^2} \quad (3.3)$$

Hieraus folgt $\alpha_{\text{WL}}(0) = 6$ [$\frac{\text{W}}{\text{K m}^2}$] für ruhende Luft, bzw. $\alpha_{\text{WL}}(0,1) = 7,4$ [$\frac{\text{W}}{\text{K m}^2}$] falls v mit $0,1$ m/s nach oben abgeschätzt wird. Die resultierenden Werte für k_i sind in Tabelle 3.2 angegeben. Ein Vergleich mit den Werten für α_{WL} zeigt, dass der Wärmeübergang in die Umgebungsluft der dominierende Teilprozess ist.

Die Zellfläche A zwischen den beiden Elektroden beträgt $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$, mit der Annahme $v = 0$ beträgt der relative Wärmefluss $k_i A$ $16,2 \text{ mW/K}$ für die Polyethylenfolie, $11,5 \text{ mW/K}$ für die Teflonplatte und 16 mW/K für die Glasplatte. Der resultierende Gesamtwärmefluss von $27,7 \text{ mW/K}$ für die Infrarotzelle und 32 mW/K für die Glaszelle ist plausibel, wie die in Kapitel 8.2.2 präsentierten Ergebnisse zeigen. Aus der relativ geringen Differenz folgt, dass die beiden Zelltypen thermisch vergleichbar sind.

Kapitel 4

Auswertungsalgorithmen

In diesem Kapitel werden die Algorithmen vorgestellt, mit deren Hilfe die in den Bildern enthaltene physikalische Information extrahiert wird. Für die Messung der Dispersionsrelation muss die Position $h(x, t)$ der Front des Deposits bestimmt werden. Abschnitt 4.1 beschreibt das hierfür verwendete Verfahren. Die so gewonnenen Hüllkurven werden nach einem in Abschnitt 4.2 diskutierten Verfahren an den Rändern beschnitten, um das Problem der “Durchsickerns“ (englisch: *Leakage*) der Fouriermoden zu verringern. Für die Messung der Konvektionsströme in der Zelle müssen die Spuren der zugefügten Tracerteilchen verfolgt werden. Das in Abschnitt 4.3 beschriebene Programmpaket *Artemis* bestimmt deren Geschwindigkeiten \vec{v} und speichert diese in einer Datenbank.

Im Weiteren gelten folgende Konventionen: Ein Bild besteht aus N_x Spalten und N_y Zeilen. Das Pixel mit $x = 0$ und $y = 0$ befindet sich in der linken unteren Ecke des Bildes. Die Elektrode läuft parallel zur x -Richtung in Übereinstimmung mit dem in Abbildung 2.1 eingeführten Koordinatensystem. $g(x, y)$ ist der Grauwert des Pixel in der Spalte x und der Zeile y . Aufgrund der 8-Bit-Digitalisierung der Kameras gilt: $g(x, y) \in [0, 255]$.

4.1 Fronterkennung

Beim Wachstum der Finger bleibt die Hüllkurve lange Zeit eine eindeutige Funktion der x -Koordinate. Fronterkennung bedeutet somit in jeder Spalte des Kamerabildes die Höhe $h(x, t)$ zu bestimmen, in der der Übergang von dunkel (Elektrode/Deposit) zu hell (Durchlicht) stattfindet. Dies geschieht mit einem dreistufigen Algorithmus, der in Abbildung 4.1 nachvollzogen werden kann ¹:

1. Der erste Schritt ist eine auf einer Binarisierung basierende **Grobdetektion** des Frontverlaufs. Dazu wird zunächst im Grauwert histogramm des Bildes (Abbildung 4.2) das Minimum zwischen dem dunkleren Deposit und dem helleren Hintergrund bestimmt. Eine Kopie des Originalbildes wird mit diesem Minimum binarisiert und der Algorithmus sucht dann eine zusammenhängende schwarze Fläche, die von $x = 0$ bis $x = N_x$ reicht.

¹Das verwendete Programm heißt `float_front_db`, sein Quellcode befindet sich im Verzeichnis `programme/disp/` der beiliegenden CD.

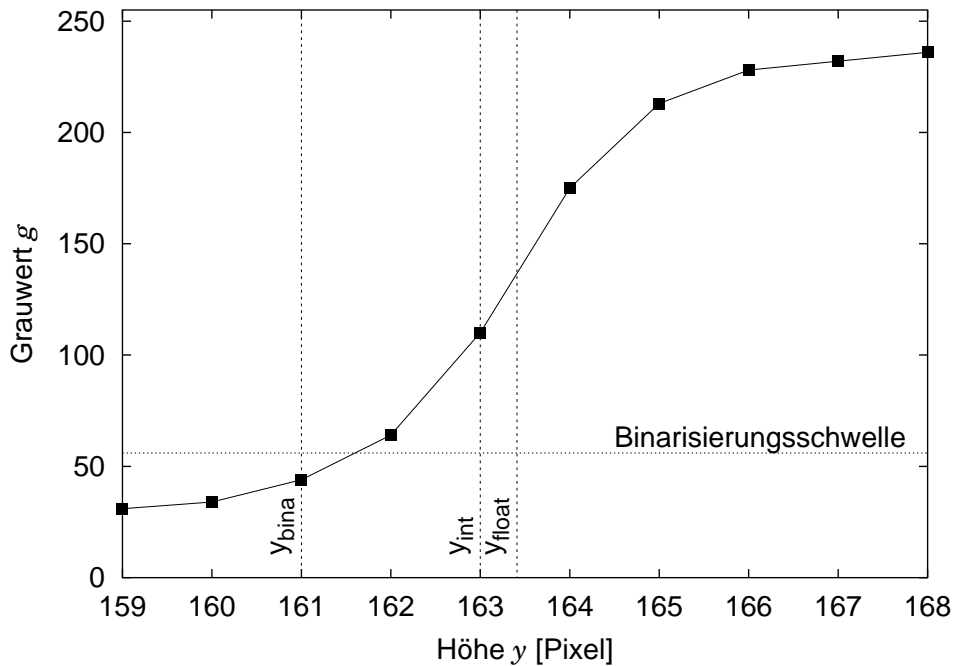


Abbildung 4.1: Die drei Stufen der Fronterkennung. Der Grauwertverlauf in einer Spalte des Bildes wird durch die ■ repräsentiert. y_{bina} ist der höchste y -Wert, der nach der Binarisierung noch schwarz ist, y_{int} ist das Pixel mit der größten Grauwertsteigung und y_{float} das Ergebnis der Wendepunktinterpolation.

Diese Bedingung wird nur vom Deposit oder der Elektrode erfüllt, nicht jedoch von vor der Front gelegenen Staubteilchen. Die Oberkante dieser Fläche wird als die Höhe y_{bina} des schwarzen Pixel mit dem größten y -Wert in der jeweiligen Spalte bestimmt.

- In jeder Spalte wird das Pixelpaar $g(x, y_{\text{int}})$, $g(x, y_{\text{int}} + 1)$ bestimmt, welches die **größte positive Grauwertdifferenz** aufweist. Diese Suche wird nur innerhalb eines vorgegebenen Intervalls um y_{bina} durchgeführt. Die Intervallgrenzen werden gegebenenfalls verkleinert, falls ein Vorzeichenwechsel in der Steigung auftaucht. Durch diese Einschränkung wird der Algorithmus robust gegen Staub vor der Front bzw. poröse Fronten, wie sie bei den Fingerexperimenten auftauchen.
- Subpixelauflösung** wird erreicht, indem die Front mit dem “Wendepunkt“ y_{float} des Grauwertverlaufs identifiziert wird. Um diesen zwischen y_{int} und $y_{\text{int}} + 1$ zu interpolieren, wird die diskrete Variante der zweiten Ableitung $g'' = \frac{\partial^2}{\partial y^2} g$ der Grauwerte benötigt:

$$\begin{aligned} g''(y_{\text{int}}) &= g(y_{\text{int}} + 1) - 2g(y_{\text{int}}) + g(y_{\text{int}} - 1) \\ g''(y_{\text{int}} + 1) &= g(y_{\text{int}} + 2) - 2g(y_{\text{int}} + 1) + g(y_{\text{int}}) \end{aligned}$$

$g''(y_{\text{int}})$ ist positiv und $g''(y_{\text{int}} + 1)$ negativ. Der Wendepunkt y_{float} ent-

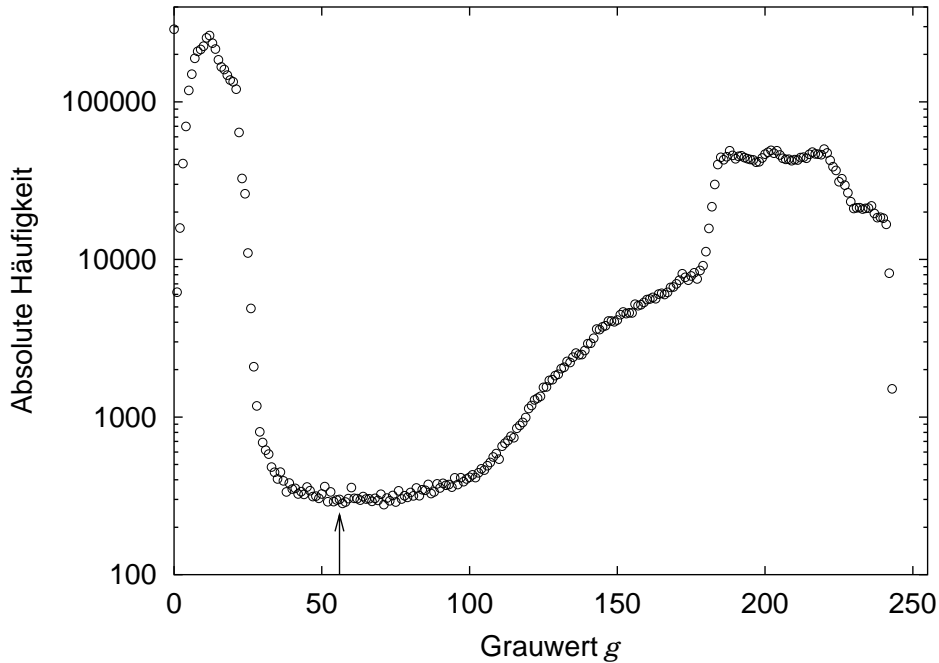


Abbildung 4.2: Grauerwert-Histogramm eines Bildes. Der Pfeil markiert das Histogramm-Minimum. Niedrigere Grauwerten entsprechen dem Deposit, hellere Pixel sind Bestandteil des Hintergrunds.

spricht dem Nulldurchgang der zweiten Ableitung und wird mit Hilfe einer Geradengleichung interpoliert:

$$y_{\text{float}} = y_{\text{int}} + \frac{g''(y_{\text{int}})}{g''(y_{\text{int}}) + |g''(y_{\text{int}} + 1)|} \quad (4.1)$$

$y_{\text{float}}(x, t)$ wird abschließend mit einem Medianfilter der Breite 7 Pixel behandelt. Dies dient der Unterdrückung des aus der porösen Feinstruktur des Deposits resultierenden Schrot-Rauschens (Jähne, 1997). Abbildung 4.3 zeigt die so gewonnenen Frontverläufe $h(x, t)$. Ausgewertet wird das in Abbildung 2.7 dargestellte Experiment.

4.1.1 Fehlerabschätzung

Der Fehler der Subpixelinterpolation δ entspricht der Differenz zwischen interpolierter Frontposition y_{float} und dem realen Ort des größten Helligkeitsgradienten y_{real} .

$$\delta(x, t) = y_{\text{real}}(x, t) - y_{\text{float}}(x, t) \quad (4.2)$$

y_{real} ist experimentell nicht zugänglich. Eine Näherung y_{real}^* lässt sich unter zwei Bedingungen rekonstruieren:

- a) Die Interpolationfehler δ sind in Zeit und Ort zufällig verteilt:

$$\sum_x \delta(x, t) = 0 \quad (4.3)$$

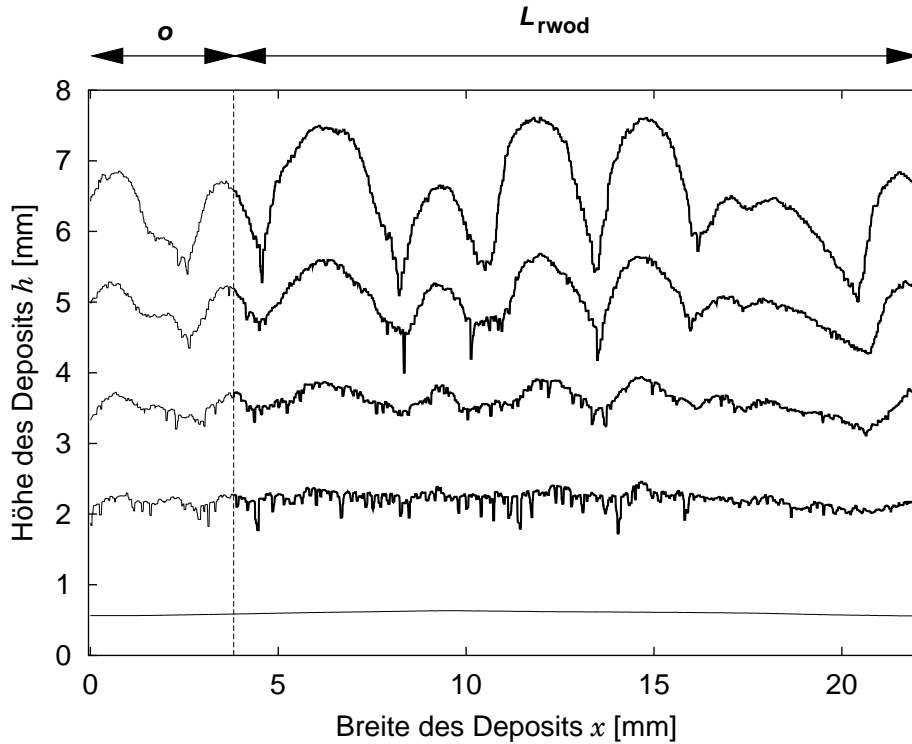


Abbildung 4.3: Resultat $h(x, t)$ der Fronterkennung des in Abbildung 2.7 dargestellten Experimentes. Die unterste Linie repräsentiert die anfängliche Katenposition. Darüber befinden sich die Frontkurven für $t = 156$ s, 259 s, 362 s und 466 s. Der Abschnitt zwischen den gestrichelten Linien wird von dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Algorithmus für die weitere Verarbeitung ausgewählt.

und:

$$\sum_t \delta(x, t) = 0 \quad (4.4)$$

- b) Betrachtet wird eine ruhende Elektrode ohne Wachstum. In diesem Fall ist die Höhendifferenz zweier Punkte: $\Delta y(x_1, x_2) = y_{\text{real}}(x_1, t) - y_{\text{real}}(x_2, t)$ von der Zeit unabhängig, auch wenn sich die Elektrode als Ganzes durch thermischen Drift oder Vibrationen bewegt.

Mittelwertbildung über die gesamte Breite der Front in Gleichung 4.2 liefert mit Hilfe von Gleichung 4.3:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_x} \sum_x \delta(x, t) &= \frac{1}{N_x} \sum_x y_{\text{real}}(x, t) - \frac{1}{N_x} \sum_x y_{\text{float}}(x, t) \\ 0 &= \bar{y}_{\text{real}}(t) - \bar{y}_{\text{float}}(t) \end{aligned} \quad (4.5)$$

d.h. die gemessene mittlere Fronthöhe $\bar{y}_{\text{float}}(t)$ und die reale mittlere Fronthöhe $\bar{y}_{\text{real}}(t)$ sind zu jedem Zeitpunkt identisch. Die Entwicklung dieser mittleren

Höhe wird im Folgenden mit $y_{\text{avg}}(t)$ bezeichnet:

$$y_{\text{avg}}(t) := \frac{1}{N_x} \sum_x y_{\text{float}}(x, t) \quad (4.6)$$

Zwei Messungen von $y_{\text{avg}}(t)$ mit dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Aufbau sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Auflösung entspricht der auch in den Experimenten verwendeten: $7,9 \mu\text{m}$ pro Pixel. Die zeitliche Entwicklung von $y_{\text{avg}}(t)$ setzt sich zusammen aus einer langsamen, wahrscheinlich thermischen Drift und Vibrationen, die durch Gebäudeschwingungen und Erschütterungen durch den mechanischen Shutter der Kamera . Während einer Messung wird $y_{\text{avg}}(t)$ sowohl an der Vorder- als auch der Rückseite eines ruhenden Drahtes bestimmt. Die hohe Synchronizität der beiden Kurven bestätigt Gleichung 4.5.

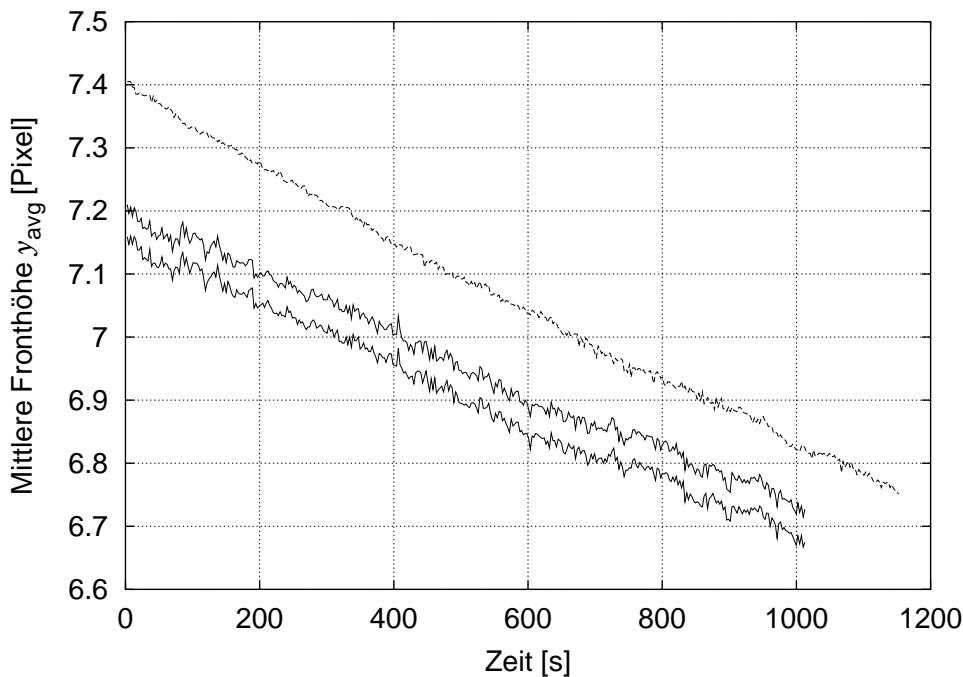


Abbildung 4.4: Die durchgezogenen Linien entsprechen der mittleren Fronthöhe $y_{\text{avg}}(t)$ von Vorder- und Rückseite eines Drahtes, die Gasfederung des optischen Tisches ist nicht in Betrieb. Im Experiment mit Gasfederung (gestrichelte Linie) zeigt $y_{\text{avg}}(t)$ eine deutlich geringere Rauschamplitude bei vergleichbarer Drift.

Aus Annahme b) folgt, dass alle Punkte der Front die gleiche zeitliche Entwicklung wie $y_{\text{avg}}(t)$ aufweisen sollten. Eine näherungsweise Darstellung der realen Frontposition $y_{\text{real}}^*(x, t)$ hat somit die Form:

$$y_{\text{real}}^*(x, t) = y_{\text{avg}}(t) + \Delta y(x) \quad (4.7)$$

wobei $\Delta y(x)$ die Konturlinie der Front beschreibt. $\Delta y(x)$ wird aus einer Mittelung von $y_{\text{float}}(x, t)$ über alle N_t Zeitpunkte gewonnen. Aufgrund von Gleichung 4.4 heben sich wiederum die in y_{float} enthaltenen Interpolationsfehler

heraus. Um Gleichung 4.7 zu erfüllen, wird die Mittelung auf $y_{\text{avg}}(t)$ bezogen:

$$\Delta y(x) = \frac{1}{N_t} \sum_t (y_{\text{float}}(x, t) - y_{\text{avg}}(t)) \quad (4.8)$$

Abbildung 4.5 ermöglicht einen Vergleich zwischen der interpolierten Frontposition $y_{\text{float}}(x, t)$ und den Rekonstruktionen der realen Frontposition $y_{\text{real}}^*(x, t)$. Die Qualität der Rekonstruktion ist besser, wenn ein Folienstreifen anstelle eines eingespannten Metalldrahtes als Elektrode verwendet wird. Dies lässt sich damit erklären, dass der verwindungssteife Metallstreifen die Annahme b) besser realisiert.

Der jeweilige Abstand der beiden Kurven in Abbildung 4.5 ist ein Schätzwert für den Fehler der Subpixelinterpolation $\delta^*(x, t)$:

$$\delta^*(x, t) = y_{\text{real}}^*(x, t) - y_{\text{float}}(x, t) \quad (4.9)$$

Abbildung 4.6 zeigt die Histogramme von $\delta^*(x, t)$ für die beiden in Abbildung 4.5 dargestellten Experimente. Eine Anpassung mit einer Gaußfunktion ergibt eine Standardabweichung s von 0,028 Pixel für den Folienstreifen bzw. 0,047 Pixel für den Draht.

In Abschnitt 5.1 wird gezeigt, dass typische Wachstumsgeschwindigkeiten der Front in der Größenordnung von $15 \mu\text{m/s}$ liegen. Aus der verwendeten Belichtungszeit $t_{\text{bel}} = 100 \text{ ms}$ folgt eine Bewegungsunschärfe von 0,2 Pixeln. Der Fehler der Subpixelinterpolation ist mit 0,05 Pixel deutlich kleiner und kann daher vernachlässigt werden.

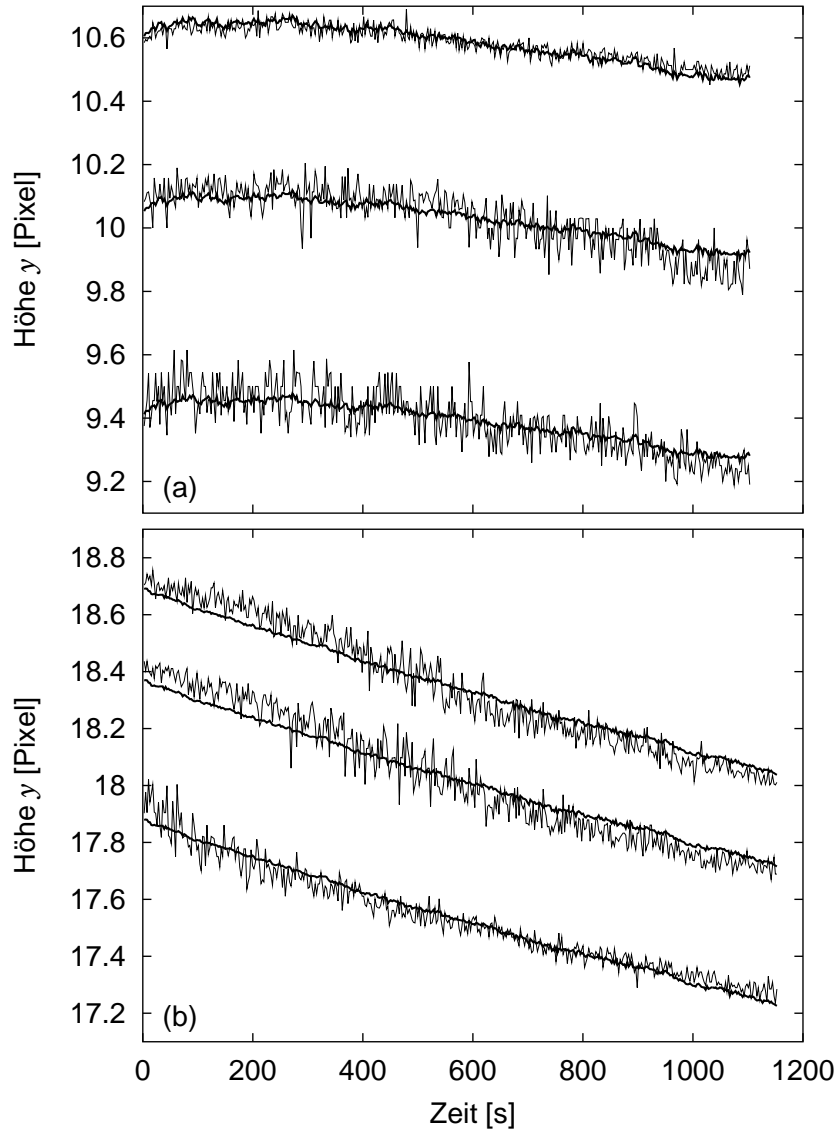


Abbildung 4.5: Zeitliche Entwicklung der Rekonstruktion der realen Frontposition y_{real}^* (dicke Linie) und der aus den Einzelspalten interpolierten Frontpositionen y_{float} (dünne Linie) in den Spalten $x = 100, 1400$ und 2800 (jeweils von oben nach unten). In Abbildung (a) ist die Elektrode ein 10 mm breiter Folienstreifen, in Abbildung (b) ein Draht mit $125 \mu\text{m}$ Durchmesser.

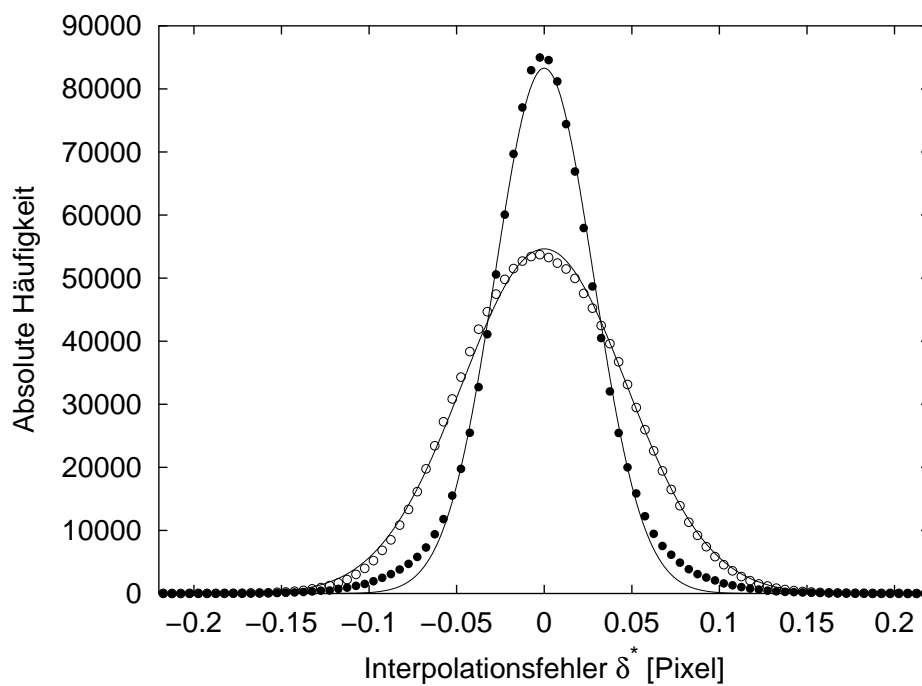


Abbildung 4.6: Histogramm des Subpixelinterpolationsfehler δ^* . Ausgewertet wurden die in Abbildung 4.5 dargestellten Experimente: \bullet zeigt das Ergebnis des Folienstreifens, \circ des Drahtes. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen mit einer Gaußfunktion.

4.2 Frontbeschneidung

Ein Loch ist im Eimer, Karl-Otto, Karl-Otto,
ein Loch ist im Eimer, Karl-Otto, ein Loch.

Dann stopf es, oh Henry, oh Henry, oh Henry,
dann stopf es, oh Henry, oh Henry, machs zu!

Womit denn, Karl-Otto, Karl-Otto, Karl-Otto,
womit denn, Karl-Otto, Karl-Otto, womit?

Medium Terzett

4.2.1 Problem

Während in der Theorie die Annahme einer kleinen sinusförmigen Störung der anfänglich ebenen Grenzlinie problemlos möglich ist, werden die realen Anfangsbedingungen meist durch zufällige Störungen und Rauschen gesetzt und liegen somit außerhalb der Kontrolle der Experimentatorin. Ein geeigneter Ansatz für die Diskussion dieser Grenzlinien besteht in einer Überlagerung von mehreren Moden:

$$h(x, t) = \Re \left(\sum_{j=0}^n H(m_j, t) e^{-2\pi i \frac{m_j x}{L}} \right) \quad (4.10)$$

Die m_j sind die Modenzahlen der Schwingungen, d.h. die Anzahl der Perioden, die in das Beobachtungsfenster der Länge $L = N_x \Delta k$ passen ($\Delta k = \text{Pixelabstand}$). Diese m_j werden in der Praxis fast nie ganzzahlig sein, sie ergeben sich aus den zugrunde liegenden Wellenlängen λ_j durch:

$$m_j = \frac{L}{\lambda_j} \quad (4.11)$$

Gemäß der Dispersionsrelation werden die Amplituden $H(m_j, t)$ einiger Moden exponentiell wachsen, der Rest verschwindet. n sei diese endliche Anzahl relevanter Moden.

Die im nächsten Schritt der Auswertung verwendete Fourierzerlegung der Grenzlinie berechnet die Amplituden für ganzzahligen Modenzahlen $m_{\text{DFT}} \in [0, 1, 2, \dots, N_x/2]$.² Aus diesem Unterschied zwischen den ganzzahligen m_{DFT} und den gebrochenen m_i resultiert das als *Leakage* bekannte Problem: Bei der Berechnung der Fourieramplituden „lecken“ (verteilen sich) die real vorhandenen Amplituden $H(m_j)$ in unterschiedliche der berechneten $H(m_{\text{DFT}})$. Eine quantitative Analyse findet sich u.a. in Press *et al.* (1992):

Die Beschränkung auf ein endliches Beobachtungsfenster entspricht der Multiplikation von $h(x, t)$ mit einer Rechteckfunktion $w(x)$:

$$w(x) = \begin{cases} 1 & \text{falls } 0 \leq x \leq L \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.12)$$

²Die Einschränkung auf $N_x/2$ folgt aus dem Nyquist-Theorem, dass die kürzeste Wellenlänge und damit auch die größte Modenzahl festlegt, die aus den diskreten Daten bestimmt werden kann.

Die Folge ist eine Faltung von H mit W , der Fouriertransformierten von w :

$$H(m_{\text{DFT}}) = \sum_{j=0}^n H(m_j) W(m_{\text{DFT}} - m_j) \quad (4.13)$$

Der in Abbildung 4.7 dargestellte Betrag der Fouriertransformierten eines Rechteckfensters $W(\Delta m)$ lautet:

$$W(\Delta m) = \frac{1}{N} \left| \frac{\sin(\pi \Delta m)}{\sin(\pi \Delta m / N_x)} \right| \quad (4.14)$$

wobei Δm die Modendifferenz darstellt:

$$\Delta m = m_{\text{DFT}} - m_j \quad (4.15)$$

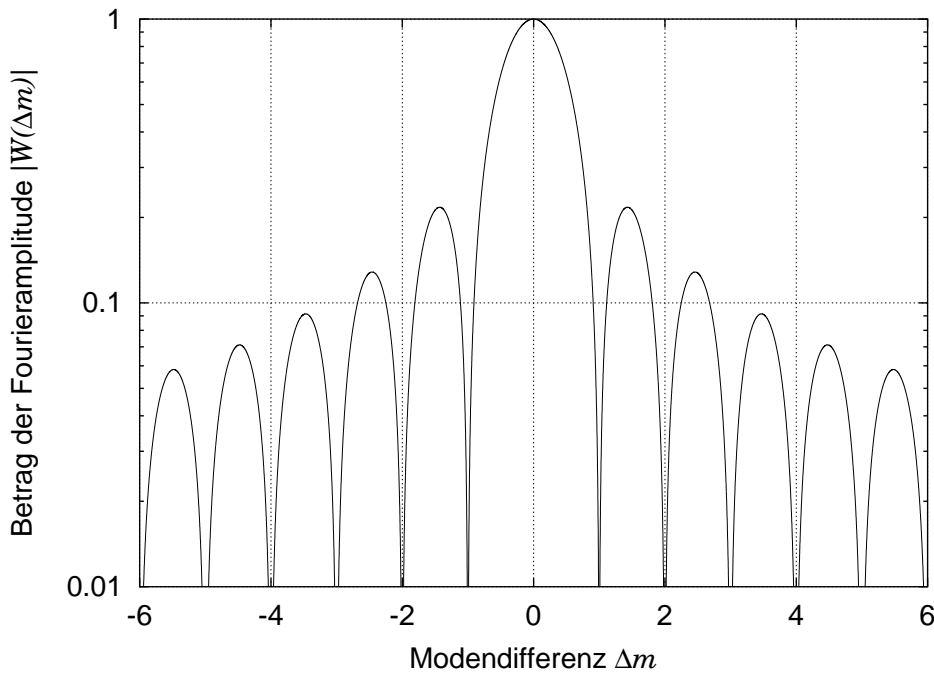


Abbildung 4.7: Der Betrag der Fouriertransformierten eines Rechteckfensters.

Die Konsequenzen lassen sich leicht am Beispiel einer Grenzlinie verdeutlichen, die nur aus einem Sinus der Mode $m_j = 4,5$ und der Amplitude $H(4,5)$ besteht. Für das Ergebnis der DFT folgt aus Gleichung 4.14 :

$$\begin{aligned} H(4) &= H(5) = 0,64 \cdot H(4,5) & (\Delta m = \pm 0,5) \\ H(3) &= H(6) = 0,21 \cdot H(4,5) & (\Delta m = \pm 1,5) \\ H(2) &= H(7) = 0,13 \cdot H(4,5) & (\Delta m = \pm 2,5) \\ &\dots\dots \end{aligned}$$

Auf diese Weise kann das Leakage stark angeregter, gebrochenzahliger Moden die Entwicklung schwächerer benachbarter Moden überdecken.

Abbildung 4.7 zeigt jedoch auch ein weiteres wichtiges Ergebnis: $W(\Delta m)$ ist Null für alle ganzzahligen und von Null verschiedenen Werte von Δm . Das bedeutet anschaulich, dass für ganzzahlige m_j **kein** Leakage stattfindet. Diese Forderung ist gemäß Gleichung 4.11 identisch mit:

$$\frac{L}{\lambda_j} \in [1, 2, 3 \dots N_x/2] \quad (4.16)$$

Gemeinhin werden drei Lösungsansätze auf dieses Problem angewandt:

- Die beste Lösung ist die experimentelle Realisierung von periodischen Randbedingungen, Gleichung 4.16 ist dann automatisch erfüllt. Die Untersuchung von Betat *et al.* (1999) über die Entstehung von Sandrippeln in einem Ringkanal mag hier als Beispiel dienen.
- Eine Präparation der anfänglichen Grenzfläche ermöglicht eine Kontrolle der λ_j , so dass L passend gewählt werden kann. Eine Untersuchung des Wachstums einzelner angeregter Moden bei der Rayleigh-Taylor-Instabilität findet sich z.B. bei Waddell *et al.* (2001).
- Die Multiplikation der Daten mit einer alternativen Fensterfunktion $w_a(x)$ ermöglicht die Wahl eines $W_a(\Delta m)$, das schneller abfällt als das $W(\Delta m)$ des Rechteckfensters. Dadurch konzentriert sich das Leakage auf benachbarte Moden, es tritt nun aber auch dann auf, wenn das ursprüngliche Signal Gleichung 4.16 erfüllt. Böckmann & Müller (2000) bestimmen z.B. die Dispersionsrelation einer autokatalytischen Reaktionsfront mit Hilfe eines sogenannten Hamming-Fensters. Eine ausführliche Diskussion der wichtigsten Fensterfunktionen findet die Leserin in Harris (1978).

In dieser Arbeit wird ein neues Verfahren namens RWOD (Reasonable Waste Of Data) präsentiert ³:

4.2.2 Einschränkung des Auswertungsfensters

Die Idee des Algorithmus besteht in der Suche nach einem „repräsentativen“ Ausschnitt aus den Rohdaten mit der Breite L_{rwod} , wobei L_{rwod} ein gemeinsames Vielfaches aller im Signal enthaltenen λ_j sein soll, also Gleichung 4.16 erfüllt. Nur die Daten innerhalb dieses Ausschnittes werden dann weiterverwendet, der Rest wird verworfen. Dem Algorithmus zugrunde liegt die implizite Annahme, dass ein solches L_{rwod} existiert und kleiner ist als L . Die Suche berücksichtigt alle Zeitschritte des Experiments, die Länge L_{rwod} und der Offset o zum Bildrand bleiben dabei konstant. Abbildung 4.3 gibt ein Beispiel eines so gewählten Ausschnitts.

An den repräsentativen oder genauer gesagt L_{rwod} -periodischen Ausschnitt werden zwei Forderungen gestellt:

³Der Quellcode des Programmes `rwod` befindet sich im Verzeichnis `programme/disp/` der beiliegenden CD.

1. Linke und rechte Seite des Ausschnitts haben zu allen Zeiten die gleiche Höhe

$$h(o, t) = h(o + L_{\text{rwod}}, t) \quad (4.17)$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} 0 &= h(o, t) - h(o + L_{\text{rwod}}, t) \\ &= \Re \left(\sum_{j=0}^n H(m_j, t) \left[e^{-2\pi i \frac{m_j o}{L}} - e^{-2\pi i \frac{m_j (o + L_{\text{rwod}})}{L}} \right] \right) \\ &= \Re \left(\sum_{j=0}^n H(m_j, t) e^{-2\pi i \frac{m_j o}{L}} \left[1 - e^{-2\pi i \frac{m_j L_{\text{rwod}}}{L}} \right] \right) \end{aligned} \quad (4.18)$$

2. Der Übergang ist glatt, die Steigung auf der linken und der rechten Seite ist identisch:

$$\frac{\partial h(o, t)}{\partial x} = \frac{\partial h(o + L_{\text{rwod}}, t)}{\partial x} \quad (4.19)$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial h(o, t)}{\partial x} - \frac{\partial h(o + L_{\text{rwod}}, t)}{\partial x} \\ &= \Re \left(\sum_{j=0}^n H(m_j, t) \frac{-2\pi i m_j}{L} \left[e^{-2\pi i \frac{m_j o}{L}} - e^{-2\pi i \frac{m_j (o + L_{\text{rwod}})}{L}} \right] \right) \\ &= \Re \left(\sum_{j=0}^n H(m_j, t) \frac{-2\pi i m_j}{L} e^{-2\pi i \frac{m_j o}{L}} \left[1 - e^{-2\pi i \frac{m_j L_{\text{rwod}}}{L}} \right] \right) \end{aligned} \quad (4.20)$$

Im Folgenden werden die drei Möglichkeiten diskutiert, unter denen sich Gleichungen 4.18 und 4.20 für alle Zeiten erfüllen lassen:

Der intendierte und mathematisch triviale Weg ist es, alle Terme in eckigen Klammern Null werden zu lassen. Dies ist genau dann der Fall, wenn für alle m_j gilt:

$$\frac{m_j L_{\text{rwod}}}{L} = \frac{L_{\text{rwod}}}{\lambda_j} \in [1, 2, \dots] \quad (4.21)$$

Ein Vergleich mit Gleichung 4.16 zeigt, dass für den so gewählten Ausschnitt L_{rwod} das Leakage erfolgreich vermieden wird.

Da die experimentellen Ergebnisse nur reale Werte für h liefern, könnten Kombinationen von o und L_{rwod} , bei denen das Produkt aus eckiger Klammer und Exponentialfunktion rein imaginär ist, zu Fehlern führen. Ein Beispiel wäre für einen einfachen Sinus die Wahl von $L_{\text{rwod}} = 0.5 \lambda$ mit einem $o = 0$; linke und rechte Schnittkante lägen konstant auf der Höhe Null. Da jedoch auch die Steigung ausgewertet wird, bzw. in Gleichung 4.20 verglichen mit Gleichung 4.18 ein zusätzlicher Faktor i in diesem Produkt auftaucht, kann diese Möglichkeit ausgeschlossen werden.

Gleichung 4.18 und 4.20 können prinzipiell auch durch die Wahl geeigneter $H(m_j, t)$ erfüllt werden. Hierfür wird Gleichung 4.18 für alle Zeitpunkte t_i mit $i \in [1 : N_t]$ als Matrixgleichung dargestellt:

$$\begin{pmatrix} H(m_1, t_1) & \cdots & H(m_n, t_1) \\ H(m_1, t_2) & \cdots & H(m_n, t_2) \\ H(m_1, t_3) & \cdots & H(m_n, t_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ H(m_1, t_{N_t}) & \cdots & H(m_n, t_{N_t}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} e^{-2\pi i \frac{m_1 o}{L}} \left[1 - e^{-2\pi i \frac{m_1 L_{\text{rwod}}}{L}} \right] \\ \vdots \\ e^{-2\pi i \frac{m_n o}{L}} \left[1 - e^{-2\pi i \frac{m_n L_{\text{rwod}}}{L}} \right] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

Gleichung 4.22 hat nur dann eine nichttriviale Lösung, wenn der Rang r der Matrix kleiner ist als n . Die Zeitentwicklung der H wird im linearen Regime beschrieben durch: $H(m_j, t) \sim e^{\sigma_j t}$. Solange

1. die Wachstumsraten σ_j paarweise verschieden sind und
2. mehr Zeitschritte als relevante (stark angeregte) Moden betrachtet werden ($N_t \geq n$),

sind die $H(m_j, t)$ linear unabhängig, und es gilt $r = n$. Damit verbleibt das Erfüllen von Gleichung 4.21 als einzige Möglichkeit.

4.2.3 Implementierung

Aufgrund des Rauschanteils der $h(x, t)$ können in der Praxis Gleichung 4.17 und 4.19 nur näherungsweise erfüllt werden. Der Algorithmus sucht zunächst für jeden möglichen Wert von L_{rwod} den Offset o_{min} , für den die Höhendifferenzsumme ein Minimum besitzt. Der Wert $S_h(L_{\text{rwod}})$ dieses Minimums:

$$S_h(L_{\text{rwod}}) = \min_o \left(\sum_{t=1}^{N_t} |h(o, t) - h(o + L_{\text{rwod}}, t)| \right) \quad (4.23)$$

ist in Abbildung 4.8 (a) dargestellt. Ausgewertet wird die in Abbildung 2.7 bzw. 4.3 dargestellte Frontentwicklung.

Für jedes Wertepaar o_{min} und L_{rwod} wird dann die Steigungsdifferenzsumme S_s :

$$S_s(L_{\text{rwod}}) = \sum_{t=1}^{N_t} \frac{\partial h(o_{\text{min}}, t)}{\partial x} - \frac{\partial h(o_{\text{min}} + L_{\text{rwod}}, t)}{\partial x} \quad (4.24)$$

bestimmt. Die Ableitungen werden als Höhendifferenz zum jeweiligen im Bild gelegenen Nachbarpixel gebildet. Dieses Verfahren ist deutlich suboptimal, da die so bestimmten Steigungen stark rauschbehaftet sind. Um wenigstens eine Trendaussage fällen zu können, wird auf eine Betragsbildung in der Summe verzichtet. In Abbildung 4.8 (b) sind die so bestimmten Werte von S_s dargestellt.

Als Endergebnis wird der größte Wert von L_{rwod} gewählt, der die folgenden drei Bedingungen erfüllt:

- S_h hat ein lokales Minimum, wobei die durchschnittliche Höhendifferenz pro Zeitschritt S_h/N_t kleiner als drei Pixel ist.

- Die gemittelte Steigungsdifferenz S_s/N_t ist kleiner als 1 Pixel/Pixel.
- Eine visuelle Kontrolle von Bedingung 4.19 ist zufriedenstellend.

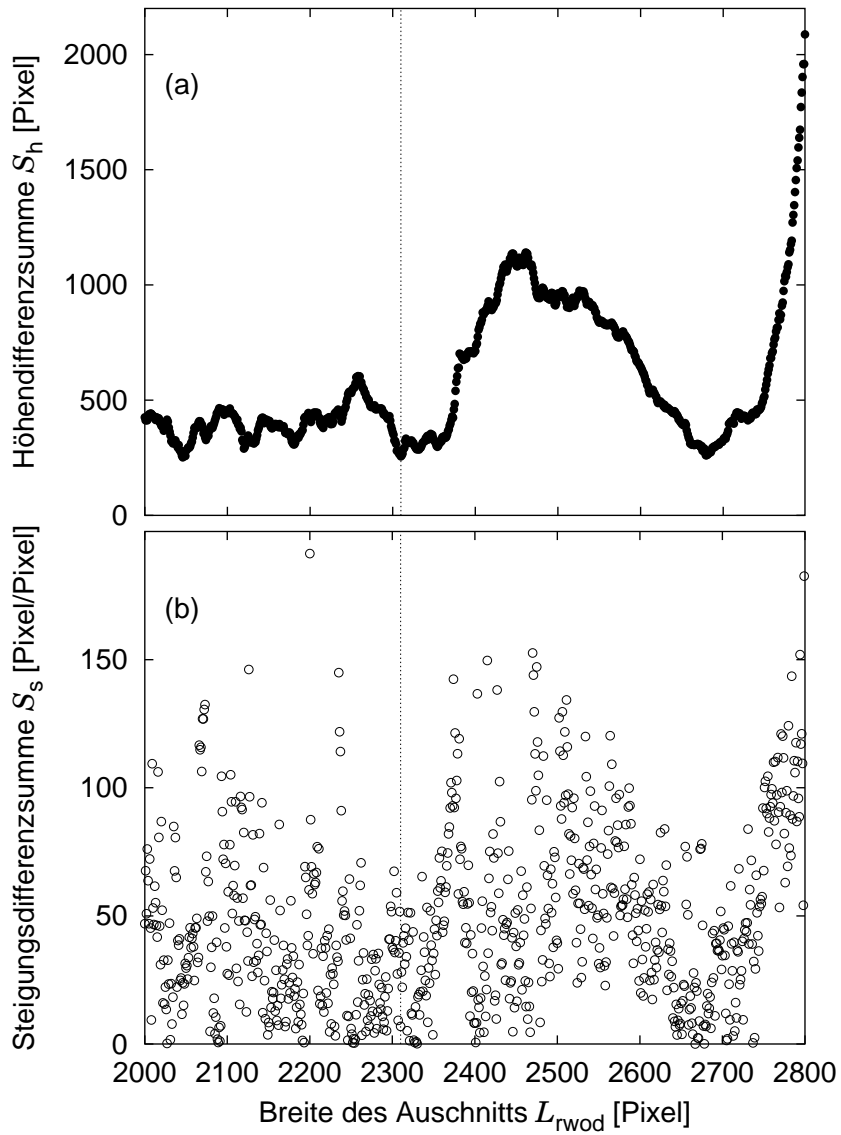


Abbildung 4.8: Minimale Höhendifferenzsumme S_h (a) und dazugehörige Steigungsdifferenzsumme S_s (b) der in Abbildung 4.3 dargestellten Frontentwicklung in Abhängigkeit von L_{rwod} . Die gestrichelte Linie markiert den für die Auswertung gewählten Wert $L_{\text{rwod}} = 2310$.

Falls kein L_{rwod} existiert, das diese Bedingungen erfüllt, wird das Experiment verworfen, was in etwa 10% der Fälle eintritt. Ansonsten wird die Frontkurve zwischen o und $o + L_{\text{rwod}}$ einer DFT (diskrete Fouriertransformation) unterzogen, welche die Fourierspektren $H(m, t)$ als Endergebnis des Programmes liefert.

Im Falle der in Abbildung 4.3 dargestellten Frontentwicklung, wird $L_{\text{rwod}} = 2310$ Pixel gewählt. Die Entwicklung der zugehörigen Höhendifferenz $\Delta h(t) = h(o, t) - h(o + L_{\text{rwod}}, t)$ ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

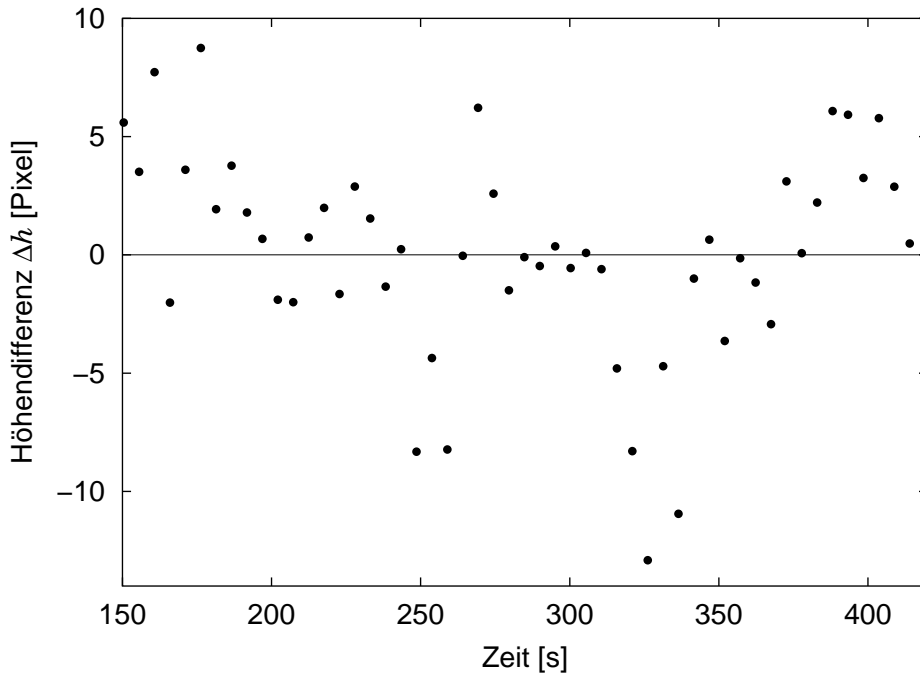


Abbildung 4.9: Zeitliche Entwicklung der Höhendifferenz Δh des in Abbildung 4.3 dargestellten Ausschnitts der Breite $L_{\text{rwod}} = 2310$ Pixel.

Eine deutliche Verbesserung des Verfahrens ist möglich, indem die Korrelation über einen kleinen Randbereich bestimmt wird, anstatt einzelne Pixel auszuwerten. Die Suche nach einem Schnitt, der diesen Wert maximiert, würde Bedingung 4.17 und 4.19 gleichermaßen erfüllen.

4.3 Teilchenverfolgung

Das Strömungsfeld im Elektrolyten wird mittels Particle Image Velocimetry (PIV) vermessen: kleine Tracerpartikel bewegen sich mit dem sie umgebenden Fluid, aus dieser Bewegung lässt sich die lokale Geschwindigkeit $\vec{v}(x, y, z, t)$ der Strömung bestimmen. Wie aus Abbildung 2.2 deutlich wird, findet bei der dichtegetriebenen Konvektion die Bewegung des Fluids in der y - z -Ebene statt. Um deren Einfluss auf die Strukturbildung untersuchen zu können, erfolgt die Beobachtung in der x - y -Ebene. Dies hat zur Konsequenz, dass in jedem Bildausschnitt unterschiedliche Richtungen und Beträge von \vec{v} auftreten können, je nach der Höhe z , in der sich der Tracer bewegt. Die Methode, das Strömungsfeld aus dem Maximum der Korrelation einzelner Bildsegmente zu bestimmen (Raffel *et al.*, 1998), versagt in dieser Situation. Die Lösung besteht in der Verfolgung der Bewegung der einzelnen Tracerpartikel, um auf diese Weise eine Lagrange'sche Beschreibung des Strömungsfeldes zu erhalten.

Bild 4.10 zeigt auf der linken Seite eine Superposition von drei Einzelbildern, wobei die Tracerpartikel aufgrund der Dunkelfeldmikroskopie als weiße Punkte vor einem schwarzem Hintergrund erscheinen. Die zusammenhängende weiße Fläche am Boden des Bildes repräsentiert den Anodendraht. Darüber schließt sich ein Bereich an, in dem viele Partikel an drei in y -Richtung verschobenen Punkten erscheinen, was durch ihre Bewegung in der Konvektionsrolle verursacht wird. Im obersten Drittel des Bild befinden sich die Partikel außerhalb der Konvektionsrolle und damit in Ruhe. Die rechte Seite zeigt das dazugehörige Strömungsfeld, welches mit dem im nächsten Abschnitt vorgestellten Programmpaket *Artemis* bestimmt wird.

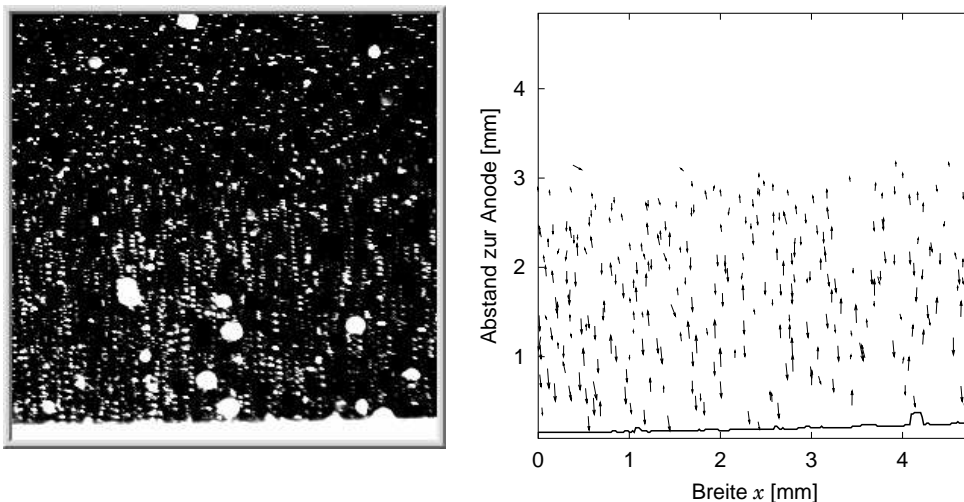


Abbildung 4.10: Konvektionsrolle vor der Anode. Links: Superposition von drei mittels Dunkelfeldmikroskopie aufgenommenen Bildern, der Bildabstand beträgt jeweils 4 s. Rechts: Von *Artemis* detektiertes Strömungsfeld. Nur Partikel mit $|\vec{v}| > 4,7 \mu\text{m/s}$ sind eingezeichnet, die Pfeillänge entspricht der Strecke, die sie in 8 s zurücklegen.

4.3.1 Artemis

Artemis ist ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Paket von Kommandozeilenprogrammen, welche aus einer Bildserie mittels Einzelpartikelverfolgung das Strömungsfeld rekonstruieren. Der Quellcode befindet sich zusammen mit weitergehender Dokumentation und einem Tutorial im Verzeichnis `programme/artemis` der beiliegenden CD. Artemis speichert alle Ergebnisse in einer mysql-Datenbank⁴. Neben der effizienten Handhabung der anfallenden Datenmengen ermöglicht dies auch eine flexible Beantwortung komplexer physikalischer Fragestellungen. Eine brauchbare Einführung in die dafür notwendige Programmiersprache SQL findet sich bei Taylor (1998). Artemis unterliegt der GNU Public License⁵.

Im Folgenden werden die Begriffe Entität und Partikel unterschieden: Eine Entität ist eine kleine, zusammenhängende, weiße Fläche in einem Bild, die beweist, dass dort etwas existiert, was Licht streuen kann. Sie wird zum Partikel, wenn der PIV-Algorithmus eine kontinuierliche Geschichte ihrer Bewegung in fünf aufeinanderfolgenden Bildern rekonstruieren kann.

Die Auswertung einer Bildserie geschieht in fünf Teilschritten mit den folgenden Programmen:

1. Mit `db_init` wird eine neue Datenbank als Container für die nachfolgenden Resultate angelegt.
2. `front_db` binarisiert die Bilder mit einem globalen Schwellwert und bestimmt dann den Verlauf der Front von Elektrode oder Deposit.
3. `enti_quot_db` bestimmt die Schwerpunkte aller Entitäten im Bild und trägt sie in die Datenbank ein. Das zur Identifizierung der Entitäten verwendete Verfahren wird in Abschnitt 4.3.2 genauer beschrieben. Mit diesem Schritt sind alle Informationen aus den Bildern extrahiert.
4. `p_2_f` sucht in der Datenbank nach plausiblen Abfolgen von Entitäten in fünf aufeinanderfolgenden Zeitschritten. Im Erfolgsfall wird die Geschwindigkeit \vec{v} des so gefundenen Partikels berechnet und in der Datenbank eingetragen. Details des Algorithmus werden in Abschnitt 4.3.3 diskutiert.
5. Die Ergebnisse können mit mehreren Programmen visualisiert oder statistisch aufbereitet werden:
 - Die Programme `make_histo_v` und `make_histo_alpha` berechnen Histogramme von Länge und Winkel von \vec{v} in beliebig räumlich und zeitlich einschränkbar Bildbereichen.
 - `stroemungsfeld` erzeugt mit Hilfe von Gnuplot Bilder des Strömungsfelds. Abbildung 4.10 rechts gibt ein Beispiel.
 - Das Programm `film_ab` erzeugt Bitmaps für die Produktion animierter Gifs. Die Dateien `anode_piv.gif` und `katode_piv.gif` im Verzeichnis `filme/konvektion` der CD sind Beispiele für derart ausgewertete Messungen.

⁴<http://www.mysql.com>

⁵<http://www.gnu.org/copyleft/gpl.html>

4.3.2 Bildsegmentierung

enti_quot_db arbeitet in zwei Schritten. Zuerst wird das Bild segmentiert, d.h. für jedes Pixel wird entschieden, ob es zu irgendeiner Entität gehört oder zum Hintergrund. Anschließend werden die einzelnen Entitäten identifiziert. Hierzu werden jeweils alle Entitätspixel bestimmt, die mindestens eine gemeinsame Kante haben und deshalb zur gleichen Entität gehören. Aus den Koordinaten dieser Einzelpixel, gewichtet mit ihrem ursprünglichen Grauwert, wird der Schwerpunkt der Entität berechnet und in die Datenbank eingetragen.

Segmentierung bedeutet eine Binarisierung des Bildes. Die in Abbildung 3.6 gezeigte Inhomogenität der Beleuchtung macht die Verwendung eines globalen Schwellwertes ungeeignet. Das optimale Verfahren ist eine pixelweise Division der Grauwerte mit den Grauwerten $g_0(x, y)$ eines Hintergrundbildes, welches ohne Partikel aufgenommen wird. Wenn das Verhältnis q

$$q = \frac{g(x, y, t)}{g_0(x, y)} \quad (4.25)$$

größer ist als ein Schwellwert q_{krit} , wird das Pixel als Entitätspixel gewertet und auf weiß gesetzt, ansonsten zählt es zum schwarzen Hintergrund.

Um einen Ersatz für das nicht vorhandene Hintergrundbild zu gewinnen, wird das jeweils bearbeitete Bild mehrfach mit einem Tiefpassfilter behandelt, bis alle Entitäten zu einer mittleren lokalen Helligkeit verschmiert sind. Abbildung 4.12 zeigt das so aus Abbildung 4.11 gewonnene Hintergrundbild. Implementiert wird der Tiefpass als ein Gaußfilter mit einer 3×3 Matrix, der N_{tp} mal in Serie auf das Bild angewandt wird, wobei die Zwischenergebnisse in Gleitkommazahlen gespeichert werden. Pixel, die zur Front oder dem Deposit gehören, werden bei der Filterung ausgespart.

Abbildung 4.13 zeigt das Resultat einer pixelweisen Bilddivision von Abbildung 4.11. Das Ergebnis der Segmentierung ist abhängig von q_{krit} und N_{tp} . Wie aus Abbildung 4.14 ersichtlich ist, gibt es keine speziell ausgezeichneten Werte für q_{krit} und N_{tp} . Die in dieser Arbeit präsentierten Experimente werden alle mit $N_{\text{tp}} = 10$ ausgewertet, für q_{krit} werden jeweils mindestens drei unterschiedliche Werte untersucht. Die besten Erkennungsraten werden mit q_{krit} zwischen 1,3 und 1,5 erzielt.

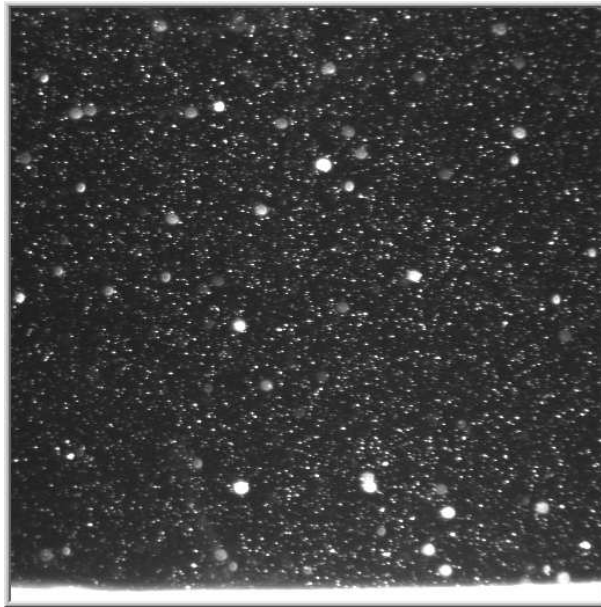


Abbildung 4.11: Ein in Dunkelfeldmikroskopie aufgenommenes Bild der Anode. Die Bildbreite entspricht 8,7 mm.

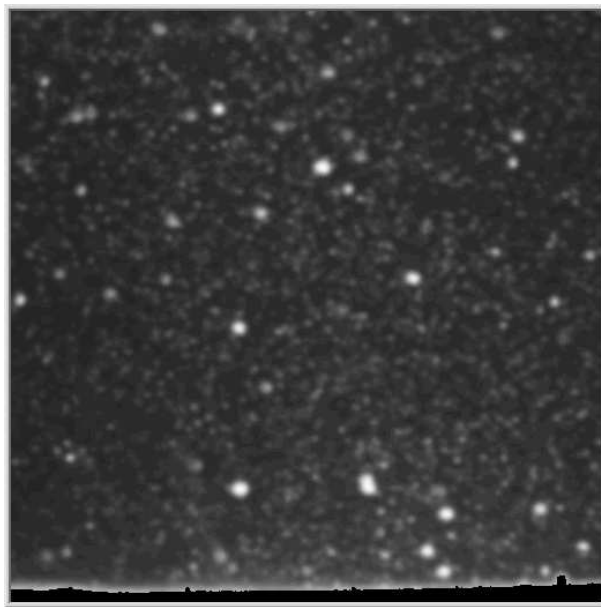


Abbildung 4.12: Hintergrundbild, gewonnen durch 10-malige Tiefpassfilterung von Abbildung 4.11.

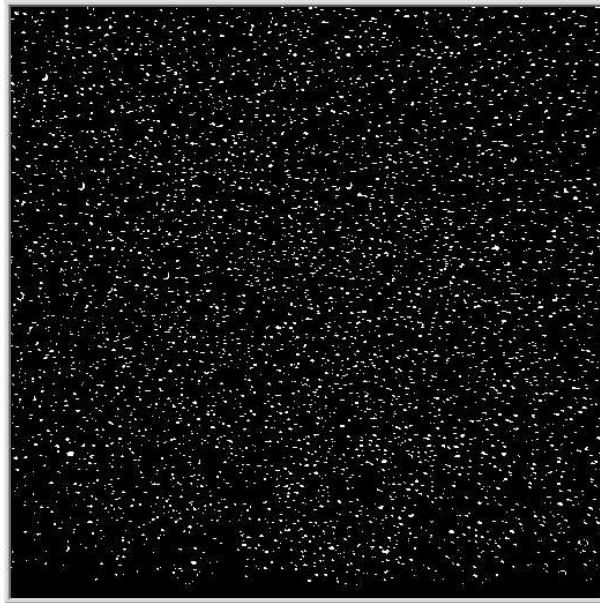


Abbildung 4.13: Ergebnis der Bildsegmentierung von Abbildung 4.11 mit den Werten $q_{\text{krit}} = 1,5$ und $N_{\text{tp}} = 10$.

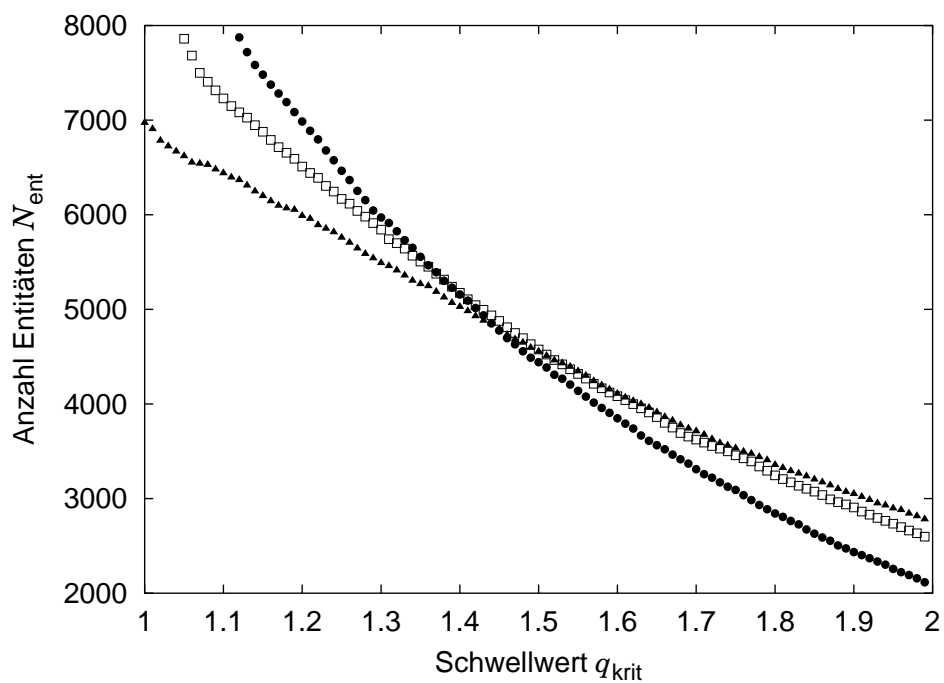


Abbildung 4.14: Anzahl der in Bild 4.11 detektierten Entitäten in Abhängigkeit von q_{krit} und der Anzahl der Tiefpassfilterungen: $N_{\text{tp}} = 5$ (\bullet), 10 (\square), 20 (\blacktriangle).

4.3.3 Suchalgorithmus

Das Ziel von `p_2.f` ist es, für jede Entität, die zum Zeitpunkt $t = n$ existiert, zwei mögliche Ahnen zu den Zeitpunkten $t = n - 1$ und $t = n - 2$ sowie zwei mögliche Nachfahren zu den Zeitpunkten $t = n + 1$ und $t = n + 2$ zu finden. Die Positionen dieser fünf Entitäten müssen dabei als die Spur eines Partikels verstanden werden können, das sich mit in erster Näherung konstantem \vec{v} bewegt. In der vorliegenden Implementierung ist ein konstanter zeitlicher Bildabstand eine notwendige Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz des Programmes. In Abbildung 4.15 sind die einzelnen Schritte der Suche nach potentiellen Vorfahren dargestellt:

1. Schritt: Alle Entitäten des Bildes $t = n$ werden der Reihe nach bearbeitet. Die aktuelle Start-Entität ist blau markiert.
2. Schritt: Zum Zeitpunkt $t = n - 1$ wird die Entität bestimmt, die der Position der blauen Entität am nächsten liegt. Falls deren Abstand größer ist als der primäre Suchradius r_{prim} (cyan), wird die Start-Entität verworfen und zu Schritt 1 zurückgekehrt.
3. Schritt: Falls die Entität, wie hier die Lilane, innerhalb des primären Suchradius liegt, wird sie als Ahne der Start-Entität akzeptiert. Die Geschwindigkeit \vec{v}_1 wird aus dem Abstand der beiden bestimmt.
4. Schritt: Die Suche nach einem potentiellen Urahnem zum Zeitpunkt $t = n - 2$. Dazu berechnet der Algorithmus zunächst aus der Position des Ahnen zum Zeitpunkt $t = n - 1$ und der Geschwindigkeit $-\vec{v}_1$ einen Erwartungswert. Dieser Punkt wird durch den offenen dunkelblauen Punkt repräsentiert. Dann wird die nächstliegende Entität bestimmt. Falls deren Abstand größer ist als der sekundäre Suchradius r_{sek} (dunkelblau), wird die Start-Entität verworfen und zu Schritt 1 zurückgekehrt.
5. Schritt: Falls ein Urahnem innerhalb des sekundären Suchradius gefunden wird, wird die Geschwindigkeit \vec{v}_2 bestimmt.

Die Schritte 4. und 5. werden dann sinngemäß für die Zeitpunkte $t = n + 1$ und $t = n + 2$ wiederholt. Wenn auch diese beiden Suchvorgänge erfolgreich verlaufen, wird die Geschwindigkeit des Start-Entität als Mittelwert der vier Zwischenbildgeschwindigkeiten \vec{v}_1 bis \vec{v}_4 berechnet. Abschließend wird die Start-Entität in der Datenbank als Partikel markiert und ihre Geschwindigkeit abgespeichert.

Die Tatsache, dass bei jedem Suchvorgang jeweils nur die nächstgelegene Entität berücksichtigt wird, verschlechtert die Erkennungsrate für schnelle Partikel. Als Gegenmaßnahme erfolgt die Auswertung zweistufig: in einem ersten Durchgang werden nur Partikel berücksichtigt, deren Geschwindigkeit kleiner als 0,5 Pixel/Bild ist. Dadurch arbeitet der zweite Durchgang mit wesentlich leeren Bildern, was die Erkennung schneller Partikel vereinfacht. Abbildung 4.16 zeigt am Beispiel einer anodischen Konvektionsrolle, wie sich die Anzahl der im

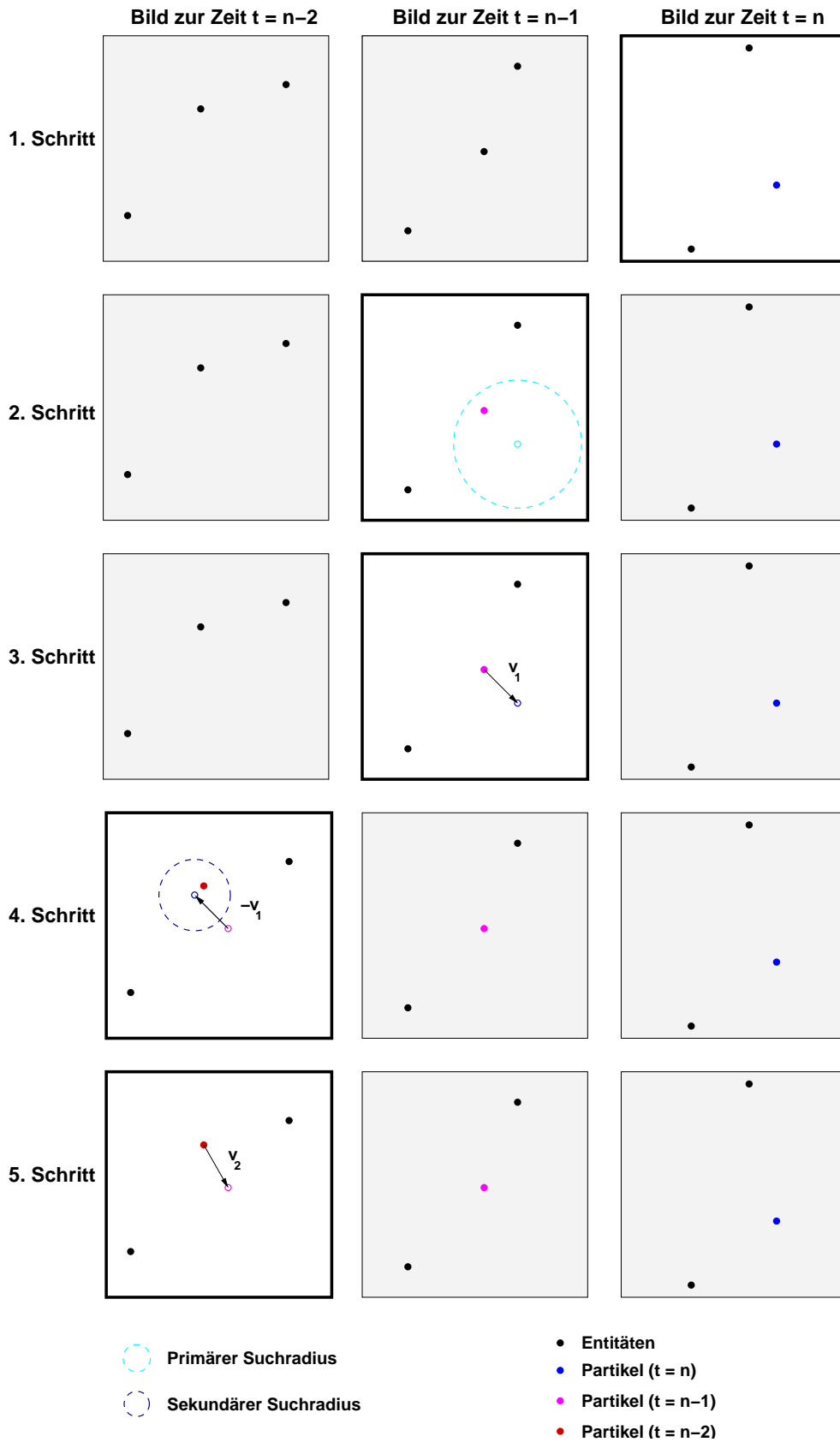


Abbildung 4.15: Die fünf Schritte der Suche nach potentiellen Vorfahren der Start-Entität. Das bearbeitete Bild ist jeweils schwarz umrahmt.

ersten und zweiten Durchgang detektierten Partikel entwickelt: mit wachsender Länge der Konvektionsrolle steigt der Anteil der Partikel mit $|\vec{v}| > 0,5$ Pixel/Bild. Insgesamt werden $\approx 2/3$ aller Entitäten als Partikel erkannt.

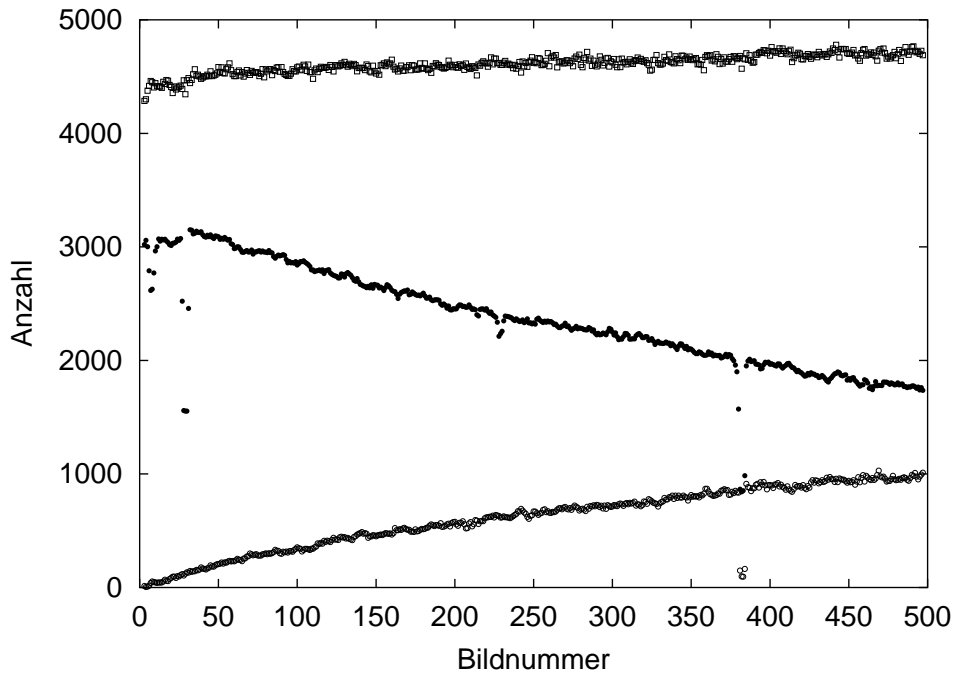


Abbildung 4.16: Anzahl der Entitäten \square und der im ersten (\bullet) und zweiten (\circ) Durchgang von `p_2.f` gefundenen Partikel. Ausgewertet wird eine wachsende anodische Konvektionsrolle.

4.3.4 Wahl der Suchradien

`p_2.f` führt zwei neue Parameter ein: den primären Suchradius r_{prim} und den sekundären Suchradius r_{sek} . Für beide lassen sich sinnvolle Werte aus dem Experiment motivieren.

r_{prim} bestimmt die Geschwindigkeit des schnellsten Partikels, das noch gefunden werden kann. Das Histogramm der Partikelgeschwindigkeiten in Abbildung 4.17 demonstriert diesen Einfluss von r_{prim} . Die in der ausgewerteten Bildserie auftretenden Geschwindigkeiten sind kleiner als 3,8 Pixel/Bild. Mit der Wahl $r_{\text{prim}} = 2$ oder 3 Pixel werden die schnelleren Partikel nicht vollständig detektiert.

Der optimale Wert von r_{sek} wird durch einen Kompromiss bestimmt. Je größer r_{sek} gewählt wird, desto mehr toleriert der Algorithmus eine Beschleunigung des Partikels während des Messvorganges. Da der Algorithmus in einer gerasterten Welt lebt, werden außerdem zufällige Schwankungen des Schwerpunktes von Einpixel-Entitäten auftreten. Eine untere Grenze für r_{sek} ist somit 1 Pixel. Je größer r_{sek} jedoch gewählt wird, desto größer wird die Wahrscheinlichkeit, dass irrtümlich ein Partikel detektiert wird.

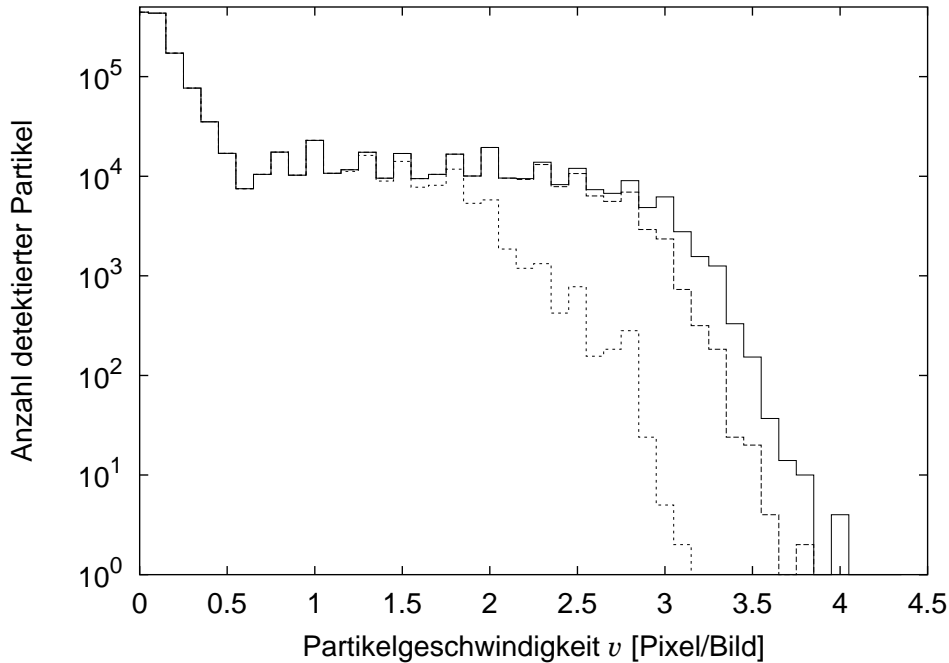


Abbildung 4.17: Histogramm der Partikelgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom primären Suchradius: $r_{\text{prim}} = 2$ Pixel (gepunktete Linie), 3 Pixel (gestrichelte Linie) und 4 Pixel (durchgezogene Linie).

Eine obere Grenze für die Fehlerrate F des Algorithmus lässt sich abschätzen, indem fünf Bilder betrachtet werden, in denen jeweils zufällig N_{ent} Entitäten platziert werden. Alle in dieser Situation detektierten Partikel sind Fehler ⁶.

Die Fläche eines Bildes beinhaltet $N_x N_y$ Quadratpixel. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine zufällig im Bild platzierte Entität außerhalb des sekundären Suchradius liegt, beträgt somit: $1 - \frac{\pi r_{\text{sek}}^2}{N_x N_y}$. Damit folgt für die Wahrscheinlichkeit, dass alle N_{ent} Entitäten außerhalb des Suchradius platziert sind: $\left(1 - \frac{\pi r_{\text{sek}}^2}{N_x N_y}\right)^{N_{\text{ent}}}$

Für die erfolgreiche Erkennung eines Pixels ist jedoch die Wahrscheinlichkeit p interessant, dass mindestens eine Entität innerhalb des sekundären Suchradiuses liegt:

$$p = 1 - \left(1 - \frac{\pi r_{\text{sek}}^2}{N_x N_y}\right)^{N_{\text{ent}}} \quad (4.26)$$

Um auf Partikel plädieren zu können, müssen drei Ahnen/Nachfolger in sekundären Suchradien gefunden werden. Während der Bearbeitung der N_{ent} Entitäten im Ausgangsbild, können N_{ent} irrtümliche Detektionen auftreten. Die Gesamtfehlerrate pro Bild F beträgt somit $F = N_{\text{ent}} p^3$ oder:

$$F(N_{\text{ent}}, r_{\text{sek}}) = N_{\text{ent}} \left(1 - \left(1 - \frac{\pi r_{\text{sek}}^2}{N_x N_y}\right)^{N_{\text{ent}}}\right)^3 \quad (4.27)$$

⁶Diese Überlegungen entstanden in Zusammenarbeit mit Peter Kohlert.

Abbildung 4.18 illustriert die Abhängigkeit der Fehlerrate von r_{sek} und N_{ent} . Diese Abschätzung von F stellt eine obere Schranke dar, die reale Fehlerate von `p_2.f` ist besser, da im ersten Durchgang r_{sek} effektiv auf 0,5 Pixel reduziert ist und im zweiten Durchgang eine deutlich reduzierte Anzahl Entitäten bearbeitet wird. Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wurden mit einem r_{sek} von 1,5 Pixeln gewonnen, Die Werte für N_{ent} liegen zwischen 3000 und 5000 in Bildern der Größe $N_x = N_y = 512$ Pixel.

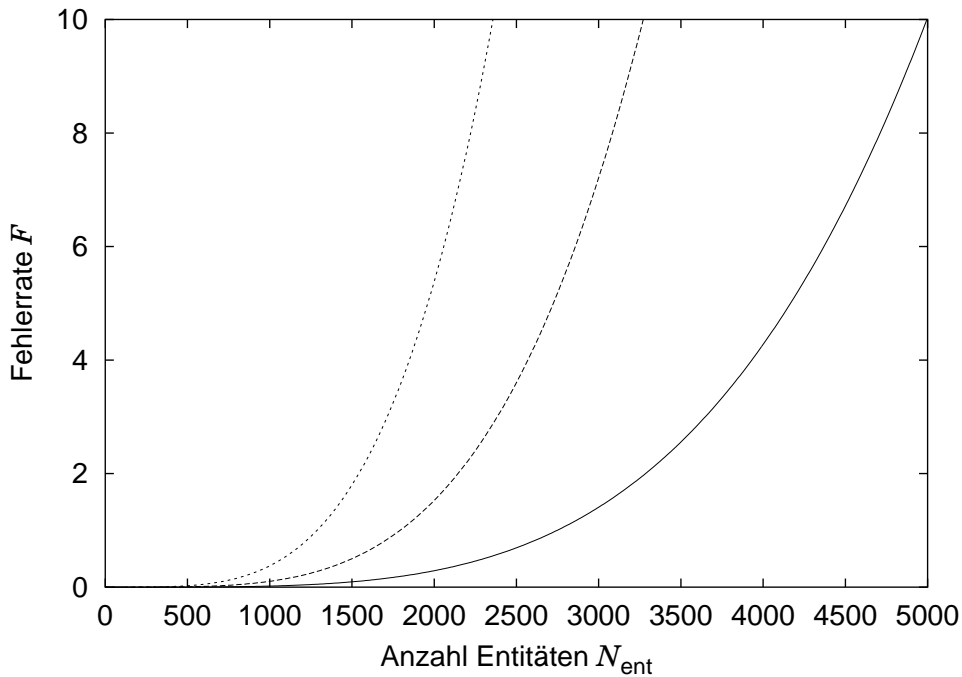


Abbildung 4.18: Abhängigkeit der Fehlerrate vom sekundären Suchradius: $r_{\text{sek}} = 2,5$ Pixel (gepunktete Linie), 2 Pixel (gestrichelte Linie) und 1,5 Pixel (durchgezogene Linie). Die Bildgröße beträgt $N_x = N_y = 512$ Pixel.

Kapitel 5

Geometrische Eigenschaften

Suche zuerst die Fakten; dann kannst du sie nach Belieben verdrehen.

Mark Twain

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Charakterisierung der räumlichen Struktur des Deposits. In Abschnitt 5.1 wird die Wachstumsgeschwindigkeit der Finger bestimmt, Abschnitt 5.2 untersucht deren Ausdehnung in z -Richtung und Abschnitt 5.3 widmet sich der Frage, ob die Fingerbildung ein fraktales Phänomen ist.

5.1 Wachstumsgeschwindigkeit

Um die zeitliche Entwicklung der Finger zu beschreiben, ist in Abbildung 5.1 die Position des höchsten Punktes $h_{\max}(t)$ und des tiefsten Punktes $h_{\min}(t)$ der Front dargestellt. Drei unterschiedliche Phasen sind erkennbar:

- Während der ersten 20 s des Experimentes tritt kein sichtbares Wachstum auf, h_{\max} ist konstant. Dieser Zeitraum ist die Sands-Zeit, in der die Kupferionenkonzentration unmittelbar vor der Katode auf Null absinkt.
- Das danach einsetzende Wachstum benötigt etwa 90 s, ehe eine auf der gesamten Breite der Elektrode zusammenhängende Depositschicht entstanden ist. Das Ende dieser Phase wird durch den ersten stufenhaften Anstieg von h_{\min} markiert. Im gleichen Zeitraum bildet sich auch die Kupferhydroxidschicht.
- Nach etwa 110 s setzt die Fingerinstabilität ein.

Für die weitere Auswertung in den folgenden Kapiteln wird die mittlere Geschwindigkeit v_0 der Front benötigt. Diese wird durch Geradenanpassungen an die Entwicklung der mittleren Höhe der Front $h_0(t)$ bestimmt. h_0 entspricht der Mode 0 der diskreten Fouriertransformation. Abbildung 5.2 zeigt die zeitliche Entwicklung von h_0 für drei identische Experimente.

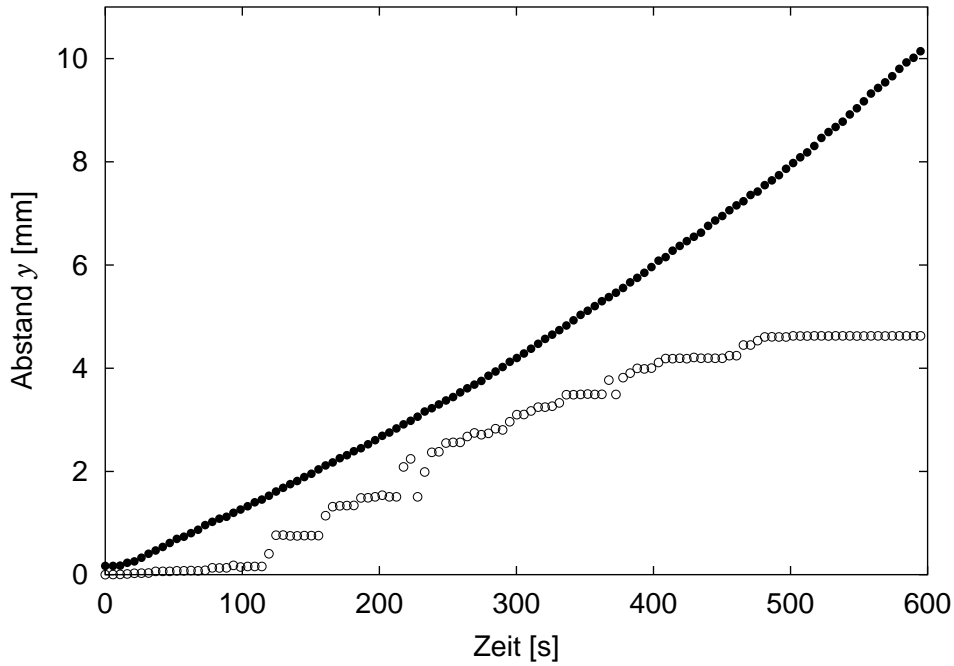


Abbildung 5.1: Zeitliche Entwicklung der Position des höchsten Punktes h_{\max} (●) und tiefsten Punktes h_{\min} (○). Ausgewertet wird das Experiment aus Abbildung 2.7.

Die Abhängigkeit der mittleren Frontgeschwindigkeiten von den experimentellen Parametern ist in Tabelle 5.1 dargestellt. Alle Ergebnisse entsprechen dem Mittelwert aus 3 Experimenten.

U [V]	d [μm]	v_0 [$\mu\text{m/s}$]
15	125	11,7
15	155	12,5
15	250	13,3
19	250	15,9

Tabelle 5.1: Mittlere Frontgeschwindigkeiten v_0 in Abhängigkeit von angelegter Spannung U und Zelldicke d . Der Elektrolyt besteht aus 50 mM CuSO_4 und 4 mM Na_2SO_4 .

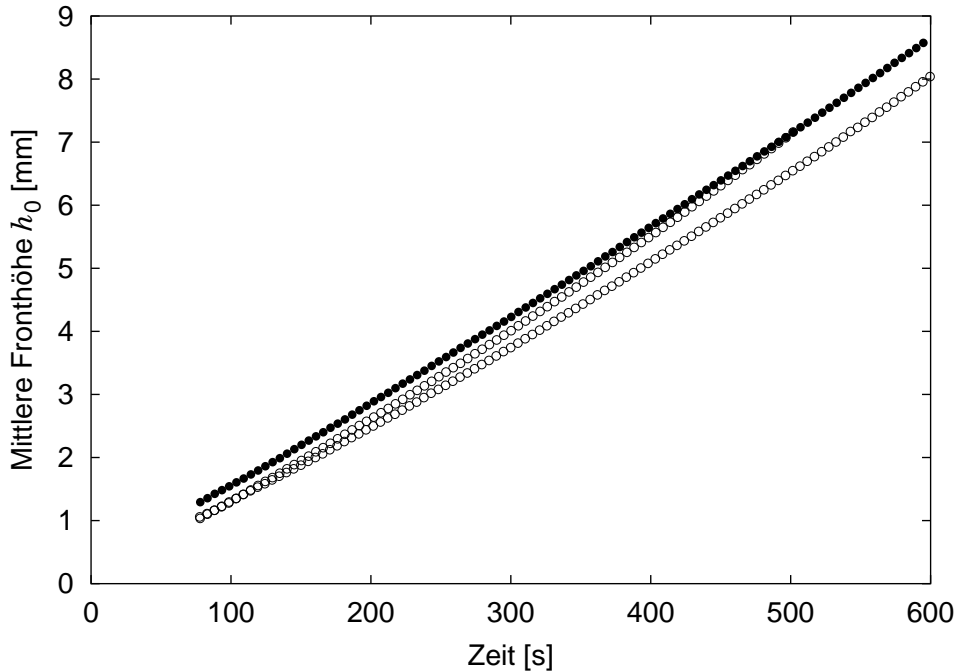


Abbildung 5.2: Zeitliche Entwicklung der mittleren Fronthöhe h_0 in drei Experimenten mit $d = 250 \mu\text{m}$ und $U = 15 \text{ V}$. Die mit \bullet dargestellten Messwerte entsprechen dem Experiment aus Abbildung 2.7. Um die Suche nach einem geeigneten Ausschnitt zu optimieren, wertet das Programm `rword` die Frontentwicklung der ersten 77 s nicht aus, dadurch wird auch h_0 in diesem Zeitraum nicht bestimmt.

5.2 Höhe des Deposits

Die mittlere Ausdehnung d_{dep} des Deposits in z -Richtung kann nur indirekt bestimmt werden. Sie entspricht dem Quotienten aus dem Volumen V_{dep} des abgeschiedenen Materials und der vom Deposit eingenommenen Fläche A_{dep} . V_{dep} kann anhand des Faradayschen Gesetzes aus der zugeführten Ladung Q berechnet werden.

Abbildung 5.3 zeigt die zeitliche Entwicklung der Stromstärke I für unterschiedliche experimentelle Parameter. Der leichte Abfall zu Beginn der Experimente markiert die Sands-Zeit. Die zugeführte Ladung $Q(t)$ eines Experimentes ergibt sich aus dem Integral $\int_0^t I(t) dt$.

Für die Bestimmung der Fläche $A_{\text{dep}}(t)$ des Deposits werden zunächst alle Bilder eines Experimentes mit einem einheitlichen Schwellwert g_s binarisiert. g_s ist der Mittelwert der Minima der Grauwertistogramme der ersten 20 Bilder des Experimentes (vergl. Abbildung 4.2). $A_{\text{dep}}(t)$ wird dann aus der Anzahl der schwarzen Pixel bestimmt.

In Abbildung 5.4 ist A_{dep} als Funktion von Q aufgetragen. Für $Q \leq 1 \text{ As}$ werden die Experimente recht gut durch eine Gerade mit der Steigung $150 \text{ mm}^2/\text{As}$

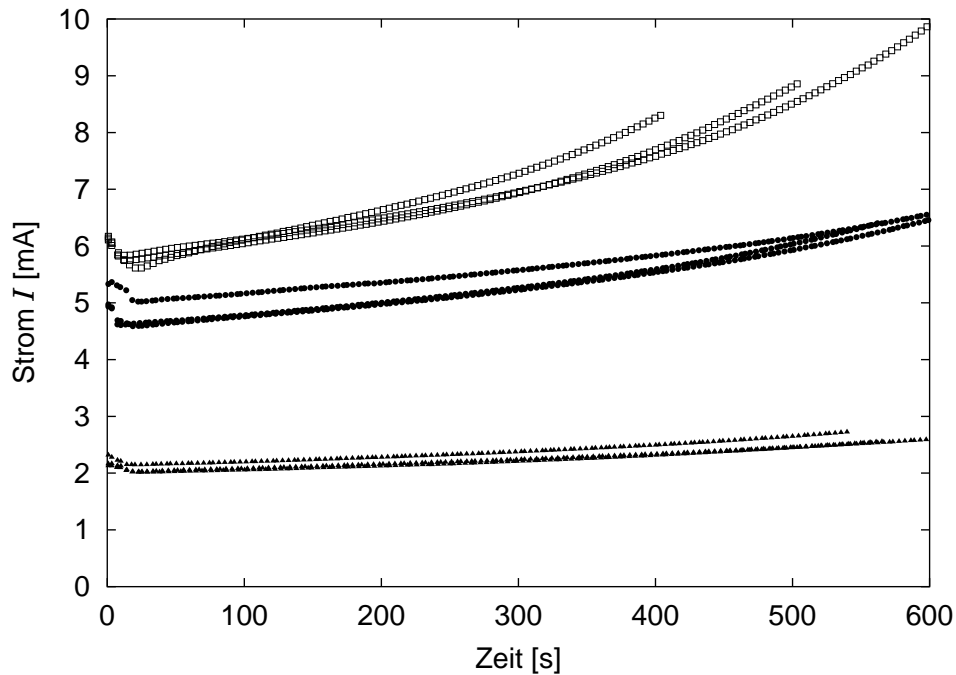


Abbildung 5.3: Zeitliche Entwicklung der Stromstärke. Die angelegte Spannung beträgt 15 V (\bullet , \blacktriangle) und 19 V (\square), die Zellhöhe 250 μm (\bullet , \square) und 125 μm (\blacktriangle).

beschrieben. Da dieser Proportionalitätsfaktor unabhängig von den unterschiedlichen experimentellen Parametern ist, gilt dies auch für d_{dep} . Die Abweichung der Experimente mit $d = 125 \mu\text{m}$ und $U = 15 \text{V}$ von der Geradenform weist entweder auf eine Zeitabhängigkeit von d_{dep} hin oder auf eine Änderung der chemischen Zusammensetzung des Deposits.

López-Salvans *et al.* (1997a) zeigen, dass das Deposit aus etwa 15% Cu und 85% Cu_2O besteht. 1 As scheidet $5,18 \cdot 10^{-6}$ Mol Cu^{2+} -Ionen ab. Diese Ladungsmenge entspricht, wie Tabelle 5.2 zeigt, einem Depositvolumen von $0,11 \text{mm}^3$ und gemäß Abbildung 5.4 einer Fläche von 150mm^2 . Die mittlere Höhe des Deposits d_{dep} beträgt somit $0,7 \mu\text{m}$, ist unabhängig von den experimentellen Parametern und deutlich kleiner als die Zellhöhe d . Die vom Deposit eingenommene Fläche enthält im Wesentlichen verbrauchten Elektrolyten bzw. Wasser.

Aus den in Tabelle 5.2 berechneten Werten folgt für das molare Volumen des Deposits: $V_{\text{Mol}} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{m}^3/\text{Mol}$.

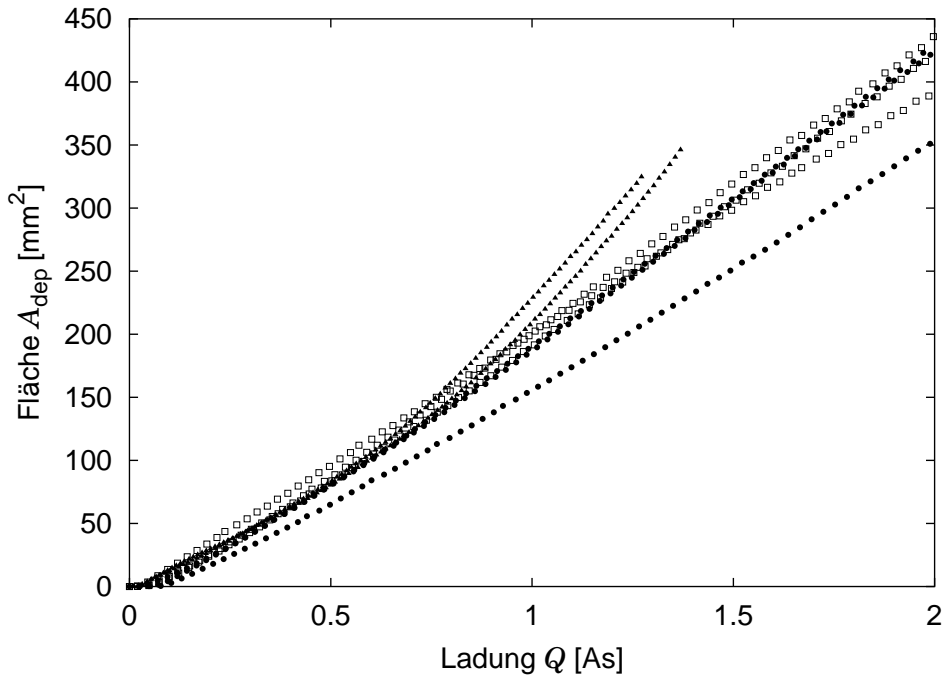


Abbildung 5.4: Fläche des Deposits als Funktion der zugeführten Ladung. Die angelegte Spannung beträgt 15 V (●, ▲) und 19 V (□) bei Zellhöhen von 250 μm (●, □) und 125 μm (▲).

	Cu	Cu ₂ O
Deposit besteht aus:	15%	85%
1 As scheidet ab:	$7,8 \cdot 10^{-7}$ Mol	$4,4 \cdot 10^{-6}$ Mol
Molmasse:	63,5 g/Mol	143 g/Mol
abgeschiedene Masse:	$4,9 \cdot 10^{-5}$ g	$6,3 \cdot 10^{-4}$ g
Dichte:	8,92 g/cm ³	6,0 g/cm ³
abgeschiedenes Volumen:	$5,5 \cdot 10^{-6}$ cm ³	$1,05 \cdot 10^{-4}$ cm ³
Gesamtvolumen V_{dep} :	0,11 mm ³	

Tabelle 5.2: Berechnung des Depositvolumens, das von einer Ladung von 1 As abgeschieden wird. Die Dichten stammen aus Lide (1994).

5.3 Ist das Deposit ein Fraktal?

Wie in Abschnitt 2.4 dargestellt wird, ist die Theorie der viskositätsverursachten Fingerbildung ein Kandidat zur Erklärung des elektrodeposiven Fingerwachstums. Die in Abschnitt 1.3.3 beschriebene Diskussion, ob die viskositätsverursachten Finger selbstähnlich sind, lässt diese Fragestellung auch hier interessant erscheinen.

Aufgrund der Anisotropie der Wachstumsrichtung ist zu erwarten, dass die Finger eher selbstaffin als selbstähnlich sind. Eine Untersuchung, inwieweit Methoden zur Bestimmung der fraktalen Dimension auch zur Charakterisierung selbstaffiner Strukturen angewandt werden können, findet sich z.B. bei Schmittbuhl *et al.* (1995). Da die experimentellen Daten nur einen relativ geringen räumlichen und zeitlichen Bereich der Fingerentwicklung erfassen, können hier nur erste Hinweise zu diesen Fragen erwartet werden. Daher wird im Folgenden mit einer gewissen methodischen Toleranz verfahren.

Die Untersuchung auf Selbstähnlichkeit erfolgt mit zwei verschiedenen Methoden, deren Ergebnisse in den nächsten beiden Abschnitten beschrieben werden: In Abschnitt 5.3.1 wird die fraktale Dimension mit dem so genannten Kästchen-Zähl Algorithmus (englisch: *box-counting*) bestimmt. Dieses Verfahren wird z.B. auch von Couder (1988) und Bisang & Bilgram (1996) eingesetzt. Abschnitt 5.3.2 beschreibt, wie die Fläche A_{env} unter der Grenzlinie mit der maximalen Höhe h_{max} des Deposits skaliert. Diese Auswertung erfolgt in Analogie mit Rauseo *et al.* (1987).

Da in den späteren Stadien der Fingerentwicklung die Grenzlinie des Deposits keine eindeutige Funktion der x -Koordinaten bleibt, ist der in Abschnitt 4.1 eingeführte Fronterkennungsalgorithmus zur Charakterisierung des Deposits ungeeignet. Die Bestimmung der Fingerhüllkurve bzw. der von ihr eingeschlossenen Fläche erfolgt daher mit einem alternativen Verfahren.

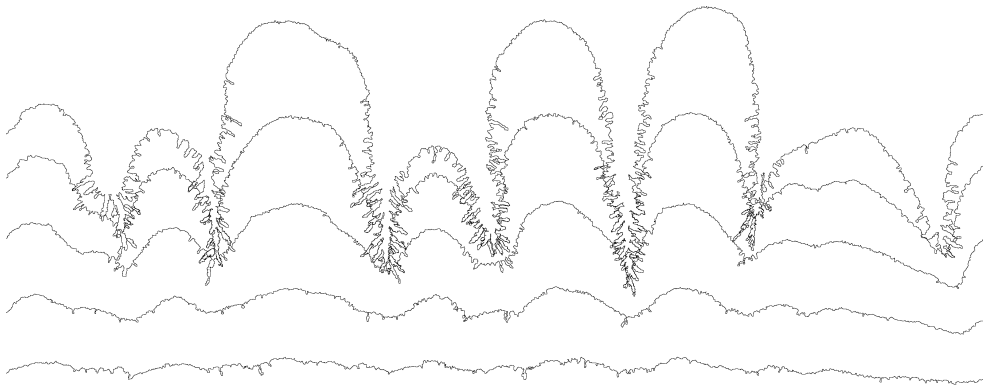


Abbildung 5.5: Konturlinien des in Abbildung 2.7 dargestellten Experimentes. Die Zeiten betragen von unten nach oben: 202, 300, 403, 501 und 600 s. Die Breite des Bildes beträgt 21,3 mm.

Zuerst wird wiederum der Mittelwert g_s der Minima der Grauerthisto-

gramme der ersten 20 Bilder des Experimentes bestimmt und mit diesem alle Bilder der Serie binarisiert. Dann werden alle schwarzen Pixel (Bestandteile des Deposits) identifiziert, die mindestens einen weißen Nachbarpixel besitzen (Randpixel sind). Für die Untersuchung auf Selbstähnlichkeit ist nur die äußere Fingerhüllkurve und nicht die durch die netzartige Feinstruktur entstehenden Ränder im Inneren von Interesse. Daher wird in einem weiteren Schritt die längste Konturlinie bestimmt, dies ist die Hüllkurve. Alle inneren Randpixel werden auf weiß gesetzt. Abbildung 5.5 gibt einen Eindruck der so gewonnenen Konturen. Die Bestimmung der Fläche A_{env} unterhalb der Hüllkurve erfolgt durch einen rekursiven Füllalgorithmus, der auch Überhänge fehlerfrei verarbeitet.

5.3.1 Kästchen-Zählen

Die beiden Schritte des Kästchen-Zähl Algorithmus zur Bestimmung der fraktalen Dimension f sind eine direkte Umsetzung von Gleichung 1.12:

1. Schritt: Die Kontur wird mit einem Gitter überdeckt, die Kantenlänge der einzelne Kästchen beträgt b Pixel. Der Algorithmus bestimmt dann die Anzahl der Kästchen, die von der Kontur berührt werden. In Abbildung 5.6 sind diese Kästchen grau schattiert. Für jedes Gitter existieren b^2 mögliche Positionierungen auf dem Bild. Da keine von diesen besonders ausgezeichnet ist, werden alle Möglichkeiten ausgewertet und die mittlere Anzahl N_{box} der von der Kontur berührten Kästchen bestimmt. Dieser Schritt wird für eine große Anzahl unterschiedlicher Längen b durchgeführt.

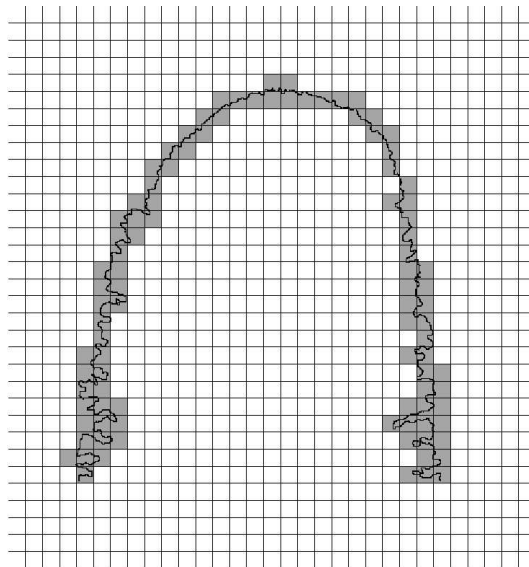


Abbildung 5.6: Superposition von Fingerkontur und Gitternetz. Kästchen, die von der Kontur berührt werden, sind grau markiert.

2. Schritt: N_{box} wird als Funktion von b doppelt logarithmisch aufgetragen. Mittels linearer Regression wird die Steigung der Ausgleichsgerade

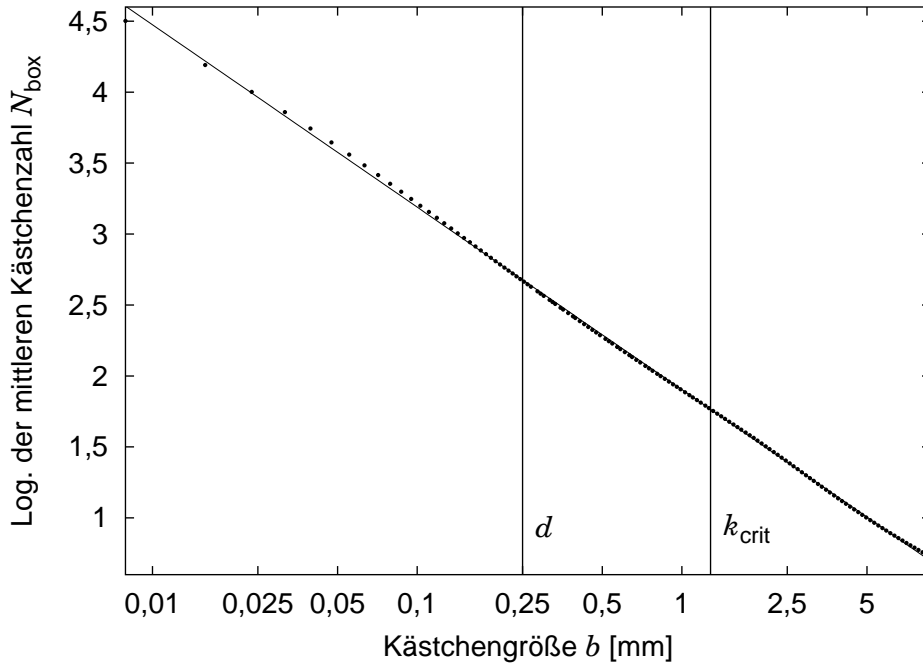


Abbildung 5.7: Die • beschreiben das Ergebnis des Kästchen-Zähl Algorithmus. Ausgewertet wird die in Abbildung 5.5 dargestellte Kontur zum Zeitpunkt $t = 600$ s. d entspricht der Zellhöhe, k_{crit} ist die in Abschnitt 6.3 bestimmte marginale Wellenzahl der Dispersionsrelation.

bestimmt, sie entspricht $-f$.

Abbildung 5.7 zeigt N_{box} in Abhängigkeit von b für die oberste Kontur in Abbildung 5.5. Aus der Steigung der Ausgleichsgerade folgt: $f = 1,286 \pm 0,002$.

Eine bessere Beurteilung der Güte der Anpassung erlaubt die lokale fraktale Dimension $f_{\text{lok}}(b)$. Sie ist definiert als die Tangentensteigung:

$$f_{\text{lok}}(b[i]) = \frac{\log\left(\frac{N_{\text{box}}[i+1]}{N_{\text{box}}[i-1]}\right)}{\log\left(\frac{b[i+1]}{b[i-1]}\right)} \quad (5.1)$$

wobei i der Index über die zusammengehörenden Paare von b und N_{box} ist. Die Entwicklung von $f_{\text{lok}}(b, t)$, welche in Abbildung 5.8 dargestellt ist, zeichnet ein differenzierteres Bild der fraktalen Eigenschaften der Finger:

- f_{lok} wächst für alle b mit der Zeit an und entwickelt dabei zwei ausgeprägte Maxima bei $b \approx 50\text{-}100 \mu\text{m}$ und $2,5 \text{ mm}$.
- Die Zelldicke d scheint in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Abschnitt 5.2 keinen Einfluss auf f_{lok} zu besitzen. Die in Abschnitt 6.3 bestimmte marginale Wellenzahl k_{crit} entspricht ungefähr dem Minimum von f_{lok} .

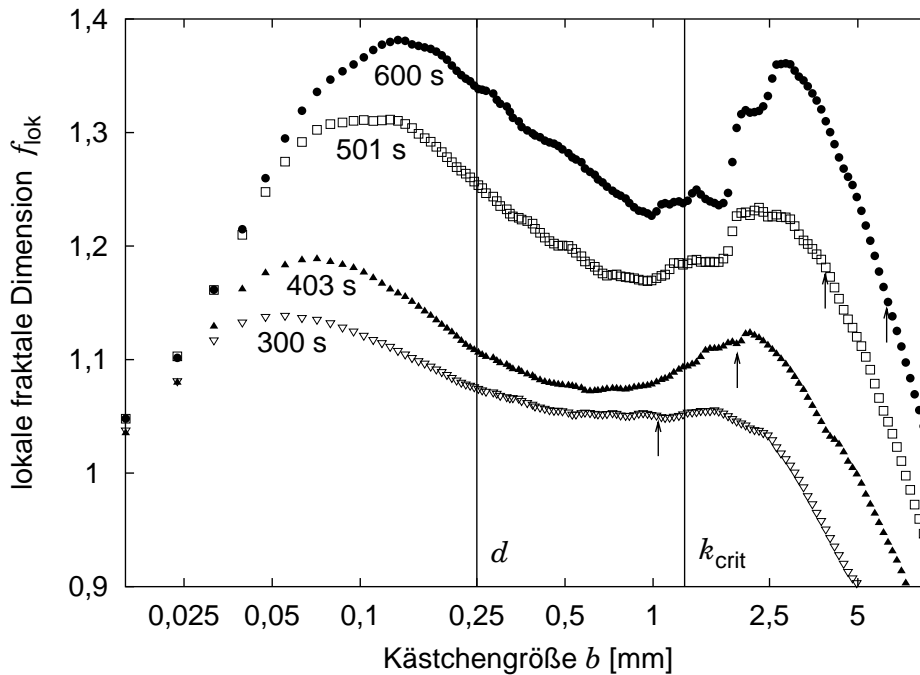


Abbildung 5.8: Lokale fraktale Dimension der Konturen in Abbildung 5.5. Die Differenz von h_{\max} und h_{\min} ist mit Pfeilen markiert. d entspricht der Zellhöhe, k_{crit} ist die in Abschnitt 6.3 bestimmte marginale Wellenzahl.

- Das Maximum bei $b \approx 50\text{-}100 \mu\text{m}$ entsteht bei Wellenzahlen, die in den in Abschnitt 6.3 bestimmten Dispersionrelationen negative Wachstumsraten aufweisen. Eine visuelle Inspektion der Konturen zeigt, dass die Verursacher wahrscheinlich die Fjorde an den Flanken der Finger sind.
- Da aus hinreichender Entfernung jedes endliche Frontsegment punktförmig erscheint, ist der Abfall von f_{lok} auf Werte kleiner 1 für große b real und kein Artefakt des Algorithmus. Sinnvolle Aussagen werden aber schon für b größer als die mit Pfeilen markierten Werte schwierig. Diese entsprechen der jeweiligen Ausdehnung der Kontur in y -Richtung, bestimmt aus der Differenz von h_{\max} und h_{\min} .
- Die Ausdehnung der sich entwickelnden Finger liegt im Bereich $> 1 \text{ mm}$. Das korrespondierende, bei $b \approx 2,5 \text{ mm}$ gelegene Maximum von f_{lok} wächst im Laufe des Experimentes stark an. Falls diese Entwicklung in ein Plateau mit konstantem f_{lok} mündet, wäre die Bezeichnung: “fraktal auf Längen größer 2 mm“ gerechtfertigt. Um dies zu entscheiden, sind weitere Experimente nötig, die einen größeren räumlichen und zeitlichen Bereich erfassen.

5.3.2 Fläche als Funktion der Höhe

Eine eher globale Charakterisierung der Fingerentwicklung besteht in der Auftragung der Fläche A_{env} als Funktion von h_{max} , wie dies in Abbildung 5.9 geschieht.

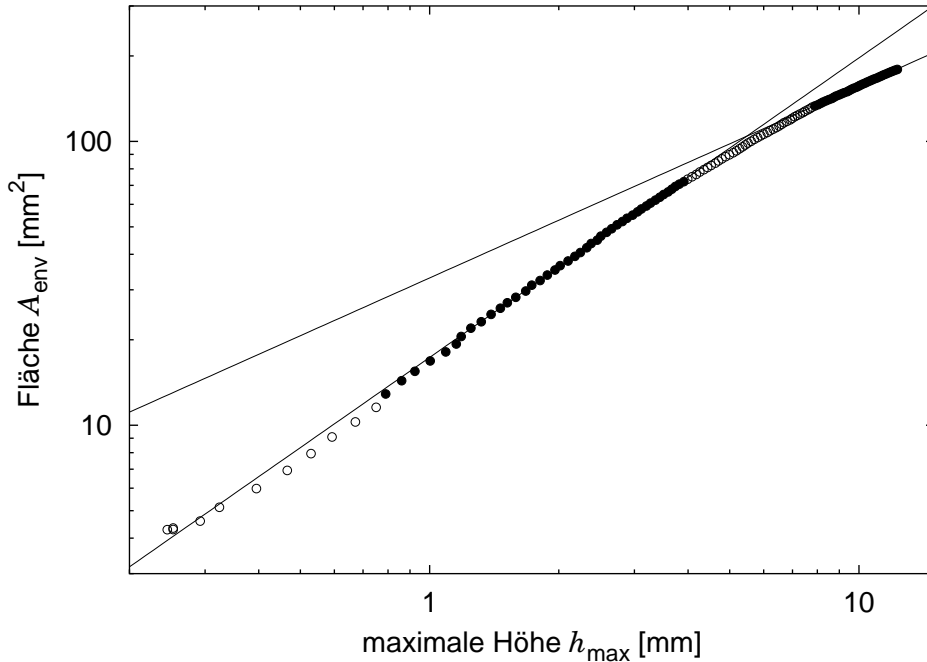


Abbildung 5.9: Entwicklung der Fläche A_{env} als Funktion von h_{max} . Die Geraden sind Anpassungen von Gleichung 5.2 an die mit \bullet dargestellten Messwerte.

Das Ergebnis einer Anpassung ¹ mit der Funktion:

$$A_{\text{env}} = k \cdot (h_{\text{max}})^\chi \quad (5.2)$$

ist abhängig vom untersuchten Stadium der Entwicklung:

- Im Bereich $0,8 \text{ mm} < h_{\text{max}} < 4 \text{ mm}$ ergibt die Anpassung: $\chi = 1,055 \pm 0,004$, d.h. zu Beginn des Experimentes wächst das Deposit flächig ($f=2$).
- Die voll entwickelten Finger zeigen im Bereich $7,9 \text{ mm} < h_{\text{max}} < 12,3 \text{ mm}$ fraktales Wachstum. Die Anpassung liefert $\chi = 0,676 \pm 0,002$, was einem f von 1,68 entspricht. Es ist allerdings möglich, dass es sich bei diesem Bereich um eine Transiente handelt.

¹Die in dieser Arbeit beschriebenen Anpassungen mit nichtlinearen Funktionen werden mit den Levenberg-Marquardt Routinen des Programmes gnuplot durchgeführt. Die Fehlerangaben entsprechen den asymptotischen Standardfehlern, welche aus der Kovarianzmatrix der Anpassung gewonnen werden. Diese Werte sind im allgemeinen zu optimistisch und werden hier hauptsächlich für Vergleichszwecke angegeben. Eine detaillierte Diskussion dieser Thematik findet sich in Press *et al.* (1992).

Die Frage, ob die elektrodeposiven Finger selbstähnliches Wachstum zeigen, lässt sich mit den vorliegenden Messungen nicht eindeutig beantworten. Zur Bestätigung der positiven Indizien sind neue Experimente nötig, die a) einen größeren Bildausschnitt erfassen und b) in einer Zelle mit größerem Elektrodenabstand durchgeführt werden.

Kapitel 6

Dispersionsrelation

Ziel dieses Kapitel ist ein Vergleich der experimentell bestimmten Dispersionsrelation mit den Vorhersagen der potentiellen Kandidaten für eine Theorie des Fingerwachstums. Der erste Schritt dazu ist die in Abschnitt 6.1 beschriebene Messung der Wachstumsexponenten der einzelner Moden. Die bei der Bestimmung negativer Wachstumsraten auftretenden Probleme werden mit der in Abschnitt 6.2 beschriebenen Anregung von Moden umgangen. Abschnitt 6.3 beinhaltet den Vergleich zwischen Experiment und Theorie. Die in Abschnitt 6.4 präsentierte Dispersionsrelation einer leicht gegenüber der Horizontalen geneigten Zelle erlaubt eine Abschätzung des Beitrags des Dichtekontrasts. Abschließend wird in Abschnitt 6.5 das Verhalten der Phase der komplexen Fourieramplitude näher untersucht.

Mit Ausnahme von Abschnitt 6.4 werden alle Experimente in diesem Kapitel mit einem Elektrolyten aus 50 mM CuSO_4 und 4 mM Na_2SO_4 durchgeführt. Die untersuchten Zelldicken d liegen im Bereich zwischen $125\ \mu\text{m}$ und $250\ \mu\text{m}$. Die angelegten Spannungen U zwischen 15 V und 20 V führen zu Stromdichten $j_a < 350\ \text{A/m}^2$.

6.1 Exponentielles Wachstum

Das Endergebnis des in Abschnitt 4.2 beschriebenen Auswertungsprogrammes `rwod` sind die Fourieramplituden $H(m, t)$ der Grenzlinie zu den verschiedenen Aufnahmezeitpunkten. Abbildung 6.1 zeigt drei verschiedene Fourierspektren des in Abbildung 2.7 dargestellten Experiment.

Die lineare Stabilitätsanalyse beschreibt das Wachstum des Betrags der Fourieramplitude mit einer Exponentialgleichung:

$$|H(m, t)| = |H_0| e^{\sigma(m) t} \quad (6.1)$$

Abbildung 6.2 und 6.3 zeigen $|H(m, t)|$ der ersten 20 Moden m des in Abbildung 2.7 dargestellten Experimentes in halblogarithmischer Auftragung. Die Geraden sind Anpassungen von Gleichung 6.1 an die mit \bullet dargestellten Messwerte.

Wie in Abschnitt 5.1 dargestellt wird, setzt die Instabilität erst mit der Ausbildung der Kupferhydroxidschicht nach $\approx 100\ \text{s}$ ein. Die von dem in Ab-

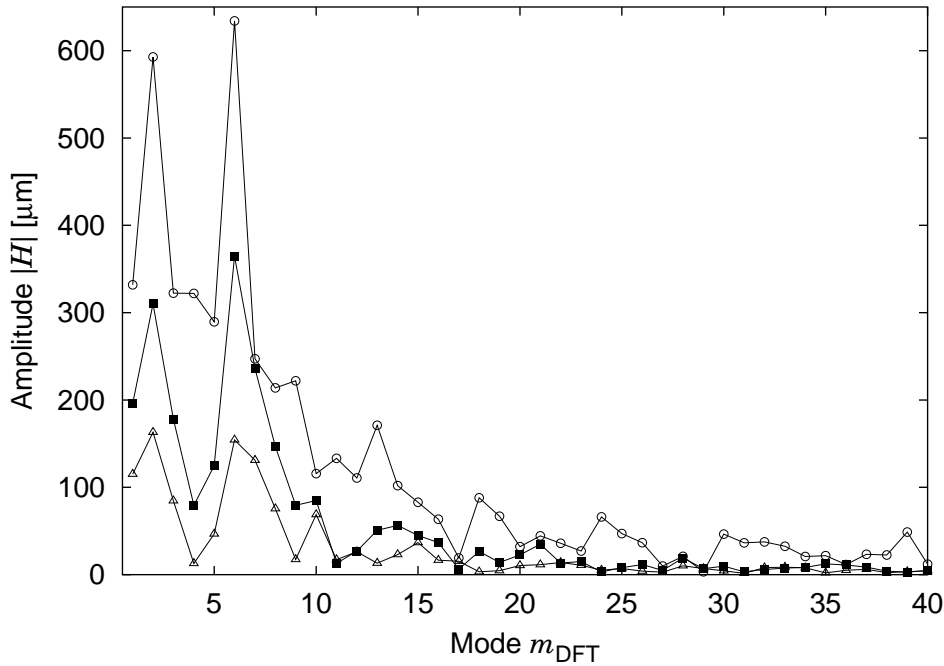


Abbildung 6.1: Fourieramplituden des in Abbildung 2.7 dargestellten Experimentes. Die Aufnahmezeitpunkte betragen: 300 s \triangle , 404 s \blacksquare , und 502 s \circ .

schnitt 4.2 vorgestellten Programm `rwod` durchgeführte Suche wird genauer, wenn die Frontentwicklung vor dem Einsatz der Instabilität nicht mit berücksichtigt wird. Dadurch werden in diesem Zeitraum auch keine Fourieramplituden bestimmt.

Eine Anpassung ist nur für Moden sinnvoll, die im entscheidenden linearen Bereich (100-300 s) sowohl eine Amplitude aufweisen, die größer ist als das Hintergrundrauschen, als auch in einem hinreichend großen Intervall mit einem einzelnen Exponenten charakterisiert werden können.

Die Entscheidung über die Akzeptanz der einzelnen Anpassungen und die Wahl des ersten (t_{anf}) und letzten (t_{end}) angepassten Zeitpunktes erfolgt durch den Experimentator. Abbildung 6.4 zeigt Abhängigkeit von t_{anf} und t_{end} von der ausgewerteten Mode in einem Satz von drei Experimenten, der auch die Anpassungen in Abbildung 6.2 und 6.3 umfasst. Sowohl die Länge des auswertbaren Zeitintervalles als auch die Dichte der erfolgreichen Anpassungen nimmt mit steigender Wellenzahl ab.

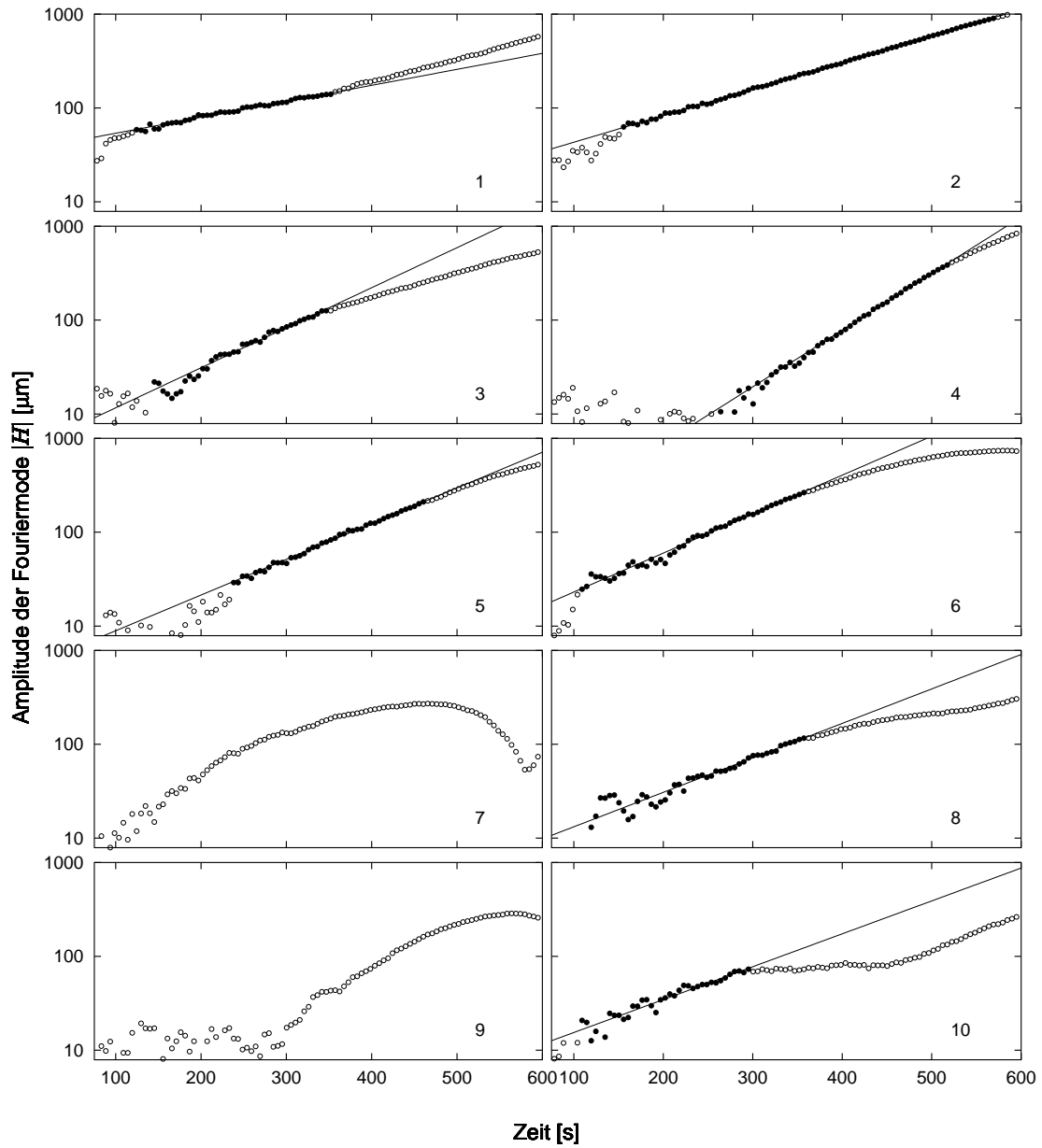


Abbildung 6.2: Entwicklung der Fourieramplituden der Moden 1-10 des in Abbildung 2.7 dargestellten Experimentes. Die Geraden sind Anpassungen von Gleichung 6.1 an die mit \bullet dargestellten Messwerte.

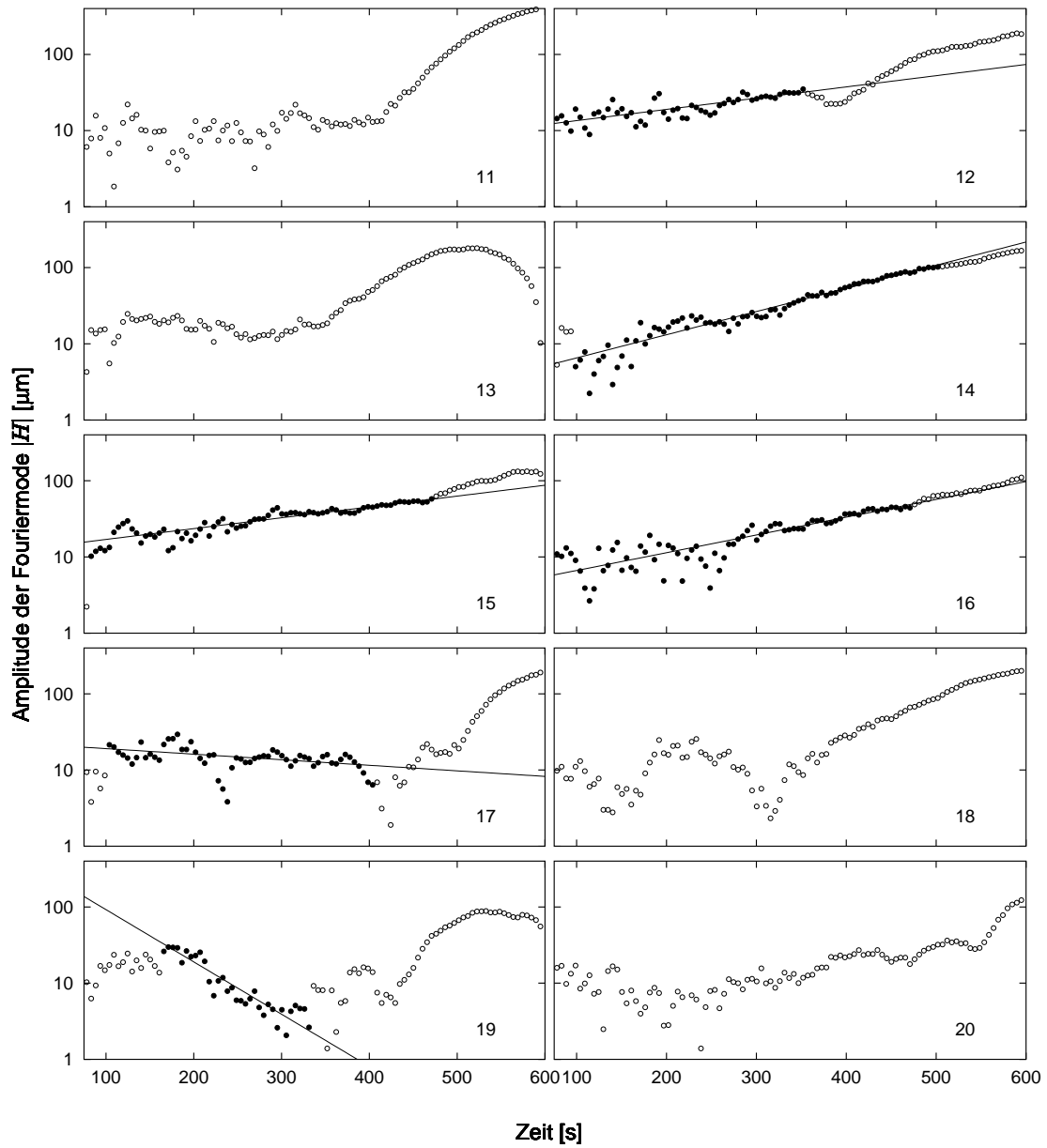


Abbildung 6.3: Entwicklung der Fourieramplituden der Moden 11-20 des in Abbildung 2.7 dargestellten Experimentes. Die Geraden sind Anpassungen von Gleichung 6.1 an die mit \bullet dargestellten Messwerte.

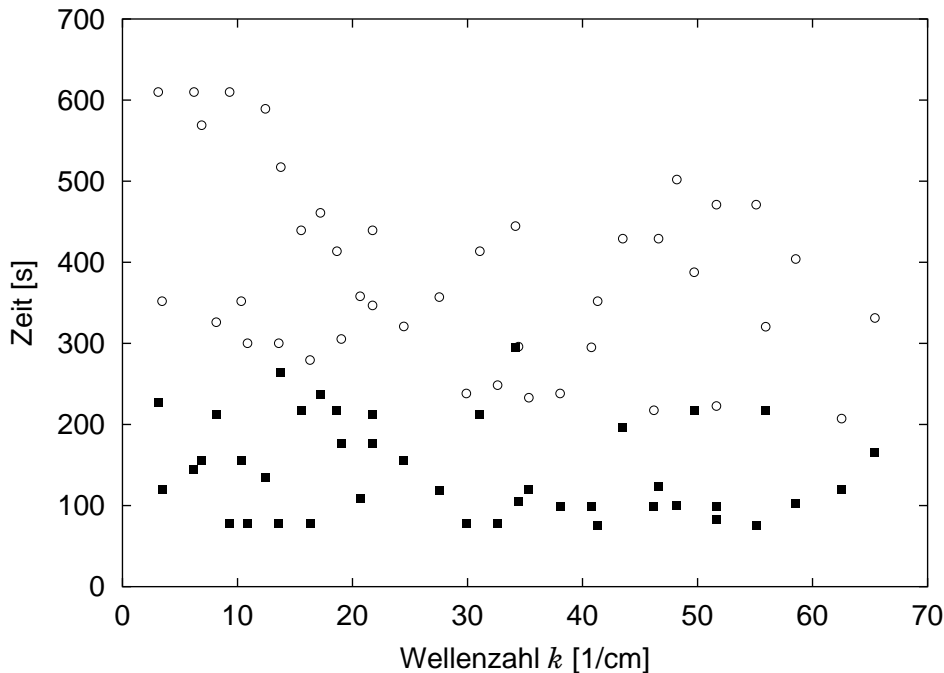


Abbildung 6.4: Wahl der zeitlichen Anpassungsgrenzen t_{anf} ■ und t_{end} ○ in einem Satz von drei Experimenten, der die Anpassungen in Abbildung 6.2 und 6.3 beinhaltet.

6.2 Strukturierte Elektrode

Der Betrag der Fourieramplituden zu Beginn der Instabilität $|H(m, 100\text{ s})|$ hängt in zufälliger Weise von der initialen Wachstumsphase ab, ist im Allgemeinen jedoch klein. Daher verschwinden die Amplituden von Moden mit negativen Wachstumsraten schnell im Hintergrundrauschen und können nur ungenau bestimmt werden. Um hier Abhilfe zu schaffen, wird in einigen Experimenten mit Hilfe einer kammartigen Elektrode gezielt eine Mode der Wellenzahl $k = 62,8\text{ cm}^{-1}$ angeregt. Die Elektrode besteht aus einer Leiterplatte der Dicke $120\text{ }\mu\text{m}$ mit einer $35\text{ }\mu\text{m}$ starken Kupferbeschichtung, in die die in Abbildung 6.5 dargestellte Struktur eingätzt ist ¹.

Abbildung 6.6 zeigt die Entwicklung der Finger an der strukturierten Elektrode. Zu Beginn wachsen an den Spitzen der Kupferzungen einzelne Depositinseln, die nach etwa 80 s zu einer einheitlichen Front verschmelzen. Die Wellenlänge der Insel verschwindet im Laufe der weiteren Entwicklung aus der Hüllkurve.

Die so gewonnene Möglichkeit negative und positive Wachstumsrate gleichzeitig genau zu bestimmen, wird von Abbildung 6.7 illustriert. Dargestellt ist die konträre Entwicklung zweier Fourieramplituden des Experiments in Abbildung 6.6.

¹Die Idee, eine strukturierte Elektrode durch Ätzen zu realisieren, verdanke ich Ralf Stanarius. Die Präparation der Leiterplatte erfolgte durch Jörg Reinmuth.

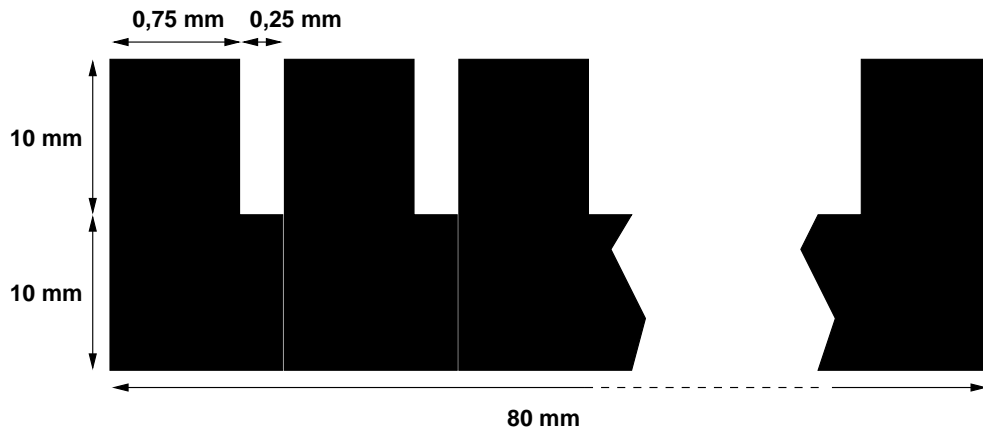


Abbildung 6.5: Kammartig strukturierte Katode zur Anregung der Wellenzahl $k = 62,8 \text{ cm}^{-1}$.

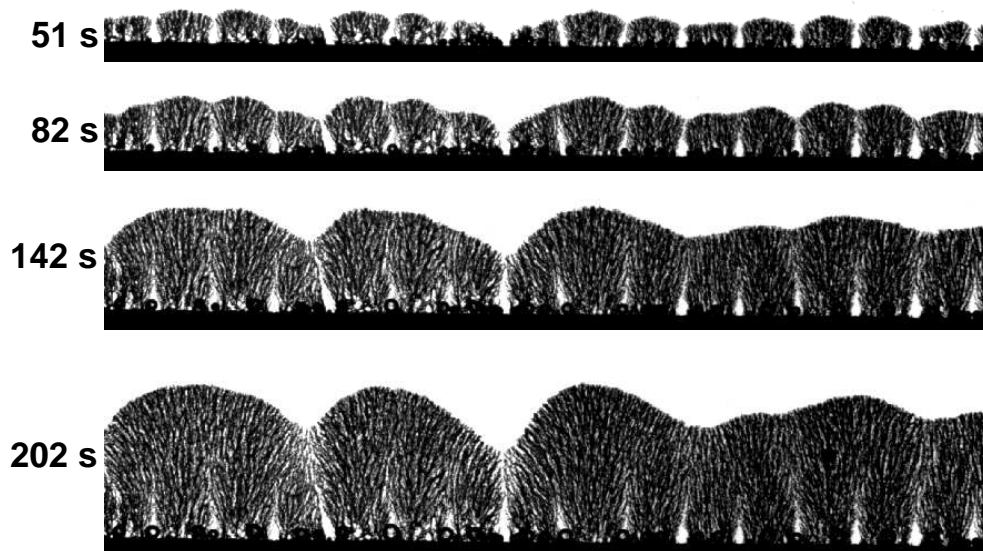


Abbildung 6.6: Fingerwachstum an der in Abbildung 6.5 dargestellten Katode. Die Bildbreite beträgt 15,8 mm.

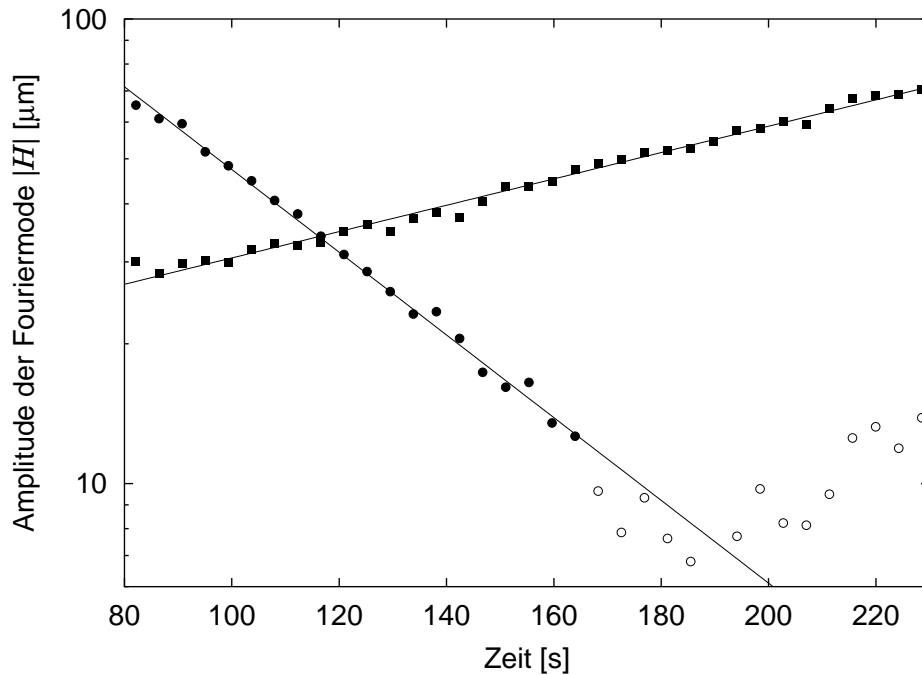


Abbildung 6.7: Entwicklung zweier Fourieramplituden in dem in Abbildung 6.6 dargestellten Experiment. Die Wellenzahlen betragen $3,5 \text{ cm}^{-1}$ (Quadrate) und $62,6 \text{ cm}^{-1}$ (Kreise). Die Geraden sind Anpassungen von Gleichung 6.1 an die mit gefüllten Symbolen dargestellten Messwerte.

6.3 Dispersionsrelation

Abbildung 6.8 (a) zeigt, dass unter identischen experimentellen Bedingungen gemessene Dispersionsrelationen eine deutliche Streuung aufweisen. Alle in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse entstammen daher einer Mittelwertbildung über drei Experimente, wie sie in Abbildung 6.8 (b) dargestellt ist. Für jeden Mittelwert wird ein Wellenzahlintervall von $4,4 \text{ cm}^{-1}$ ausgewertet, falls dieses mehr als einen Messwert enthält, wird die Standardabweichung des Mittelwertes berechnet und als Fehlerbalken eingezeichnet.

6.3.1 Abhängigkeit von Zelldicke und Spannung

In Abbildung 6.9 und 6.10 sind die Dispersionsrelationen für verschiedene Kombinationen der Parameter d und U dargestellt. Sie lassen sich alle dem Typ II zuordnen: nur im Bereich $0 < k < k_{\text{crit}}$ treten positive Wachstumsraten auf.

Die in Abbildung 6.9 dargestellte Abhängigkeit der Dispersionsrelation von der angelegten Spannung weist zwei Merkmale auf:

- Der Anstieg von U von 15 V auf 19 V führt zu einer Verschiebung von k_{max} in Richtung größerer Wellenzahlen. Wie in Abschnitt 5.1 gezeigt wird, steigt die mittlere Frontgeschwindigkeit v_0 gleichzeitig von $13,3 \mu\text{m/s}$ auf

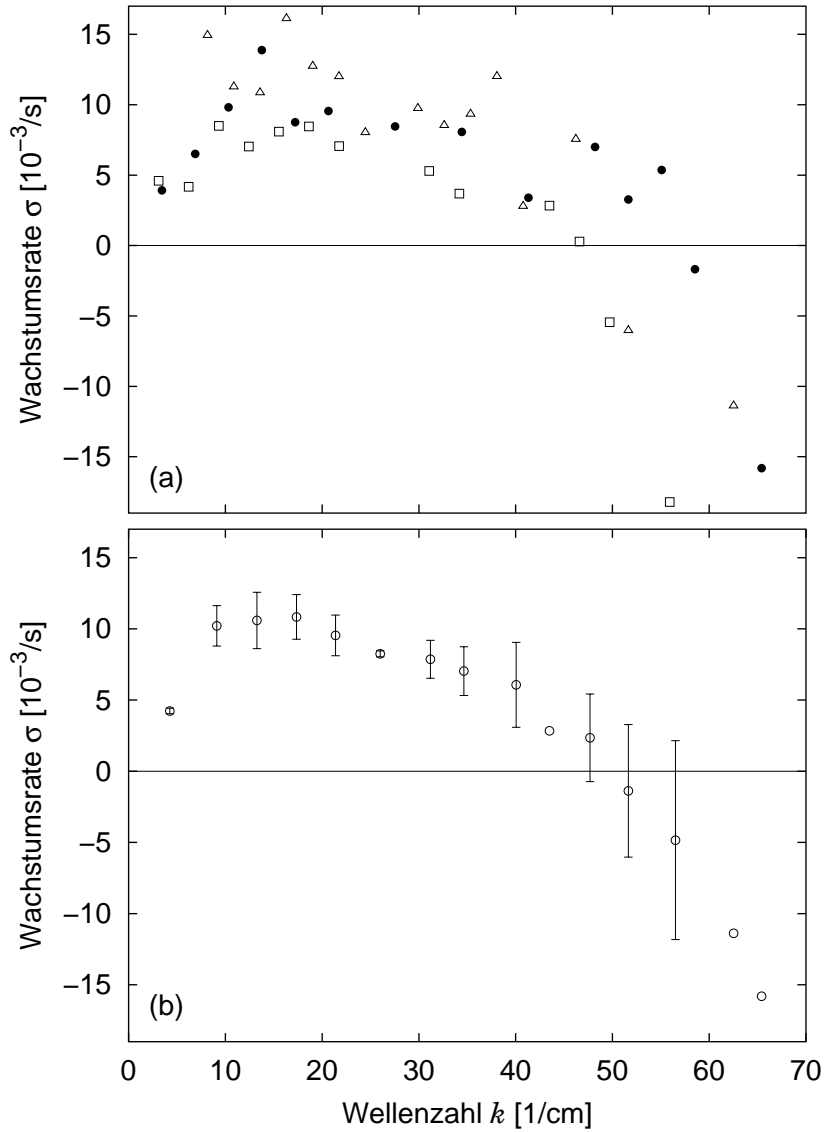


Abbildung 6.8: Abbildung (a) zeigt drei unter identischen experimentellen Bedingungen bestimmte Dispersionsrelationen. Die mit \bullet dargestellten Messwerte entsprechen dem in Abbildung 2.7 dargestellten Experiment. Die Dispersionsrelation in Abbildung (b) resultiert aus der Mittelung über die drei Einzelerperimente in (a). Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung des Mittelwertes.

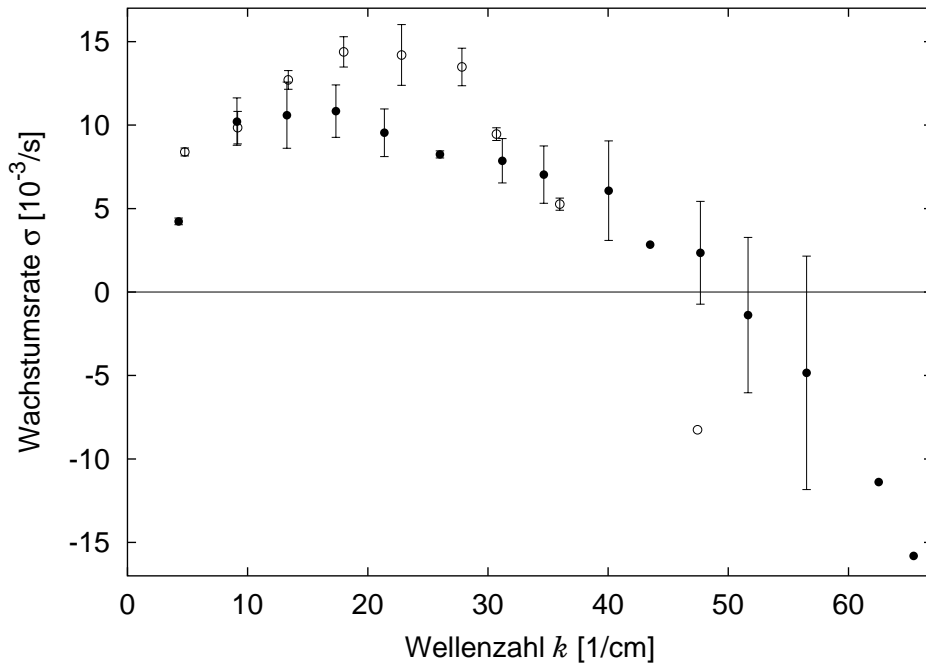


Abbildung 6.9: Abhängigkeit der Dispersionsrelation von der angelegten Spannung: $U = 15$ V \bullet bzw. 19 V \circ . Die Zellhöhe beträgt jeweils $250 \mu\text{m}$.

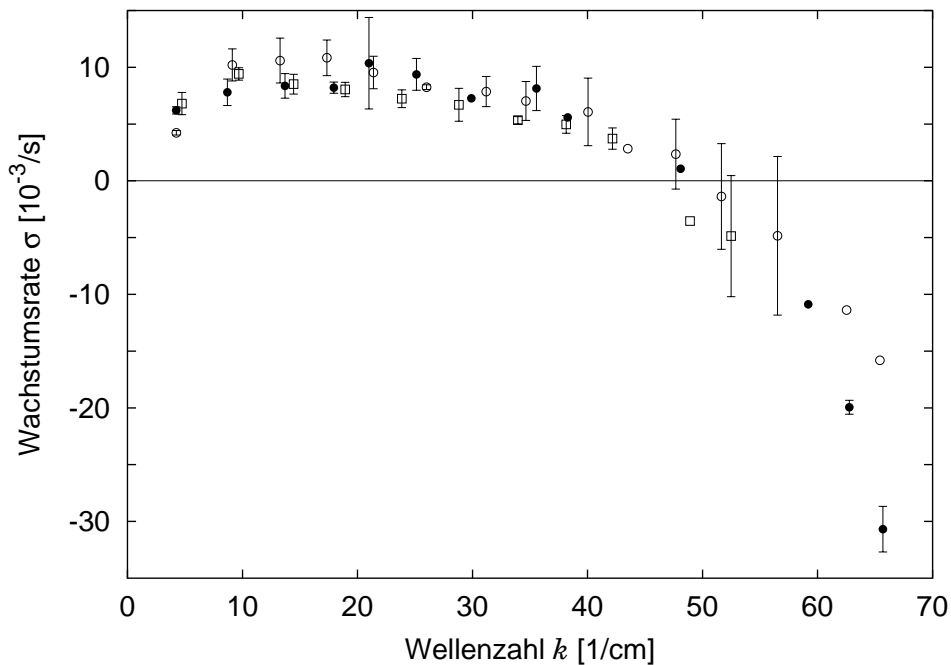


Abbildung 6.10: Abhängigkeit der Dispersionsrelation von der Zelldicke: $d = 125 \mu\text{m}$ \square , $155 \mu\text{m}$ \bullet (strukturierte Elektrode) und $250 \mu\text{m}$ \circ . Die angelegte Spannung beträgt jeweils 15 V.

15,9 $\mu\text{m/s}$ an. Daher ist dieses Ergebnis in qualitativer Übereinstimmung mit der von Lòpez-Salvans *et al.* (1996) beschriebenen Abhängigkeit der Anzahl der Finger von v .

- Die marginale Wellenzahl k_{crit} sinkt mit steigendem U .

Abbildung 6.10 präsentiert den Zusammenhang von Dispersionsrelation und Zellhöhe. Die Kurven für $d = 125 \mu\text{m}$, $155 \mu\text{m}$ (strukturierte Elektrode) und $250 \mu\text{m}$ sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch, die Wachstumsraten somit unabhängig von der Zellhöhe.

6.3.2 Vergleich mit der Theorie

Auf Seiten der Theorie existieren zwei Kandidaten für eine Beschreibung der Dispersionsrelation: die in Abschnitt 1.3.3 vorgestellte viskositätsverursachte Fingerbildung und die von Barkey *et al.* (1989) hergeleitete Dispersionsrelation der Elektrodeposition, die in Abschnitt 2.2.2 beschrieben wird. Da die an der strukturierten Elektrode gewonnenen Messergebnisse den größten Wellenzahlen- und Wachstumsraten-Bereich abdecken, dienen sie als Grundlage für die in Abbildung 6.11 wiedergegebenen Anpassungen. Beide Anpassungen unterscheiden sich nur minimal und sind nur bedingt als befriedigend anzusehen. Insbesondere das Plateau der Wachstumsraten bei niedrigen Wellenzahlen wird nicht gut reproduziert.

In der viskositätsverursachten Fingerbildung schiebt ein weniger viskoses Fluid ein viskoseres vor sich her. Um diese Situation in der elektrodeposiven Fingerbildung wiederzufinden, muss die Kupferhydroxidschicht eine höhere Viskosität $\eta_{\text{Cu(OH)}}$ aufweisen als das Wasser, aus dem die Finger zum überwiegenden Teil bestehen. Die Dispersionsrelation nimmt damit die Form an:

$$\sigma = \frac{(\eta_{\text{Cu(OH)}} - \eta_{\text{H}_2\text{O}})v}{\eta_{\text{Cu(OH)}} + \eta_{\text{H}_2\text{O}}}k - \frac{d^2\gamma}{12(\eta_{\text{Cu(OH)}} + \eta_{\text{H}_2\text{O}})}k^3 \quad (6.2)$$

Das Ergebnis der Anpassung ist eine Viskosität des Kupferhydroxides von $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg/ms}$, was 2,4 mal dem Wert der Viskosität von Wasser entspricht. Die Grenzflächenenergie γ beträgt $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ J/m}^2$ und ist somit fünf Größenordnungen kleiner als γ an der Grenze zwischen Wasser und Luft. Beide Werte sind physikalisch nicht unvernünftig.

Gleichung 6.2 beinhaltet eine quadratische Abhängigkeit des Dämpfungsterms von d , dies steht im Widerspruch zu den in Abbildung 6.10 präsentierten Ergebnissen. Um den Anspruch der Theorie zu retten, müssen Zusatzannahmen über den Einfluss der ebenfalls von d abhängigen Konvektion auf den Konzentrationsgradienten $\frac{\partial c}{\partial y}$ und damit auf die Grenzflächenenergie γ gemacht werden.

In der Theorie von Barkey *et al.* (1989) nimmt die Dispersionsrelation die funktionelle Form:

$$\sigma = \frac{qk - rk^3}{1 + sk} \quad (6.3)$$

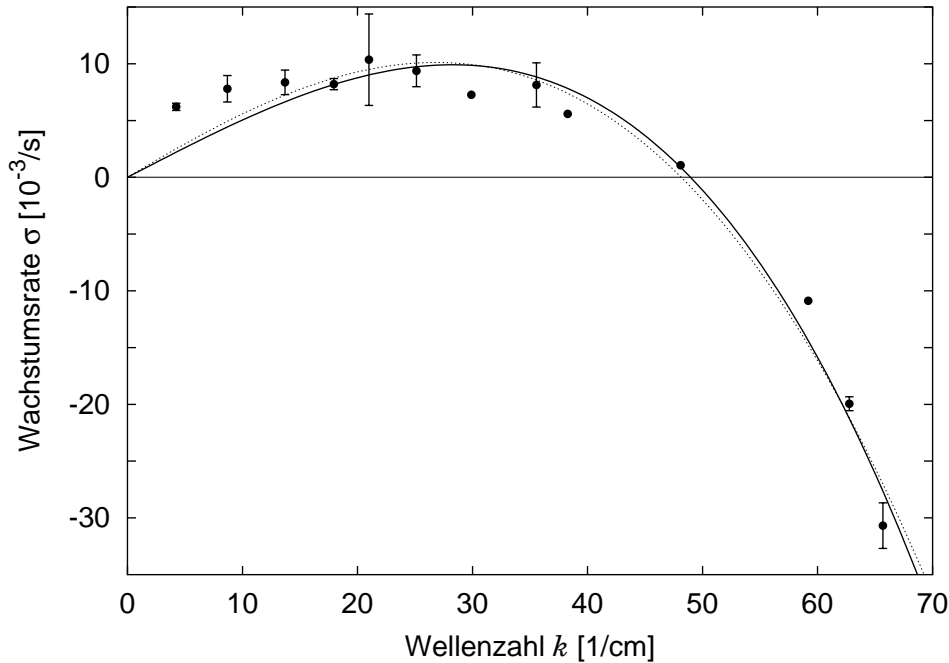


Abbildung 6.11: Vergleich der experimentellen Dispersionsrelation mit der Theorie der viskositätsverursachten Fingerbildung (durchgezogene Linie) und der von Barkey *et al.* (1989) hergeleiteten Dispersionsrelation (gestrichelte Linie). Die experimentellen Parameter betragen $d = 155 \mu\text{m}$ und $U = 15 \text{ V}$.

an. Aus den von der Anpassung in Abbildung 6.11 gelieferten Werte für q , r und s lassen sich die physikalischen Parameter j_L und γ berechnen²:

- Aus $q = 6,1 \pm 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ folgt mit Hilfe von Gleichung 2.18 für die Diffusionsgrenzstromdichte: $j_L = 1,8 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$.
- $r = 2,6 \pm 0,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3/\text{s}$ entspricht gemäß Gleichung 2.19 einer Grenzflächenenergie γ von $1,3 \cdot 10^7 \text{ J/m}^2$. Dieser Wert ist sicherlich um mehrere Größenordnungen zu hoch.
- Der Wert $s = 4 \pm 7 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ führt, wenn er in Gleichung 2.20 eingesetzt wird, zu dem unphysikalischen Ergebnis, dass j_L negativ ist. Der Fehlerbalken von s zeigt, dass diesem Ergebnis keine große Bedeutung beigegeben werden muss.

Die Theorie von Barkey *et al.* (1989) ist somit ungeeignet das lineare Regime der Fingerbildung zu beschreiben. Eine mögliche Ursache liegt in dem überver-

²Die hierfür benötigten Konstanten sind: molares Volumen $V_{\text{Mol}} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{Mol}$ (bestimmt in Abschnitt 5.2), elektrische Leitfähigkeit $\kappa = 5,8 \cdot 10^{-1} \text{ 1}/\Omega\text{m}$ (gemessen in Abschnitt 2.4), Diffusionskonstante $D = 8,55 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (berechnet in Abschnitt 2.3), mittlere Stromdichte $j_a = 200 \text{ A/m}^2$ und Konzentration $c_{\text{bulk}} = 50 \text{ Mol/m}^3$. Der Durchtrittsfaktor α wird mit 0,6 angenommen, in Anlehnung an die Werte bei Conway (1952): $\alpha = 0,62$ für 0,1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und $\alpha = 0,55$ für 0,01 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

einfachenden Modell des Transports im Elektrolyten, das nur die Nernstsche Diffusionsschicht und keine dichtegetriebene Konvektion berücksichtigt.

6.4 Geneigte Zelle

Ein weiterer Erklärungsansatz für die Restabilisierung der ebenen Front bei Wachstum in einer vertikalen Zelle ist neben der Abwesenheit von Konvektion auch die stabile Schichtung des leichteren, kupferionenfreien Elektrolyten an der Katode über der dichteren Ausgangslösung. Um diese Hypothese zu testen, wird jeweils ein Experiment in einer horizontal ausgerichteten und in einer bezüglich der Horizontalen um den Winkel $\alpha_{\text{tilt}} = 7,4^\circ$ geneigten Zelle durchgeführt. Die bei ansonsten identischen experimentellen Bedingungen aufgenommenen Dispersionsrelationen sind in Abbildung 6.12 dargestellt.

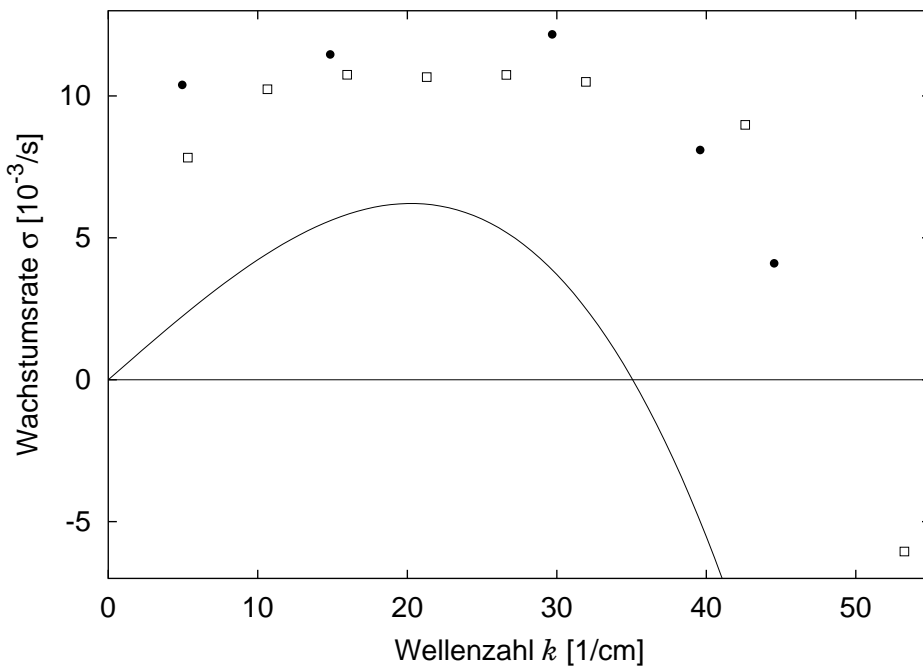


Abbildung 6.12: Vergleich der Dispersionsrelation in einer eben ausgerichteten ($\alpha_{\text{tilt}} = 0^\circ$) \square und einer leicht geneigten ($\alpha_{\text{tilt}} = 7,4^\circ$) \bullet Messzelle. Die durchgezogene Linie entspricht dem Erwartungswert für $\alpha_{\text{tilt}} = 7,4^\circ$ gemäß Gleichung 6.4. Die experimentellen Parameter betragen: $U = 20$ V und $d = 125 \mu\text{m}$, der Elektrolyt besteht aus 50 mM CuSO_4 und 2 mM Na_2SO_4 . Zum Einsatz kommt der experimentelle Aufbau aus Barcelona.

Ein Dichteunterschied der Fluide führt bei der viskositätsverursachten Fingerbildung in einer geneigten Zelle zu einem zusätzlichen Term in der Dispersionsrelation (McCloud & Maher, 1995):

$$\sigma = \frac{(\eta_{\text{Cu(OH)}} - \eta_{\text{H}_2\text{O}})v}{\eta_{\text{Cu(OH)}} + \eta_{\text{H}_2\text{O}}}k + \frac{d^2 g(\rho_{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{bulk}}) \sin(\alpha_{\text{tilt}})}{12(\eta_{\text{Cu(OH)}} + \eta_{\text{H}_2\text{O}})}k - \frac{d^2 \gamma}{12(\eta_{\text{Cu(OH)}} + \eta_{\text{H}_2\text{O}})}k^3 \quad (6.4)$$

Der für $\alpha_{\text{tilt}} = 7,4^\circ$ erwartete Verlauf der Dispersionsrelation ist in Abbildung 6.12 als durchgezogene Linie eingezeichnet. Er lässt sich berechnen aus

dem Ergebnis einer Anpassung von Gleichung 6.4 mit $\alpha_{\text{tilt}} = 0^\circ$ an die Daten der horizontalen Zelle sowie der in Appendix D bestimmten Dichtedifferenz $\rho_{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{bulk}}$.

Für den Einfluss einer leichten Zellneigung auf die dichtegetriebene Konvektion existiert kein analytisches Modell. Abbildung 6.13 motiviert die Annahme, dass die Konvektionsrolle weiter existiert, aber eine maximale Länge l nicht übersteigen kann. Antrieb der Konvektion ist die Verdrängung von kupfer-

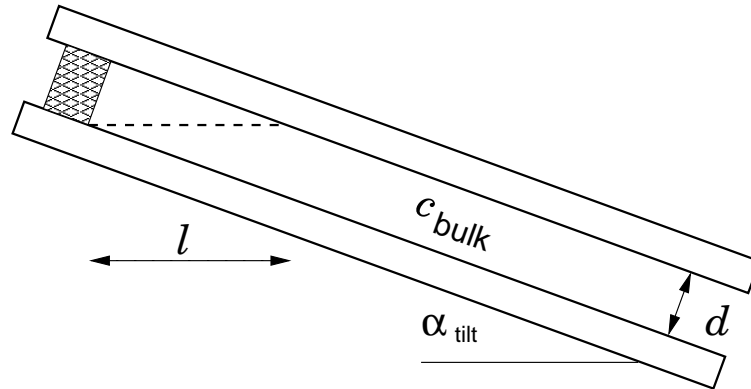


Abbildung 6.13: Die maximale Länge l einer Konvektionsrolle in einer geneigten Zelle.

ionenfreiem Elektrolyten unmittelbar an der Elektrode durch höher gelegene unverbrauchte Lösung. l markiert den maximalen Abstand, in dem sich Elektrolyt der Konzentration c_{bulk} oberhalb der Unterkante der Elektrode befinden kann:

$$l = \frac{d}{\sin \alpha_{\text{tilt}}} \quad (6.5)$$

Aus den experimentellen Parametern $\alpha_{\text{tilt}} = 7,4^\circ$ und $d = 125 \mu\text{m}$ folgt $l = 1 \text{ mm}$. In Abschnitt 7.2.2 wird gezeigt, dass diese Länge größer ist als die Ausdehnung der Konvektionsrolle vor einer Fingerspitze.

Aus Abbildung 6.12 lässt sich zweierlei ablesen:

- Der Beitrag der Dichteschichtung wäre im Modell der viskositätsverursachten Fingerbildung bei einem Winkel von $\alpha_{\text{tilt}} = 90^\circ$ stark genug um die planare Front zu stabilisieren.
- Der Einfluss einer Neigung von $\alpha_{\text{tilt}} = 7,4^\circ$ auf die Dispersionsrelation ist nicht messbar. Dieses Ergebnis ist verträglich mit der Hypothese, dass die Konvektion ein notwendiges Ingrediens der Fingerbildung ist und widerspricht dem Modell der viskositätsverursachten Fingerbildung.

6.5 Phasendrift

Die Amplituden des Fourierspektrums $H(m, t)$ sind komplexe Zahlen und können somit in ihren Betrag und ihre Phase φ zerlegt werden:

$$H(m, t) = |H(m, t)| e^{i\varphi(m, t)} \quad (6.6)$$

Da die lineare Stabilitätsanalyse keine Aussage über die Entwicklung der Phase macht, hat sie in bisherigen Experimenten wenig Aufmerksamkeit erfahren. Abbildung 6.14 zeigt die Zeitabhängigkeit von φ für die ersten drei Moden des in Abbildung 2.7 dargestellten Experimentes. Es wird deutlich, dass φ auch in dem linearen Regime der Instabilität einen deutlichen Drift aufweisen kann.

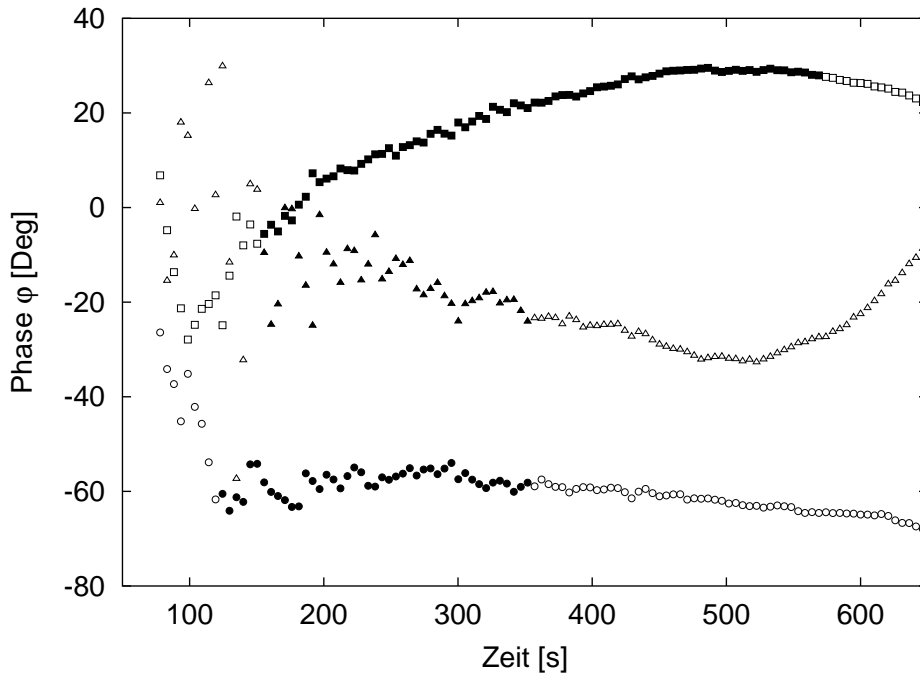


Abbildung 6.14: Entwicklung der Phase der Fourieramplitude der Moden 1 \circ , 2 \square und 3 \triangle . Ausgewertet wird das Experiment in Abbildung 2.7. Die Dauer der Anpassungen in Abbildung 6.2 ist mit gefüllten Symbolen angedeutet.

Im Rahmen der linearen Stabilitätsanalyse existiert keine Kraft, die an φ ankoppelt. Der Phasendrift kann daher entweder aus stochastischen Anregungen resultieren oder aber aus nichtlinearen Wechselwirkungen, die jedoch zu klein sind um das exponentielle Anwachsen des Betrags der Amplitude zu beeinflussen. Eine ähnlich starke Drift der Phase wird auch bei der Rayleigh-Taylor-Instabilität von Suspensionen beobachtet (Völtz, 2000).

Kapitel 7

Dichtegetriebene Konvektion

What goes up, must come down
What must rise, must fall

Alan Parson

In diesem Kapitel werden die mittels Particle Image Velocimetry gewonnenen Ergebnisse zur dichtegetriebenen Konvektion vorgestellt. Abschnitt 7.1 beschreibt das Strömungsfeld vor der Anode, Abschnitt 7.2 das vor der Katode.

Im Verzeichnis filme/konvektion der beiliegenden CD befinden sich zwei Arten animierter Gifs: Filme mit der Endung `_raw.gif` zeigen die in Dunkelfeldmikroskopie aufgenommene Bewegung der Tracerpartikel, das zugehörige Ergebnis der Einzelpartikelverfolgung befindet sich in Dateien mit der Endung `_piv.gif`. Hierbei werden Partikel, deren Geschwindigkeit größer ist als die durch die Brown'sche Bewegung verursachte, als weiße Pixel wiedergegeben. Die von der Elektrode oder dem wachsenden Deposit eingenommene Fläche wird blau eingezeichnet.

Alle Ergebnisse in diesem Kapitel werden bei einer angelegten Spannung U von 12 V gewonnen, die Zeldicke d beträgt jeweils $300\ \mu\text{m}$. Der Elektrolyt besteht aus 50 mM CuSO_4 und 7 mM Na_2SO_4 und wird aus Merck p.a. Chemikalien und nichtentgastem, hochreinem Wasser präpariert.

7.1 Ergebnis Anode

Sowohl in den Filmen `anode_raw.gif` und `anode_piv.gif` als auch in Abbildung 4.10 wird ersichtlich, dass an der Anode eine klar begrenzte, mit der Zeit wachsende Konvektionsrolle existiert. Da die von Chazalviel *et al.* (1996) in ihrer Theorie der diffusionsgebremsten Ausbreitung zugrundegelegten Annahmen an der Anode realisiert werden, ermöglichen die Messergebnisse eine Überprüfung dieser in Abschnitt 2.3 wiedergegebenen Theorie. Im Interesse einer besseren Lesbarkeit wird in diesem Abschnitt die Richtung der y -Achse des Koordinatensystems als von der Anode zur Katode zeigend angenommen.

Abbildung 7.1 zeigt ein unmittelbar vor der Anode gewonnenes Histogramm der beiden Geschwindigkeitskomponenten v_x und v_y . Beide besitzen ein ausgeprägtes Maximum bei $v = 0$, welches durch bereits sedimentierte Tracerpartikel verursacht wird. Aufgrund der Konvektionsrolle bewegt sich eine große Anzahl Partikel mit bis zu $30 \mu\text{m/s}$ auf die Anode zu ($v_y < 0$) oder von ihr weg ($v_y > 0$).

Im Gegensatz dazu besitzen die Tracer nur eine kleine v_x -Komponente, die in Abschnitt 7.1.4 näher untersucht wird. Dies ist konsistent mit der Tatsache, dass an der Anode keine Wachstumsprozesse die Translationssymmetrie in x -Richtung brechen und sich daher keine Konzentrationsgradienten in dieser Richtung ausbilden. Durch diese Unabhängigkeit des Strömungsfeldes von der x -Koordinate können die weiteren Ergebnisse jeweils durch Aufsummieren über $8,7 \text{ mm}$ (die gesamte Breite des Bildes) gewonnen werden.

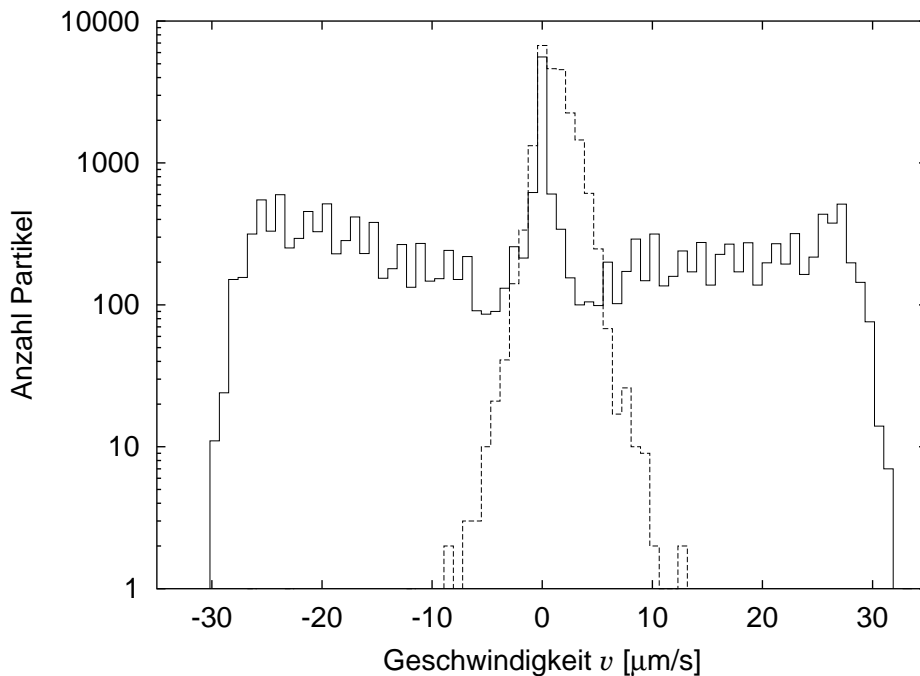


Abbildung 7.1: Histogramm der Partikelgeschwindigkeiten innerhalb der Konvektionsrolle. Die durchgezogene Linie beschreibt die v_y -Komponente, die gestrichelte Linie die v_x -Komponente. Berücksichtigt werden alle Partikel, die im Zeitintervall 591 s - 981 s einen Abstand von 0,5 mm bis 1 mm zur Anode aufweisen.

Dieser Abschnitt gliedert sich folgt: Abschnitt 7.1.1 diskutiert das Geschwindigkeitsprofil innerhalb der Rolle, Abschnitt 7.1.2 beschäftigt sich mit dem Wachstum der Rollenlänge L . In Abschnitt 7.1.3 wird die Möglichkeit untersucht, anhand der Geschwindigkeitsverteilung Aussagen über die z -Abhängigkeit des Strömungsfeldes zu gewinnen. Welche Auswirkungen eine nicht absolut horizontale Ausrichtung der Zelle auf das Strömungsfeld hat, wird in Abschnitt 7.1.4 beschrieben.

7.1.1 Geschwindigkeitsprofil

In Abbildung 7.2, 7.3 und 7.4 ist die v_y -Komponente aller Tracerpartikel als Funktion ihres Abstandes y zur Anode aufgetragen. Die Profile zeigen eine zeitabhängige Hüllkurve der Konvektionsrolle, d.h. es gibt eine maximale Geschwindigkeit $v_{\text{env}}(y, t)$, so dass für alle Partikel gilt: $|v_y| < v_{\text{env}}$. In den Abbildungen sind v_{env} und $-v_{\text{env}}$ als dünne, durchgezogene Linien eingezeichnet. Die individuelle Geschwindigkeit eines Partikels ergibt sich aus der Höhe z , in der es sich bewegt, dieser Aspekt wird in Abschnitt 7.1.3 näher untersucht. Die Länge L der Konvektionsrolle entspricht in etwa dem Abstand, für den v_{env} gegen Null geht.

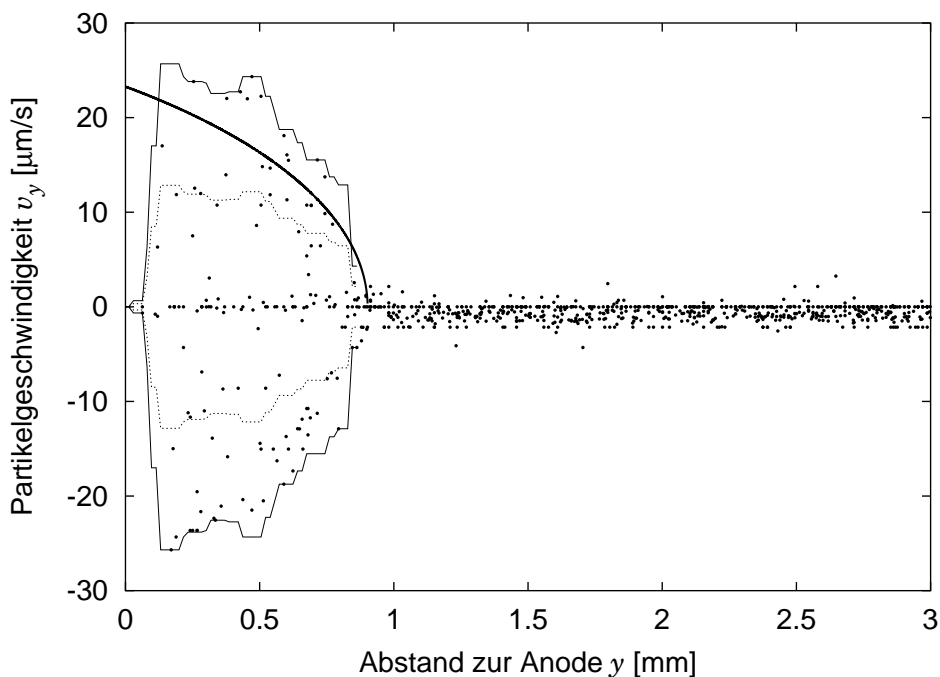


Abbildung 7.2: Die v_y -Komponente aller Tracerpartikel 37,6 s nach Beginn des Experimentes. Der ausgewertete Bereich besitzt eine Breite x von 8,7 mm. Die durchgezogene, dünne Linie entspricht der Hüllkurve v_{env} , die gestrichelte, dünne Linie befindet sich bei $0,5 \cdot v_{\text{env}}$. Zur Berechnung der durchschnittlichen Geschwindigkeit v_{avg} werden nur die Partikel berücksichtigt, die sich zwischen einer gestrichelten und einer durchgezogenen, dünnen Linie befinden. Die dicke Linie ist eine Anpassung von Gleichung 7.1 an v_{avg} .

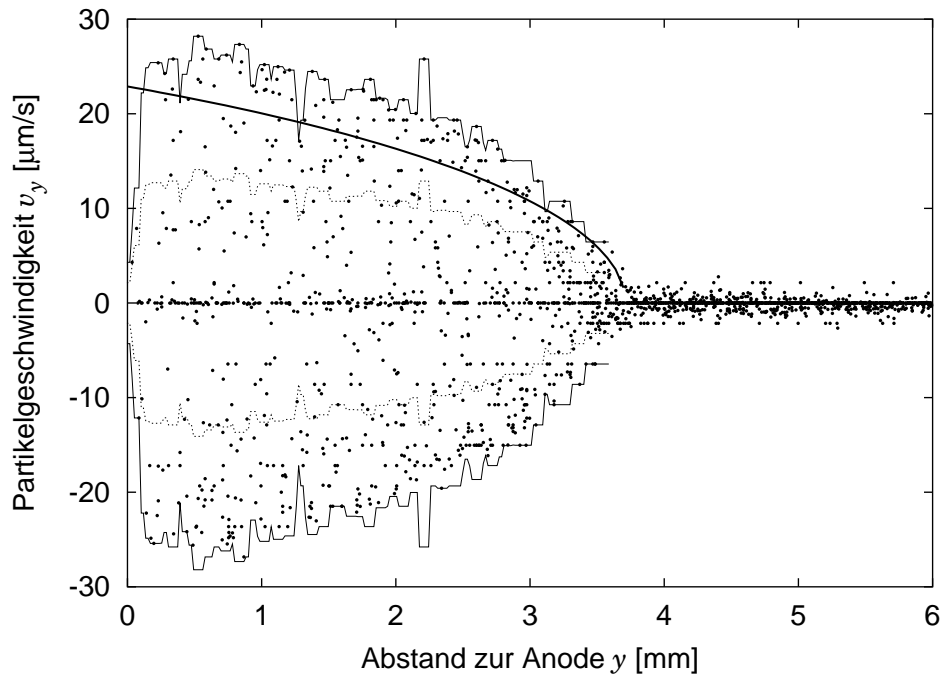


Abbildung 7.3: Die v_y Komponente aller Tracerpartikel 394 s nach Beginn des Experimentes. Für die Bedeutung der Linien siehe Abbildung 7.2.

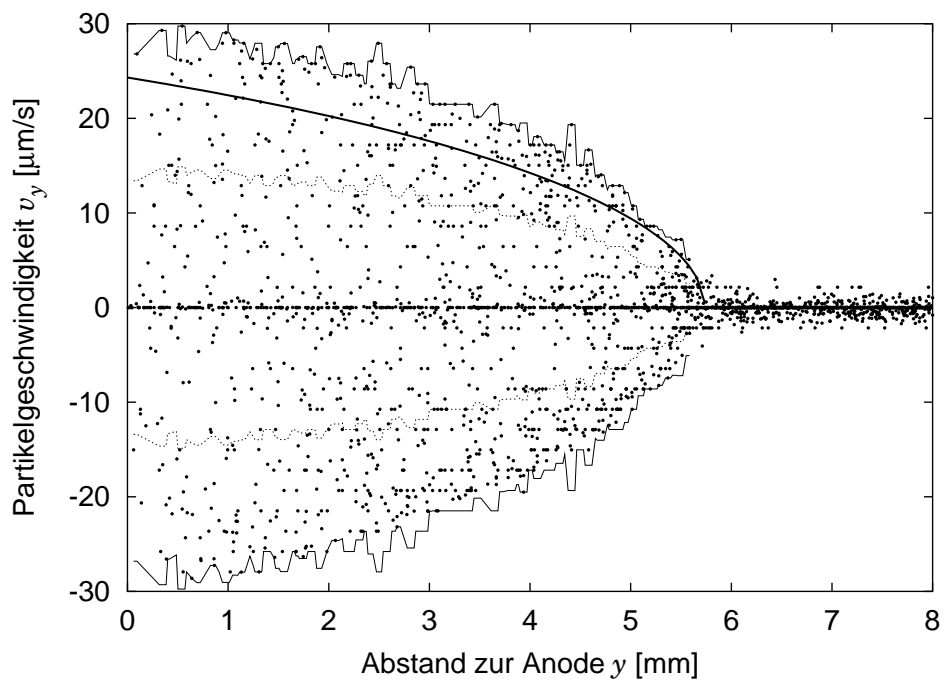


Abbildung 7.4: Die v_y Komponente aller Tracerpartikel 888 s nach Beginn des Experimentes. Für die Bedeutung der Linien siehe Abbildung 7.2.

In allen drei Profilen tritt die maximale Strömungsgeschwindigkeit $v_{\max} = \max(|v_y|)$ unmittelbar vor der Anode auf, ihre zeitliche Entwicklung ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Nach einem steilen Anstieg zu Beginn des Experiments folgt ein nur schwach ansteigendes Plateau. Eine Geradenanpassung für das Plateau ergibt ein extrapoliertes v_{\max} von $25,5 \pm 0,1 \mu\text{m/s}$ für $t = 0 \text{ s}$ und eine Steigung von 1% pro Minute.

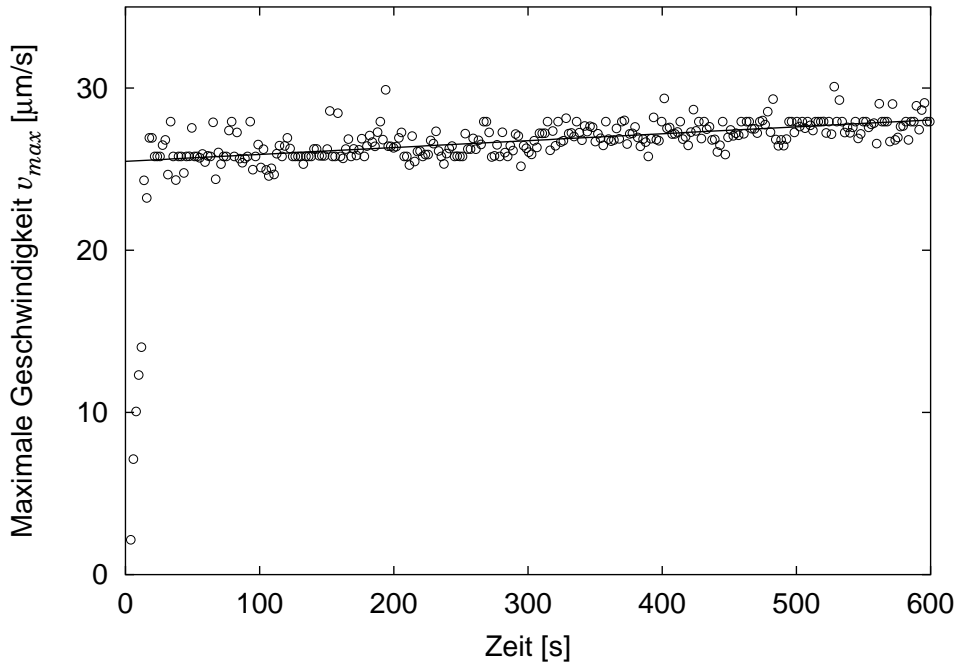


Abbildung 7.5: Entwicklung des maximalen Geschwindigkeitsbetrages in y -Richtung unmittelbar vor der Anode. Die durchgezogene Linie ist eine Geradenanpassung an alle Messwerte mit $t > 100 \text{ s}$.

Vergleich mit der Theorie von Chazalviel *et al.* (1996)

Ein Einsetzen der experimentellen Parameter ¹ in Gleichung 2.36 liefert einen konstanten Wert $v_{\max} = 37,1 \pm 2,5 \mu\text{m/s}$. Dieser zu hohe Wert der Theorie könnte aus der unphysikalischen Wahl der Geschwindigkeitsrandbedingung an der Anode stammen, welche in Abbildung 2.6 illustriert ist.

Der Verlauf der Hüllkurve $v_{\text{env}}(y, t)$ ist aufgrund der zufälligen Verteilung der Tracerpartikel keine wohldefinierte Funktion. Daher wird für den Vergleich mit der Theorie der quadratische Mittelwert der Geschwindigkeit $v_{\text{avg}}(y, t)$ berechnet, wobei nur Partikel berücksichtigt werden, für die gilt $|v_y| \geq 0,5 \cdot v_{\text{env}}$. In

¹Alle Vergleiche mit der Theorie werden mit den folgenden Parametern berechnet: Stromdichte $j = 250 \pm 30 \text{ A/m}^2$, Konzentrationsabhängigkeit der Dichte des Elektrolyten $\frac{\partial \rho}{\partial c} = 0,156 \pm 0,008 \text{ kg/Mol}$ (wird in Anhang D bestimmt). Da die dynamische Viskosität $\eta = 10^{-3} \text{ kg/ms}$ und die ambipolare Diffusionskonstante $D = 8,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ schwach konzentrationsabhängig sind, wird ihnen eine Fehlermarge von 10% zugewiesen, für die Zellhöhe $d = 300 \mu\text{m}$ wird eine Unsicherheit von 5% angenommen.

Abbildung 7.2, 7.3 und 7.4 entspricht dies allen Partikeln, die sich zwischen einer gestrichelten und einer durchgezogenen, dünnen Linie befinden. Dieser Schritt verhindert, dass die bereits sedimentierten Partikel das Ergebnis beeinflussen. Er impliziert die Annahme: $v_y(y, z, t) = f(y, t) \cdot g(z)$.

Die Anpassung erfolgt mit der aus Gleichung 2.33 hergeleiteten Funktion:

$$v_{\text{avg}}(y, t) = v_0 \left[\left(1 - \frac{y}{L}\right)^{1/2} - \frac{1}{12} \left(1 - \frac{y}{L}\right)^{3/2} \right] \quad (7.1)$$

Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.2, 7.3 und 7.4 jeweils als dicke, durchgezogene Linie dargestellt. Die exakte Bestimmung der Rollenlänge L zeigt die Güte der Anpassung.

Die zeitliche Entwicklung des Fitparameters v_0 ist in Abbildung 7.6 aufgetragen. Nach etwa 70 s nimmt v_0 einen konstanten Wert von $24,7 \pm 0,5 \mu\text{m/s}$ an. Eine Integration von Gleichung 2.33 über das entsprechende z -Intervall liefert einen Erwartungswert von $31,2 \pm 2,1 \mu\text{m/s}$.

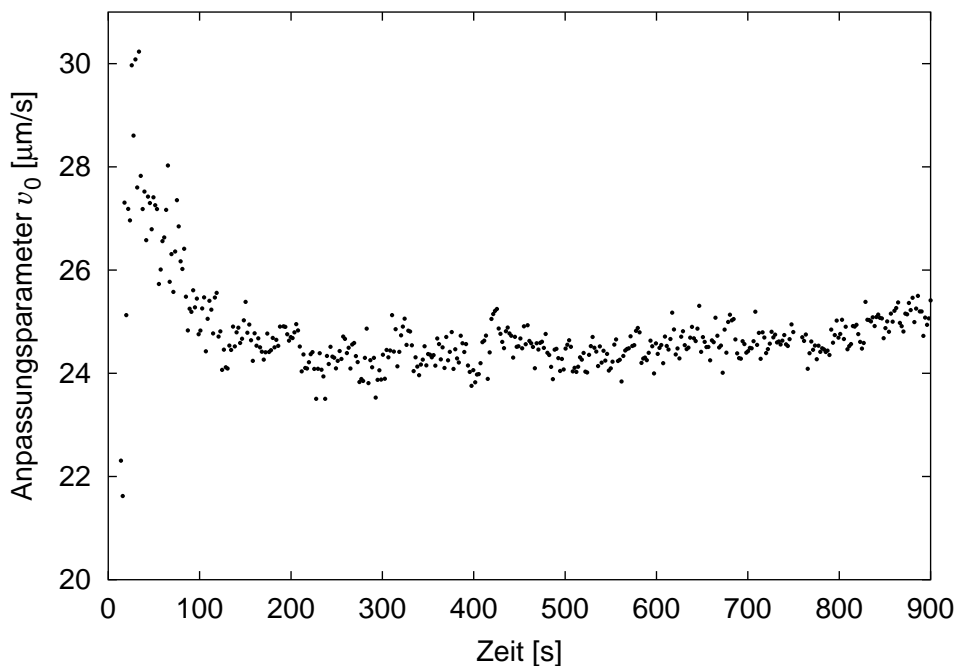


Abbildung 7.6: Zeitliche Entwicklung des durch die Anpassung von Gleichung 7.1 gewonnenen Parameters v_0 .

7.1.2 Länge der Konvektionsrolle

Abbildung 7.7 zeigt die zeitliche Entwicklung der durch die Anpassung bestimmten Rollenlänge L . Um die von Gleichung 2.39 vorhergesagte Relation $L \sim \sqrt{t}$ zu überprüfen, wird eine Anpassung mit der Gleichung

$$L(t) = k_2 \cdot t^x \quad (7.2)$$

durchgeführt. Für $t > 75$ s liegt der Exponent χ mit $0,543 \pm 0,001$ geringfügig über dem vorhergesagten Wurzelgesetz. Tabelle 2.1 zeigt, dass dieses Ergebnis auch von anderen experimentell arbeitenden Gruppen gefunden wird.

Der Parameter k_2 wird von der Anpassung mit $141 \pm 1 \mu\text{m}/\text{s}^{0,5}$ bestimmt. Dieser Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem aus Gleichung 2.35 berechneten Wert $k_2 = 134 \pm 12 \mu\text{m}/\text{s}^{0,5}$.

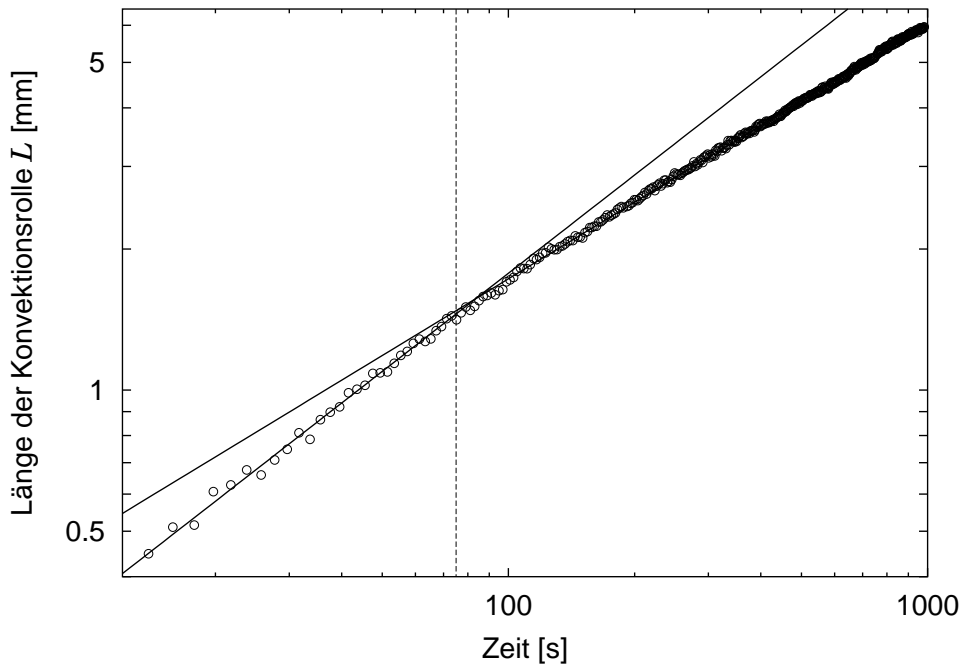


Abbildung 7.7: Länge L der anodischen Konvektionsrolle. Die zwei Geraden sind Anpassungen mit Gleichung 7.2 für die Zeiträume vor und nach 75 s.

Für das Zeitintervall zwischen 12 s und 75 s liefert die Anpassung mit Gleichung 7.2 einen Exponenten χ von $0,7 \pm 0,01$, was auf ein anderes Strömungsregime als die diffusionsgebremste Ausbreitung (DHS) hindeutet. Aus Ungleichung 2.27 folgt, dass das Regime unmischbarer Flüssigkeiten (IF) nur für $L < 470 \mu\text{m}$ beobachtbar sein sollte, einem Bereich, der in diesem Experiment nicht zugänglich ist. Dies erlaubt die Schlussfolgerung, dass es sich bei obigem Zeitintervall um eine Übergangsperiode zwischen dem IF und dem DHS Regime handelt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die von Chazalviel *et al.* (1996) präsentierte Theorie der diffusionsgebremsten Ausbreitung eine qualitativ und semi-quantitativ gute Beschreibung der anodischen Konvektionsrolle liefert.

7.1.3 Die z -Abhängigkeit der Geschwindigkeit

Da die Beobachtung der Tracerpartikel in der y - z -Ebene stattfindet, fehlt die Information, in welcher Höhe z sich ein Teilchen bewegt. Die Annahme, dass alle Werte von z gleich häufig auftreten, ermöglicht jedoch einen Vergleich zwischen der von der Theorie in Abschnitt 2.3 postulierten z -Abhängigkeit der Geschwindigkeit:

$$v_y(y, z, t) = f(y, t) \left(z^3 - z \frac{d^2}{4} \right) \quad (7.3)$$

und der experimentell bestimmten Geschwindigkeitsverteilung ².

Die Wahrscheinlichkeit $P(v)$ eine bestimmte Geschwindigkeit v zu messen ist gegeben durch:

$$P(v) = \int \delta(v - v(z)) dz \quad (7.4)$$

Die Substitution $w = v(z)$ und $\frac{dw}{dz} = v'(z(w))$ führt auf:

$$P(v) = \int \delta(v - w) \frac{1}{|v'(z(w))|} dw \quad (7.5)$$

was identisch ist mit:

$$P(v) = \frac{1}{|v'(z(v))|} \quad (7.6)$$

Für die Berechnung von $P(v)$ wird zunächst Gleichung 7.3 mit $v/f(y, t)d^3 \rightarrow v$ und $z/d \rightarrow z$ entdimensionalisiert:

$$v(z) = z^3 - z \frac{1}{4} \quad (7.7)$$

Damit folgt für v' :

$$\frac{dv}{dz} = 3z^2 - \frac{1}{4} \quad (7.8)$$

$v(z)$ ist nicht streng monoton, daher muss die inverse Funktion $z(v)$ abschnittsweise definiert werden:

$$z(v) = \begin{cases} z_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \cos \left(\frac{1}{3} \arccos (12\sqrt{3}v) \right) & : -\frac{1}{12\sqrt{3}} < v < 0 \\ z_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \cos \left(\frac{1}{3} \arccos (12\sqrt{3}v) + \frac{4\pi}{3} \right) & : -\frac{1}{12\sqrt{3}} < v < \frac{1}{12\sqrt{3}} \\ z_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \cos \left(\frac{1}{3} \arccos (12\sqrt{3}v) + \frac{2\pi}{3} \right) & : 0 < v < \frac{1}{12\sqrt{3}} \end{cases} \quad (7.9)$$

Da $z(v)$ jedem v im Definitionsbereich zwei Funktionswerte zuordnet, ergeben sich die Wahrscheinlichkeiten gemäß Gleichung 7.6 jeweils als Summe aus zwei Termen:

$$P(v) = \begin{cases} 0 & : v < -\frac{1}{12\sqrt{3}} \\ \frac{1}{|v'(z_1(v))|} + \frac{1}{|v'(z_2(v))|} & : -\frac{1}{12\sqrt{3}} < v < 0 \\ \frac{1}{|v'(z_2(v))|} + \frac{1}{|v'(z_3(v))|} & : 0 < v < \frac{1}{12\sqrt{3}} \\ 0 & : v > \frac{1}{12\sqrt{3}} \end{cases} \quad (7.10)$$

²Dieser Abschnitt entstammt einer Zusammenarbeit mit Thomas Fischaleck.

Durch Einsetzen von Gleichung 7.8 und 7.9 in Gleichungen 7.10 und die Rückkehr zu dimensionbehafteten Größen folgt für die Wahrscheinlichkeitsverteilung:

$$P(v) = \begin{cases} 0 & : v < -v_n \\ \frac{1}{|\cos^2(\frac{1}{3} \arccos(\frac{v}{v_n}) - \frac{1}{4})|} + \frac{1}{|\cos^2(\frac{1}{3} \arccos(\frac{v}{v_n}) + \frac{4\pi}{3}) - \frac{1}{4}|} & : -v_n < v < 0 \\ \frac{1}{|\cos^2(\frac{1}{3} \arccos(\frac{v}{v_p}) + \frac{4\pi}{3}) - \frac{1}{4}|} + \frac{1}{|\cos^2(\frac{1}{3} \arccos(\frac{v}{v_p}) + \frac{2\pi}{3}) - \frac{1}{4}|} & : 0 < v < v_p \\ 0 & : v > v_p \end{cases} \quad (7.11)$$

wobei $v_p = -v_n$ den maximal auftretenden Geschwindigkeiten entsprechen.

Abbildung 7.8 zeigt das Histogramm der v_y -Komponente der Geschwindigkeit in einem Streifen mit dem Abstand 0,5 mm bis 1 mm zur Anode. Das ausgewertete Zeitintervall wurde mit 591 s-981 s so gewählt, dass in diesem Bereich nur noch minimale Änderungen von $f(y, t)$ auftreten. Die Schwankungen in der Anzahl der detektierten Partikel folgen aus der Tatsache, dass die meisten Tracerpartikel nur ein Pixel groß sind und ihr Schwerpunkt sich somit auf dem Bildraaster bewegt. Dies führt zu einer Diskretisierung der messbaren Geschwindigkeiten.

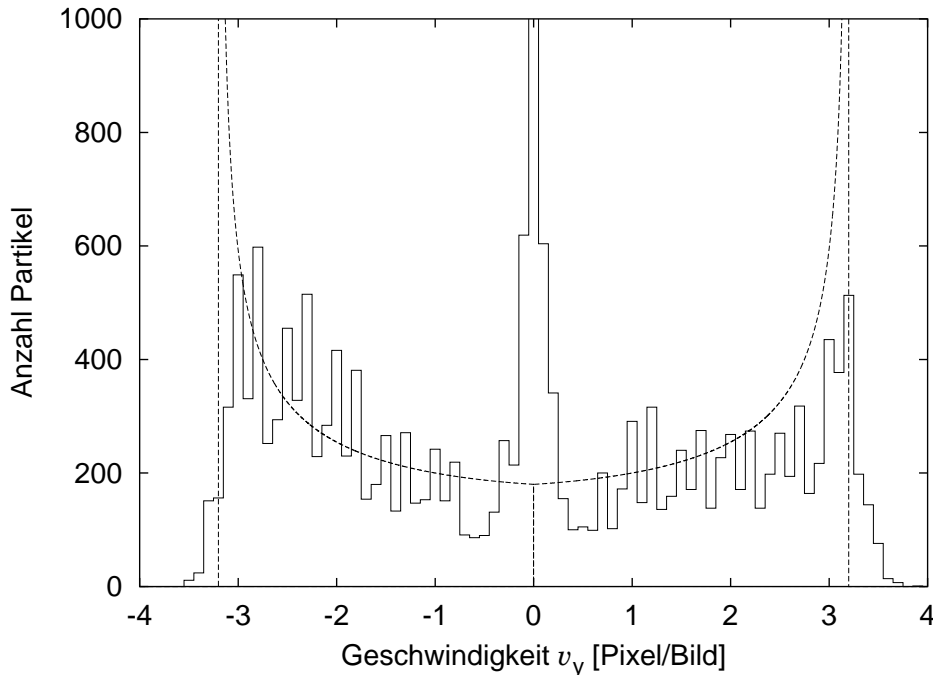


Abbildung 7.8: Histogramm der v_y -Komponente der Geschwindigkeit innerhalb der Konvektionsrolle. Die gestrichelte Funktion beschreibt Gleichung 7.11 mit $v_p = -v_n = 3,2$ Pixel/Bild.

Aufgrund des nichtstetigen Charakters von Gleichung 7.11 wird auf eine Anpassung verzichtet. Mit $v_p = -v_n = 3,2$ Pixel/Bild wird die dem Augen-

schein nach geringste Differenz von Gleichung 7.11 und den experimentellen Daten erreicht. Dennoch ist die Qualität der Übereinstimmung nur mäßig. Insbesondere zeigen die experimentellen Ergebnisse eine leichte Asymmetrie: v_p ist geringfügig größer als v_n , während die absolute Anzahl der Partikel mit positiven v_y -Werten kleiner ist als die mit negativen. Ein vergleichbarer Effekt wird auch von Huth *et al.* (1995) berichtet. Ihr Erklärung ist, dass sich aufgrund des Dichteunterschieds von hin- und rückströmender Lösung die Höhe von $v_y = 0$ verschiebt.

Die unterschiedliche Anzahl von Partikeln mit positivem und negativem v_y könnte jedoch auch durch eine ungleiche Verteilung der Tracerpartikel in z verursacht sein. Hinweise hierauf liefert u.a. der nächste Abschnitt.

7.1.4 Einfluss der Zellausrichtung

Im Prinzip sollten die Tracerpartikel in der Zellmitte unbeeinflusst von den Konvektionsrollen sein und lediglich Brownscher Bewegung unterliegen. Bei genauer Betrachtung ist jedoch auch in der Zellmitte eine langsame, gleichförmige Bewegung erkennbar. Um diese Driftbewegung zu quantifizieren, sind in Abbildung 7.9 (a) und (b) Histogramme der beiden Geschwindigkeitskomponenten in der Zellmitte aufgetragen.

Die Anpassung der Geschwindigkeitsverteilung geschieht mit einer Gaußfunktion:

$$P(v) = \frac{N_0}{s\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(v - v_0)^2}{2s^2}\right) \quad (7.12)$$

wobei die Partikel mit $v = 0$ nicht berücksichtigt werden, da diese zum größten Teil bereits sedimentiert sind. Die durch die Anpassung bestimmte mittlere Driftgeschwindigkeit v_0 der Partikel sowie deren Standardabweichung s sind in Tabelle 7.1 dargestellt.

	v_0 [$\mu\text{m}/\text{s}$]	s [$\mu\text{m}/\text{s}$]
v_x in der Zellmitte	$-0,61 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,03$
v_y in der Zellmitte	$-0,42 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,02$
v_x in der Konvektionsrolle	$+0,80 \pm 0,05$	$1,37 \pm 0,05$

Tabelle 7.1: Ergebnisse der Anpassungen in Abbildung 7.9.

Da die Driftbewegung auch vor dem Einschalten der elektrischen Spannung auftritt, kann eine Aufladung der Tracer und die daraus resultierende Migration im \vec{E} -Feld als Ursache ausgeschlossen werden. Diese würde im Übrigen auch nicht die v_x -Komponente der Drift erklären können. Auch Dichteunterschiede aufgrund thermischer Gradienten kommen nicht als Antriebskräfte in Frage, da diese zu Konvektionsrollen und nicht zu einer homogenen Drift führen würden.

Ein plausibler Antriebsmechanismus folgt aus der Tatsache, dass die Messzelle nicht perfekt waagrecht ausgerichtet werden kann, sondern einen kleinen Neigungswinkel α_{tilt} aufweist, mithin Teile der Zelle höher gelegen sind als andere. Für die Abhängigkeit der Partikeldichte R von der Höhe z gilt im thermischen Gleichgewicht:

$$R(z) \sim \exp\left(\frac{V_{\text{Partikel}}\Delta\rho g}{k_{\text{B}}T} z\right) \quad (7.13)$$

wobei V_{Partikel} das Volumen eines Partikels und $\Delta\rho$ die Dichtedifferenz gegenüber dem Elektrolyten darstellt. Da die Tracerpartikel allein durch die Brownsche Bewegung in Suspension gehalten werden, muss in Gleichung 7.13 der Betrag des Quotienten $\leq d$ sein. Die Befüllung der Zelle erfolgt mit einer im Ultraschallbad homogenisierten Lösung, d.h. $R(z)$ ist zu Beginn des Experimentes konstant. Die Einstellung des thermischen Gleichgewichts führt dann zu einer Nettobewegung von Tracerpartikeln aus höher gelegenen Teilen der Zelle in tiefer gelegene (falls $\Delta\rho > 0$).

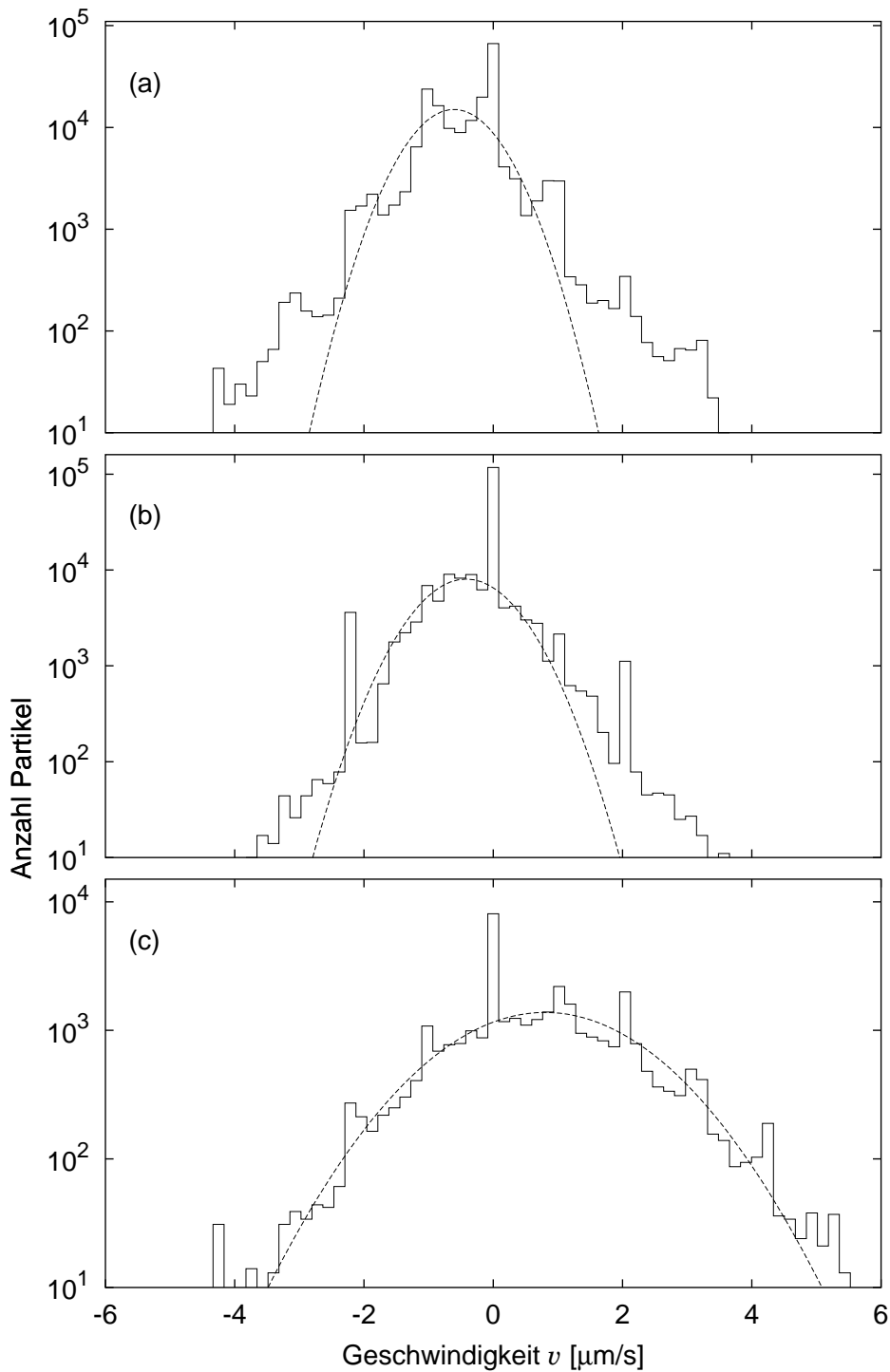


Abbildung 7.9: Histogramme der Geschwindigkeitskomponenten: v_x in der Zellmitte (a), v_y in der Zellmitte (b) und v_x innerhalb der Konvektionsrolle (c). Die gestrichelten Linien sind Anpassungen mit Gleichung 7.12. Für (a) und (b) wird ein Streifen mit 6,6 mm bis 8,3 mm Abstand zur Anode ausgewertet, für (c) beträgt der Abstand 0,5 mm bis 1 mm. Die Auswertung beginnt jeweils nach 196 s und erstreckt sich über 593 s.

Da die Konvektionsrolle in der y - z -Ebene liegt, sollte das Histogramm der v_x -Komponente in der Rolle demjenigen in der Zellmitte entsprechen. Abbildung 7.9 (c) zeigt, dass dies nicht der Fall ist, insbesondere ist die Standardabweichung s der Anpassung mit Gleichung 7.12 innerhalb der Rolle mehr als doppelt so groß.

Diese Aufweitung ist kein Artefakt des PIV-Algorithmus, sondern rührt aus einer Art Rayleigh-Taylor-Instabilität her, die zuerst von de Bruyn (1995) beobachtet wurde. An der Anode entsteht höher konzentrierte und damit dichtere Lösung. Wenn aufgrund einer Neigung der Zelle die Anode sich oberhalb der Zellmitte befindet, ist die so entstehende Dichteschichtung instabil und die schwerere Lösung bildet fingerartige Strukturen, während sie in die Zellmitte strömt.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wird zunächst für jeden Partikel der Winkel α zwischen \vec{v} und der y -Koordinate bestimmt:

$$\alpha = \arctan\left(\frac{v_x}{v_y}\right) \quad (7.14)$$

Sodann wird für jeden x -Wert der mittlere Winkel $\alpha_{\text{avg}}(x)$ bestimmt, wobei aus Gründen der Genauigkeit nur Partikel mit $|\vec{v}| > 1,5$ Pixel/Bild berücksichtigt werden. Abbildung 7.10 zeigt, dass $\alpha_{\text{avg}}(x)$ eine deutliche räumliche Modulation aufweist.

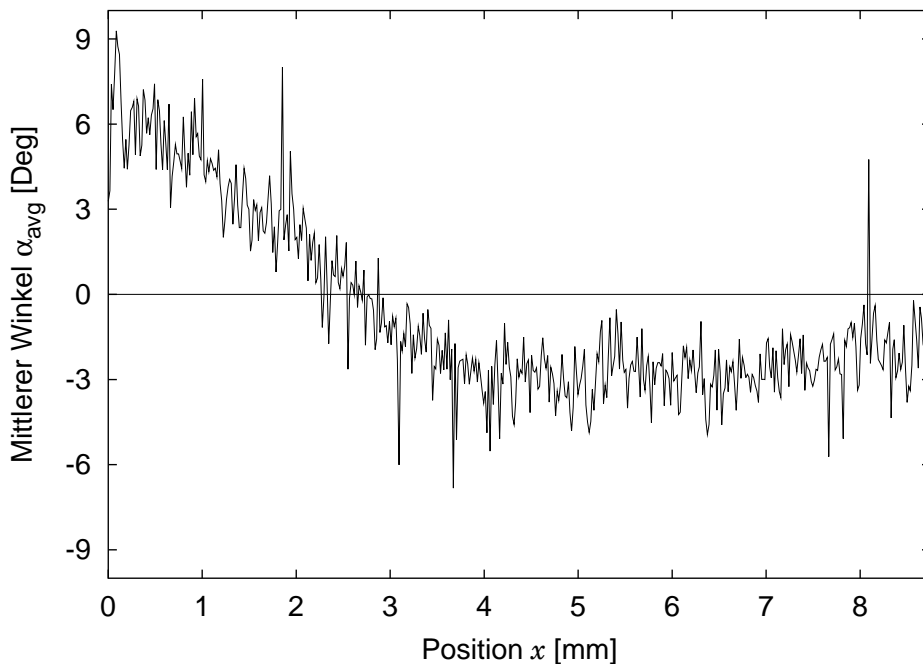


Abbildung 7.10: Mittlerer Winkel α_{avg} aller Partikel, deren Geschwindigkeit mindestens 1,5 Pixel/Bild beträgt. Ausgewertet wird das Zeitintervall 97 s - 295 s.

De Bruyn (1995) bestimmt auch die Abhängigkeit der typischen Wellenlänge

der Fingerbildung λ vom Neigungswinkel α_{tilt} :

$$\lambda = 0,76 \text{ mm } (\sin \alpha_{\text{tilt}})^{-0,55} \quad (7.15)$$

Wenn die Größenordnung der in Abbildung 7.10 ersichtlichen Struktur mit $\approx 14 \text{ mm}$ abgeschätzt wird, folgt daraus $\alpha_{\text{tilt}} \approx 0,3^\circ$.

7.2 Ergebnis Katode

An der Katode ist die Situation aufgrund des wachsenden Deposits komplexer als an der Anode. Abbildung 7.11 zeigt das Strömungsfeld zu drei verschiedenen Zeitpunkten. Die durchgezogene Linie markiert die Position des Deposits. Nur Partikel mit einer Geschwindigkeit $> 4,8 \mu\text{m/s}$ sind eingezeichnet, auf die Pfeilspitzen wird zugunsten der Übersichtlichkeit verzichtet.

Auch an der Katode findet Konvektion nur in einer Zone unmittelbar vor dem Deposit statt. Nach der Ausbildung von Fingern ist die Ausdehnung dieser Zone jedoch abhängig von der jeweiligen Position vor dem Deposit: vor der Fingerspitze ist die Konvektionsrolle klein, an den Flanken größer.

Abbildung 7.11 zeigt weiterhin, dass die Kupferhydroxidschicht die Konvektion zumindest nicht unterdrückt. Weitergehende Aussagen über ihren Einfluss lassen sich aufgrund fehlender Vergleichsmessungen nicht machen.

Dieser Abschnitt gliedert sich wie folgt: in Abschnitt 7.2.1 wird das Geschwindigkeitsprofil vor der Fingerspitze vorgestellt, Abschnitt 7.2.2 beschäftigt sich mit der Ausdehnung der Konvektionsrolle und Abschnitt 7.2.3 untersucht die Orientierung der Geschwindigkeitsvektoren relativ zur Depositoberfläche. Das langsame Abklingen der Konvektionsrolle nach Abschalten der Spannung wird in Abschnitt 7.2.4 beschrieben.

Mit Ausnahme von Abschnitt 7.2.4 beziehen sich alle Auswertungen auf das in Abbildung 7.11 dargestellte Experiment. Die dazugehörigen Filme auf der CD lauten `katode_raw.gif` und `katode_spaet_raw.gif` bzw. `katode_piv.gif` und `katode_spaet_piv.gif`.

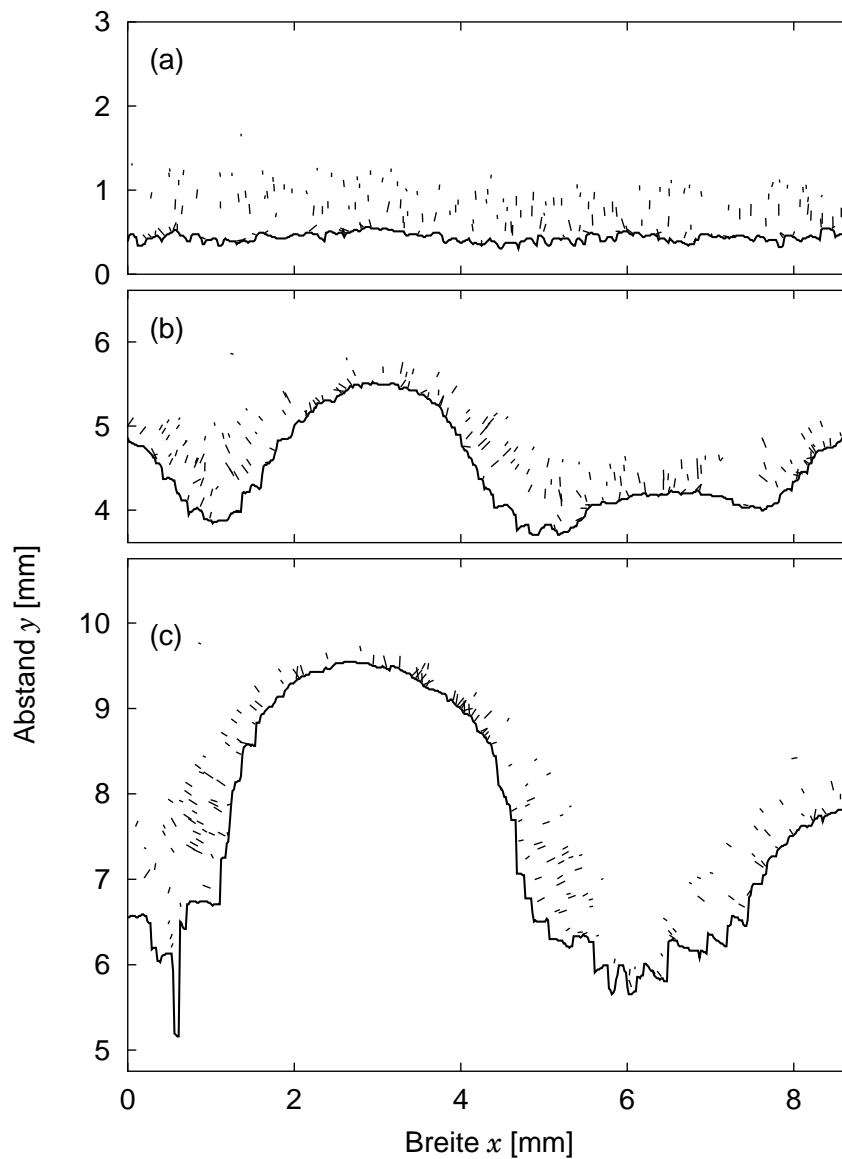


Abbildung 7.11: Strömungsfeld vor dem Deposit nach 97 s (a), 493 s (b) und 760 s (c). Alle Partikel mit einer Geschwindigkeit $> 4,8 \mu\text{m/s}$ sind eingezeichnet. Die Länge der Striche entspricht der Strecke, die die Partikel in 6 s zurücklegen.

7.2.1 Geschwindigkeitsprofil an der Fingerspitze

Wie Abbildung 7.11 zeigt, ändert sich die Front des Deposits kontinuierlich, lediglich ein schmaler Streifen an der Fingerspitze bleibt näherungsweise parallel zur ursprünglichen Elektrode. Die in Abbildung 7.12 und 7.13 dargestellten Geschwindigkeitsprofile zeigen die Geschwindigkeit aller Partikel in diesen Abschnitten als Funktion ihres Abstandes zur Fingerspitze. Zur Verbesserung der Statistik werden dabei jeweils mehrere Bilder gleichzeitig ausgewertet. Aufgrund der in Abschnitt 2.3 genannten Argumente ist die Theorie von Chazalviel *et al.* (1996) ungeeignet, die Entwicklung der Konvektionsrolle zu beschreiben. Auf eine Anpassung wurde daher verzichtet.

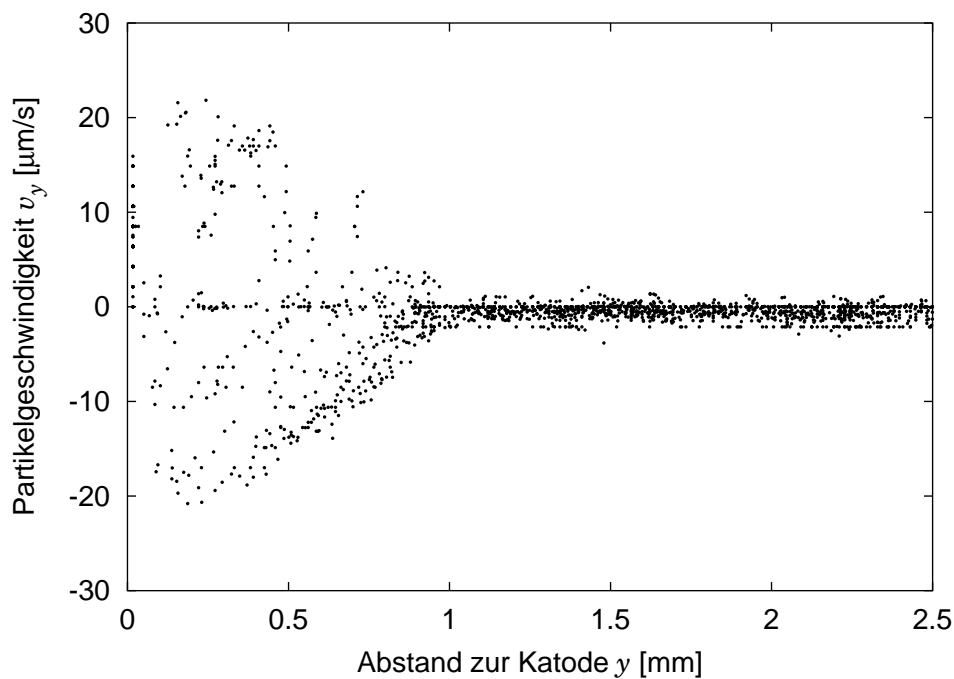


Abbildung 7.12: Geschwindigkeitsprofil vor der Depositfront im Zeitintervall 77-87 s. Ausgewertet wird der Bereich $1,5 \text{ mm} < x < 4,3 \text{ mm}$.

Die Entwicklung der maximalen Geschwindigkeit unmittelbar vor dem Deposit ist in Abbildung 7.14 dargestellt. Die Geradenanpassung liefert $v_{\max} = 23,6 \pm 0,3 \mu\text{m/s}$ für $t = 0 \text{ s}$, dieser Wert verringert sich um 0,9% pro Minute. Ein Vergleich mit der in Abbildung 7.5 dargestellten Entwicklung von v_{\max} an der Anode zeigt, dass sich die beiden Werte zu Beginn der Experimente nur um 7% unterscheiden, dann aber auseinander entwickeln.

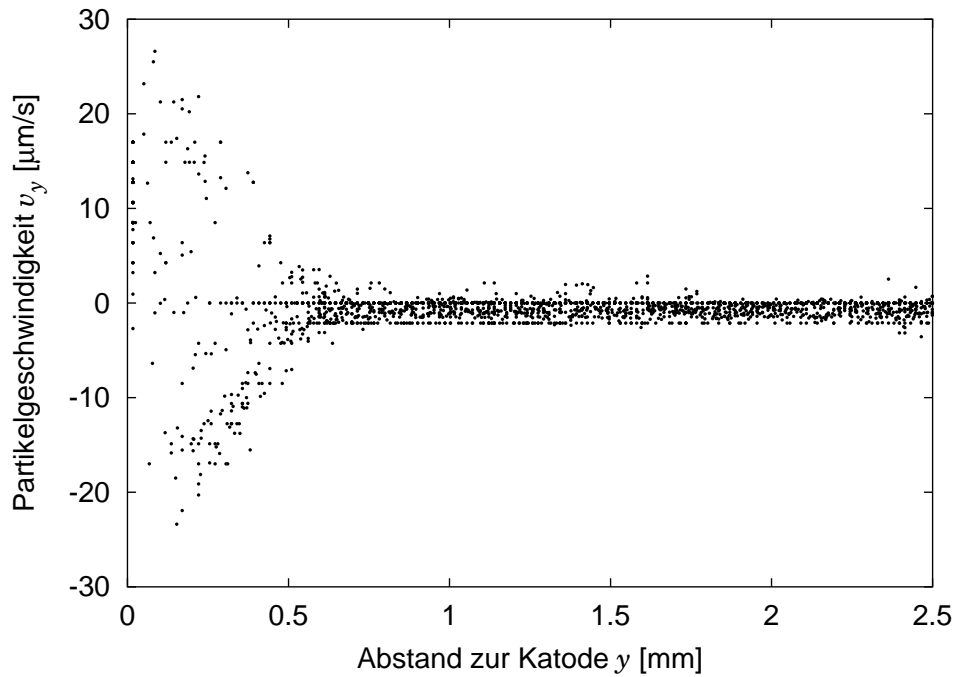


Abbildung 7.13: Geschwindigkeitsprofil vor der Fingerspitze im Zeitintervall 301-330 s. Ausgewertet wird der Bereich $2,6 \text{ mm} < x < 3,6 \text{ mm}$.

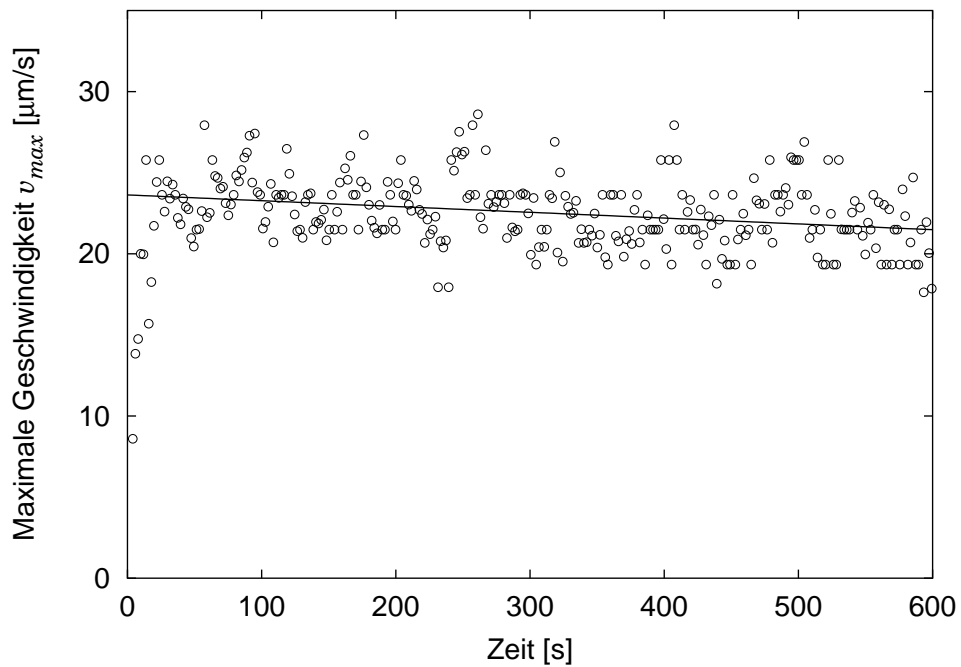


Abbildung 7.14: Entwicklung des maximalen Geschwindigkeitsbetrages in y -Richtung unmittelbar vor dem Deposit. Die durchgezogene Linie ist eine Geradenanpassung an alle Messwerte mit $t > 100$ s.

7.2.2 Länge der Konvektionsrolle

Mit Hilfe eines Schwellwertes wird an den in Abbildung 7.12 und 7.13 dargestellten Geschwindigkeitsprofilen die Länge L der Konvektionsrolle bestimmt: In Abbildung 7.15 markieren die offenen Kreise die Position des vordersten Partikels, dessen Geschwindigkeitsbetrag $4,3 \mu\text{m/s}$ übersteigt, während die durchgezogene Linie dem vordersten Punkt des Deposits entspricht. Der Abstand zwischen den beiden Kurven entspricht der Länge L . Deren zeitliche Entwicklung ist in Abbildung 7.16 zusammen mit der korrespondierenden Entwicklung an der Anode aufgetragen.

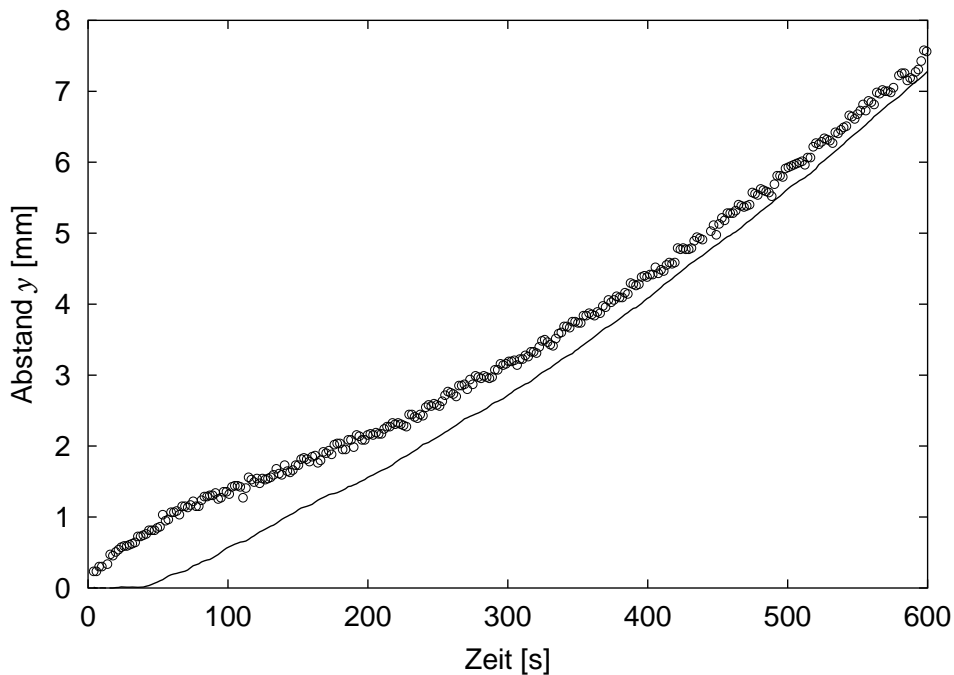


Abbildung 7.15: Zeitliche Entwicklung der Position der Fingerspitze (durchgezogene Linie) und der Vorderkante der Konvektionsrolle (o)

Die Entwicklung gliedert sich in drei Phasen:

- Während der ersten 35 s, der sogenannten Sand's Zeit, ist kein Wachstum des Deposits erkennbar. Die Konvektionsrolle an der Katode wächst nur geringfügig langsamer als ihr Gegenstück an der Anode.
- Im Intervall $35 \text{ s} < t < 110 \text{ s}$ bildet sich die Kupferhydroxidschicht heraus. Das als ebene Front wachsende Deposit schiebt die Konvektionsrolle vor sich her. L erreicht ein Maximum von $\approx 1 \text{ mm}$ und wird dann wieder kleiner.
- Für $t > 110 \text{ s}$ kommt es zur Fingerbildung und L konvergiert gegen eine feste Länge von $\approx 0,2 \text{ mm}$. Diese Konstanz von L für lange Zeiten finden Huth *et al.* (1995), Chazalviel *et al.* (1996) und Dengra *et al.* (2000) auch in anderen Elektrodepositionsexperimenten.

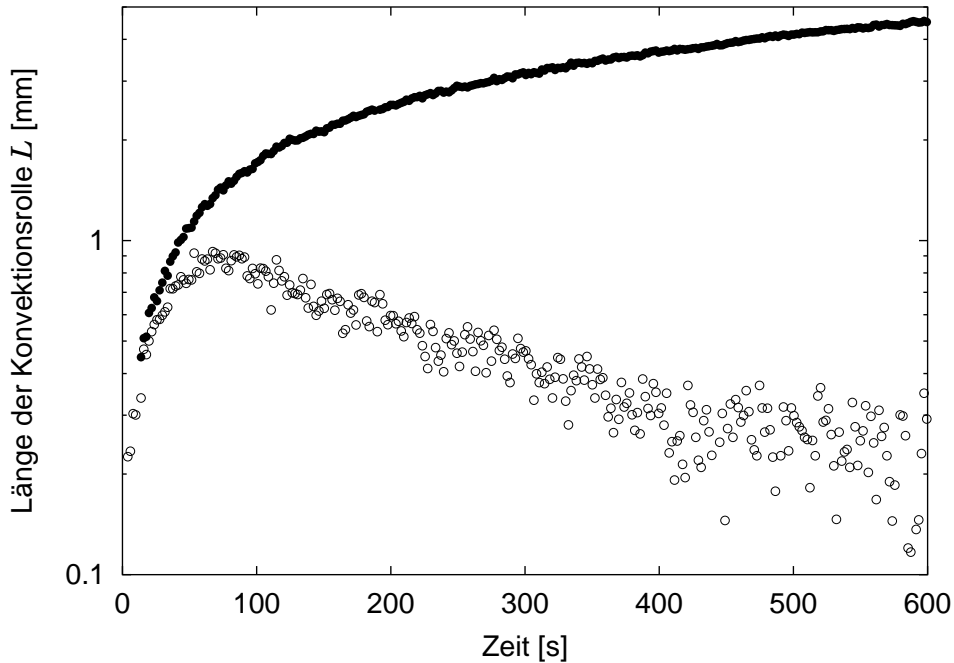


Abbildung 7.16: Zeitliche Entwicklung der Länge L der Konvektionsrolle an der Katode \circ im Vergleich zur Anode \bullet

An den Flanken ist die Ausdehnung der Konvektionsrolle deutlich größer als an den Fingerspitzen. Eine eher quantitative Behandlung erfordert zunächst die Definition eines Bezugspunktes analog der Fingerspitze: für jedes Partikel lässt sich durch Verlängerung seines Geschwindigkeitsvektors \vec{v} ein eindeutiger Treffpunkt mit der Front bestimmen. Diese Verlängerung entspricht der gestrichelten Linie in Abbildung 7.17. Die Koordinaten des Treffpunktes mit der Front lauten x_f und y_f , die Koordinaten des Partikelschwerpunktes x_p und y_p .

Der Abstand d_{pf} eines Partikels zu seinem Treffpunkt mit der Front entspricht:

$$d_{pf} = \sqrt{(x_p - x_f)^2 + (y_p - y_f)^2} \quad (7.16)$$

In Abbildung 7.18 ist d_{pf} für drei Zeitintervalle als Funktion der x -Koordinate des Treffpunktes aufgetragen. Die durchgezogenen Linien markieren jeweils die Frontposition zu Beginn und am Ende der Intervalle. Ein Vergleich von Teilbild (b) und (c) lässt die Vermutung zu, dass die maximale Länge der Konvektionsrolle an den Flanken kleiner als 1,2 mm bleibt.

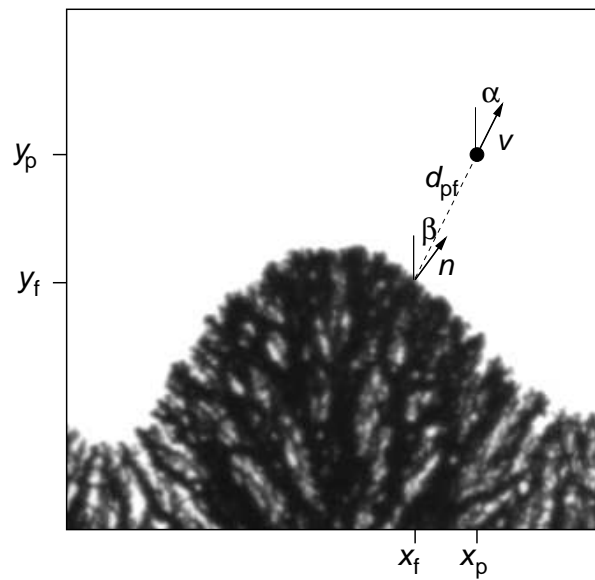


Abbildung 7.17: Geometrische Größen zur Charakterisierung der Entwicklung des Strömungsfeldes und des Deposits

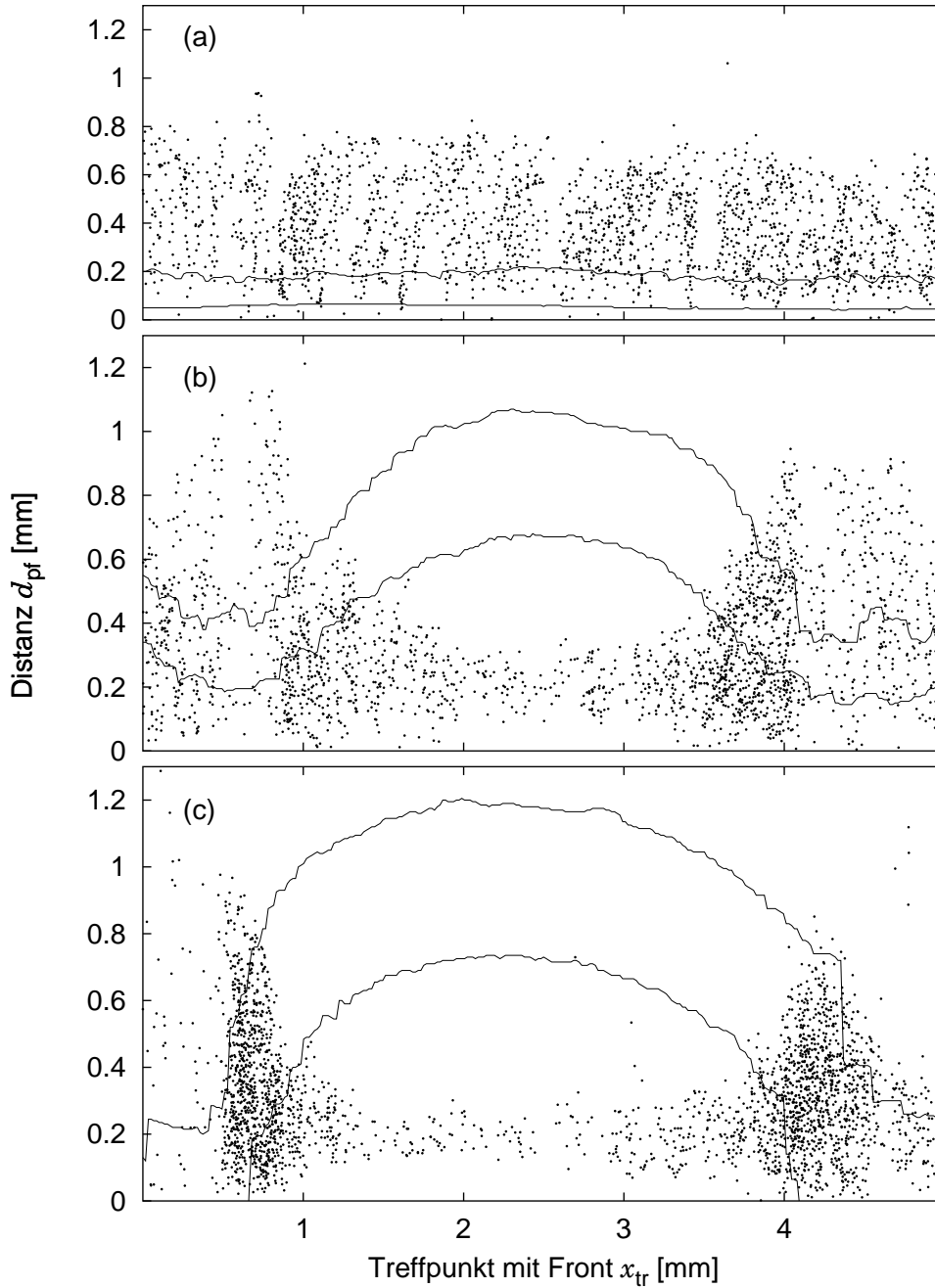


Abbildung 7.18: Abstand zwischen den Tracerpartikeln in der Konvektionsrolle und ihrem Treffpunkt mit der Front, aufgetragen über der x -Koordinate des Treffpunktes. Die ausgewerteten Zeitintervalle betragen 4-97 s (a), 493-572 s (b) und 730-809 s (c). Die durchgezogenen Linien markieren jeweils die Frontposition zu Beginn und am Ende dieser Intervalle.

7.2.3 Orientierung der Geschwindigkeitsvektoren

Antreibende Kraft für die Konvektionsrolle ist der Dichteunterschied zwischen dem kupferionenarmen Elektrolyten vor dem Deposit und der unverbrauchten Lösung in der Zellmitte. Daher sollte die Strömungsrichtung \vec{v} innerhalb der Rolle parallel zum Konzentrationsgradienten ∇c sein. ∇c wird von der Form des Deposits mitbestimmt, dessen Wachstum ist wiederum von der Effizienz abhängig, mit der die Konvektionsrolle neue Kupferionen herantransportiert. Um diese Wechselwirkung näher zu charakterisieren, wird in diesem Abschnitt die Orientierung des Strömungsfeldes relativ zur Depositoberfläche untersucht.

Hierzu wird zunächst für jedes Tracerpartikel der Winkel α zwischen dessen Geschwindigkeitsvektor \vec{v} und der y -Achse bestimmt. Die dünnen Linien in Abbildung 7.19 zeigen die Entwicklung der α -Werte. Zu Beginn des Experimentes bewegen sich die Partikel mehrheitlich parallel zur y -Achse. Mit der fortschreitenden Fingerbildung verbreitert sich die Winkelverteilung, um dann in zwei getrennte Maxima überzugehen, die den Konvektionsrollen an den beiden Flanken des voll entwickelten Fingers entsprechen.

Abbildung 7.17 illustriert die zur Charakterisierung der Frontentwicklung verwendeten Größen. Zunächst wird der Normalenvektor \vec{n} der Fingeroberfläche am Treffpunkt des jeweiligen Partikels bestimmt. Der Winkel β , den \vec{n} mit der y -Achse einschließt, repräsentiert dann die Orientierung des Deposits.

Die in Abbildung 7.19 als dicke Linie dargestellte Winkeldifferenz $\alpha-\beta$ ist ein Maß für den Unterschied der Ausrichtung von Strömungsfeld und Depositgrenzfläche. Ihre Entwicklung weist eine interessante Dynamik auf: Vor Einsatz der Fingerbildung ist das $\alpha-\beta$ -Histogramm zentriert um 0° , d.h. Front und Rolle entwickeln sich synchron. Die zwei getrennten Maxima in Abbildung 7.19 (b) zeigen, dass in der anfänglichen Phase der Fingerbildung die Entwicklung des Strömungsfeldes und damit wahrscheinlich auch die des Konzentrationsfeldes der Entwicklung der Front um $\approx 15^\circ$ nacheilt. Dieses Nacheilen verschwindet jedoch wieder im Laufe der weiteren Entwicklung, wie das in Abbildung 7.17 (c) ersichtliche Zusammenwachsen der beiden Maxima zeigt.

Eine Antwort, wo die Fehlanpassung zwischen Strömungsfeld und Grenzfläche stattfindet, liefert Abbildung 7.20. Aufgetragen ist hier jeweils der Mittelwert der Winkel α und β aller Partikel als Funktion der x -Koordinate des Treffpunktes. Das Nacheilen des Strömungsfeldes findet hauptsächlich im unteren Teil der gerade entstehenden Fingerflanken statt.

Da keine vergleichbaren Messungen der Entwicklung des Strömungsfeldes in anderen Elektrodepositionssystemen existieren, ist es nicht möglich zu entscheiden, ob die hier beschriebene Dynamik von der Kupferhydroxidschicht verursacht wird oder eine generische der katodischen Konvektionsrolle ist.

Ein ähnlich erscheinender Effekt tritt in der Molekularstrahlepitaxie auf: Falls die Oberflächennormale des Substrats gegenüber dem einfallenden Teilchenstrahl um den Winkel α_{MBE} geneigt ist, organisiert sich das Wachstum in Säulen, die einen Winkel θ gegenüber der Oberflächennormalen aufweisen (Vicsek, 1992). Das Verhältnis der beiden Winkel wird von der empirisch ermittelten

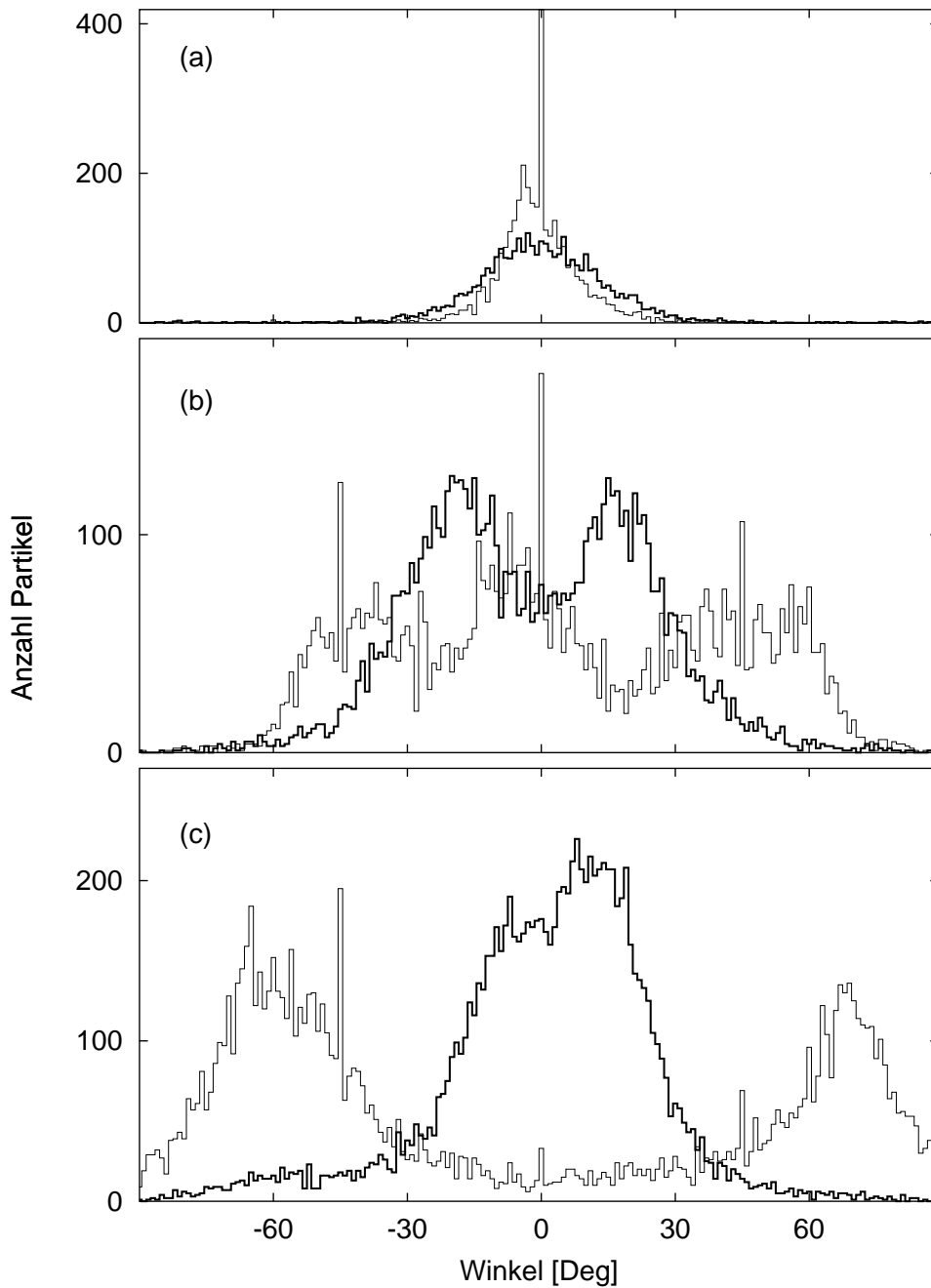


Abbildung 7.19: Histogramm der absoluten und relativen Winkel der Geschwindigkeitsvektoren. Ausgewertet werden die Zeitintervalle: 4-97 s (a), 493-651 s (b) und 730-918 s (c). Die dünne Linie entspricht der Verteilung des Winkel α zwischen \vec{v} und der y -Achse des Koordinatensystems. Die dicke Linie repräsentiert die Verteilung des Winkeldifferenz $\alpha-\beta$, wobei β dem Winkel der Grenzflächennormalen am Treffpunkt des Partikels entspricht.

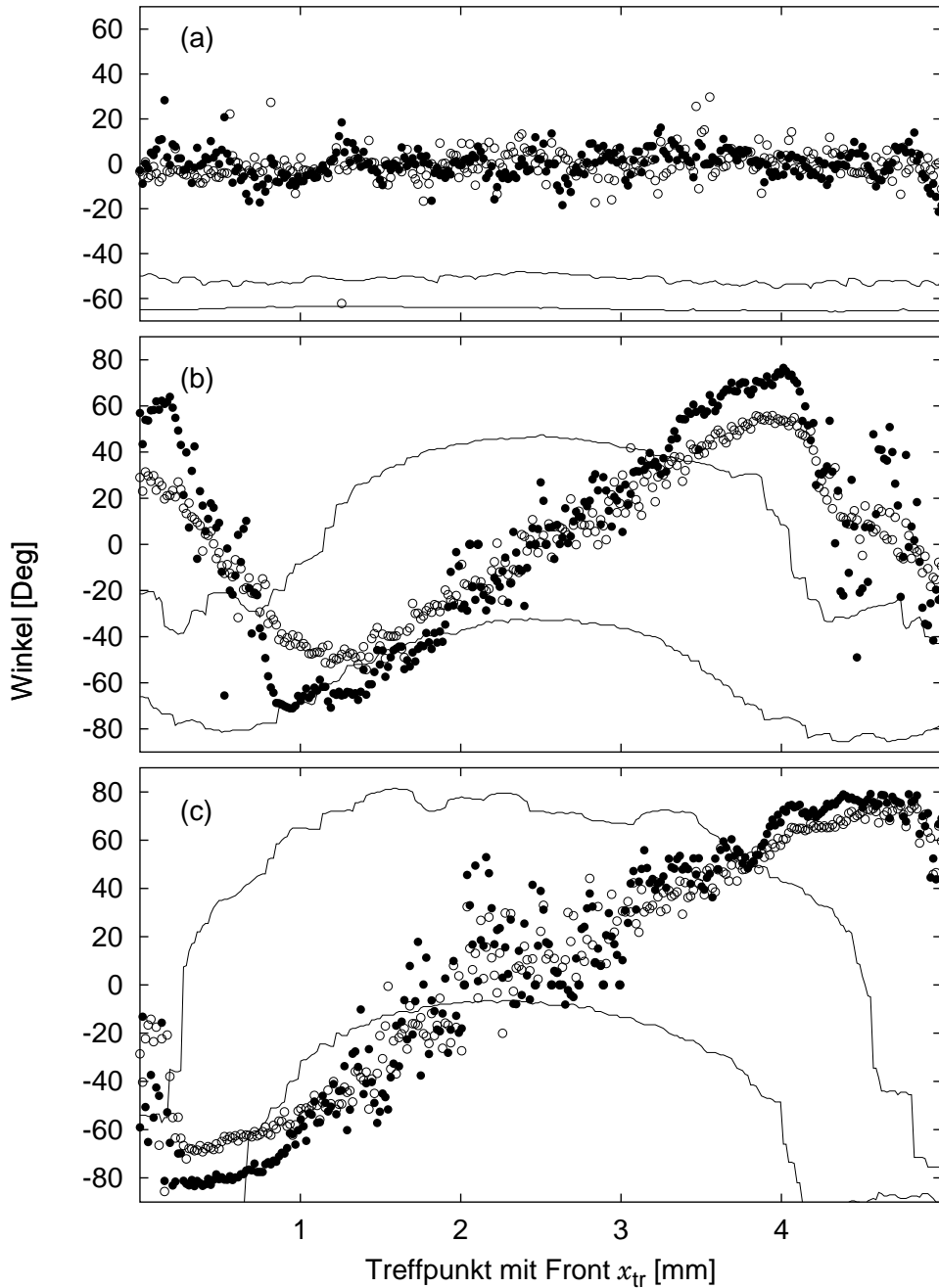


Abbildung 7.20: Mittelwerte der Winkel α \circ und β \bullet . Die ausgewerteten Zeitintervalle betragen 4-97 s (a), 493-651 s (b) und 730-918 s (c). Die durchgezogenen Linien markieren jeweils die Frontposition zu Beginn und am Ende dieser Intervalle.

Tangentenregel beschrieben:

$$\tan(\theta) = \frac{\alpha_{\text{MBE}}}{2} \quad (7.17)$$

Diese Analogie ist jedoch aus zwei Gründen nicht fruchtbar: Erstens ist β eine lokale Größe des Deposits, während θ eine globale Eigenschaft der wachsenden Schicht beschreibt und zweitens haben neuere Untersuchungen gezeigt, dass die Tangentenregel zu stark vereinfachend ist (Meakin, 1998).

7.2.4 Relaxation der Konvektionsrolle

Mit dem Abschalten der Stromzufuhr endet sowohl das Wachstum des Deposits, als auch der weitere Aufbau des Konzentrationsgradienten zwischen Deposit und Zellmitte. Der verbleibende Konzentrationsunterschied treibt solange die Konvektionsrolle an, bis er abgebaut ist. Eine naive Abschätzung würde aus Geschwindigkeiten von $\approx 20 \mu\text{m/s}$ und einer Länge $L < 1,2 \text{ mm}$ auf Zeiten in der Größenordnung 60 s schließen.

Tatsächlich ist der Name diffusionsgebremste Ausbreitung gut gewählt: die vertikale Diffusion behindert den von der Konvektionsrolle vermittelten Konzentrationsausgleich deutlich, wie die Entwicklung der mittleren Geschwindigkeit aller Partikel in Abbildung 7.21 zeigt ³. Das ausgewertete Zeitintervall beträgt 73 s , die Aufnahmen erfolgten etwa 1 Minute nach Abschalten der Spannung. Der Wert der durchschnittlichen Geschwindigkeit erscheint niedrig, dies ist jedoch darauf zurückzuführen, dass über alle, also auch die sedimentierten Partikel, gemittelt wird. v_{max} beträgt immer noch $22 \mu\text{m/s}$.

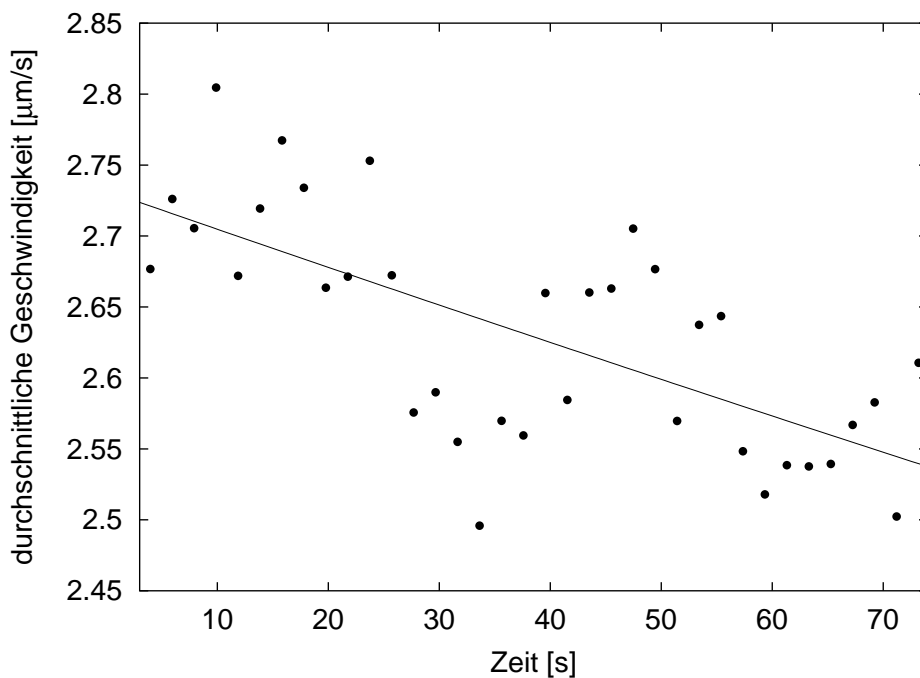


Abbildung 7.21: Entwicklung der durchschnittliche Geschwindigkeit aller Partikel einige Zeit nach dem Abschalten der Stromzufuhr. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung mit einer Exponentialfunktion.

Da die Exponentialfunktion das generische Modell für Abklingvorgänge ist, wird sie in Ermangelung einer aus der Theorie motivierten Alternative als Anpassungsfunktion gewählt. Die so bestimmte Zeitkonstante $\tau = 1000 \text{ s}$ kann auch aufgrund des kleinen Zeitintervalls nur als Größenordnung dienen.

³Die Filme `katode_relaxation_raw.gif` und `katode_relaxation_piv.gif` zeigen das zugehörige Experiment.

Kapitel 8

Infrarotmessungen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der zeitlichen Entwicklung des Temperaturfeldes in der Messzelle. Ziel hierbei ist, den Einfluss der dissipierten elektrischen Energie auf die dichtegetriebene Konvektion abzuschätzen. Für die Experimente wird nicht die in den letzten drei Kapiteln untersuchte Finger-Morphologie gewählt, sondern die sogenannte Homogeneous-Morphologie, da diese wesentlich höhere Stromdichten ermöglicht. Sie ist charakterisiert durch beständiges Tipsplitting und eine räumliche Homogenität der Wachstumsgeschwindigkeit, woraus eine ebene und parallel zur Katode verlaufende Wachstumsfront resultiert. Abbildung 8.1 zeigt ein Beispiel dieser Morphologie. Nach etwa 500 s findet ein Heckers-Übergang statt: die ebene Wachstumsfront bricht in mehr lokalisierten Zonen aktiven Wachstums auf. In Abbildung 3.8 ist ein Deposit nach dem Übergang dargestellt.

In Abschnitt 8.1 werden zunächst die experimentellen Ergebnisse beschrieben. Diese werden in Abschnitt 8.2 im Rahmen der in Kapitel 2.3 beschriebenen Grundlagen interpretiert.

8.1 Experimentelle Ergebnisse

In jeweils einem Experiment wird die Temperaturentwicklung vor der Katode bzw. der Anode bestimmt ¹. Der Elektrolyt ist 0,1 M ZnSO₄ Lösung, welche aus Merck p.a. Salz und hochreinem H₂O präpariert wird. Eine Gaswäsche zur Entfernung des gelösten O₂ wird nicht durchgeführt.

Beide Experimente werden bei einer konstanten Spannung von $20 \pm 0,003$ V (Eurotest LAB/SL 30) durchgeführt, die aufgenommene elektrische Leistung \dot{Q}_{el} ist in Abbildung 8.2 gegen t aufgetragen. Da das wachsende Deposit den effektiven Elektrodenabstand verkürzt und damit den Gesamtwiderstand der Zelle verringert, wächst \dot{Q}_{el} in beiden Experimenten mit der Zeit an. Ein Geradenanpassung liefert $\dot{Q}_{el} = 466 \text{ mW} + 0,33 \text{ mW/s} \cdot t$ für die Messung an der Anode, bzw. $\dot{Q}_{el} = 473 \text{ mW} + 0,38 \text{ mW/s} \cdot t$ für die Messung an der Katode.

Da die Thermographien, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, im Differenzbildmodus erzeugt werden, zeigen sie direkt die Temperaturerhöhung ΔT wäh-

¹Dies geschah am 6. Februar 2001 im Labor der Firma InfraTec in Dresden mit der freundlichen Unterstützung von Herrn Jürgen Fiebig.

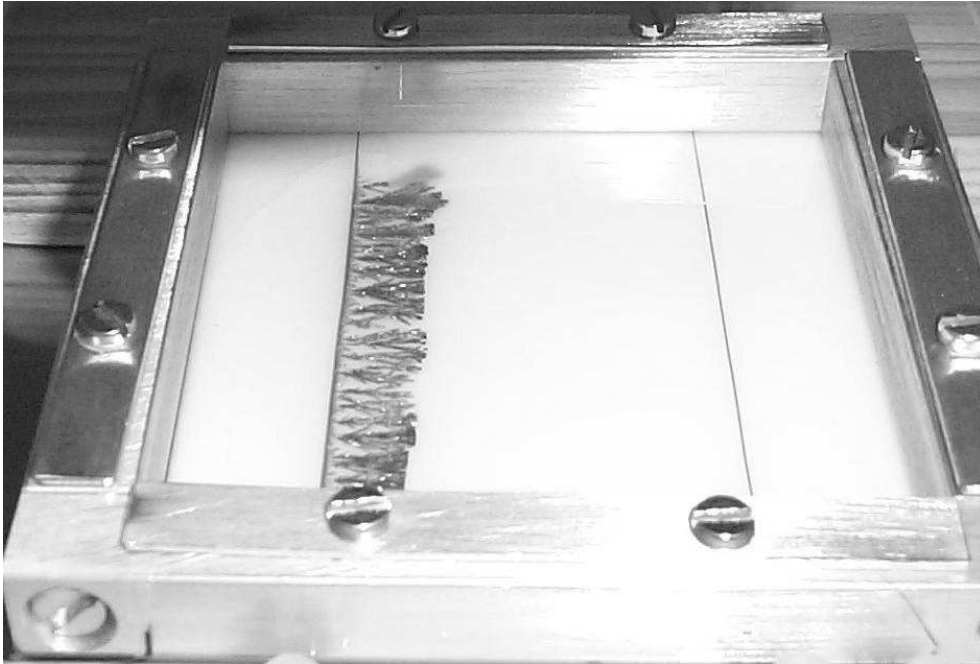


Abbildung 8.1: Infrarotmesszelle mit Homogeneous Deposit an der Katode, welches 410 s lang gewachsen ist.

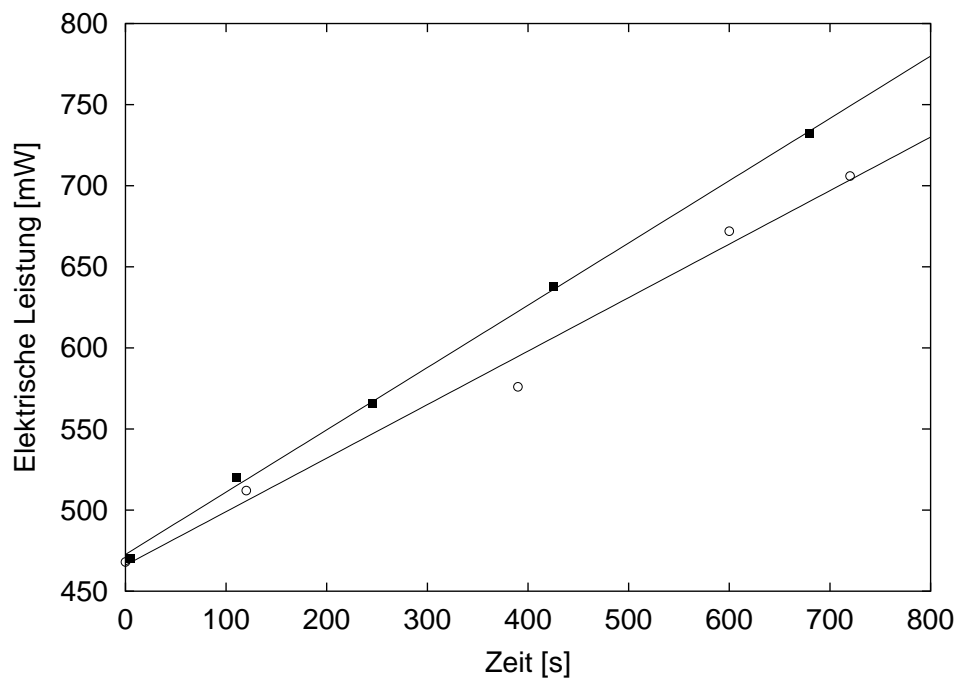


Abbildung 8.2: Leistungsaufnahme während der Infrarotmessungen. ■ Messung an der Katode, ○ Messung an der Anode.

rend des Experimentes an. Auf der beiliegenden CD befinden sich animierte Gifs² der Experimente, jeweils einmal mit konstanter und mit dynamisch angepasster Farbpalette.

Abbildung 8.3 und 8.4 zeigen die Erwärmung an der Katodenseite der Zelle nach 281 s und 400 s. Die Position des Elektrodendrahtes ist mit einer weißen Linie gekennzeichnet. Da das Deposit translationsinvariant in x -Richtung ist,

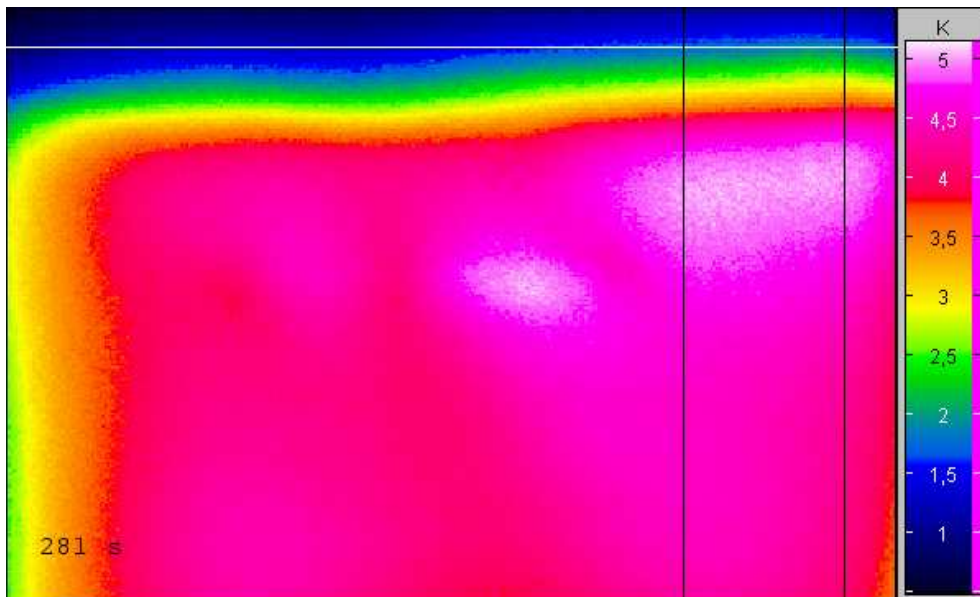


Abbildung 8.3: Thermographie an der Katode 281 s nach Start des Experiments. Der dargestellte Ausschnitt entspricht $5,0 \times 3,4 \text{ cm}^2$. Die weiße Linie kennzeichnet die Position des Katodendrahtes ($y = 0 \text{ mm}$). Für die Berechnung des in Abbildung 8.5 dargestellten Temperaturverlaufes wird der Mittelwert der Spalten zwischen den beiden schwarzen Linien gebildet.

sollte das Temperaturfeld die gleiche Symmetrie zeigen und nur von y abhängen. Die beiden Thermographien zeigen deutliche Abweichungen von diesem Verhalten, bei denen es sich jedoch um Artefakte handelt:

- Die geringere Temperatur auf der linken Seite der Bilder ist ein Randeffekt, der aus der hohen thermischen Leitfähigkeit des dort aufliegenden Aluminiumrahmens resultiert.
- Rechts oberhalb der Bildmitte befindet sich ein stationäres Temperaturmaximum. Wie in Abschnitt 8.2 diskutiert wird, weist dieses auf eine Stelle verringerter Zeldicke hin, woraus eine Erhöhung des lokalen Widerstandes und damit eine erhöhte Dissipation folgt.

Für die weitere Auswertung wird deshalb ein $9,1 \text{ mm}$ breiter Streifen konstanter Zelhöhe ausgewählt, der in Abbildung 8.3 und 8.4 mit zwei schwarzen

²CD: filme/ir

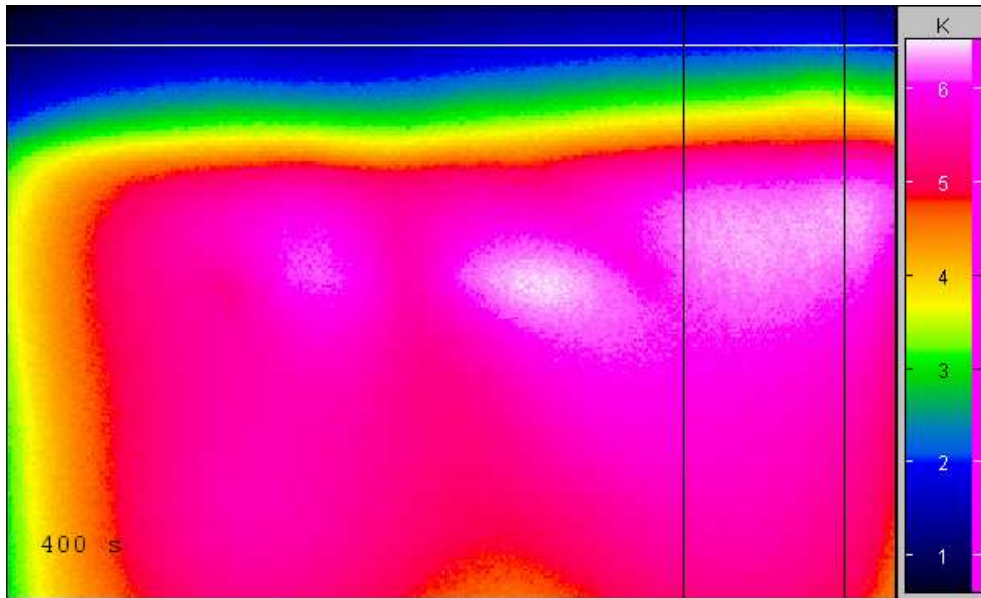


Abbildung 8.4: Thermographie desselben Ausschnittes wie Abbildung 8.3 nach 400 s.

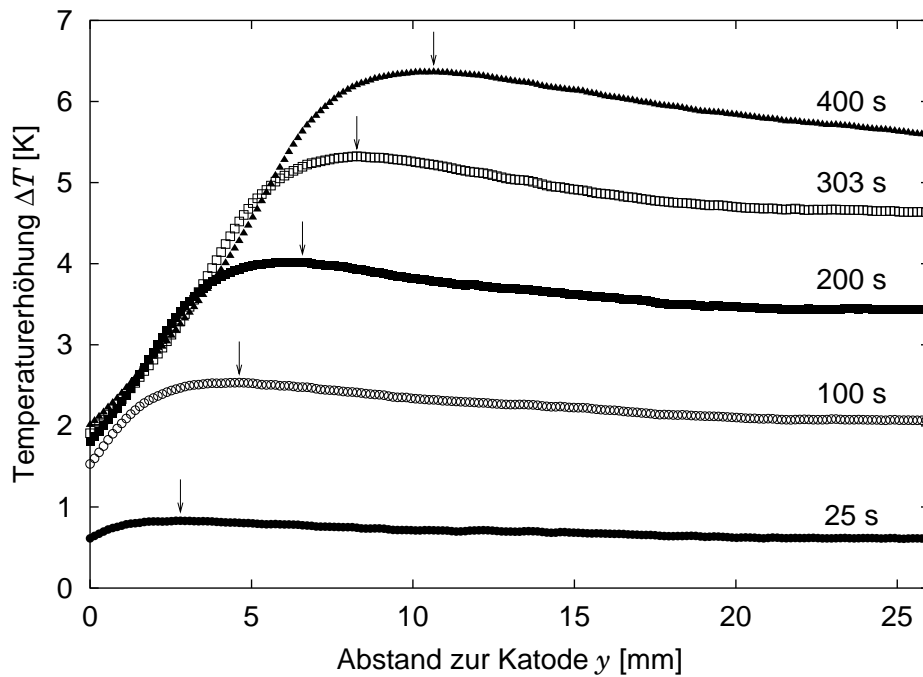


Abbildung 8.5: Zeitliche Entwicklung des Temperaturfeldes an der Katode ($y = 0$ mm). Die Pfeile markieren die Position des Temperaturmaximums.

Linien eingezeichnet ist. Innerhalb dieses Streifens wird über alle Datenpunkte einer Zeile gemittelt, um eine Temperaturerhöhung $\Delta T(y)$ zu bestimmen. Deren zeitliche Entwicklung ist in Abbildung 8.5 dargestellt.

Analog dazu zeigt Abbildung 8.6 eine Thermographie der Anode und Abbildung 8.7 die dort gemessene zeitliche Entwicklung des Temperaturfeldes.

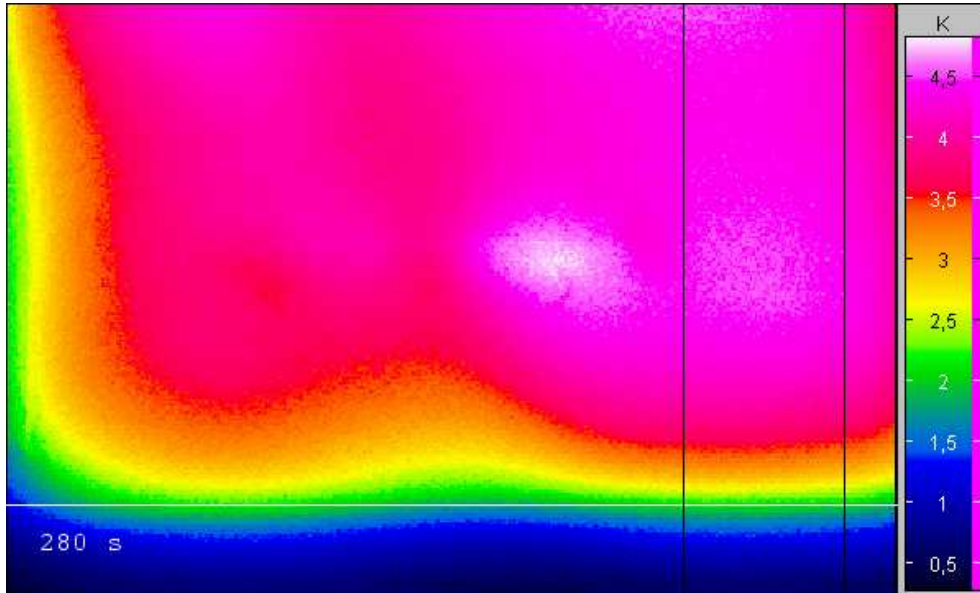


Abbildung 8.6: Thermographie an der Anode, 280 s nach Beginn des Experimentes. Der dargestellte Ausschnitt entspricht $5,0 \times 3,4$ cm². Die weiße Linie kennzeichnet die Position der Anode ($y = 40$ mm). Für die Berechnung des in Abbildung 8.7 dargestellten Temperaturverlaufes wird der Mittelwert der Spalten zwischen den beiden schwarzen Linien gebildet.

8.2 Diskussion

Für die Energiebilanz der Zelle müssen drei Terme berücksichtigt werden: die zugeführte elektrische Energie, die dissipierte ohmsche Wärme und die chemische Reaktionsenergie. Die Abschätzung in Abschnitt 8.2.1 zeigt jedoch, dass die chemische Energie vernachlässigbar klein ist.

Die an einem Punkt in der Zelle dissipierte ohmsche Wärme ist proportional zu dem lokalen Widerstand $R(y, t)$, welcher wiederum von der lokalen Ionenkonzentration $c(y, t)$ abhängt. In den Abschnitten 8.2.2 bis 8.2.4 wird diskutiert, wie sich die Temperaturfelder in der Zellmitte und vor den Elektroden mit Hilfe der in Kapitel 2.3 dargestellten Entwicklung von $c(y, t)$ verstehen lassen.

Der Beitrag der an den Elektroden auftretenden Temperaturgradienten zur dichtegetriebenen Konvektion wird in Abschnitt 8.2.5 abgeschätzt. Abschnitt 8.2.6 diskutiert die Bedeutung der Thermodiffusion als Transportprozess.

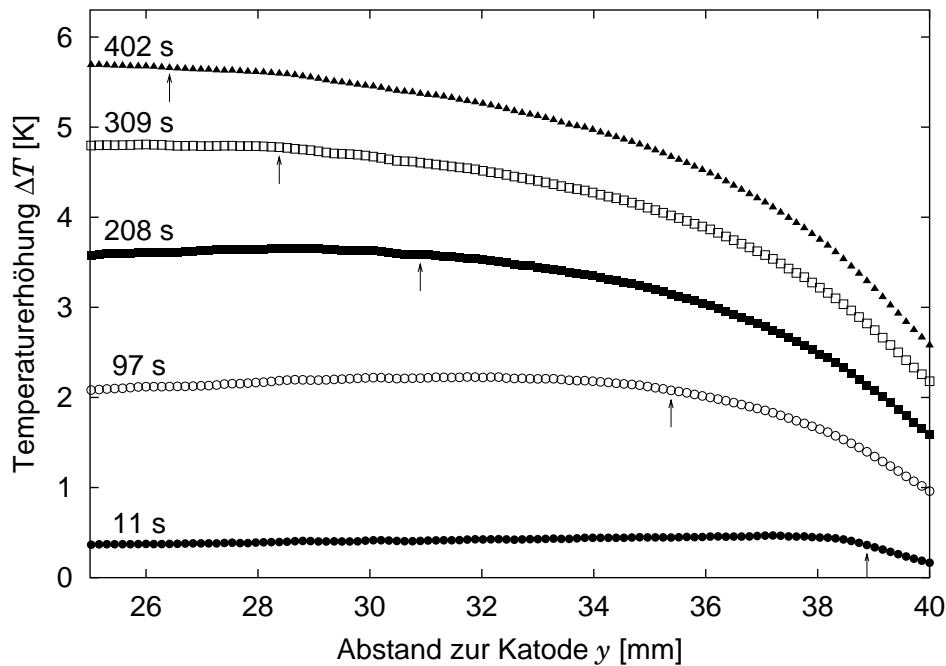


Abbildung 8.7: Zeitliche Entwicklung des Temperaturfeldes an der Anode, welche sich bei $y = 40$ mm befindet. Die Pfeile markieren den Abstand, an dem ΔT um mehr als 20 mK von der Temperaturerhöhung in der Zellmitte ($y = 25,6$ mm) abweicht.

8.2.1 Bedeutung der chemischen Energie

Nach Atkins (1990) beträgt die Standardbildungsenthalpie $\Delta_b H^\ominus$ eines Mols Zn^{2+} Ionen in unendlich verdünnter wässriger Lösung $-153,89$ kJ/Mol. Dieser Wert ist die Summe der chemischen Energien von drei Teilprozessen:

1. Die Gitterenergie muss aufgewandt werden, um ein Zinkatom aus dem Metallgitter herauszulösen.
2. Die Ionisationsenergie wird benötigt, um die beiden Elektronen vom Atomrumpf abzuspalten.
3. Die Hydratisierungsenergie wird frei bei der Anlagerung der Wasserdipole an das Ion. Einzig dieser Beitrag ist abhängig von der Konzentration der Lösung, er verringert sich mit steigendem c .

Da die Reaktionsrate direkt proportional zum elektrischen Strom I ist, gilt dies auch für die chemische Leistung \dot{Q}_{chem} :

$$\dot{Q}_{\text{chem}} = \frac{\Delta_b H^\ominus}{F z} I \quad (8.1)$$

F ist die Faradaykonstante (96485 As/Mol) und z die Ladungszahl der Ionen.

Für Zink ist der Proportionalitätskoeffizient $\dot{Q}_{\text{chem}}/I = -0,8 \text{ mW/mA}$. Aus dem Vorzeichen folgt, dass an der Anode zusätzliche Wärme aus chemischer Energie freigesetzt wird. An der Katode wird in dem neu erzeugten Zink chemische Energie gespeichert, diese stammt jedoch aus der zugeführten elektrischen Energie, so dass keine Abkühlung der Katode erfolgt. In den Experimenten führt ein Strom von durchschnittlich 30 mA den Zellen eine elektrische Leistung von 600 mW zu. Nach Gleichung 8.1 beträgt \dot{Q}_{chem} 24 mW, also etwa 4% der elektrischen Leistung.

Da c an der Katode nach einer gewissen Zeit gegen Null geht, ist die Näherung einer unendlich verdünnten Lösung vernünftig. An der Anode steigt c während des ganzen Experimentes an, dadurch verringert sich die Hydratisierungsenergie der neu erzeugten Zn^{2+} -Ionen und infolgedessen auch die freigesetzte Wärme.

Die reale Wärmeproduktion aus chemischer Energie ist somit kleiner 4% und kann bei der weiteren Diskussion vernachlässigt werden. Diese Schlussfolgerung ist konsistent mit den in Abbildung 8.7 präsentierten Ergebnissen: die Anode ist deutlich kühler als die Zellmitte, trotz der zusätzlichen Wärmeproduktion.

Die in Tabelle 8.1 ebenfalls enthaltenen Werte für Kupfer zeigen, dass die Bedeutung der chemischen Energie beim Fingerwachstum noch geringer ist. Aufgrund des positiven Vorzeichens erfolgt die Wärmefreisetzung hier an der Katode.

Ion	$\Delta_{\text{b}}H^{\ominus}$ [kJ/Mol]	$\frac{\dot{Q}_{\text{chem}}}{I}$ [mW/mA]
Zn^{2+}	- 153,9	- 0,797
Cu^{2+}	64,8	0,336

Tabelle 8.1: Molare Standardbildungsenthalpien der Ionen in unendlich verdünnter Lösung (Atkins, 1990) und „chemische Leistung“ pro mA.

8.2.2 Entwicklung der Temperatur in der Zellmitte

Die an den Elektroden auftretenden Konzentrationsänderungen breiten sich mit den Konvektionsrollen in Richtung Zellmitte aus. Bis zu deren Ankunft sind dort die Konzentration c_{bulk} und der Widerstand R_{bulk} räumlich und zeitlich konstant. Infolgedessen ist die lokale Erwärmung durch die dissipierte elektrische Energie ebenfalls räumlich homogen. Diesen Eigenschaften entsprechen die in Abbildung 8.5 und 8.7 in der Zellmitte ersichtlichen Temperaturplateaus, deren Höhe mit der Zeit anwächst.

Um den Temperaturanstieg dieser Plateaus zu charakterisieren, ist in Abbildung 8.8 die zeitliche Entwicklung von ΔT im Abstand $y = 25,6 \text{ mm}$ aufgetragen. Wie in Abschnitt 8.2.4 gezeigt wird, entspricht diese Entfernung in etwa dem Punkt, an dem die katodische und die anodische Konvektionsrolle aufeinander treffen, der mithin also am längsten als „Zellmitte“ bezeichnet werden kann. Die Temperaturentwicklung an dieser Stelle wird im Folgenden mit

ΔT_{bulk} bezeichnet. Die gute Übereinstimmung der beiden Messkurven spiegelt die Reproduzierbarkeit des Experimentes wider.

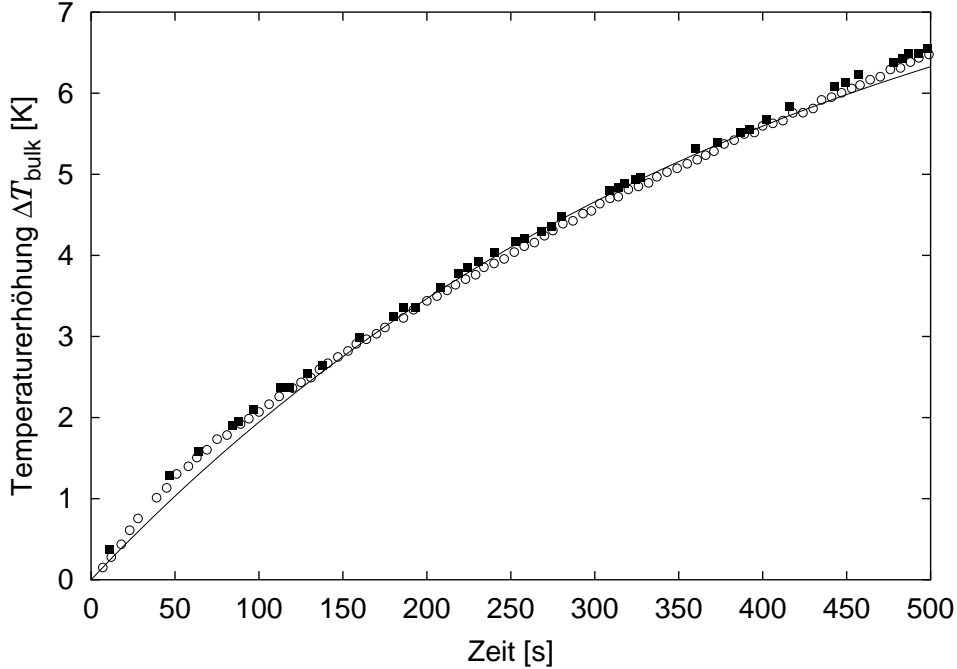


Abbildung 8.8: Temperaturanstieg in der Zellmitte ($y = 25,6$ mm). Die \circ entsprechen dem Experiment an der Katode, \blacksquare dem der an der Anode. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung von Gleichung 8.4 an die \circ .

Ein einfaches Modell für den in Abb. 8.8 dargestellten Temperaturanstieg lässt sich unter der Annahme herleiten, dass die ganze Zelle die zeitlich konstanten Werte von Konzentration und Widerstand der Zellmitte teilt. Die dissipierte elektrische Leistung \dot{Q}_{el} würde dann zu einer räumlich homogenen Erwärmung der ganzen Zelle führen, und einen Wärmestrom \dot{Q}_{flow} :

$$\dot{Q}_{\text{flow}} = -(T - T_0) \sum_i k_i A_i \quad (8.2)$$

durch die Zellwände verursachen (in Analogie zu Gleichung 3.1). T_0 repräsentiert die Umgebungstemperatur, T die Temperatur im Elektrolyten und A_i und k_i die Fläche und den Wärmedurchgangskoeffizienten der i ten Zellwand. Energieerhaltung führt auf die Differentialgleichung:

$$\dot{Q}_{\text{el}} = (T - T_0) \sum_i k_i A_i + C \frac{\partial T}{\partial t} \quad (8.3)$$

wobei C für die Wärmekapazität des Gesamtsystems steht. Unter der Näherung $\dot{Q}_{\text{el}} = \text{konstant}$, hat Gleichung 8.3 die einfache Lösung:

$$(T - T_0) = T_{\text{final}} \left(1 - e^{-t/\tau} \right) \quad (8.4)$$

Die Zelltemperatur wird mit der Zeitkonstanten $\tau = C / \sum_i k_i A_i$ gegen die Gleichgewichtstemperatur $T_{\text{final}} = \dot{Q}_{\text{el}} / \sum_i k_i A_i$ relaxieren.

Eine Anpassung von Gleichung 8.4 an die experimentellen Daten ist in Abbildung 8.8 dargestellt. Sie liefert als Ergebnis: $T_{\text{final}} = 9 \pm 0,2$ K. Dies entspricht einem Gesamtwärmestrom $\sum_i k_i A_i$ von ≈ 60 mW per K Temperaturdifferenz. Aus dem Vergleich dieses Wertes mit den in Abschnitt 3.3.2 berechneten Ergebnissen lässt sich schließen, dass etwa die Hälfte der Wärmeabgabe durch die Elektrodendrähte, die Seitenwände und die nicht zwischen den Elektroden liegende Fläche der Glasplatten geschieht.

8.2.3 Entwicklung des Temperaturfeldes an der Anode

An der Anode gehen Zn^{2+} -Ionen in Lösung und erhöhen die lokale Konzentration c . In Kapitel 2.3 wird gezeigt, dass die Ausdehnung L der anodischen Konvektionsrolle auch den Punkt definiert, an dem c wieder auf c_{bulk} abgefallen ist. Da innerhalb der Konvektionsrolle $c > c_{\text{bulk}}$ und somit $R < R_{\text{bulk}}$ gilt, ist dort die Freisetzung ohmscher Wärme reduziert.

Abbildung 8.7 zeigt ein deutliches Zurückbleiben des Temperaturanstieges in einem Bereich vor der Anode. Diese Zone kann mit der anodischen Konvektionsrolle identifiziert werden. Um die Ausdehnung dieses Bereiches zu quantifizieren, wird der Abstand $L_a(t)$ zur Anode bestimmt, an dem ΔT um 20 mK gegenüber ΔT_{bulk} abgefallen ist. In Abbildung 8.7 ist dieser Abstand mit Pfeilen markiert.

Das zeitliche Anwachsen von $L_a(t)$ ist in Abbildung 8.9 (a) dargestellt. Eine Anpassung an die Gleichung:

$$L_a(t) = at^b \quad (8.5)$$

liefert $a = 0,13 \pm 0,01$ mm und $b = 0,78 \pm 0,01$. Der Wert des Exponenten b deutet darauf hin, dass sich die Konvektionsrolle im Immiscible Fluid Regime befindet. Mit Hilfe von Gleichung 2.27 lässt sich dann eine effektive mittlere Zellhöhe $d \geq 650 \mu\text{m}$ abschätzen.

8.2.4 Entwicklung des Temperaturfeldes an der Katode

Wie in Abschnitt 2 beschrieben wird, fällt die Konzentration unmittelbar vor der Wachstumsfront auf Null ab. Diese Zone erhöhter Dissipation korrespondiert zu dem in Abbildung 8.5 mit Pfeilen markierten Temperaturmaximum. Der in Abbildung 8.9 (b) dargestellte Abstand $L_c(t)$ zwischen dem Temperaturmaximum und der ursprünglichen Katodenposition sollte daher genauso linear anwachsen, wie die Länge des Deposits. Eine Geradenanpassung mit:

$$L_c(t) = v_c t + l_c \quad (8.6)$$

für alle $t > 100$ s ergibt eine Wachstumsgeschwindigkeit $v_c = 21,2 \pm 0,4 \mu\text{m/s}$. Dieses Ergebnis stimmt gut überein mit dem aus den gleichzeitig aufgenommenen Digitalfotos bestimmten $v_c = 20,7 \pm 0,8 \mu\text{m/s}$.

Die Überlegung, dass sich das Minimum von c unmittelbar vor der Wachstumsfront befindet, führt zu der Erwartung $l_c = 0$. Die Geradenanpassung ergibt jedoch $l_c = 2 \pm 0,1$ mm. Diese Verschiebung des Temperaturmaximums

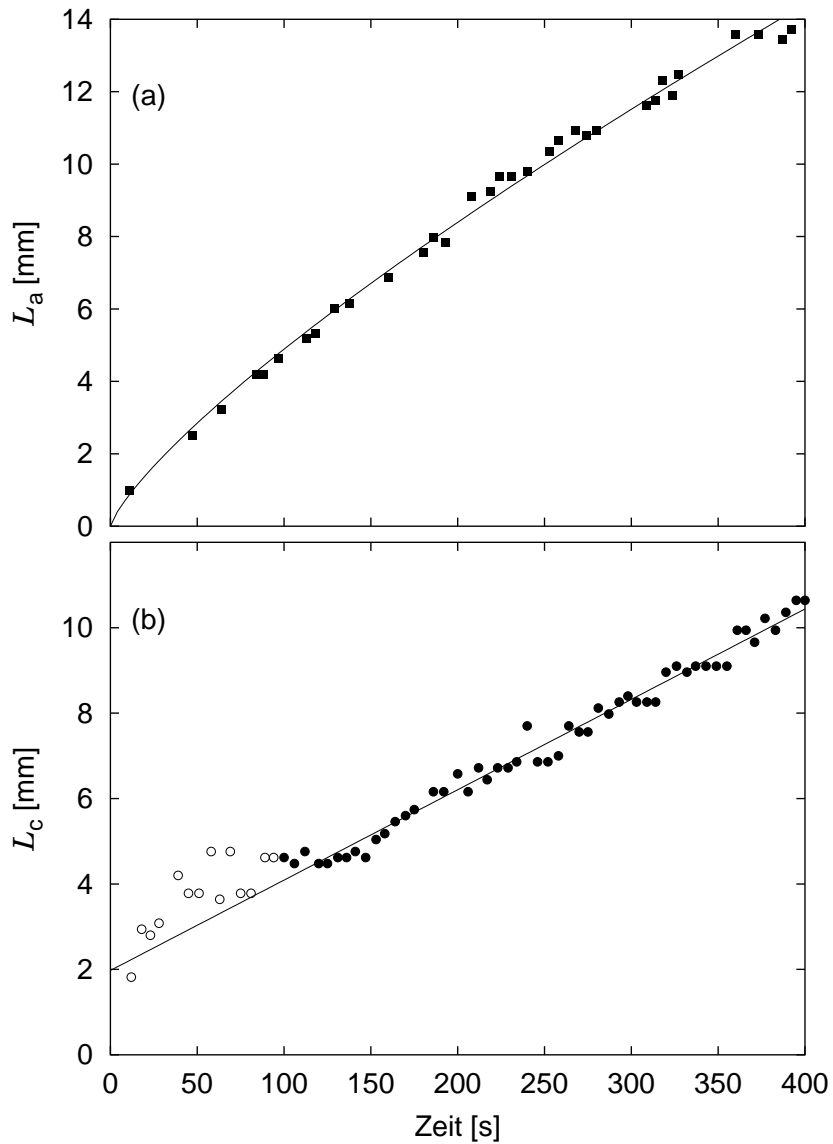


Abbildung 8.9: Zeitliche Entwicklung von (a) dem Abstand $L_a(t)$ zwischen der Anode und dem Punkt, an dem die Temperaturentwicklung um 20 mK von der in der Zellmitte abweicht. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung mit Gleichung 8.5. (b) dem Abstand $L_c(t)$ zwischen dem Temperaturmaximum und der Position des Katodendrahtes. Die Anpassung an die ausgefüllten Kreise erfolgt mit Gleichung 8.6.

in den Elektrolyten kann als Folge der Depositeigenschaften verstanden werden: einerseits sinkt dort die Wärmeproduktion aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit auf Null ab, andererseits transportiert es die in seiner Nachbarschaft entstehende Wärme $190 \times$ effektiver ab als der Elektrolyt selbst (James & Lord, 1992). Dadurch wird es zu einer effektiven Wärmesenke und das Temperaturmaximum etabliert sich erst in einem endlichen Abstand (in dem aufgrund der Konvektionsrolle immer noch gilt $c < c_{\text{bulk}}$).

Der Treffpunkt der beiden Konvektionsrollen lässt sich unter der Annahme berechnen, dass die Katodische zwar an der Depositfront beginnt, aber dem gleichen Wachstumsgesetz (Gleichung 8.5) wie die Anodische gehorcht. Die Begegnung geschieht dann in einem Abstand von 25 mm zur Katode und nach 450 s, was mit dem beobachteten Heckers-Übergang übereinstimmt.

8.2.5 Einfluss der Temperaturgradienten auf die dichtegetriebene Konvektion

Um den Einfluss der Temperaturgradienten an den Elektroden auf die dichtegetriebene Konvektion abzuschätzen, ist in Abb. 8.10 die zeitliche Entwicklung der Temperaturdifferenzen zwischen ΔT_{bulk} und dem Temperaturmaximum bzw. der Temperatur an der Anode aufgetragen. Aus den Vorzeichen der Temperaturdifferenzen resultiert eine Abwärtsströmung an der Anode und eine Aufwärtsströmung an der Katode. Die Temperaturgradienten verstärken somit die von den Konzentrationsunterschieden getriebene Konvektion.

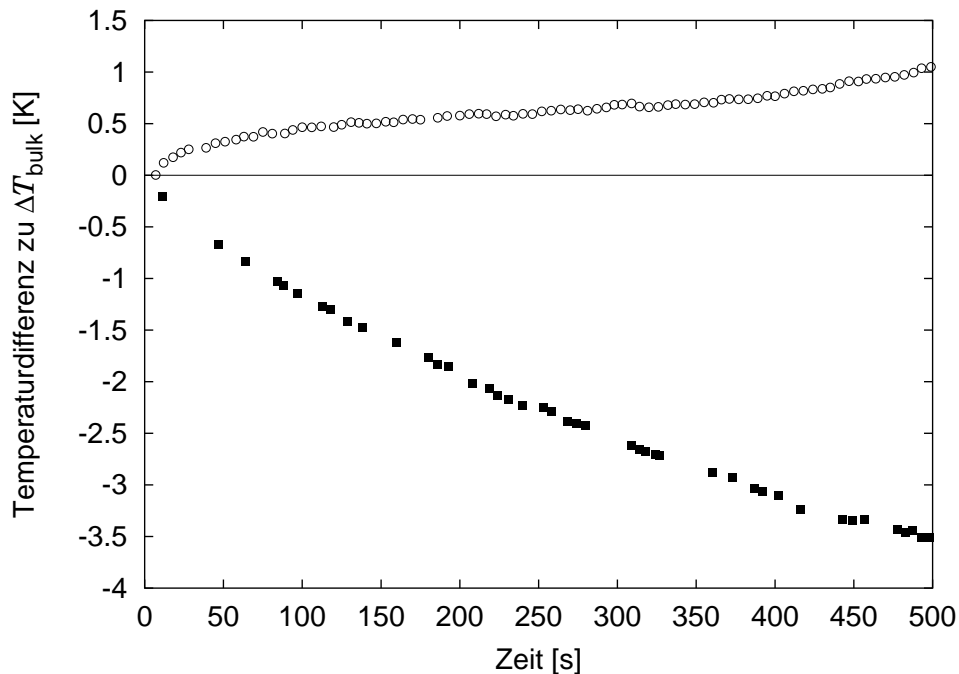


Abbildung 8.10: Temperaturdifferenz zwischen ΔT_{bulk} und dem katodischen Temperaturmaximum \circ bzw. der Temperatur an der Anode \blacksquare .

Um die Stärke ihres Beitrags quantitativ beurteilen zu können, wird die Temperaturabhängigkeit der Dichte der im Experiment auftretenden Konzentrationen gemessen. Dies geschieht mit einem kommerziellen Dichtemessinstrument DMA 5000 von Anton Paar, welches in Appendix D näher beschrieben ist. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.11 und 8.12 dargestellt.

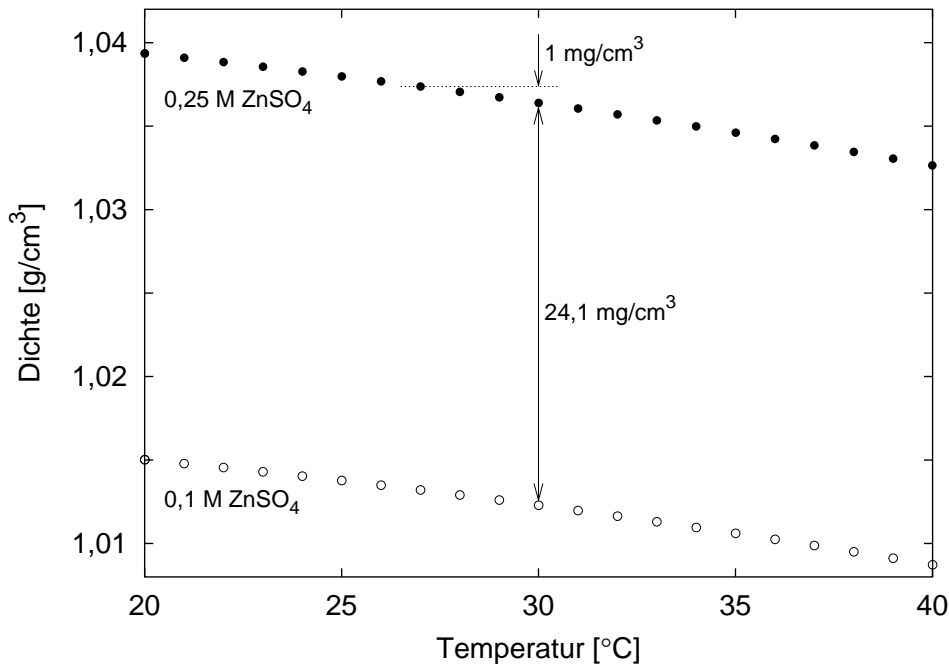


Abbildung 8.11: Temperaturabhängigkeit der Dichte an der Anode ● (0,25 M ZnSO₄ Lösung) und in der Zellmitte ○ ($c_{\text{bulk}} = 0,1$ M ZnSO₄).

Nach 400 s hat die 0,1 M ZnSO₄ Lösung in der Zellmitte eine Temperatur von etwa 30° Celsius erreicht und besitzt eine Dichte von 1012,3 mg/cm³. Mit Hilfe von Gleichung 2.37 lässt sich die Konzentration an der Anode für diesen Zeitpunkt mit $\approx 0,25$ M abschätzen³. Dieser Konzentration entspricht eine Dichte von 1036,4 mg/cm³ für $T = 30^\circ\text{C}$ und 1037,4 mg/cm³ für die tatsächlich gemessenen $T \approx 27^\circ\text{C}$. Die Gesamtdichtedifferenz zwischen Anode und Zellmitte beträgt 25,1 mg/cm³, wobei 1 mg/cm³ bzw. 4% von dem Temperaturgradienten verursacht werden.

An der Katode sind zu diesem Zeitpunkt keine Zn²⁺-Ionen mehr in Lösung, die Dichte von Wasser beträgt 995,68 mg/cm³ für $T = 30^\circ\text{C}$ und 995,38 mg/cm³ für die beobachteten $T \approx 31^\circ\text{C}$. Der Dichteunterschied zwischen Katode und Zellmitte beträgt 16,9 mg/cm³. Der Beitrag des Temperaturgradienten beläuft sich auf 0,3 mg/cm³, was etwa 2% der Gesamtdichtedifferenz entspricht.

Obwohl die Experimente mit einer relativ hohen Spannung durchgeführt werden, bleibt die Größe des thermischen Beitrags zur auftretenden Gesamtdichtedifferenz gering. Dieses Ergebnis erlaubt die Schlussfolgerung, dass der

³ $j = 580\text{ A/m}^2$, $d = 650\ \mu\text{m}$

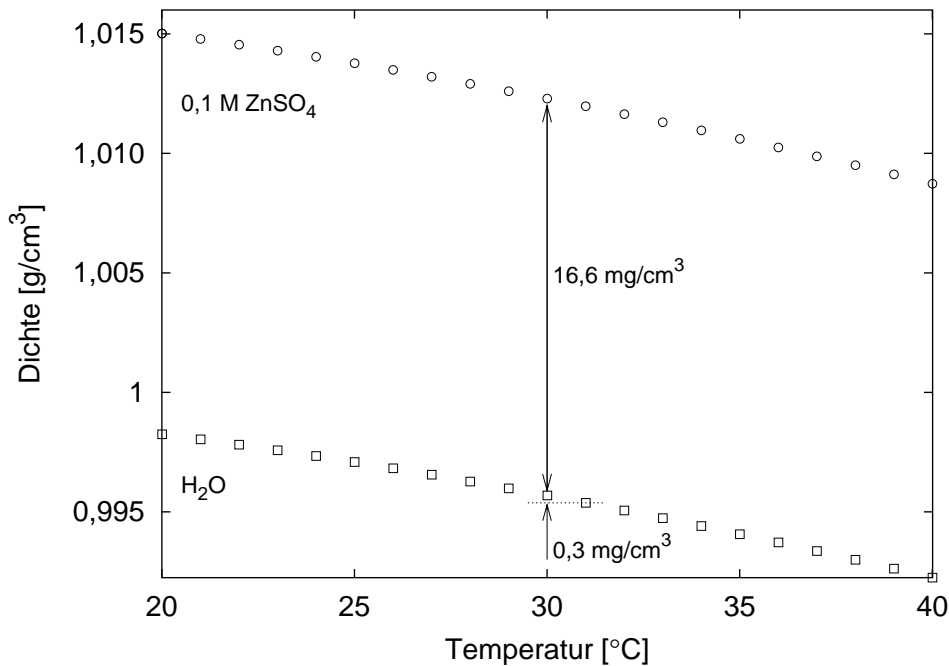


Abbildung 8.12: Temperaturabhängigkeit der Dichte an der Katode \square (H_2O) und in der Zellmitte \circ ($c_{\text{bulk}} = 0,1 \text{ M ZnSO}_4$).

Einfluss der Ohmschen Wärme auf die Konvektion bei Standardexperimenten vernachlässigt werden kann. Weiterhin rechtfertigt es im Nachhinein die Verwendung der temperaturindifferenten Theorie von Chazalviel *et al.* (1996) in Abschnitt 8.2.3. Abweichungen von diesem Ergebnis sind zu erwarten für Morphologien mit hohen lokalen Stromdichten wie z.B. die von Trigueros *et al.* (1992) beschriebene Stringy-Morphologie.

8.2.6 Bedeutung der Thermodiffusion

In binären Mischungen, welchen ein Temperaturgradient aufgeprägt ist, treten Teilchenströme auf, die wiederum einen Konzentrationsgradienten etablieren. Die Stärke dieses Thermodiffusion genannten Effektes wird von dem Soretkoeffizient k_T/T bestimmt, welcher für ZnSO_4 Lösungen nicht bekannt ist. Für eine Abschätzung der Größenordnung wird daher der von Rondot *et al.* (2002)⁴ bestimmte Wert $k_T/T = (6,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$ für eine 0,5 M KBr Lösung bei 30° C verwendet.

Der Beitrag der Thermodiffusion zum Gesamttransport ist vernachlässigbar, wie die folgende Abschätzung der Teilchenstromdichten j aufgrund von Konvektion, Diffusion und Thermodiffusion an der Anode zeigt:

⁴Hierbei wurde mit Röntgenmikroskopie der Konzentrationsgradient in einer seitlich beheizten Messzelle gemessen, allerdings unter sträflicher Vernachlässigung der in dieser Anordnung auftretenden Konvektion.

- Teilchenstrom aufgrund von Konvektion:

$$j_{\text{konv}} = v_y c \quad (8.7)$$

Eine mittlere Geschwindigkeit v_y lässt sich auf der Basis der Ergebnisse in Kapitel 7.1.1 mit $25 \mu\text{m/s}$ abschätzen. Mit $c = 175 \text{ Mol/m}^3$, was dem Mittelwert zwischen c_{bulk} und $c = 0,25 \text{ M}$ an der Anode entspricht, folgt:

$$j_{\text{konv}} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/m}^2\text{s}$$

- Teilchenstrom aufgrund von Diffusion:

$$j_{\text{diff}} = D \frac{\partial c}{\partial y} \quad (8.8)$$

Die ambipolare Diffusionskonstante D_{ambi} beträgt $8,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Der Dichtegradient $\partial c/\partial y$ wird abgeschätzt durch den Quotienten aus Dichtedifferenz zwischen Anode und Zellmitte (150 Mol/m^3) und Länge der Konvektionsrolle ($1,5 \text{ cm}$). Damit folgt:

$$j_{\text{diff}} \approx 9 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/m}^2\text{s}$$

- Teilchenstrom aufgrund von Thermodiffusion:

$$j_{\text{soret}} = D c \frac{k_T}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \quad (8.9)$$

(Schöpf, 1992) Der Temperaturgradient $\partial T/\partial y$ beträgt 200 K/m (3 K auf $1,5 \text{ cm}$). Für j_{soret} folgt:

$$j_{\text{soret}} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/m}^2\text{s}$$

Kapitel 9

Diskussion

Die Konsistenzbedingung, nach der neue Hypothesen mit anerkannten Theorien übereinstimmen müssen, ist unvernünftig, weil sie ältere und nicht bessere Theorien am Leben hält. Theorienvielfalt ist für die Wissenschaft fruchtbar, Einförmigkeit dagegen lähmt ihre kritische Kraft. Die Einförmigkeit gefährdet auch die freie Entwicklung des Individuums.

Paul Feyerabend

Eine kurze Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit beinhaltet die folgenden Punkte:

Die Fingerinstabilität setzt erst nach der Bildung einer zusammenhängenden Front des Deposits ein. Die Mehrzahl der Fouriermoden des Frontverlaufs zeigt ein exponentielles Wachstum mit der Zeit. Mit Hilfe einer strukturierten Elektrode konnte auch die negative Wachstumsrate einer Mode hoher Wellenzahl genau bestimmt werden.

Das Band der instabilen Moden erstreckt sich für alle Experimente von der Wellenzahl Null bis zur marginalen Wellenzahl k_{crit} . Die Dispersionsrelationen gehören somit zum Typ II. Die marginale Wellenzahl und die Wellenzahl k_{max} der schnellstwachsenden Mode sind im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig von der Zellhöhe und einer leichten Neigung der Zelle gegen die Horizontale. Eine Erhöhung der angelegten Spannung führt zu einem Anstieg von k_{max} bei gleichzeitigem Abfall von k_{crit} .

Eine Anpassung der Dispersionrelation von Barkey *et al.* (1989) an die experimentellen Ergebnisse schlägt fehl, da sie zu unphysikalisch großen Werten der Grenzflächenenergie führt. Die Theorie der viskositätsverursachten Fingerbildung ist unzureichend für die Erklärung der Dispersionsrelation einer leicht geneigten Zelle.

An der Anode liefert die Theorie von Chazalviel *et al.* (1996) eine gute Beschreibung des Profils und der zeitlichen Entwicklung der dichtegetriebenen Konvektionsrolle. Die maximale Geschwindigkeit unmittelbar vor der Elektrode wird jedoch überschätzt.

Die maximale Strömungsgeschwindigkeit an der Katode erreicht einen mit der Anode vergleichbaren Wert. Das Wachstum des Deposits komprimiert die

Konvektionsrolle, so dass ihre Ausdehnung an der Fingerspitze kleiner als 0,2 mm und an der Flanke kleiner als 1,2 mm bleibt. Ein Einfluss der Kupferhydroxidschicht auf das Strömungsfeld ist nicht erkennbar.

Ein Vergleich der Ausrichtung der Konvektionsrolle mit den Normalenvektoren der Fingerhüllkurve zeigt, dass zu Beginn der Instabilität die Entwicklung der Grenzlinie der des Strömungsfeldes vorausseilt. Es ist nicht auszuschließen, dass es sich dabei um einen rein geometrischen Effekt handelt.

Die Erwärmung der Zelle durch die dissipierte elektrische Energie lässt sich mit Hilfe der lokalen Ionenkonzentration bzw. dem daraus resultierenden spezifischen Widerstand erklären: Die Anode ist aufgrund der dort erhöhten Konzentration kälter als die Zellmitte, die ionenarme Zone vor dem Deposit ist wärmer. Der (positive) Beitrag dieser Temperaturgradienten zu den gesamten, die Konvektionsrollen antreibenden Dichteunterschieden ist kleiner als 4%.

Als eher vorläufiges Resultat müssen die Hinweise betrachtet werden, dass die Fingerhüllkurve oberhalb einer bestimmten Länge fraktal sein könnte.

9.1 Der Mechanismus der Fingerbildung

Ein erfolgreicher Kandidat für den Mechanismus der elektrodeposiven Fingerbildung muss drei Fragen beantworten können:

1. Wodurch wird die ebene Front zu Beginn des Experimentes instabil?
2. Die glatte Fingerhüllkurve wird durch einen im Vergleich zu anderen Experimenten niedrigeren Wert von k_{crit} verursacht. Welcher Effekt führt zu der verstärkten Dämpfung hoher Wellenzahlen?
3. Was verursacht die Restabilisierung der ebenen Front in einer senkrecht stehenden Zelle?

Die Hypothese einer vollständigen Analogie mit der Saffman-Taylor-Instabilität muss schon im Vorfeld der Befragung ausscheiden. Das Strömungsfeld in der Elektrodepositionszelle weicht deutlich von dem der viskositätsverursachten Fingerbildung ab. Weiterhin existiert kein die Front destabilisierender Druckgradient.

Als Antwort auf die zweite Frage wird teilweise die Konvektion ins Spiel gebracht. In der Tat wird in Abschnitt 1.2.2 gezeigt, dass Transportprozesse ausgleichend und damit insbesondere für große Wellenzahlen dämpfend wirken können. Die Hypothese scheidet jedoch an der dritten Frage. Wie in Abbildung 6.13 motiviert wird, geht die Ausdehnung der Konvektionsrolle gegen Null, wenn sich der Neigungswinkel 90 Grad nähert. Somit würde sich auch der dämpfende Einfluss der Konvektion verlieren und k_{crit} würde anwachsen. Genau das Gegenteil davon wird jedoch experimentell beobachtet.

Somit verbleiben im Wesentlichen drei Erklärungsansätze:

1. Eine der in Abschnitt 2.4 erwähnten chemischen Eigenheiten der Fingerbildung ist die Existenz der Kupferhydroxidschicht. Da auch das Kupferhydroxid von dem wachsenden Deposit reduziert wird, befindet sich

das Deposit in Wasser. An der Grenzfläche zwischen Wasser/Deposit und Kupferhydroxid kommt es zur Ausbildung einer dynamischen Grenzflächenenergie. Da das Kupferhydroxid kontinuierlich produziert und verbraucht wird, ist der Konzentrationsgradient über die Grenzfläche stabil und die Dispersionsrelation zeitunabhängig.

Der Antrieb der Instabilität ist entweder diffusiv, oder die Konvektion bevorzugt in einem analogen Mechanismus alle aus der Front herausragenden Punkte. Die zweite Möglichkeit führt zu einer eleganten Antwort auf die dritte Frage: In der vertikalen Zelle fällt mit der Konvektion auch der Antrieb der Instabilität weg.

Falls die Instabilität eher diffusiver Natur ist, lässt sich die dritte Frage damit erklären, dass nach dem Wegfall der konvektiven Durchmischung der Konzentrationsgradient an der Grenzfläche größer wird und somit gemäß Gleichung 1.7 die Grenzflächenenergie ansteigt.

2. Die zweite Besonderheit der elektrodeposiven Finger ist ihr hoher Anteil an Kupferoxid und die deshalb zu erwartende relative Hochohmigkeit. Gleichzeitig ist der Leitwert des Elektrolyten durch die Natriumsulfatzugabe erhöht. Ein stabilisierender Mechanismus könnte entstehen, wenn ein kleiner Vorsprung ein höheres elektrisches Potential hätte als der Rest der Front. Falls die Instabilität konvektiv wäre, könnte auch die erste und dritte Frage beantwortet werden.

Diese Theorie steht im Widerspruch zu Grier & Mueth (1993), die eine Dämpfung insbesondere kleiner Wellenzahlen als Folge eines erhöhten Depositwiderstandes vorhersagt.

3. Eine mögliche Ursache für die netzartige Feinstruktur des Deposits ist die Elektrokonvektion an den wachsenden Einzelfilamenten (Claret, 2000). Eine weiterer Erklärungsansatz für die Dämpfung kleiner Wellenlängen wäre die Annahme, dass die Elektrokonvektion stark genug ist, jedes Filament, das einen Vorsprung gegenüber der übrigen Front erzielt, wieder zurückzudrängen.

Ich selbst neige zum ersten der drei Erklärungsansätze. Eine endgültige Antwort auf die obigen Fragen steht aber auch nach dieser Arbeit noch aus.

9.2 Ausblick

We do feel, however, that this system offers a good opportunity to study complex growth processes inasmuch as the control parameter and at least some of the interesting measurements can be made are electrical in nature and more easily controlled as compared to the thermal or chemical factors in other pattern forming systems.

Kessler *et al.* (1988)

Ein großes Hindernis bei der Formulierung einer konsistenten Theorie ist die Unkenntnis der physikalischen Eigenschaften und der Ausdehnung der Kupferhydroxidschicht. Falls diese Schicht eine gegenüber dem Elektrolyten erhöhte Viskosität aufweist, könnte sie mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) nachgewiesen werden. Dieses Verfahren misst die Korrelationsfunktion des Streulichts kleiner Partikel, die durch Brownsche Bewegung in Suspension gehalten werden. Bei bekanntem Partikeldurchmesser lässt sich auf diese Weise die Viskosität des Fluides bestimmen.

Erste Vorversuche mit Herrn Nitzsche von der Firma Malvern, die solche Geräte kommerziell vertreibt, verliefen vielversprechend. Es existiert allerdings noch das Problem eine Partikelsorte zu finden, die unter dem Einfluss des Elektrolyten nicht koaguliert.

Um die Bedeutung der Elektrokonvektion an den einzelnen Depositfilamenten zu untersuchen, müsste sowohl der Abbildungsmaßstab als auch die zeitliche Auflösung des experimentellen Aufbaus vergrößert werden. Eine bessere Kenntnis der Eigenschaften des Deposits und der Grenzfläche ließe sich mit elektrochemischen Methoden wie der Impedanzspektroskopie gewinnen. Zur Beantwortung der Frage, ob die Finger fraktal sind, wird hingegen nur eine größere Messzelle benötigt, die hochauflösende CCD-Kamera von Kodak scheint geradezu prädestiniert für solch ein Experiment.

Von theoretischer Seite interessant wäre u.a. die Frage, wie die Theorie von Barkey *et al.* (1989) erweitert werden muss, um realistischere Ergebnisse zu liefern.

Neben der Fingerbildung existieren eine ganze Reihe weiterer interessanter Fragestellungen und Morphologien in der Elektrodeposition. Ich glaube, diese Arbeit könnte der Beginn einer wunderbaren Freundschaft sein.

Anhang A

Kodak Megaplug 6.3i Kamera

Die Kodak Megaplug 6.3i ist eine hochauflösende CCD-Kamera mit integriertem 8 Bit Analog-Digital-Wandler. Der Sensor besteht aus 3072×2048 quadratischen Pixeln, die 100% der $27,65 \times 18,43 \text{ mm}^2$ großen Detektoroberfläche einnehmen. Die Kantenlänge der Pixel beträgt $9 \mu\text{m}$. Die Kamera verfügt über einen Bajonettverschluss für Nikon Kameraobjektive, der die nutzbare Fläche des CCD-Sensors gemäß Abbildung A.1 reduziert.

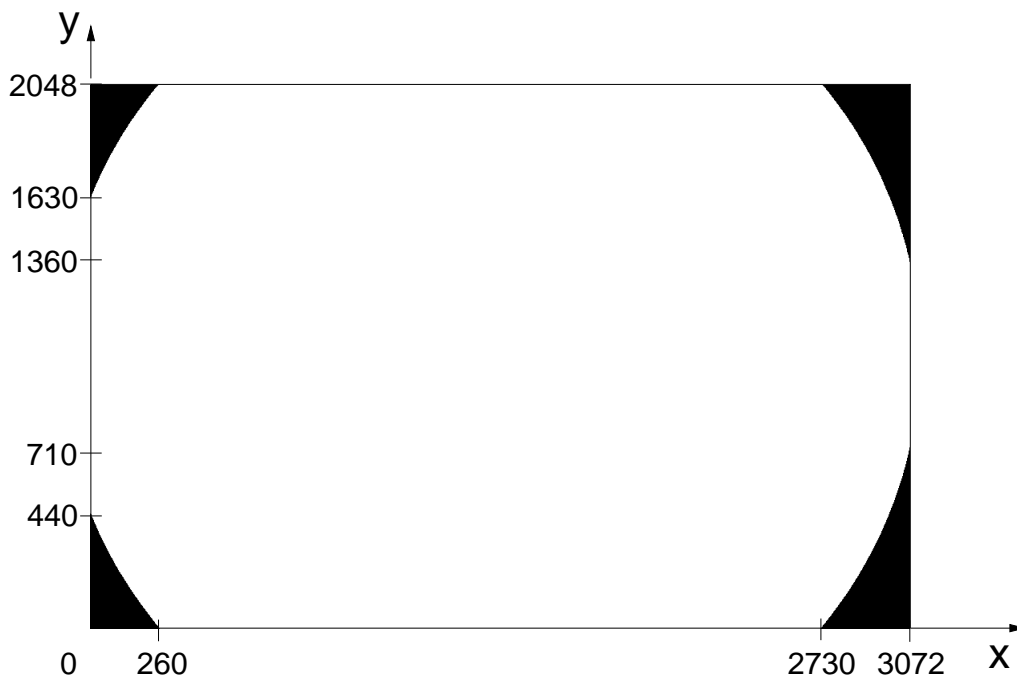


Abbildung A.1: Das Kamerabild einer weißen Fläche. Die Angabe der Koordinaten erfolgt in Pixeln. 4,7% der Gesamtfläche werden von der Objektivhalterung abgeschattet.

Die Kamera enthält einen Vorverstärker mit einer Verstärkung v zwischen 0 und 24 dB. Vor der A/D Wandlung kann eine konstante Spannung zu dem Signal addiert werden. Diese wird mit Hilfe des Blacklevels bl eingestellt, Abbil-

dung A.2 zeigt dessen Wirkung auf das Histogramm eines Bildes, das aus zwei unterschiedlich grauen Flächen besteht. Eine Änderung des Blacklevels um 100 verschiebt die Grauwerte des Bildes um 26,5 Stufen. Das digitalisierte Signal wird dann auf eine RoadRunner Framegrabberkarte im Mess-PC übertragen.

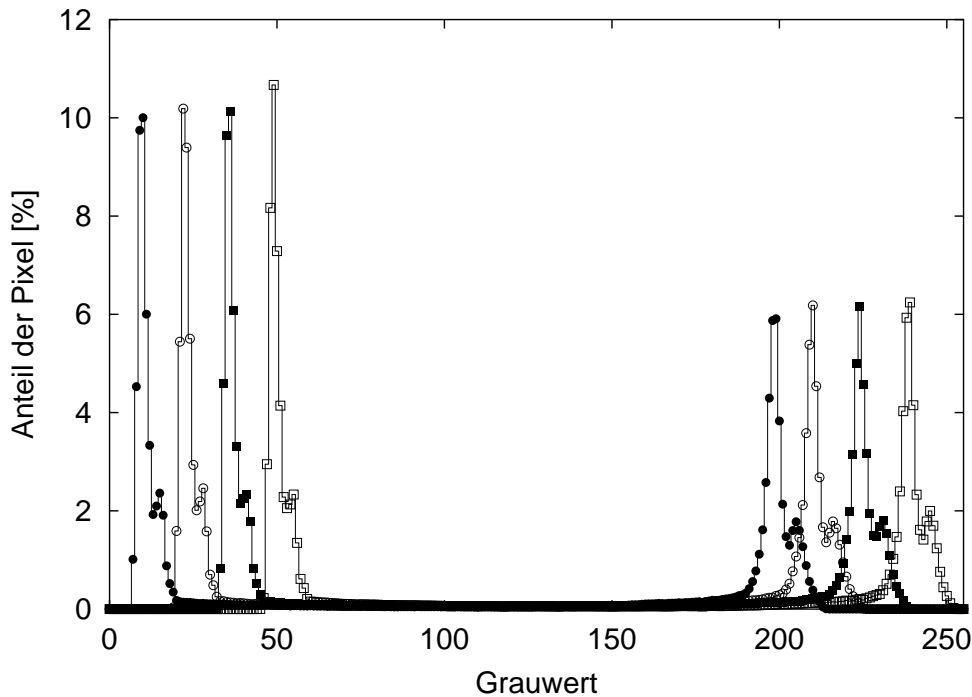


Abbildung A.2: Einfluss des Blacklevels auf das Histogramm einer Grauwertstufe: (\square) $bl = 0$, (\blacksquare) $bl = -50$, (\circ) $bl = -100$, (\bullet) $bl = -150$.

Der mechanische Verschluss ermöglicht Belichtungszeiten t_{bel} zwischen 1 ms und 100 s. Der zeitliche Bildabstand beträgt $t_{\text{seq}} = t_{\text{bel}} + 756$ ms. Im Experiment ist jedoch meist die Geschwindigkeit, mit der der Mess-PC die anfallenden Datenmengen abspeichern kann, der begrenzende Faktor. Die Steuerung von v , bl und t_{bel} erfolgt über eine serielle Schnittstelle mit 9600 Baud. Weitere Details findet die Leserin in Kodak (1997).

A.1 Einschaltverhalten und Verschlussanomalie

Um die bereits von Kottmann (1999) beobachtete Aufwärmphase der Kamera näher zu charakterisieren, wird folgende Messung durchgeführt:

- Die Kamera wird auf eine gleichmäßig beleuchtete weiße Fläche gerichtet und zusätzlich defokussiert, um die Homogenität zu verbessern.
- Die Beleuchtung erfolgte durch eine Halogenlampe, die an einem stabilisierten Gleichspannungsnetzteil Statron Typ 3203 betrieben wird. Der

stationäre Betriebszustand von Lampe und Netzgerät wird durch einen einstündigen Vorlauf erreicht.

- Aus der Mitte des n -ten Kamerabildes werden die Grauwerte $g(x, y, n)$ eines 50×50 Pixel großen Quadrates in einer Datei gespeichert. Dieser Schritt wird für N aufeinanderfolgende Bilder wiederholt ¹.
- Für jedes Bild wird der mittlere Grauwert $\langle g(n) \rangle_r$ dieser 2500 Pixel bestimmt:

$$\langle g(n) \rangle_r = \frac{1}{2500} \sum_x \sum_y g(x, y, n) \quad (\text{A.1})$$

Abbildung A.3 zeigt die zeitliche Entwicklung von $\langle g(n) \rangle_r$ nach dem Einschalten der Kamera. Zwei Eigenschaften sind auffällig:

1. Die getrennten Kurven der Kreuze und Punkte zeigen, dass der mittlere Grauwert des Bildes periodisch zwischen zwei Helligkeitswerten schwankt, d.h. $\langle g(2n) \rangle_r$ ist immer größer als $\langle g(2n + 1) \rangle_r$.
2. $\langle g(n) \rangle_r$ relaxiert nach dem Einschalten gegen einen festen Wert. Die durchgezogene Linie in Abbildung A.3 ist eine Anpassung an

$$g(t) = g_\infty + g_0 \exp\left(-\frac{1}{t_w}t\right) \quad (\text{A.2})$$

Bei einer mittleren Betriebshelligkeit g_∞ von 194,4 beträgt der initiale Helligkeitsabfall g_0 2,6 Grauwertstufen. Dieser geschieht mit einer Zeitkonstanten t_w von 560 s.

Um die Ursache der periodischen Helligkeitsschwankungen weiter einzugrenzen, wird eine Mess-Serie mit Verstärkungen und Belichtungszeiten gemäß Tabelle A.1 durchgeführt. Dabei wird die Beleuchtung jeweils so angepasst, dass die Bedingung $\langle g \rangle_r \approx 200$ erfüllt ist. Nachdem die Kamera ihren Betriebszustand erreicht hat, werden 1000 Bilder eingelesen. Die dritte Spalte in Tabelle A.1 gibt die über die Zeit gemittelte Differenz zwischen den mittleren Grauwerte der geraden und der ungeraden Bildnummern Δg :

$$\Delta g = \frac{1}{500} \sum_{n=0}^{499} \langle g(2n) \rangle_r - \langle g(2n + 1) \rangle_r \quad (\text{A.3})$$

Ein Vergleich der drei Messungen, die mit $t_{\text{bel}} = 100$ ms durchgeführt wurden, zeigt, dass die Wahl von v im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Einfluss auf Δg hat. Δg wird jedoch umso größer, je kleiner t_{bel} gewählt wird. Ein weiteres Indiz, dass die Grauwertschwankungen ein Artefakt des mechanischen Verschlusses sind, liefert die hörbare Zweierperiodizität des Verschlussgeräusches. Alle Experimente in dieser Arbeit wurden mit $t_{\text{bel}} = 100$ ms durchgeführt, aufgrund des differentiellen Verfahrens zur Fronterkennung sollte das zu erwartende Δg von $\approx 1,5$ keinen Einfluss auf die Ergebnisse zeigen.

¹Der Quellcode des Aufnahmeprogrammes befindet sich im Verzeichnis `programme/kodak/kameratest` der CD.

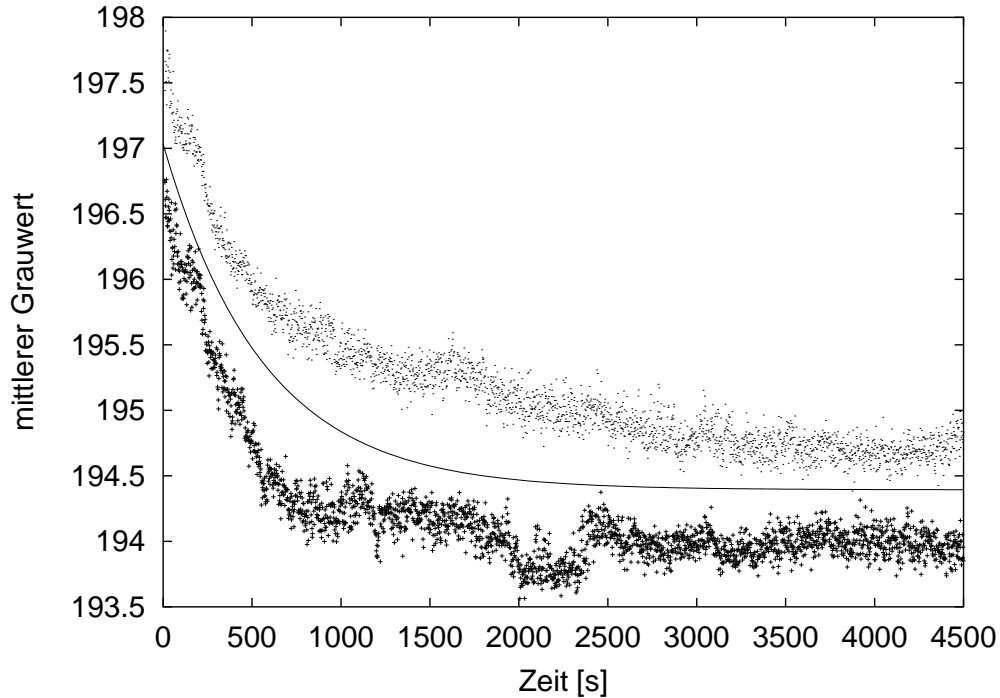


Abbildung A.3: Zeitliche Entwicklung des mittleren Grauwerts $\langle g(n) \rangle_r$. Die Punkte entsprechen geraden Bildnummern, die Kreuze ungeraden. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung an Gleichung A.2 ($v = 10$ dB, $\Delta t_{\text{bel}} = 100$ ms)

Verstärkung v [dB]	Belichtungszeit t_{bel} [ms]	mittlere Grauwertdifferenz Δg
0	300	0,4
8	100	1,2
8	100	1,0
18	100	1,6
18	30	3,8

Tabelle A.1: Abhängigkeit der Differenz zwischen den mittleren Grauwerten der geraden und der ungeraden Bildnummern von der eingestellten Verstärkung und Belichtungszeit.

A.2 Signal-zu-Rausch-Verhältnis

Das Signal-zu-Rausch-Verhältnisses β_{SNR} einer zeitlich konstanten, aber mit Rauschen beaufschlagten Größe X ist definiert als der Quotient aus zeitlichem Mittelwert $\langle X \rangle_t$ und Standardabweichung σ :

$$\beta_{\text{SNR}} = \frac{\langle X \rangle_t}{\sigma} \quad (\text{A.4})$$

Mit der in Abschnitt A.1 beschriebenen Messanordnung lässt sich für jedes der 2500 ausgewerteten Pixel der zeitliche Mittelwert des Grauwertes $\langle g \rangle_t$:

$$\langle g \rangle_t = \sum_n g(n) \quad (\text{A.5})$$

und dessen Standardabweichung σ_g :

$$\sigma_g = \sqrt{\frac{\sum_n (g(n) - \langle g \rangle_t)^2}{N}} \quad (\text{A.6})$$

bestimmen. Hierbei werden mit Rücksicht auf die in Abschnitt A.1 gewonnenen Ergebnisse die geraden und die ungeraden Bildnummern getrennt behandelt. Beide Teilmengen liefern jedoch identische Ergebnisse.

Abbildung A.4 zeigt die Verteilung der σ_g für $v = 0$ db, 8 db und 18 db. Durch Nachregeln der Beleuchtungsintensität wird bei allen drei Messungen die Bedingung $\langle g \rangle_t \approx 200$ erfüllt. Für die Interpretation dieses Ergebnisses müssen zwei Punkte berücksichtigt werden:

- Die Zahl der Photonen $P(n)$, die während einer Belichtungsdauer auf einem CCD-Pixel einfallen, ist nicht konstant, sondern schwankt um den Mittelwert $\langle P \rangle_t$. Für die Standardabweichung der Photonenzahl σ_P gilt gemäß der Photonenzahlstatistik:

$$\sigma_P \sim \sqrt{\langle P \rangle_t} \quad (\text{A.7})$$

- Der Grauwert eines Pixels ist proportional zur Anzahl der eingefallenen Photonen und zur gewählten Verstärkung:

$$g(n) \sim vP(n) \quad (\text{A.8})$$

Da die Messungen mit konstantem mittleren Grauwert durchgeführt werden, ist die mittlere Photonenzahl umgekehrt proportional zu v :

$$\langle P \rangle_t \sim v^{-1} \quad (\text{A.9})$$

Durch Einsetzen von Gleichung A.8 in Gleichung A.5 und A.6 ist leicht zu zeigen, dass gilt:

$$\sigma_g \sim v\sigma_P \quad (\text{A.10})$$

Einsetzen von Gleichung A.7 und A.9 führt zu dem Ergebniss, dass allein aufgrund der Photonenzahlstatistik die Standardabweichung der Grauwerte mit der Wurzel der Verstärkung wächst:

$$\sigma_g \sim \sqrt{v} \quad (\text{A.11})$$

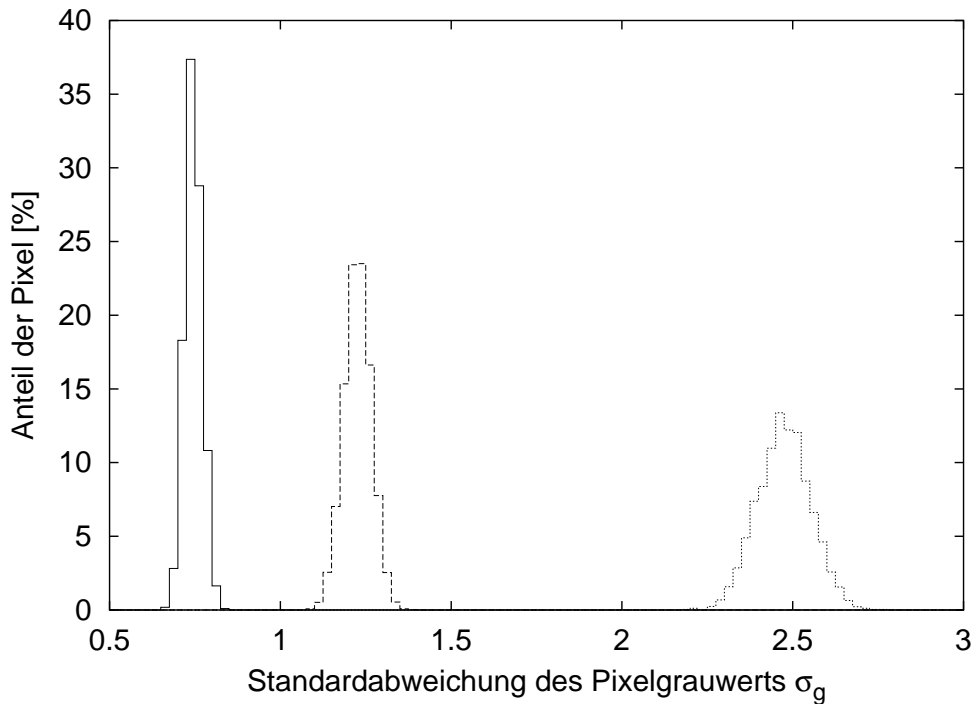


Abbildung A.4: Histogramm der Standardabweichung der Grauwerte von 2500 Pixeln. v beträgt 0 dB (durchgezogene Linie), 8 dB (gestrichelte Linie) und 18 dB (punktierte Linie). Der mittlere Grauwert liegt jeweils bei ≈ 200 .

In Tabelle A.2 sind neben der Verstärkung auch die Maxima der σ_g Verteilungen in Abbildung A.4 sowie der um den Einfluss der Photonenstatistik korrigierte Wert σ_g/\sqrt{v} angegeben. Die σ_g/\sqrt{v} -Werte nehmen nur schwach mit v zu, ihr Anwachsen kann auf das Rauschen des internen Verstärkers zurückgeführt werden.

Verstärkung v [dB]	Verstärkungsfaktor v	Standardabw. σ_g	korr. Standardabw. σ_g/\sqrt{v}
0	1	0,74	0,74
8	2,5	1,22	0,77
18	7,9	2,46	0,88

Tabelle A.2: Um den Einfluss der Photonenstatistik korrigierte Standardabweichung.

Abbildung A.4 zeigt auch, dass die Kombination aus $v = 0$ und ausreichend starker Beleuchtungsintensität die geringsten Schwankungen des mittleren Grauwertes eines Pixels produziert. Daher wird sie für alle in dieser Arbeit berichteten Ergebnisse verwendet.

Anhang B

Optische Grenzen der Mikroskopie

Um die hohe räumliche Auflösung der Kodak Megaplug 6.3i Kamera effektiv zu nutzen, sind einige Überlegungen zur Mikroskopoptik notwendig. Dieser Anhang führt zuerst die entsprechenden Kenngrößen zur Charakterisierung eines Objektivs ein und stellt dann das Rayleigh Kriterium für den kleinstmöglichen Abstand d_{\min} zweier Punktstrahler vor, die noch als getrennt wahrgenommen werden. Da die betrachteten Strukturen keine Selbstleuchter sind, muss auch der Einfluss der Kohärenz der Beleuchtung berücksichtigt werden. Der dritte Abschnitt beschäftigt sich mit der Bestimmung der Schärfentiefe, die zumindest der Höhe der Depositionszelle entsprechen sollte. Der letzte Abschnitt motiviert die Wahl der Blendenzahl im Magdeburger Aufbau aufgrund der Anforderungen an Auflösungsvermögen und Schärfentiefe.

B.1 Numerische Apertur und Blendenzahl

Die Stärke von Beugungseffekten ist abhängig von dem (Raum-)Winkel, den die beugende Öffnung von der Lichtquelle aus betrachtet einnimmt. Hierfür haben sich zwei Maße eingebürgert: in der Photographie die Blendenzahl B_z und in der Mikroskopie die numerische Apertur des Objektivs A_{obj} .

Die numerische Apertur des Objektivs A_{obj} ist der Sinus des Winkels $\frac{\alpha}{2}$, unter dem die halbe Blendenöffnung $\frac{d}{2}$ in der Objektebene erscheint. Falls der Objektabstand o sehr viel größer ist als $\frac{d}{2}$, kann der Sinus durch den Tangens genähert werden:

$$A_{\text{obj}} = \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \approx \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{d}{2o} \quad (\text{B.1})$$

Bei den so genannten Immersionsobjektiven wird zwischen Objekt und Linsenoberfläche eine Flüssigkeit mit hoher Brechzahl n eingebracht. Die daraus resultierende Verringerung der Wellenlänge λ ermöglicht eine höhere Auflösung. Um diesen Effekt zu berücksichtigen ist die numerische Apertur in der Mikroskopieliteratur im Allgemeinen als $A_{\text{obj}} = n \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)$ definiert. Durch die Wahl geeigneter Flüssigkeiten sind numerische Aperturen bis zu 1,4 möglich (Göke, 1988).

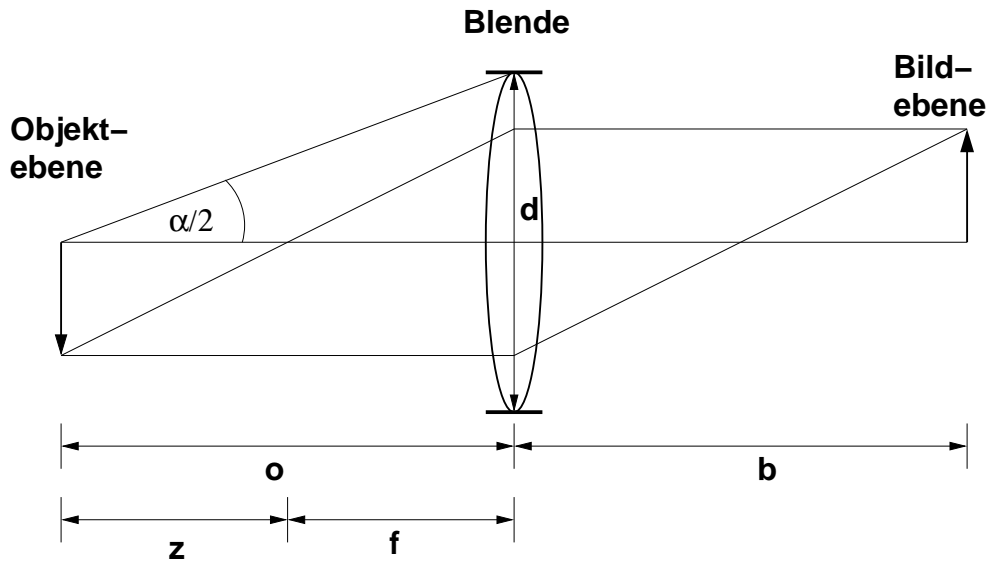


Abbildung B.1: Geometrische Größen zur Definition von numerischer Apertur des Objektivs A_{obj} und Blendenzahl B_z .

In der Photographie wird der wirksame Durchmesser eines Objektivs mit Hilfe einer Blende eingestellt. Die Blendenzahl B_z ist definiert als der Quotient von Brennweite f des Objektivs und Blendendurchmesser d :

$$B_z = \frac{f}{d} \quad (\text{B.2})$$

Der Zusammenhang von numerischer Apertur und Blendenzahl lässt sich mit Hilfe von Abbildung B.1 herstellen. Ausgangspunkt ist die Newton'sche Abbildungsgleichung:

$$m = \frac{b}{o} = \frac{f}{z} \quad (\text{B.3})$$

m ist der mit dem Objektiv realisierte Abbildungsmaßstab und b der Bildabstand. Damit ergibt sich für den Objektabstand:

$$o = f + z = f + \frac{f}{m} = \frac{f(m+1)}{m}$$

durch einsetzen in Gleichung B.1 erhalten wir:

$$A_{\text{obj}} = \frac{m}{2(m+1)} \frac{1}{B_z} \quad (\text{B.4})$$

B.2 Auflösungsvermögen eines Objektivs

Jedes Objektiv ist aufgrund der Beugung an seiner endlich großen Blendenöffnung ein optischer Tiefpass. Räumliche Frequenzen oberhalb eines gegebenen Wertes werden unterdrückt, sie entsprechen Objektdetails, die kleiner sind als

die Auflösungsgrenze. Diese Erkenntnis geht im Wesentlichen auf Ernst Abbe zurück (Hecht, 1991).

Das von einem Objekt ausgehende Licht kann in einer ersten Näherung als aus vielen Punktquellen herrührend angenommen werden. Das Licht jeder dieser Punktquellen wird dann durch Fraunhofersche Beugung an der Blendeöffnung zu einem Beugungsbild aufgeweitet. Das Beugungsbild hat dieselbe Symmetrie wie die beugende Öffnung, d.h. das Beugungsbild einer kreisförmigen Blende ist rotationssymmetrisch. Wird eine Punktquelle, die Licht der Wellenlänge λ aussendet, durch ein Objektiv abgebildet, so lässt sich die Intensitätsverteilung $I(x_r)$ in der Bildebene beschreiben als:

$$I(x_r) = I(0) \left[\frac{2J_1(x_r)}{x_r} \right]^2 \quad (\text{B.5})$$

$J_1(x)$ ist die Besselfunktion erster Ordnung und x_r ein reskalierte Abstand zur optischen Achse :

$$x_r = \frac{2\pi A_{\text{obj}}}{\lambda m} x_b \quad (\text{B.6})$$

wobei x_b der reale Abstand des betrachteten Bildpunktes zur optischen Achse ist. Abbildung B.2 zeigt diese Intensitätsverteilung. Anschaulich handelt es sich bei dem Beugungsbild um eine kreisförmige Scheibe hoher Intensität, die von einigen sehr viel schwächer leuchtenden Ringen umgeben ist. Diese werden auch Airy-Scheibe bzw Airy-Ringe genannt, zu Ehren des englischen Astronoms Sir George Bidell Airy, der als erster Gleichung B.5 herleitete. Der Durchmesser der zentralen Scheibe d_b ergibt sich durch Einsetzen der ersten Nullstelle $x_r = 3.83$ in Gleichung B.6:

$$d_b = \frac{\lambda m}{1,64 A_{\text{obj}}}$$

Bezogen auf die Objektebene bedeutet dies, dass eine Punktquelle abgebildet wird, als wäre sie eine Scheibe mit Durchmesser d_o :

$$d_o = \frac{\lambda}{1,64 A_{\text{obj}}}$$

Die Frage nach dem Auflösungsvermögen eines Objektivs ist die Frage, wie klein der Abstand zweier (inkohärenter) Punktstrahler werden darf, so dass die Beugungsscheiben noch als von zwei getrennten Objekten herrührend erkannt werden. Die pragmatische Antwort stammt von Lord Rayleigh und besagt, dass eine Unterscheidbarkeit gerade noch gegeben ist, wenn das Maximum des einen Airy-Scheibchens mit dem ersten Minimum des zweiten zusammenfällt. Die Intensität in der Mitte zwischen den beiden Hauptmaxima beträgt dann 74 %. Das Auflösungsvermögen d_{min} eines Objektivs beträgt somit:

$$d_{\text{min}} = \frac{\lambda}{1,64 A_{\text{obj}}} \quad (\text{B.7})$$

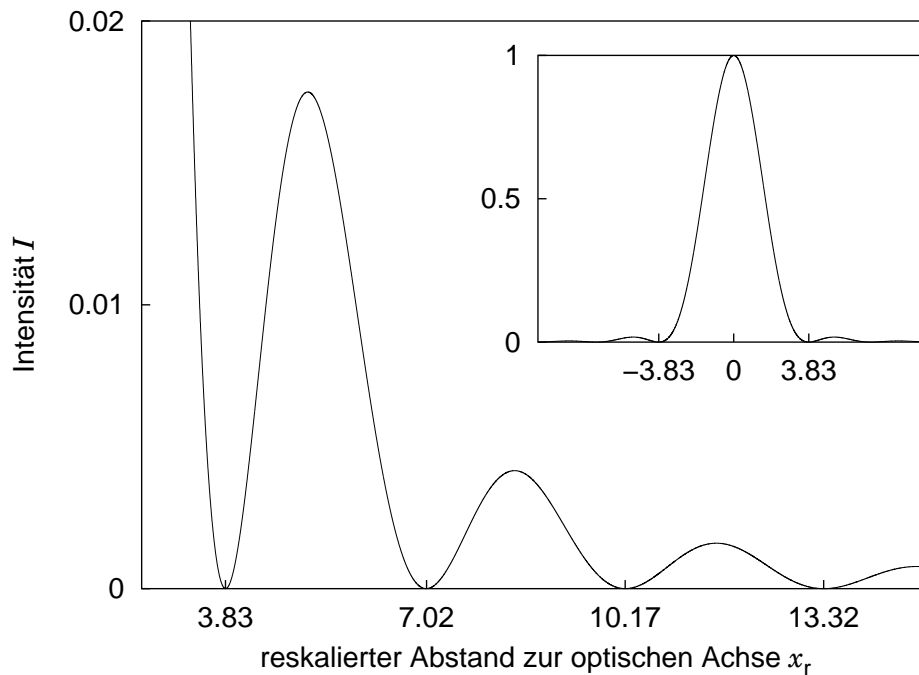


Abbildung B.2: Intensitätsverteilung, die bei Fraunhoferbeugung an einer kreisrunden Öffnung entsteht.

B.2.1 Einfluss der Kohärenz der Beleuchtung

Gleichung B.7 beschreibt inkohärente Punktstrahler wie z.B. die durch ein Teleskop beobachteten Sterne. Mikroskopische Präparate sind in der Regel jedoch keine Selbstleuchter. Mit speziellen Lichtquellen wie z.B. der in Anhang C betrachteten Köhlerschen Beleuchtung lässt sich die Kohärenz des einfallenden Lichtes regeln. Je kleiner die numerische Apertur der Beleuchtung A_{bel} ist, desto größer wird das Beugungsscheibchen, zu dem jeder Punkt der Lichtquelle aufgeweitet wird. Innerhalb dieser Beugungsscheibchen ist das Licht dann kohärent.

Eine genauere Betrachtung (Françon, 1967) zeigt, dass Kontrast und Auflösung sowohl von dem betrachteten Objekt (schwarzes Detail vor hellem Hintergrund oder helle Öffnung in dunkler Fläche) als auch von dem Verhältnis a der numerischen Apertur der Beleuchtung zu der des Objektivs abhängt:

$$a = \frac{A_{\text{bel}}}{A_{\text{obj}}} \quad (\text{B.8})$$

Mit $a = 0,6$ bis $0,7$ wird ein optimaler Kompromiss zwischen Kontrast und Auflösungsvermögen erreicht (Göke, 1988; Françon, 1967). Gleichung B.7 bleibt dabei näherungsweise gültig.

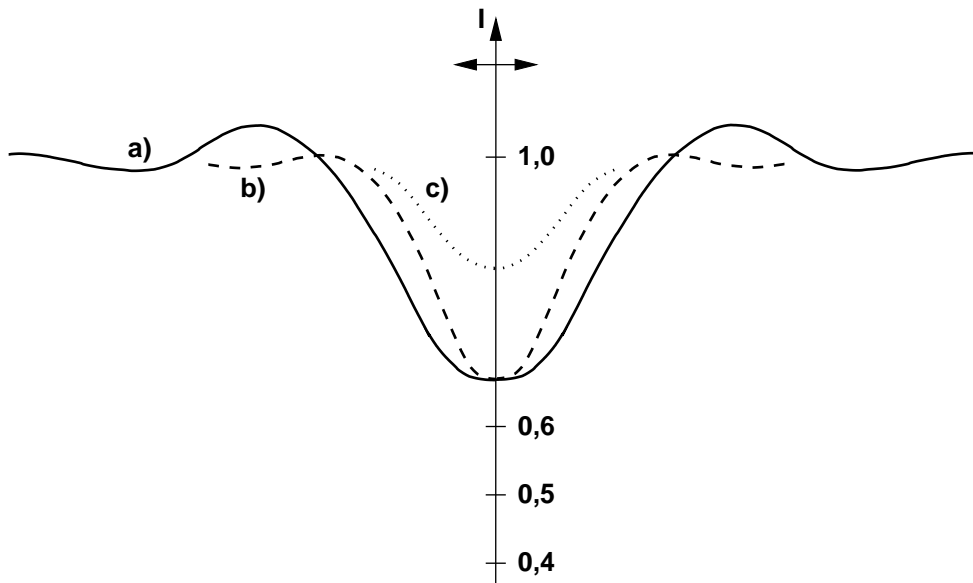


Abbildung B.3: Einfluss der numerischen Apertur der Beleuchtung auf die Intensitätsverteilung I im Bild eines schwarzen Scheibchens. Der Durchmesser einer idealen Abbildung entspricht der Doppelpfeillinie. a) entspricht kohärenter Beleuchtung d.h. $A_{\text{bel}} < A_{\text{obj}}$, b) partiell kohärenter Beleuchtung $A_{\text{bel}} = A_{\text{obj}}$ und c) inkohärenter Beleuchtung $A_{\text{bel}} > A_{\text{obj}}$. Die Abbildung wurde aus Françon (1967) übernommen.

B.3 Schärfentiefe

Die Abbildung mit einem als ideal angenommenen Objektiv ist bei gegebener Brennweite f und Bildabstand b nur für Objekte im Abstand o scharf:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{o} + \frac{1}{b} \quad (\text{B.9})$$

Scharf bedeutet, dass ein Punktstrahler wieder auf einen Punkt abgebildet wird, bzw. auf das kleinstmögliche Beugungsscheibchen, wenn die Wellennatur des Lichtes berücksichtigt wird. Je stärker der Abstand eines Objektdetails von o abweicht, umso unschärfer wird es abgebildet. Die Schärfentiefe ist definiert als der Bereich von Objektabständen, in dem die Bildverschlechterung akzeptiert wird, da sie von der Betrachterin noch nicht aufgelöst werden kann.

B.3.1 Geometrische Schärfentiefe

Die Wellennatur des Lichts sei zunächst vernachlässigbar. Dann zeigt Abbildung B.4 die Konsequenzen einer Defokussierung: Ein gegenüber der Objektenebene um Δ_o verschobener Objektpunkt wird nach $b + \Delta_b$ abgebildet. Im Bildabstand b erscheint er als Scheibe mit dem Durchmesser ϵ . Das Δ_o , für das der maximal tolerierbare Durchmesser ϵ_{max} erreicht wird, entspricht der halben geometrischen Schärfentiefe t_{geo} . Bei der Betrachtung mit einer CCD Kamera

können keine Details kleiner als ein Pixeldurchmesser aufgelöst werden, welcher somit eine geeignete Wahl für ϵ_{\max} darstellt.

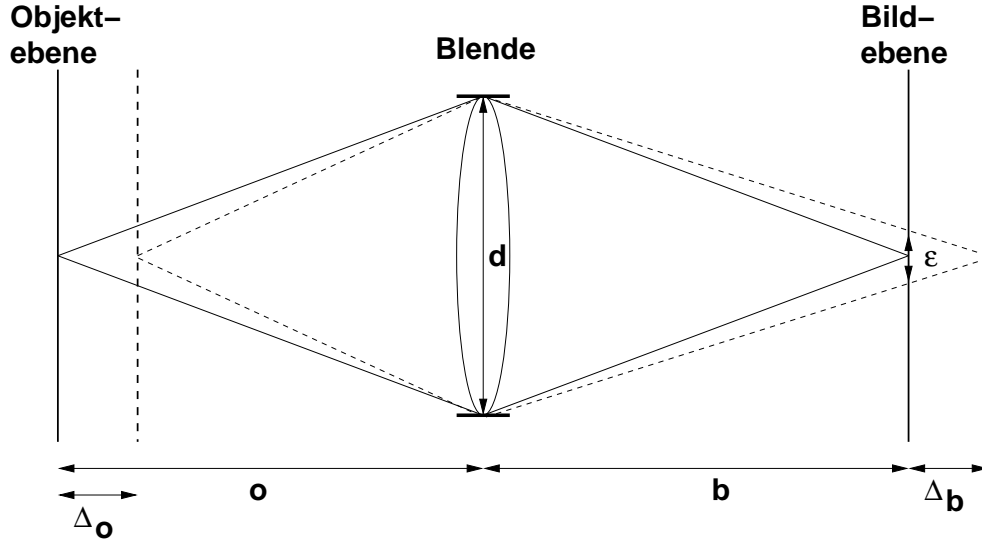


Abbildung B.4: Punkte in der Objektebene werden in die Bildebene abgebildet, Punkte im Abstand $o - \Delta_o$ erscheinen in der Bildebene als Scheiben mit Durchmesser ϵ .

Zur Bestimmung der geometrischen Schärfentiefe t_{geo} wird Δ_o in Abhängigkeit von ϵ benötigt. Die Linsengleichung für die defokussierte Abbildung liefert zunächst den Zusammenhang zwischen Δ_o und Δ_b :

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{o - \Delta_o} + \frac{1}{b + \Delta_b} \quad (\text{B.10})$$

Da $\Delta_o \ll o$ und $\Delta_b \ll b$ gilt, können die Brüche auf der rechten Seite in Taylorreihen entwickelt werden:

$$\begin{aligned} \frac{1}{o - \Delta_o} &= \frac{1}{o} + \frac{1}{(o - \Delta_o)^2} \Big|_{\Delta_o=0} \Delta_o + O(\Delta_o^2) \\ &= \frac{1}{o} + \frac{\Delta_o}{o^2} + O(\Delta_o^2) \end{aligned}$$

und analog:

$$\frac{1}{b + \Delta_b} = \frac{1}{b} - \frac{\Delta_b}{b^2} + O(\Delta_b^2)$$

einsetzen in Gleichung B.10 und subtrahieren von Gleichung B.9 ergibt:

$$\Delta_o \approx \frac{o^2}{b^2} \Delta_b \quad (\text{B.11})$$

Mit Hilfe des Strahlensatzes lässt sich ϵ ausdrücken als:

$$\frac{\epsilon}{d} = \frac{\Delta_b}{b + \Delta_b} \approx \frac{\Delta_b}{b}$$

Einsetzen des gewonnenen Δ_b in Gleichung B.11 liefert mit Hilfe des Abbildungsmaßstab $m = b/o$:

$$\Delta_o = \frac{o}{d} \frac{\epsilon}{m}$$

oder unter Verwendung der numerischen Apertur nach Gleichung B.1:

$$\Delta_o = \frac{\epsilon}{2A_{\text{obj}} m}$$

Da die Schärfentiefezone t_{geo} Defokussierungen auf das Objektiv zu und von ihm weg umfasst, ist sie doppelt so groß wie Δ_o :

$$t_{\text{geo}} = \frac{\epsilon}{A_{\text{obj}} m} \quad (\text{B.12})$$

mit Hilfe von Gleichung B.4 lässt sich t_{geo} auch ausdrücken als:

$$t_{\text{geo}} = \frac{2\epsilon (m + 1)}{m^2} B_z \quad (\text{B.13})$$

Dieses Ergebnis ist aus der Sicht der Photographin zunächst kontraintuitiv, da die Schärfentiefe bei gleicher Blendenzahl (d.h. gleicher Lichtmenge) unabhängig von der verwendeten Brennweite ist. Die subjektiv wahrgenommene größere Schärfentiefe von Weitwinkelobjektiven gründet jedoch in ihrem kleineren Abbildungsmaßstab.

B.3.2 Wellenoptische Schärfentiefe

Um den Einfluss der Wellennatur des Lichtes auf die Bildverschlechterung bei Defokussierung zu verstehen, ist es notwendig, die Veränderung der in Anhang B.2 diskutierten Airyschen Intensitätsverteilung zu diskutieren. Vereinfacht betrachtet wird das zentrale Beugungsmaximum umso flacher und breiter, je weiter sich die Punktlichtquelle aus der Objektebene entfernt. Wenn als Kriterium benutzt wird, dass die Intensität im Zentrum des Beugungsscheibchens nicht 80 % der fokussierten Abbildung unterschreiten darf, folgt für die wellenoptische Schärfentiefe t_{welle} :

$$t_{\text{welle}} = \frac{\lambda}{A_{\text{obj}}^2} \quad (\text{B.14})$$

bzw.:

$$t_{\text{welle}} = \frac{4\lambda (m + 1)^2}{m^2} B_z^2 \quad (\text{B.15})$$

Für eine detailliertere Herleitung sei auf Beyer & Riesenberg (1988) verwiesen.

B.4 Wahl der Blendenzahl im Magdeburger Aufbau

Wie in den vorangehenden Abschnitten gezeigt wird, bestimmt die Wahl der Blendenzahl sowohl das Auflösungsvermögen d_{min} , als auch die geometrische Schärfentiefe t_{geo} und die wellenoptische Schärfentiefe t_{welle} . Tabelle B.1 zeigt die im Magdeburger Aufbau realisierbaren Kombinationen dieser Größen und begründet dabei die Wahl der Blendenzahl $B_z = 8$:

- Ein CCD-Pixel bildet $7,9 \mu\text{m}$ Realität ab. Nur für $B_z \leq 8$ ist die Auflösung des Objektivs besser.
- Die Schärfentiefe sollte mindestens der Zellhöhe entsprechen. Um auch mit Zellhöhen von $250 \mu\text{m}$ arbeiten zu können, muss $B_z > 8$ sein.

B_z	d_{\min} [μm]	t_{geo} [μm]	t_{welle} [μm]
4	3,7	119	91
5,6	5,2	166	179
8	7,4	237	365
11	10,2	326	691
16	14,8	474	1461

Tabelle B.1: Schärfentiefe und Auflösungsvermögen des verwendeten Nikonobjektivs ($m = 1,14$) in Abhängigkeit von der Blendenzahl.

Aus $B_z = 8$ folgt nach Gleichung B.4 eine numerische Apertur des Objektivs A_{obj} von 0,033. Bedingung B.8 fordert somit für die numerische Apertur der Beleuchtung $A_{\text{bel}} = 0,022$. Diese Bedingungen wird mit der in Appendix C beschriebenen Köhlerschen Beleuchtung realisiert.

Anhang C

Köhlersche Beleuchtung

C.1 Funktion

Das von August Köhler (1893) vorgestellte Beleuchtungsverfahren ermöglicht die unabhängige Regelung des Durchmessers der beleuchteten Zone d_{lf} und der numerischen Apertur der Beleuchtung A_{bel} . Dazu wird ein optischer Aufbau aus zwei Blenden und zwei konvexen Linsen benötigt, der die drei in Abbildung C.1 dargestellten Bedingungen realisiert:

- a) Eine Kollektorlinse der Brennweite f_1 bildet die Glühwendel in die Ebene der Aperturblende scharf ab:

$$\frac{1}{f_1} = \frac{1}{o_1} + \frac{1}{b_1}$$

- b) Die Aperturblende steht in der Brennebene der Kondensorlinse. Die von einem Punkt in der Aperturblende ausgehenden Strahlen werden dadurch zu Parallelstrahlen.
- c) Der Abstand b_2 zwischen Kondensorlinse und Objektisch ist so zu wählen, dass die Leuchtfeldblende in der Objektebene scharf abgebildet wird:

$$\frac{1}{f_2} = \frac{1}{o_2} + \frac{1}{b_2}$$

wobei aufgrund von a) und b) gilt: $o_2 = b_1 + f_2$.

Die effektiv wirksame Fläche der Kollektorlinse d_{b} kann durch die unmittelbar daneben angeordnete Leuchtfeldblende kontrolliert werden. Aufgrund von Bedingung c) lässt sich somit auch der Durchmesser der beleuchteten Zone d_{lf} regeln. Eine Anpassung von d_{lf} an die tatsächlich beobachtete Zone verbessert aufgrund der Reduktion des Streulichts die Qualität der mikroskopischen Abbildung.

Die Aperturblende beeinflusst drei verschiedene optische Parameter:

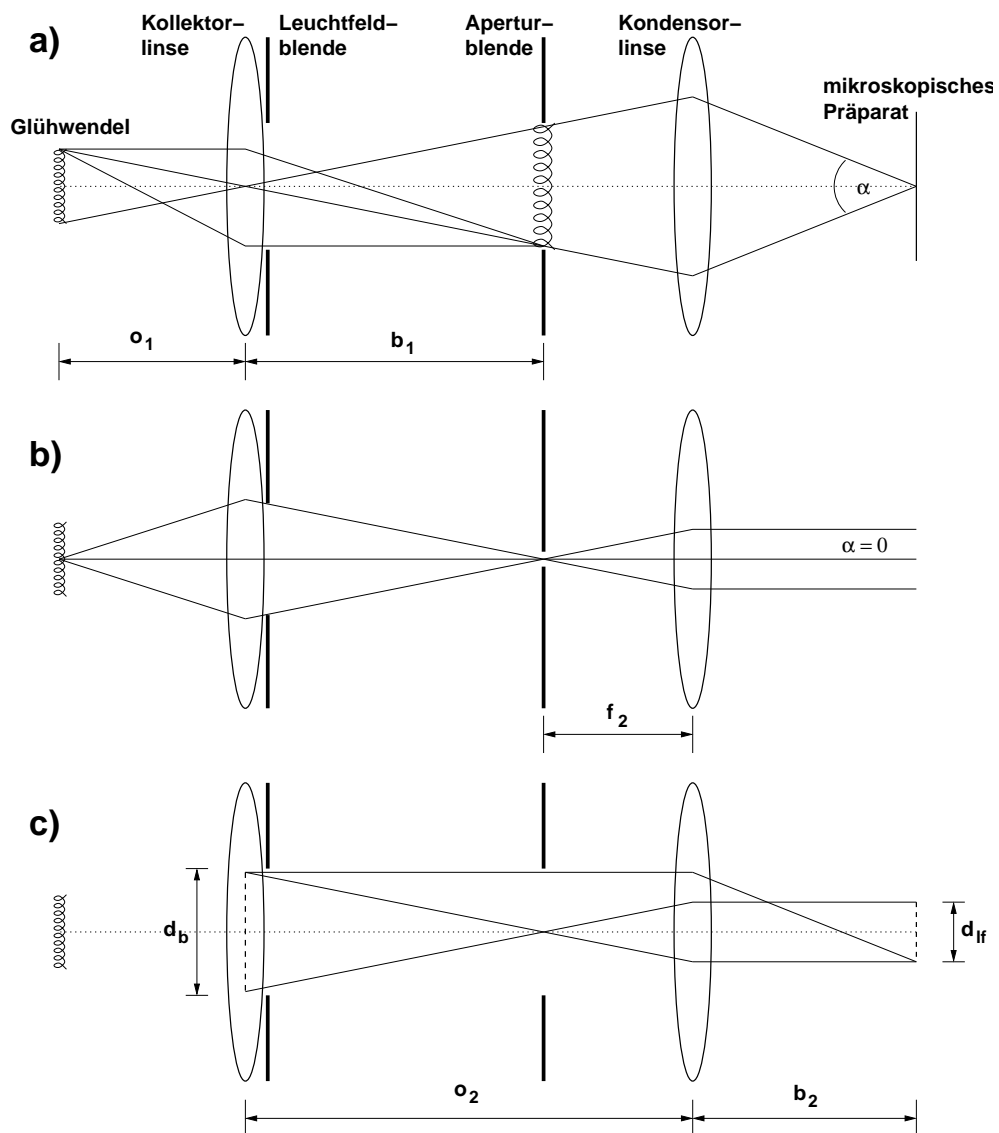


Abbildung C.1: Die drei Bedingungen für eine Köhlersche Beleuchtung.

1. Wie durch Vergleich von Abbildung C.1 a) und b) zu erkennen ist, steuert die Aperturblende den Winkel unter dem die Lichtstrahlen in der Objektebene einfallen, respektive die Lichtquelle vom mikroskopischen Präparat aus gesehen wird. Der Sinus des halben Winkels α ist die numerische Apertur der Beleuchtung A_{bel} .
2. Je kleiner die Aperturblende ist, desto stärker werden die von einem Punkt der Wendel ausgehenden Lichtwellen an ihr gebeugt. Da das Licht innerhalb des Beugungsscheibchens kohärent ist, werden auch alle darinliegenden Objektdetails kohärent beleuchtet. Objektdetails mit Abständen größer als der Durchmesser des Beugungsscheibchens werden von unterschiedlichen Punkten der Wendel und damit inkohärent beleuchtet. Mit der Aperturblende lässt sich so die Kohärenz der Beleuchtung regeln.
3. Punkt 1) impliziert auch eine Regelung der Helligkeit. Da, wie im Anhang B.3.2 beschrieben, die optimale Auflösung nur für bestimmte Werte von A_{bel} realisiert wird, muß in der Praxis die Bildhelligkeit oft durch anderen Methoden wie z.B. Anpassung der Beleuchtungsspannung geregelt werden.

Eine Anleitung zur optimalen Einstellung der Köhlerschen Beleuchtung eines handelsüblichen Mikroskops findet sich in Göke (1988).

C.2 Dimensionierung

Bei gegebenen Brennweiten f_1 und f_2 lässt sich nur der mit der Kollektorlinse realisierte Abbildungsmaßstab m_1 variieren, alle weiteren Abstände sind dann fixiert. Im Folgenden findet sich eine kurze Herleitung der Formeln für die maximal erreichbaren Werte von Leuchtfelddurchmesser $d_{\text{lf}}^{\text{max}}$ und numerische Apertur der Beleuchtung $A_{\text{bel}}^{\text{max}}$ in Abhängigkeit von der Glühwendelbreite w und dem Leuchtfeldblendendurchmesser d_{b} .

C.2.1 Maximale numerische Apertur der Beleuchtung

Aus Abbildung C.2 lässt sich für die numerische Apertur der Beleuchtung entnehmen:

$$A_{\text{bel}} = \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \approx \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{x}{2b_2}$$

was sich mit Hilfe des Strahlensatzes $x/w_{\text{b}} = o_2/b_1$ ausdrücken lässt als:

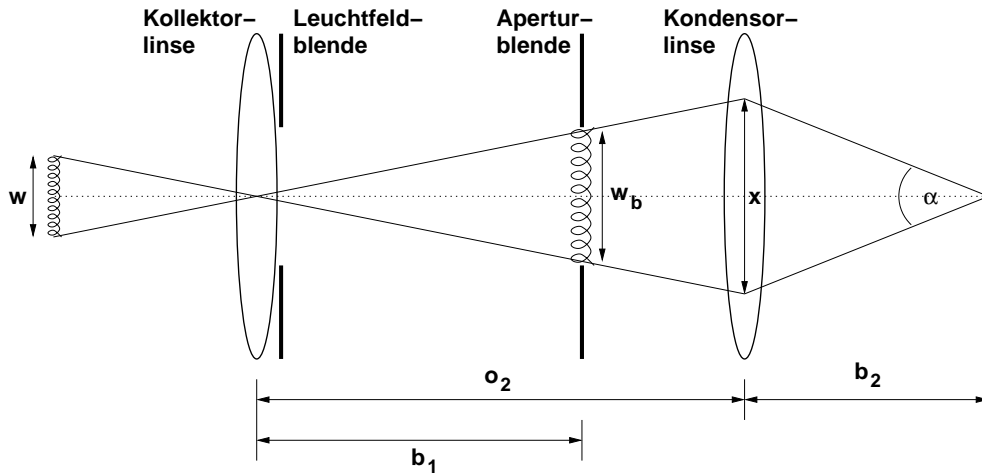
$$A_{\text{bel}} = \frac{w_{\text{b}}}{2} \frac{o_2}{b_1 b_2}$$

aus dem Newton'schem Abbildungsgesetz für den Kondensor folgt:

$$\frac{b_2}{o_2} = m_2 = \frac{f_2}{b_1}$$

und somit:

$$A_{\text{bel}} = \frac{w_{\text{b}}}{2} \frac{f_2}{b_1}$$


 Abbildung C.2: Bestimmung der numerische Apertur der Beleuchtung A_{bel}

Die maximale numerische Apertur wird realisiert, wenn die Aperturblende genau den gleichen Durchmesser hat wie das Abbild der Wendel w_b . Mit Hilfe des Kollektorabbildungsmaßstabes $m_1 = w_b/w$ folgt :

$$A_{\text{bel}}^{\text{max}} = \frac{w m_1}{2 f_2} \quad (\text{C.1})$$

C.2.2 Maximaler beleuchteter Durchmesser

Wie aus Abbildung C.1 c) ersichtlich ist, ergibt sich der beleuchtete Durchmesser d_{lf} durch die Abbildung des Leuchtfeldblendendurchmessers d_b mit dem Kondensorabbildungsmaßstab m_2 . Mit Hilfe des Newton'schem Abbildungsgesetz für den Kondensor folgt:

$$d_{\text{lf}} = m_2 d_b = \frac{d_b f_2}{b_1}$$

Für b_1 folgt aus dem bildseitigen Newton'schem Abbildungsgesetz für den Kollektor $m_1 = \frac{b_1 - f_1}{f_1}$:

$$b_1 = (m_1 f_1) + f_1 = f_1(m_1 + 1)$$

Einer voll geöffneten Leuchtfeldblende d_b^{max} entspricht somit ein maximal beleuchteter Durchmesser $d_{\text{lf}}^{\text{max}}$:

$$d_{\text{lf}}^{\text{max}} = \frac{f_2}{f_1(m_1 + 1)} d_b^{\text{max}} \quad (\text{C.2})$$

Da m_1 in den Gleichungen C.1 und C.2 einmal im Zähler und einmal im Nenner erscheint, lassen sich $d_{\text{lf}}^{\text{max}}$ und $A_{\text{bel}}^{\text{max}}$ nicht gleichzeitig optimieren.

C.2.3 Dimensionierung des Magdeburger Aufbaus

Wie in Appendix B.4 gezeigt wird, wird die maximale Auflösung für $A_{\text{bel}} = 0,022$ erreicht. Weiterhin wird gemäß der Größe des Beobachtungsfensters ein Leuchtfelddurchmesser $d_{\text{lf}} \geq 24,3$ mm benötigt.

Diese Anforderungen werden mit dem in Abbildung C.3 dargestellten Aufbau realisiert. Zum Einsatz kommen drei Linsen von je 50 mm Durchmesser und einer Brennweite $f = 100$ mm. Der Kollektor besteht aus einer Kombination von zwei Einzellinsen, woraus $f_1 = 50$ mm folgt. Die dazwischengeschaltete Leuchtfeldblende kann bis zu einer Öffnung $d_b^{\max} = 40$ mm genutzt werden. Der Abbildungsmaßstab m_1 wird mit 2 gewählt.

Als Lichtquelle dient eine Halogenlampe mit nominell 12 V/100 W, die bei ≈ 40 W betrieben wird. Die Stromversorgung ist ein stabilisiertes Gleichspannungsnetzteil Statron Typ 3203. Der kleinste Durchmesser der Wendel w beträgt 3 mm.

Unmittelbar hinter der Aperturblende befindet sich ein Interferenzfilter mit einer Wellenlänge von 405 nm, welcher zwei Aufgaben erfüllt: 1) verbessert sich gemäß Gleichung B.7 das Auflösungsvermögen mit sinkender Wellenlänge und 2) ist die Intensität des ungefilterten Lichtes um mehrere Blendenstufen zu stark. Da die Gesamtlänge der Köhlerschen Beleuchtung 42 cm übersteigt, wird der Strahlengang mit einem Spiegel in das Mikroskop umgelenkt.

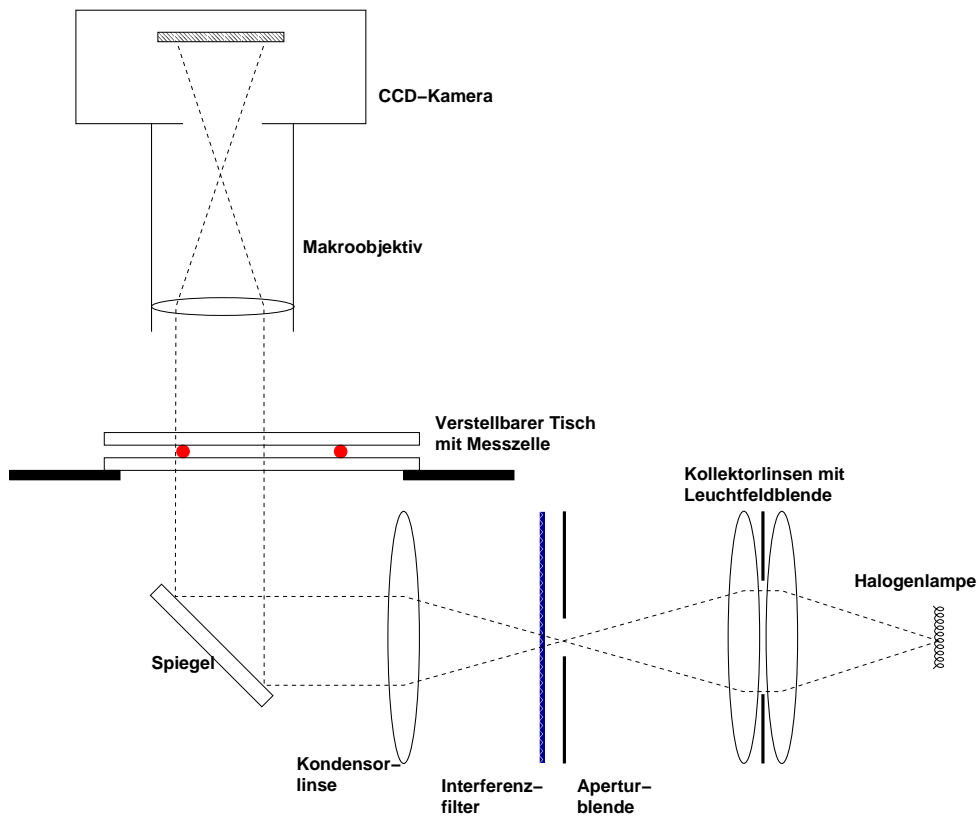


Abbildung C.3: Experimenteller Aufbau in Magdeburg.

Diese Wahl der Komponenten führt zu $d_{\text{lf}}^{\max} = 26,7$ mm und $A_{\text{bel}}^{\max} = 0,03$ in Übereinstimmung mit den Anforderungen. Der Unterschied zwischen Theorie und Praxis folgt diesmal aus der Vernachlässigung der sphärischen Aberration der Linsen: die Brennweite einfacher Linsen ist für randnahe Strahlen deut-

lich geringer als für mittelpunktsnahe. Dies hat zur Folge, dass die Homogenität der Beleuchtung, die für kleine Leuchtfeldblenden sehr gut ist, sich beim Öffnen derselben unakzeptabel verschlechtert. Abhilfe schafft ein Vergrößern des Abstandes o_1 von (errechneten) 75 mm auf 115 mm. Die in Abschnitt 3.1.1 präsentierten Ergebnisse zeigen, dass diese Modifikation zu einer befriedigenden Homogenität bei immer noch guter Auflösung führt.

Anhang D

Dichtemessung von Fluiden

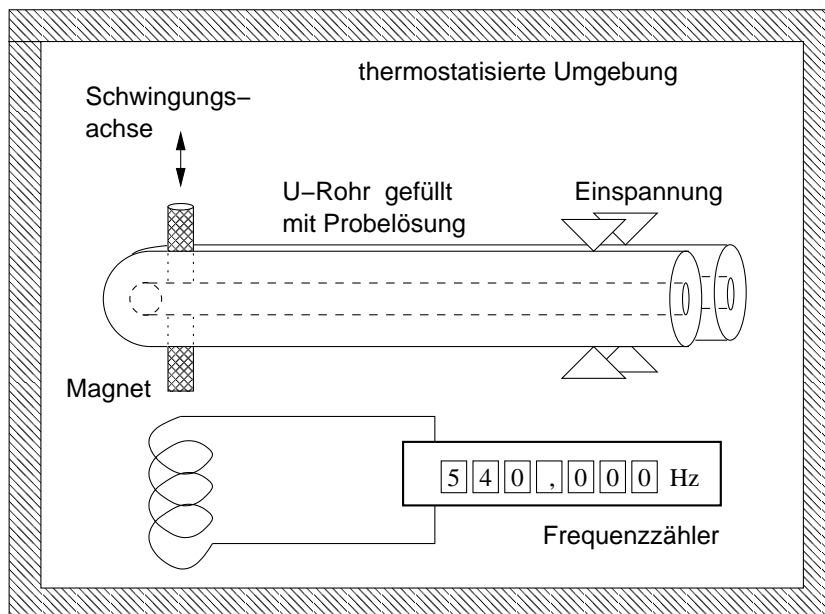


Abbildung D.1: Funktionsprinzip des Dichtemessgerät DMA 5000

Um die Stärke der dichtegetriebenen Konvektion berechnen zu können, ist es notwendig, die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Dichte der Elektrolytlösung zu kennen. Für CuSO_4 und ZnSO_4 konnte diese dank der freundlichen Hilfe von Niels Hoppe und Gerrit Schönfelder¹ mit einem Dichtemessgerät DMA 5000 der Firma Anton Paar bestimmt werden.

Abbildung D.1 skizziert dessen Messprinzip: eine U-förmige Glaskapillare wird mit der Probe gefüllt und dann elektromagnetisch zum Schwingen ange-regt. Aus der gemessenen Resonanzfrequenz f kann bei bekannter Federkonstante c die schwingende Masse m bestimmt werden:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{m}} \quad (\text{D.1})$$

¹Institut für Messtechnik und Sensorik, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg

m setzt sich zusammen aus der Masse des Glasrohres m_0 und der Masse des Probenvolumen V_{Probe} . Daher folgt für die gesuchte Probendichte ρ_{Probe} :

$$\rho_{\text{Probe}} = \frac{m - m_0}{V_{\text{Probe}}} \quad (\text{D.2})$$

Da sich die Probe in einem Thermostaten befindet, lässt sich auch die Temperaturabhängigkeit der Dichte bestimmen. Der Eichfehler des Gerätes liegt bei $5 \cdot 10^{-5} \text{g/cm}^3$, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist um den Faktor 50 besser. Eine ausführliche Beschreibung des Messprinzips findet die Leserin in Kratky *et al.* (1969).

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte von 0,1 und 0,25 molarer ZnSO_4 Lösung sowie H_2O wurde bereits in Kapitel 8.2.5 in Abbildung 8.11 und 8.12 diskutiert. In Abbildung D.2 ist die Dichte von CuSO_4 und ZnSO_4 Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 20°C durchgeführt. Die Geraden sind Anpassungen an die Messwerte für Konzentrationen kleiner als $0,4 \text{ Mol/dm}^3$. Die so ermittelten $\frac{\partial \rho}{\partial c}$ betragen $0,156 \pm 0,008 \text{ kg/Mol}$ für CuSO_4 bzw. $0,164 \pm 0,001 \text{ kg/Mol}$ für ZnSO_4 .

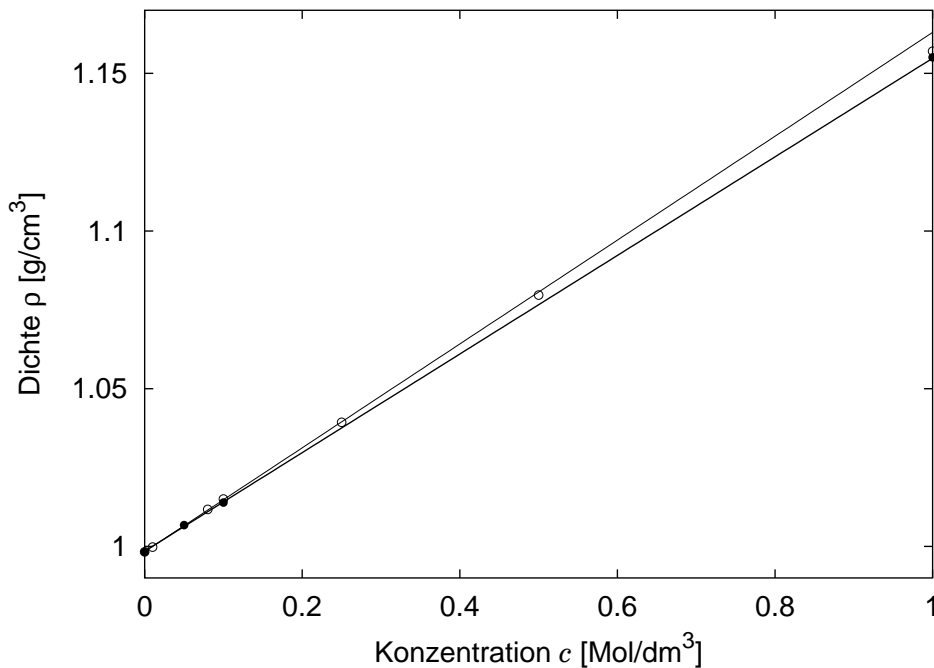


Abbildung D.2: Dichte einer CuSO_4 (●) bzw. ZnSO_4 (○) Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration. Die Temperatur beträgt 20°C . Für die Geradenanpassungen wurden nur Konzentrationen kleiner als $0,4 \text{ Mol/dm}^3$ berücksichtigt.

Literaturverzeichnis

- ADAMSON, A. W. 1990 *Physical Chemistry of Surfaces*, 5. Aufl. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- AL-HAIK, A. 1964 The Rabbou'a galvanic cell. *Sumer* **20**, 103–104.
- ARGOUL, F., ARNEODO, A., GRASSEAU, G. & SWINNEY, H. L. 1988 Self-similarity of diffusion-limited aggregates and electrodeposition clusters. *Phys. Rev. Lett.* **61** (22), 2558–2561.
- ARGOUL, F., FREYSZ, E., KUHN, A., LÉGER, C. & POTIN, L. 1996 Interferometric characterization of growth dynamics during dendritic electrodeposition of zinc. *Phys. Rev. E* **53** (2), 1777–1788.
- ARGOUL, F. & KUHN, A. 1995 The influence of transport and reaction processes on the morphology of a metal electrodeposit in thin gap geometry. *Physica A* **213**, 209–231.
- ATKINS, P. W. 1990 *Physikalische Chemie*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
- BARKEY, D., OBERHOLTZER, F. & WU, Q. 1995 Kinetic anisotropy and dendritic growth in electrochemical deposition. *Phys. Rev. Lett.* **75** (16), 2980–2983.
- BARKEY, D. P., MULLER, R. H. & TOBIAS, C. W. 1989 Roughness development in metal electrodeposition: II. stability theorie. *J. Electrochem. Soc.* **136** (8), 2207–2214.
- BARKEY, D. P., WATT, D. & RABER, S. 1994 The role of induced convection in branched electrodeposit morphology selection. *J. Electrochem. Soc.* **141** (5), 1206–1212.
- BARRA, F., DAVIDOVITCH, B., LEVERMANN, A. & PROCACCIA, I. 2001 Laplacian growth and diffusion limited aggregation: Different universality classes. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 134501, 1–4.
- BARTON, J. L. & BOCKRIS, J. O. 1962 The electrolytic growth of dendrites from ionic solutions. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **258**, 485.
- BEN-JACOB, E., DEUTSCHER, G., GARIK, P., GOLDENFELD, N. D. & LAREAH, Y. 1986 Formation of a dense branching morphology in interfacial growth. *Phys. Rev. Lett.* **57** (15), 1903–1906.

- BEN-JACOB, E. & GARIK, P. 1990 The formation of patterns in non-equilibrium growth. *Nature* **343**, 523–530.
- BETAT, A., FRETTE, V. & REHBERG, I. 1999 Sand ripples induced by water shear flow in an annular channel. *Phys. Rev. Lett.* **83** (1), 88–91.
- BEYER, H. & RIESENBERG, H., Hrsgb. 1988 *Handbuch der Mikroskopie*, 3. Aufl. Berlin: VEB Verlag Technik.
- BISANG, U. & BILGRAM, J. H. 1996 The fractal dimension of xenon dendrites. *J. Crystal Growth* **166**, 207–211.
- BÖCKMANN, M. 2002 Dichtegetriebene Konvektion an autokatalytischen Reaktionsfronten in Hele-Shaw-Zellen, porösen Medien und engen Röhren. Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg.
- BÖCKMANN, M. & MÜLLER, S. C. 2000 Growth rates of the buoyancy-driven instability of an autocatalytic reaction front in a narrow cell. *Phys. Rev. Lett.* **85** (12), 2506–2509.
- BOCKRIS, J. O., REDDY, A. K. N. & GAMBOA-ALDECO, M. 2000 *Modern Electrochemistry 2A*, 2. Aufl. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers.
- BOEHRER, B. 1997a Convection in a long cavity with differentially heated end walls. *Int. J. Heat Mass Transfer* **40** (17), 4105–4114.
- BOEHRER, B. 1997b Necessary conditions for a stagnant core in the side-heated cavity. In *Transport Phenomena in Thermal Science and Process Engineering*, 901–905. Kyoto.
- BONDI, A. 1953 The spreading of liquid metals on solid surfaces. *Chemical Reviews* **52**, 417–458.
- DE BRUYN, J. R. 1995 Fingering instability of gravity currents in thin-layer electrochemical deposition. *Phys. Rev. Lett.* **74** (24), 4843 – 4846.
- DE BRUYN, J. R. 1996 Early stages of ramified growth in quasi-two-dimensional electrochemical deposition. *Phys. Rev. E* **53** (6), 5561–5564.
- BUDEVSKI, E., STAIKOV, G. & LORENZ, W. J. 1996 *Electrochemical Phase Formation and Growth*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH.
- CAHN, J. W. & HILLIARD, J. E. 1958 Free energy of a nonuniform system. I. interfacial free energy. *J. Chem. Phys.* **28** (2), 258–267.
- CHAZALVIEL, J.-N. 1990 Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits. *Phys. Rev. A* **42** (12), 7355–7367.
- CHAZALVIEL, J. N., ROSSO, M., CHASSAING, E. & FLEURY, V. 1996 A quantitative study of gravity-induced convection in two-dimensional parallel electrodeposition cells. *J. Electroanal. Chem.* **407**, 61–73.

- CHEN, J.-C. 1980 Studies on gravitational spreading currents. Dissertation, California Institute of Technology, Pasadena, California.
- CLARET, J. 2000 Private Mitteilung.
- CONWAY, B. E. 1952 *Electrochemical Data*. Amsterdam: Elsevier Publishing Company.
- CORMACK, D. E., LEAL, L. G. & IMBERGER, J. 1974 Natural convection in a shallow cavity with differentially heated end walls. Part 1. Asymptotic theory. *J. Fluid Mech.* **65** (2), 209–229.
- COUDER, Y. 1988 Viscous fingering in a circular geometry. In *Random Fluctuations and Pattern Growth: Experiments and Models* (Hrsgb. H. E. Stanley & N. Ostrowsky), 75–81. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- CROSS, M. C. & HOHENBERG, P. C. 1993 Pattern formation out of equilibrium. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 851–1112.
- DARCY, H. 1856 *Les Fontaines Publiques De La Ville De Dijon*. Paris: Victor Dalmont, Reprint in Hubbert (1969).
- DAVIDOVITCH, B., LEVERMANN, A. & PROCACCIA, I. 2000 Convergent calculation of the asymptotic dimension of diffusion limited aggregates: Scaling and renormalization of small clusters. *Phys. Rev. E* **62** (5), 5919–5922.
- DELGADO-BUSCALIONI, R. 2001 Convection patterns in end-heated inclined enclosures. *Phys. Rev. E* **64**, 016303–17.
- DENGR, S., MARSHALL, G. & MOLINA, F. 2000 Front tracking in thin-layer electrodeposition. *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (3), 963–971.
- DETTNER, H. W. & ELZE, J., Hrsgb. 1963 *Handbuch der Galvanotechnik Band I/1*. München: Carl Hanser Verlag.
- DUFF, R. E., HARLOW, F. H. & HIRT, C. W. 1962 Effects of diffusion on interface instability between gases. *Phys. Fluids* **5** (4), 417 – 425.
- EBERT, U. 2001 Private Mitteilung.
- ENGEL, A. 1997 Hydrodynamische Instabilitäten. Vorlesungsmanuskript.
- FERNANDEZ, J., KUROWSKI, P., PETITJEANS, P. & MEIBURG, E. 2002 Density-driven, unstable flows of miscible fluids in a Hele-Shaw cell. *J. Fluid Mech.* **451**, 239–260.
- FEYERABEND, P. 1986 *Wider den Methodenzwang*. Frankfurt am Main: Suhrkamp.
- FISCHER, H. 1954 *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*. Berlin: Springer Verlag.

- FLEURY, V., CHAZALVIEL, J.-N. & ROSSO, M. 1992 Theory and experimental evidence of electroconvection around electrochemical deposits. *Phys. Rev. Lett.* **68** (16), 2492–2495.
- FLEURY, V., CHAZALVIEL, J.-N. & ROSSO, M. 1993 Coupling of drift, diffusion, and electroconvection, in the vicinity of growing electrodeposits. *Phys. Rev. E* **48** (2), 1279–1295.
- FLEURY, V., ROSSO, M. & CHAZALVIEL, J.-N. 1991 Geometrical aspect of electrodeposition: The hecker effect. *Phys. Rev. A* **43** (12), 6908–6916.
- FOILES, S. M., BASKES, M. I. & DAW, M. S. 1986 Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys. *Phys. Rev. B* **33** (12), 7983–7991.
- FRANÇON, M. 1967 *Einführung in die neueren Methoden der Lichtmikroskopie*. Karlsruhe: Verlag G. Braun.
- GÖKE, G. 1988 *Moderne Methoden der Lichtmikroskopie*. Stuttgart: Franckh'sche Verlagshandlung.
- GOLDEN, T. D., SHUMSKY, M. G., ZHOU, Y., VANDERWERF, R. A., VAN LEEUWEN, R. A. & SWITZER, J. A. 1996 Electrochemical deposition of copper(i) oxide films. *Chem. Mater.* **8**, 2499–2504.
- GRIER, D., HECKER, N., BEN-JACOB, E., CLARKE, R., SANDER, L. & WILKINS, R. 1987*a* Dense radial aggregation in electrochemical deposition. *Bulletin of the American Physical Society* **32** (3), 632, Abstract.
- GRIER, D., KESSLER, D. A. & SANDER, L. M. 1987*b* Stability of the dense radial morphology in diffusive pattern formation. *Phys. Rev. Lett.* **59** (20), 2315–2318.
- GRIER, D. G., BEN-JACOB, E., CLARKE, R. & SANDER, L. M. 1986 Morphology and microstructure in electrochemical deposition of zinc. *Phys. Rev. Lett.* **56** (12), 1264–1267.
- GRIER, D. G. & MUETH, D. 1993 Dissipation, geometry, and the stability of the dense radial morphology. *Phys. Rev. E* **48**, 3841–3848.
- HALSEY, T. C. 1987 Stability of a flat interface in electrodeposition without mixing. *Phys. Rev. A* **36** (7), 3512–3514.
- HALSEY, T. C. 2000 Diffusion-limited aggregation: A model for pattern formation. *Physics Today* 36–41, November.
- HAMANN, C. H. & VIELSTICH, W. 1998 *Elektrochemie*, 3. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH.
- HARRIS, F. J. 1978 On the use of windows for harmonic analysis with the discrete fourier transform. *Proceedings of the IEEE* **66** (1), 51–83.

- HECHT, E. 1991 *Optik*. Bonn: Addison-Wesley (Deutschland) GmbH.
- HELE-SHAW, H. S. 1898 The flow of water. *Nature* **58**, 34–36.
- HOWE, J. M. 1997 *Interfaces in Materials*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- HU, H. H. & JOSEPH, D. D. 1992 Miscible displacement in a Hele-Shaw cell. *Z. angew. Math. Phys.* **43**, 626–644.
- HUBBERT, M. K., Hrsgb. 1969 *The Theory of Ground-Water Motion and Related Papers*. Hafner Publishing Company.
- HUPPERT, H. E. 1982 The propagation of two-dimensional and axisymmetric viscous gravity currents over a rigid horizontal surface. *J. Fluid Mech.* **121**, 43–58.
- HUTH, J. M., SWINNEY, H. L., MCCORMICK, W. D., KUHN, A. & ARGOUL, F. 1995 Role of convection in thin-layer electrodeposition. *Phys. Rev. E* **51**, 3444–3458.
- IMBERGER, J. 1974 Natural convection in a shallow cavity with differentially heated end walls. Part 3. Experimental results. *J. Fluid Mech.* **65** (2), 247–260.
- JÄHNE, B. 1997 *Digitale Bildverarbeitung*. Berlin: Springer.
- JAMES, A. M. & LORD, M. P., Hrsgb. 1992 *Macmillan's Chemical and Physical Data*. London: The Macmillan Press.
- JOSEPH, D. D. 1990 Fluid dynamics of two liquids with diffusion and gradient stresses. *Eur. J. Mech. B/Fluids* **9** (6), 565–596.
- KAHANDA, G. L. M. K. S., QUN ZOU, X., FARRELL, R. & ZEN WONG, P. 1992 Columnar growth and kinetic roughening in electrochemical deposition. *Phys. Rev. Lett.* **68** (25), 3741–3744.
- KARSTÄDT, D., MÖLLMANN, K. P., PINNO, F. & VOLLMER, M. 1998 Sehen im Infrarot - Grundlagen und Anwendungen der Thermographie. *Physik in unserer Zeit* **1**, 6–15.
- KASSNER, K. 1995 Morphological instability: Dendrites, seaweed, and fractals. In *Science and Technology of Crystal Growth* (Hrsgb. J. P. van der Eerden & O. S. L. Bruinsma), 193–208. Kluwer Academic Publishers.
- KASSNER, K. 1996 *Pattern Formation in Diffusion-Limited Crystal Growth*. Singapur: World Scientific Publishing.
- KESSLER, D. A., KOPLIK, J. & LEVINE, H. 1988 Pattern selection in fingered growth phenomena. *Adv. Phys.* **37** (2), 255–339.
- KNEUBÜHL, F. K. 1990 *Repetitorium der Physik*. Stuttgart: Teubner.

- Kodak 1997 *KODAK MEGAPLUS Camera*. Eastman Kodak Company, San Diego, User's Manual Model 6.3i.
- KÖHLER, A. 1893 Ein neues Beleuchtungsverfahren für mikrophotographische Zwecke. *Z. Wiss. Mikr.* **10** (4), 433–440.
- KOTTMANN, A. 1999 Elektrodeposition. Forschungsbeleg Uni Magdeburg.
- KRATKY, O., LEOPOLD, H. & STABINGER, H. 1969 Dichtemessungen an Flüssigkeiten und Gasen auf 10^{-6} g/cm³ bei 0,6 cm³ Probenvolumen. *Z. angew. Phys.* **27**, 273–277.
- KUHN, A. & ARGOUL, F. 1994 Spatiotemporal morphological transitions in thin-layer electrodeposition: The hecker effect. *Phys. Rev. E* **49** (5), 4298–4305.
- KUHN, A. & ARGOUL, F. 1995 Diffusion-limited kinetics in thin-gap electroless deposition. *J. Electroanal. Chem.* **397**, 93–104.
- LANGE, A., SCHRÖTER, M., SCHERER, M. A., ENGEL, A. & REHBERG, I. 1998 Fingering instability in a water-sand mixture. *Eur. Phys. J. B.* **4**, 475.
- LANGER, J. S. 1989 Dendrites, viscous fingers, and the theory of pattern formation. *Science* **243**, 1150–1156.
- LÉGER, C., ELEZGARAY, J. & ARGOUL, F. 2000a Internal structure of dense electrodeposits. *Phys. Rev. E* **61** (5), 5452–5463.
- LÉGER, C., ELEZGARAY, J. & ARGOUL, F. 2000b Probing interfacial dynamics by phase-shift interferometry in thin cell electrodeposition. *J. Electroanal. Chem.* **486**, 204–219.
- LIDE, D. R., Hrsgb. 1994 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75. Aufl. Boca Raton: CRC Press.
- LIN, J. K. & GRIER, D. G. 1996 Stability of densely branched growth in dissipative diffusion-controlled systems. *Phys. Rev. E* **54** (3), 2690–2695.
- LINDNER, H. 1989 *Physik für Ingenieure*. Braunschweig: Fried. Vieweg & Sohn.
- LINEHAN, K. A. & DE BRUYN, J. R. 1995 Gravity currents and the electrolyte concentration field in electrochemical deposition. *Can. J. Phys.* **73**, 177–186.
- LÒPEZ-SALVANS, M.-Q., CASADEMUNT, J., IORI, G. & SAGUÉS, F. 2002 Dynamics of finger arrays in a diffusion-limited growth model with a drift. *Physica D* **164** (3-4), 127–151.
- LÒPEZ-SALVANS, M.-Q., SAGUÉS, F., CLARET, J. & BASSAS, J. 1997a Fingering instability in thin-layer electrodeposition: general trends and morphological transitions. *J. Electroanal. Chem.* **421**, 205–212.

- LÓPEZ-SALVANS, M.-Q., SAGUÉS, F., CLARET, J. & BASSAS, J. 1997*b* Further insight on dynamic morphological transitions in quasi-two-dimensional electrodeposition. *Phys. Rev. E* **56**, 6869–6876.
- LÓPEZ-SALVANS, M.-Q., TRIGUEROS, P. P., VALLMITJANA, S., CLARET, J. & SAGUÉS, F. 1996 Fingerlike aggregates in thin-layer electrodeposition. *Phys. Rev. Lett.* **76** (21), 4062–4065.
- MALCAI, O., LIDAR, D. A., BIHAM, O. & AVNIR, D. 1997 Scaling range and cutoffs in empirical fractals. *Phys. Rev. E* **56** (3), 2817–2828.
- MANDELBROT, B. B., VESPIGNANI, A. & KAUFMAN, H. 1995 Crosscut analysis of large radial DLA: Departures from self-similarity and lacunarity effects. *Europhys. Lett.* **32** (3), 199–204.
- MARSHALL, G., MOCSKOS, P., SWINNEY, H. L. & HUTH, J. M. 1999 Buoyancy and electrically driven convection models in thin-layer electrodeposition. *Phys. Rev. E* **59** (2), 2157–2167.
- MARTIN, J., RAKOTOMALALA, N. & SALIN, D. 2002*a* Gravitational instability of miscible fluids in a Hele-Shaw cell. *Phys. Fluids* **14** (2), 902–905.
- MARTIN, J., RAKOTOMALALA, N., SALIN, D. & BÖCKMANN, M. 2002*b* Buoyancy-driven instability of an autocatalytic reaction front in a hele-shaw cell. *Phys. Rev. E* **65**, 051605–6.
- MATSUSHITA, M., HAYAKAWA, Y. & SAWADA, Y. 1985 Fractal structure and cluster statistics of zinc-metal trees deposited on a line electrode. *Phys. Rev. A* **32** (6), 3814–3816.
- MATSUSHITA, M., SANO, M., HAYAKAWA, Y., HONJO, H. & SAWADA, Y. 1984 Fractal structures of zinc metal leaves grown by electrodeposition. *Phys. Rev. Lett.* **53** (3), 286–289.
- MCCLOUD, K. V. & MAHER, J. V. 1995 Experimental perturbations to Saffman-Taylor flow. *Physics Reports* **260**, 139–185.
- MCLEAN, M. 1971 Determination of the surface energy of copper as a function of crystallographic orientation and temperature. *Acta Metall.* **19**, 387–393.
- MEAKIN, P. 1998 *Fractals, scaling and growth far from equilibrium*. Cambridge University Press.
- MELROSE, J. R., HIBBERT, D. B. & BALL, R. C. 1990 Interfacial velocity in electrochemical deposition and the hecker transition. *Phys. Rev. Lett.* **65** (24), 3009–3012.
- MULLINS, W. M. & SEKERKA, R. F. 1964 Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy. *J. Appl. Phys.* **35** (2), 444–451.
- NELSON, R. S., MAZEY, D. J. & BARNES, R. S. 1965 The thermal equilibrium shape and size of holes in solids. *Phil. Mag.* **11**, 91–111.

- NITTMANN, J., DACCORD, G. & STANLEY, H. E. 1985 Fractal growth of viscous fingers: quantitative characterization of a fluid instability phenomenon. *Nature* **314** (14), 141–144.
- OBERHOLTZER, F., BARKEY, D. & WU, Q. 1998 Kinetic selection of morphology and growth velocity in electrochemical deposition. *Phys. Rev. E* **57** (6), 6955–6961.
- PARK, C.-W., GORELL, S. & HOMSY, G. M. 1984 Two-phase displacement in Hele-Shaw cells: experiments on viscously driven instabilities. *J. Fluid Mech.* **141**, 257–287.
- PARSON, A. 1984 *Pyramid*. Arista.
- PASQUALE, M. A., MARCHIANO, S. L., SCHILARDI, P. L., SALVAREZZA, R. C. & ARVIA, A. J. 2002 Stability analysis of branched silver electrodeposits: Solid phase growth under a marginally stable regime. *Phys. Rev. E* **65**, 041608–5.
- PATTERSON, J. & IMBERGER, J. 1980 Unsteady natural convection in a rectangular cavity. *J. Fluid Mech.* **100** (1), 65–86.
- PATTERSON, L. 1984 Diffusion-limited aggregation and two-fluid displacements in porous media. *Phys. Rev. Lett* **52** (18), 1621–1624.
- PELCÉ, P., Hrsgb. 1988 *Dynamics of Curved Fronts*. Boston: Acad. Press.
- PRESS, W. H., TEUKOLSKY, S. A., VETTERLING, W. T. & FLANNERY, B. P. 1992 *Numerical Recipes in C, Second Edition*. Cambridge University Press.
- QUINCKE, G. 1902 Die Oberflächenspannung an der Grenze von Alkohol mit wässerigen Salzlösungen. Bildung von Zellen, Sphärokrystallen und Krystallen. *Ann. Phys.* **4** (9), 1–43.
- RAFFEL, M., WILLERT, C. E. & KOMPENHANS, J. 1998 *Particle Image Velocimetry*. Berlin: Springer.
- RAUSEO, S. N., P. D. BARNES, J. & MAHER, J. V. 1987 Development of radial fingering patterns. *Phys. Rev. A* **35** (3), 1245–1251.
- RONDOT, S., AABOUBI, O., BAUDART, P., ERRE, D., MÉRIENNE, E. & PATAT, J. M. 2002 Determination of soret coefficient and heat of transport in a binary liquid mixture using x-ray microscopy. *Eur. Phys. J. AP* **17**, 75–80.
- ROSSO, M., CHASSAING, E. & CHAZALVIEL, J.-N. 1999 Role of buoyancy in the onset of dendritic growth in thin layer electrodeposition. *Phys. Rev. E* **59** (3), 3135–3139.
- ROSSO, M., CHAZALVIEL, J. N., FLEURY, V. & CHASSAING, E. 1994 Experimental evidence for gravity induced motion in the vicinity of ramified electrodeposits. *Elektrochim. Acta* **39** (4), 507–515.

- SAFFMAN, P. G. & TAYLOR, G. 1958 The penetration of a fluid into a porous medium or hele-shaw cell containing a more viscous liquid. *Proc. R. Soc. A* **245**, 312–329.
- SAGUÉS, F., LÒPEZ-SALVANS, M. Q. & CLARET, J. 2000 Growth and forms in quasi-two-dimensional electrocrystallization. *Phys. Rep.* **337** (1-2), 97–115.
- SAND, H. J. S. 1901 On the concentration at the electrodes in a solution, with spezial reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid. *Philos. Mag.* **1**, 45–79.
- SAWADA, Y., DOUGHERTY, A. & GOLLUB, J. P. 1986 Dendritic and fractal patterns in electrolytic metal deposits. *Phys. Rev. Lett.* **56** (12), 1260–1263.
- SCHMITTBUHL, J., VILOTTE, J.-P. & ROUX, S. 1995 Reliability of self-affine measurements. *Phys. Rev. E* **51** (1), 131–147.
- SCHÖPF, W. 1992 Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Konvektion in binären Flüssigkeiten: Amplitudengleichungen, Kodimension-2-Verzweigung, thermisches Rauschen und neue Lösungen der komplexen Ginzburg-Landau-Gleichung. Dissertation, Universität Bayreuth.
- SCHÖPF, W. & PATTERSON, J. C. 1995 Natural convection in a side-heated cavity: visualization of the initial flow features. *J. Fluid. Mech.* **295**, 357–379.
- Schott 2001 *Datenblatt BK7*. Schott, Abt. optisches Glas.
- SCHRÖTER, M., KASSNER, K., REHBERG, I., CLARET, J. & SAGUÉS, F. 2002a Experimental investigation of the initial regime in fingering electrodeposition: dispersion relation and velocity measurements. *Phys. Rev. E* **65**, 041607, 1–10.
- SCHRÖTER, M., KASSNER, K., REHBERG, I., CLARET, J. & SAGUÉS, F. 2002b Influence of ohmic heating on the flow field in thin-layer electrodeposition. *Phys. Rev. E* **66**, 026307, 1–6.
- SHAH, I. 1988 *Denker des Ostens*. Reinbek bei Hamburg: Rowohlt Taschenbuch Verlag GmbH.
- SHARP, D. H. 1984 An overview of Rayleigh-Taylor instability. *Physica D* **12**, 3–18.
- SMITH, P. G., VEN, T. G. M. V. D. & MASON, S. G. 1981 The transient interfacial tension between two miscible fluids. *Journal of Colloid and Interface Science* **80** (1), 302–303.
- STANLEY, H. E. 1991 Fractals and multifractals: The interplay of physics and geometry. In *Fractals and Disordered Systems* (Hrsgb. A. Bunde & S. Havlin), 1–49. Berlin: Springer.
- TAN, C. T. & HOMSEY, G. M. 1984 Stability of miscible displacements in porous media: Rectilinear flow. *Phys. Fluids* **29** (11), 3549–3556.

- TAYLOR, A. G. 1998 *SQL für Dummies*. Bonn: Internat. Thomson Publ. GmbH.
- TRIGUEROS, P. P., CLARET, J., MAS, F. & SAGUÉS, F. 1992 Some effects of cell dimensions on zinc electrodeposits. *J. Electroanal. Chem.* **328**, 165–178.
- TRIGUEROS, P. P., SAGUÉS, F. & CLARET, J. 1994 Influence of an inert electrolyte on the morphologie of quasi-two-dimensional electrodeposits. *Phys. Rev. E* **49** (5), 4328–4335.
- TURNBULL, D. 1950 Formation of crystal nuclei in liquid metals. *J. Appl. Phys.* **21**, 1022–1028.
- TURNBULL, D. & CECH, R. E. 1950 Microscopic observation of the solidification of small metal droplets. *J. Appl. Phys.* **21**, 804–810.
- UDIN, H., SHALER, A. J. & WULFF, J. 1949 Surface tension of solid copper. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* **185**, 186–190.
- VICSEK, T. 1984 Pattern formation in diffusion-limited aggregation. *Phys. Rev. Lett.* **53** (24), 2281–2284.
- VICSEK, T. 1992 *Fractal Growth Phenomena*, 2. Aufl. Singapur: World Scientific.
- VÖLTZ, C. 2000 Private Mitteilung.
- VÖLTZ, C., PESCH, W. & REHBERG, I. 2001 Rayleigh-taylor instability in a sedimenting suspension. *Phys. Rev. E* **65**, 011404, 1–7.
- VÖLTZ, C., SCHRÖTER, M., IORI, G., BETAT, A., LANGE, A., ENGEL, A. & REHBERG, I. 2000 Finger-like patterns in sedimenting water-sand suspension. *Phys. Rep.* **337** (1-2), 117–138.
- WADDELL, J. T., NIEDERHAUS, C. E. & JACOBS, J. W. 2001 Experimental study of Rayleigh-Taylor instability: Low atwood number liquid systems with single-mode initial perturbations. *Phys. Fluids* **13** (5), 1263–1273.
- WANG, M., ENCKEVORT, W. J. P., BEN MING, N. & BENNEMA, P. 1994 Formation of a mesh-like electrodeposit induced by electroconvection. *Nature* **367**, 438–441.
- WEBER, R. L. 1986 *Kammerphysikalische Kostbarkeiten*. Braunschweig: Fried. Vieweg & Sohn.
- WELTNER, K., Hrsgb. 1989 *Mathematik für Physiker*. Braunschweig: Fried. Vieweg & Sohn, Lehrbuch Band 2.
- WINTON, W. 1962 Baghdad batteries B.C. *Sumer* **18**, 87–89.
- WITTEN, T. A. & SANDER, L. M. 1981 Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Phys. Rev. Lett.* **47** (19), 1400–1403.

- ZHANG, K.-Q., WANG, M., ZHONG, S., CHEN, G.-X. & BEN MING, N. 2000
Pattern selection induced by electroconvection in the electrodeposition of
iron. *Phys. Rev. E* **61** (5), 5512–5519.

Lebenslauf

Personalien:

Name: Matthias Schröter
geboren am: 4. Februar 1966 in Mannheim
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet, eine Tochter

Schulbildung:

1972 - 1976 Uhlandgrundschule in Mannheim
1976 - 1985 Tullagymnasium in Mannheim
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst:

9/85 - 4/87 Interessengemeinschaft Behinderte und ihre Freunde,
Ludwigshafen

Studium:

WS 87/88 Immatrikulation an der Johann-Wolfgang-Goethe-Uni-
versität in Frankfurt, Main für Magister Philosophie
WS 90/91 Wechsel an die Gesamthochschule Kassel
WS 91/92 Beginn des Diplomstudiums Physik
4/96 - 5/97 Diplomarbeit an der Otto-von-Guericke-Universität,
Magdeburg, Betreuer: Ingo Rehberg, Thema: „Ist eine
konzentrierte Suspension eine Flüssigkeit? Eine experi-
mentelle Untersuchung anhand der Rayleigh-Taylor-
Instabilität“

Promotion:

7/97 - 10/02 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Otto-von-
Guericke-Universität, Magdeburg
7/97, 7/00, Forschungsaufenthalte in der Arbeitsgruppe von
8/01 und 2/02 Francesc Sagués, Universität de Barcelona, Spanien