HW # 3 20162382 설동혁

1. $\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$

$\frac{4}{3}\pi r^3 = nV$, $r^2 = \left(\frac{3}{4\pi} nV\right)^{2/3}$

$\rightarrow \Delta G = -nV\Delta G_v + 4\pi \cdot \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} n^{2/3} \cdot V^{2/3} \cdot \gamma$

$= -nV\Delta G_v + (36\pi)^{1/3} n^{2/3} V^{2/3} \cdot \gamma$

2. a). $\Delta G = -nV\Delta G_v + (36\pi)^{1/3} n^{2/3} V^{2/3} \cdot \gamma$

b) $\frac{\partial G}{\partial n} = -V\Delta G_v + (36\pi)^{1/3} \cdot \frac{2}{3} n^{-1/3} \cdot V^{2/3} \cdot \gamma = 0$

$\left(\frac{4}{3} \cdot 8\pi\right)^{1/3} n^{-1/3} \cdot V^{2/3} \cdot \gamma = V\Delta G_v$

$n^{-1/3} = \frac{\Delta G_v}{\gamma} \cdot V^{1/3} \cdot \left(\frac{3}{32\pi}\right)^{1/3}$

$n^* = \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^3} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{32\pi}{3}$

$\Delta G^* = -\frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} \cdot \frac{32\pi}{3} + (36\pi)^{1/3} \cdot V^{2/3} \cdot \gamma \cdot \frac{\gamma^2}{\Delta G_v^2} \cdot \frac{1}{V^{2/3}} \cdot \left(\frac{32\pi}{3}\right)^{2/3}$

$= -\frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}\left(\frac{32\pi}{3} - \left(36\pi \times \frac{2^{10}}{9}\pi^2\right)^{1/3}\right)$

$= +\frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}\left(\frac{16}{3}\pi\right) = \frac{16}{3}\pi \cdot \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}$

c) $\Delta G_{dia} = -n V_{dia} \Delta G_{v\_dia} + (36\pi)^{1/3} \cdot n^{2/3} V_{dia}^{2/3} \cdot \gamma_{dia}$.

$\Delta G_{gr} = -n V_{gr} \Delta G_{v\text{-}gr} + (36\pi)^{1/3} \cdot n^{2/3} \cdot V_{gr}^{2/3} \cdot \gamma_{gr}$

$+n(G^\circ_{dia} - G^\circ_{gr}) + (36\pi)^{1/3} \cdot n^{2/3} \cdot \left(V_{dia}^{2/3}\gamma_{dia} - V_{gr}^{2/3}\gamma_{gr}\right) = 0$

$n^{1/3} = \frac{(36\pi)^{1/3}\left(V_{dia}^{2/3} \cdot \gamma_{dia} - V_{gr}^{2/3} \cdot \gamma_{gr}\right)}{-(G^\circ_{dia} - G^\circ_{gr})}$

$n = -36\pi \left[\frac{V_{dia}^{2/3}\gamma_{dia} - V_{gr}^{2/3}\gamma_{gr}}{(G^\circ_{dia} - G^\circ_{gr})}\right]^3$

$\rightarrow \gamma_{dia} = 3.6 \quad : \quad n \simeq 464$

$\gamma_{dia} = 3.65 \quad : \quad n \simeq 145$

$\gamma_{dia} = 3.7 \quad : \quad n \simeq 21$

d) $\Delta G_{dia} < \Delta G_{gr} \rightarrow n(G^\circ_{dia} - G^\circ_{gr}) + (36\pi)^{1/3} n^{2/3}\left(V_{dia}^{2/3} \cdot \gamma_{dia} - V_{gr}^{2/3}\gamma_{gr}\right) < 0$

$\rightarrow n < 36\pi \left[\frac{V_{gr}^{2/3}\gamma_{gr} - V_{dia}^{2/3}\gamma_{dia}}{G^\circ_{dia} - G^\circ_{gr}}\right]$

e) $n^* = \dfrac{\gamma^3}{\Delta G_v^3} \cdot \dfrac{1}{V} \cdot \dfrac{32\pi}{3}$

$$\Delta G_{v\_gr} = \gamma_{gr} \cdot \left(\frac{32}{3}\pi \cdot \frac{1}{V_{gr} n^*} \right)^{1/3} = \gamma_{gr} \times 3.47 \times 10^{9} = 1.08 \times 10^{10}\ J/m^3$$

f). $\Delta G^* = \dfrac{16}{3}\pi \dfrac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}$, $\quad \Delta G_{v\_gr} \cdot V_{gr} - \Delta G_{v\_dia} \cdot V_{dia} = {}^\circ G_{dia} - {}^\circ G_{gr} = 0.02\ eV/atom$

$$\Delta G_{v\_dia} = \frac{\Delta G_{v\_gr} V_{gr} - ({}^\circ G_{dia} - {}^\circ G_{gr})}{V_{dia}} = 1.38 \times 10^{10}\ J/m^3$$

$$\frac{I_{gra}}{I_{dia}} = \exp\left[-\left(\Delta G^*_{gra} - \Delta G^*_{dia}\right)/kT \right] = \exp\left[-\frac{16}{3}\pi \left(\frac{\gamma_{gr}^3}{\Delta G_{v\_gr}^2} - \frac{\gamma_{dia}^3}{\Delta G_{v\_dia}^2} \right)/kT \right]$$

$\gamma_{dia} = 3.6 \longrightarrow \dfrac{I_{gra}}{I_{dia}} = 3.66 \times 10^{-23}$

$\gamma_{dia} = 3.65 \longrightarrow \dfrac{I_{gra}}{I_{dia}} = 5.03 \times 10^{-5}$

$\gamma_{dia} = 3.7 \longrightarrow \dfrac{I_{gra}}{I_{dia}} = 2.21 \times 10^{14}$

g) Bulk의 경우 graphite가 diamond보다 안정하는 것은 널리 알려진 사실이다
하지만 작은 size에서, 특히 nucleation이 일어나는 조건에서는 diamond가 더
안정할 수 있으며, surface에너지가 바뀔때 매우 민감하게 변화한다. 이는 molar
volume의 차이가 작은 size에서 surface와 volume 증가량에 큰 영향을
미치게 하여 나타난다. 환경에 따라 G_v, γ, V 중 변화하는 요소가 있다면
CVD에서 deposition되는 phase가 민감하게 변화할 것이다

f) 매우 작은 size의 C 클러스터는 앞서 계산한 것 처럼 diamond가 더 안정할 수
있다. 하지만 gas 중 C의 분압이 충분히 높다면 graphite가 더 안정할 정도의
크기를 가진 cluster가 많이 생성될 수 있고 CVD로 graphite가 deposition
될 수 있다 따라서 높은 온도와 (고 열에너지) 그로 인한 높은 C의 분압이 diamond가 아닌 graphite
nucleation의 driving force라고 할 수 있다