Problem 1

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)(vaC), and derive the expression for the chemical potential for carbon. Confirm that you are obtaining the following expression. $\mu_{C} = -y_{P_{0}}^{*} G_{PRP_{0}} - y_{W}^{*} G_{MPC} + y_{P_{0}}^{*} G_{PC} + y_{W}^{*} G_{MC} - RT In(1-y_{C}) + RT In y_{C} - y_{P_{0}} y_{M} L_{PAMP_{0}} + y_{P_{0}} y_{M} L_{PAMP_{0}} + (1-2y_{C})y_{P_{0}} L_{PAMP_{0}} + (1-2y_{C})y_{M} L_{PAMP_{0}} + RT (Y_{C} n y_{C} + Y_{F} y_{VA} Q_{C} G_{FE} + y_{A} y_{C} Q_{A} + RT (Y_{C} n y_{C} + Y_{F} y_{A} y_{A} Q_{C} G_{FE} + y_{A} y_{A} Q_{C} G_{FE} + y_{A} y_{A} Q_{C} G_{FE} + y_{A} y_{A} Q_{A} Q_{A} + RT (Y_{C} n y_{C} + Y_{F} y_{A} y_{A} Q_{A} Q_{A} + Y_{F} y_{A} Q_{A} Q_{A} + Y_{F} y_{A} Q_{A} Q_{A} + Y_{F} y_{A} Q_{A} Q_{A} - Y_{F} y_{A} y_{A} Q_{A} Q_{A} - Y_{F} y_{A} Q_{A} Q_{A} + Y_{F} Q_{A} Q_{A} Q_{A} - Y_{F} y_{A} Q_{A} Q_{A} - Y_{F} Y_{A} Q_{A} Q_{A} - Y_{A} Q_{A} + Y_{F} Q_{A} Q_{A} Q_{A} - Y_{A} - Y_{A} Q_{A} - Y_{$	
$\mu_{c} = -y_{p_{e}}^{*} G_{p_{e}y_{e}} - y_{M}^{*} G_{My_{e}} + y_{p_{e}}^{*} G_{p_{e}c} + y_{M}^{*} G_{Mc}$ $-RT \ln(1 - y_{c}) + RT \ln y_{c}$ $- y_{p_{e}}y_{M} L_{p_{e}My_{e}} + y_{p_{e}}y_{M} L_{p_{e}Mc}$ $+ (1 - 2y_{c})y_{p_{e}} L_{p_{e}C,p_{e}} + (1 - 2y_{c})y_{M} L_{MC,y_{e}}$ $Gm = YFe J_{c}^{*} GFe: c + Y_{M} Y_{c}^{*} G_{m:c} + JFe Yv_{a}^{*} GFe: v_{a} + Y_{M} Yv_{a}^{*} G_{m:v_{a}}$ $+ RT(YFe \ln y_{e}e + Y_{m} \ln y_{m}) + RT(Y_{c} \ln y_{c} + Y_{va} \ln y_{v_{a}})$ $+ YFe YM L_{Fe,m:c} + YFe J_{M} Yv_{a} L_{Fe,m:v_{a}}$ $Yv_{a} + YFe J_{c} L_{Fe,m:c} + Y_{m} Y_{c} S_{M} Zv_{a} L_{Fe,m:v_{a}}$ $Yv_{a} + Y_{e} E^{J} C_{A} Ua L_{Fe:c,v_{a}} + Y_{m} Y_{c} S_{Va} L_{M:c,v_{a}}$	
$\frac{-RT\ln(1-y_c)+RT\ln y_c}{-y_{FR}y_{M}L_{FRMS}+y_{FR}y_{M}L_{FRMS}}$ $\frac{-y_{FR}y_{M}L_{FRSS}+y_{FR}y_{M}L_{FRSS}}{+(1-2y_{c})y_{FR}L_{FRCSS}+(1-2y_{c})y_{M}L_{MCSS}}$ $\frac{Gm = \sum_{Fe} 2c}{G_{Fe}:c} + \sum_{M} y_{C}^{*}G_{M:c} + \sum_{Fe} y_{Va}^{*}G_{Fe}:va + \sum_{M} y_{Va}^{*}G_{M:Va}$ $+ RT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_{M} \ln y_{M}) + RT(y_{C} \ln y_{C} + y_{Va} \ln y_{Va})$ $+ y_{Fe} y_{M}y_{C} L_{Fe}:n:c + y_{Fe} y_{M}y_{Va} L_{Fe}:m:va$ $+ y_{Fe} y_{M}y_{C} L_{Fe}:c,va + y_{M}y_{C} y_{Va} L_{M:c},va$ $\frac{y_{Va} + y_{C} = 1}{y_{Va} = 1 - y_{C}}$	
$\frac{-y_{Fe}y_{M}L_{Fextra} + y_{Fe}y_{M}L_{Fextra}}{+(1-2y_{c})y_{Fe}L_{Fextra} + (1-2y_{c})y_{Fe}L_{Fextra} + (1-2y_{c})y_{M}L_{MCYa}}$ $\frac{G_{M} = 4F_{E}d_{c}G_{FB:c} + 4M_{M}d_{c}G_{M:c} + 4F_{E}d_{va}G_{FB:va} + 4M_{M}d_{va}G_{M:va}}{+ RT(4F_{E}ln4F_{E}+4M_{I}n4M_{M}) + RT(4L_{I}n4E_{L}+4V_{Va}ln4E_{Va})}{+ 4F_{E}4M_{d}c}L_{Fe}M:c + 4F_{E}4M_{d}d_{va}L_{Fe}M:va} + 4F_{E}d_{c}d_{va}L_{Fe:c,va} + 4M_{d}d_{va}L_{Fe,m:va}}$ $\frac{1}{4V_{Va}+4C_{c}=1}{4V_{Va}}$	
$+(1-2y_{c})y_{Fe}L_{FecFe} + (1-2y_{c})y_{M}L_{MCFe}$ $Gm = \int Fe J_{c} GFe: c + \int m J_{c} G_{m:c} + \int Fe J_{va} G_{Fe:va} + \int m J_{va} G_{m:va}$ $+ RT(J_{Fe} \ln J_{Fe} + J_{m} \ln J_{m}) + RT(J_{c} \ln J_{c} + J_{va} \ln J_{va})$ $+ J_{Fe} J_{mJc} L_{Fe,m:c} + J_{Fe} J_{mJva} L_{Fe,m:va}$ $+ J_{Fe} J_{c} J_{va} + J_{re:c,va} + J_{mJc} J_{va} L_{m:c,va}$ $J_{va} = 1 - J_{c}$	
Gm = YFeJc GFe;c + YmYc Gm:c + JFeYva GFe:va+ YmYva Gm:va + RT(XFe InYFe+YmInYm) + RT(YcInYc + YvaInYva) + YFe YmYc LFe, m:c + YFo YmYva LFe, m:va + YFeYcYva LFe:c, va + YmYc Yva Lm:c, va Yva+Yc=1 Yva=1-Yc	
+ RT(&Folnyfe+Ymlnym) + RT(&clnyc+Yvaln&va) + Yfe Ymyc Lfe, m:c + Xfo Ym YvaLfe, m:va + &fedcyva Lfe:c,va + Ymyc Yva Lm:c, va Yva+Yc=1 Xva=1-&c	
+ JFe Judic LFe, M:c + ZFe Judic Jva LFe, M:Va + ZFe JcJva LFe: c, va + Judic Jva Lm:c, va Jva + Yc = 1 Xva = 1- Zc	
+ $y_{Fe} z_{C} z_{Va} + z_{m} z_{C} z_{Va} + z_{m} z_{C} z_{Va}$ $z_{Va} + y_{c} = 1$ $y_{Va} = 1 - y_{c}$	
$y_{va}+y_{c}=1$ $y_{va}=1-y_{c}$	
$y_{va} = 1 - y_c$	
$\chi_{Va} = 1 - \chi_c$	
ς - 4 4°C, μθ μ ^ρ ς μ 4. (μν ^ρ ς + 4 (μν ^ρ ς	
+ $RT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_m \ln y_m)$ + $RT(y_c \ln y_c + (1 - y_c) \ln (1 - y_c))$	
+ YFe YmYc LFe, M:C + YFo Ym(I-Yı)LFe, M:Va + YFeYc(I-Yı)LFe:c, va + YmYc(I-Yı)Lm:c, va	
, , , , , , , , , , , , , , , , ,	
$U_c = \frac{\partial G}{\partial y_c} = y_{fe} G_{fe;c} + y_m G_{m;c} - y_{fe} G_{fe;va} - y_m G_{m;va}$	
$+ RT \ln y_{c} + BT - RT \ln (1 - y_{c}) - RT$	
+ & Fe&m LFe:m: c - & Fe & m LFe: m: va + & Fe (1-24c) LFe; c: va + & m (1-24c) Lm: c: va	
. Mr = - YFe GFe: va - Yn Gn: va + YFe GFe: c + Yn Gn: c	
$-RTIn(I-y_c)+RTIny_c$	
- YFe Ym LFe, m: va + YFe Ym LFe, m: c	
+ $(1-2y_c)y_{\text{Fe}} \downarrow_{\text{Fe}; C, Va}$ + $(1-2y_c)y_{\text{m}} \bot_{m:C, Va}$	
· ····································	

[Thermodynamic analysis for the size-dependence of Si_{1-x}Ge_x nanowire composition grown by a vapor-liquid-solid(VLS) method]

20232994 최찬욱

Introduction

Si_{1-x}Ge_x nanowire는 Optoelectronics, Sensing, Field emission등의 분야에서 상당히 주목받고 있는 물질이다. 특히, Si_{1-x}Ge_x nanowire의 화학적 조성비는 전자적 특성을 결정하는 데에 중요한 역할을 하기 때문에 이것을 잘 조절하는 것이 굉장히 중요하다.

다양한 공정 중에 VLS공정을 사용하여 가스 유량, 온도와 같은 공정 조건을 통해 nanowire 조성 비를 조절한 바가 있다. 또한, 타 논문에서 nanowire의 지름이 조성에 영향을 끼칠 수 있음이 밝 혀졌다.

본 연구에서는 열역학적 분석을 통해 VLS법으로 성장한 합금 nanowire 조성의 크기 의존성이 Au droplet 촉매와 Si_{1-x}Ge_x nanowire의 Gibbs-Thompson effect에 의함을 확인하였다. 또한, 이를 바탕으로 capillarity effect가 액체 방울 조성에 미치는 영향을 분석하였다.

Thermodynamic Result & Discussion

계산을 위해 Au droplet에 SiH4, GeH4기체를 흘려주는 방식의 VLS방법을 가정하였다. 이때 vapor, liquid, solid는 각각 SiH4, GeH4, Au droplet, Si_{1-x}Ge_x alloy nanowire이다.

Gibbs-Thompson effect ($\Delta G_{G-T} = \alpha \frac{\gamma}{r} V_m$)는 입자의 크기와 Gibbs free energy 와의 관계를 나타낸 식이다. α 는 geometrical factor로써 wire는 1, droplet은 2의 값을 가지고, γ 는 surface energy, $r \in$ radius, V_m 은 molar volume이다. 위 식에 $\overline{V^i}$ 은 반응 전 Au-Si-Ge의 액체의 molar volume, $\overline{V^s}$ 는 반응 후 Si-Ge의 molar volume을 적용하였다. 또한, 계산의 편의를 위해 surface energy가 조성에 linear한 관계가 있다고 가정 후 계산하였다.

계산 결과, nanowire의 지름이 커질수록 nanowire의 Ge함량이 높아졌다. 이는 capillarity effect에 의해 동일 chemical potential에서 nanowire보다 droplet의 Gibbs free energy가 높기에 그 만큼의 Ge조성이 감소한 것으로 설명된다. 또한, Au-Si liquid 가 Au-Ge liquid보다 Gibbs free energy가 더 급격히 감소하는데, 이것은 Au의 조성이 높아질수록 Au-Ge 보다 Au-Si일 때 더 안정하기 때문이 다.

본 연구에서는 eutectic 온도 아래에서 nanowire의 성장 이유를 밝히기 위해 thermodynamic effect를 적용하였는데, 다른 논문들이 그러듯, kinetic effect 또한 고려되어야 한다.

-2-