



## ESTUDO DO CRESCIMENTO COMPETITIVO DE QUANTUM-DOTS POR SIMULAÇÃO NUMÉRICA<sup>1</sup>

*Gerson Feldmann<sup>2</sup>, Zacarias Eduardo Fabrim<sup>3</sup>. UNIJUI*

**INTRODUÇÃO:** Nanocristais semicondutores com dimensões de 2 a 100 nanômetros são conhecidos como Quantum Dots (QDs). Atualmente QDs são objeto de grandes investidas em pesquisas devido às suas singulares propriedades físico-químicas obtidas pelo confinamento tridimensional de cargas. Esta importante característica torna possível uma vasta modulação do espectro energético de materiais projetados com diferentes nanoestruturas de QDs. Contudo, o confinamento quântico exige estabilidade dimensional, somente viável com o controle da forma, tamanho e arranjo das distribuições de QDs. A realização de distribuições em tamanho estáveis de QDs permitiria o desenvolvimento de dispositivos que hoje são apenas vislumbrados em exemplos dos livros de mecânica quântica. Listando pouco do estado de arte esperado devido às possíveis aplicações dos QDs, têm-se diodos emissores de luz e lasers de alta eficiência, memórias óticas holográficas, cristais com abertura de banda ativada por sinal ótico, chaves óticas ultra-rápidas, nanosensores eletrônico-biológicos e sistemas fotoluminescentes quânticos. Tecnologias que impulsionariam as pesquisas sobre cibernética, tornariam viável a computação quântica e por sinal ótico, além de propiciar uma redução drástica no consumo de energia dos dispositivos eletro-eletrônicos. Uma das principais formas de preparação de QDs é o crescimento heteroepitaxial no modo Stranski-Krastanow (SK); onde QDs, designados como ilhas tridimensionais, são formados em um substrato coberto por uma camada de material depositado (wetting layer). Foi observado que as Distribuições em Tamanho das Ilhas (DTIs) evoluem segundo processos de crescimento competitivo ou Ostwald Ripening (OR). As causas para ocorrência do OR em QDs ainda são pouco conhecidas, uma das principais hipóteses considera a existência de diferentes energias elásticas, remanescentes do crescimento hetero-epitaxial. A tendência é o ajuste das distâncias cristalográficas pelo relaxamento gradativo das tensões no retículo cristalino via deslocamentos ou rompimento de ligações nas bases das ilhas. As menores ilhas possuem maiores energias elásticas, são comprimidas, instáveis e possuem maiores concentrações de átomos adjacentes em suas periferias, enquanto as maiores ilhas, mais relaxadas e estáveis, possuem menores concentrações. O fluxo de átomos obedece ao gradiente de concentrações do meio, as menores ilhas perdem átomos e são diluídas, enquanto as maiores ilhas aumentam de volume. O balanço energético ocorre a favor do OR, pois a queda de energia elástica se dá com o ajuste cristalográfico devido ao aumento de volume das maiores ilhas, enquanto que a minimização da energia de superfície é propiciada pela queda da área de superfície total do sistema. De um modo geral há diminuição da quantidade e aumento do volume médio das ilhas no tempo. O crescimento competitivo de QDs pode ser entendido em uma aproximação termodinâmica, resultando nos dois processos: deslocação-difusão (DD), onde o raio da maior ilha da DTI,  $r_g$ , obedece uma lei de potência proporcional raiz quarta de  $4/3 t$ , e rompimento de ligações na base das ilhas (RB) onde  $r_g$  é proporcional a raiz quinta de  $5/4 t$ , sendo  $t$  o tempo de crescimento. Tais processos formam DTIs com diferentes formas, mas ambas



apresentam auto-similaridade se cada unidade for dividida pelo raio máximo da distribuição em um dado instante, caracterizando notoriamente o OR. Neste trabalho é realizado um estudo do OR de QDs por simulação numérica. As ilhas, supostamente formadas no modo SK em um espaço plano infinito, são simplificadas em entidades cilíndricas com altura  $h$  constante e raio da base  $r$  variável. A taxa de crescimento da  $i$ -ésima ilha é obtida relacionando o raio da base com  $rg$  para os processos de crescimento DD e RB. **MATERIAIS E MÉTODOS:** Os modelos físico-matemáticos para as taxas de crescimento são adimensionalizados e unificados. A dependência linear das constantes físicas envolvidas e a simplificação da geometria das ilhas permite uma aproximação puramente matemática dos modelos. Uma Equação Diferencial Ordinária (EDO) geral é formulada e caracteriza as duas espécies de crescimento através de duas constantes:  $k=2$  para o processo DD e  $k=3$ , RB. Da EDO geral é deduzida uma Função de Distribuição Analítica (FDA)  $F_k$ , que descreve a curva auto-similar que assumiriam DTIs de entidades cilíndricas submetidas a um campo de soluto em distintos processos de crescimento. Utilizando a plataforma de programação Matlab®, a EDO geral é resolvida pelo Método de Diferenças Finitas de Euler (MDFE), aplicado em um vetor  $r_i$  com 5000 índices que representam os valores de raio de cada ilha. O passo temporal utilizado no MDFE é variável, pré-definido para tornar nulo o menor valor de raio da distribuição, fato que representa a diluição da menor ilha da DTI virtual em cada passo de aplicação da EDO. Os resultados das DTIs simuladas são graficamente comparados com as curvas obtidas de  $F_k$  e com as funções de distribuição da ref. [1]. **RESULTADOS:** Foi formulada uma EDO geral que permite a modelagem do processo DD, RB, e pelo menos mais dois processos de crescimento competitivo de ilhas:  $k=0$  para controle por reação na interface e  $k=1$  difusão na superfície. Além disso, infinitos valores de  $k$  são permitidos, o que sugere a possibilidade da modelagem de outras leis de crescimento. O tratamento matemático da EDO geral culminou em uma lei de potência genérica para o crescimento da maior ilha  $rg$  das DTIs sobre crescimento competitivo. Também foi deduzida a FDA  $F_k$ , que estabelece em uma única expressão a forma teórica auto-similar das curvas de distribuição para cada processo de crescimento supracitado. A pertinência das expressões deduzidas é provada e devidamente relacionada aos resultados das principais referências sobre o assunto. Os resultados numéricos obtidos por simulação da EDO geral confirmam os modelos teóricos das referências e aqueles deduzidos neste trabalho (lei de crescimento para  $rg$  e curvas de  $F_k$ ). As DTIs simuladas apresentam comportamento auto-similar condizente à forma dada pela função  $F_k$ . Quando aplicado o MDFE em DTIs iniciais com forma não auto-similar ocorre uma convergência assintótica destas para a curva de distribuição do processo descrito pela EDO aplicada, isto é, observa-se uma tendência para o equilíbrio dinâmico característico da auto-similaridade. **CONCLUSÃO:** O presente trabalho obteve resultados teóricos e qualitativos sobre o comportamento evolutivo de QDs (descritos como ilhas formadas no modo SK) sob crescimento competitivo. As simulações e expressões realizadas consideram uma aproximação termodinâmica, a simplificação da forma das ilhas e uma matriz infinita. Contudo, os resultados obtidos já habilitam os modelos e métodos desenvolvidos para confronto com estudos experimentais, pois estão de acordo com os resultados de referências solidamente consolidadas na comunidade científica. A possibilidade de uma formulação geral para modelagem do OR permite modular as distribuições teóricas às obtidas por contagens



experimentais. Aplicando um método inverso obtêm-se leis de potência e equações de fluxo, categorizam-se espécies de crescimento, pode ser cogitada qual dinâmica comanda as mudanças estruturais no material (se é de superfície, volume ou interface). Ainda, pode ser discutida a possibilidade da auto-similaridade e leis de diluição, ou investigado se a evolução do sistema depende da estrutura da matriz (difusão na superfície), dos fenômenos químicos de interface (reação), ou do ajuste cristalográfico seguido de alívio de tensões internas (deslocação-difusão, rompimento de ligações). Tudo isto tendo como base observações em um nível dimensional mais elevado, considerando as formas que assumem no decorrer do tempo as distribuições em tamanho das entidades em crescimento. Apoio: CNPq.

[1] R. D. Vengrenovich, Yu. V. Gudyma, and S. V. Yarema. Ostwald Ripening of Quantum-Dot Nanostructures. *Semiconductors*, Vol. 35, No. 12, 2001, pp. 1378–1382.

<sup>1</sup> Trabalho de iniciação científica

<sup>2</sup> Orientador, DeFEM/UNIJUI

<sup>3</sup> Aluno de graduação em Engenharia Mecânica, UNIJUI/UERGS, bolsista PIBIC/CNPq