

20212145 2H□LZ1

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

i) $y_c = 0, y_{va} = 1$

$$\begin{aligned}
 G_m &= y_{Fe}^\circ G_{Fe:va} + y_M^\circ G_{M:va} + RT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_M \ln y_M) + RT \underbrace{\ln y_{va}}_{= (1-y_c)} \\
 &+ y_{Fe} y_M L_{Fe,M:va} \quad \dots (1)
 \end{aligned}$$

ii) $y_c = 1, y_{va} = 0$

$$\begin{aligned}
 G_m &= y_{Fe}^\circ G_{Fe:c} + y_M^\circ G_{M:c} + RT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_M \ln y_M) + RT \ln y_c \\
 &+ y_{Fe} y_M L_{Fe,M:c} \quad \dots (2)
 \end{aligned}$$

(2) - (1) + (Fe-c, M-c interaction에 관한 term)

$$\begin{aligned}
 \therefore \Delta G_c &= -y_{Fe}^\circ G_{Fe:va} - y_M^\circ G_{M:va} + y_{Fe}^\circ G_{Fe:c} + y_M^\circ G_{M:c} \\
 &- RT \ln(1-y_c) + RT \ln y_c \\
 &- y_{Fe} y_M L_{Fe,M:va} + y_{Fe} y_M L_{Fe,M:c} \\
 &+ (1-2y_c) \underbrace{y_{Fe} L_{Fe:c,va}}_{\substack{\uparrow \\ C-Fe}} + (1-2y_c) \underbrace{y_M L_{M:c,va}}_{\substack{\uparrow \\ C-M}}
 \end{aligned}$$

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

Si_{1-x}Ge_x nanowires의 chemical composition을 조절하는 것은 advanced device performance에 큰 영향을 끼치므로 매우 중요하다. 이 논문에서는 VLS로 성장한 alloy nanowire composition의 size dependence에 대하여 Gibbs-Thompson effect에 기인한 열역학적 분석을 진행하였다.

Size effect는 액체 및 고체 상에 대한 molar Gibbs free energy표현에 Gibbs-Thompson equation을 포함하여 고려할 수 있다. $\Delta G_{G-T} = \alpha \frac{\gamma}{r} V_m$ (r: radius, γ : surface energy, V_m : molar volume, α : geometrical factor(cylindrical material은 1, spherical material은 2))

위 식을 사용하기 위해서는 liquid와 solid alloy의 molar volume과 surface energy가 주어져야 하는데, 여기서는 molar volume과 surface energy가 size에 independent하고 bulk와 같다고 가정하였다. Molar volume은 다음과 같다.

$$\bar{V}^l = x_{Au}^{imi} \cdot V_{Au}^l + x_{Si}^{imi} \cdot V_{Si}^l + x_{Ge}^{imi} \cdot V_{Ge}^l \text{ (liquid)}, \quad \bar{V}^s = \frac{x_{Si}^{imi} \cdot V_{Si}^s + x_{Ge}^{imi} \cdot V_{Ge}^s}{x_{Si}^{imi} + x_{Ge}^{imi}} \text{ (solid)}$$

(V_i : pure element의 molar volume, x_i : 각각 element의 mole fraction)

Surface energy의 경우 nonlinear한 식이면 alloy surface energy를 계산하는 것이 매우 복잡하기 때문에 편의를 위해 linear composition dependence를 가정하고 the rule of mixture를 사용한다. 이를 통해 다음과 같이 Gibbs-Thompson effect를 최종적으로 표현할 수 있다.

$$\Delta G_{G-T} = (x_{Au}\gamma_{Au} + x_{Si}\gamma_{Si} + x_{Ge}\gamma_{Ge}) \cdot \frac{\alpha}{r} \cdot \bar{V}_m$$

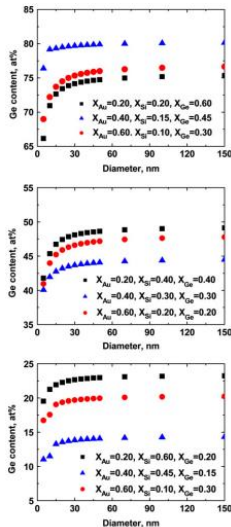


Fig. 5. Calculated size dependence of Si-Ge nanowire composition for the given initial liquid compositions designated in Fig. 3.

최종적으로 Si_{1-x}Ge_x nanowires composition에 대한 size dependence를 계산한 것은 오른쪽 그림과 같다. 또한 이 논문은 이러한 열역학적 분석이 VLS로 성장한 Si_{1-x}Ge_x nanowire composition의 size dependence가 capillary effect에서 비롯되며, molar volume과 surface energy에 대한 근사가 결론에 영향을 미치지 않는다는 것을 보여준다.

Capillarity effect는 cylindrical solid nanowire보다(α : 1) spherical liquid droplet에서(α : 2) 더 강하며, capillarity effect의 직접적인 결과로 liquid droplet composition이 Au-rich side로의 shift가 일어난다.

이 저자는 마지막으로 size dependence를 설명할 때 thermodynamic effect 뿐만 아니라 kinetic effect들도 고려해야한다고 하였고, 이 연구에서의 thermodynamic analysis가 더 정교한 연구의 시작점이 될 것이라 말하였다.