

# REPORT



**POSTECH**

POHANG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

제목 : Homework #1

---

수강과목 : 상변태론

---

담당교수 : 이병주 교수님

---

학 과 : 신소재공학과

---

학 번 : 20232125

---

이 름 : 박정환

---

제출일자 : 2023.03.20

---

(1) Fe-M-C의 ternary fcc solution phase는 (Fe,M), (C,Va), 는

Fe 와 M이 Metal sublattice를 occupy 하고, Carbon과 Vacancy가 interstitial sublattice를 채운다.

$$\begin{pmatrix} {}^\circ G_{Fe:Va} & {}^\circ G_{Fe:C} \\ {}^\circ G_{M:Va} & {}^\circ G_{M:C} \end{pmatrix} \text{이고 대응하는 Molar gibbs energy는 } \begin{pmatrix} \mu_{Fe:Va} & \mu_{Fe:C} \\ \mu_{M:Va} & \mu_{M:C} \end{pmatrix} \text{이다.}$$

partial gibbs free energy 식으로 각 Component에 대해 나타내면.

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

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

$$\mu_{M:Va} = G_m + \frac{\partial G_m}{\partial y_M} - y_{Fe} \frac{\partial G_m}{\partial y_{Fe}} - y_M \frac{\partial G_m}{\partial y_M} + \frac{\partial G_m}{\partial y_{Va}} - y_{Va} \frac{\partial G_m}{\partial y_{Va}} - y_C \frac{\partial G_m}{\partial y_C}$$

$$\mu_{M:C} = G_m + \frac{\partial G_m}{\partial y_M} - y_{Fe} \frac{\partial G_m}{\partial y_{Fe}} - y_M \frac{\partial G_m}{\partial y_M} + \frac{\partial G_m}{\partial y_C} - y_{Va} \frac{\partial G_m}{\partial y_{Va}} - y_C \frac{\partial G_m}{\partial y_C}$$

Carbon의 chemical potential  $\mu_C$ 는 위 식을 정리하면,

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

단, interstitial species의 chemical potential 계수는 상수 r을 곱해야 한다.

$$\therefore \mu_C = \frac{1}{r} \left( \frac{\partial G_m}{\partial y_C} - \frac{\partial G_m}{\partial y_{Va}} \right) \text{ 환형하여 (Fe,M), (C,Va), 에서 } \mu_C \text{를 구하면,}$$

$$\mu_C = \frac{\partial G_m}{\partial y_C} - \frac{\partial G_m}{\partial y_{Va}}$$

$$= y_{Fe} ({}^\circ G_{Fe:C} - {}^\circ G_{Fe:Va}) + y_M ({}^\circ G_{M:C} - {}^\circ G_{M:Va})$$

$$+ RT \ln \left( \frac{y_C}{1-y_C} \right) + (1-2y_C) (y_{Fe} L_{Fe:C,Va} + y_M L_{M:C,Va})$$

$$+ y_M y_{Fe} (L_{M,Fe:C} - L_{M,Fe:Va})$$

# "Thermodynamic Analysis for the Size-Dependence of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Nanowire Composition Grown by a Vapor-Liquid-Solid Method"

논문의 증기-액체-고체(VLS) 방법으로 성장한  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  nanowire의 크기 의존성에 대한 열역학적 관계를 고찰한다. 연구는 CALPHAD 계산을 통해 나노 구조의 크기가  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  nanowire의 구성에 미치는 영향을 이해하고 더 나아가 넓은 응용분야를 가진 고품질  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  nanowire 성장에 대하여 보다 정확하고 정량적으로 이해하는 것을 목표로 한다.

먼저,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  nanowire 성장에 사용되는 VLS 방법에 대해서 설명한다. 가열된 기판 상에서 precursor의 reaction으로 형성된 액체 방울을 nanowire 성장을 위한 촉매로 사용하는 방법으로, precursor gas가 액체 방울 안에서 결합함으로써 nanowire가 성장하고, 침전되어 나타난다.

CALPHAD 계산을 통해 깃스 자유 에너지를 최소화하는 성장 과정을 열역학적으로 분석한다. 분석은 시스템이 평형 상태에 성장이 안정적이라고 가정하고, nanowire 구조에 대한 precursor의 온도, 압력 및 몰 분율의 영향에 대해서 탐구한다. 분석을 통해,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  nanowire의 composition이 wire 직경이 감소함에 따라 감소한다는 것을 관찰하였다. 이는, 작은 나노 와이어가 더 높은 표면 대 부피 비율을 가지고 있기 때문에 시스템의 깃스 자유 에너지가 더 높아지기 때문이라고 주장한다. 높은 자유 에너지를 낮추기 위해서 Ge보다 낮은 자유 에너지를 가진 Si에 incorporation되는 경향이 있다.

또한, 온도와 precursor의 몰 분율이 nanowire 구성에 미치는 영향에 대한 실험을 진행하였다. 온도를 높이거나 Ge precursor의 몰 분율을 낮추면 nanowire 내 Ge 함량이 감소한다는 것을 관찰했다. 다만, 온도 효과보다 precursor 몰 분율의 효과가 더 크게 발생한다.

위 실험 내용을 종합하여, 고품질  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  nanowire 성장을 위한 조건을 제시한다. 성장 온도가 액체 방울이 형성될 만큼 높아야 하며, 고체 코어의 형성이 되지 않도록 너무 높아서는 안 되기 때문에 적절한 온도 범위를 설정해야 한다. 또한, precursor 몰 분율은 나노 와이어의 원하는 조성을 달성하기 위해 신중하게 제어되어야 한다. 이에 대한 실험 reference에 보고된 실험 결과와 비교를 통해 이번 분석이 nanowire 성장에 관한 추세를 설명할 수 있음을 보여준다.

이번 연구를 통해서, VLS 성장  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  nanowire 구성의 크기 의존성이 모세관 효과에서 비롯된다는 것을 보여주었다. 모세관 효과의 직접적인 결과는 액체 방울 조성이 Au rich 쪽으로 이동하는 것이며, 이는 Au-Ge-Si 3원 액체 합금의 열역학적 특성으로 인해 Si-rich 쪽으로 추가적인 이동을 초래하는 것으로 나타났다. 열역학적 접근법은 유사한 방법으로 합성된 합금 nanowire의 composition을 예측하고 제어하기 위한 보다 정량적인 연구의 출발점이 될 수 있다.