

# Problem 1

20232994 최찬욱

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,  $(\text{Fe,M})_1(\text{va,C})_1$ , and derive the expression for the chemical potential for carbon. Confirm that you are obtaining the following expression.

$$\begin{aligned}\mu_C = & -y_{\text{Fe}}^\circ G_{\text{Fe:va}} - y_{\text{M}}^\circ G_{\text{M:va}} + y_{\text{Fe}}^\circ G_{\text{Fe:C}} + y_{\text{M}}^\circ G_{\text{M:C}} \\ & - RT \ln(1-y_C) + RT \ln y_C \\ & - y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} L_{\text{Fe,M:va}} + y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} L_{\text{Fe,M:C}} \\ & + (1-2y_C) y_{\text{Fe}} L_{\text{Fe:C,va}} + (1-2y_C) y_{\text{M}} L_{\text{M:C,va}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}G_m = & y_{\text{Fe}} y_C^\circ G_{\text{Fe:C}} + y_{\text{M}} y_C^\circ G_{\text{M:C}} + y_{\text{Fe}} y_{\text{va}}^\circ G_{\text{Fe:va}} + y_{\text{M}} y_{\text{va}}^\circ G_{\text{M:va}} \\ & + RT(y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{M}} \ln y_{\text{M}}) + RT(y_C \ln y_C + y_{\text{va}} \ln y_{\text{va}}) \\ & + y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} y_C L_{\text{Fe,M:C}} + y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} y_{\text{va}} L_{\text{Fe,M:va}} \\ & + y_{\text{Fe}} y_C y_{\text{va}} L_{\text{Fe:C,va}} + y_{\text{M}} y_C y_{\text{va}} L_{\text{M:C,va}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}y_{\text{va}} + y_C &= 1 \\ y_{\text{va}} &= 1 - y_C\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}G_m = & y_{\text{Fe}} y_C^\circ G_{\text{Fe:C}} + y_{\text{M}} y_C^\circ G_{\text{M:C}} + y_{\text{Fe}} (1-y_C)^\circ G_{\text{Fe:va}} + y_{\text{M}} (1-y_C)^\circ G_{\text{M:va}} \\ & + RT(y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{M}} \ln y_{\text{M}}) + RT(y_C \ln y_C + (1-y_C) \ln (1-y_C)) \\ & + y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} y_C L_{\text{Fe,M:C}} + y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} (1-y_C) L_{\text{Fe,M:va}} \\ & + y_{\text{Fe}} y_C (1-y_C) L_{\text{Fe:C,va}} + y_{\text{M}} y_C (1-y_C) L_{\text{M:C,va}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mu_C = \frac{\partial G}{\partial y_C} = & y_{\text{Fe}}^\circ G_{\text{Fe:C}} + y_{\text{M}}^\circ G_{\text{M:C}} - y_{\text{Fe}}^\circ G_{\text{Fe:va}} - y_{\text{M}}^\circ G_{\text{M:va}} \\ & + RT \ln y_C + RT - RT \ln(1-y_C) - RT \\ & + y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} L_{\text{Fe,M:C}} - y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} L_{\text{Fe,M:va}} + y_{\text{Fe}} (1-2y_C) L_{\text{Fe:C,va}} + y_{\text{M}} (1-2y_C) L_{\text{M:C,va}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore \mu_C = & -y_{\text{Fe}}^\circ G_{\text{Fe:va}} - y_{\text{M}}^\circ G_{\text{M:va}} + y_{\text{Fe}}^\circ G_{\text{Fe:C}} + y_{\text{M}}^\circ G_{\text{M:C}} \\ & - RT \ln(1-y_C) + RT \ln y_C \\ & - y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} L_{\text{Fe,M:va}} + y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} L_{\text{Fe,M:C}} \\ & + (1-2y_C) y_{\text{Fe}} L_{\text{Fe:C,va}} + (1-2y_C) y_{\text{M}} L_{\text{M:C,va}}\end{aligned}$$

# [Thermodynamic analysis for the size-dependence of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> nanowire composition grown by a vapor-liquid-solid(VLS) method]

20232994 최찬욱

## Introduction

Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> nanowire는 Optoelectronics, Sensing, Field emission등의 분야에서 상당히 주목받고 있는 물질이다. 특히, Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 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 조성비를 조절한 바가 있다. 또한, 타 논문에서 nanowire의 지름이 조성에 영향을 끼칠 수 있음이 밝혀졌다.

본 연구에서는 열역학적 분석을 통해 VLS법으로 성장한 합금 nanowire 조성의 크기 의존성이 Au droplet 촉매와 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> nanowire의 Gibbs-Thompson effect에 의함을 확인하였다. 또한, 이를 바탕으로 capillarity effect가 액체 방울 조성에 미치는 영향을 분석하였다.

## Thermodynamic Result & Discussion

계산을 위해 Au droplet에 SiH<sub>4</sub>, GeH<sub>4</sub>기체를 흘려주는 방식의 VLS방법을 가정하였다. 이때 vapor, liquid, solid는 각각 SiH<sub>4</sub>, GeH<sub>4</sub>, Au droplet, Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloy nanowire이다.

Gibbs-Thompson effect ( $\Delta G_{G-T} = \alpha \frac{\gamma}{r} V_m$ )는 입자의 크기와 Gibbs free energy와의 관계를 나타낸 식이다.  $\alpha$ 는 geometrical factor로써 wire는 1, droplet은 2의 값을 가지고,  $\gamma$ 는 surface energy,  $r$ 은 radius,  $V_m$ 은 molar volume이다. 위 식에  $\bar{V}^l$ 은 반응 전 Au-Si-Ge의 액체의 molar volume,  $\bar{V}^s$ 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 liquid가 Au-Ge liquid보다 Gibbs free energy가 더 급격히 감소하는데, 이것은 Au의 조성이 높아질수록 Au-Ge보다 Au-Si일 때 더 안정하기 때문이다.

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