$$G_m = y_{Fe}\cdot y_{Va}\cdot {}^{\circ}G_{Fe:Va} + y_{Fe}\cdot y_C\cdot {}^{\circ}G_{Fe:C} + y_M\cdot y_{Va}\cdot {}^{\circ}G_{M:Va} + y_M\cdot y_C\cdot {}^{\circ}G_{M:C}$$

$$+ RT\,(y_{Fe}\cdot \ln y_{Fe} + y_M\cdot \ln y_M) + RT\,(y_{Va}\cdot \ln y_{Va} + y_C\cdot \ln y_C)$$

$$+ y_{Fe}\cdot y_M\cdot y_{Va}\cdot L_{Fe,M:Va} + y_{Fe}\cdot y_M\cdot y_C\cdot L_{Fe,M:C} + y_{Fe}\cdot y_{Va}\cdot y_C\cdot L_{Fe:Va,C} + y_M\cdot y_{Va}\cdot y_C\cdot L_{M:Va,C}.$$

$$\mu_{Fe:C} = \mu_{Fe} + \mu_C = G_m + \frac{\partial G_m}{\partial y_{Fe}} - y_{Fe}\cdot\frac{\partial G_m}{\partial y_{Fe}} - y_M\cdot\frac{G_m}{\partial y_M}$$

$$+ \frac{\partial G_m}{\partial y_C} - y_{Va}\frac{\partial G_m}{\partial y_{Va}} - y_C\cdot\frac{\partial G_m}{\partial y_C}$$

$$\mu_{Fe:Va} = \mu_{Fe} + \cancelto{0}{\mu_{Va}} = G_m + \frac{\partial G_m}{\partial y_{Fe}} - y_{Fe}\frac{\partial G_m}{\partial y_{Fe}} - y_M\cdot\frac{G_m}{\partial y_M}$$

$$+ \frac{\partial G_m}{\partial y_{Va}} - y_{Va}\frac{\partial G_m}{\partial y_{Va}} - y_C\frac{\partial G_m}{\partial y_C}$$

$$\rightarrow \mu_C = \mu_{Fe:C} - \mu_{Fe:Va} = \frac{\partial G_m}{\partial y_C} - \frac{\partial G_m}{\partial y_{Va}}.$$

$$= \Big[ y_{Fe}\cdot{}^{\circ}G_{Fe:C} + y_M\cdot{}^{\circ}G_{M:C} + RT\ln y_C + RT + y_{Fe}\cdot y_M\cdot L_{Fe,M:C} + y_{Fe}\cdot y_{Va}\cdot L_{Fe:Va,C}$$
$$+ y_M\cdot y_{Va}\cdot L_{M:Va,C}\Big]$$

$$- \Big[ y_{Fe}\,{}^{\circ}G_{Fe:Va} + y_M\cdot{}^{\circ}G_{M:Va} + RT\ln y_{Va} + RT + y_{Fe}\cdot y_M\cdot L_{Fe,M:Va} + y_{Fe}\cdot y_C\cdot L_{Fe:Va,C}$$
$$+ y_M\cdot y_C\cdot L_{M:Va,C}\Big]$$

$$\therefore \mu_C = - y_{Fe}\,{}^{\circ}G_{Fe:Va} - y_M\cdot{}^{\circ}G_{M:Va} + y_{Fe}\cdot{}^{\circ}G_{Fe:C} + y_M\cdot{}^{\circ}G_{M:C}$$

$$- RT\ln y_{Va} + RT\ln y_C$$

$$- y_{Fe}\,y_M\cdot L_{Fe,M:Va} + y_{Fe}\,y_M\cdot L_{Fe,M:C}$$

$$+ y_{Fe}\cdot L_{Fe:Va,C}\,(y_{Va} - y_C) + y_M\cdot L_{M:Va,C}\cdot(y_{Va} - v_C).$$

→ expression confirmed. ($y_{Va} + y_C = 1$.)

Thermodynamic analysis for the size-dependence of $Si_{1-x}Ge_x$ nanowire composition grown by a vapor-liquid-solid method 논문 요약

기계공학과 20212455 김범준

## 1. Introduction

$Si_{1-x}Ge_x$ nanowire는 광전 및 센서 분야의 성능 향상을 위한 중요 물질로, 물질의 화학적 조성에 따라 전기적 성질도 변화하기 때문에 조성의 정밀한 제어가 필수적이다. 기존에 합성 가스의 비율을 조절함으로써 $Si_{1-x}Ge_x$ nanowire의 조성을 컨트롤하는 방법이 익히 연구되어 왔으나, 같은 합성 조건에서도 와이어의 지름에 따라 조성이 달라질 수 있음이 보고되었다. 이러한 현상은 Gibbs-Thompson effect로부터 기인한다는 가설이 존재하며, 한편으로는 지름과 조성의 관계를 모사하는 모델이 제시되었다. 하지만, 종래의 모델은 Gibbs-Thompson effect를 고려하였지만 본질적으로는 실험 모델로, Gibbs-Thompson effect가 실제로 조성에 영향을 미치는지에 대한 본질적인 이해가 필요하다. 따라서 본 논문에서는, vapor-liquid-solid 방법으로 합성된 $Si_{1-x}Ge_x$ nanowire의 조성이 정말로 Gibbs-Thompson effect에 영향을 받는지 열역학적인 분석을 통해 확인하고자 한다.

## 2. 계산 조건 및 방법

Au droplet에 $SiH_4$, $GeH_4$ 기체를 흘려주면, Si과 Ge 원자가 Au와 반응하여 alloy화 된다. 400 ℃ 반응온도에서, 순수한 Au는 고체이지만 Au-Si, Au-Ge alloy의 경우 eutectic point가 존재하여 액체 상태로 존재하게 된다. 따라서, nanowire는 Si-Ge 이원계 고체상, droplet은 Si-Ge-Au 삼원계 액체상으로 고려하고, wire와 droplet의 지름은 같다고 가정하여 wire가 얇을수록 Ge 함량이 낮아지는지를 확인하고, 그리고 wire의 조성에 영향을 주는 인자를 찾고자 한다.

이를 위해 액체상과 평형을 이루는 가상의 기체상을 가정하여, 처음에는 Gibbs-Thompson 효과를 고려하지 않고 Si 및 Ge의 활동도를 계산한 후 Gibbs-Thompson 효과를 고려하여 재계산하여 droplet의 조성을 찾아내었다. 이 계산은 실제 반응 모사에는 부적합하나, 물리적인 의미를 유지하면서 지름이 조성에 미치는 영향을 확인할 수 있는 방법이다.

## 3. 계산 결과 및 고찰

Nanowire 지름이 작아짐에 따라 Au-Si-Ge droplet에서 Au 함량이 더 높아졌고, Si-Ge wire에서는 Ge 함량이 감소했음을 확인했다. 그 이유는 Gibbs-Thompson effect 때문에 nanosize 액체의 Gibbs energy가 bulk 일 때보다 커지고, bulk일 때와 똑같은 Si, Ge의 chemical potential을 가지기 위해서는 Si, Ge의 함량이 줄어들어야(Au 함량이 높아져야) 한다(그림3 참고). 그리고 Au 함량이 높아질 때 Au-Ge 액체에서보다 Au-Si 액체에서 Gibbs energy가 더 급격히 감소하므로(그림 4참고) Au-Si가 더 안정하게 되어 Si 함량이 높아지는 것이다. 이를 바탕으로 Gibbs-Thompson effect가 Si-Ge nanowire의 조성에 영향을 미침을 확인했다. 단, 지름에 따른 Ge 함량이 실험값에 비해 계산값에서 더 작은데 이는 kinetic effect를 고려하지 않았기 때문으로 추정된다.