1. Write an expression for the Gibbs energy (for one mole of formula unit) for an Fe-M-C ternary FCC solution phase using a formula unit, $(Fe,M)_1(va,C)_1$, and derive the expression for the chemical potential for carbon. Confirm that you are obtaining the following expression.

$$\mu_C = -y_{Fe}{}^{\circ}G_{Fe:Va} - y_M{}^{\circ}G_{M:Va} + y_{Fe}{}^{\circ}G_{Fe:C} + y_M{}^{\circ}G_{M:C}$$
$$- RT\ln(1-y_C) + RT\ln y_C$$
$$- y_{Fe}y_M L_{Fe,M:Va} + y_{Fe}y_M L_{Fe,M:C}$$
$$+ (1-2y_C)y_{Fe}L_{Fe:C,Va} + (1-2y_C)y_M L_{M:C,Va}$$

① 우선, 과리분율 y_i는 정의하면,

y_i (과리분율) = $\frac{i가\ 차지하는\ 과리수}{total\ number\ of\ lattice}$

이 때, $(Fe,M)_1(Va,C)_1$의 경우,

$$y_{Fe} = \frac{x_{Fe}}{x_{Fe}+x_M},\quad y_M = \frac{x_M}{x_{Fe}+x_M}$$
$$y_C = \frac{1}{1}\cdot\frac{x_C}{x_{Fe}+x_M},\quad y_{Va} = 1-y_C$$

이제 Gibbs free energy G_f를 정의하면

$G_f = G_f^{ref} + G_f^{id} + G_f^{xs}$

- G_f^{ref}: 기준이 되는 형태상 자유에너지
- G_f^{id}: 이상적인 혼합에 의한 형태상 자유에너지
- G_f^{xs}: 결합등 과잉 혼합에 의한 형태상 자유에너지

$$G_f^{ref} = y_{Fe}y_{Va}{}^{\circ}G_{Fe:Va} + y_{Fe}y_C{}^{\circ}G_{Fe:C} + y_My_{Va}{}^{\circ}G_{M:Va} + y_My_C{}^{\circ}G_{M:C}$$
$$G_f^{id} = 1\cdot RT[y_{Fe}\ln y_{Fe} + y_M\ln y_M] + 1\cdot[y_C\ln y_C + y_{Va}\ln y_{Va}] = RT[y_{Fe}\ln y_{Fe} + y_M\ln y_M] + RT[y_C\ln y_C + y_{Va}\ln y_{Va}]$$
$$G_f^{xs} = y_{Fe}y_M(y_{Va}L_{Fe,M:Va} + y_C L_{Fe,M:C}) + y_{Va}y_C(y_{Fe}L_{Fe:Va,C} + y_M L_{M:Va,C})$$

여기서

- ${}^{\circ}G_{i:j}$: 적자 I는 i로, 적자 II는 j로 채워져 있는 경우, 기준(순수) 상태의 자유에너지 (I: $(Fe,M)_1$, II: $(Va,C)_1$)
- $L_{i:j,k}$: 적자 I은 i로 채워져 있고, 적자 II는 j,k의 혼합에 의한 interaction parameter
- $L_{i,j:k}$: 적자 II는 k로 채워져 있고, 적자 I은 i,j의 혼합에 의한 interaction parameter

로 정의할 수 있다.

② Gibbs free energy (for one mole of formula unit) for $(Fe,M)_1(Va,C)_1$ G는

$$G = \frac{1}{a+c}G_f$$
$$= \frac{1}{2}G_f = \frac{1}{2}(y_{Fe}y_{Va}{}^{\circ}G_{Fe:Va} + y_{Fe}y_C{}^{\circ}G_{Fe:C} + y_My_{Va}{}^{\circ}G_{M:Va} + y_My_C{}^{\circ}G_{M:C}) + \frac{1}{2}RT[y_{Fe}\ln y_{Fe} + y_M\ln y_M + y_C\ln y_C + y_{Va}\ln y_{Va}]$$
$$+ \frac{1}{2}y_{Fe}y_M(y_{Va}L_{Fe,M:Va} + y_C L_{Fe,M:C}) + \frac{1}{2}y_{Va}y_C(y_{Fe}L_{Fe:Va,C} + y_M L_{M:Va,C})$$

$$\therefore G = \frac{1}{2}(y_{Fe}y_{Va}{}^{\circ}G_{Fe:Va} + y_{Fe}y_C{}^{\circ}G_{Fe:C} + y_My_{Va}{}^{\circ}G_{M:Va} + y_My_C{}^{\circ}G_{M:C}) + \frac{1}{2}RT[y_{Fe}\ln y_{Fe} + y_M\ln y_M + y_C\ln y_C + y_{Va}\ln y_{Va}]$$
$$+ \frac{1}{2}y_{Fe}y_M(y_{Va}L_{Fe,M:Va} + y_C L_{Fe,M:C}) + \frac{1}{2}y_{Va}y_C(y_{Fe}L_{Fe:Va,C} + y_M L_{M:Va,C})$$

② μ_C 구하기

$$\mu_C = G_C = \frac{1}{1}\cdot\frac{\partial G_f}{\partial Y_C} = \frac{\partial G_f}{\partial Y_C} \text{ 이고,}$$

$$\frac{\partial G_f}{\partial Y_C} = \frac{\partial}{\partial Y_C}\Big[y_{Fe}y_{V_a}{}^{\circ}G_{Fe:V_a} + y_{Fe}y_C{}^{\circ}G_{Fe:C} + y_My_{V_a}{}^{\circ}G_{M:V_a} + y_My_C{}^{\circ}G_{M:C} + RT y_{Fe}\ln y_{Fe} + RT y_M \ln y_M + RT y_C \ln y_C + RT y_{V_a}\ln y_{V_a} + y_{Fe}y_M(y_{V_a}L_{Fe,M:V_a} + y_C L_{Fe,M:C}) + y_{V_a}y_C(y_{Fe}L_{Fe:V_a,C} + y_M L_{M:V_a,C})\Big]$$

$$= -y_{Fe}{}^{\circ}G_{Fe:V_a} + y_{Fe}{}^{\circ}G_{Fe:C} + y_M{}^{\circ}G_{M:C} - y_M{}^{\circ}G_{M:V_a} + RT\ln y_C + \cancel{RT} - RT\ln y_{V_a} - \cancel{RT} + y_{Fe}y_M L_{Fe,M:C} + (1-2y_C)\left[y_{Fe}L_{Fe:V_a,C} + y_M L_{M:V_a,C}\right] \leftarrow y_{V_a} = 1-y_C$$

$$= -y_{Fe}{}^{\circ}G_{Fe:V_a} - y_M{}^{\circ}G_{M:V_a} + y_{Fe}{}^{\circ}G_{Fe:C} + y_M{}^{\circ}G_{M:C} - RT\ln(1-y_C) + RT\ln y_C + (1-2y_C)y_{Fe}L_{Fe:C,V_a} + (1-2y_C)L_{M:C,V_a} \leftarrow y_{V_a} = 1-y_C$$

$$\therefore \mu_C = -y_{Fe}{}^{\circ}G_{Fe:V_a} - y_M{}^{\circ}G_{M:V_a} + y_{Fe}{}^{\circ}G_{Fe:C} + y_M{}^{\circ}G_{M:C} - RT\ln(1-y_C) + RT\ln y_C + (1-2y_C)y_{Fe}L_{Fe:C,V_a} + (1-2y_C)L_{M:C,V_a}$$

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

20232488 황성주

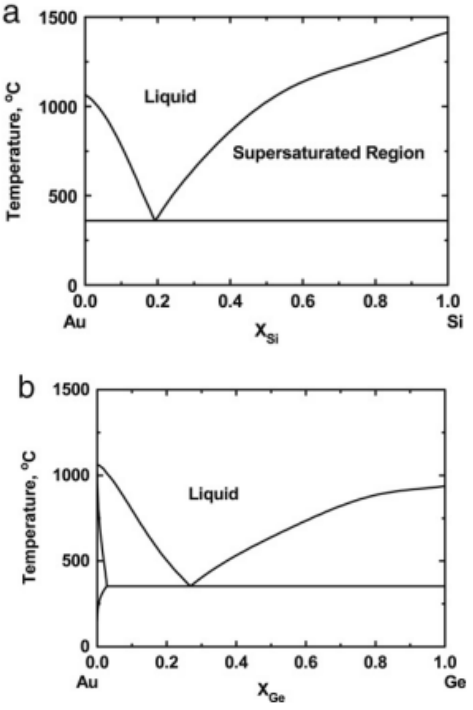
1. Introduction

이 논문은 실험적으로 관찰된 size effect of the $Si_{1-x}Ge_x$ alloy nanowire composition 이 capillarity effect on the composition of liquid droplet 에 의해 나타난다는 점을 열역학적 계산을 통해 해석한 논문이다. Si1-xGex alloy nanowire composition 은 optoelectronics, sensing, field emission 등 다양한 분야에서 활용할 수 있어, 많은 관심을 받아왔다. chemical composition 에 따라 nanowire 의 electronic property 가 변화하기 때문에, chemical composition 을 잘 조절해야 한다. 이에, $GeH_4/(GeH_4+SiH_4)$ inlet gas flow ratio 와 성장 온도를 조절함으로써 nanowire 의 chemical composition 을 잘 조절할 수 있음을 확인할 수 있었다.

한편, 공정조건뿐만 아니라, wire 의 크기 (diameter)도 nanowire 의 composition 에 영향을 준다는 점이 발견되었다. 특히, nanowire 의 diameter 가 5-50 nm 의 range 에서 감소할 때, Ge 의 비율이 감소하는 현상이 나타났다. 따라서, a more fundamental understanding of the size effect in nanowire alloy 가 필요하며, 이를 위해 저자들은 열역학적 분석을 진행했다.

2. Thermodynamic approach

이 논문에서 사용한 공정방법은 VLS method 이다. 이 방법은 liquid metal droplet 이나 catalyst (이 논문에서는 Au pure metal)이 energetically favored site for absorption of gas-phase reactants 역할을 하며, supersaturation 과 nanowire 가 growth 가 진행하는 역할을 한다. VLS method 에서는 크게 2 가지의 interfacial reaction 이 나타난다. 첫째는 vapor 와 liquid droplet surface 에서의 반응이고, 다른 하나는 liquid droplet 과 solid nanowire 사이의 interface 에서의 반응이다. Si-Ge solid nanowire 의 형성과 성장은, 왼쪽의 phase diagram 에서 볼 수 있듯이, liquid droplet 의 composition 이 supersaturated region 과 연관되어 있음을 나타낸다. 따라서, $Si_{1-x}Ge_x$ nanowire 의 composition 은 전체적인 composition 을 supersaturated liquid composition 으로 가져가는 liquid 와 solid phase 사이의 상평형을 이용하여 예상할 수 있다. 이때, VLS 공정조건에서 liquid droplet 의 composition 을 어떻게 계산할 수 있는지가 관건이다. Liquid composition 은 equilibrium activity of Si/Ge in the vapor phase 에서 예상이 가능하다. 이로부터 supersaturated liquid phase 의 composition 을 예상할 수 있고, solid nanowire 의 composition 역시 계산할 수 있다. 또한, liquid 와 solid composition 의 계산값은 size effect 에 따라 영향을 받는다고 생각할 수 있는데, size effect 는 Gibbs-Thompson equation 을 이용한다.

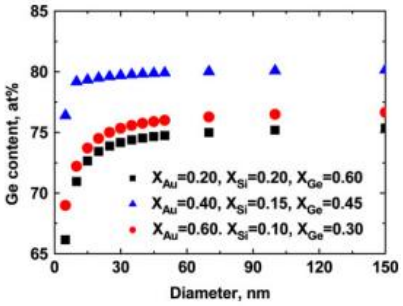


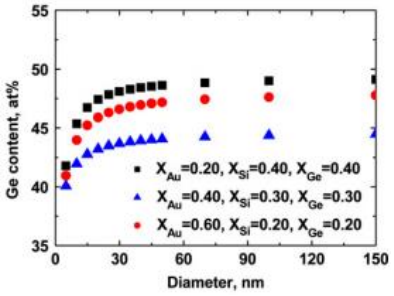
$$\Delta G_{G-T} = \alpha \frac{\gamma}{r} V_m$$

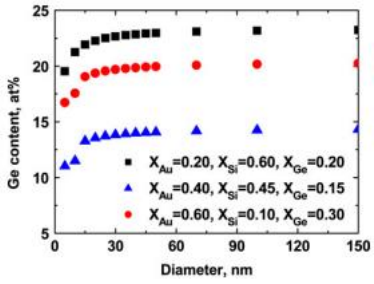
여기서 r은 radius, γ는 surface energy, V_m은 molar volume, α는 geometrical factor ($\alpha = 1$ for cylindrical (wire), $\alpha = 2$ for spherical (droplet) material) 이다.

그러나, 예상과는 다르게 equilibrium activity of Si/Ge in the vapor phase 의 계산결과는 매우 높게 나타났다. 이는 vapor phase 가 equilibrium state 에 도달하지 못하며, 이에 따라 local equilibrium between vapor and liquid droplets on the liquid surface 역시 가정할 수 없다는 것이다. 따라서 equilibrium 상태에 도달한 가상의 vapor phase 를 가정한 후, equilibrium activity of Si/Ge 를 계산하고, 이후 local equilibrium between vapor and liquid droplets on the liquid surface 를 다시 가정하여 liquid composition 을 계산하여 최종적으로 size effect 를 확인하는 계산과정을 거쳤다.

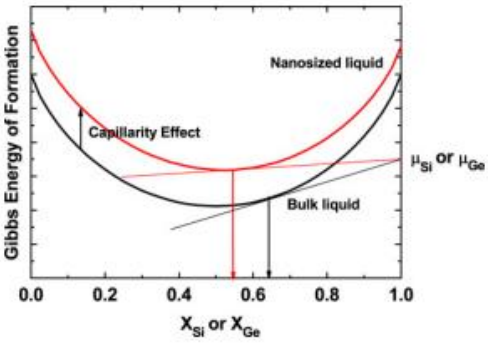
3. Results and discussion

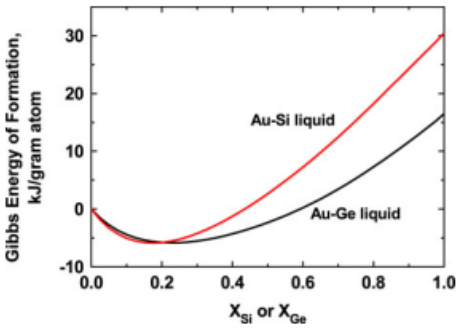






계산결과, 실험적으로 $Si_{1-x}Ge_x$ nanowire 를 합성했을 때, diameter 가 증가함에 따라 Ge 의 content 가 증가하는 size effect 가 나타났다. 이는 capillarity effect 에 의해 bulk liquid 보다 높은 Gibbs free energy 를 가진 nano droplet 에서 Si 이나 Ge 의 supersaturation 되는 양이 감소했기 때문이다. 이러한 현상을 더 설명하기 위해, Au - Si, Au – Ge binary liquid alloy system 에서의 formation Gibbs free energy 를 계산했다 (왼쪽 그래프 참조). 계산결과, Au – Si liquid 의 Gibbs free energy 가 Au content 가 증가함에 따라 더 rapidly 하게 감소하는데, 이는 composition 이 Au-rich 방향으로 감에 따라 Au – Si alloy 가 Au – Ge alloy 보다 더 안정된 상태를 의미한다. 따라서 capillarity 효과에 의해 Au-rich 방향으로 liquid composition 이 shift 되고, 이에 따라 더 안정되기 위해 Si-rich side 로 shift 되는 것이다.





이 연구의 한계점은 실험적으로 측정된 size dependence of nanowire composition 이 계산된 값보다 더 크다는 점이다. 이는 eutectic temperature 아래에서의 nanowire growth 를 설명하기 위한 kinetic effect 를 고려하지 않았기 때문인 것으로 추정되며, 향후 이 kinetic effect 역시 고려하여 열역학적 계산을 진행하여, 추가 연구를 수행해야 할 것으로 예측된다.