

ヴォロンコフモデルへのコメント (4) 自由エネルギーの評価

Comments on the Voronkov model (4) Evaluation of Free energy

末澤正志¹、飯島嘉明¹、米永一郎¹ (1.東北大金研：研究場所)

I.M. R., Tohoku Univ. M. Suezawa, Y. Iijima, and I. Yonenaga

E-mail: suezawa.msashi@gmail.com

はじめに：ヴォロンコフは、結晶成長後の結晶温度低下に伴う点欠陥の濃度減少を空孔と格子間原子の対消滅で説明した。以下では、反応後に残されている点欠陥による自由エネルギー(F)の観点からヴォロンコフモデルを検討する。その際、結晶内の温度は分布しているので、熱平衡で定義される通常の式は厳密には使えないと思われるが、以下ではそれらを使ってFを近似的に求めた。

中村による数値解 (中村浩三、東北大学博士学位論文、平成13年)

中村は下記の拡散式の数値解を $v/G=0.25, 0.125, 0.1$ (臨界値は約 0.17) の場合に求めた。

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \text{div}(D_v \text{grad} V) - v \frac{\partial V}{\partial z} - K_{IV}(VI - V^* I^*)$$

ここで V 及び I は

それぞれ空孔及び格子間原子およびそれらの濃度を示す。また*は熱平衡を示す。右辺第一項及び第二項がそれぞれ拡散項及びドリフト項である。同様の式を I についても書き下す。彼はそれらを連立方程式にして解いた。その結果 1) $v/G >$ 臨界値の時には、 Gz が大きくなる (低温になる) につれ $V/V^* > 1, I/I^* < 1$ となり、2) $v/G <$ 臨界値の時には、 $V/V^* < 1, I/I^* > 1$ となることが分かった。この結果は、上式の最後の項が大きく効いていることを示す。点欠陥が存在する時のヘルムホルツの自由エネルギー (F)、点欠陥濃度が熱平衡からずれた時の自由エネルギーの増分 (F - F*) が下記の式で与えられる (但し、F*は熱平衡時の自由エネルギー)。

$$F = nE - kT \ln\left(\frac{N!}{(N-n)!n!}\right), F - F^* = \left(\frac{n}{n^*} - 1\right)^2 \frac{n^* kT}{2}$$

これらを使って、残留点欠陥による自由エネルギーを求めると、 v/G が小さくなる (拡散項の寄与が大きくなる) ほど $F - F^*$ は大きくなる。すなわち、拡散項の寄与が大きいと残留点欠陥濃度は熱平衡値から大きくずれる。これは、1年前の学会で指摘したように、この項が存在すると、V & I の濃度の対称性が崩れ、対消滅が有効に働かなくなるからであろう。

謝辞：数値計算結果をご提供くださいました中村浩三博士に感謝いたします。