1. For Fe-M-C ternary, FCC solution (Fe,M), (Va,C),

$$G_m = y_{Fe} y_{Va} {}^\circ G_{Fe:va} + y_{Fe} y_c {}^\circ G_{Fe:c} + y_M y_{Va} {}^\circ G_{M:va} + y_M y_c {}^\circ G_{M:c} \\ + RT (y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_M \ln y_M) + RT (y_{Va} \ln y_{Va} + y_c \ln y_c) \\ + y_{Fe} y_M y_{Va} L_{Fe,M:va} + y_{Fe} y_M y_c L_{Fe,M:c} \\ + y_{Fe} y_{Va} y_c L_{Fe:va,c} + y_M y_{Va} y_c L_{M:va,c}$$

Chemical potential의 definition

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_1,n_2,n_3,\dots,n_x} \quad (n_1+n_2+\dots+n_x = N) \\ = \frac{\partial (G_m \cdot N)}{\partial n_i} = \frac{\partial (G_m \cdot N) / N}{\partial (n_i / N)} = \frac{\partial G_m}{\partial y_i} \quad \text{이다.}$$

$y_{Va} + y_c = 1$ 이므로 G_m 을 다시 쓰면
 $\rightarrow y_{Va} = 1 - y_c$

$$G_m = y_{Fe} (1 - y_c) {}^\circ G_{Fe:va} + y_{Fe} y_c {}^\circ G_{Fe:c} + y_M (1 - y_c) {}^\circ G_{M:va} + y_M y_c {}^\circ G_{M:c} \\ + RT (y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_M \ln y_M) + RT ((1 - y_c) \ln (1 - y_c) + y_c \ln y_c) \\ + y_{Fe} y_M (1 - y_c) L_{Fe,M:va} + y_{Fe} y_M y_c L_{Fe,M:c} \\ + y_{Fe} (1 - y_c) y_c L_{Fe:va,c} + y_M (1 - y_c) y_c L_{M:va,c}$$

$$\mu_c = \frac{\partial G_m}{\partial y_c} = -y_{Fe} {}^\circ G_{Fe:va} + y_{Fe} {}^\circ G_{Fe:c} - y_M {}^\circ G_{M:va} + y_M {}^\circ G_{M:c} \\ - RT \ln (1 - y_c) + RT \ln y_c \\ - y_{Fe} y_M L_{Fe,M:va} + y_{Fe} y_M L_{Fe,M:c} \\ + (1 - 2y_c) y_{Fe} L_{Fe:va,c} + (1 - 2y_c) y_M L_{M:va,c}$$

2. 논문 요약

Vapor-liquid-solid method를 통해 생기는 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanowire은 composition에 따라 물성이 달라지므로 control 하는 것이 중요하다. nanowire의 diameter가 작아지면 Ge fraction이 줄어드는 size dependence가 선행 연구로부터 발견되었고, 이 논문에서는 total nanowire composition에 영향을 미치는 size dependency의 원인을 열역학적으로 분석하였다.

전체 현상의 governing equation은 Gibbs-Thomson equation이며 다음과 같다. $\Delta G = \alpha \frac{\gamma}{r} V_m$. 실험적으로 관찰된 size dependency of composition은 열역학 계산을 통해 재현되는 것을 확인하였다. Molar volume(V_m)과 surface energy(γ)에 대해 rule of mixture, solid molar volume, surface segregation등의 여러 approach를 통해서 size dependency of composition의 경향성 변화를 볼 수 없었다. 따라서 size dependence of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanowire composition은 capillary effect가 주가 된다는 것을 알 수 있다. capillary effect로 인해 gibbs energy of formation이 높아지며, liquid droplet이 Au-rich 조성으로 바뀌게 된다. 또한 Au-Si liquid의 gibbs energy of formation 감소폭이 Au-Ge liquid의 감소폭에 비해 더 크기 때문에 liquid droplet의 조성은 thermodynamically stable한 Si-rich composition으로 바뀐다. liquid droplet의 composition로부터 Au-Si-Ge 상태를 통해 solid nanowire의 composition을 구할 수 있다.

VLS 방법을 통해 생기는 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanowire의 size dependency는 capillary effect로부터 왔다. Gibbs-Thomson equation, Au-Si-Ge 상태를 이용해 nanowire의 size에 따른 Au-Si-Ge liquid droplet의 composition과 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanowire은 composition을 예측할 수 있다.