Problem Set # 5

20212000 철강·에너지소재 조영근

1. $\Delta G = -V\Delta G_v + A\gamma$

Spherical nucleus를 가정했으므로 $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, $A = 4\pi r^2$

$\rightarrow \Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad \cdots ①$

한편 $V = \frac{4}{3}\pi r^3 = nv \longrightarrow r = \left(\frac{3}{4\pi} nv\right)^{1/3} \quad \cdots ②$

②를 ①에 대입하면

$$\Delta G = -nv\Delta G_v + 4\pi\left(\frac{3}{4\pi} nv\right)^{2/3}\gamma$$

$$= -nv\Delta G_v + (36\pi)^{1/3} n^{2/3} v^{2/3} \gamma$$

2.

(a) $\Delta G = -nv\Delta G_v + (36\pi)^{1/3} n^{2/3} v^{2/3}\gamma$ (n: number of atoms in clusters, v: atomic volume)

(b) $\left.\frac{\partial \Delta G}{\partial n}\right|_{n=n^*} = -v\Delta G_v + (36\pi)^{1/3}\frac{2}{3} n^{*-1/3} v^{2/3}\gamma = 0$

$\rightarrow n^* = \frac{32\pi}{3v}\left(\frac{\gamma}{\Delta G_v}\right)^3$

Energy barrier $\Delta G^* = -n^* v\Delta G_v + (36\pi)^{1/3} n^{*2/3} v^{2/3}\gamma$

$$= -\frac{32\pi}{3v}\left(\frac{\gamma}{\Delta G_v}\right)^3 v\Delta G_v + (36\pi)^{1/3}\left(\frac{32\pi}{3v}\right)^{2/3}\left(\frac{\gamma}{\Delta G_v}\right)^2 v^{2/3}\gamma$$

$$= -\frac{32\pi}{3}\frac{\gamma^3}{(\Delta G_v)^2} + (4\times 32^2)^{1/3}\pi\frac{\gamma^3}{(\Delta G_v)^2}$$

$$= \frac{16\pi}{3}\frac{\gamma^3}{(\Delta G_v)^2}$$

(c) $\Delta G_{gr} = -n({}^\circ G_v - {}^\circ G_{gr}) + (36\pi)^{1/3} n^{2/3} v_{gr}^{2/3}\gamma_{gr}$

$\Delta G_{dia} = -n({}^\circ G_v - {}^\circ G_{dia}) + (36\pi)^{1/3} n^{2/3} v_{dia}^{2/3}\gamma_{dia}$

stability가 같을 때는 $\Delta G_{gr} = \Delta G_{dia}$ 일 때

$\rightarrow \underset{n^{1/3}}{\cancel{n}}({}^\circ G_{dia} - {}^\circ G_{gr}) + (36\pi)^{1/3}\cancel{n^{2/3}}(v_{dia}^{2/3}\gamma_{dia} - v_{gr}^{2/3}\gamma_{gr}) = 0$

$$n = \frac{36\pi(v_{gr}^{2/3}\gamma_{gr} - v_{dia}^{2/3}\gamma_{dia})^3}{({}^\circ G_{dia} - {}^\circ G_{gr})^3}$$

i) $\gamma_{dia} = 3.6 \rightarrow n = 465$

$\text{Å} = 10^{-10} m$, $eV = 1.602 \times 10^{-19} J$

ii) $\gamma_{dia} = 3.65 \rightarrow n = 145$

iii) $\gamma_{dia} = 3.7 \rightarrow n = 21$

d) $\Delta G_{dia} < \Delta G_{gr}$ 일 때이므로 $n < \dfrac{36\pi \left(V_{gr}^{2/3} \gamma_{gr} - V_{dia}^{2/3} \gamma_{dia}\right)^3}{\left({}^{\circ}G_{dia} - {}^{\circ}G_{gr}\right)^3}$

e) b)의 $n^* = \dfrac{32\pi}{3V_{gr}} \left(\dfrac{\gamma_{gr}}{\Delta G_{v_{gr}}}\right)^3 = 100$

Graphite 핵생성 구동력

$\rightarrow \Delta G_{v_{gr}} = 1.08 \times 10^{10}\ J m^{-3}$

f) $I_{gra}/I_{dia} = \dfrac{A \exp(-\Delta G^*_{gr}/kT)}{A \exp(-\Delta G^*_{dia}/kT)} = \exp\left(-\dfrac{(\Delta G^*_{gr} - \Delta G^*_{dia})}{kT}\right) \cdots ①$

$\Delta G^*_{gr} = \dfrac{16\pi}{3} \dfrac{\gamma_{gr}^3}{(\Delta G_{v_{gr}})^2}$, $\Delta G^*_{dia} = \dfrac{16\pi}{3} \dfrac{\gamma_{dia}^3}{(\Delta G_{v_{dia}})^2}$ $\cdots ②$

$\Delta G_{v_{gr}} V_{gr} = {}^{\circ}G_v - {}^{\circ}G_{gr} \cdots ③$

$\Delta G_{dia} V_{dia} = {}^{\circ}G_v - {}^{\circ}G_{dia} \cdots ④$

③에서 ${}^{\circ}G_v = \Delta G_{v_{gr}} V_{gr} + {}^{\circ}G_{gr}$ 을 ④에 대입

$\Delta G_{dia} V_{dia} = \Delta G_{v_{gr}} V_{gr} + {}^{\circ}G_{gr} - {}^{\circ}G_{dia}$

$\rightarrow \Delta G_{dia} = \dfrac{\Delta G_{v_{gr}} V_{gr} - ({}^{\circ}G_{dia} - {}^{\circ}G_{gr})}{V_{dia}} = 1.38 \times 10^{10}\ J m^{-3} \cdots$

모든 값들을 넣어 ②를 계산하여 ①에 대입하면

온도 $T = 300 K$

i) $\gamma_{dia} = 3.6 \rightarrow I_{gra}/I_{dia} = 3.63 \times 10^{-23}$

ii) 〃 $= 3.65 \rightarrow$ 〃 $= 4.98 \times 10^{-5}$

iii) 〃 $= 3.7 \rightarrow$ 〃 $= 2.18 \times 10^{14}$

g) CVD 에서 diamond가 얻어질수 있는 이유는 매우 작은 크기로 핵생성 반응이 일어나 surface energy의 기여가 커지기 때문이다. 이는 f)의 결과에서도 나타나며, γ_{dia} 가 3.7 에서 3.6 으로 $0.1\ Jm^{-2}$ 줄어들었을 뿐인데 diamond의 핵생성이 활발해지는 것으로 나타난다.

h) CH_4의 decomposition이 진행될수록 C의 농도가 증가하며 cluster size 증가로 인해 capillary effect가 감소하게 된다. 결국 Bulk 상태일 때처럼 graphite가 diamond보다 더 안정해져서 graphite가 더 잘 생성된다.

즉, Graphite 핵생성 구동력은 C의 높은 pressure이다.