



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORADO EN FÍSICA

Dinámica de ordenamiento de multicapas de copolímero bloque

Anabella A. Abate

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2019



# Prefacio

Esta tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctora en Física, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Física durante el período comprendido entre el 01/04/2014 y el 01/07/2019, bajo la dirección del Dr. Daniel A. Vega.

Anabella A. Abate



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el .... / .... / ..... , mereciendo la calificación de .....(.....)



# Resumen

En esta tesis se estudió experimental y numéricamente la dinámica de ordenamiento hacia el equilibrio de sistemas multicapas de copolímero bloque confinados en la nanoescala.

Experimentalmente, se prepararon films delgados empleando técnicas capaces de extraer, manipular y ordenar membranas poliméricas de unas pocas decenas de nanómetros de espesor. Dichos films se caracterizaron mediante diversas técnicas, tales como microscopía de fuerza atómica, AFM, microscopía electrónica de barrido, SEM, difracción de rayos X de bajo ángulo, SAXS, elipsometría e interferometría. Se estudió el proceso de autoensamblado de los films de multicapas de copolímeros bloque utilizando una nueva técnica innovadora a partir de  $\text{CO}_2$  supercrítico, la cual acelera la dinámica de ordenamiento, y da lugar a nuevas estructuras altamente ordenadas de equilibrio, que son imposibles de alcanzar mediante tratamientos convencionales.

Todos los resultados experimentales de esta tesis fueron estudiados numéricamente mediante simulaciones tridimensionales utilizando el funcional de energía libre de Ohta-Kawasaki para copolímeros bloque en conjunto con la dinámica de Cahn-Hilliard para un parámetro de orden conservado. Además, se complementó dicho análisis estudiando la estabilidad de los films a partir de teoría autoconsistente de campos.



# Abstract

This thesis explores experimentally and numerically the dynamics of ordering towards the equilibrium state of block copolymer multilayer systems confined at the nanoscale.

Experimentally, thin films were prepared using techniques capable of extracting, manipulating and ordering polymer membranes a few tens of nanometers thick. These films were characterized by various techniques, such as AFM, SEM, SAXS, ellipsometry and interferometry. The self-assembly process of the block copolymer films was studied using conventional thermal treatments, as well as a new technique based on supercritical CO<sub>2</sub>, which is an accelerator of the dynamics of ordering and gives rise to new equilibrium structures that can not be achieved through conventional methods.

All the experimental results of this thesis were also studied numerically through three-dimensional simulations using the Ohta-Kawasaki free energy functional for block copolymers following a Cahn-Hilliard dynamics for a conserved order parameter. In addition, this analysis was complemented studying the stability of the thin films by means of self-consistent fields theory.



# Publicaciones relacionadas con esta tesis

- **“Shear-aligned block copolymer monolayers as seeds to control the orientational order in cylinder-forming block copolymer thin films”**  
A. A. Abate, G. Thi Vu, A. D. Pezzutti, N. A. García, R. L. Davis, F. Schmid, R. A. Register and D. A. Vega  
*Macromolecules* **49** (2016) 7588-7596
- **“Curvature as a guiding field for patterns in thin block copolymer films”**  
G. Thi Vu, A. A. Abate, L.R. Gómez, A.D. Pezzutti, R.A. Register, D. A. Vega and F. Schmid  
*Physical Review Letters* **121** (2018), 087801
- **“Block Copolymer Thin Film Instabilities Induced by Supercritical Carbon Dioxide”**  
A. A. Abate, G. Thi Vu, C. M. Piqueras, L.R. Gómez, M.C. del Barrio, G. Catalini, F. Schmid and D. A. Vega  
*Macromolecules* **52** (2019) 7786 - 7797
- **“Defect induced phase transition in triblock copolymer thin films”** A. A. Abate, C. M. Piqueras and D. A. Vega (*en preparación*)
- **“Kinetics of ordering in multilayer block copolymer thin films”** A. A. Abate and D. A. Vega (*en preparación*)



Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridos por los jurados.

*Dr. Daniel A. Vega*

Firma del Director



# Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer a mi director Daniel Vega por su constante apoyo y guía durante estos cinco años de trabajo. Gracias por compartir la pasión que sentís por lo que hacés, por tu paciencia y por el conocimiento que me has transmitido para desenvolverme en el universo académico.

En segundo lugar, quisiera agradecer a mi grupo de investigación, por la compañía cotidiana, las conversaciones productivas (y no productivas), sus comentarios y críticas enriquecedoras. Muchas gracias a cada uno de ustedes Leo, Martín, Aldo, Nico, Gabo, Enzo, Laure, Ceci, Sole y Zulma. En particular, muchas gracias Martín por todas las horas de laboratorio compartidas en tantas experiencias! Y muchas gracias Nico por toda tu ayuda con los códigos en CUDA! Gracias también a los chicos del Ifisur sin los cuales muchas veces hubiera quedado frustrado mi trabajo experimental, gracias Javi, Lea y Checho. Gracias también a Giang y a Gaby por sus aportes, que enriquecieron la discusión de este trabajo. Por otra parte, también agradezco al Dr. Richard Register de Princeton University por proporcionarme los copolímeros para este trabajo y a la Dra. Friederike Schmid de Johannes Gutenberg-Universität por recibirme en Mainz y hacer fructífera mi estadía allí.

También quisiera agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, que mediante su estipendio permite la especialización de profesionales. A la Universidad Nacional del Sur, y en especial al Departamento de Física y sus integrantes, por su trabajo constante por el progreso de la institución. También agradezco a la Secretaría de Ciencia y Técnica de la UNS que financiaron mi pasantía en Alemania. Finalmente, gracias al personal no docente, a las/os secretarias/os del Departamento y a Juli y Carla del Ifisur por estar siempre predisuestas a ayudarme en tareas administrativas.

Por último, muchas gracias a mi familia por apoyarme y alentarme a seguir por este camino. Gracias a los dos amores de mi vida, Juan e Iván, por ser mi razón de vivir.



*Dedicado a  
Juan e Iván*



# Símbolos y abreviaturas

---

$n$	grado de polimerización
$M$	masa molecular del polímero
$M_{mon}$	masa molecular del monómero
$N$	número de segmentos de Khun
$b$	longitud de segmento de Khun
$\chi$	parámetro de interacción de Flory-Huggins
$R_g$	radio de giro
$k_B$	constante de Boltzmann
$T$	temperatura
$P$	presión
$t$	tiempo
$\tau$	tiempo de relajación
$f$	fracción en volumen: asimetría de copolímero
$a$	parámetro fenomenológico
$u$	parámetro fenomenológico
$v$	parámetro fenomenológico
$\beta$	parámetro fenomenológico
$D$	penalización por formar interfases
$T_{ODT}$	temperatura de transición orden-desorden
$T_{OOT}$	temperatura de transición orden-orden
$sc - CO_2$	dióxido de Carbono ( $CO_2$ ) supercrítico
$g_{2,6}$	funciones de correlación orientacional orden esméctico y hexagonal, respectivamente
$\xi_{2,6}$	longitudes de correlación relacionadas a $g_{2,6}$
$S(k)$	factor de estructura
PS	poliestileno
PB	polibutadieno
SBS	copolímero tribloque poliestileno-co-polibutadieno-co-poliestileno
PHMA	polimetilmetacrilato
PS-PHMA	copolímero dibloque poliestileno-co-polimetilmetacrilato
PDMS	polimetilsiloxano
AFM	microscopía de fuerza atómica
SEM	microscopía electrónica de barrido
SAXS	difracción de rayos X a bajo ángulo

# Índice general

<b>1. Introducción general</b>	<b>1</b>
<b>2. Polímeros y copolímeros</b>	<b>7</b>
2.1. Polímeros . . . . .	7
2.2. Copolímeros . . . . .	10
2.2.1. Films delgados de copolímeros bloque . . . . .	13
2.2.2. Aplicaciones nanotecnológicas . . . . .	14
2.2.3. Defectos topológicos elementales . . . . .	16
2.3. Modelo de campo medio de Ohta-Kawasaki . . . . .	18
2.4. Teoría autoconsistente de campos (SCFT) . . . . .	22
2.4.1. Determinación del grado de ordenamiento mediante las funciones de correlación . . . . .	25
<b>3. Preparación y caracterización de films de copolímero bloque</b>	<b>27</b>
3.1. Copolímeros usados . . . . .	27
3.2. Preparación de films delgados . . . . .	30
3.3. Determinación de las condiciones de monocapa . . . . .	31
3.4. Alineación por tensión de corte . . . . .	33
3.5. Técnicas de caracterización . . . . .	35
3.5.1. Elipsometría e interferometría . . . . .	35
3.5.2. Microscopía de fuerza atómica y electrónica de barrido . . . . .	36
<b>4. Estudio del acoplamiento entre dos capas</b>	<b>39</b>
4.1. Introducción y breve estado del arte . . . . .	40
4.2. Método experimental: preparación de muestras . . . . .	41
4.3. Resultados experimentales . . . . .	43

4.4. Simulaciones de dinámica 3D . . . . .	51
4.5. Estudio de estabilidad del film por SCFT . . . . .	59
4.6. Segunda capa de cilindros más pequeños . . . . .	61
4.7. Acoplamiento con una segunda capa de esferas . . . . .	64
4.8. Conclusiones parciales . . . . .	66
<b>5. Evolución temporal de una monocapa en sc-CO<sub>2</sub></b>	<b>67</b>
5.1. Introducción y breve resumen del estado del arte . . . . .	68
5.2. Método experimental . . . . .	70
5.3. Resultados experimentales . . . . .	73
5.4. Simulaciones Cahn-Hilliard 3D . . . . .	79
5.4.1. Origen de la transición C <sub>  </sub> a C <sub>⊥</sub> . . . . .	82
5.4.2. Transición C <sub>  </sub> a C <sub>⊥</sub> a partir de la teoría de Avrami . . . . .	85
5.5. Conclusiones parciales . . . . .	88
<b>6. Multicapas de SBS en sc-CO<sub>2</sub></b>	<b>89</b>
6.1. Resultados experimentales . . . . .	90
6.1.1. Funciones de correlación . . . . .	93
6.1.2. Mediciones del grado de hinchamiento volumétrico . . . . .	97
6.1.3. Simulaciones 2D de Cahn Hilliard . . . . .	99
6.1.4. Cálculos de estabilidad por SCFT . . . . .	103
6.2. Conclusiones parciales . . . . .	107
<b>7. Multicapas de copolímeros bloque</b>	<b>109</b>
7.1. Resultados . . . . .	110
7.2. Conclusiones parciales . . . . .	125
<b>8. Conclusiones generales y perspectivas a futuro</b>	<b>127</b>
8.1. Conclusiones generales . . . . .	127
8.2. Perspectivas a futuro . . . . .	128
<b>A. Simulaciones numéricas</b>	<b>131</b>
A.1. Simulaciones de copolímeros bloque . . . . .	131

# Capítulo 1

## Introducción general

Desde los orígenes de la actividad humana sobre la tierra, el dominio, el uso, la manipulación y el desarrollo de materiales cada vez más sofisticados, han constituido hitos capaces de signar una suerte de evolución que hasta sería posible periodizar. El desarrollo de tales habilidades aplicadas en el uso de los diferentes materiales y las características de los instrumentos con ellas asociados, quedaron referidos en el paso de las edades que la convención histórica suele identificar como de Piedra, de Bronce y de Hierro. Desde este punto de vista, tomando en cuenta la naturaleza de esta particular relación entre los hombres y los materiales, y aun a riesgo de las simplificaciones que toda conjetura implica, tal vez en el futuro se llegue a identificar a nuestro tiempo como la Edad de los Polímeros. Ciertamente es que el contacto con los polímeros existió desde edades tempranas. La manipulación de algunos alimentos, por ejemplo, o el procesamiento, teñido y tejido de ciertas fibras proteicas como la seda, la lana, el lino o el algodón, dan prueba de ello. Pero es necesario admitir que solamente a partir de la formulación y obtención de los polímeros sintéticos, éstos materiales pasaron a tener un rol absolutamente protagónico en la vida del hombre. Nuevos polímeros y nuevas tecnologías aplicadas a su uso tuvieron un desarrollo cada vez más acentuado desde la primera mitad del siglo XIX y, en forma mucho más acelerada, desde la primera mitad del siglo XX. La vulcanización del caucho, descubierta en 1839 por Charles Goodyear, constituyó un punto de partida fundamental para todo lo que vendría después. Años más tarde, Schonbein obtuvo nitrato de celulosa, reactivo utilizado en 1846 por Menard para fabricar colodión y a partir del cual en 1869 Parks y Hyatt dieron con el primer termoplástico artificial llamado celuloide. Con este hallazgo, las posibilidades derivadas del uso de polímeros se ampliarían sustancialmente.

Novedosos objetos fue posible fabricar a partir del celuloide, como mangos de cuchillo y armazones de lentes, al igual que actividades y producciones nunca antes imaginadas, desde de la película fotográfica, destinada a transformar decisivamente la representación del mundo, hasta la cinta cinematográfica, que daría impulso a una de las industrias más pujantes desde finales del siglo XIX. En el siglo XX fue cuando apareció el primer polímero totalmente sintético. El descubrimiento de la bakelita fue anunciado en 1909 por Baekeland. Se trata de un material aislante y resistente al agua, a los ácidos y al calor moderado, debido a lo cual fue utilizado para la realización de variados objetos domésticos y componentes eléctricos de uso general. A pesar de todos estos hallazgos y desarrollos científicos y tecnológicos, y de las aplicaciones comerciales con ellos vinculados, en los comienzos de la década de 1920 todavía se desconocía por completo la estructura de los polímeros o macromoléculas. De allí la importancia del hallazgo de Staudinger, quien en 1922 propuso un concepto radicalmente nuevo al observar que las moléculas discretas reaccionan entre sí dando lugar a unidades estructurales que se repiten por formación de enlaces covalentes convencionales. Su innovador concepto era capaz de caracterizar tanto a los polímeros sintéticos como a los naturales, ofreciendo así una definición de macromolécula que terminaría de aceptarse definitivamente a finales de la década de 1920, cuando Meyer y Mark observaron la estructura cristalina de la celulosa mediante la técnica de difracción de rayos X. El Premio Nobel que treinta años después de sus investigaciones recibiera Staudinger sería el reconocimiento final a la decisiva significación de sus hallazgos, al tiempo que es el primero relacionado con la ciencia y la tecnología de los polímeros. A partir de sus definiciones, entre 1930 y 1950 comenzó a desplegarse el enorme desarrollo en la investigación y la producción de polímeros, a partir de proyectos económicos vinculados con el caucho sintético y su interés estratégico para la elaboración de indumentaria y equipamiento en la Segunda Guerra Mundial. La exploración en las posibilidades de los polímeros dio lugar a la aparición de materiales no conocidos hasta entonces, como el nylon, que fue usado para la fabricación de paracaídas destinados a las fuerzas armadas. Inmediatamente, la industria textil lo incorporaría también, siendo en la actualidad una de las principales materias primas que se utilizan. Hoy, a casi doscientos años de aquellas primeras experimentaciones de Goodyear y cuando estamos cumpliendo un siglo del descubrimiento de las macromoléculas por parte de Staudinger, la industria de los polímeros representa una de las actividades productivas que mayor crecimiento

---

registra en el mundo. La multiplicidad de sus aplicaciones repercute en un sinnúmero de objetos, productos, accesorios y aplicaciones con los cuales convivimos cotidianamente, al punto que muchos de ellos resultan esenciales para mejorar nuestra calidad de vida.

En los últimos años ha tomado mayor protagonismo un nuevo grupo de polímeros que son los denominados copolímeros. Los copolímeros se obtienen cuando dos o más monómeros químicamente diferentes son polimerizados obteniéndose un nuevo material con propiedades combinadas de ambos componentes. Cuando se mezclan dos polímeros, como generalmente son inmiscibles, se produce una macro-separación de fases (tipo agua y aceite) tornando inhomogénea la mezcla. Sin embargo, como en los copolímeros las cadenas están ligadas a escala atómica, no se produce una macroseparación de fases y el sistema en la macro-escala es homogéneo. En general, como el tamaño típico de cada bloque del copolímero se encuentra en la escala de la decena de nanómetros, la inmiscibilidad produce una nano-separación de fases que conduce al sistema a autoensamblarse en complejas y diversas estructuras [15, 45]. Estas estructuras autoensambladas de los copolímeros han sido un campo de intenso estudio debido a que sus longitudes características se encuentran en el orden de los nanómetros (típicamente 20-200 nm). Fundidos y films delgados de copolímeros han sido propuestos e investigados en una variedad de aplicaciones nanotecnológicas, tales como cristales fotónicos, membranas de porosidad controlada para ultra-purificación de ADN y nanolitografía, entre otros [45, 137].

Esta propiedad de autoensamblado que genera patrones con simetrías específicas, está dictada por la competencia entre la entropía conformacional de los bloques y sus interacciones repulsivas. Además de estar presente en la nanoescala de los copolímeros el fenómeno de formación de patrones se observa también a simple vista en la naturaleza, por ejemplo en los patrones encontrados en el pelaje de las cebras (figura 1.1a), en las escamas de peces (figura 1.1b), o en los corales (figura 1.1c). Además, el autoensamblado a pequeña escala, se encuentra en la conformación de cada ser vivo en su ADN cuya estructura de doble hélice se desarrolla a partir del autoensamblado de dos cadenas de ADN individuales que forman enlaces de hidrógeno y hacen uso de interacciones fuertes entre las nucleobases (figura 1.1b).

Sin embargo, unos de los principales inconvenientes al momento de utilizar la estrategia del autoensamblado es la falta de orden de largo alcance debido a la presencia de defectos. Consecuentemente, se han dispuesto grandes esfuerzos para producir orden

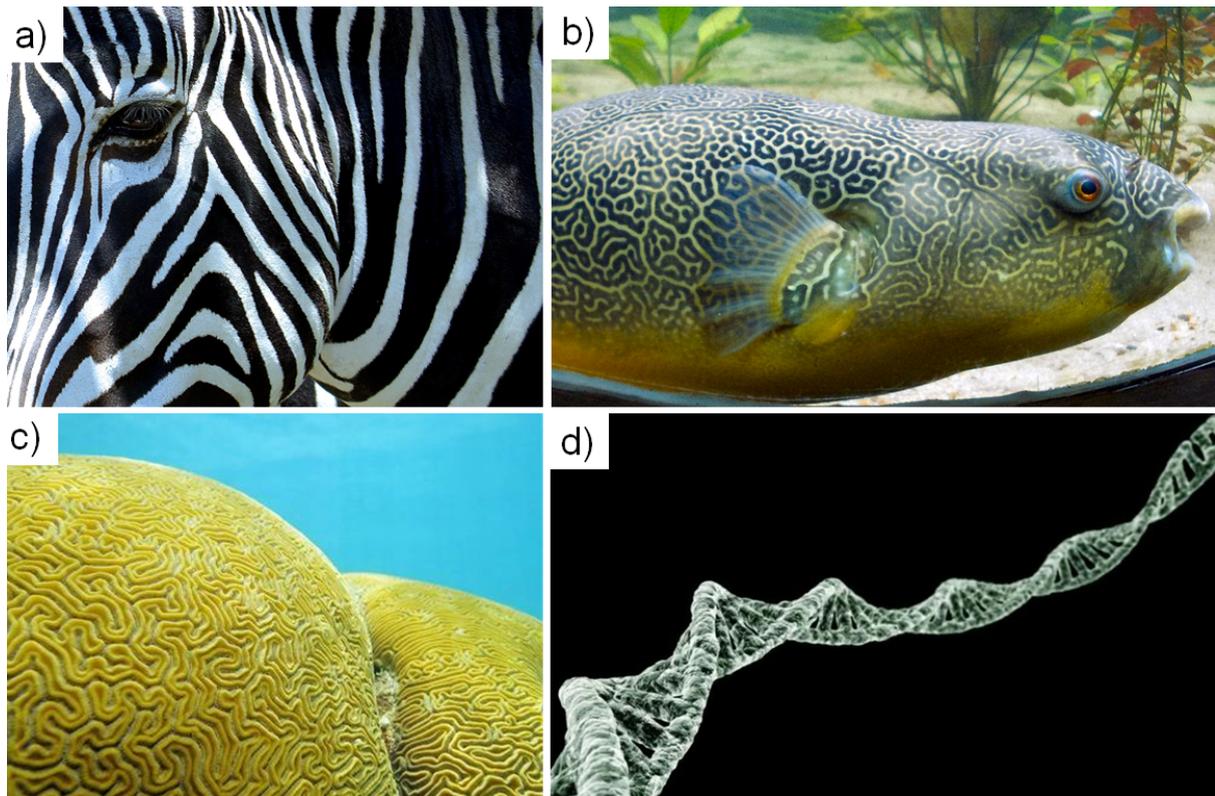


Figura 1.1: Ejemplos típicos de patrones autoensamblados en la naturaleza: a) pelaje de la cebra, b) escamas de peces, c) algas marinas y d) ADN. En todas las imágenes los patrones se autoensamblan en estados de mínima energía.

en films delgados con el objetivo de ser utilizados como sello de escala nanométrica [3, 19, 66, 133, 143].

Hasta el momento, la comunidad científica ha dedicado un esfuerzo significativo en controlar los defectos y consecuentemente el ordenamiento de films delgados de copolímeros dibloque en dominios bidimensionales, en el plano, con simetrías hexagonal o esméctica [46, 93]. Sin embargo, la capacidad de los copolímeros bloque de autoensamblarse en diversas estructuras tridimensionales con diferentes simetrías sugiere que es posible utilizar a estos sistemas para la fabricación de estructuras autoensambladas tridimensionales [62, 77, 85, 130, 131, 149, 150]. Esta premisa es la principal motivación que impulsó el desarrollo de esta tesis.

Es así como en esta tesis se estudia tanto experimental como numéricamente los procesos de autoensamblado en sistemas poliméricos tridimensionales. Se analizan los meca-

---

nismos de ordenamiento, de formación de la nanoestructura y los posibles mecanismos de control de la misma. Se estudia también la estabilidad de las estructuras de equilibrio tridimensionales encontradas.

La tesis se encuentra organizada de la siguiente manera:

Comienza con un Capítulo introductorio (Capítulo 2), donde se definen conceptos sobre polímeros y copolímeros, se detallan sus principales características físicas como formadores de nanoestructuras autoensambladas. Se muestran algunas de sus posibles aplicaciones nanotecnológicas. Se describen además los tipos de defectos característicos y se detallan los modelos numéricos utilizados y técnicas de análisis de los datos experimentales y numéricos.

En el Capítulo 3, se enumeran los polímeros y copolímeros utilizados, se describen las técnicas de preparación y caracterización de los films delgados de copolímeros bloque. Se detalla la técnica empleada para alinear copolímeros de morfología cilíndrica desarrollada en el transcurso de esta tesis.

En el Capítulo 4, se estudia la dinámica de acoplamiento entre dos capas de copolímeros bloque de simetría cilíndrica, donde una de las cuales se encuentra ordenada y otra desordenada. Se detallan los métodos experimentales empleados para obtener dicho sistema tridimensional mediante el apilamiento de monocapas copoliméricas. Se comparan los resultados con simulaciones de campo medio de Canh-Hilliard, donde se estudia en detalle el proceso de ordenamiento, los mecanismos que impulsan tal ordenamiento y se estudia la estabilidad de la configuración de equilibrio encontrada a partir de teoría autoconsistente de campos.

En el Capítulo 5, se detalla una novedosa técnica experimental implementada en esta tesis para realizar tratamientos en films delgados de copolímeros bloque utilizando  $\text{CO}_2$  supercrítico como solvente verde. Se estudia la dinámica de ordenamiento de una monocapa de un copolímero de alto peso molecular que mediante técnicas convencionales no puede ser ordenado. Se comparan tales resultados con simulaciones tridimensionales de campo medio de Canh-Hilliard para comprender los mecanismos que se desarrollan durante tal tratamiento. Se describe la transición de fase orientacional que aparece en el sistema y se analiza la misma en el marco de la teoría de Avrami.

En el Capítulo 6 se estudian las estructuras de equilibrio obtenidas mediante tratamientos en  $\text{CO}_2$  supercrítico en films de copolímero bloque de alto peso molecular con

distintos espesores. Se realizan mediciones del hinchamiento generado por el  $sc\text{-CO}_2$  en volumen *in situ* y por SAXS. Las inestabilidades que aparecen en el sistema son modeladas a partir de simulaciones de Canh-Hilliard en el plano. Se analizó la estabilidad de las estructuras de equilibrio encontradas a partir de teoría autoconsistente de campos.

En el Capítulo 7 se estudia un sistema multicapas 3D de copolímeros bloque con simetría cilíndrica mediante simulaciones de campo medio de Canh-Hilliard con espesores variando entre 1 y 6 capas. Se analiza en detalle el proceso de ordenamiento y su relación con defectos topológicos. Múltiples técnicas de análisis son empleadas allí para describir la dinámica de autoorganización y entender los procesos involucrados.

En el Capítulo 8, se presenta una revisión de los distintos resultados obtenidos a lo largo de la tesis y se discuten posibles proyecciones futuras.

Además, esta tesis cuenta con un apéndice en el cuál se explica la implementación en lenguaje CUDA para la optimización de los códigos de las simulaciones realizadas y las técnicas numéricas utilizadas para lograr simular tiempos largos con bajo costo computacional.

# Capítulo 2

## Polímeros y copolímeros

En este capítulo se definen conceptos generales sobre los polímeros y copolímeros. Se detallan sus propiedades físicas como formadores de nanoestructuras autoensambladas. Se hace un breve resumen de las aplicaciones nanotecnológicas de los mismos como en membranas de filtración, materiales ópticos o para transferencia de nanopatrones, entre otros. Se detallan los tipos de defectos topológicos encontrados en estos sistemas.

Por otra parte, también se describen los modelos numéricos empleados para realizar simulaciones, tales como el modelo de campo medio de Ohta-Kawasaki en combinación con la dinámica de Cahn-Hilliard para parámetro de orden conservado, y teorías auto-consistentes de campo.

### 2.1. Polímeros

Un polímero es una macromolécula formada por la unión repetitiva, mediante enlaces covalentes, de unidades pequeñas con agrupaciones atómicas denominadas monómeros, formando cadenas largas y flexibles, que puede variar de decenas hasta millares de átomos de longitud [43, 132]. Las principales características que sirven para diferenciar los tipos de polímeros y determinar su aplicación final se encuentran altamente influenciadas por la estructura molecular, los grupos funcionales presentes, las fuerzas intermoleculares (entre moléculas) e intramoleculares (dentro de cada molécula individual).

Los polímeros pueden clasificarse según su origen o según su estructura. Según su origen pueden clasificarse en [43, 132]:

- *Naturales*: son aquellos cuyos monómeros son de origen natural, y forman parte de los seres vivos, como proteínas, ácidos nucleicos, polisacáridos, caucho natural, etc.
- *Sintéticos*: son preparados mediante reacciones de polimerización a partir de monómeros sintetizados por el hombre, como por ejemplo Nylon, polietileno, polipropileno.
- *Semi-sintéticos*: polímeros naturales modificados como el acetato de celulosa o el caucho vulcanizado.

Según su estructura (la manera en que se unen los monómeros), los polímeros pueden clasificarse entre polímeros lineales, anillos, estrellas, H, peine, escalera, dendríticos o ramificados. Por medio del entrecruzamiento entre polímeros también pueden obtenerse moléculas macroscópicas denominadas redes. La figura 2.1 muestra un esquema de las estructuras de algunos polímeros. La estructura del polímero juega un rol fundamental en la respuesta dinámica lineal y no lineal de los mismos.

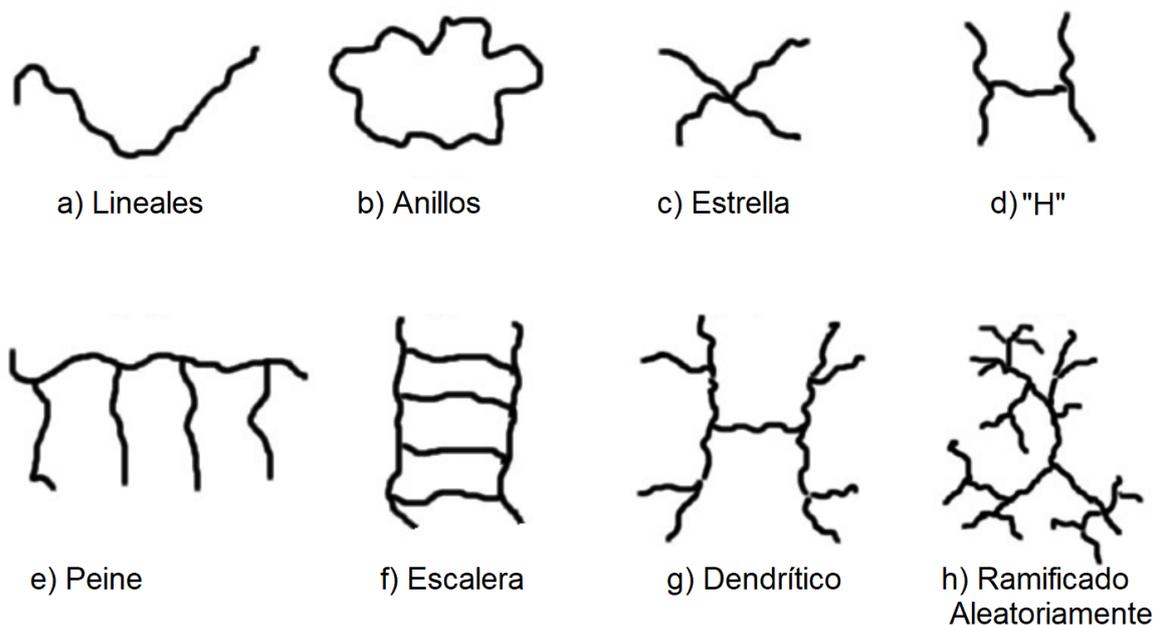


Figura 2.1: Ejemplos de la arquitectura de los polímeros.

Además de las clasificaciones descritas, es posible diferenciar entre homopolímeros y copolímeros. Se consideran homopolímeros a los polímeros que solo tienen un tipo de unidad repetitiva y copolímeros a los que están formados por varias unidades repetitivas diferentes [15, 44, 45].

Uno de los factores determinantes en las propiedades de los polímeros es el número de monómeros  $N$  en la molécula denominado grado de polimerización. El mismo especifica el tamaño de la molécula, y su rango de variación es grande, desde  $N \sim 10^1$  para moléculas cortas denominadas oligómeros hasta alcanzar valores de  $N \sim 10^{36}$  para cromosomas [18]. El grado de polimerización es una manera de representar el tamaño del polímero, aunque esto puede hacerse también utilizando el Peso Molecular  $M$ , donde por definición,  $M = M_{mon}N$ , siendo  $M_{mon}$  la masa molecular de los monómeros. El peso molecular tiene un efecto directo en las propiedades del polímero. Las propiedades de los polímeros también dependen de la interacción entre las moléculas, como la viscosidad, dureza, temperatura de fusión, resistencia al impacto, entre otros. Otro factor que determina las propiedades de un sistema polimérico es la microestructura del polímero, caracterizada por la organización de los átomos a lo largo de la cadena, la cual es fijada durante el proceso de polimerización [18].

Dependiendo de sus características moleculares, dilución, temperatura, tipo de solvente, los polímeros pueden comportarse como líquidos complejos o sólidos en estado amorfo, cristalino o semicristalino. Al descender la temperatura de un polímero fundido se alcanza un punto conocido como la temperatura de transición vítrea (notada  $T_g$ ), en el que los materiales poliméricos sufren un marcado cambio en sus propiedades, asociado con el virtual cese del movimiento molecular a escala local [18]. Para que un segmento de una cadena de polímero se mueva con respecto a otro se requiere cierta cantidad de energía térmica. Si la temperatura es suficientemente baja, el polímero no tiene la energía necesaria para superar las barreras energéticas impuestas por su entorno. Por debajo de su temperatura de transición vítrea, los polímeros pueden adquirir muchas de las propiedades asociadas con los vidrios inorgánicos ordinarios, como la dureza, rigidez, fragilidad y transparencia.

## 2.2. Copolímeros

Un copolímero es una clase de polímero construido a partir de más de un tipo de unidad química (monómero) [15, 44, 45]. Existen diferentes tipos de copolímeros en función de cómo se distribuyen las unidades repetitivas en la cadena: estadística o al azar, alternante, bloque y de injerto, tal como se muestra en la figura 2.2.

El hecho de que existan diferentes componentes dentro de la molécula hace que las propiedades dinámicas y de equilibrio sean complejas y en general muy diferentes a las de sus constituyentes.

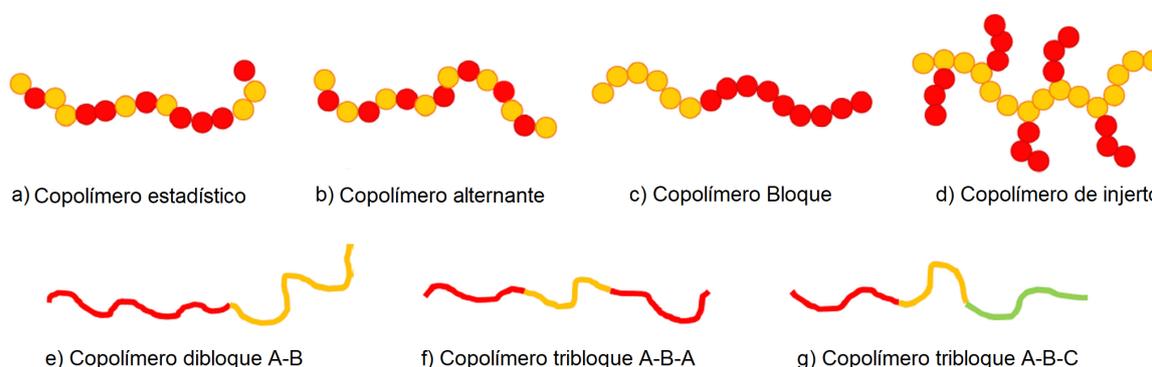


Figura 2.2: Esquemas de diferentes tipos de copolímeros. Esferas de igual color representan el mismo tipo de monómero, líneas diferentes simbolizan distintos bloques de polímero.

Desde un punto de vista aplicado, los copolímeros son materiales muy interesantes porque son utilizados en una enorme cantidad de aplicaciones tecnológicas. Debido a que el enlace que une los monómeros inhibe la macroseparación de fases, materiales compuestos con características locales de ambas fases pueden obtenerse fácilmente. Entre algunas de las aplicaciones clásicas se encuentran los aditivos para asfalto, cosméticos, cintas adhesivas, materiales de alta resistencia al impacto, y surfactantes [45]. Recientemente, los copolímeros bloque han sido el foco de intensos estudios debido a las posibles aplicaciones en el ámbito de la nanotecnología, donde se requiere la fabricación de estructuras ordenadas con distancias típicas del orden de los nanómetros [46, 137].

Si los bloques que forman el copolímero son termodinámicamente incompatibles entre sí, entonces por debajo de una determinada temperatura denominada *temperatura de*

*transición orden-desorden* ( $T_{ODT}$ ), se producirá una separación de fases. Debido al enlace que une los bloques, en estos sistemas no se puede dar una macroseparación, como ocurre típicamente en mezclas binarias o ternarias, sino que sólo se produce una separación a escala nanométrica. Tal fenómeno conduce al sistema a autoensamblarse en diversas y complejas estructuras [15, 44, 45].

La figura 2.3 muestra algunas de las diferentes morfologías de equilibrio que se producen en copolímeros dibloque lineales, donde el copolímero es obtenido al unir sólo dos bloques de polímeros distintos (figura 2.3a). La figura 2.3b muestra el diagrama de fase de un copolímero dibloque calculado por Matsen y Schick [35, 96]. En general, se considera que las longitudes características de tales estructuras están determinadas por el peso molecular del copolímero y las morfologías están relacionadas con la fracción en volumen  $f$  de uno de los bloques y el parámetro de interacción de Flory-Huggins  $\chi$ . Este último, es una medida del grado de incompatibilidad entre los bloques, y generalmente escala como la inversa de la temperatura  $\chi \sim 1/T$ .

Los mecanismos físicos que lideran la separación de fases resultan de una competencia entre términos energéticos y entrópicos en la energía libre del sistema [15]. Como los bloques son incompatibles, las cadenas tienden a separarse en orden de minimizar contactos no-favorables. Sin embargo, tal tendencia a alejarse produce un estiramiento de las cadenas, disminuyendo sus posibles configuraciones, y por lo tanto, la entropía configuracional del sistema. A altas temperaturas  $T > T_{ODT}$ , el término entrópico domina y el sistema resulta en una mezcla con densidad aproximadamente constante. A bajas temperaturas  $T < T_{ODT}$ , domina la energía de interacción monómero-monómero produciendo la nanoseparación de fases.

La teoría de nanoseparación de fases de copolímeros puede separarse en dos límites característicos, de segregación débil y fuerte [44, 45]. Por un lado, el límite de segregación débil es válido para cadenas cortas o temperaturas cercanas a la  $T_{O/D}$ , mientras el límite de segregación fuerte es válido para cadenas muy largas o bajas temperaturas [45, 96]. La separación en fase de copolímeros es favorecida por la entalpía de mezcla, la cual es proporcional al parámetro de Flory-Huggins  $\chi$ , que es inversamente proporcional a la temperatura. Por otro lado, una penalización entrópica es proporcionada por la conformación de la cadena, la cual es proporcional al grado de polimerización  $N$ . El parámetro reducido  $\chi N$  expresa el balance entálpico-entrópico que caracteriza la separación de fase

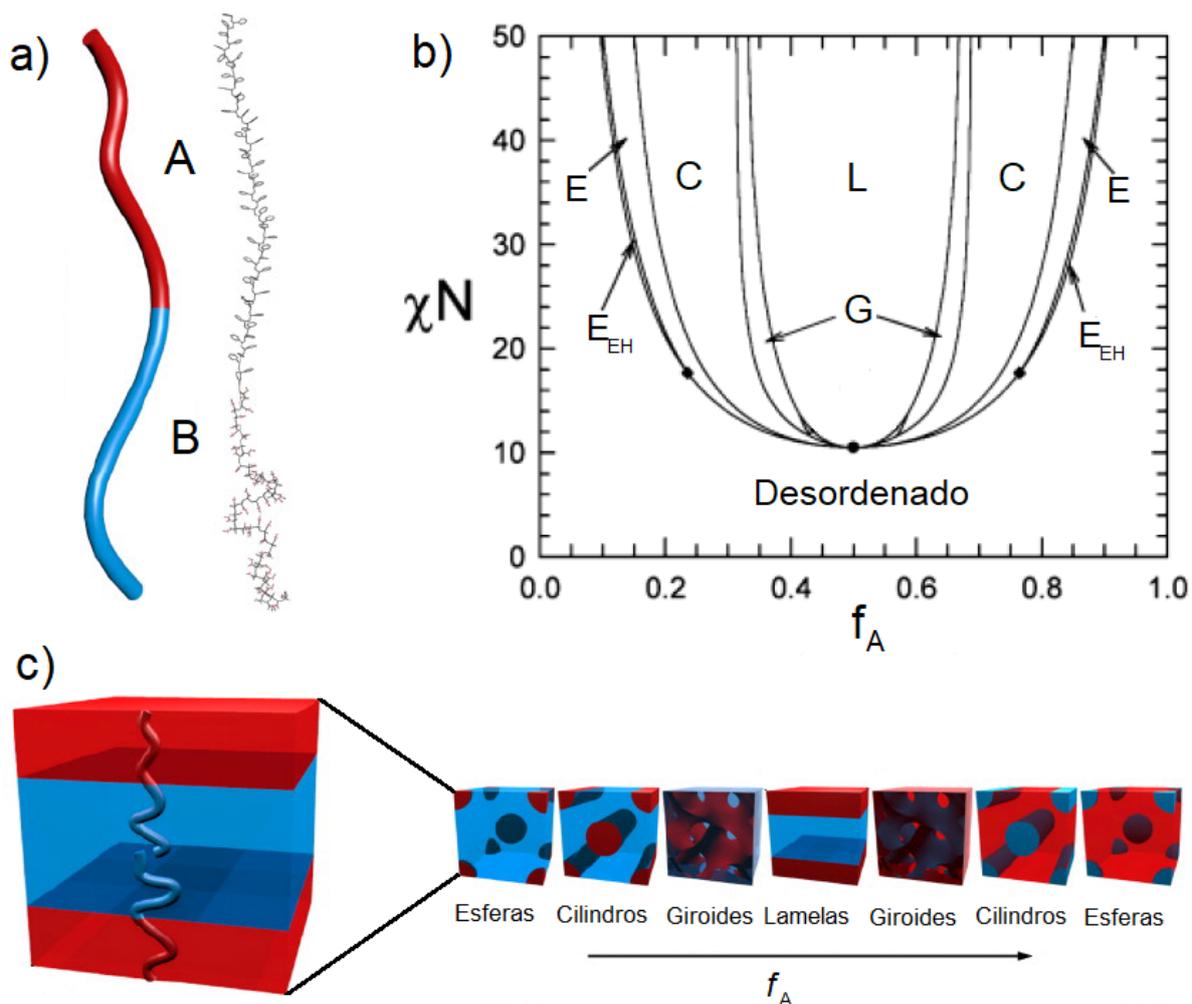


Figura 2.3: a) Esquema representativo de un copolímero dibloque AB, b) diagrama de teórico para un copolímero dibloque AB en función de la fracción volumétrica  $f$  del bloque A, con L: lamelas, G: giroide, C: cilindros, E: esferas,  $E_{EH}$ : esferas empaquetadas hexagonalmente. c) Distintas estructuras de equilibrio en función de  $f_A$  [29, 95].

de un copolímero. La transición de fase ocurre a un valor crítico de  $\chi N$ , que depende de la composición del copolímero (parametrizada por  $f$ ). Para un copolímero dibloque simétrico ( $f = 0,5$ ), la teoría de campo medio predice un valor crítico  $(\chi N)_c \simeq 10,5$  y en ese caso, la fase ordenada se forma para  $\chi N > (\chi N)_c$  [45, 96]. Como la segregación del copolímero bloque depende de  $\chi N$ , para  $\chi N$  cerca de la  $T_{ODT}$  ( $10,5 \leq \chi N \leq 12$ ) y para un copolímero simétrico el perfil de composiciones es aproximadamente sinusoidal (segregaciones débiles) [45, 79]. A valores más grandes de  $\chi N$  ( $\chi N \gtrsim 40$ ), la composición es altamente segregada, los dominios son bien definidos, y los perfiles de densidad tienden

a tomar la forma de escalones, con interfases agudas. Este es el límite denominado de segregaciones fuertes [56, 139].

### 2.2.1. Films delgados de copolímeros bloque

El diagrama de fase y los patrones de equilibrio que se muestran en la figura 2.3 para copolímeros en fundido cambia notablemente por efectos de confinamiento. Dependiendo de la escala de confinamiento y de la afinidad de cada bloque con el sustrato, se pueden obtener una gran variedad de morfologías [21, 29, 93, 150]. Si al copolímero se lo confina a un film delgado, la superficie genera efectos que modifican las morfologías en volumen. Por otro lado, si al copolímero se lo confina en nanogotas o nanofibras, las morfologías de equilibrio observadas en volumen también pueden ser frustradas, derivando en la aparición de nuevas estructuras y simetrías [23, 88, 163]. Para films suficientemente delgados, con espesores del orden del radio de giro de las macromoléculas, las fases de equilibrio típicas se muestran en la figura 2.4. Dichas fases son (a) lamelas paralelas al sustrato, (b) lamelas perpendiculares al sustrato, (c) esferas en orden hexagonal, (d) cilindros paralelos al sustrato y (e) cilindros perpendiculares al sustrato.

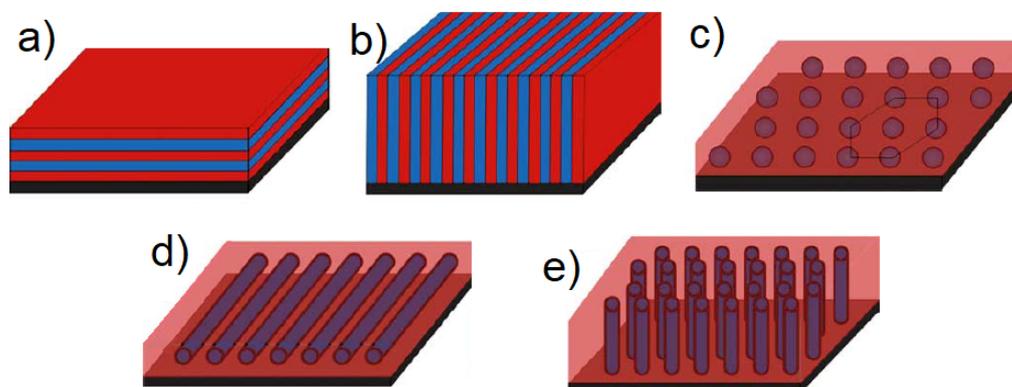


Figura 2.4: Morfologías de copolímeros bloque confinados en films delgados: a) lamelas paralelas al sustrato, b) lamelas perpendiculares al sustrato, c) esferas en orden hexagonal, d) cilindros paralelos al sustrato y e) cilindros perpendiculares al sustrato.

Una de las aplicaciones más atractivas de los films delgados de copolímeros son las máscaras precursoras para nanolitografía. Estos films autoensamblados [14, 98] tienen gran capacidad de generar estructuras ordenadas en la nanoescala. Las principales ventajas de estos sistemas son la alta resolución de los patrones, bajo costo y amplia compa-

tibilidad con técnicas convencionales de procesamiento [29, 46, 93]. Los films se utilizan como una plantilla, donde los patrones autoensamblados formados por el copolímero son transferidos (mediante procesos físicos o químicos) a otros sustratos con algún interés particular.

Uno de los inconvenientes de las técnicas de autoensamblado para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas es la falta de orden de largo alcance debido a la presencia de defectos en la nanoestructura. Se han desarrollado diversas estrategias con el fin de generar patrones bien ordenados libres de defectos estructurales. Por ejemplo, se ha implementado la introducción de campos externos para favorecer el ordenamiento (como la utilización de campos eléctricos, campos de tensión de corte, modificación química del sustrato, etc).

### 2.2.2. Aplicaciones nanotecnológicas

Los copolímeros bloque tienen aplicación directa en la nanoescala, como la formación de membranas con porosidad controlada para filtración, membranas de conducción iónica y semiconductores, materiales ópticos o para transferencia de los nanopatrones que estos forman cuando se los confina en monocapas de films delgados, como se muestra en la figura 2.5 [101, 155].

Debido a la velocidad diferencial ante ataques químicos o por radiación, los métodos de transferencia permiten eliminar uno de los bloques conservando la simetría del patrón y permitiendo formar nanoplantillas o arreglos de nanocables. Entre las técnicas de ataque preferencial más comúnmente empleadas, se encuentran la ozonización, radiación UV y el ataque con iones reactivos denominada **RIE** (del inglés, *reactive ion etching*).

En 1997, Park y su equipo de colaboradores [114] realizó unos de los primeros trabajos de nanolitografía con copolímeros logrando transferir un patrón de esferas de PI-*b*-PS (poli(isopreno-*b*-estireno)) a un sustrato de silicio, obteniendo arreglos de nanopuntos de alta densidad (en el orden de los  $10^{11}$  puntos por centímetro cuadrado). Estos nanopuntos fueron utilizados por ejemplo, para hacer discos rígidos de almacenamiento digital [109]. Las monocapas perforadas o membranas porosas pueden usarse también como nanofiltros moleculares para filtración de virus y *screening* de ADN [3, 16, 167].

Actualmente, se han encontrado diversas formas en que los copolímeros en fundido y en films delgados pueden ser aprovechados para generar nano-estructuras de diferentes tipos de materiales [3, 16, 25, 78, 80, 110, 114, 115, 167, 169]. Pero el principal problema

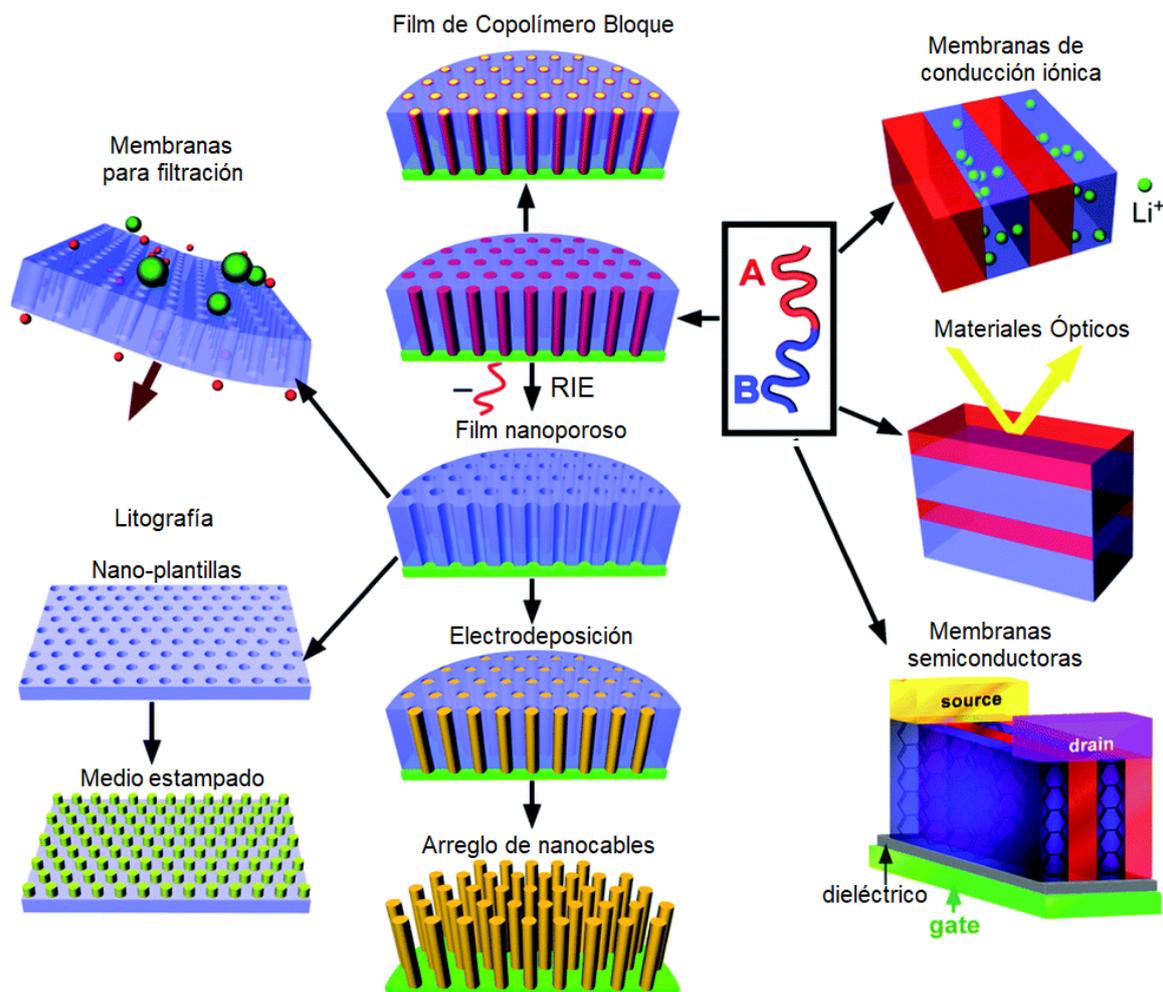


Figura 2.5: Diversas aplicaciones nanotecnológicas de los copolímeros bloque [58].

es que inherentemente al proceso de autoensamblado aparecen defectos topológicos, que rompen simetrías traslacionales y orientacionales de largo alcance en el patrón que para la mayoría de las aplicaciones son requeridas, tales como la fabricación de medios de almacenamiento magnético o memorias flash [46, 93, 116, 147]. Se han empleado distintas técnicas, incluyendo *grafo-epitaxy*, flujo de corte, campos eléctricos, barrido por gradiente de temperatura para producir patrones bien ordenados. No obstante, el control y la aniquilación de los defectos es todavía un tema de estudio.

### 2.2.3. Defectos topológicos elementales

En ciencia de materiales, los defectos topológicos constituyen unos de los elementos fundamentales para la determinación de propiedades dinámicas y de equilibrio de fases condensadas, como por ejemplo su elasticidad o los mecanismos de transiciones de fase [22, 111]. Una capa individual de copolímero dibloque desarrolla una simetría esméctica caracterizada por la orientación local del vector director [50, 41]. En fases esmécticas, los defectos involucran distorsiones en el campo director y son llamados disclinaciones y dislocaciones. [41, 50, 119, 157]

La figura 2.6 se muestran los defectos topológicos que típicamente aparecen en sistemas de copolímeros bloque cuasi-bidimensionales con simetrías esméctica y hexagonal [50, 99]. Se observa que mientras las disclinaciones destruyen el orden orientacional, las dislocaciones rompen el orden traslacional e introducen distorsiones en el vector director.

En fases esmécticas [64], tales como monocapas de cilindros y lamelas, los defectos elementales también son las disclinaciones, esto es, regiones donde la orientación del director<sup>1</sup> cambia en un ángulo de  $\pi$  (disclinación positiva) o  $-\pi$  (disclinación negativa), al describir un camino alrededor de las mismas. Las disclinaciones positivas y negativas pueden combinarse para formar una dislocación, que es un defecto mucho menos energético ya que sólo rompe simetrías traslacionales. La figura 2.6 muestra un esquema de los defectos elementales en estos dos sistemas.

En la fase hexagonal, los defectos elementales son los puntos del sistema que tienen un número de coordinación distinto de 6. Se los llama disclinaciones (debido a que estos defectos producen **dis**continuidades en la **inclinación** del cristal), y típicamente son puntos con 5 (disclinación positiva) o 7 (disclinación negativa) vecinos. Las disclinaciones rompen simetrías de traslación y rotación, con lo cual son muy energéticas. Cuando una disclinación positiva y otra negativa se localizan como primeras vecinas en la fase hexagonal forman un defecto compuesto denominado *dislocación*.

La figura 2.6c muestra un esquema de las disclinaciones y dislocaciones de un sistema hexagonal. Las dislocaciones sólo rompen simetrías traslacionales, son menos energéticas y, mucho más frecuentes que las disclinaciones. En sistemas hexagonales, las dislocaciones pueden agruparse en arreglos lineales formando bordes de grano que delimitan dominios hexagonales de distinta orientación.

---

<sup>1</sup>El director, indica la dirección local de la fase esméctica respecto a un eje de referencia.

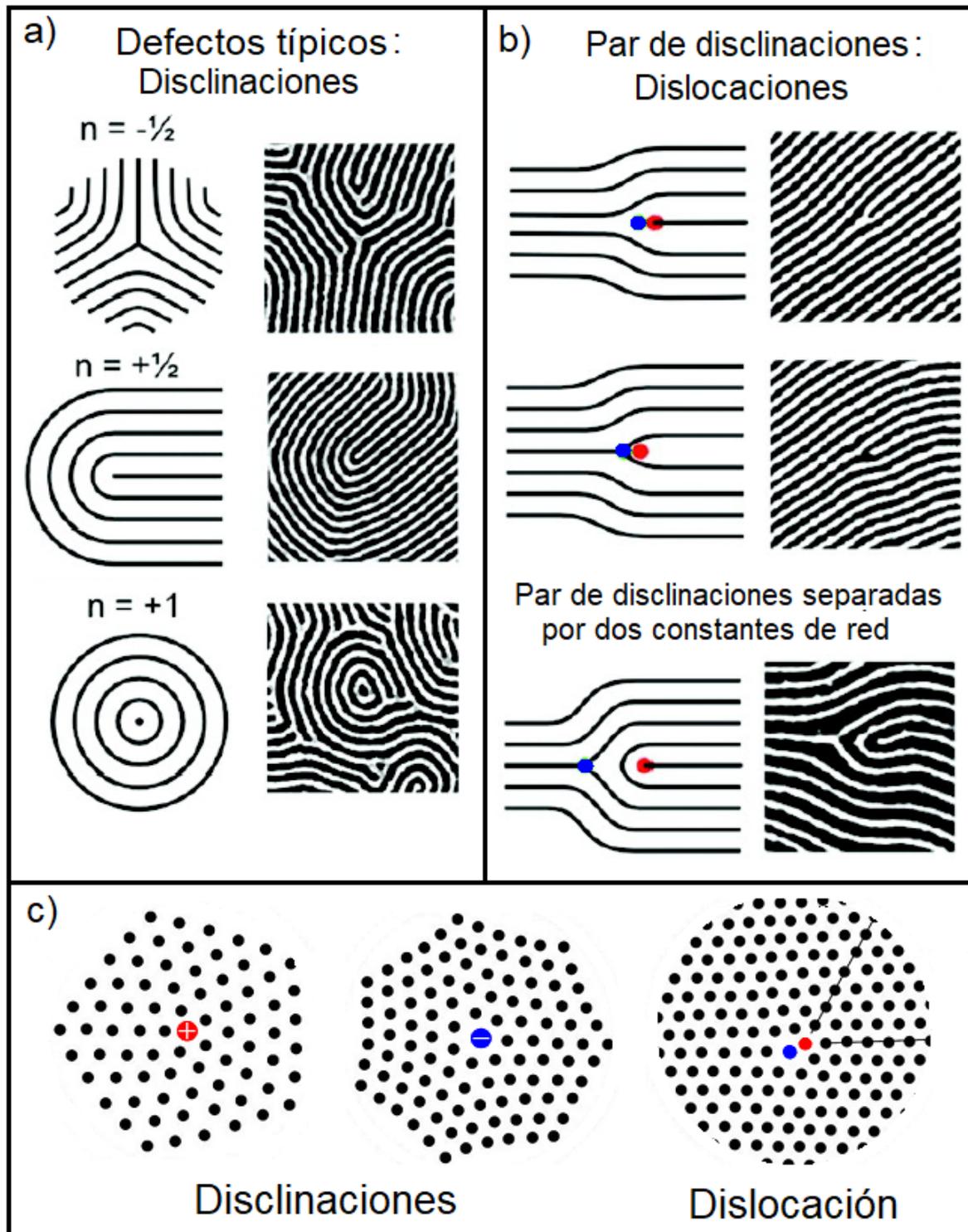


Figura 2.6: Defectos topológicos típicos en a) y b) sistemas esmécticos y c) hexagonales.

A diferencia de las disclinaciones en sistemas hexagonales, en sistemas esmécticos, estos defectos involucran una menor penalización energética por lo cual están presentes

de manera aislada en diversos sistemas esméticos.

Por múltiples factores (fluctuaciones térmicas, impurezas, fluctuaciones de densidad, etc.), las transiciones de fase espontáneas de los copolímeros hacia estructuras ordenadas contribuyen a la aparición de defectos en el sistema.

Como se indicó en la sección anterior, entender cómo se producen los defectos y los mecanismos físicos involucrados en su eliminación es fundamental, pues la mayoría de las aplicaciones tecnológicas requieren ordenamiento de largo alcance (sistemas con baja densidad de defectos).

### 2.3. Modelo de campo medio de Ohta-Kawasaki

El ordenamiento de un sistema de copolímero bloque puede ser descrito adecuadamente utilizando el modelo del funcional de energía libre adaptada para copolímeros bloque de Ohta-Kawasaki en conjunto con la dinámica de Cahn-Hilliard para un parámetro de orden conservado [112, 122, 128, 170]. Este modelo es similar al enfoque de campo medio utilizado para describir diversos fenómenos de formación de patrones que involucran interacciones competitivas, incluyendo transiciones de fase orden-orden, y orden-desorden, fusión, dinámica de formación de defectos y sistemas cristalinos [74, 118, 122, 128, 146, 156, 162]. Una de las características más importantes de la teoría de campo medio es su eficiencia en determinar escalas de tiempo difusivas, lo cual permite explorar la dinámica involucrada en la difusión y aniquilación de defectos topológicos [119, 156].

El funcional de energía libre de Ginzburg-Landau,  $F$ , puede ser expresado en función del parámetro de orden,  $\psi$ , el cual se define en términos de densidades locales de cada bloque del copolímero como  $\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{\rho_A(\mathbf{r}, t) - \rho_B(\mathbf{r}, t)}{2\rho_0}$ , donde  $\rho_A(\mathbf{r}, t)$  y  $\rho_B(\mathbf{r}, t)$  son las densidades locales de cada bloque,  $A$  y  $B$  respectivamente. Dicho funcional  $F(\psi)$ , además es posible separarlo en dos términos que modelan interacciones de corto y largo alcance,  $F_s(\psi)$  y  $F_l(\psi)$ , respectivamente.

$$F(\psi) = F_s(\psi) + F_l(\psi) \quad (2.1)$$

El término de largo alcance en la energía libre surge de la conectividad de los dos bloques y se puede expresar como [112]:

$$F_l(\psi) = \frac{\beta}{2} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \quad (2.2)$$

donde el operador de Green  $G(\mathbf{r})$  es la solución de  $\nabla^2 G(\mathbf{r}) = -\delta(\mathbf{r})$ .

El término de corto alcance tiene la forma típica de Landau,

$$F_s(\psi) = \int d\mathbf{r} [\mathcal{H}(\psi) + \frac{D}{2} |\nabla\psi|^2] \quad (2.3)$$

donde  $\mathcal{H}(\psi)$  representa la energía libre de mezcla de los homopolímeros A y B desconectados, y  $\frac{D}{2} |\nabla\psi|^2$  representa el costo energético de la inhomogeneidad de la composición.

La constante positiva  $D$  es una penalización por formar interfases, originada por las interacciones de corto alcance debido a la incompatibilidad termodinámica entre los bloques y escala con el segmento estadístico de Kuhn  $b$  como  $D = \frac{b^2}{48f(1-f)} \sim b^2$  [113]. Dicha constante  $b$  considera las interacciones originadas por el enlace que une los bloques del copolímero. La energía libre  $\mathcal{H}(\psi)$  tiene forma de doble pozo no simétrico [112, 128].

$$\mathcal{H}(\psi) = \frac{1}{2} [-\tau + a(1 - 2f)^2] \psi^2 + \frac{v}{3} (1 - 2f) \psi^3 + \frac{u}{4} \psi^4 \quad (2.4)$$

Los parámetros  $a$ ,  $v$ ,  $\beta$  y  $u$  están relacionados con funciones de correlación derivadas por Leibler (conocidas como *vertex functions*), aunque generalmente son considerados como parámetros fenomenológicos [79]. La constante  $f$  mide la asimetría del copolímero y la constante  $\tau$  está relacionada con la temperatura del sistema y depende linealmente del parámetro de Flory-Huggins  $\chi$ , como  $\tau = 8f(1-f)\rho_0\chi - \frac{2s(f)}{f(1-f)N}$  donde  $\rho_0$  es la densidad del monómero,  $N = N_A + N_B$  el número total de monómeros en las cadenas del copolímero dibloque, y  $s(f)$  una constante del orden de la unidad [79]. El parámetro de interacción de Flory-Huggins  $\chi$  mide la incompatibilidad entre dos unidades de monómeros y depende de la temperatura  $T$  como  $\chi = \alpha + \frac{\gamma}{T}$ , donde  $\alpha$  y  $\gamma$  son constantes fenomenológicas. Por lo tanto, se observa que a medida que  $\tau$  aumenta, la temperatura decrece.

En el límite de segregación suave, la expresión de la energía libre de largo alcance  $F_l$ , puede expandirse en torno a un valor crítico  $k_c^4 = \frac{\beta}{D}$ . La expresión a continuación:

$$F_l(\psi) = \frac{\beta}{2} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\psi(\mathbf{r}) - \bar{\psi})(\psi(\mathbf{r}') - \bar{\psi}) \quad (2.5)$$

puede ser expresada empleando la transformada de Fourier como

$$F_l(\mathbf{k}) = \frac{\beta}{2} \psi_{\mathbf{k}} \frac{1}{k^2} \psi_{-\mathbf{k}} \quad (2.6)$$

siendo  $\psi_{\mathbf{k}}$  la transformada de Fourier del parámetro de orden.

Considerando que una función genérica puede expandirse en serie de potencias en torno a un valor  $a$ , como:

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x - a) + \frac{1}{2}f''(a)(x - a)^2 + \dots \quad (2.7)$$

y utilizando la expresión anterior para expandir la función  $f(x) = \frac{1}{k^2}$  en torno al modo dominante  $k_c$  ( $k^2 = k_c^2$ ), reemplazando  $a = k_c^2$ , se tiene que:

$$\frac{1}{k^2} \approx \frac{1}{k_c^2} - \frac{1}{k_c^4}(k^2 - k_c^2) + \frac{1}{k_c^6}(k^2 - k_c^2)^2 + \dots \quad (2.8)$$

con lo cual,  $F_l(\psi)$  queda como,

$$F_l(\psi) \simeq \frac{3}{2}\sqrt{\beta D}\psi^2 - \frac{3}{2}D|\nabla\psi|^2 + \frac{1}{2}\frac{D^{3/2}}{\sqrt{\beta}}(\nabla^2\psi)^2 \quad (2.9)$$

Uniendo los términos de la energía libre de Ginzburg-Landau de corto y largo alcance,  $F(\psi) = F_l(\psi) + F_s(\psi)$ , la energía total queda como:

$$F(\psi) \simeq \frac{1}{2}[-\tau + a(1 - 2f)^2 + 3(\beta D)^{1/2}]\psi^2 + \frac{v}{3}(1 - 2f)\psi^3 + \frac{u}{4}\psi^4 + \quad (2.10)$$

$$- D|\nabla\psi|^2 + \frac{1}{2}\frac{D^{3/2}}{\sqrt{\beta}}(\nabla^2\psi)^2$$

La evolución temporal del parámetro de orden responde a una dinámica difusiva para un parámetro de orden conservado y está determinada por la siguiente ecuación, denominada de Cahn-Hilliard:

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = M\nabla^2\frac{\delta F(\psi)}{\delta\psi} + \zeta(\mathbf{r}, t) \quad (2.11)$$

Siendo  $M$  un coeficiente de movilidad fenomenológico (típicamente fijado en  $M = 1$ ), y  $\zeta(\mathbf{r}, t)$  un término de ruido aleatorio, con valor medio cero e intensidad  $\eta_0$  determinada por la relación entre fluctuaciones y disipación:  $\langle \zeta(\mathbf{r}, t)\zeta(\mathbf{r}', t') \rangle = 2M\eta_0\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(t - t')$  [11].

Por otro lado, como los sistemas simulados en esta tesis corresponden a sistemas multicapas, fue necesario adicionar a la energía un término de energía potencial de manera tal de poder confinar al copolímero en capas:

$$F_\Lambda = \Lambda_1\frac{\psi^2}{2} + \Lambda_2\psi \quad (2.12)$$

donde el término cuadrático en  $\psi$  es un término repulsivo que permite que el film quede confinado entre dos paredes, mientras que el término lineal en  $\psi$  es un término de afinidad, que da lugar a que uno de los dos bloques sienta preferencia por las paredes que lo confinan. El potencial  $\Lambda(z)$  es de la forma:

$$\Lambda_{1,2}(z) = \frac{A_{1,2}}{2} [2 + \tanh(-(z - z_{min})w) - \tanh(-(z - z_{max})w)] \quad (2.13)$$

donde  $z$  es la variable perpendicular al sustrato,  $A_1$  y  $A_2$  son las amplitudes del potencial, donde típicamente  $A_2 = A_1/10$  y  $z_{min}$ ,  $z_{max}$  y  $w$ , son constantes que delimitan el ancho del potencial y varían de acuerdo al número de capas del sistema multicapas.

En la figura 2.7 se muestra una imagen descriptiva del potencial  $\Lambda_{1,2}(z)$  aplicado en el eje  $z$ . Se emplearon condiciones de borde periódicas en los ejes  $(x,y)$ .

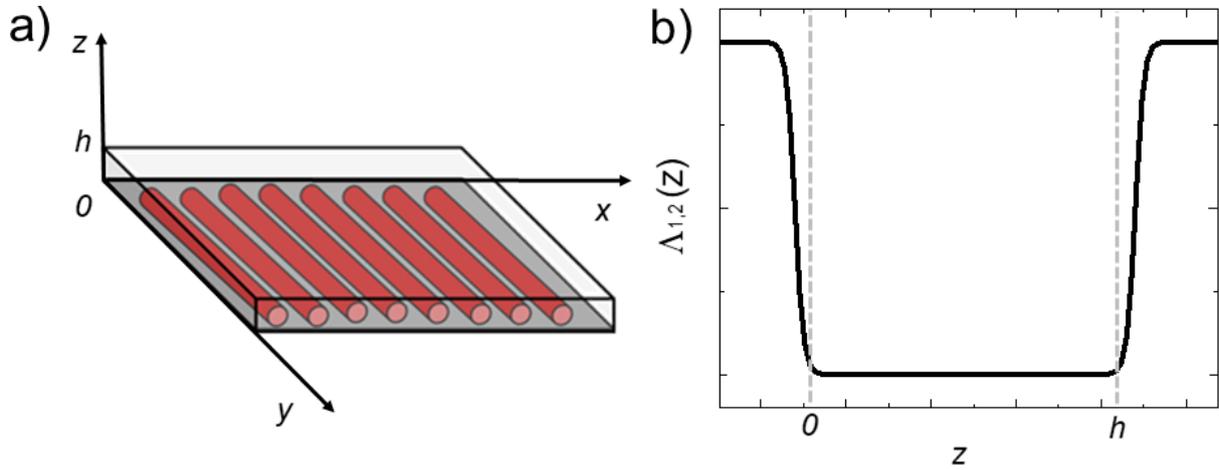


Figura 2.7: a) Imagen descriptiva del sistema 3D modelado con simetría cilíndrica, donde en las coordenadas  $x$  e  $y$  las condiciones son periódicas, mientras que en  $z$  el film se encuentra confinado por el potencial  $\Lambda_{1,2}(z)$ . b) Representación del potencial  $\Lambda_{1,2}(z)$ .

Reemplazando el funcional  $F(\psi)$ , la ecuación de dinámica de Cahn-Hilliard queda como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} = & \nabla^2 [-\tau + a(1 - 2f)^2 + 3(\beta D)^{1/2} \psi + v(1 - 2f) \psi^2 + w \psi^3 + \\ & + 3D \nabla^2 \psi + \frac{D^{3/2}}{\sqrt{\beta}} (\nabla^4 \psi) + \Lambda_1 \psi + \Lambda_2] \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde los valores de las constantes dependen de la simetría del problema y se los detallará posteriormente en cada uno de los siguientes capítulos.

En el presente trabajo doctoral, se estudia la dinámica de ordenamiento de films delgados de copolímero bloque resolviendo numéricamente la ecuación 2.14.

## 2.4. Teoría autoconsistente de campos (SCFT)

La teoría autoconsistente de campos (SCFT) es uno de los métodos más poderosos para estudiar el autoensamblado de sistemas complejos, como los fluidos, polímeros y otros sistemas de materia condensada blanda. Fue propuesto por Edwards varias décadas atrás [33] y se extendió por primera vez a los copolímeros de bloques por Helfand en 1975 [55]. La idea de SCFT es reemplazar el problema de muchos cuerpos por el problema de una cadena gaussiana ideal en un potencial de campo medio efectivo creado por las otras cadenas, como se muestra en la figura 2.8. La teoría permite el cálculo del campo medio para copolímeros de bloques y mezclas utilizando un modelo de grano grueso. En el caso de los copolímeros bloques, SCFT describe una gran variedad de fases y permite además establecer la estabilidad de diferentes morfologías. En esta tesis se utilizó SCFT en films delgados de copolímero bloque para analizar su estructura de equilibrio [96, 97, 136].

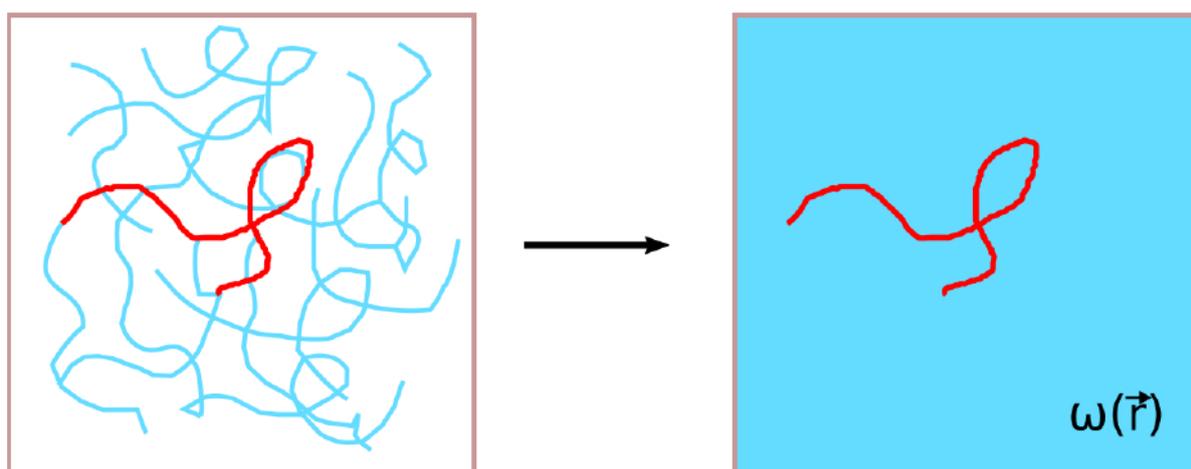


Figura 2.8: Imagen descriptiva de la aproximación del campo medio de SCFT en un sistema de cadenas idénticas. En el panel izquierdo se estudia una única cadena (la roja), y en el panel derecho se estudia a esa misma cadena bajo la influencia de un campo medio  $\vec{\omega}(\vec{r})$  generado por las otras cadenas. El campo medio depende de la concentración local de monómeros.

Se considera una mezcla de  $n$  moléculas de copolímero dibloque  $AB$  en un volumen  $V$ , cada uno compuesto por  $N$  segmentos de los cuales una fracción  $f$  forma el bloque  $A$ . Se supone que los segmentos  $A$  y  $B$  tienen la misma longitud de Kuhn  $b$ . La mezcla se encuentra confinada en un film delgado con área  $L_x$  y espesor  $h$ .

Los operadores de concentración microcópica de los segmentos  $A$  y  $B$  en un punto  $\mathbf{r}$  están definidos como:

$$\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) = \frac{N}{\rho_0} \sum_{j=1}^n \int_0^f ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(s)) \quad (2.15)$$

$$\hat{\phi}_B(\mathbf{r}) = \frac{N}{\rho_0} \sum_{j=1}^n \int_f^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(s)) \quad (2.16)$$

respectivamente. Estas concentraciones son adimensionales al dividir las por la densidad de segmento promedio  $\rho_0$  ( $\rho_0 = \frac{nN}{V}$ ).

La interacción de la mezcla con el potencial esta dada por:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_I = & k_B T \rho_0 \chi \int d\mathbf{r} \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) + k_B T \rho_0 \frac{\kappa}{2} \int d\mathbf{r} \left[ \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) - 1 \right]^2 \\ & + k_B T \rho_0 \int d\mathbf{r} H(\mathbf{r}) \left[ \Lambda_A \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \Lambda_B \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

donde  $\chi$  es el parámetro de Flory-Huggins que mide la incompatibilidad energética entre los segmentos  $A$  y  $B$ ,  $\kappa$  es el parámetro de compresibilidad inversa, y  $\Lambda_{A,B}$  y  $H(\mathbf{r})$  son campos de superficie. Se considera  $k_B T = 1$  por simplicidad de la notación.

$$H(\mathbf{r}) = \begin{cases} (1 + \cos(\pi z/\epsilon)) & 0 \leq z \leq \epsilon \\ 0 & \epsilon \leq z \leq h - \epsilon \\ (1 + \cos(\pi(h-z)/\epsilon)) & h - \epsilon \leq z \leq h \end{cases} \quad (2.18)$$

con  $\epsilon = 0,2R_g$ .  $\Lambda_{A,B}$  representa la fuerza de la interacción entre el bloque  $A$  o  $B$ , respectivamente, y las superficies en  $z = 0$  y  $z = h$ .

Los cálculos se realizan en el ensamble gran canónico con la energía libre:

$$\begin{aligned} F_{GC} = & -e^\mu Q + \rho_0 \int d\mathbf{r} \left[ \chi \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) + \frac{\kappa}{2} (\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}) - 1)^2 \right] \\ & - \frac{\rho_0}{N} \int d\mathbf{r} [\omega_A(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r}) + \omega_B(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r})] \\ & + \rho_0 \int d\mathbf{r} H(\mathbf{r}) [\Lambda_A \phi_A(\mathbf{r}) + \Lambda_B \phi_B(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.19)$$

donde  $Q$  es la función de partición de una cadena de polímero sin interacciones,

$$Q = \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, 1-s) \quad (2.20)$$

y  $q(\mathbf{r}, s)$  y  $q^\dagger(\mathbf{r}, s)$  satisfacen la ecuación de difusión modificada [96]:

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = R_g^2 \nabla^2 q(\mathbf{r}, s) - \omega_\alpha(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, s) \quad (2.21)$$

con

$$\omega_\alpha(\mathbf{r}, s) = \begin{cases} \omega_A(\mathbf{r}, s) & \text{for } 0 < s < f \\ \omega_B(\mathbf{r}, s) & \text{for } f < s < 1 \end{cases} \quad (2.22)$$

y la condición inicial  $q(\mathbf{r}, 0) = 1$ . La ecuación de difusión para  $q^\dagger(\mathbf{r}, s)$  es semejante a la de  $q(\mathbf{r}, s)$ , pero con  $\omega_\alpha(\mathbf{r}, s)$  reemplazado por  $\omega_\alpha(\mathbf{r}, 1 - s)$  y la misma condición inicial,  $q^\dagger(\mathbf{r}, 0) = 1$ .

Al encontrar el extremo de la energía libre con respecto a  $\omega_{A,B}(\mathbf{r})$  y  $\phi_{A,B}(\mathbf{r})$ , se obtienen las ecuaciones autoconsistentes,

$$\omega_A(\mathbf{r}) = N\chi\phi_B(\mathbf{r}) + N\kappa[\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}) - 1] + N\Lambda_A H(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

$$\omega_B(\mathbf{r}) = N\chi\phi_A(\mathbf{r}) + N\kappa[\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}) - 1] + N\Lambda_B H(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

$$\phi_A(\mathbf{r}) = e^\mu \int_0^f ds q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, 1 - s) \quad (2.25)$$

$$\phi_B(\mathbf{r}) = e^\mu \int_f^1 ds q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, 1 - s) \quad (2.26)$$

Las soluciones de las ecuaciones de campo medio no son triviales dado que las ecuaciones de difusión son autoconsistentes y por ello solo pueden resolverse mediante un proceso iterativo. El esquema general del algoritmo numérico para resolver las ecuaciones autoconsistentes se muestra en el diagrama de flujo de la figura 2.9.

El diagrama de flujo describe los pasos involucrados en el algoritmo numérico que se utiliza para resolver las ecuaciones de SCFT. El primer paso del algoritmo es hacer una buena propuesta para los valores iniciales de los campos  $\omega_\alpha(\mathbf{r})$ . A partir de estos campos iniciales, se resuelven las ecuaciones de difusión modificada (ecuación 2.21) para obtener los propagadores  $q(\mathbf{r}, s)$  y  $q^\dagger(\mathbf{r}, 1 - s)$ . Luego, es posible calcular los nuevos campos  $\omega_\alpha(\mathbf{r})$  y compararlos con la condición de convergencia de SCFT. Si la condición de convergencia no se alcanza entonces se actualizan los campos y se vuelven a utilizar como entrada para las ecuaciones de difusión modificadas 2.21, y todo el procedimiento se repite hasta que se alcanza la condición de convergencia SCFT. Si se alcanza la condición de convergencia, entonces se obtienen las soluciones finales de las ecuaciones 2.21 y la energía libre del sistema se calcula a través de la ecuación 2.19.

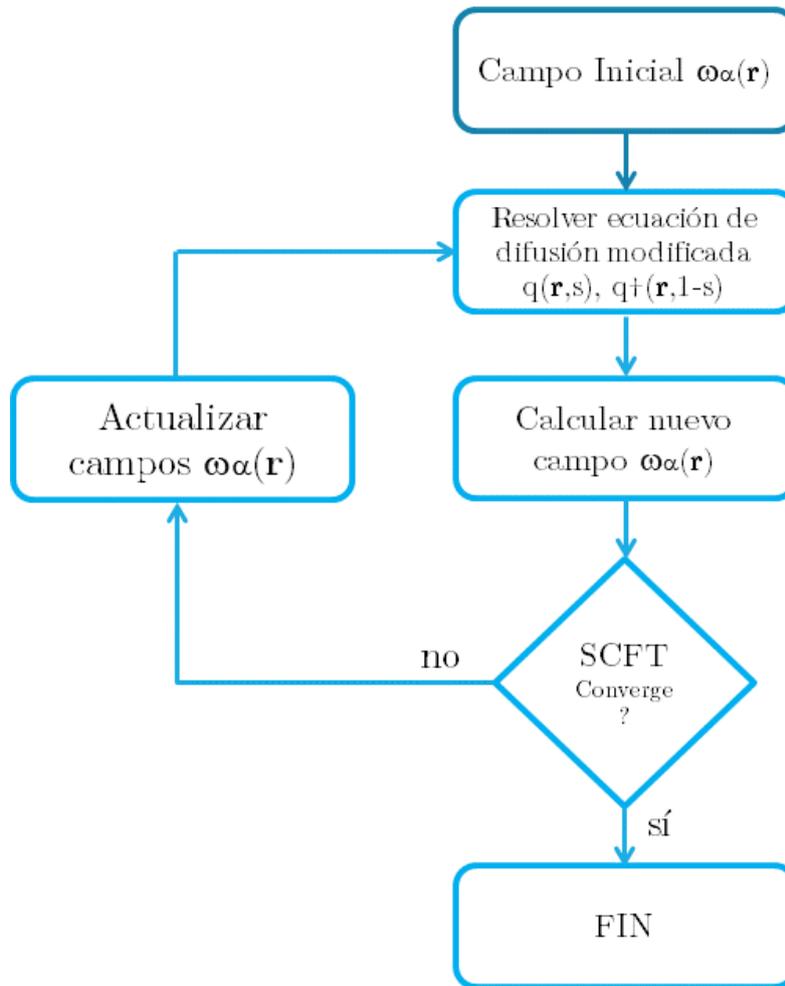


Figura 2.9: Diagrama de flujo del esquema autoconsistente.

### 2.4.1. Determinación del grado de ordenamiento mediante las funciones de correlación

Para cuantificar el grado de ordenamiento en sistemas 2D es posible calcular las longitudes de correlación orientacional  $\xi_6$  y  $\xi_2$  correspondientes a los estados hexagonales y esmécticos, respectivamente.

En primer lugar es necesario determinar los campos de orientación  $\theta_n(\mathbf{r})$  con  $n = 6(n = 2)$  sea a partir de imágenes de AFM o de los patrones obtenidos a partir de simulaciones para patrones hexagonales (esméticos). Acá  $\mathbf{r}$  es la posición en el plano,  $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j}$ , con  $\mathbf{i}$  y  $\mathbf{j}$  en base cartesiana.

En el caso de los sistemas hexagonales, se emplean herramientas estándar para identificar la posición de dominios individuales. Luego, se realiza una triangulación de Delaunay para determinar la orientación local de la red  $\theta_6(\mathbf{r})$  respecto a un eje de referencia. En el

caso del sistema esméctico se calcula el campo de orientación  $\theta_2(\mathbf{r})$  teniendo en cuenta la doble degeneración orientacional en el sistema esméctico respecto a sus gradientes. Una vez obtenido los campos de orientación  $\theta_n(\mathbf{r})$  se genera un parámetro de orden continuo [51, 92, 93, 120, 156] :

$$\Upsilon(\mathbf{r}) = \exp[ni(\theta_n(\mathbf{r}_1) - \theta_n(\mathbf{r}_2))] \quad (2.27)$$

donde  $n = 6$  ( $n = 2$ ) para los sistemas hexagonal (esmético) y  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ .

Luego, la función de correlación orientacional

$$g_n = \langle \Upsilon(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.28)$$

se calcula a partir de dicho parámetro de orden. En este cálculo, los corchetes angulares implican promediar pares de correlaciones a una distancia dada en todos los ángulos.

Finalmente, las longitudes de correlación  $\xi_{6,2}$  se obtienen a partir del ajuste del decaimiento exponencial como [50, 99, 118, 119]:

$$g_{6,2}(r) \sim \exp(-r/\xi_{6,2}). \quad (2.29)$$

# Capítulo 3

## Preparación y caracterización de films de copolímero bloque

En el presente capítulo, se describen los polímeros y copolímeros utilizados en esta tesis y la técnica empleada para la preparación de los films delgados de copolímeros bloque.

Se detalla el mecanismo de alineación por tensión de corte que permite generar patrones esmécticos con orden orientacional y traslacional de largo alcance. También, se describe el instrumental utilizado para la caracterización de los films delgados, para su morfología por SAXS, su topología por AFM y SEM y su espesor por elipsometría e interferometría.

### 3.1. Copolímeros usados

Se utilizaron los copolímeros dibloque y tribloque con simetría cilíndrica poli(estireno-*b*-metacrilato de hexilo)PS-*b*-PHMA 33/78 y poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) SBS, respectivamente. El PS-*b*-PHMA 33/78 fue sintetizado por polimerización aniónica secuencial viviente de estireno y metacrilato de hexilo en tetrahidrofurano a -78 °C, usando LiCl como iniciador poli-butil-litio, y tiene en promedio de masa molar de 33 y 78 kg/mol para PS y PHMA, respectivamente. El mismo fue sintetizado por Raleigh L. Davis (*Universidad de Princeton* en el grupo de investigación del Prof. Dr. Richard Register) [102, 126, 134]. El peso molecular fue determinado por GPC y el resto de las características morfológicas usando SAXS (detalles en tabla). La polidispersión del dibloque es 1.06

[30].

El copolímero tribloque SBS es un copolímero comercial de Sigma-Aldrich y es utilizado sin ningún tipo de purificación, tiene 30 % en peso de estireno y una masa molar promedio en peso de 140000 g/mol.

También se utilizó un polímero poli(acido sulfónico), PSS (Sigma Aldrich), con peso molecular de 75 kg/mol, el cual es soluble en agua. El PSS se obtuvo en solución acuosa al 18 wt. %. Este polímero se utilizó como capa de sacrificio para la preparación de muestras bicapa, como se detallará en el capítulo siguiente [39].

Los homopolímeros y los polímeros base que forman los copolímeros usados en esta tesis se detallan a continuación en la siguiente tabla.

Tabla 3.1: Polímeros precursores.

Polímero	Abreviatura	$T_g$ (°C)
Poliestireno	PS	100
Metacrilato de hexilo	PHMA	-5
Polidimetilsiloxano	PDMS	-127
Polibutadieno	PB	-60

En la siguiente tabla se muestran los copolímero bloque utilizados, su nomenclatura, su masa molecular promedio ( $M_n$ ), su masa molecular promedio en peso ( $M_w$ ), el espaciado característico de la red ( $d$ ) y la temperatura de transición orden-desorden ( $T_{ODT}$ ).

Tabla 3.2: Datos de los copolímeros usados.

Nomenclatura	Morfología	$M_w/M_n$	$M_n$ (kg/mol)	$M_w$ (kg/mol)	$d$ (nm)	$T_{ODT}$ (°C)
PS- <i>b</i> -PHMA 33/78	Cilindros	1.06	104.7	111.0	39.8	> 150
SBS	Cilindros	1.06	140	140	38.3	> 300

El copolímero comercial tribloque empleado en esta tesis (SBS) tiene un relativamente alto peso molecular y presenta una alta elasticidad a temperatura ambiente debido a la red generada por los dominios de PS vítreo (Módulo de Young  $E > 200$  MPa); en la figura 3.1 se muestra un diagrama esquemático del mismo.

Por otra parte, en la figura 3.2 se muestra el perfil de SAXS correspondiente a la configuración en volumen del SBS a temperatura ambiente. La presencia de un pico

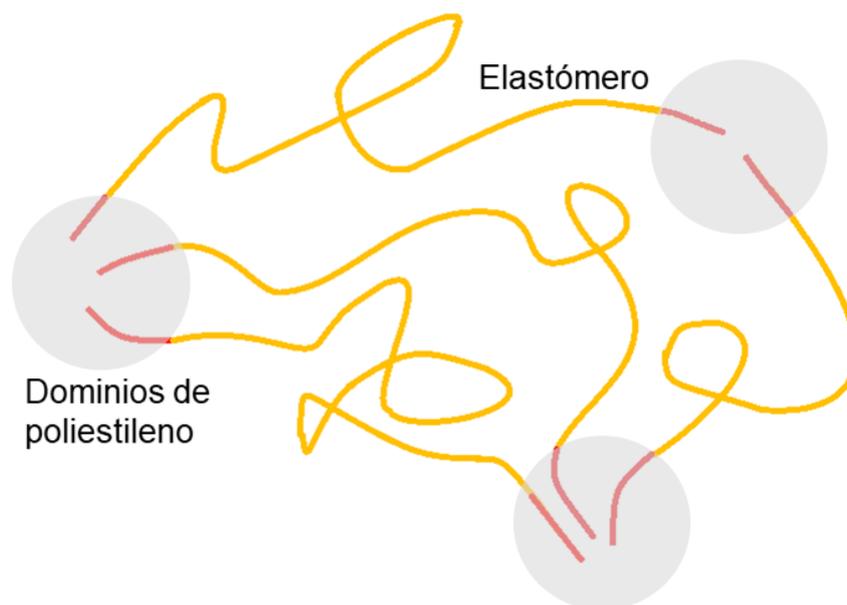


Figura 3.1: Diagrama esquemático del copolímero tribloque SBS. Los bloques B están "atados" por ambos extremos por dominios vítreos, lo cual lo convierte en un copolímero altamente elástico (elastómero termoplástico).

agudo en  $q_1 \sim 0,019 \text{ nm}^{-1}$  y de reflexiones posteriores en  $\sqrt{3}q_1$  y  $\sqrt{7}q_1$  son consistentes con la morfología de cilindros empaquetados hexagonalmente.

Para obtener más información de la morfología, los resultados de SAXS fueron ajustados a partir de expresiones analíticas para los picos de intensidad. Las funciones que se utilizaron para describir los datos experimentales son las propuestas por Forster *et al.* que consideran la contribución de una estructura hexagonal y los factores de forma para los dominios cilíndricos [34]. En este caso, se obtuvo que la distancia entre dominios de PS es de 38.3 nm, mientras que el radio de cada cilindro individual es  $R_C=11.7 \text{ nm}$ . Estos resultados son consistentes con la composición de copolímero utilizado en esta tesis que contiene un 30% de poliestireno.

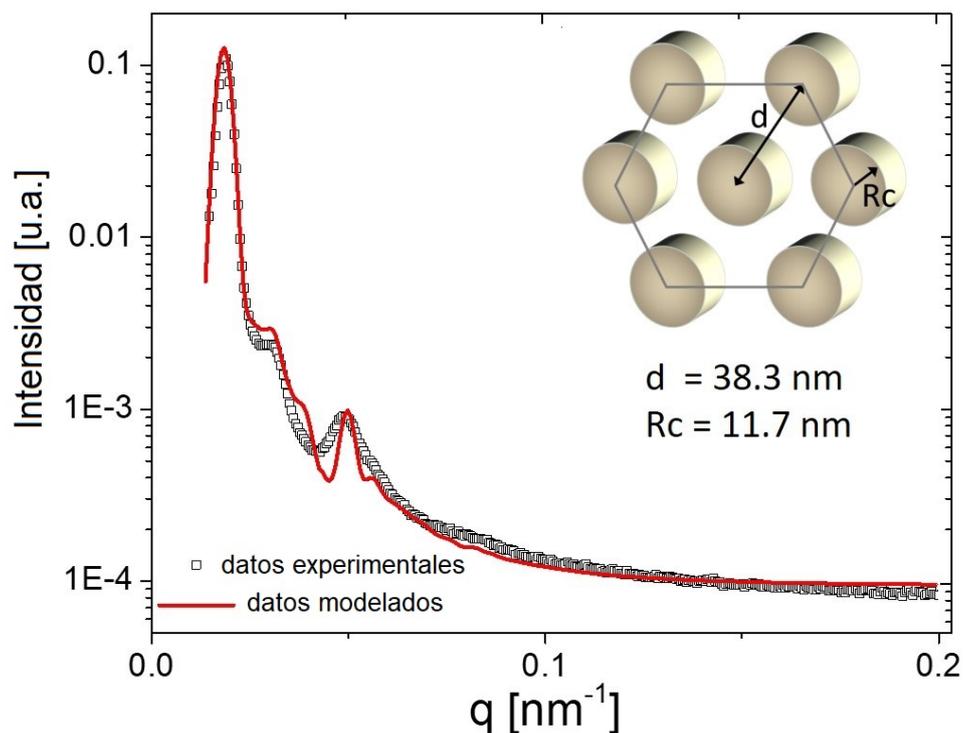


Figura 3.2: Perfil de SAXS del copolímero tribloque SBS a temperatura ambiente. Las líneas sólidas se corresponden con el ajuste experimental de los datos al modelo de scattering propuesto por Forster *et al.* [34].

## 3.2. Preparación de films delgados

Se prepararon soluciones de los copolímeros bloque utilizando tolueno de grado reactivo ACS (Fisher Scientific) como solvente. Las soluciones fueron preparadas al 1 % y al 3 % en masa.

Como sustrato para la preparación de los films delgados se utilizó silicio monocristalino (aproximadamente de  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ) fraccionados de un sustrato comercial de Silicon Quest Internacional con plano cristalino expuesto  $\langle 100 \rangle$ . Los sustratos fueron tratados antes de la deposición del copolímero, primeramente lavados con tolueno y secados sobre un flujo de nitrógeno gaseoso, quedando intacta la capa nativa superficial de óxido.

Los films delgados se obtuvieron mediante la técnica de spin-coating. Este método permite la obtención de films delgados con espesor controlado, a partir de regular la rotación del sustrato. En la figura 3.3 se muestran las etapas de operación de la técnica de spin-coating que comprende: deposición, rotación acelerada, rotación a velocidad constante, rotación desacelerada y evaporación completa del solvente.

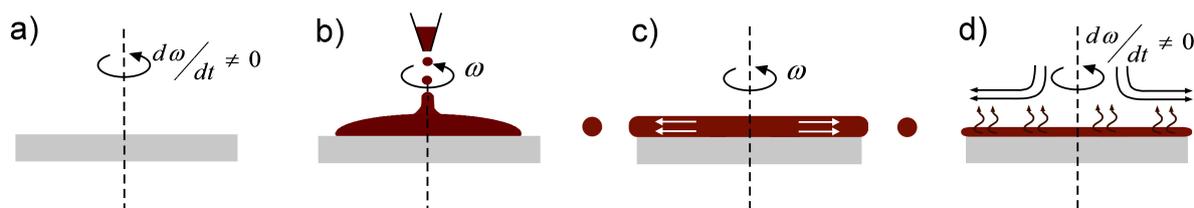


Figura 3.3: Preparación de films delgados por spin-coating. Esquema de la técnica: a) se acelera el sustrato hasta la velocidad angular necesaria, b) se deposita la solución sobre el sustrato a velocidad angular constante, c) y d) se estabiliza la rotación. La evaporación del solvente ocurre durante todo el proceso.

Una vez que el spin-coater se encuentra girando a velocidad constante se depositan las gotas de solución sobre el sustrato. El líquido fluye radialmente hacia afuera dispersándose en toda la superficie. Durante todo el proceso el tolueno se evapora dando lugar a la formación del film de copolímero.

El spin-coater utilizado es *SPS Spin Coating System*, capaz de girar entre 0 y 10000 rpm y para su funcionamiento se encuentra conectado a una bomba mecánica de vacío y a un tubo de nitrógeno gaseoso. La bomba mecánica permite mantener sujeto al sustrato durante la rotación, mientras que el nitrógeno se emplea como gas de purga del equipo.

El espesor final del film delgado no solo depende de las propiedades de la solución de copolímero (viscosidad, tensión superficial, solvente, etc) sino que también depende fuertemente de la velocidad de rotación del sustrato durante su preparación. Para ambos copolímeros, como la tensión superficial del PB/PHMA ( $\sim 31$  mN/m) es considerablemente menor a la tensión superficial del PS ( $\sim 41$  mN/m), durante el proceso de spin-coater el PB tiende a segregarse en la superficie del film delgado.

### 3.3. Determinación de las condiciones de monocapa

Para que un film sea termodinámicamente estable debe tener un número entero de capas de copolímero (monocapa, bicapa, tricapa, etc). Esto se debe a la propiedad de autoensamblado de los copolímeros [37].

Si la cantidad de material depositado supera esa cantidad (o no alcanza), el film no será estable, y al someterlo a tratamientos térmicos se reorganizará, formando terrazas

(islas o agujeros). Esta transformación puede ser fácilmente observada por medio de un microscopio óptico.

Para determinar el espesor de la monocapa se realizaron una serie de barridos en velocidad de rotación utilizando distintas muestras. Mediante un microscopio óptico (*Nikon LV150NL*) se caracterizó la superficie del film y así se identificó las condiciones de deposición adecuadas. De igual manera, se realizó un barrido en temperaturas por encima de la  $T_g$  del PS para determinar la temperatura a la cual realizar los tratamientos térmicos, y de esta manera, se pudo determinar en qué condiciones de preparación el film presenta un espesor estable.

La figura 3.4 muestra una foto de un film delgado con regiones sin copolímero, y con una y dos capas, también se detalla la misma imagen luego de someterla a un proceso de segmentación térmico para resaltar las tres zonas y se indica un esquema representativo de la forma en que se organizan las capas del film fuera de las condiciones de monocapa. Para cada solución, se deben buscar las condiciones del spin-coater para obtener una monocapa y eliminar islas y agujeros en el film.

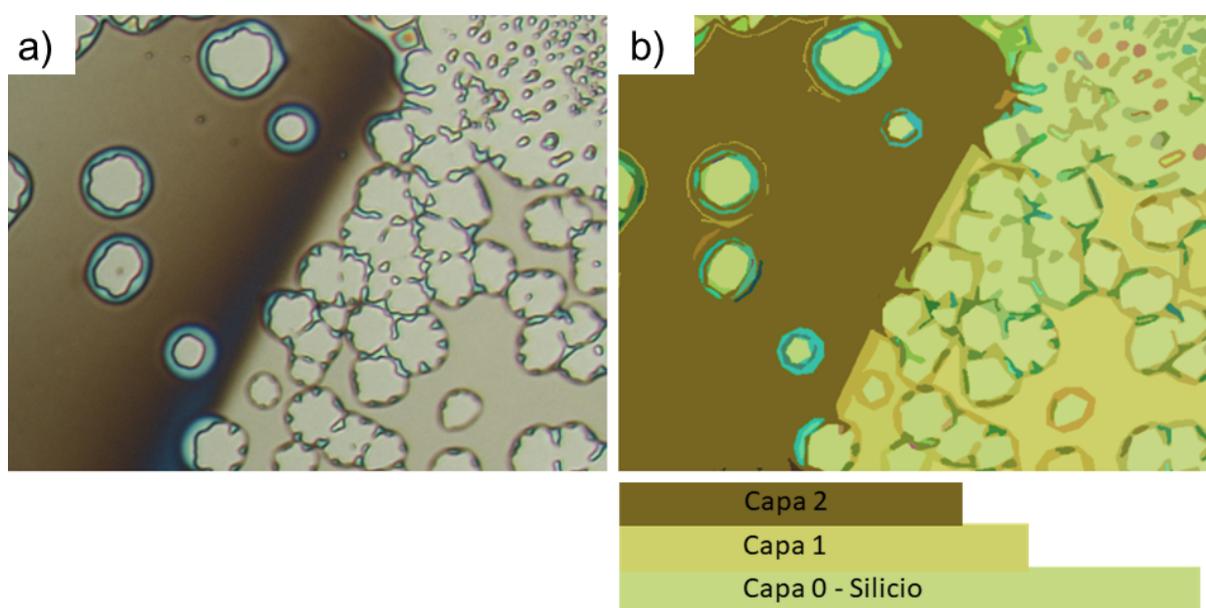


Figura 3.4: Determinación de la condición de monocapa de copolímero bloque por técnicas ópticas. a) Imagen de microscopio óptico de un film fuera de la condición de monocapa. b) Segmentación resaltando las diferentes zonas: sin copolímero, con una sola capa y con dos capas.

### 3.4. Alineación por tensión de corte

Gran parte de las aplicaciones tecnológicas (grillas polarizadoras, nano-alambres, circuitos semi-conductores, etc.) involucran la transferencia de patrones cilíndricos derivados de monocapas poliméricas y requieren patrones con orden de largo alcance [46, 117, 152].

En general, debido a que las monocapas provienen de una solución homogénea, luego de obtener los films por spin-coating, estos presentan un alto desorden orientacional, y si bien mediante tratamientos térmicos por encima de la temperatura de transición vítrea del bloque de PS se puede favorecer el ordenamiento, en sistemas esmécticos el orden orientacional está controlado por defectos topológicos, cuya velocidad de aniquilación es extremadamente lenta [37, 49, 52]. Por ejemplo, en sistemas esmécticos, la longitud de correlación orientacional  $\xi_2$  sigue una ley de potencias con el tiempo con un exponente muy pequeño ( $\xi_2 \sim t^{1/4}$ ) [2, 26, 38, 49, 141]. Es por eso que para alcanzar orden orientacional de largo alcance mediante tratamientos térmicos, se requieren tiempos muy largos, volviendo poco práctico este método para aplicaciones tecnológicas.

En la literatura se han explorado diversas alternativas para controlar el ordenamiento, tales como *graphoepitaxy*<sup>1</sup> [138] o *chemoepitaxy*<sup>2</sup> [69]. Sin embargo, estos métodos en general no logran reducir de manera adecuada la densidad de defectos en el sistema o implican generar zonas alternantes con y sin patrón, lo cual reduce el área efectiva de uso [67, 138].

Un método alternativo para alinear fases esmécticas, desarrollado por Angelescu y colaboradores, es aplicar una tensión de corte uni-direccional mientras se calienta el film por encima de la temperatura de transición vítrea del bloque de PS [5, 7, 9, 70, 93, 123]. La tensión de corte actúa como un campo externo imponiendo una dirección preferencial para el ordenamiento, favoreciendo de esta forma que el sistema evolucione mucho más rápido hacia el estado de equilibrio. Este proceso es muy efectivo y eficiente dado que permite ordenar grandes áreas (aproximadamente de 1 cm<sup>2</sup>) en muy poco tiempo (aproximadamente 30 minutos). Cabe destacarse que sería prácticamente imposible ordenar una muestra mediante tratamientos térmicos para alcanzar las longitudes de correlación

---

<sup>1</sup>Autoensamblado dirigido por sustratos estructurados topográficamente. Por ejemplo: sustratos con surcos.

<sup>2</sup>Autoensamblado dirigido por sustratos químicamente estructurados. Por ejemplo: sustratos que contengan líneas/guías químicamente modificadas capaces de atraer un componente del copolímero bloque.

obtenidas por ésta técnica dado que el proceso involucraría días o incluso meses de tratamiento a altas temperaturas y el film se degradaría.

En la figura 3.5 se detalla el método de alineamiento por tensión de corte empleado. Luego de depositar el film delgado por spin-coating, previo a aplicar la tensión de corte, es necesario colocar por encima del mismo una capa -pad- de polidimetilsiloxano curado (PDMS). La función de este pad es transferir la tensión sin dañar el film de copolímero (debido a la baja afinidad de los polímeros entre sí, es despreciable la cantidad de copolímero que se adhiere al pad al finalizar el proceso).

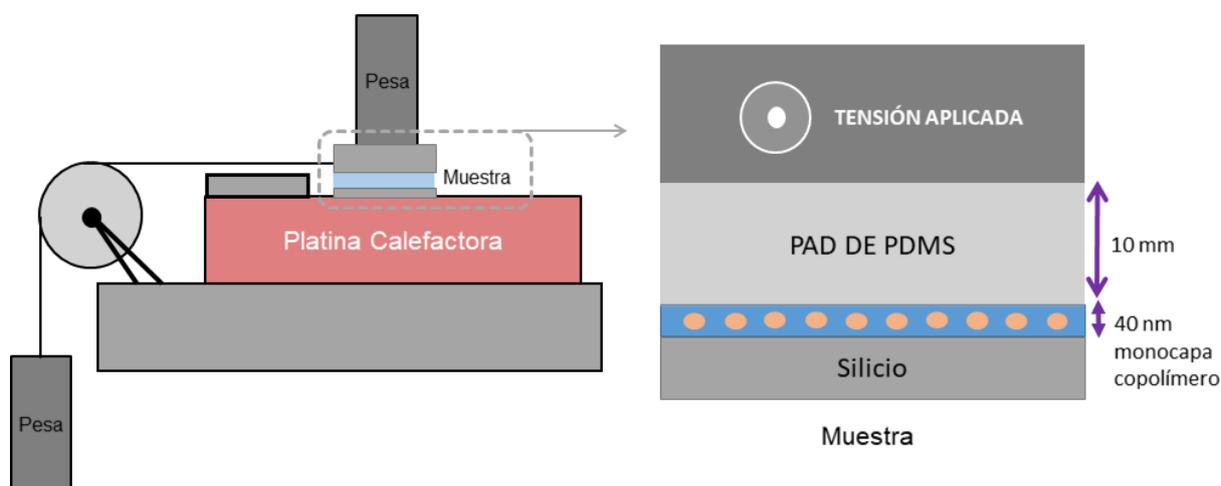


Figura 3.5: Alineación de cilindros por tensión de corte. a) Esquema del dispositivo empleado el cual consiste en dos masas unidas por una polea encima de una plancha calefactora, b) detalle de la zona marcada en a), donde se encuentra muestra y el pad de silicona.

El PDMS es obtenido mezclando PDMS dimetil-vinil-terminado con el agente curante (Dow Corning Sylgard 184) en proporción 10:1. Luego  $\sim 2$  g de la mezcla de los precursores se depositan en una caja de petri que contiene una oblea de silicio de 3 pulgadas de diámetro con plano cristalino expuesto  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$  (Silicon Quest Internacional). Al colocar el silicio cristalino como base del PDMS a curar se asegura que el plano de contacto entre el film y el pad resulte plano. El film debe ser curado por 24 h a  $70\ ^\circ\text{C}$ . El producto final es un disco de silicona (PDMS curado) de aproximadamente 10 mm de espesor del cual se cortan pads del tamaño deseado.

Sobre el pad de silicona se coloca una placa de acrílico, con la cual se aplica la tensión de corte, y sobre la misma se adicionan las pesas necesarias según la tensión requerida

para alinear el sistema. Esta placa es arrastrada horizontalmente a través de un hilo por otra pesa que desciende verticalmente por efecto de la gravedad, tal como muestra la figura 3.5a.

El dispositivo se encuentra sobre una platina calefactora, con la que se calienta el sistema para favorecer la dinámica de ordenamiento del copolímero (para más detalles ver referencias [5, 7, 9]). Un esquema del método se puede ver en la figura 3.5. El método empleado para alinear desarrollado por el Dr. Angelescu [5, 7, 9], fue diseñado y fabricado en el Ifisur para este trabajo de tesis.

El copolímero de simetría cilíndrica PS-*b*-PHMA 33/78 fue alineado a una temperatura de tratamiento de 150 °C, usando entre 5 kPa y 10 kPa de tensión de corte, sobre área de 1 cm<sup>2</sup> durante 30 minutos, mientras que el copolímero tribloque SBS fue alineado a 120 °C durante 30 minutos usando tensiones entre 2 kPa y 5 kPa.

## 3.5. Técnicas de caracterización

### 3.5.1. Elipsometría e interferometría

El espesor del film fue caracterizado utilizando elipsometría, (Elipsómetro PHE101; Angstrom Advanced Inc.; longitud de onda  $\lambda = 632.8$  nm). A partir de esta técnica se miden los valores independientes de  $\Delta$  y  $\Psi$ , y posteriormente se resuelve el sistema de ecuaciones listado a continuación en la ecuación 3.1.

$$\rho = \tan\Psi e^{j\Delta} = \frac{R^p}{R^s} \quad (3.1)$$

donde  $R^p$  y  $R^s$  son

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p e^{-2j\beta}}{1 + r_{12}^p r_{23}^p e^{-2j\beta}}$$

$$R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s e^{-2j\beta}}{1 + r_{12}^s r_{23}^s e^{-2j\beta}}$$

y con  $r_{12}^p$  y  $r_{12}^s$

$$r_{12}^p = \frac{\eta_2 \cos\theta_1 - \eta_1 \cos\theta_2}{\eta_2 \cos\theta_1 + \eta_1 \cos\theta_2}$$

$$r_{12}^s = \frac{\eta_1 \cos\theta_1 - \eta_2 \cos\theta_2}{\eta_1 \cos\theta_1 + \eta_2 \cos\theta_2}$$

siendo  $\beta = \frac{2\pi}{\lambda} \eta_2 d \cos\theta_2$ . En estos cálculos  $d$  representa el espesor a determinar y  $\eta_2$  el índice de refracción del copolímero. Se consideran  $\lambda = 632.8$  nm la longitud de onda

del equipo y se tiene en cuenta para el cálculo la Ley de Snell  $\eta_1 \text{sen}\theta_1 = \eta_2 \text{sen}\theta_2$  y que  $\text{sen}^2\theta_2 + \text{cos}^2\theta_2 = 1$ .

Para los ajustes se consideraron como semilla inicial los índices de refracción  $\eta_1 = 1,0$  para el aire y para los copolímeros  $\eta_2$  igual a 1.56 y 1.5 para el tribloque SBS y PS-*b*-PHMA, respectivamente. Dichos valores provienen de realizar un promedio pesado del índice de refracción de cada bloque por separado, valores que se encuentran indexados [132]. Se resolvieron las ecuaciones listadas anteriormente en una planilla Exel realizando sucesivas iteraciones tales que minimicen el error.

Por otro lado, también se utilizó un interferómetro Filmetrics F20-UV, para realizar mediciones del espesor de los films delgados. Este equipo cuenta con un software integrado que luego de cada adquisición de datos realiza un ajuste en tiempo real y determina automáticamente el espesor y el índice de refracción del film de copolímero mediante una técnica interferométrica.

### 3.5.2. Microscopía de fuerza atómica y electrónica de barrido

La morfología se caracterizó utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM) a temperatura ambiente (*Innova, Bruker*) operando en modo tapping. En este modo la amplitud oscilante de la punta se mantiene constante mediante un mecanismo de retro-alimentación que aumenta o disminuye la señal del cantilever, dando así una medida de la topografía (altura) de la muestra. En general, se puede registrar la diferencia entre la fase de la señal transmitida y la fase de la oscilación del cantilever. Dicha fase proporciona información relacionada a la elasticidad del medio donde se encuentra atrapada la punta. Se utilizaron puntas de Silicio con longitud de cantilever de  $\sim 125 \mu\text{m}$ , constante de resorte de  $\sim 40 \text{ N/m}$ , y frecuencia de resonancia entre  $\sim 60\text{-}90 \text{ kHz}$ , adquiridas en *NanoWorld*. Esta técnica utiliza puntas agudas con radio de curvatura  $\sim 10 \text{ nm}$  que oscilan a alta frecuencia para interactuar con la superficie del film [32].

La microscopía AFM es particularmente eficiente para medir copolímeros bloque siempre que haya una diferencia significativa entre las propiedades elásticas de los bloques. En particular, los films en los cuales la mayoría del bloque forma una matriz blanda mientras que los microdominios son duros (vítreos). En el caso del PS-*b*-PHMA, la fase dispersa corresponde a cilindros de PS (vítreos) y la matriz PHMA (amorfa) a temperatura ambiente, es por ello que las imágenes de fase revelan la estructura y orientación de los

dominios cilindricos de PS en la matriz de PHMA. Lo mismo ocurre para el SBS, donde el PS es vítreo y la matriz de PB es amorfa. El contraste en la elasticidad de los bloques en ambos casos se debe al hecho de que a temperatura ambiente el bloque PS está muy por debajo de su temperatura de transición vítrea, mientras que el PB y el PHMA están por encima de sus respectivas temperaturas de transición vítrea.

Todas las imágenes fueron tomadas con una resolución de  $512 \times 512$  pixel y con una frecuencia de muestreo de 2 Hz en una superficie de  $2-3 \mu\text{m} \times 2-3 \mu\text{m}$ . Para mejorar la calidad de la imagen, se utilizaron filtros a partir de transformadas de Fourier y se removieron ruidos de alta y baja frecuencia.

También se obtuvieron imágenes con un microscopio electrónico de barrido *field emission ESEM FEI Quanta 200 ambiental* y con un microscopio electrónico *ZEISS SIGMA FE-SEM* colectando electrones secundarios y operado en alto vacío [103]. Para esta técnica, las muestras fueron tratadas previamente durante aproximadamente 1 hora en vapor de tetróxido de osmio 4%. El osmio tiñó selectivamente los dobles enlaces del bloque de PB, generando el contraste químico necesario para ser vistas por SEM. Existen varias desventajas en el uso de SEM para analizar la dinámica de ordenamiento de films de copolímero bloque, dado que para medir cada muestra es necesario teñirla, con lo cual la misma queda químicamente modificada para continuar su tratamiento térmico.

Por otro lado, se utilizó difracción de bajo ángulo para caracterizar la morfología de los copolímeros. El equipo utilizado (*SAXS XEUSS 1.0*) está equipado con radiación  $K\alpha$ -Cu ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ) y un detector 2D Pilatus 100K. Los perfiles de intensidad de SAXS de vector de onda  $q$  se obtuvieron integrando azimutalmente en el rango  $(0-360)^\circ$ .



# Capítulo 4

## Estudio del acoplamiento entre dos capas

El principal objetivo de este capítulo fue estudiar el acoplamiento entre dos capas con simetría cilíndrica, donde una se encontraba bien ordenada y la otra desordenada. Para ello fue necesario ordenar primero la monocapa, utilizando la técnica de tensión de corte (descrita en el Capítulo 3), para luego depositar la segunda capa desordenada sobre la misma. Dicha deposición se realizó a partir de una técnica de flotado utilizando una capa de sacrificio. En este capítulo se empleó el copolímero dibloque con simetría cilíndrica poli(estireno-*b*-metacrilato de hexilo) (PS-*b*-PHMA). Se realizaron simulaciones de campo medio de Cahn-Hilliard para estudiar numéricamente este sistema. Se encontraron resultados en buena concordancia con los experimentales, y a pesar de que en dicha simulación no se consideran los detalles moleculares del copolímero bloque, se logró capturar la inestabilidad generada por la energía de la fase ordenada que impulsó su ordenamiento, como así también el mecanismo de ordenamiento a partir de difusión y aniquilación de pares de dislocaciones. Además, se analizó la estabilidad de las configuraciones obtenidas por teoría autoconsistente de campos, el cual es uno de los métodos más poderosos para describir el autoensambado en sistemas poliméricos.

Por otro lado siguiendo esta misma dirección, se estudió utilizando simulaciones de campo medio de Cahn-Hilliard el acoplamiento entre una capa ordenada de cilindros con una segunda capa de cilindros más pequeños. Además también se analizó el acoplamiento entre una capa ordenada de cilindros con una segunda capa de esferas.

## 4.1. Introducción y breve estado del arte

Los copolímeros bloque han tomado gran importancia en el último tiempo debido a su inherente capacidad de autoensamblarse en nanoestructuras periódicas bien definidas, lo cual es clave para diversas tecnologías de nanofabricación y miniturización de dispositivos electrónicos [6, 24, 49, 137]. Como el auto-ensamblado es de bajo costo, rápido y fácilmente escalable a la industria, resulta muy atractivo para aplicaciones de gran escala. Sin embargo, como se mencionó en capítulos anteriores, unos de los principales inconvenientes es la falta de orden de largo alcance debido a la presencia de defectos [3, 66, 143, 133].

Se han utilizado diversos métodos para impartir orden tanto en el plano como en direcciones fuera del plano [47, 91, 137], las cuales incluyen tratamientos térmicos en regiones particulares [17, 143, 165], el uso de campos externos [4, 6, 105, 121], y la modificación química -local o global- del sustrato y su topografía [19, 67, 145, 148].

La técnica de tensión de corte, detallada en el capítulo anterior, ha mostrado su eficiencia generando orden de largo alcance en films delgados [6, 57, 69, 86]. En esta técnica se aplica tensión en una dada dirección, por lo cual queda definida una orientación preferencial promoviendo la eliminación de los defectos. Esta técnica permitió a ordenar distintos tipos de films de copolímeros con morfología cilíndrica [30, 93, 39, 68], esférica [8, 92], y lamelar [121].

El autoensamblado de estructuras de copolímeros bloque en sistemas 3D presenta las mismas desventajas que en sistemas 2D, es decir, que la autoorganización da lugar a defectos [51] que para aplicaciones tecnológicas deberían ser evitados [48, 89]. Es más, incluso utilizando moldes para eliminar dichos defectos, las simetrías alcanzables son limitadas.

Por ejemplo, las superficies de confinamiento suelen tener una afinidad preferencial por uno de los bloques del copolímero, por lo cual los films delgados con simetría lamelar tienen dominios que tienden a estar paralelos al sustrato para espesores de film múltiplos enteros de la separación entre lamelas, mientras que se forman islas o agujeros si el espesor promedio es inconmensurable con este espaciado característico.

Además, en bicapas de copolímeros bloque con simetría esférica o cilíndrica, aunque las redes de nanodominio en cada capa comparten una orientación común, están desplazadas lateralmente entre sí. Trabajos recientes por Jeong *et al.* muestran que para un copolímero dibloque poli(estireno-*b*-dimetilsiloxano) alineado por tensión de corte, es po-

sible la fabricación de una bicapa orientada de óxido de silicio (SiO<sub>x</sub>) en la que el ángulo de orientación entre las capas es controlado independientemente. Para ello, la primera capa de copolímero bloque fue atacada con plasma previo a la deposición de la segunda capa [61].

En resumen, es importante destacar la necesidad de desarrollar estrategias para controlar el orden en sistemas 3D y entender el mecanismo mediante el cual el sistema alcanza el equilibrio.

## 4.2. Método experimental: preparación de muestras

Para la preparación de las muestras se utilizó un esquema de multipasos descrito en la figura 4.1, el cual consiste en preparar un film, ordenarlo por tensión de corte y luego depositar por encima de dicha capa alineada un film de copolímero desordenado. Se caracterizó cada una de las capas con microscopía AFM y elipsometría.

Las muestras consisten en un sistema bicapa de copolímero bloque donde la primera capa (inferior) se encuentra alineada por tensión de corte y la segunda capa (superior) desordenada con orden de corto alcance.

El procedimiento de preparación del sistema bicapa involucra cuatro etapas diferentes, descritas en la figura 4.1: en primer lugar se deposita una capa de PS-*b*-PHMA sobre un sustrato de Si, y se la alinea por tensión de corte. En segundo lugar, se deposita una capa de PS-*b*-PHMA sobre una capa de sacrificio de PSS. Posteriormente se introduce esta segunda muestra en agua destilada, ocurriendo así la disolución de la capa de sacrificio, quedando la capa de PS-*b*-PHMA flotando sobre el agua; a continuación se procede a redepositar el film flotado en la monocapa bien ordenada, quedando así formado el sistema de estudio.

La primera monocapa de copolímero bloque fue producida por spin coating, depositando una solución de PS-*b*-PHMA al  $\sim 1$  % en tolueno sobre una superficie de silicio monocristalino. El silicio fue prelavado en tolueno y secado en un flujo de nitrógeno antes de su uso. Luego de la deposición, el film fue ordenado por tensión de corte en una platina calefactora a 150 °C usando 10 kPa de presión y 5 kPa de tensión de corte, aplicada a un pad de silicona (PDMS) de 1 cm  $\times$  1 cm durante 30 min. Una vez que el sistema se enfrió a temperatura ambiente, quedó fijada la estructura ordenada [39].

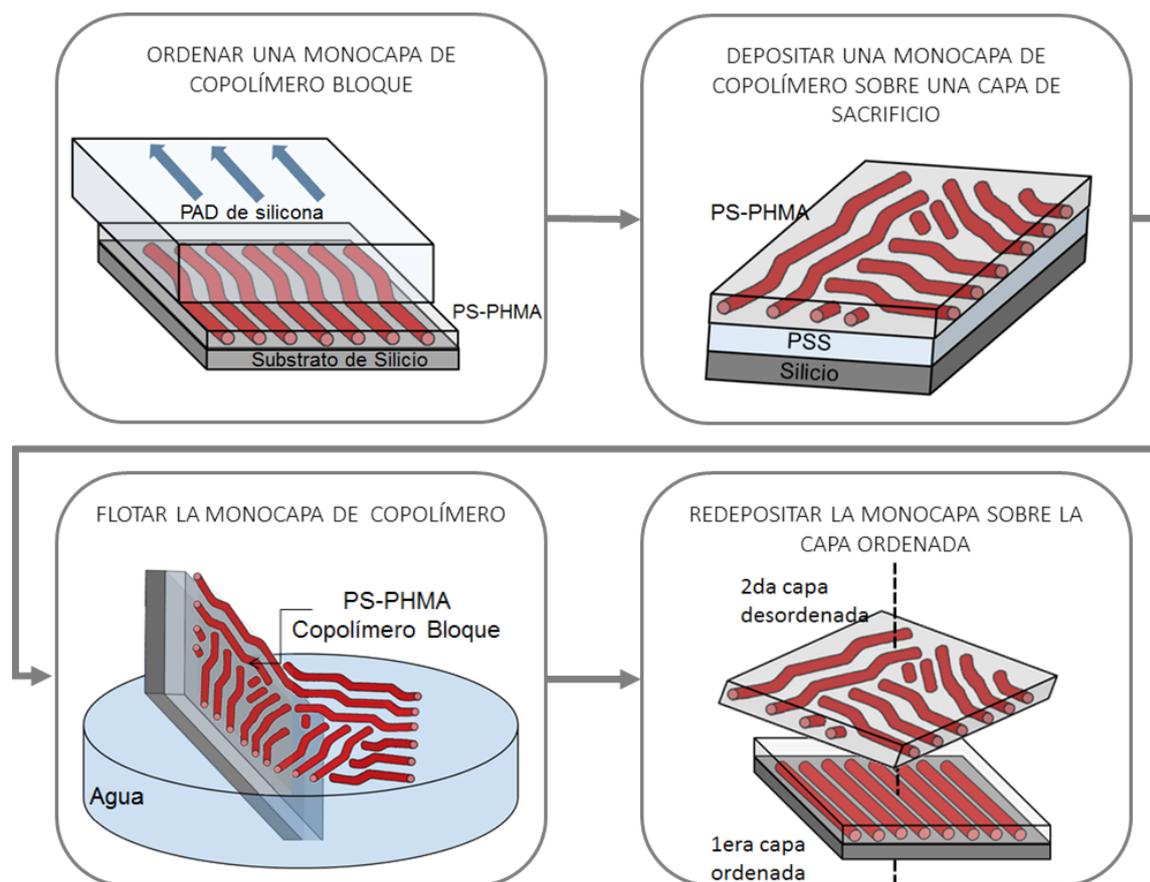


Figura 4.1: Diagrama de flujo del método de preparación de las muestras. En primer lugar se alinea una monocapa de PS-*b*-PHMA utilizando tensión de corte, luego se deposita sobre otro sustrato de Si una capa de sacrificio de PSS y sobre la misma una monocapa de PS-*b*-PHMA, a continuación la capa de sacrificio (PSS) se disuelve en agua destilada, quedando flotando el film de PS-*b*-PHMA que es luego depositado sobre la primera muestra alineada.

Para la segunda capa, se utilizó una solución de PSS en alcohol isopropílico (aproximadamente al 2 %) que fue depositada sobre el Silicio, y luego sobre dicha capa se depositó el copolímero PS-*b*-PHMA, como se muestra en la figura 4.1. El film fue tratado térmicamente en una platina a 150 °C para estabilizar y relajar distorsiones elásticas inducidas durante el procedimiento de spin coating. El sistema multicapa Silicio-PSS-(PS-*b*-PHMA) se introdujo en una caja de Petri que contiene agua destilada en un ángulo de aproximadamente 45° respecto a la superficie. Como el PSS es soluble en agua, actúa como capa de sacrificio que le permite al copolímero bloque flotar. El film flotado fue inmediatamente recogido con la muestra de PS-*b*-PHMA anteriormente ordenada, como describe la figura 4.1. El sistema bicapa fue tratado térmicamente a distintos tiempos

para estudiar el acoplamiento entre la capa ordenada y la desordenada.

### 4.3. Resultados experimentales

Se exploraron las variables para la preparación de la segunda capa a ser depositada sobre la monocapa ordenada (principalmente el número de revoluciones del spin-coater). Se prepararon films en torno a la condición de monocapa y se depositaron sobre la capa ordenada.

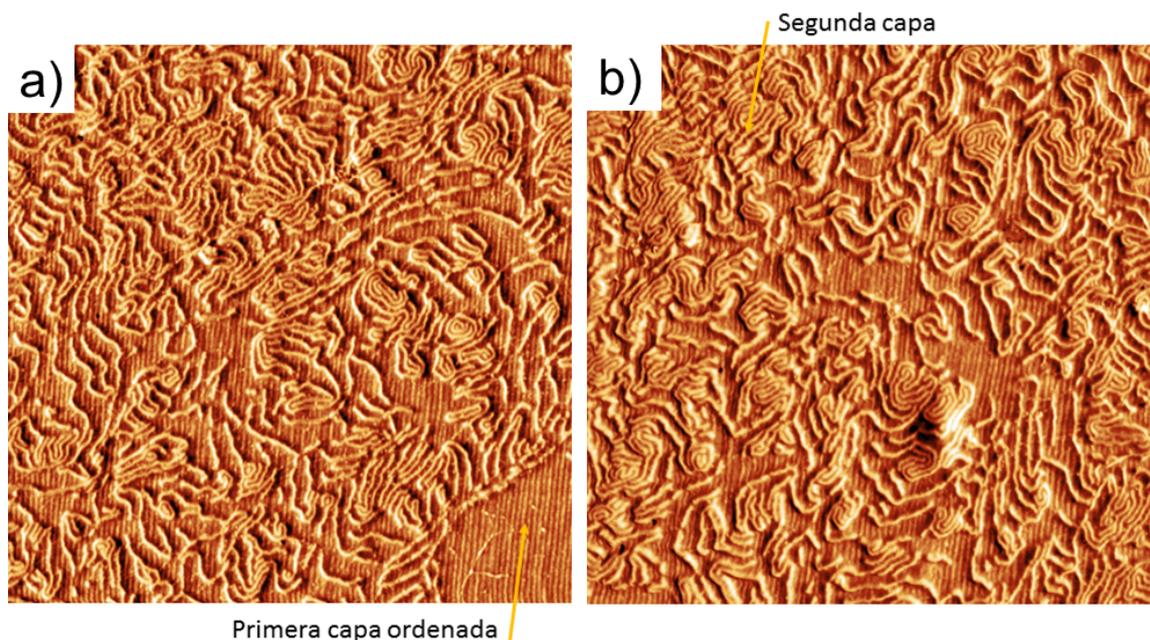


Figura 4.2: Imágenes de fase de AFM de la condición inicial del sistema cuando el espesor de la capa superior es menor a la monocapa. Puede observarse a la capa inferior bien ordenada y por encima de ella una capa de PS-*b*-PHMA fragmentada.

En la figura 4.2 puede verse que luego de realizar el flotado y la redistribución del film sobre la capa ordenada, dicha capa desordenada se encuentra dañada. Cabe destacar que es posible distinguir dominios cilíndricos de PS libres y grandes agujeros a través de los cuales se visualiza la primera capa ordenada. Esto se debe a que el espesor de la capa depositada estaba muy por debajo de la monocapa fragmentándose el film.

En la figura 4.3 se muestran imágenes de fase de microscopía AFM de la muestra estudiada; en el panel izquierdo de la figura 4.3a se muestra la monocapa ordenada mediante tensión de corte, con orden traslacional y orientacional excelente y baja densidad de defectos, en buena concordancia con resultados previos, [30, 39, 68, 93]. Se encontró

que el patrón ordenado mediante tensión de corte presenta orden orientacional de largo alcance, el cual se encuentra interrumpido sólo por una baja densidad de dislocaciones y distorsiones elásticas de largo alcance. En la figura 4.3c se muestra el patrón de la capa superior el cual presenta fuerte selectividad de escala impuesta por el radio de giro del dibloque, lo cual se corresponde al orden de corto alcance y a la poca conectividad entre cilindros de PS de la fase minoritaria. Además, esos patrones se caracterizan por la presencia de disclinaciones que destruyen el parámetro de orden orientacional y por la alta densidad de dislocaciones. En el centro de la figura 4.3b se observa una representación esquemática del sistema experimental, descrito previamente.

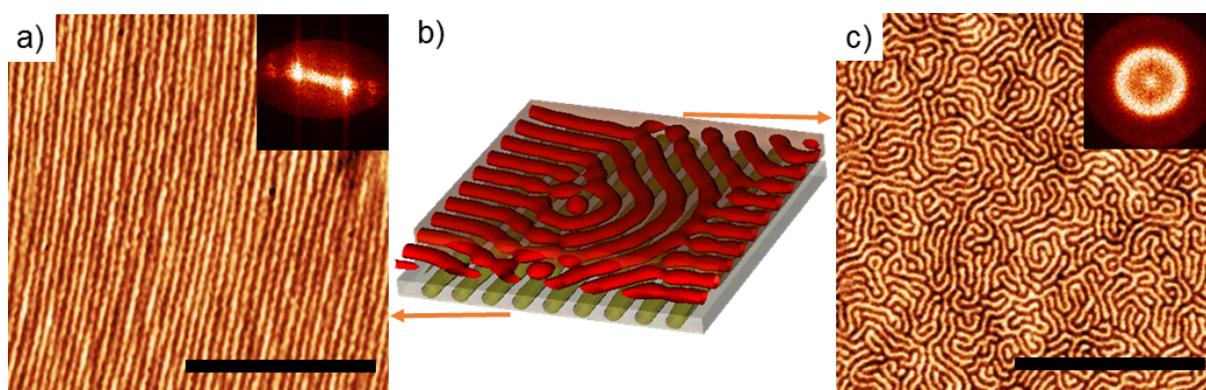


Figura 4.3: a) Imágen de fase de AFM de la capa inferior ordenada por tensión de corte, b) esquema representativo de la configuración inicial de la muestra, c) imágen de fase de AFM de la segunda capa depositada desordenada. En los paneles de cada imagen se muestran las amplitudes de las transformadas de Fourier asociadas.

Es interesante ver como cambia el módulo de la *transformada de Fourier*<sup>1</sup> graficada en los paneles interiores de las figuras para cada estado. En la figura 4.3a la transformada de Fourier muestra una distribución de intensidades características de un patrón esméctico altamente ordenado. En el panel de la figura 4.3c se define claramente el patrón esméctico, y la amplitud de la transformada se concentra en el círculo asociado a la distancia entre dominios, lo que indica que el sistema todavía carece de dirección preferencial.

<sup>1</sup>La *transformada de Fourier* aporta información global sobre los modos dominantes en el sistema en el espacio recíproco  $\mathbf{K}$ . Estos modos tienen relación directa con las longitudes de onda características ( $\lambda$ ) del sistema ( $|\mathbf{K}| = 2\pi/\lambda$ ), por lo que resulta una herramienta ideal para analizar sistemas que forman patrones.

Se encontró que en promedio la distancia media entre cilindros para este copolímero bloque es de 39 nm (midiendo en ambas capas) y también que los cilindros adoptan una configuración paralelos al sustrato.

Para estudiar el acoplamiento entre las dos capas, el sistema fue tratado térmicamente en vacío a 150 °C durante diferentes períodos de tiempo. Como la capa inferior no puede ser visualizada mediante microscopía AFM, la atención fue centralizada en la capa superior.

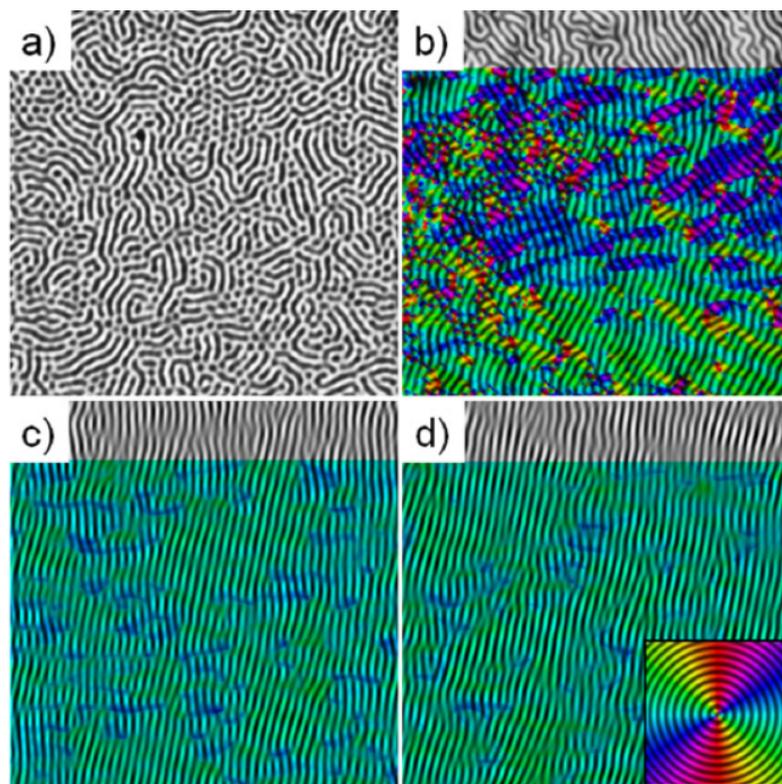


Figura 4.4: Imágenes de fase de AFM del sistema bicapa a distintos tiempos. Se puede observar cómo a medida que se incrementa el tiempo mejora el acoplamiento entre la capa inferior y superior. Se muestran superpuestos los mapas de correlación orientacional. Las imágenes son de  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ . Los tiempos son a) 2 h, b) 6 h, c) 16 h y d) 24 h. En el panel interior de la figura d) se muestra el código de colores empleado para indicar la orientación.

La figura 4.4 muestra imágenes de fase de AFM en modo *tapping* de la capa superior a diferentes tiempos de tratamiento térmico. Se puede observar en los paneles superiores, que a tiempos cortos la configuración inicial de los cilindros se reorganiza en un patrón que contiene tanto cilindros como gotas, donde dichas gotas no presentan una evidente

simetría definida.

A medida de que el tratamiento térmico continúa, la interacción entre la capa alineada y la no alineada, da lugar a la aniquilación de las disclinaciones y promueve la conectividad entre cilindros, aumentando rápidamente el orden orientacional y la correlación entre los patrones superior e inferior. Además, se observa una clara reducción del número de dislocaciones, y una clara mejoría en el orden orientacional y traslacional. Puede notarse también, que el mecanismo de ordenamiento del sistema es diferente al encontrado en sistemas esmécticos sin campo guía inferior dado que las disclinaciones están ausentes [49, 50].

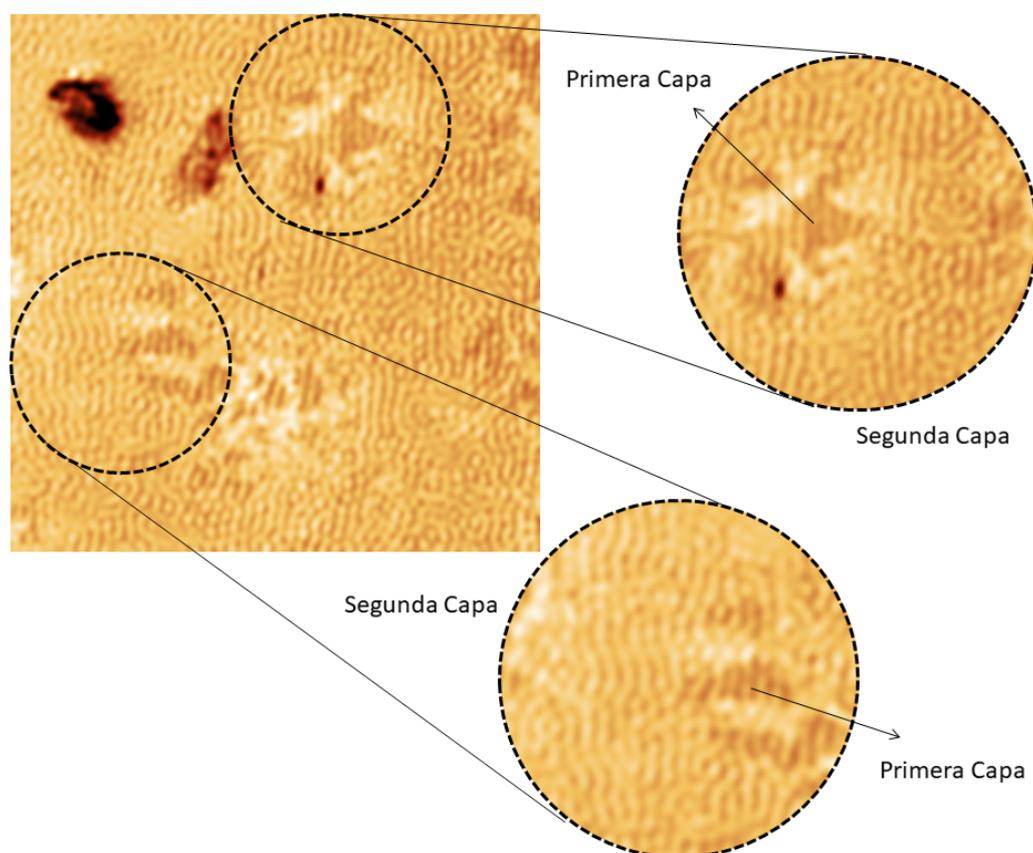


Figura 4.5: Imágen de fase de AFM del sistema bicapa a  $t = 25$  h. Se puede observar la segunda capa ordenándose en la dirección preferencial impuesta por la primera capa ordenada. Se señalan pequeñas islas donde se ha fracturado la capa superior, y ha quedado en evidencia la capa inferior que ha permanecido ordenada.

En la figura 4.5 se muestra una imágen de fase de AFM del sistema a  $t = 25$  h; en este caso la capa superior se encuentra levemente fuera de la condición óptima de monocapa y es por ello que al realizar los sucesivos tratamientos térmicos se degrada. A pesar de

ello, es interesante su estudio porque es posible observar el comportamiento de la primera capa ordenada en las regiones en las cuales la capa superior se ha fracturado. De esta manera fue posible observar que el orden de la capa inferior permanece inalterado a lo largo del tratamiento, siendo ello lo que da lugar al ordenamiento preferencial.

En la figura 4.6 se muestran reconstrucciones 3D de imágenes de fase de AFM del borde de la bicapa y el mapa de alturas correspondiente a las mismas. En el panel (a) de la figura 4.6 puede verse el estado inicial ordenado y la segunda capa desordenada, y en el panel (b) a tiempos posteriores resulta evidente el acoplamiento entre la capa ordenada y la segunda capa.

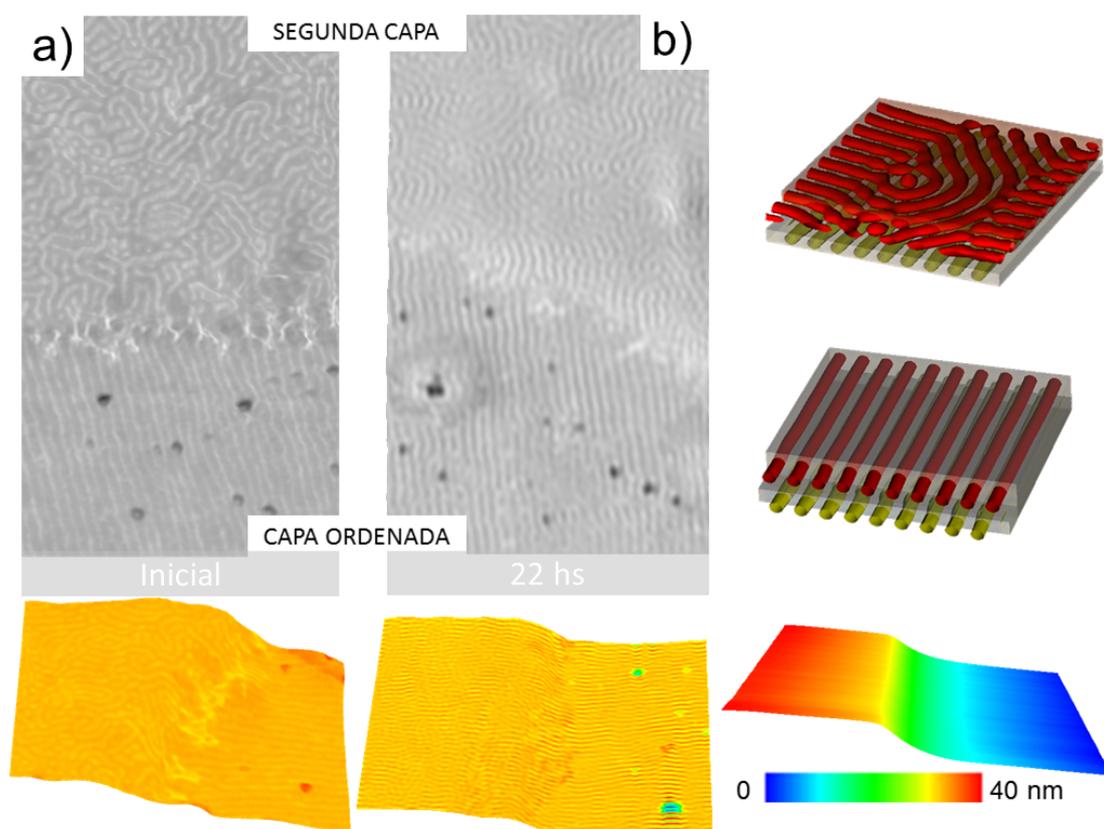


Figura 4.6: a) y b) Imágenes de fase de AFM del borde entre la capa ordenada y la superior, con su respectiva reconstrucción 3D que combina las imágenes de altura y fase a distintos tiempos. Mapa de alturas y esquemas representativos de la situación en cada caso en los paneles a la derecha de la imagen.

Resultados previos muestran que en sistemas planos con orden esméctico la longitud de correlación de los dominios  $\xi_2$  aumenta de acuerdo a la ley de potencias  $\xi_2 \sim t^{1/4}$  [49, 50]. En este caso, la longitud de correlación orientacional es controlada por la densidad

de disclinaciones, en las cuales su tasa de aniquilación es mediada por la difusión de dislocaciones. En estos sistemas, se encontró que la aniquilación de arreglos complejos de disclinaciones (multipolos) prevalece sobre la aniquilación de dipolos de disclinaciones. Además, la longitudes de correlación obtenidas mediante la densidad de disclinaciones y dislocaciones también siguen una dinámica de ley de la potencia, con el mismo exponente que la longitud de correlación orientacional [49, 50].

Se cuantificó el grado de orientación mediante el parámetro de orden orientacional  $\Upsilon(\mathbf{r}) = \exp[2i(\theta(\mathbf{r}) - \theta_0)]$ , donde  $\theta(\mathbf{r})$  representa la orientación local del patrón cilíndrico en una posición particular  $\mathbf{r}$  (ver Capítulo 2). Aquí  $\mathbf{r}$  es la posición en el plano,  $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j}$ , con  $\mathbf{i}$  y  $\mathbf{j}$  en base cartesiana, y  $\theta_0$  es la dirección del campo aplicado en la capa inferior. El factor 2 se requiere por la doble simetría del patrón. Cabe destacar que el valor  $\Upsilon(\mathbf{r}) = 1$  se corresponde con un patrón perfectamente alineado en la dirección de los ejes del cilindro. La orientación local de las capas  $\theta(\mathbf{r})$  puede ser obtenida mediante imágenes de fase de AFM [50]. En este caso, la orientación de la capa inferior no fue caracterizada a lo largo del tratamiento térmico, y se consideró que se mantiene invariante a medida que el tratamiento avanza. Esta suposición se basa en los datos mostrados en la figura 4.5, en simulaciones que se describirán a continuación y en consideraciones energéticas. Durante el tratamiento térmico las capas compiten entre sí para imponer cada una su orientación local. Cabe notar que cualquier distorsión orientacional de la capa inferior impulsada por la capa superior, implica una extensión y una eventual ruptura de los cilindros de la capa inferior. Es por eso que la capa inferior bien ordenada, que se encuentra más cercana al equilibrio, no se ve seriamente perturbada por la presencia de la capa superior y actúa como un campo promotor del orden en la capa superior.

En la figura 4.4 se muestran los mapas orientacionales de la capa superior a diferentes tiempos de tratamientos térmicos. Se puede ver que a medida que el tratamiento térmico avanza, se reduce la densidad de dislocaciones lo cual implica una mejora en el grado de orientación.

A partir del parámetro de orden orientacional, se calculó también la función de correlación orientacional  $g_2(r)$  (ver Capítulo 2).

La figura 4.7 muestra la función  $g_2(r)$  correspondiente a la configuración inicial de la capa superior (no alineada) y la capa inferior (alineada por tensión de corte). Puede observarse que la función  $g_2(r)$  para una capa no alineada decae rápidamente a cero a una

distancia de aproximadamente diez veces la distancia entre cilindros ( $\sim 400$  nm). Esta baja correlación orientacional es resultado de la presencia de defectos, los cuales destruyen el orden traslacional y orientacional [49, 50]. En ausencia de campos externos, en una monocapa de copolímero bloque con simetría esméctica, el orden puede ser mejorado vía tratamientos térmicos. A pesar de ello, la falta de una dirección preferencial hace que  $g_2(r)$  decaiga a cero a largas distancias dado que no hay una correlación en la orientación entre dominios distantes. En este caso, la longitud de correlación  $\xi_2$  puede ser calculada a una dada posición  $r$  donde  $g_2(r)$  decae a  $e^{-1}$  (Por ejemplo:  $\xi_2 \sim 120$  nm para la imagen mostrada en la figura 4.4b).

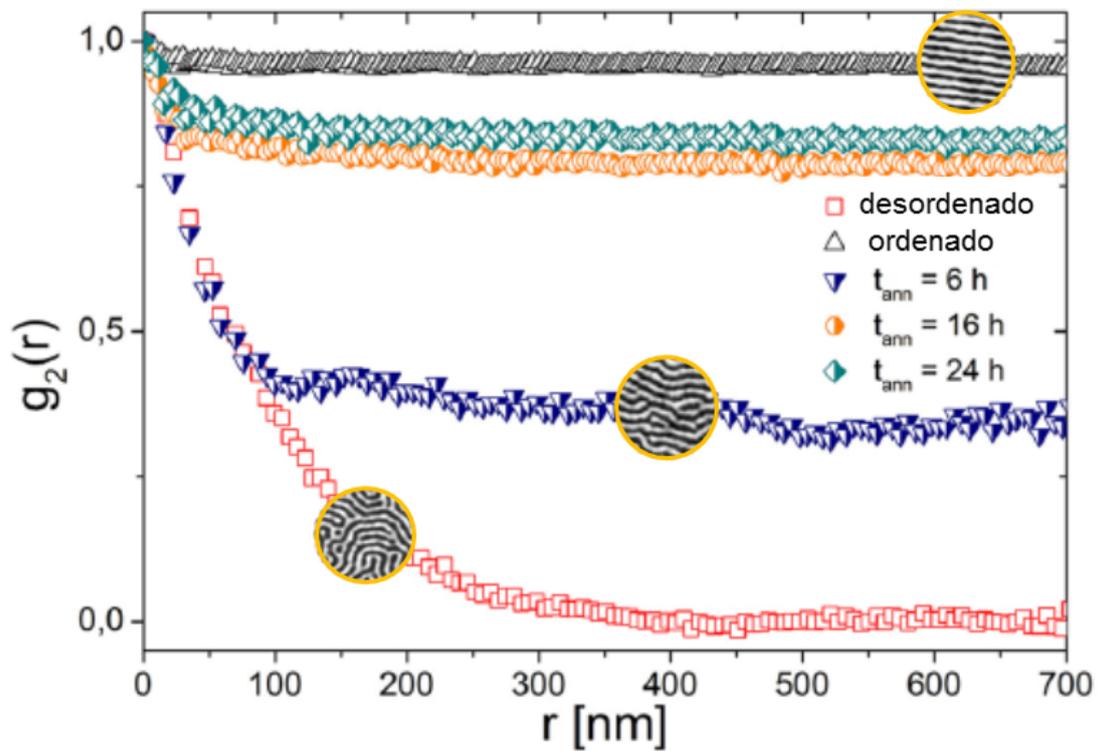


Figura 4.7: Evolución de la función de correlación  $g_2(r)$  en el tiempo en la capa superior de la bicapa.

La situación es diferente en sistemas alineados por tensión de corte. A pesar de que la correlación orientacional decae a medida que  $r$  aumenta, en muestras alineadas  $g_2(r)$  alcanza a un valor de equilibrio  $\hat{g}_2 = g_2(r \rightarrow L)$  diferente de cero debido a la presencia de una dirección preferencial que induce correlación entre dominios distantes (aquí  $L$  es la escala característica de la imagen). La figura 4.7 muestra que  $\hat{g}_2 \sim 0,95$  para muestras alineadas mediante tensión de corte. Este resultado está en buen acuerdo con resultados previos, donde se encontró que hasta en muestras bien ordenadas y libres de defectos

existen ondulaciones de los cilindros que limitan a  $\hat{g}_2$  por debajo de la unidad [94], es por ello que en este caso el patrón presenta un grado de orden menor.

El valor medio del grado de ordenamiento puede ser cuantificado mediante un promedio espacial de  $\Upsilon(\mathbf{r})$  [30, 94]. Se encontró que hasta en muestras bien alineadas, el valor medio del grado de ordenamiento  $\Psi_2 = \langle \Upsilon(\mathbf{r}) \rangle$  es estrictamente menor a  $\Psi_2 = 0,999$  debido a la presencia de ondulaciones a lo largo del eje del cilindro y que  $\Psi_2$  decae linealmente con la densidad de dislocaciones [30, 94]. Además, se encontró que los coeficientes que relacionan  $\Psi_2$  y la densidad de dislocaciones dependen de la composición del copolímero bloque [30]. En particular, para este copolímero se encontró que  $\Psi_2 = 0,999 - 0,0012\rho$ , donde  $\rho$  se expresa como el número de dislocaciones por  $\mu m^2$  [30].

Durante el tratamiento térmico del sistema bicapa, la configuración del patrón de la capa superior se acopla con la capa inferior, actuando ésta misma como un campo externo que rompe la simetría rotacional e induce el orden orientacional. A períodos largos de tratamiento térmico existe mayor orden orientacional, en el cual las dislocaciones son la principal fuente de ruptura de simetría, que rompen el orden traslacional y orientacional de los cilindros en el entorno del núcleo de la dislocación. En la figura 4.7 puede observarse un incremento en el orden después del tratamiento térmico. La configuración del patrón de la capa superior alcanza  $\Psi_2 \sim 0,3$ ,  $\Psi_2 \sim 0,8$  y  $\Psi_2 \sim 0,84$  luego de 6 h, 16 h y 24 h de tratamiento térmico, respectivamente. En concordancia con resultados previos por Davis *et al.*, [30] en la muestra con mayor tiempo de tratamiento térmico el valor de  $\Psi_2$  se corresponde con una densidad de dislocaciones de  $\sim 130 \pm 50$  dislocaciones por  $\mu m^2$  ( $\pm 1$  desviación estandard), mientras que aquí se encontraron  $\sim 200$  dislocaciones por  $\mu m^2$ ; este grado de acuerdo es sorprendente, especialmente considerando la baja densidad de defectos (solo  $\sim 5$  dislocaciones por  $\mu m^2$ ) en las muestras analizadas por Davis [30].

Por otro lado, se realizaron simulaciones de la cinética de ordenamiento emulando al sistema experimental mediante teoría de campo medio de Ohta-Kawasaki con dinámica de Cahn-Hilliard para parámetro de orden conservado a fin de estudiar el acoplamiento entre las capas. Además, la estabilidad del acoplamiento también se estudió realizando simulaciones por teorías autoconsistentes de campo (SCFT) analizando la energía libre de un sistema bicapa.

## 4.4. Simulaciones de dinámica 3D

Se resolvió numéricamente la ecuación de Cahn-Hilliard (detallada en el Capítulo 2) para el film de copolímero bloque confinado por paredes impenetrables que representan las interfaces. El espesor del film es el de una bicapa y se utilizaron condiciones de contorno periódicas a lo largo de los ejes  $(x, y)$ . La configuración inicial de la simulación emula a la configuración inicial experimental. Por ello es que se trató de manera independiente cada una de las capas, colocando una capa alineada en la parte inferior y otra no alineada por encima de ella.

Para obtener la capa inferior alineada, se aplicó una tensión de corte a una monocapa utilizando un esquema numérico que consiste en modificar el término de corto alcance del funcional de la energía de la siguiente manera: [5, 74]

$$F_s(\psi) = \int d\mathbf{r} [\mathcal{H}(\psi) + \frac{D}{2} |\nabla\psi|^2 + \frac{D_x}{2} (\partial_x\psi)^2] \quad (4.1)$$

donde el término anisotrópico extra  $\frac{D_x}{2} (\partial_x\psi)^2$  representa la tensión de corte aplicada en la dirección  $x$ , siendo  $D_x$  una constante de difusión. Para lograr una monocapa bien ordenada se consideró que  $D_x = 0,4$  y el resto de los parámetros son iguales a los de una monocapa sin tensión de corte (listados a continuación).

La capa superior se dejó evolucionar en el tiempo para obtener un patrón separado en fases pero no alineado y con una longitud de correlación orientacional similar a la medida en el sistema experimental. La configuración inicial de defectos de la capa superior se obtuvo con distintas semillas de manera tal de imitar al patrón inicial experimental. Finalmente, los parámetros utilizados para modelar una monocapa con la ecuación 2.14 detallada en el Capítulo 2 son los descriptos a continuación:  $\epsilon = 6$ ,  $\tau = 0.215$ ,  $f = 0.47$ ,  $a = 1.5$ ,  $v = 2.3$ ,  $u = 0.38$ ,  $\beta = 0.02$ ,  $D = 0.4$ ,  $A_1 = 1$ ,  $A_2 = 0.1$ ,  $z_{min} = 0.0$ ,  $z_{max} = 6.0$  y  $w = 2.0$ .

Se resolvió numéricamente la ecuación en tres dimensiones espaciales y con condiciones de contorno periódicas. Las simulaciones se llevaron a cabo en una ventana de tiempo que permite la relajación local del parámetro de orden, pero que evita la relajación a largo plazo que finalmente produce un patrón perfecto sin defectos. Una vez obtenida la condición inicial, se permitió que las capas interactuaran entre sí durante el tratamiento térmico. Los parámetros utilizados en la simulación dada por la ecuación 2.14 descripta en el Capítulo 2 para el sistema bicapa se listan a continuación:  $\epsilon = 22$ ,  $\tau = 0.215$ ,  $f$

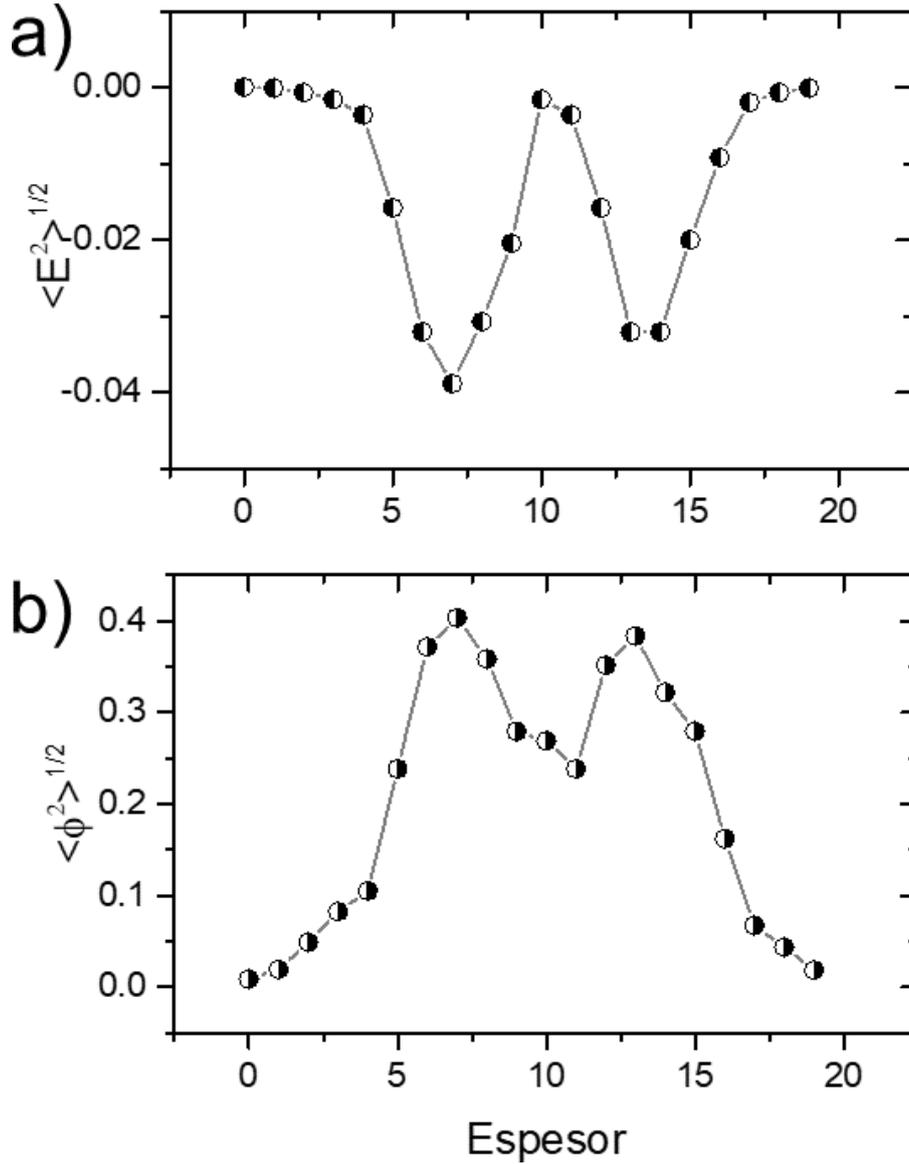


Figura 4.8: a) Valor medio de la energía media  $\sqrt{\langle E^2 \rangle}$  y b) del parámetro de orden  $\sqrt{\langle \psi^2 \rangle}$  en función del espesor. Puede notarse como en los valores correspondientes a una y dos capas la energía es mínima y el parámetro de orden máximo.

$= 0.47$ ,  $a = 1.5$ ,  $v = 2.3$ ,  $u = 0.38$ ,  $\beta = 0.02$ ,  $D = 0.4$ ,  $A_1 = 0.2$ ,  $A_2 = 0.02$ ,  $z_{min} = 5.0$ ,  $z_{max} = 17.0$  y  $w = 2.0$ . En ausencia de campos de confinamiento, la estructura de equilibrio 3D consiste en una matriz hexagonal de dominios cilíndricos caracterizada por un número de onda dominante  $k_0$  ( $k_0^4 = \frac{\beta}{D}$ ) [118].

Para verificar que los parámetros de la simulación son adecuados para la condición de multicapa, se estudió la evolución del valor medio del parámetro de orden y la energía por capa. Como era de esperar, su comportamiento es tal que la energía es mínima en la posición correspondiente a cada capa donde el parámetro de orden es máximo (ver figura

4.8).

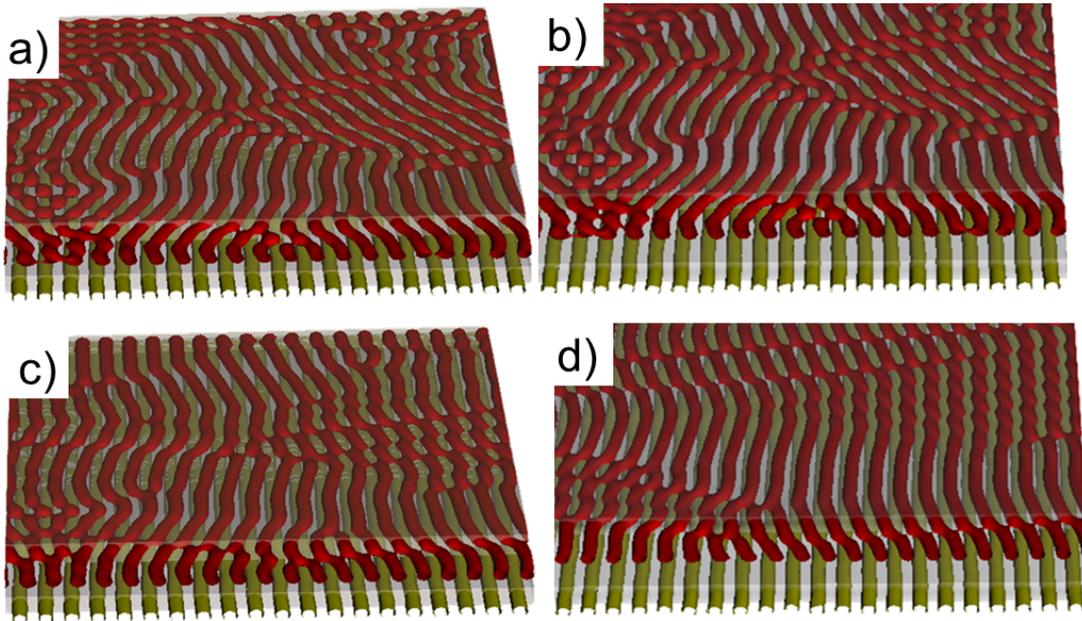


Figura 4.9: Evolución temporal del parámetro de orden del sistema 3D bicapa a distintos tiempos. Puede verse las capas se acoplan a medida que avanza la simulación.

En la figura 4.9 se muestra el proceso de coarsening de un film delgado que emula al sistema experimental bicapa descrito en la figura 4.9. Cabe destacar que a tiempos cortos la capa superior presenta orden de corto alcance y una alta densidad de defectos, aunque también una fuerte selectividad de escala, como en el sistema experimental. En la figura 4.9 se muestra la evolución del parámetro de orden de la simulación 3D realizada.

Para facilitar la comparación de los datos simulados con los experimentales de AFM, se suavizaron las interfaces integrando el parámetro de orden a lo largo de la dirección perpendicular al sustrato  $\overline{\psi(x, y, z)} = \int_0^{\epsilon} \psi(x, y, z) dz$ , de modo tal de considerar todas las fluctuaciones de densidad correspondientes a la capa superior y no solo la del centro de los cilindros. En la figura 4.10 se puede ver que existe una excelente concordancia cualitativa entre los datos experimentales en la imagen de fase de AFM (figura 4.4) y los datos simulados. A medida que transcurre el tiempo, aumenta el orden en la capa superior produciéndose un acoplamiento en la orientación de las capas que solo se ve interrumpido por la presencia de dislocaciones, mientras que el orden de la capa inferior permanece inalterado.

Al estudiar la evolución del parámetro de orden durante el tratamiento térmico, es posible identificar dos regímenes diferentes en el proceso de coarsening. A tiempos cor-

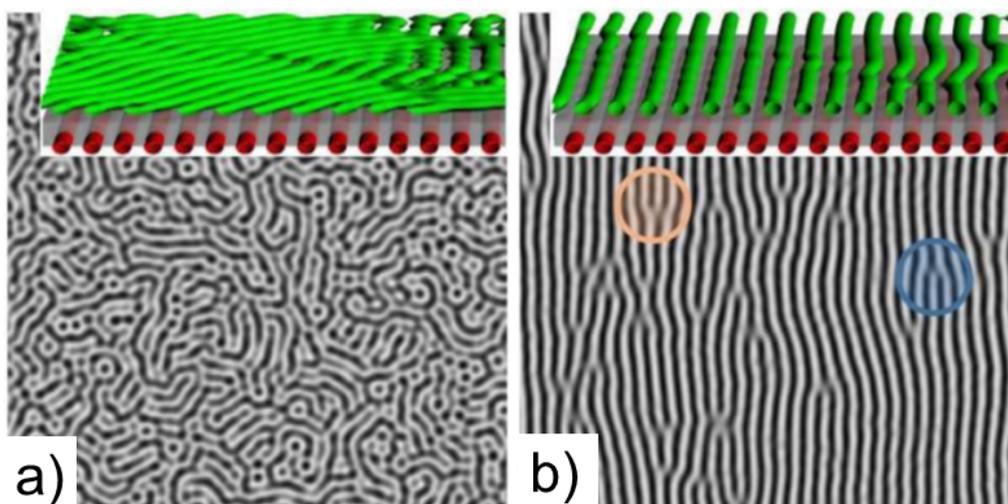


Figura 4.10: Corte 2D de la segunda capa a distintos tiempos. Se promediaron los espesores para una mejor comparación con los resultados experimentales de AFM. En los paneles se ve la reconstrucción 3D de la cual se realizó el corte.

tos se observa que los cilindros desalineados con respecto a la capa inferior sufren una inestabilidad que impulsa su reorientación a lo largo de la dirección de la capa inferior (figura 4.10). Dicho proceso de reorientación implica distintas etapas de transformación intermedia, incluida la fragmentación, la formación de estructuras similares a un *collar de perlas* y la reconstrucción de los cilindros a lo largo de la dirección de corte. El proceso de reorientación de los cilindros a lo largo de la dirección impuesta por la capa inferior se esquematiza en la figura 4.11.

Este proceso presenta características similares a las inestabilidades de Rayleigh que impulsan el proceso de rotura de cilindros líquidos debido a fluctuaciones [127, 160]. Rayleigh demostró que un cilindro líquido es inestable cuando es sometido a perturbaciones sinusoidales con una longitud de onda  $\lambda$  mayor a  $2\pi R$ , donde  $R$  es el radio del cilindro inicial. Sin embargo, mientras que la inestabilidad de Rayleigh generalmente es impulsada por fluctuaciones aleatorias, en este caso las ondulaciones del cilindro son impulsadas localmente por el campo efectivo proporcionado por la capa inferior alineada. Es importante enfatizar que las simulaciones de campo medio empleadas aquí no consideran los detalles moleculares del copolímero bloque. En estos sistemas de copolímero bloque existen otros efectos que agregan complejidad al proceso, como la energía de estiramiento de los bloques que no son contemplados en este modelo. A pesar de ello, las simulaciones logran capturar la inestabilidad impulsada por la energía superficial de la capa inferior.

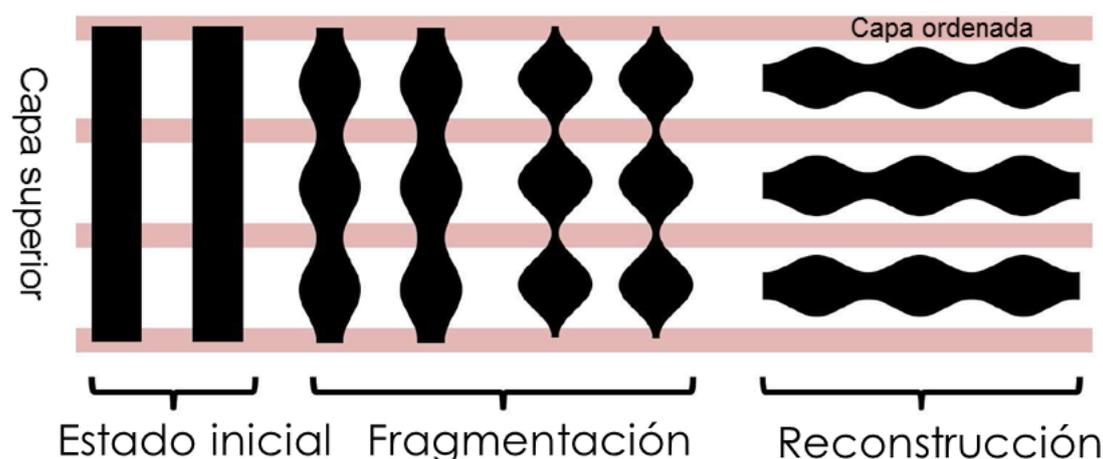


Figura 4.11: Esquema del mecanismo de ordenamiento, el cual consiste en una fragmentación de los cilindros y una posterior reconstrucción de los cilindros siguiendo la línea del campo generado por la muestra alineada.

Este mecanismo de organización de patrones observado en las simulaciones concuerda en gran medida con los datos experimentales a tiempos de tratamiento cortos e intermedios. Puede observarse en la figura 4.12 que a tiempos cortos, la capa superior presenta características similares a las que se muestran en la figura 4.4. Obsérvese también que a mayores tiempos, la estructura inicial de los cilindros se reorganiza en un patrón que contiene cilindros y gotas, y en la región de gotas no se observa una estructura con simetría bien definida, como se esperaba para el mecanismo propuesto. La figura 4.12 muestra también que para tiempos intermedios de tratamiento térmico, el patrón presenta una multiplicidad de dislocaciones y diferentes distorsiones elásticas, pero las disclinaciones están ausentes así como también lo están en los datos experimentales.

Las simulaciones indican que una vez que los cilindros se reorganizan a lo largo de la dirección preferencial impuesta por la capa inferior, el proceso de coarsening a tiempos largos ocurre a través de la difusión y aniquilación de dislocaciones. En la figura 4.12 se muestra la configuración a tiempos largos de la capa superior. Puede observarse, en concordancia con los resultados experimentales, que el orden se ve interrumpido por la presencia de dislocaciones con vector de Burgers,  $\mathbf{b} = \lambda \mathbf{n}$  donde  $\lambda$  es la distancia entre dominios y  $\mathbf{n}$  es la normal a la capa.

En este sistema, el proceso de ordenamiento se realiza a través de la difusión y aniquilación de pares de dislocaciones con vectores de Burgers opuestos que requieren el movimiento de dislocaciones a través de dos mecanismos distintivos: climb y glide

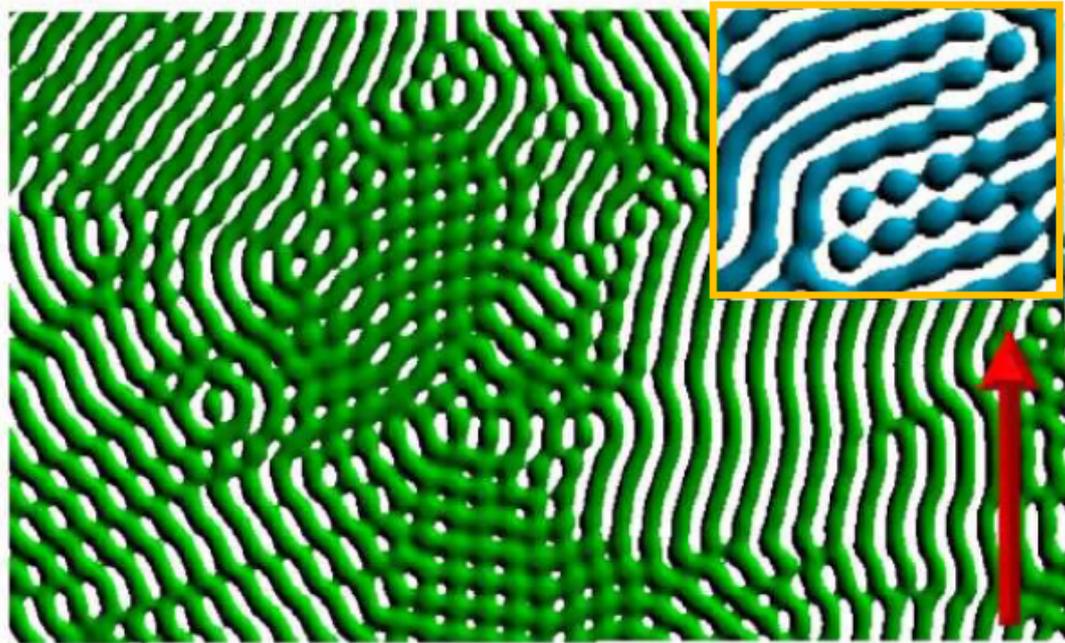


Figura 4.12: Ampliación de la segunda capa donde se puede observar el mecanismo de ordenamiento. El sistema se desarma en pequeñas gotas que se reconstruyen siguiendo las líneas impuestas por el campo inferior.

[59, 81, 106, 108, 149]. El climb es el desplazamiento de la dislocación siguiendo la dirección del patrón esméctico, perpendicular al vector de Burgers, mientras que el glide implica la difusión en la dirección paralela, como puede verse en las figuras 4.13 y 4.14, respectivamente.

Como el patrón es esméctico, la energía de la dislocación cambia en función de su posición, de modo tal que puede moverse por climb solo si las fuerzas superan el potencial periódico de Peierls generado por la disposición periódica de los cilindros. Además de dicho potencial de Peierls en el plano, también existe un potencial periódico que proviene de la capa inferior. Es de esperarse que este potencial también afecte la dinámica de las dislocaciones durante el glide.

Como el glide requiere la rotura del cilindro mientras que el climb no, el movimiento de la dislocación en la dirección del patrón es mucho más rápido y así el climb se convierte en el mecanismo de control del proceso de ordenamiento.

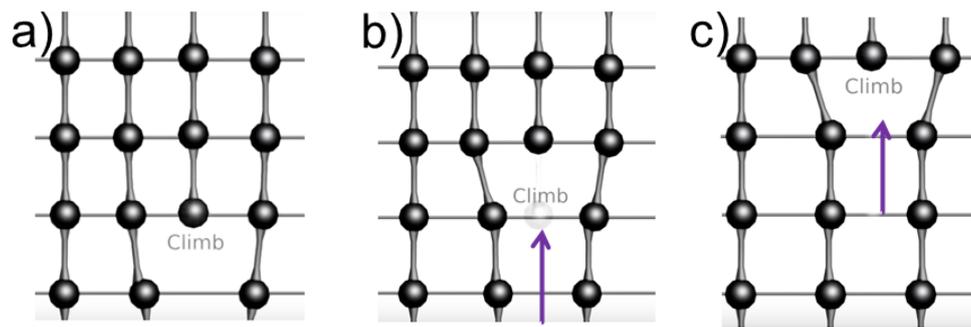


Figura 4.13: Esquema del mecanismo de climb en sistemas cristalinos.

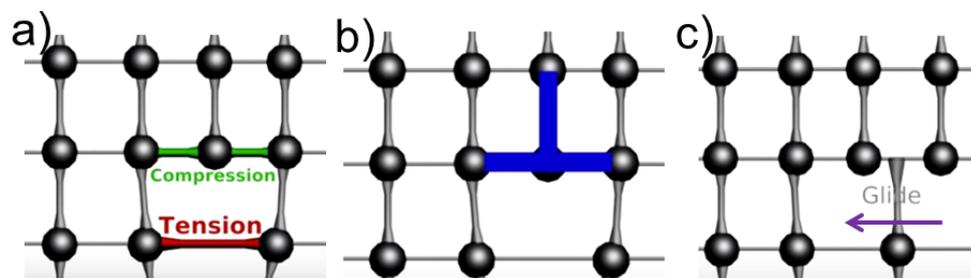


Figura 4.14: Esquema del mecanismo de glide en sistemas cristalinos.

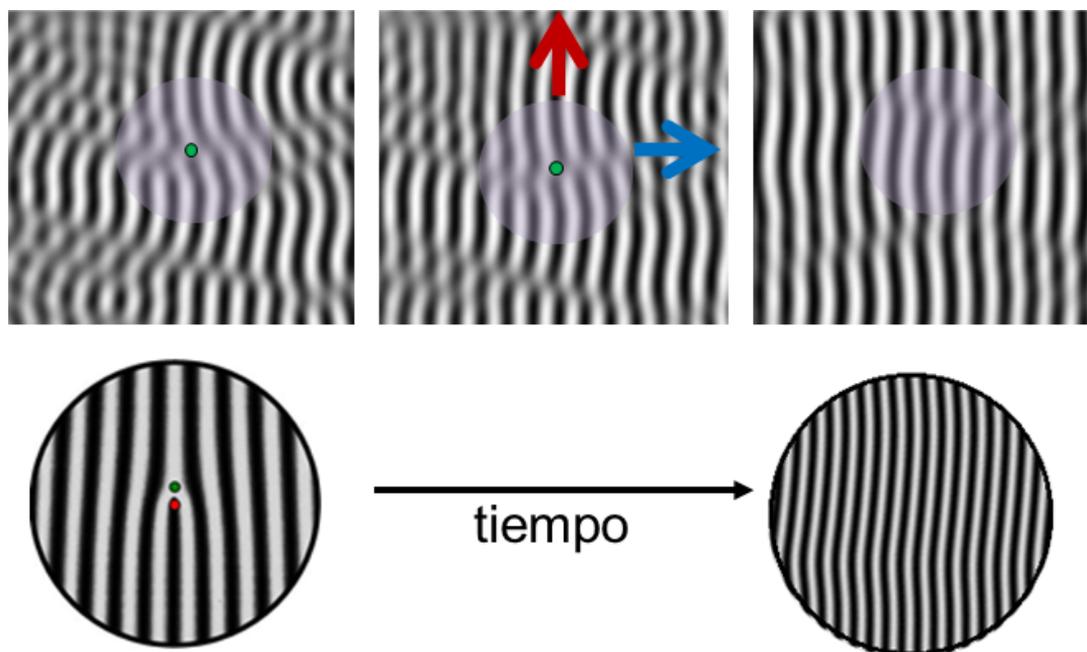


Figura 4.15: Esquema del mecanismo de ordenamiento.

En el sistema bicapa, los cilindros en cada capa pueden compartir una orientación común pero están desplazados lateralmente entre sí. Por lo tanto, el potencial de Peierls en el plano debe ser modulado por el potencial periódico provisto por la capa inferior

alineada, afectando el movimiento por el mecanismo de glide de las dislocaciones.

También puede notarse que el potencial provisto por la capa inferior afecta la dinámica de climb. Esto se debe a su naturaleza periódica y a la conmensurabilidad natural con la capa inferior. Las dislocaciones en la capa superior pueden estar bajo campos de compresión y expansión lo cual afecta la dinámica de climb. Cabe detacarse que cuando un patrón tiene un número de onda óptimo, en ausencia de campos externos, una dislocación no se mueve. Sin embargo, si el número de onda del patrón no coincide con el preferencial debido a los campos de compresión y expansión producidos por la capa alineada, la dislocación puede moverse para agregar o eliminar un cilindro adicional asociado a una dislocación. En la figura 4.15 se muestran distintos pasos de la simulación y la evolución de los defectos hacia un estado cercano al equilibrio.

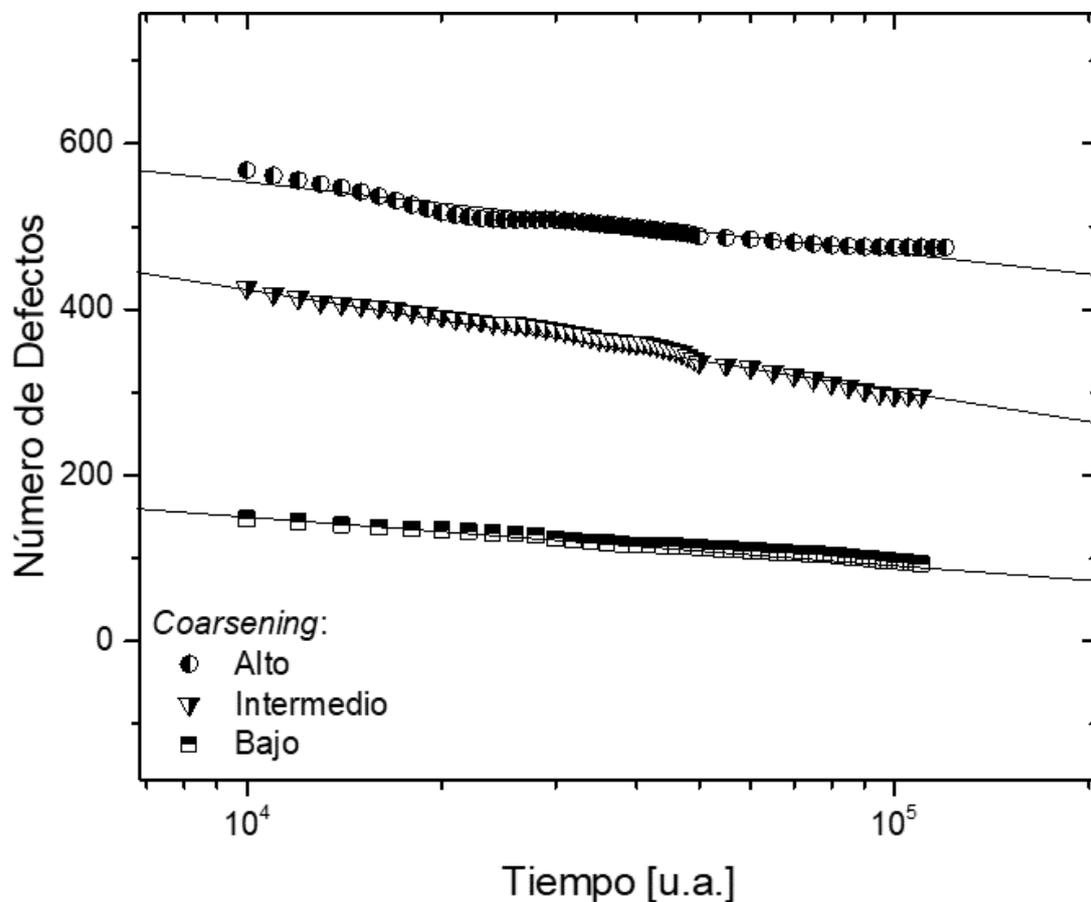


Figura 4.16: Evolución temporal del número de defectos para diferentes condiciones iniciales. El ordenamiento ocurre vía difusión y aniquilación de pares de dislocaciones.

En la figura 4.16 se muestra como evoluciona el número de defectos con distintas condiciones iniciales de orden de la segunda capa. Se analiza la evolución a tiempos largos en los cuales el ordenamiento ocurre vía difusión y aniquilación de pares de dislocaciones. Se observó una dependencia logarítmica en el tiempo para el ordenamiento, a diferencia de trabajos previos donde típicamente se encuentran leyes de la potencias. Este resultado es independiente del orden inicial de la capa desordenada. Esto se debe a que los distintos estados con un número mayor o menor número de defectos se corresponden esencialmente con un mismo estado y con un mismo proceso [42].

## 4.5. Estudio de estabilidad del film por SCFT

En colaboración con el grupo de Materia Condensada de la Universidad de J. Gutenberg bajo la dirección de la Dra. F Schmid y en conjunto con la Dra. G. Vu se analizó la estabilidad del film delgado de copolímero bloque a partir de cálculos de teoría auto-consistente de campos [96, 107]. Se buscó determinar el espesor óptimo de multicapas de copolímeros bloque con simetría cilíndrica que eviten la formación de agujeros e islas.

Se consideró una mezcla de copolímeros dibloque  $AB$  asimétricos confinados entre dos superficies que atraen preferentemente los segmentos  $A$  del bloque mayoritario. El film de espesor  $h$  se encuentra confinado entre dos superficies homogéneas ubicadas en  $z = 0$  y  $z = h$ . Las condiciones de contorno periódicas se impusieron en las otras direcciones. Se consideró la misma fuerza de interacción entre los bloques y las superficies. La incompatibilidad entre bloques se caracterizó por el producto  $\chi N$ , donde  $\chi$  es el parámetro de Flory-Huggins y  $N$  el número de segmentos. Aquí el film delgado de copolímero dibloque es asimétrico con  $\chi N = 20$  y  $f = 0,7$ , donde  $f$  es la fracción en volumen del bloque A. Los cálculos se realizaron en el ensamble gran canónico, es decir, donde el potencial químico  $\mu$  de los copolímeros se mantiene constante y sus valores se ajustan al espesor del film. La figura 4.17 muestra la forma de la energía libre de Gibbs en función del espesor del film. En este caso, el valor del potencial químico ( $\mu = 2,5$ ) fue elegido ligeramente por debajo del valor en el cual el film se vuelve macroscópicamente grueso  $\mu^* = 2,56$ . Los parámetros elegidos fueron  $\kappa N = 25$ ,  $\Lambda_A N = -120$ , y  $\Lambda_B N = -115$ . La discretización es en la dirección lateral y perpendicular respecto del film ( $x$  y  $z$ , respectivamente), se eligió  $\Delta x \approx 0,05 R_g$  y  $\Delta z \leq 0,015 R_g$  y el parámetro  $s$  fue discretizado en pasos de  $\Delta s = 0,0001$ .

Mientras que la mayoría de estas opciones no son críticas, se encontró que la discretización en la dirección  $z$  tuvo una influencia significativa en los valores de energías libres resultantes, y los errores de discretización no pueden ser ignorados. Por otro lado, también se encontró que conducen a un cambio de energía  $\Delta E$  que sólo depende de  $\Delta z$  y no del espesor del film o del número de capas del film. Por lo tanto, se estudió la dependencia de  $E$  en  $\Delta z$  sistemáticamente para cuatro valores diferentes de espesor de film y se ajustaron los resultados con un polinomio de tercer orden, lo que resulta en la estimación  $\Delta E(\Delta z) = -9,6\Delta z - 270\Delta z^2 + 1124\Delta z^3$  para el cambio de energía  $\Delta E$ . Esta corrección se aplicó en los datos de SCF que se muestran a continuación.

Los mínimos se corresponden a una monocapa, donde el sistema es estable, y a una bicapa, donde el sistema es metaestable. Si se aumenta el potencial químico, los mínimos de energía libre correspondientes a las multicapas se mueven hacia abajo relativamente al mínimo de la monocapa. Sin embargo, el estado bicapa permanece en un estado metaestable para todos  $\mu < \mu^*$ .

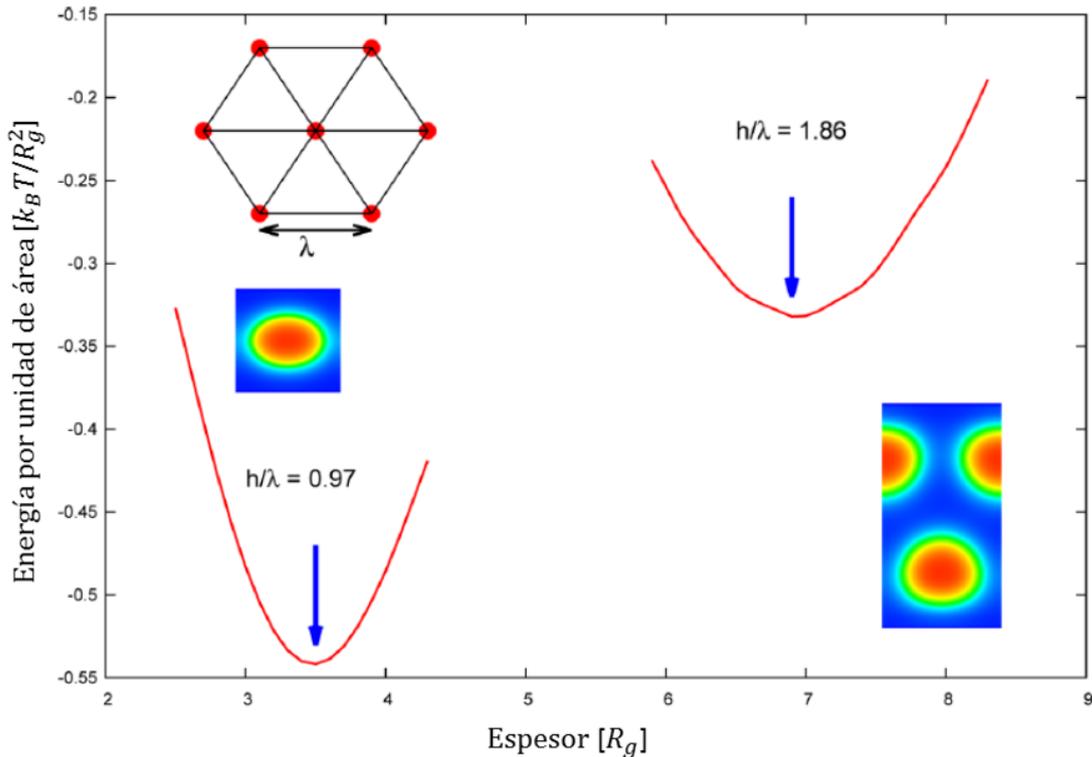


Figura 4.17: Cálculos de estabilidad del sistema bicapa mediante SCFT. Los mínimos se corresponden a una monocapa, donde el sistema es estable, y a una bicapa, donde el sistema es metaestable.

En la figura 4.17 puede verse que en la monocapa y bicapa, la distancia lateral óptima

entre cilindros es  $\lambda_1 \sim 3,6R_g$  y  $\lambda_2 \sim 3,7R_g$ , respectivamente. Para este sistema, el espaciado entre cilindros en volumen es  $\lambda \sim 3,7R_g$ . Por lo tanto, para una monocapa  $\lambda_1/\lambda \sim 0,97$  y para una bicapa  $\lambda_2/\lambda = 1$ . Estos valores están en muy buen acuerdo con los reportados por Knoll *et al.* para una multicapa de copolímero bloque con simetría cilíndrica, donde se encontró que en films delgados, la unidad de celda se estira perpendicularmente al plano del film lo cual da lugar a distancias laterales más pequeñas que en volumen [73]. En esta sección se encontró que el espesor óptimo  $h$  para la monocapa es  $h_{1L} = 3,5R_g$ , mientras que para la bicapa es  $h_{2L} = 6,9R_g$ . Por lo cual, para este sistema se tiene que  $h_{2L}/h_{1L} \sim 1,97$ . Este resultado se corresponde al espesor del sistema experimental de dos capas de copolímeros bloques apiladas. Consecuentemente, en buen acuerdo con las observaciones experimentales, se puede esperar que un sistema de bicapa con  $h_{2L}/h_{1L} \sim 2$  debe ser estable durante largos períodos de tratamiento térmico, evitando el desarrollo de agujeros o islas.

Cabe destacar que, de acuerdo con la teoría de SCFT, la estructura de equilibrio global consiste de una monocapa coexistiendo con islas de multicapas de mayor espesor. Este estado no es posible de alcanzar en escalas de tiempo experimentales. Sin embargo, es de esperar que la segunda capa interactúe con la primera capa en el hecho que las cadenas se interpenetren y que los cilindros en la segunda capa se acomoden a la estructura local de la primera capa. Los perfiles de densidad en los insets de la figura 4.17 muestran que la estructura de los cilindros cambia de elipsoides comprimidos en la monocapa a una forma más circular en la bicapa (en el volumen, son completamente circulares). Por eso es que la presencia de la segunda capa cambia ligeramente la estructura de la primera capa, y esta interacción es la que da lugar a que una primera capa prealineada ayude a ordenar a una segunda capa.

## 4.6. Segunda capa de cilindros más pequeños

Trabajos experimentales previos realizados en 2016 por Tavakkoli *et al.* mostraron que cuando se apilan dos capas de cilindros de diferentes tamaños, los dominios de menor parámetro de red se orientan perpendicularles a los dominios de mayor tamaño, tal como puede verse en la figura 4.18 reportada en la publicación [150, 151].

Con estos datos como principal motivación, se buscó estudiar este sistema utilizando el

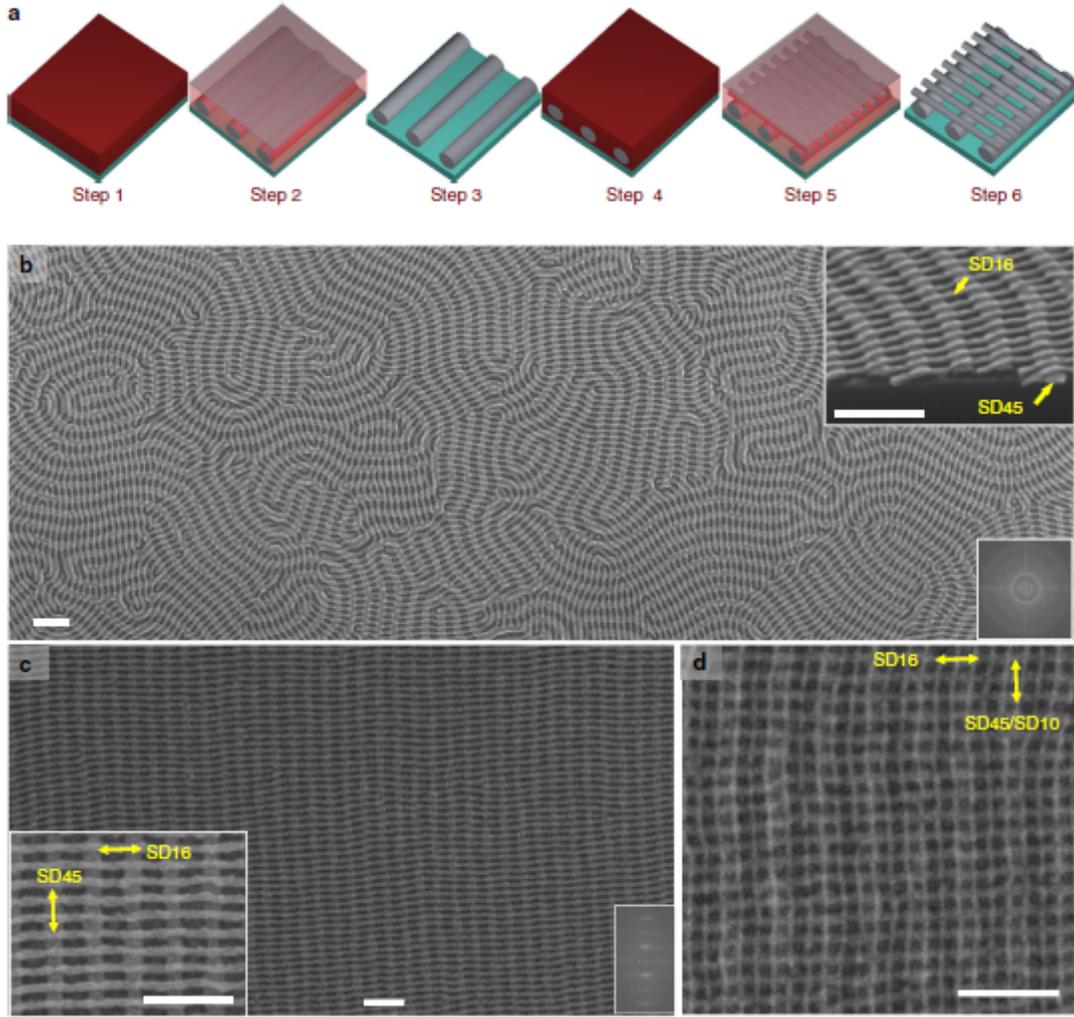


Figura 4.18: Imágen extraída del trabajo realizado por Tavakkoli *et al.* [151], donde muestran fotos SEM de los sistemas bicapas en los cuales los cilindros apilados tienen diferente tamaño de parámetro de red y se ordenan perpendiculares entre sí.

equema numérico de modelado 3D empleado en este capítulo. Por simplicidad se consideró una primera capa de mayor parámetro de red ordenada en una dirección y sobre dicha capa se agregó una segunda capa desordenada de cilindros con menor parámetro de red. Se dejó evolucionar al sistema libremete, sin incorporar ningún tipo de fluctuaciones térmicas al sistema.

Para modelar el sistema bicapa de cilindros con dos diámetros diferentes en cada capa, fue necesario variar los parámetros que describen las simetrías en la ecuación 2.14 del Capítulo 2 en función del espesor. Es así que para la primera capa, que varió entre  $0 < z < 10$  se consideró  $k_1^2 = \sqrt{\beta_1/D_1} = \sqrt{\frac{0,02}{0,4}} \sim 0,22$ , mientras que para la capa superior, que varió entre  $11 < z < 17$  se consideró  $k_2^2 = \sqrt{\beta_2/D_2} = \sqrt{\frac{0,04}{0,2}} \sim 0,44$ . Esos valores

de  $k_{1,2}$  dan lugar a espesores  $\epsilon_{1,2} = 6$  y  $4$ , respectivamente. El resto de los parámetros utilizados en dicha simulación se describen a continuación:  $\epsilon = 18$ ,  $\tau = 0.21$ ,  $f = 0.47$ ,  $a = 1.5$ ,  $v = 2.3$ ,  $u = 0.38$ ,  $A_1 = 0.2$ ,  $A_2 = 0.02$ ,  $z_{min} = 5.0$ ,  $z_{max} = 15.0$  y  $w = 2.0$ .

En la figura 4.19 se muestra el sistema encontrado a tiempo inicial y luego de 100.000 pasos de tiempo.

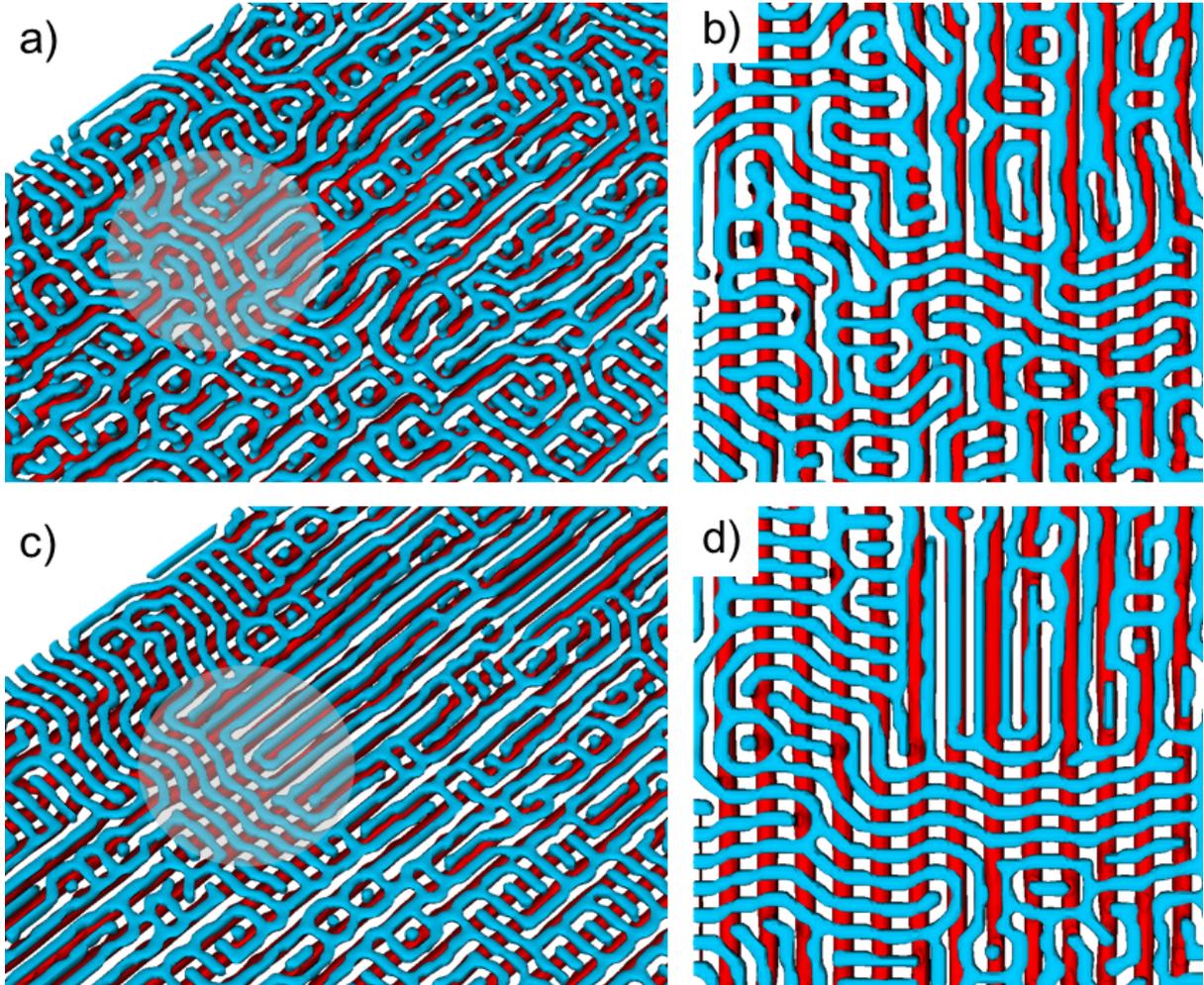


Figura 4.19: Evolución temporal del parámetro de orden del sistema 3D con simetría cilíndrica cuando los cilindros que se apilan tienen distinto parámetro de red. a) Tiempos cortos y c) tiempos largos de simulación. En b) y d) se muestran ampliaciones de la región seleccionada de las figuras a) y c), respectivamente.

Es posible notar que los cilindros con menor parámetro de red se orientan preferentemente en dos direcciones: perpendicular y paralela a la capa inferior. El sistema queda atrapado en esta configuración de equilibrio metaestable. Estos resultados, que están en

buen acuerdo cualitativo con los experimentales, indican que la orientación perpendicular permite reducir las distorsiones elásticas generadas por el campo de la capa inferior. Sería interesante para trabajos futuros analizar con mayor profundidad los parámetros de simulación para ver si existe alguna región en la cual la dinámica se agilice.

## 4.7. Acoplamiento con una segunda capa de esferas

Los resultados previamente descriptos motivaron el estudio del acoplamiento entre nuevos sistemas 3D. Así es como se buscó estudiar la interacción entre una capa de copolímero con simetría cilíndrica ordenada con otro cuya simetría es esférica. Se realizaron simulaciones numéricas de la dinámica de ordenamiento con el mismo esquema numérico del tipo Cahn Hillard.

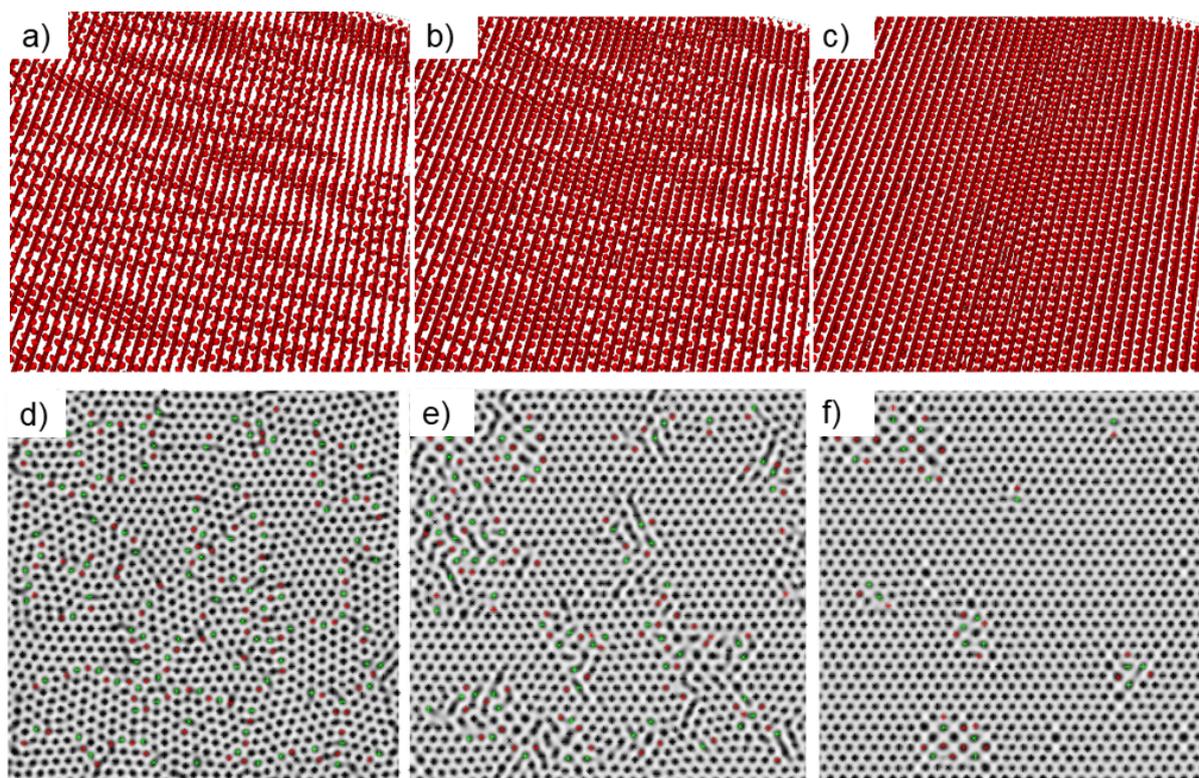


Figura 4.20: a)-c): Capturas 3D de la evolución temporal del parámetro de orden de un sistema bicapa formado por una capa ordenada de cilindros y una segunda capa de esferas . d)-f): Cortes 2D de la segunda capa donde se muestran los defectos a distintos tiempos.

Para la configuración inicial de cilindros alineados en el plano se utilizó el mismo mo-

delo descrito en la sección anterior. Mientras que la capa de esferas se simuló utilizando los parámetros detallados a continuación, donde la estructura de equilibrio consiste en esferas empaquetadas hexagonalmente [118]. Los parámetros utilizado para obtener una monocapa con simetría esférica son los siguientes:  $\epsilon = 10$ ,  $\tau = 0.19$ ,  $f = 0.47$ ,  $a = 1.5$ ,  $v = 2.3$ ,  $u = 0.38$ ,  $\beta = 0.02$ ,  $D = 0.4$ ,  $A_1 = 1$ ,  $A_2 = 0.12$ ,  $z_{min} = 2.0$ ,  $z_{max} = 8.0$  y  $w = 2.0$ .

Una vez construidas las dos capas individuales, se apilaron y la simulación de la interacción entre las mismas se realizó con los siguientes parámetros:  $\epsilon = 20$ ,  $\tau = 0.19$ ,  $f = 0.47$ ,  $a = 1.5$ ,  $v = 2.3$ ,  $u = 0.38$ ,  $\beta = 0.02$ ,  $D = 0.4$ ,  $A_1 = 0.1$ ,  $A_2 = 0.012$ ,  $z_{min} = 4.0$ ,  $z_{max} = 16.0$  y  $w = 1.0$ .

En la figura 4.20 se muestra la evolución temporal de la bicapa, en donde puede observarse que las esferas se ordenan y se acomodan también siendo influenciadas por la capa ordenada de cilindros. Por otro lado en la figura 4.20d-f se ve como evoluciona el número total de defectos característicos de la estructura hexagonal: cinco y siete, representados en rojo y en verdes, respectivamente. Inicialmente el sistema cuenta con un número dado de defectos iniciales que van disminuyendo a medida que se acopla a la simetría impuesta por la capa inferior.

En la figura 4.21 se muestra como evoluciona el número total de defectos en el tiempo. A partir del valor de la pendiente es posible determinar que la dinámica de ordenamiento es rápida en comparación con sistemas que no cuentan con campo guía inferior.

En sistemas hexagonales, estudios previos sin campo guía inferior muestran leyes de ordenamiento con pendientes variables entre  $1/5$  y  $1/3$  (0.2 - 0.3) [42]. En este caso con el campo guía inferior, las pendientes cambian a 0.65, lo cual implica un ordenamiento ampliamente más eficiente. Este grado de orden alcanzado es inviable por técnicas convencionales, dado que los tiempos de ordenamiento en estos sistemas 3D son superdifusivos debido a la presencia del campo guía inferior.

Estos resultados no pudieron ser estudiados experimentalmente debido a que para ello es necesario sintetizar dos copolímeros con similar estructura química y diferente simetría (cilíndrica y esférica), teniendo en cuenta que también posean suficiente contraste entre bloques para lograr su visualización por microscopía de fuerza atómica (AFM). Si bien, hasta el momento, no se ha logrado contar en nuestro grupo con polímeros adecuados para este estudio, es factible de ser realizado con las técnicas experimentales disponibles.

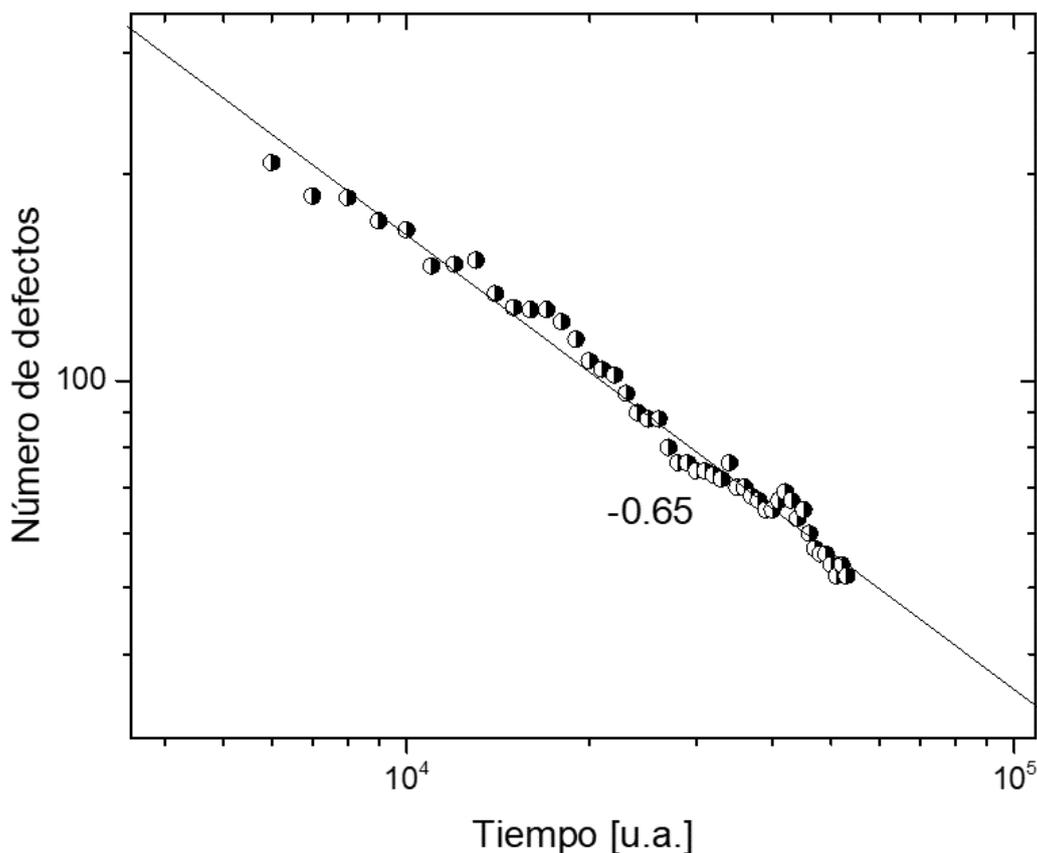


Figura 4.21: Evolución temporal del número total de defectos, cinco y siete en un sistema de esferas con campo guía inferior. La pendiente de 0.65 es muy superior a los valores típicamente encontrados de 0.2-0.3 para sistemas sin campo guía inferior.

## 4.8. Conclusiones parciales

En resumen, se puede concluir que es posible utilizar films delgados de copolímeros bloque con simetría cilíndrica bien ordenados como semillas para inducir orden en sistemas de copolímeros bloque autoensamblables con distintas simetrías, lo cual se asemeja al proceso de grafo o quimio-epitaxia empleado para obtener patrones con baja densidad de defectos topológicos. Este proceso puede facilitar la fabricación de estructuras tridimensionales ordenadas en grandes áreas y es un complemento potencial de las técnicas convencionales. La aplicación de este método no se limita a la producción de bicapas, ya que sería posible usar copolímeros bloque bien ordenados para inducir el orden o para producir nuevas simetrías en sistemas con diferentes grados de complejidad, incluyendo multicapas o pilas de copolímeros bloque con diferentes arquitecturas químicas.

# Capítulo 5

## Evolución temporal de una monocapa en sc-CO<sub>2</sub>

En este capítulo se estudió la dinámica de ordenamiento de una monocapa de copolímero tribloque SBS con simetría cilíndrica en dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) supercrítico. Debido al alto peso molecular, este copolímero no puede ser ordenado por técnicas convencionales como tratamientos térmicos. En la comunidad científica, se han estudiado novedosas técnicas que dan lugar al ordenamiento de esta familia de copolímeros bloque de alto peso molecular y en general se caracterizan por el uso de solventes como agentes para acelerar la dinámica. A pesar de los excelentes resultados reportados, todos los trabajos tienen en común el uso de solventes orgánicos, los cuales son altamente tóxicos, volátiles, inflamables y producen un daño irreversible en la naturaleza. Es por ello que, en este trabajo se decidió innovar al estudiar el ordenamiento utilizando al solvente verde CO<sub>2</sub> supercrítico, el cual es no tóxico, no inflamable y ambientalmente benigno. A pesar de las ventajas ambientales que suponen los tratamientos en sc-CO<sub>2</sub>, hay escasos trabajos al respecto, lo cual puede ser un reflejo del número limitado de investigaciones con acceso al equipo necesario para llevar a cabo la técnica. El seguimiento de la dinámica de ordenamiento se realizó por microscopía AFM y SEM, en combinación con elipsometría e interferometría. Se encontró una transición orientacional donde los cilindros, originalmente dispuestos paralelos a la superficie del sustrato, transicionaron al estado perpendicular al mismo. Dicha transición se estudió complementariamente a partir de los modelos de campo medio tipo Cahn-Hilliard y se analizó en términos de la teoría de Avrami. Se propuso un modelo para explicar el mecanismo por el cual ocurre dicha transición.

## 5.1. Introducción y breve resumen del estado del arte

Como se discutió en los capítulos anteriores, diversas aplicaciones de los films delgados requieren el uso de copolímeros bloque con orden bien definido. Sin embargo, en ausencia de campos externos, el sistema queda atrapado cinéticamente en un estado metaestable debido a la presencia de defectos [3, 66, 143]. A pesar de que la densidad de defectos puede ser reducida mediante tratamientos térmicos, se ha encontrado que este proceso es prohibitivamente lento para la mayoría de las aplicaciones tecnológicas. Es más, dependiendo de la arquitectura química del copolímero, el tratamiento térmico puede resultar en la degradación del polímero en lugar de su ordenamiento [17, 19, 133, 165].

Una de las alternativas al tratamiento térmico convencional más prometedoras para controlar el orden de largo alcance y la simetría de los patrones autoensamblados son los tratamientos con vapores de solvente [40, 164, 144]. En esta técnica, el solvente generalmente actúa como un plastificante que reduce la temperatura de transición vítrea de los bloques, provocando un aumento en la movilidad de la cadena y acelerando el proceso de autoorganización. En general, en las técnicas por vapores de solvente se emplean solventes orgánicos o solventes halogenados, a pesar de que son tóxicos y tienen un impacto ambiental negativo [12, 13, 76, 144].

Uno de los primeros trabajos en el campo fue el realizado por Albalak *et al.*, quienes reportaron una mejora en el grado de ordenamiento en films delgados de copolímero tribloque poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) de morfología cilíndrica utilizando como solventes tolueno y hexano [124]. En este trabajo, estudiaron la evolución de la morfología con SAXS, y encontraron que el patrón final era similar en estructura y grado de ordenamiento al encontrado por tratamiento térmico, pero en tiempos significativamente menores. Ellos sugirieron que la técnica por vapores de solvente favorece la movilidad de los polímeros en el estado hinchado, permitiendo que el sistema alcance la estructura de equilibrio más rápido. También en 1998, Kim y Liberia estudiaron films del copolímero tribloque SBS con simetría cilíndrica preparados a partir de soluciones en tolueno y mostraron cómo la velocidad de evaporación influye en la morfología final de equilibrio [65]. Los films producidos a velocidades lentas de evaporación de solvente, condujeron a una organización ordenada de cilindros verticales (es decir, perpendiculares al plano del film), y velocidades de evaporación aún más lentas dieron lugar a cilindros ordenados en el plano. Trabajos posteriores realizados por Fukunaga *et al.* (2000) y Knoll *et al.* (2002)

también fueron claves para entender cómo la exposición a vapores de solvente daba lugar a reordenamientos morfológicos de estados inicialmente desordenados [36, 71].

Debido al considerable potencial del método, posteriormente un gran número de trabajos se centraron en mejorar las técnicas de vapores de solventes. Particularmente relevante fue el trabajo de Kim *et. al.* (2004), quienes demostraron que es posible formar arreglos altamente orientados y ordenados de copolímero bloque a partir de tratamientos prolongados en benceno [69]. Mostraron cómo los fenómenos que ocurren durante el secado del film tienen una fuerte influencia en la estructura final del film delgado. Los autores sugirieron que la evaporación del solvente en la superficie libre generó un frente de ordenamiento que se propaga desde la interfaz a través del espesor del film, definiendo así la orientación de los dominios en una dirección perpendicular al frente del solvente. Trabajos posteriores hasta la fecha, muestran extensiones de estos primeros resultados, centrándose principalmente en la interacción existente entre las consideraciones termodinámicas asociadas al autoensamblado de copolímeros bloque (en presencia y ausencia de solvente) y consideraciones cinéticas asociadas a la transición de un estado hinchado por solvente hasta un film finalmente seco.

En la actualidad, la salud y la seguridad son preocupaciones que han llevado a cambios significativos en el uso y la selección de solventes en entornos industriales [27]. Es así como aparece el dióxido de carbono supercrítico (sc-CO<sub>2</sub>), el cual tomó relevancia como una alternativa verde a los solventes orgánicos, dado que es abundante, no tóxico y no inflamable [104, 135, 153, 171].

El sc-CO<sub>2</sub> es un fluido supercrítico que se caracteriza por su gran difusividad (propia de los gases) y su alta densidad (cercana a la de los líquidos, de 100 a 1000 veces mayores que la de los gases). Es así que tiene propiedades de transferencia similares a las de los gases y características de solvatación similares a las de los líquidos, pero con viscosidades significativamente más bajas y coeficientes de difusión más altos. Además, su alta difusividad permite penetrar en los materiales sólidos, y su densidad lo hace capaz de disolver solutos. Es compresible y por tanto pequeños cambios de presión dan lugar a importantes cambios de densidad y poder disolvente [27, 31, 129].

El dióxido de carbono es el fluido supercrítico más usado por sus moderadas condiciones críticas (temperatura crítica  $T_C = 31$  °C, presión crítica  $P_C = 73,8$  bar y densidad crítica  $\rho_C = 0.468$  g/cm<sup>3</sup>). Es el fluido supercrítico por excelencia adoptado para el

procesamiento de productos naturales con aplicaciones en la industria de alimentos, farmacéutica y cosmética. Además, i) es un solvente pobre para la mayoría de los polímeros y, aunque su sorción de equilibrio es modesta, puede ser controlado por presión; ii) tiene una difusividad similar a un gas, entonces en films delgados de copolímero el diluyente alcanza el estado de equilibrio rápidamente; y iii) posee baja tensión interfacial y una completa eliminación del gas después de la finalización del proceso [28, 53, 63, 87, 140].

Al realizar tratamientos con sc-CO<sub>2</sub>, el proceso puede considerarse termodinámicamente equivalente a un tratamiento térmico convencional debido a que el mismo no es fuertemente preferencial para ningún bloque. Tanto los tratamientos térmicos como con sc-CO<sub>2</sub> reducen la viscosidad del polímero y aumentan la movilidad de las cadenas, con la diferencia de que el segundo método disminuye las escalas temporales. Es así que el tratamiento con sc-CO<sub>2</sub>, puede ser mapeado en el diagrama de fases del copolímero bloque como una disminución en el parámetro de segregación efectivo  $\chi_N$ , bajando además la  $T_g$  del sistema.

Estudios recientes comenzaron a utilizar al sc-CO<sub>2</sub> como solvente verde en films delgados de copolímero bloque [84, 164]. Dichos estudios con SAXS *in situ* mostraron que, al igual que en los tratamientos por solventes orgánicos, los films se ordenan en escalas de tiempo menores que vía tratamientos térmicos y que también se obtienen transiciones de fase de orden-orden y de orden-desorden dependiendo del grado de hinchamiento [40].

Al presente, a pesar de que se han realizado trabajos que proporcionan una comprensión básica del tratamiento en sc-CO<sub>2</sub> y sus potenciales (y considerando que se ha estudiado como ningún otro fluido compresible), el campo de estudio está dando recién sus primeros pasos [75, 80, 82, 125, 158, 161, 164]. Existe muy poca evidencia de estructuras periódicas altamente regulares ordenadas por dicha técnica [144].

## 5.2. Método experimental

Para realizar los tratamientos en los films delgados con CO<sub>2</sub> supercrítico se fabricó una celda cilíndrica *ad hoc* de alta presión. La celda posee un volumen efectivo de 13 cm<sup>3</sup>. Desde uno de los extremos se introducen las muestras y desde el otro se realiza la carga y descarga del CO<sub>2</sub>. Una termocupla tipo K en contacto con el fluido mide la temperatura y un manómetro determina indirectamente la cantidad de CO<sub>2</sub> dentro de

la celda. En dicha celda fue posible tratar simultáneamente 10 muestras, las cuales se colocaron en un soporte de aluminio con diez espacios mecanizados de  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  de profundidad. El  $\text{CO}_2$  líquido se mantuvo en un generador de alta presión desde el cual se cargó la celda. La figura 5.1 muestra en detalle el esquema experimental.

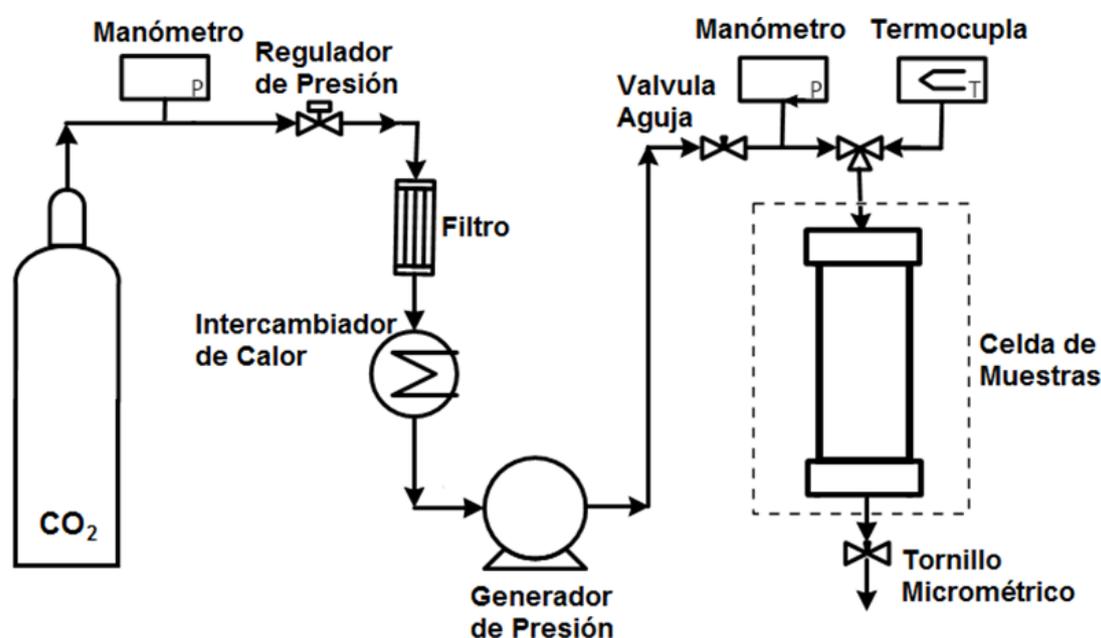


Figura 5.1: Esquema experimental del dispositivo utilizado para el tratamiento con  $\text{CO}_2$  supercrítico.

Después de introducir las muestras, la celda se selló y se venteó con  $\text{CO}_2$  gaseoso durante 1 min. Luego, la celda se termostatóizó durante 30 minutos hasta  $(40,5 \pm 0,3) \text{ }^\circ\text{C}$  utilizando una cinta calefactora y aislamiento térmico. En este momento, se cargó el  $\text{CO}_2$  con un generador de alta presión hasta  $(91,0 \pm 1,0) \text{ bar}$ . Se consideró a este momento como el tiempo cero del tratamiento. Las muestras se mantuvieron en estas condiciones a lo largo del experimento, y posteriormente, se realizó un enfriamiento rápido sumergiendo la celda en un baño de hielo durante 5 minutos. Cuando la temperatura fue inferior a  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , el  $\text{CO}_2$  se venteó cuidadosamente a través de una válvula micrométrica a razón menor a  $20 \text{ bar/min}$ . Un proceso de descompresión controlado condujo a una desorción fácil del  $\text{CO}_2$  sin dañar o formar burbujas en las muestras.

En la figura 5.2a se muestra el diagrama de fases del  $\text{CO}_2$ , donde puede verse las fases líquida, gaseosa y la región supercrítica. También se indica el punto en el cual se realizaron los experimentos en esta tesis. En la figura 5.2b se muestran las etapas de la transición del  $\text{CO}_2$  al estado supercrítico bajo diferentes condiciones termodinámicas. El

estado inicial se corresponde con la captura del momento inicial de la carga de CO<sub>2</sub> en el cual se puede diferenciar claramente el gas del líquido. Luego, al aumentar la presión  $P$  y la temperatura  $T$ , el fluido alcanza el estado supercrítico, como puede verse en el panel derecho de la figura 5.2b.

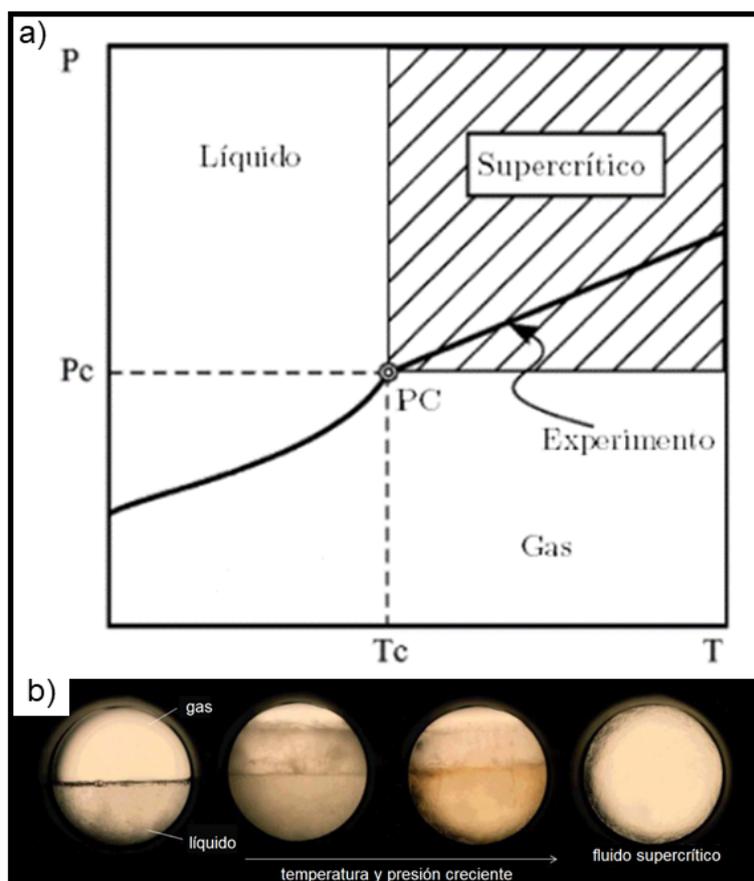


Figura 5.2: a) Diagrama de fases del CO<sub>2</sub>. Se puede observar las fases líquida y gaseosa y la región supercrítica. Se marca el punto donde se realizaron los experimentos (40 °C y 90 bar). b) Capturas de las dos fases líquida y gaseosa del CO<sub>2</sub> (panel izquierdo) y de cómo al aumentar la presión y temperatura se alcanza el estado supercrítico (panel derecho).

Se prepararon films delgados mediante la técnica de spin-coating. El espesor del film fue controlado a partir de la concentración de la solución (se utilizaron soluciones al 1 %) y de la velocidad de rotación de spin-coater que quedó fijada en 5000 rpm.

### 5.3. Resultados experimentales

Mientras en volumen los dominios de PS se encuentran aleatoriamente orientados en un arreglo de cilindros empaquetados hexagonalmente embebidos en una matriz de PB (ver Capítulo 3 para más detalles), en films delgados los dominios de PS adoptan una configuración paralela a la superficie. La figura 5.3a muestra una imagen típica del patrón que genera el SBS depositado sobre un film delgado luego de ser sometido a tratamientos térmicos (4 horas en vacío a 140 °C). La distancia promedio entre cilindros fue determinada por AFM para este sistema y es  $\lambda = 39$  nm, lo cual es consistente con el valor obtenido mediante SAXS ( $\lambda_{SAXS} = 38.3$  nm, ver Capítulo 3). Para este sistema, se encontró que la condición óptima de monocapa de dominios de PS es para espesores  $\epsilon \sim 38$  nm, similar a la distancia promedio entre cilindros ( $\epsilon = 39$  nm). La condición para obtener la monocapa se encuentra en buen acuerdo con resultados teóricos y experimentales previos para otros sistemas formadores de cilindros para los cuales  $\epsilon \sim \lambda$  [1, 159].

Es interesante notar que la figura 5.3 muestra las longitudes de escala típica observada en otros sistemas de copolímero bloque que desarrolla simetría esméctica, donde la estructura autoensamblada se caracteriza por la presencia de defectos que destruyen el orden orientacional y traslacional. En este caso el patrón es incapaz de ordenarse con tratamientos térmicos debido a que el alto peso molecular de las cadenas evita una mayor relajación estructural.

Esta imagen de fase fue obtenida mediante microscopía AFM operando en modo *tapping* y se encuentra coloreada mostrando la orientación local de los cilindros para enfatizar la estructura polidominio. Es más, puede observarse también que el sistema presenta orden de corto alcance y baja conectividad entre cilindros de la fase minoritaria (poliestileno), que se encuentran orientados paralelos a la superficie del sustrato (ver esquema de la figura 5.3c). La cinética de ordenamiento del copolímero tribloque SBS es increíblemente lenta, y la longitud de correlación aumenta sólo un pequeño porcentaje incluso después de varios días de tratamiento. La figura 5.3b muestra que cuando este sistema se expone a sc-CO<sub>2</sub> (2 horas de tratamiento en CO<sub>2</sub> supercrítico a 40 °C y 90 bar), la conformación del patrón cambia de paralela ( $C_{\parallel}$ ) a perpendicular ( $C_{\perp}$ ), en donde los cilindros se encuentran empaquetados hexagonalmente (ver esquema en la figura 5.3c). Por lo cual, a diferencia del tratamiento térmico, bajo sc-CO<sub>2</sub> los dominios de PS se orientan perpendiculares al sustrato.

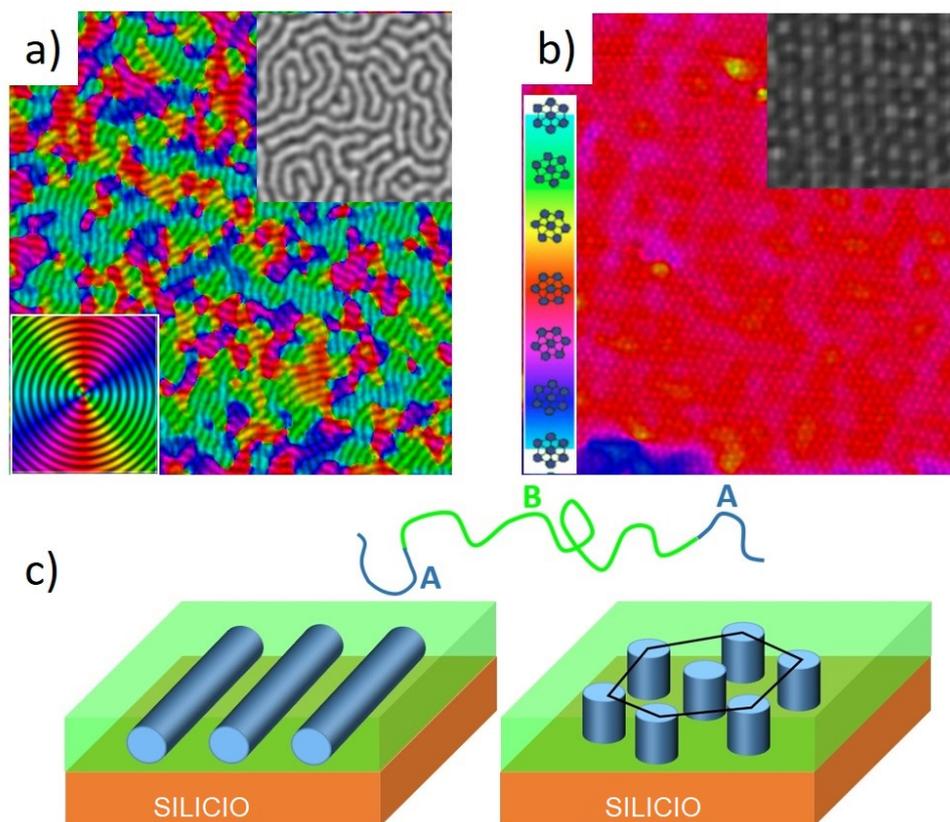


Figura 5.3: Imágen de fase del AFM en conjunto con el patrón de orientación local del copolímero bloque después de a) 4 h de tratamiento térmico a 130 °C, b) 2 h de tratamiento en sc-CO<sub>2</sub>. El color representa el campo orientacional. Las imágenes son de tamaño 2.0  $\mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$ . c) Representación esquemática de las configuraciones del film de copolímero tribloque obtenidas después del tratamiento térmico (panel izquierdo) y de sc-CO<sub>2</sub> (panel derecho).

Es importante destacar que este sistema no puede ser ordenado a partir de tratamientos térmicos, independientemente de la temperatura o del tiempo de duración del mismo. Mientras que a partir de este resultado, se puede decir que en sistemas de copolímeros bloque, el tratamiento durante dos horas con vapores da lugar a  $\xi > 1 \mu\text{m}$ , lo cual se corresponde con una mejora de más de 10 veces con respecto al tratamiento térmico convencional. Es por ello, que utilizar vapores de sc-CO<sub>2</sub> resulta un método más eficiente para ordenar sistemas de alto peso molecular, que exhiben cinética lenta de formación de patrones [144].

Al exponer al film a sc-CO<sub>2</sub> cambian las condiciones de mojado y de confinamiento, razones por las cuales se ve favorecida la orientación perpendicular. En los films delgados

de copolímero bloque, los patrones se ven severamente afectados por la afinidad de cada bloque individual a las interfaces. Por ejemplo, en sistemas de copolímeros bloque con morfología lamelar o cilíndrica los dominios usualmente tienden a orientarse paralelos a la superficie debido a la interacción preferencial de uno de los bloques con la misma (figura 5.3a). A pesar de ello, cuando los diferentes bloques muestran afinidad no preferencial con ninguna superficie, los dominios tienden a orientarse perpendiculares al sustrato a fin de reducir el estiramiento de la cadena (figura 5.3b). El  $\text{CO}_2$  actúa modificando las condiciones de mojado del sustrato y las interfaces libres, debido a su preferencia por uno de los dos bloques. Por ejemplo, RamachandraRao *et al.* mostraron que como el  $\text{CO}_2$  es selectivo para el poli(metil metacrilato) (PMMA) puede forzar a los films delgados del copolímero dibloque PS-*b*-PMMA a una condición de mojado simétrica [125].

En este caso, para el SBS en ausencia de  $\text{CO}_2$ , las superficies tienen afinidad preferencial por el bloque PB, por lo cual los dominios tienden a orientarse paralelos al sustrato. Aunque por otro lado, como en presencia del  $\text{CO}_2$  hay una afinidad preferencial del  $\text{CO}_2$  por el bloque de PB, se obtiene una condición neutral para ambos bloques que entonces puede favorecer la orientación perpendicular de los dominios de PS [125].

La configuración de cilindros ordenados perpendiculamente al sustrato  $C_{\perp}$  fue estudiada mediante microscopía SEM (ver figura 5.4). Para lograr un buen contraste del copolímero en el microscopio fue necesario teñir al mismo con teraóxido de osmio al 4 % durante 1 hora. Las imágenes SEM de la figura 5.4b) y d) se muestran tomas superiores del film delgado donde se distinguen los cilindros empaquetados hexagonalmente, tal como muestran las capturas realizadas por AFM. En los paneles a) y c) se muestran cortes laterales donde pueden verse los cilindros dispuestos verticalmente, perpendiculares al sustrato.

Con fin de entender cómo se produce tal transición de  $C_{\parallel}$  a  $C_{\perp}$  se estudió detenidamente la dinámica de ordenamiento en sc- $\text{CO}_2$  para un film delgado a 40 °C y 90 bar. Las figuras 5.5 de fase de AFM muestran la evolución temporal de un film delgado ( $\epsilon \sim 38$  nm) en sc- $\text{CO}_2$ .

En la figura 5.5 puede verse como a tiempos cortos (15 min a 30 min) la configuración del copolímero consiste en cilindros desordenados en el plano, tal como se obtienen a partir de la técnica de deposición empleada (spin-coating). Al aumentar la duración del tratamiento en sc- $\text{CO}_2$  (45 min a 60 min) los cilindros comienzan a adoptar una morfolo-

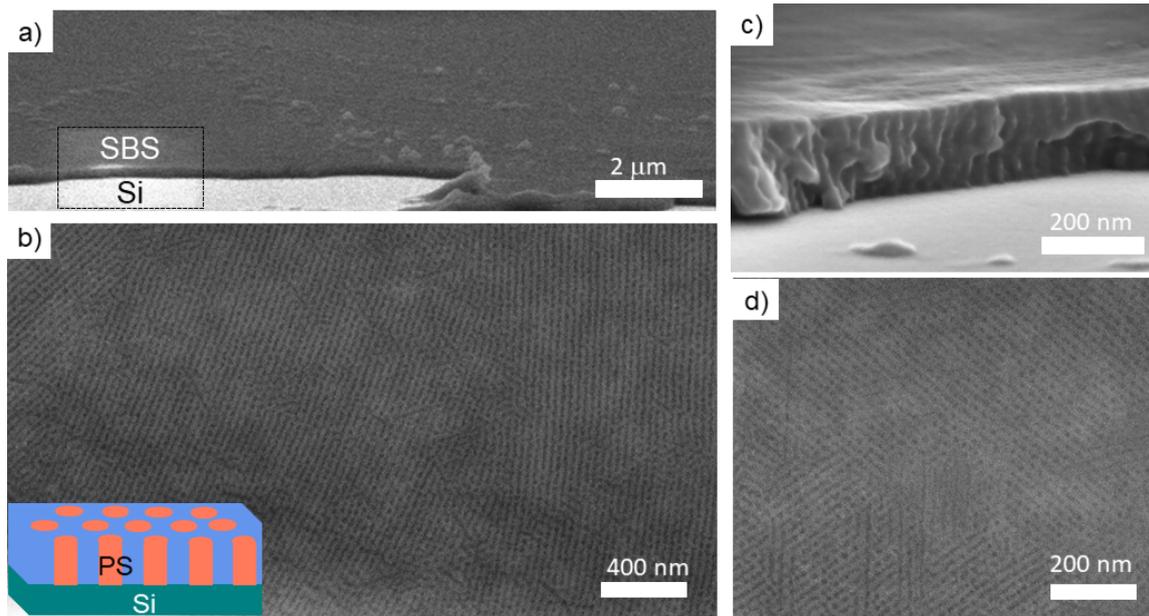


Figura 5.4: Imágenes SEM de una monocapa de SBS luego de 2 h de tratamiento en CO<sub>2</sub> supercrítico. a) Borde del film sobre el sustrato de Si, b) vista superior del film donde se distinguen los cilindros empaquetados hexagonalmente, c) corte lateral del film donde pueden distinguirse los cilindros orientados verticalmente y d) vista superior del film.

gía mixta que consiste en cilindros paralelos a la superficie del film ( $C_{\parallel}$ ) y perpendiculares al mismo ( $C_{\perp}$ ) distribuidos por toda la muestra. Después de 1.30 h y 2 h de tratamiento, la mayoría de los cilindros evolucionaron a la configuración perpendicular  $C_{\perp}$  y muestran orden hexagonal de largo alcance, de modo que las morfologías consisten en granos hexagonales orientados y con pocos defectos topológicos (principalmente dislocaciones libres y bordes de grano).

Es importante destacar que para que estos resultados puedan ser comparables entre sí, la velocidad de la descompresión jugó un rol fundamental. Trabajos previos realizados por Kim *et al.* mostraron una estrecha correlación entre la velocidad de descompresión y la morfología final. Para todos estos resultados, es posible asegurar que la tasa de descompresión fue menor a 20 bar/min, valores también reportados por otros autores [164]. Esta precisión fue posible garantizarla mediante el control por válvulas aguja a la salida del sistema.

En la figura 5.6 se muestran tres capturas temporales (30 min, 1 h y 2 h) del estado del sistema para dos espesores que se encuentran por encima de la condición de monocapa,  $\epsilon_1 = 60$  nm y  $\epsilon_2 = 78$  nm. Puede verse que inicialmente los cilindros se encuentran orientados

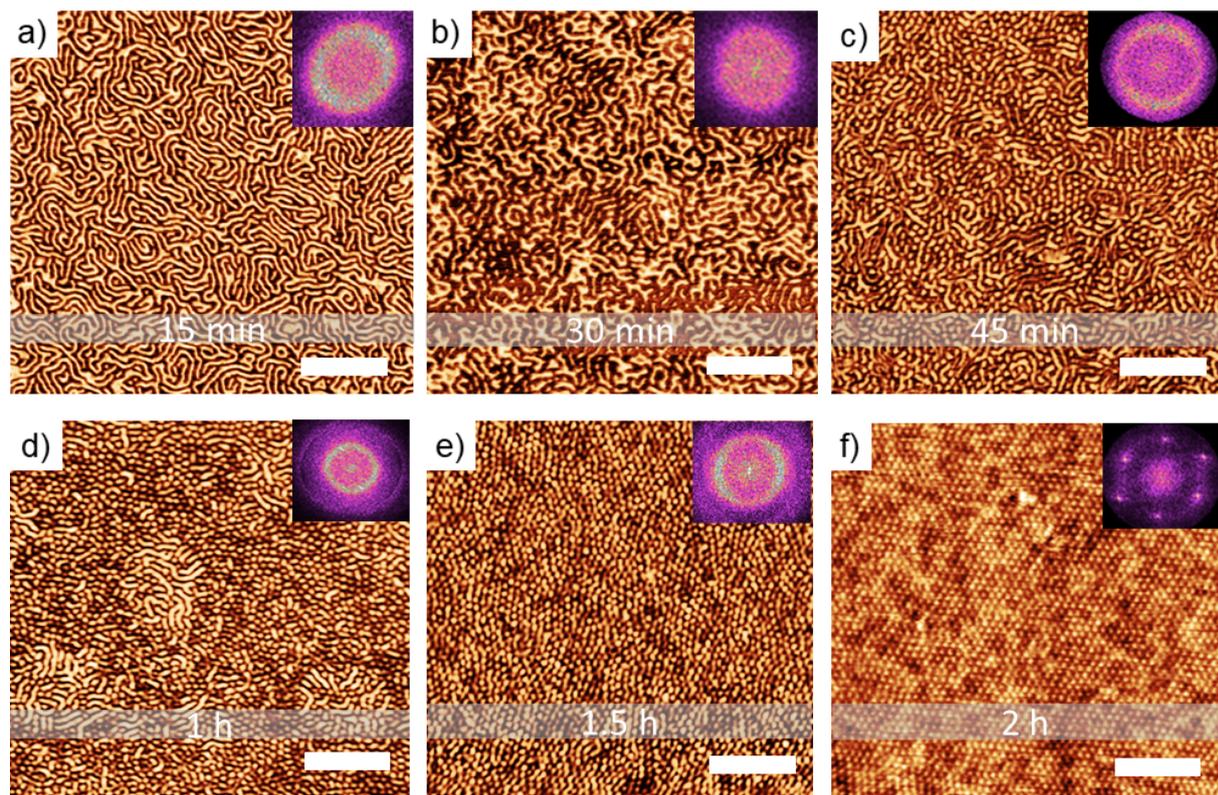


Figura 5.5: Evolución temporal de una monocapa en  $\text{CO}_2$  supercrítico desde 15 minutos a 2 horas. Inicialmente en los paneles a) y b) los cilindros se encuentran orientados paralelos al sustrato, a tiempos posteriores en los paneles c) y d) se observan estados mezcla, donde coexisten cilindros orientados paralelos y perpendicular al sustrato. A mayores tiempos en los paneles e) y f) se observa a todo el sistema orientado perpendicular al sustrato. En los paneles superiores se muestra la transformada de Fourier de cada imagen. Tamaño de las figuras:  $2 \times 2 \mu\text{m}$ .

en el plano y luego de una hora de tratamiento se orientan mayormente perpendiculares al sustrato, encontrándose un evidente estado mezcla, el cual consiste en un porcentaje de cilindros paralelos a la superficie del film y otro perpendiculares al mismo. A las dos horas del tratamiento se observa que todos los cilindros se han orientado perpendiculares al sustrato. Como se mostrará en el capítulo a continuación a mayores valores de espesor (bicapa y por encima de la misma) no se encontró favorecida la dirección perpendicular, y los cilindros permanecen paralelos a la superficie del film.

Estos resultados se encuentran en buena concordancia con los obtenidos por Ghoshal *et al.*, quienes reportaron configuraciones perpendiculares al sustrato para films de co-

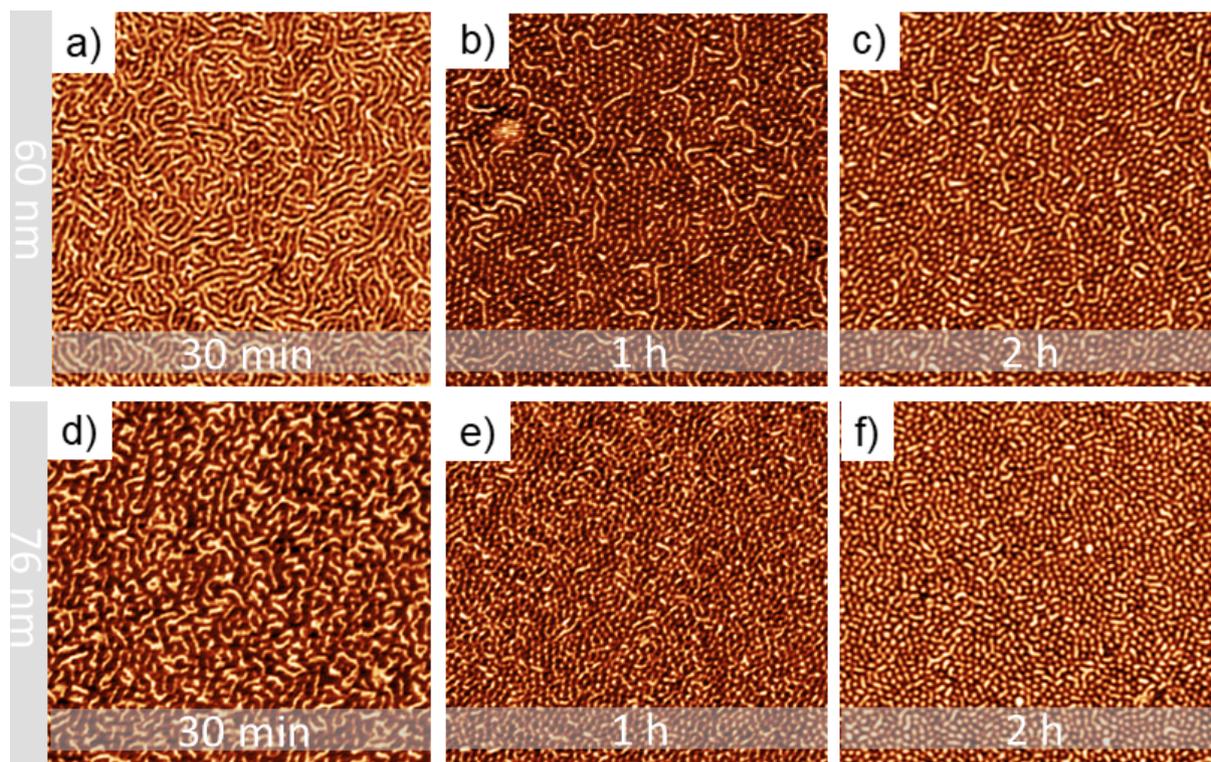


Figura 5.6: Evolución temporal luego de 2 h de tratamiento en CO<sub>2</sub> supercrítico para dos espesores por encima de la condición de monocapa. Se observa los cilindros se ordenan perpendiculares al sustrato, siendo evidentes los estados mezcla a tiempos intermedios. Tamaño de las imágenes:  $2 \times 2 \mu\text{m}$ .

polímero PS-*b*-PEO de espesor de 35 nm (distancia entre cilindros de 22 nm) luego de tratamientos en sc-CO<sub>2</sub> durante 1.30 h a 100 bar y 45°C [40].

A partir de las imágenes de fase de AFM  $\phi(\mathbf{r})$  se computó el factor de estructura  $S(k) = \langle \phi(\vec{k})\phi(\vec{k})^* \rangle$ , donde  $\phi(\mathbf{k})$  es la transformada de Fourier de la imagen obtenida mediante microscopía AFM y  $\langle \rangle$  representa el promedio radial para cada valor de  $|\vec{k}|$ . Como los mapas de densidad obtenidos por AFM se encuentran relacionados a la viscoelasticidad local del copolímero, describen adecuadamente la simetría y el grado de ordenamiento del sistema. En estudios de coarsening se puede determinar una longitud de correlación característica  $\xi_s$  a través del ancho a mitad de altura del pico principal de la función de dispersión  $S(k)$ . La figura 5.7 muestra la evolución del factor de estructura  $S(k)$  a distintos tiempos, donde queda en evidencia la simetría hexagonal del sistema al aumentar el tiempo, debido a la presencia de los picos característicos de tal estructura ubicados en  $\sqrt{3}k_c$  y  $\sqrt{7}k_c$ , los cuales describen la morfología de cilindros empaquetados

hexagonalmente.

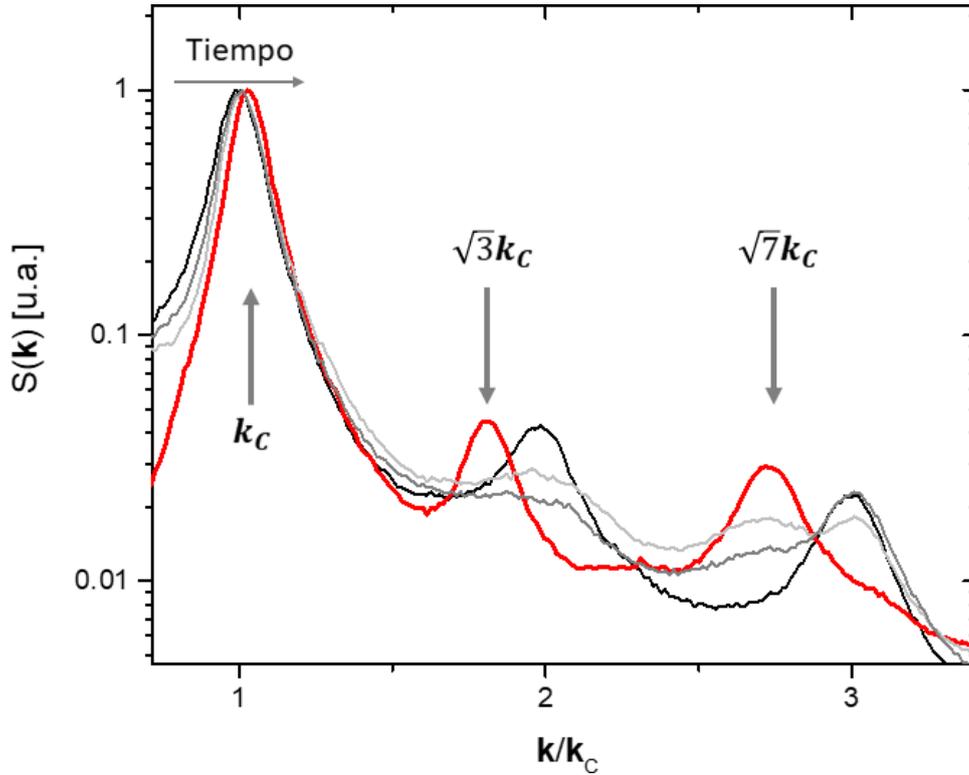


Figura 5.7: Factor de estructura  $S(k)$  obtenido para distintos tiempos a partir de las imágenes de fase de AFM de la monocapa. Se observa un crecimiento de los modos de Fourier predichos por la teoría de descomposición espinodal ubicados en  $k_c$ ,  $\sqrt{3}k_c$  y  $\sqrt{7}k_c$  que caracterizan la simetría hexagonal.

## 5.4. Simulaciones Cahn-Hilliard 3D

En esta sección se estudió la dinámica de ordenamiento de un film delgado de copolímero bloque en condición de monocapa con condiciones neutras, emulando el efecto del tratamiento en *sc*-CO<sub>2</sub>. Se resolvió numéricamente la ecuación de Cahn-Hilliard en combinación con el elemento funcional de energía libre de Ohta-Kawasaki descrito en el Capítulo 2 [122, 128, 156, 170]. En este caso la simulación se realizó con los siguientes parámetros:  $\epsilon = 6$ ,  $\tau = 0.215$ ,  $f = 0.47$ ,  $a = 1.5$ ,  $v = 2.3$ ,  $u = 0.38$ ,  $\beta = 0.02$ ,  $D = 0.4$ ,  $A_1 = 1$ ,  $A_2 = 0$ ,  $z_{min} = 0$ ,  $z_{max} = 6.0$  y  $w = 2.0$ . Como se mencionó anteriormente, la principal diferencia respecto del resto de las simulaciones realizadas reside en la neutralidad de las condiciones de mojado, es decir que ninguno de los dos bloques tiene afinidad con

la superficie por la presencia del sc-CO<sub>2</sub>. Dicha condición de mojado simétrica provista por la presencia del sc-CO<sub>2</sub> se refleja en la ecuación 2.14 del Capítulo 2 a partir que el parámetro  $A_2 = 0$ .

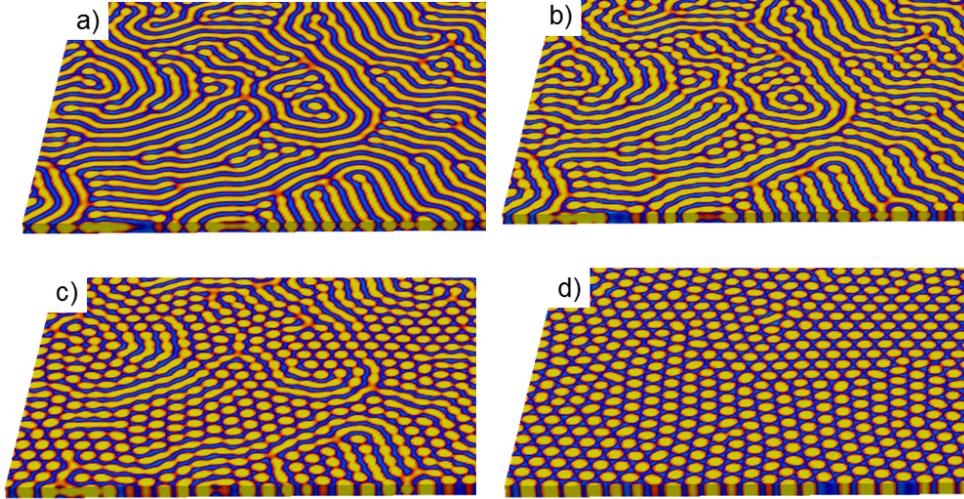


Figura 5.8: Evolución temporal del parámetro de orden durante la transición con condiciones de borde neutras. Se observa como los cilindros que inicialmente se encuentran orientados paralelos al sustrato transicionan a cilindros perpendiculares al mismo. Tiempos de simulación: a) 5.000, b) 6000, c) 10.000 y d) 2.000.000 pasos de tiempo.

En la figura 5.8 se observa la evolución temporal del sistema 3D de una monocapa con condiciones de mojado simétricas. Puede verse que el sistema cuenta inicialmente con orden esméctico en el plano, y a medida que avanza la simulación, dichos cilindros transicionan al estado perpendicular al plano.

El mecanismo de ordenamiento observado en las simulaciones concuerda muy bien con los datos experimentales. En la figura 5.8 se puede observar que, al igual que en los experimentos, luego del tratamiento la estructura inicial de los cilindros orientados en el plano transicionan a una estructura de cilindros empaquetados hexagonalmente perpendiculares al sustrato, pasando por estados intermedios mezcla, donde se encuentran coexistiendo simultáneamente las dos simetrías. Además, en la figura 5.8 puede observarse que en los defectos la transición orientacional se origina. Este punto se discutirá mas adelante.

Para determinar el grado de ordenamiento del sistema, se calculó la longitud de correlación orientacional  $\xi_6$  para el sistema hexagonal y  $\xi_2$  para el sistema esméctico se calcularon los campos de orientación como  $\Upsilon_{2,6}(\mathbf{r}) = \exp(ni\theta(\mathbf{r}))$ , con  $n = 2, 6$  y con  $\theta(\mathbf{r})$

representando la orientación local. Se calculó la longitud de correlación orientacional  $\xi_{2,6}$ , ajustando la función de correlación orientacional promediada para distintos ángulos como  $g_{2,6}(r) \sim \exp(-r/\xi_{2,6})$  (ver Capítulo 2 para mas detalles).

En la figura 5.9 se muestra la evolución temporal del campo de orientación  $\theta(\mathbf{r})$ , el cual se encuentra superpuesto con el patrón proveniente de las simulaciones. Además, en los paneles dentro de cada imagen se observa la reconstrucción 3D del sistema a cada tiempo. El mapa de color de las orientaciones se indica en el lateral derecho. Se pueden distinguir las distintas clases de defectos presentes y se observa como al aumentar el tiempo de simulación los dominios orientados perpendiculares al sustrato aumentan y se ordenan empaquetándose hexagonalmente.

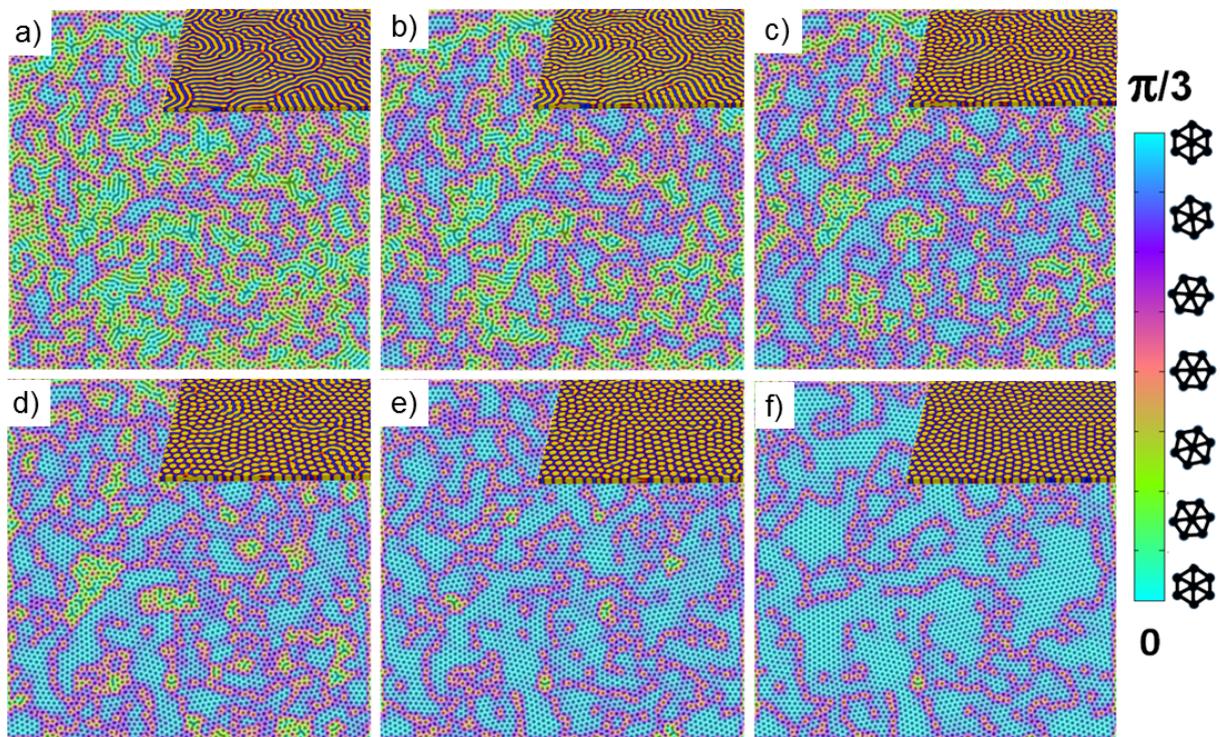


Figura 5.9: Evolución temporal del mapa orientacional de los cortes 2D con sus respectivos patrones. Se observa como los dominios se orientan perpendiculares al sustrato y se ordenan en el tiempo, creciendo el orden hexagonal. Tiempos de simulación: a) 5.000, b) 6000, c) 7.500, d) 10.000 y e) 25.000 f) 2.000.000 pasos de tiempo.

La longitud de correlación orientacional representa el valor promedio del tamaño de los dominios en el sistema. Los dominios se caracterizan por su orientación uniforme dentro de los mismos, y los defectos se encuentran confinados en los bordes de grano que sepa-

ran los dominios con diferentes orientaciones. Las disclinaciones libres son fuertemente apantalladas por un arreglo de bordes de grano.

Por otro lado, se decidió estudiar cómo influye en el orden hexagonal final del sistema ( $C_{\perp}$ ) el grado de ordenamiento inicial del sistema esméctico ( $C_{\parallel}$ ). Para ello se realizaron simulaciones con distinto grado de ordenamiento inicial esméctico, calculando su respectiva función de correlación ( $g_2(r)$ ) y se comparó dicho estado inicial con el estado final alcanzado medido a partir de la función de correlación  $g_6(r)$ . En la figura 5.10 se muestra el parámetro de orden hexagonal final  $\xi_6$  en función del parámetro de orden esméctico inicial  $\xi_2$ . Puede verse que el orden se vincula de manera logarítmica, lo cual está relacionado con el proceso mediante el cual se genera la nucleación y el crecimiento de la fase  $C_{\perp}$  en la  $C_{\parallel}$ .

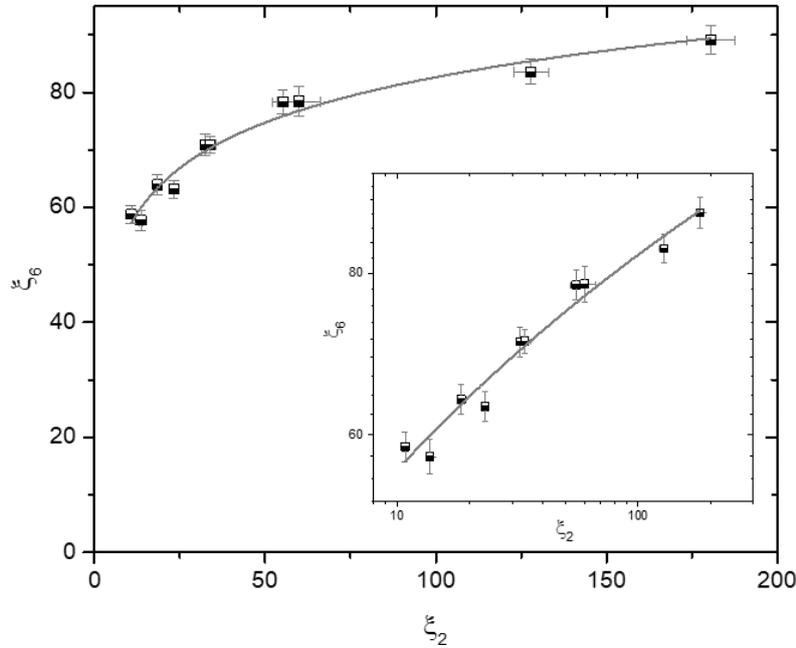


Figura 5.10: Comparación de la longitud de correlación final hexagonal  $\xi_6$  en función de la longitud de correlación inicial esméctica  $\xi_2$  para diferentes configuraciones de orden iniciales en la fase esméctica. Aquí las líneas corresponden a un ajuste logarítmico  $\xi_6 \sim \ln \xi_2$ .

#### 5.4.1. Origen de la transición $C_{\parallel}$ a $C_{\perp}$

A partir de la premisa de que la transición se origina en los defectos, proveniente del análisis de la figura 5.8, se analizó la transición  $C_{\parallel}$  a  $C_{\perp}$  partiendo desde un sistema inicial

totalmente ordenado salvo por la presencia de un único defecto inicial.

Para ello se aplicó un campo de corte al sistema, tal como se mostró anteriormente (Capítulo 4), adicionando un término anisotrópico a la energía libre. En este caso  $D_x = 0,1$ . De este modo se logró un estado inicial completamente ordenado con único defecto. En la figura 5.11 se muestra el resultado de la evolución temporal del sistema con ese único defecto en el centro de la imagen. Puede verse que es allí en dónde se origina la ruptura de la simetría esméctica y los cilindros comienzan a reorientar su dirección a la perpendicular al plano. Dicho orden hexagonal se propaga de forma radial al defecto original, siendo el estado final un sistema donde ya han transicionado todos los cilindros del estado paralelo al sustrato al perpendicular al mismo.

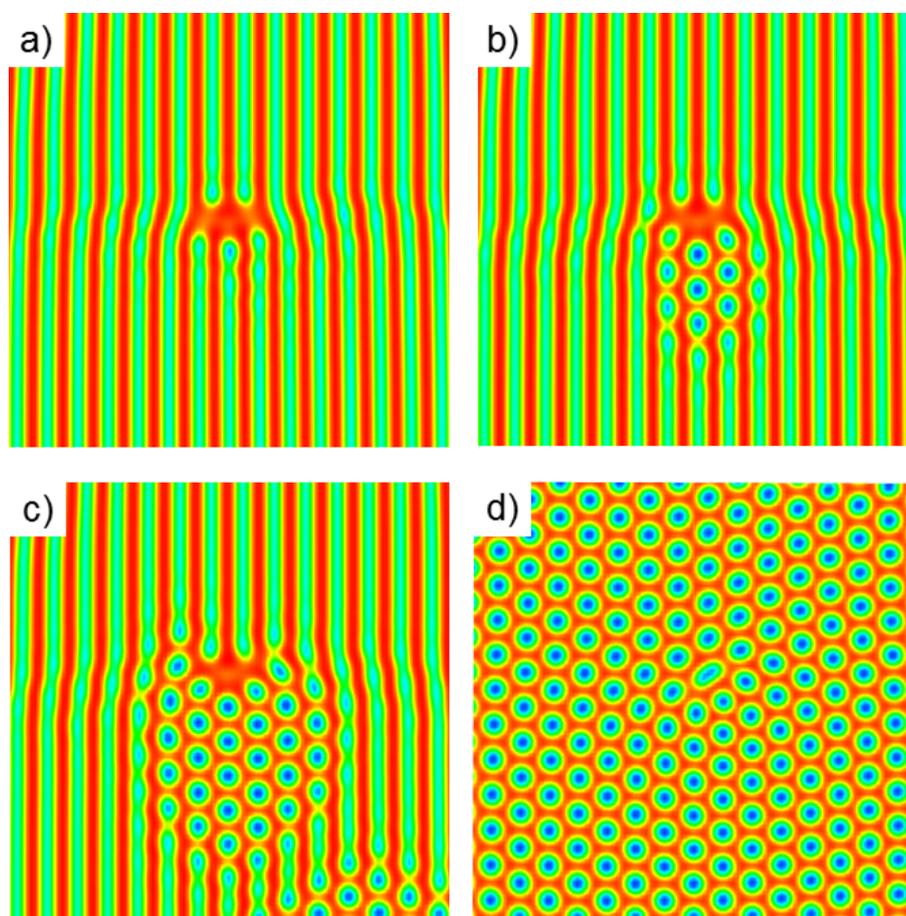


Figura 5.11: Evolución temporal de un único defecto bajo condiciones de borde neutras. Puede verse que el orden hexagonal se origina en el defecto y luego se propaga radialmente. Tiempos de simulación: a) 250, b) 6000, c) 8000 y d) 20.000 pasos de tiempo.

Para contrastar este resultado numérico, se realizaron experimentos emulando esta hipótesis. El experimento consistió en alinear por tensión de corte una monocapa del

copolímero SBS (técnica detallada anteriormente en el Capítulo 3). A diferencia de cuando se busca obtener un patrón ordenado completamente, sin defectos, en este caso se buscó un patrón ordenado con unos pocos defectos. Para ello se utilizó 240 g de presión y 330 g de tensión durante 30 minutos a 120 °C. Una vez obtenida la configuración inicial, se realizó el tratamiento en sc-CO<sub>2</sub> a 90 bar y 40 °C durante 15 y 30 minutos. En la figura 5.12a puede verse el sistema inicial ordenado con algunos defectos. Luego en la figura 5.12 en los paneles b y c se muestran imágenes de fase del AFM tomadas para luego de 15 min y 30 min de tratamiento en sc-CO<sub>2</sub>, respectivamente. En los paneles inferiores se ven ampliaciones de las imágenes.

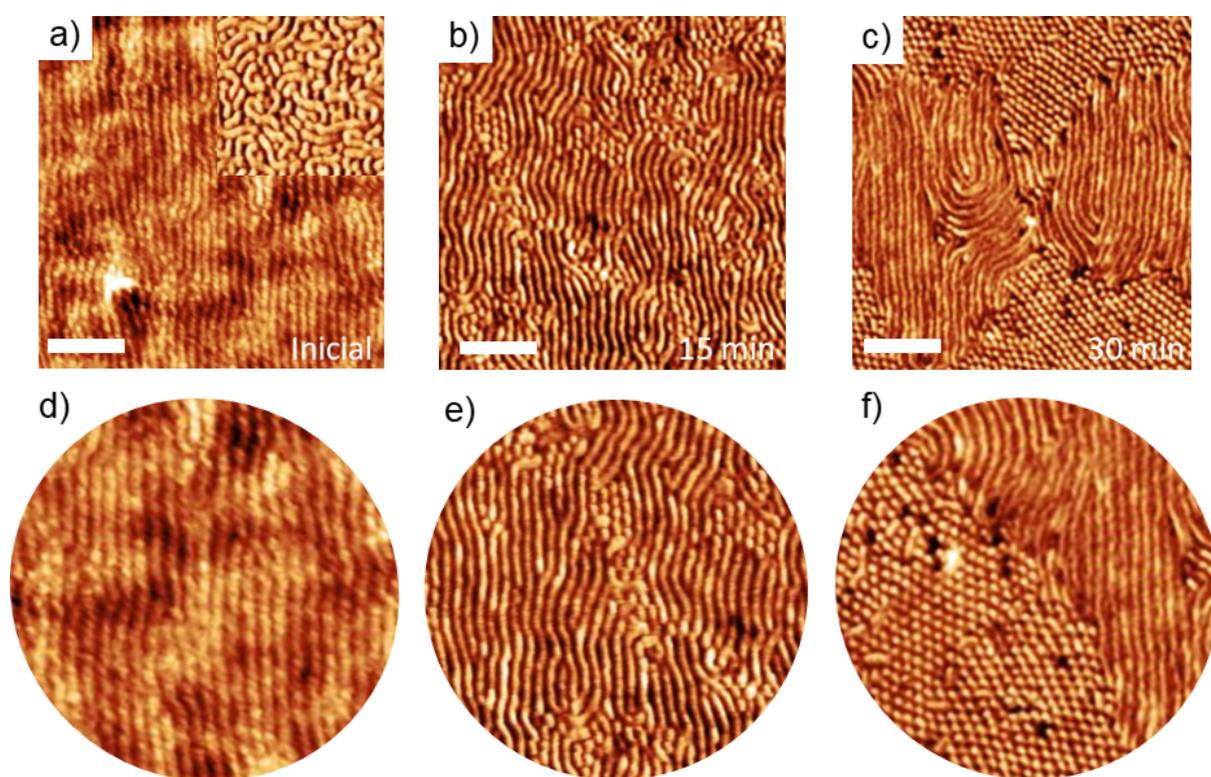


Figura 5.12: Imágenes de fase AFM de una monocapa de SBS a) alineada por tensión de corte con un remanente de defectos (panel superior muestra el estado inicial), b) 15 minutos en sc-CO<sub>2</sub> y c) 30 minutos en sc-CO<sub>2</sub>. En d), e) y f) se muestran ampliaciones de las imágenes a), b) y c), respectivamente. Se observa como la transición se origina en los defectos. Tamaño de la escala 500 nm.

Es posible identificar que en la figura 5.12b el sistema conserva el orden inicial impuesto mostrado en la figura 5.12a a diferencia de que en algunas regiones con mayor densidad de defectos el sistema comenzó a transicionar de  $C_{\parallel}$  a  $C_{\perp}$ . Es más, es posible notar que

las regiones libres de defectos aun no ha ocurrido tal transición, lo cual se encuentra en buena concordancia con los resultados numéricos. A mayores tiempos de tratamiento, los dominios en los cuales el sistema ha transicionado al estado perpendicular son mayores.

### 5.4.2. Transición $C_{\parallel}$ a $C_{\perp}$ a partir de la teoría de Avrami

En esta sección se estudia el mecanismo mediante el cual ocurre la transición  $C_{\parallel}$  a  $C_{\perp}$  teniendo en cuenta que puede ser analizada en el marco de transiciones por nucleación y crecimiento. El estudio teórico de la cinética de cristalización de polímeros fue desarrollado por Von Göler y Sachs, quienes determinaron que el modo de nucleación podría desarrollarse en forma simultánea y esporádica, entendiéndose por nucleación simultánea aquella en la que todos los cristales nuclean simultáneamente sin considerar el impedimento que ejercen unos núcleos sobre el crecimiento de otros. El número de núcleos generados en un intervalo de tiempo, puede ser expresado de la siguiente forma:

$$dn = N(t)(1 - \phi(t))dt \quad (5.1)$$

donde  $\phi$  es la fracción de material transformado al tiempo  $t$ , y  $N$  es la frecuencia de nucleación por unidad de masa no transformada. Posteriormente, se desarrollaron expresiones que consideran el impedimento que ejercen unos núcleos sobre otros, basadas en el hecho de que los núcleos se encuentran situados al azar en el volumen en cristalización y no podrán crecer ilimitadamente al estar impedidos por la fracción ya transformada.

Este efecto es tenido en cuenta por la ecuación de Avrami-Jhonson-Mehl y describe la fracción cristalina en volumen transformada bajo las siguientes hipótesis[10]

- (I) La nucleación ocurre de forma aleatoria y homogénea sobre toda la fase no transformada
- (II) La tasa de crecimiento no se ve afectada por la extensión de la transformación
- (III) La tasa de crecimiento es la misma en todas direcciones

Bajo dichas hipótesis, el modelo predice que

$$\ln(1 - \phi(t)) = -Kt^n \quad (5.2)$$

donde  $\phi(t)$  es la fracción en volumen de material transformado al tiempo  $t$ ,  $K$  la constante de Avrami relacionada a la velocidad de cristalización y  $n$  el exponente de Avrami que depende del mecanismo de nucleación y de la forma de crecimiento del cristal.

El modelo ofrece una descripción geométrica del proceso de nucleación y crecimiento, pero la solución concreta depende de la forma que adopta  $n$  y de la tasa de crecimiento. Esta última, queda determinada por la cinética del proceso. La interpretación física de las constantes de Avrami,  $K$  y  $n$ , no es sencilla. En un principio, se creía que  $n$  debía tener un valor entero entre 1 y 4 dependiendo de la dimensionalidad del crecimiento y el carácter homogéneo o heterogéneo de la nucleación. Sin embargo, se encontró que los valores de  $n$  no siempre tenían por qué limitarse a ser menores que 4 o enteros. En la tabla 5.1 a continuación se presentan los valores para el exponente de Avrami ( $n$ ) para los distintos casos [90] a) Geometría de crecimiento: cilíndrica, en forma de disco y esférica, b) Modo de nucleación: simultánea y esporádica (entendiéndose por nucleación simultánea aquella en la que todos los cristales nuclean simultáneamente alcanzando todos el mismo radio al tiempo  $t$ ; y por la esporádica aquella en la que unos cristales crecen más rápidamente que otros).

Tabla 5.1: Exponente de Avrami ( $n$ ) para distintos tipos de geometría y modos de nucleación.

Exponente de Avrami ( $n$ )	Geometría de crecimiento	Modo de nucleación
1.0	Cilíndrica	Simultánea
1.0	Disco	Simultánea
1.5	Esférica	Simultánea
1.5	Cilíndrica	Simultánea
2.0	Disco	Simultánea
2.0	Disco	Esporádica
2.0	Cilíndrica	Esporádica
2.5	Esférica	Esporádica
3.0	Esférica	Simultánea
3.0	Disco	Esporádica
4.0	Esférica	Esporádica

Cuando la nucleación no se desarrolla de forma homogénea, es decir, cuando la velocidad de nucleación no es constante o bien existen en el sistema heterogeneidades que inducen la cristalización, el exponente ( $n$ ) no alcanza a tomar valores enteros, tomando valores comprendidos entre 1 y 2 para el caso de nucleación monodimensional; entre 2 y 3 cuando la nucleación es bidimensional y entre 3 y 4 cuando la nucleación es tridimensional.

Para estudiar esta transición se definió a la fracción en volumen transformado  $\phi$  como el número de cilindros perpendiculares al sustrato, donde la unidad representa la totalidad de cilindros perpendiculares al mismo y valores menores a la unidad representan un número menor. En la figura 5.13 se muestra como evoluciona  $\phi$  en el tiempo. A partir del valor de  $\phi$  y de la ecuación 5.3 se graficó  $\ln(-\ln(1 - \phi))$  como función del  $\ln(t)$ , como se muestra en la figura 5.13b. Ajustando la pendiente a tiempos cortos del gráfico puede determinarse la dimensionalidad del proceso bajo las hipótesis del modelo. En este caso, el valor no es entero y es igual a 2,5. Claramente, en nuestro sistema la nucleación está fuertemente afectada por la densidad inicial de defectos, con lo cual no es sorprendente que  $n$  no coincida con el modelo.

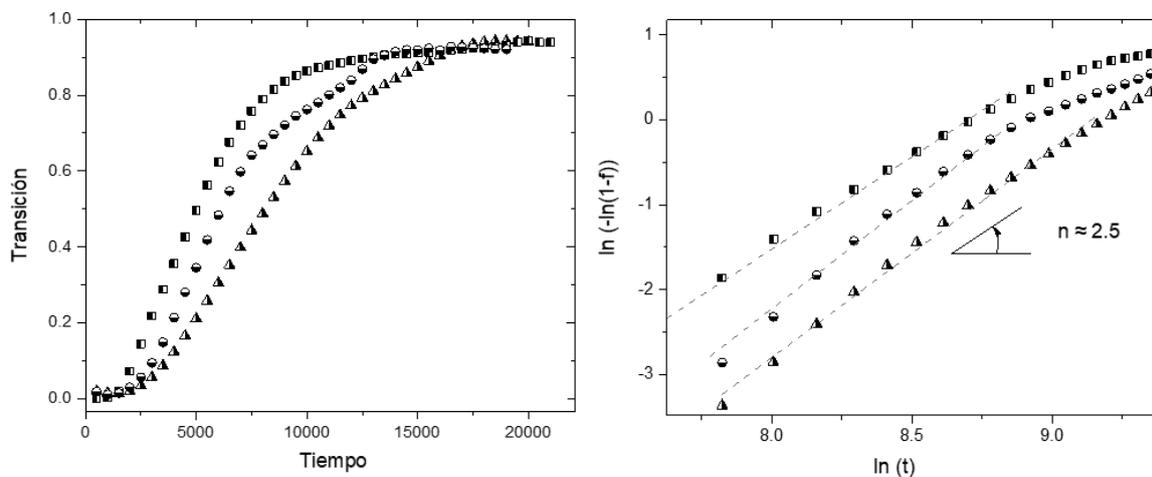


Figura 5.13: a) Evolución temporal del parámetro de orden  $\phi$  que mide el porcentaje de cilindros orientados verticalmente para tres configuraciones iniciales con diferente grado de coarsening, b) exponente de Avrami para este sistema en la etapa inicial,  $n \simeq 2,5$ .

## 5.5. Conclusiones parciales

Se estudió la dinámica de ordenamiento de una monocapa de copolímero tribloque SBS, utilizando CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas. Se encontró que el mecanismo de autoorganización del SBS puede ser mejorado notoriamente con el uso de sc-CO<sub>2</sub>, encontrando configuraciones inalcanzables por tratamientos térmicos convencionales. Cilindros que inicialmente se encontraban paralelos al plano transicionaron a perpendiculares al mismo dado que el sc-CO<sub>2</sub> afectó las interacciones superficiales acelerando la cinética de ordenamiento. Los resultados se compararon con simulaciones numéricas de dinámica de Cahn-Hillard, las cuales se encontraron en muy buen acuerdo con los experimentos y permitieron determinar que la transición  $C_{\parallel}$  a  $C_{\perp}$  se origina en los defectos del sistema, resultado que fue respaldado con datos experimentales. Se analizó tal transición orientacional en el marco de la teoría de Avrami encontrando que en la etapa inicial de la transición el exponente es  $n \simeq 2,5$ . Es posible concluir que un control adecuado del estado inicial del film, y sus defectos, y del posterior tratamiento en sc-CO<sub>2</sub> da lugar a la fabricación de patrones bien ordenados de copolímero bloque de alto peso molecular con constante de red tecnológicamente relevante, en el orden de los 50 nm.

# Capítulo 6

## Multicapas de SBS en sc-CO<sub>2</sub>

Como se mencionó en el capítulo anterior, los tratamientos con vapores de solvente son una de las alternativas más prometedoras para controlar el orden de largo alcance y la simetría de los patrones autoensamblados. En esta técnica, el solvente generalmente actúa como un plastificante que reduce la temperatura de transición vítrea de los bloques, lo cual provoca un aumento en la movilidad de la cadena y así acelera el proceso de autoorganización. El sc-CO<sub>2</sub> se utiliza como solvente verde debido a su bajo costo, amplia disponibilidad y moderadas condiciones críticas.

En este capítulo se empleó sc-CO<sub>2</sub> para tratar films delgados de distintos espesores (desde submonocapa hasta cuatro capas) de copolímero tribloque SBS de alto peso molecular con morfología de cilindros empaquetados hexagonalmente. El tratamiento con sc-CO<sub>2</sub> acelera los mecanismos de ordenamiento logrando obtener configuraciones de equilibrio que mediante tratamientos térmicos serían imposibles de alcanzar. Se estudió el hinchamiento del copolímero en volumen a partir de mediciones de la expansión *in situ* y se analizó la distancia entre cilindros por medio de SAXS. Las configuraciones de equilibrio obtenidas fueron analizadas con simulaciones de teoría autoconsistente de campos. Además, se estudió el rol de las inestabilidades y como las mismas pueden desencadenar en la reorganización del patrón a partir de una dinámica de Cahn-Hilliard.

## 6.1. Resultados experimentales

Se estudió el efecto del tratamiento en CO<sub>2</sub> supercrítico en films delgados de distintos espesores, se prepararon muestras con diferentes espesores mediante la técnica de spin-coating, detallada en el capítulo 3. El espesor del film fue controlado a partir de la concentración de la solución (se utilizaron soluciones al 1 % y 3 %) y de la velocidad de rotación del spin-coater (variando entre 2000 rpm y 7000 rpm).

En la Figura 6.1 se muestran las configuraciones obtenidas para films de copolímero SBS de espesor creciente después de 2 h de tratamiento con sc-CO<sub>2</sub> a 90 bar y 40 °C.

Al analizar la secuencia de imágenes de la figura 6.1, puede destacarse que en 6.1a los films por debajo de la condición de monocapa presentan *dewetting*, lo cual significa que el copolímero no alcanza a cubrir toda la superficie en condición de monocapa, quedando gotas del mismo sobre el sustrato. En las regiones donde hay polímero, puede verse que los cilindros se ordenan de modo perpendicular a la superficie, siendo el espesor de esas regiones  $\epsilon \sim 30$  nm. Para films en la condición de monocapa, panel 6.1b, los cilindros se ordenan perpendiculares al sustrato y presentan un alto orden hexagonal. A medida que aumenta el espesor, hasta  $\epsilon \sim 80$  nm del panel 6.1c, los cilindros se encuentran aun perpendiculares al sustrato, perdiendo el orden hexagonal alcanzado para la condición de monocapa. A mayores espesores, por encima de los  $\epsilon \sim 100$  nm, panel 6.1d, e y f, las configuraciones de equilibrio consisten en cilindros de PS orientados paralelos a la superficie. El grado de ordenamiento de dichos films es variable, no siendo evidente una clara relación entre el orden alcanzado y el espesor del film.

Por otro lado, se estudió la influencia de la duración del tratamiento en sc-CO<sub>2</sub> en la configuración de los patrones obtenidos. En particular se pretende determinar si a mayor exposición al sc-CO<sub>2</sub> los films más gruesos (por encima de la condición de bicapa  $\epsilon \sim 80$  nm) desarrollan la transición encontrada de  $C_{\parallel}$  a  $C_{\perp}$  para films más delgados. Para ello se realizaron tratamientos durante períodos de tiempo de 4 h y 8 h. En la figura 6.2 se muestra la diferencia de las configuraciones encontradas luego de 2 horas y 8 horas de tratamiento para dos muestras de espesores de  $\epsilon \sim 104$  nm y  $\epsilon \sim 150$  nm. Es posible conjeturar en estos casos que a pesar de que ha aumentado la duración del tratamiento, la morfología de los films se ha mantenido inalterada y no se encontró ninguna transición orientacional, por lo cual tratamientos mas prologandos en este sistema dan lugar a un aumento en la degradación de la muestra sin observarse un mayor ordenamiento.

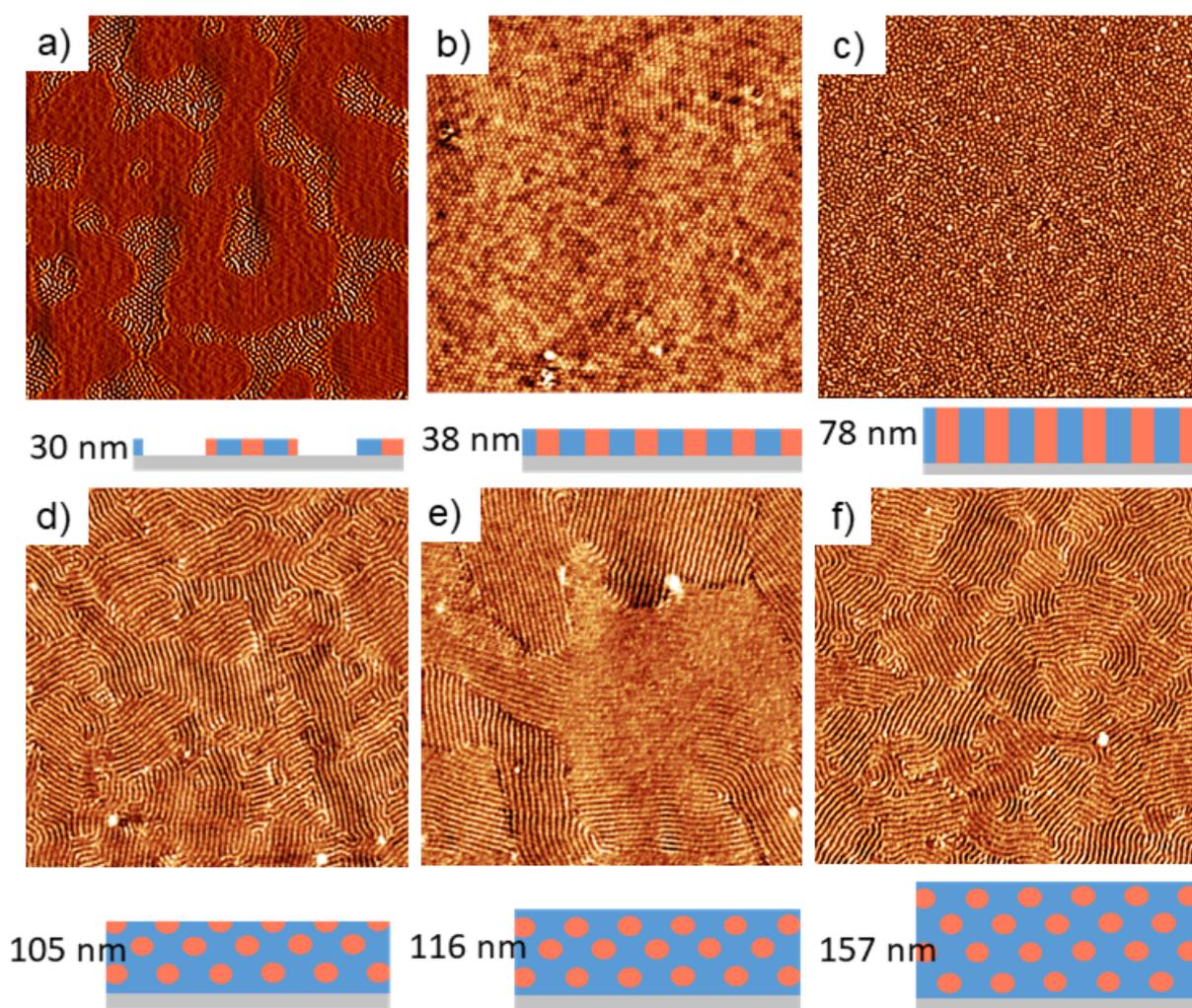


Figura 6.1: Imágenes de fase de AFM de seis muestras con espesor creciente, luego del tratamiento con  $sc\text{-CO}_2$  por 2 h. Espesores: a) 30 nm, b) 38 nm, c) 78 nm, d) 105 nm, e) 116 nm y f) 157 nm. Debajo de cada imagen se muestra un esquema descriptivo de cada film y su respectivo espesor. Puede verse que los films con espesores por debajo de la condición de bicapa se encuentran con cilindros orientados perpendiculares a la superficie del sustrato,  $C_{\perp}$ , mientras que por encima de dicha condición se ordenan paralelos al mismo  $C_{\parallel}$ . Tamaño de las imágenes:  $2 \times 2 \mu\text{m}$ .

A pesar de que el  $sc\text{-CO}_2$  es generalmente un mal solvente para la mayoría de los polímeros, como la relación entre el volumen de la celda de alta presión empleada y el film delgado de copolímero bloque es alta, el sistema no se encuentra en equilibrio y es por ello que el espesor del film varía en función del tiempo. Se realizaron mediciones del espesor de las muestras utilizando interferometría y elipsometría. En la figura 6.3

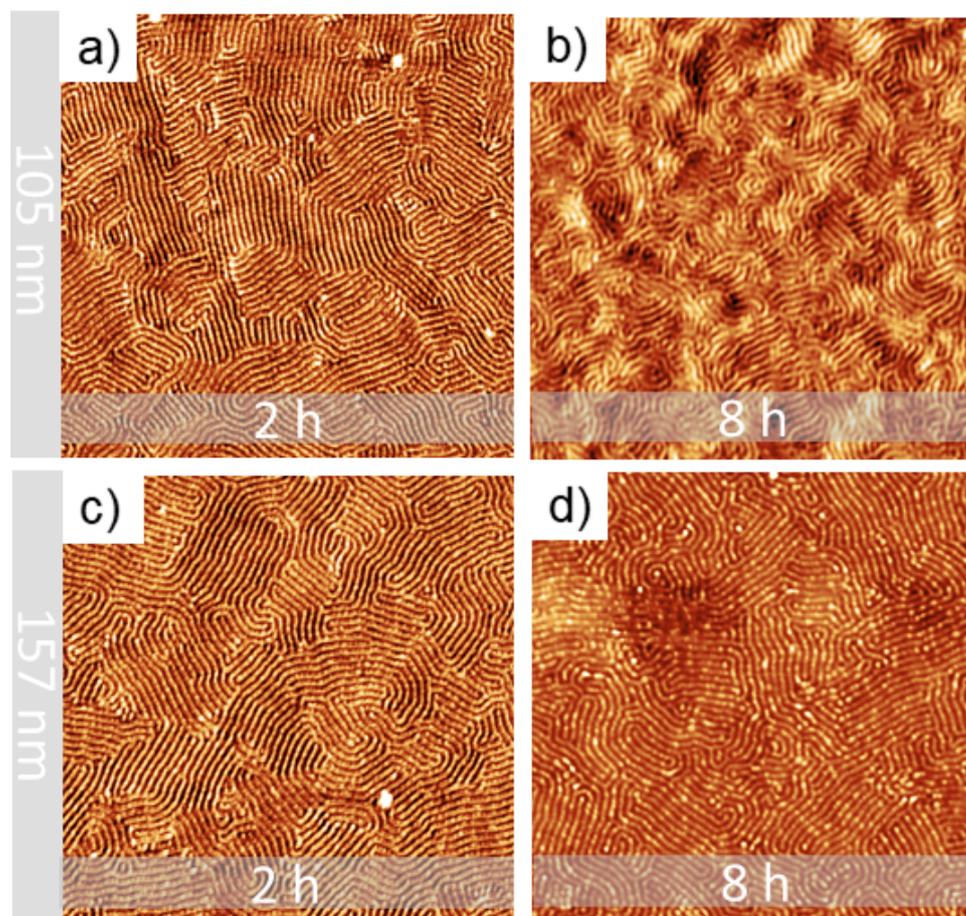


Figura 6.2: Imágenes de fase de AFM para dos muestras con espesor mayor a la bicapa. a) y b)  $\epsilon = 105$  nm luego de 2 h y 8 h en tratamiento en CO<sub>2</sub> supercrítico, repectivamente. c) y d)  $\epsilon = 157$  nm luego de 2 h y 8 h en tratamiento en CO<sub>2</sub> supercrítico, repectivamente. Se observa que por encima de  $\epsilon = 100$  nm los cilindros se mantienen paralelos al sustrato, independientemente de la duración del tratamiento. Tamaño de las imágenes:  $2 \times 2 \mu\text{m}$ .

se muestra la evolución temporal del espesor del film de copolímero bloque luego de la descompresión del CO<sub>2</sub>. Puede notarse que independientemente del valor inicial de espesor, hay un decaimiento lineal del mismo a una tasa de  $\sim 2,5$  nm/h. Por ello, durante un tratamiento de 2 h, el cambio en las condiciones de confinamiento también favorece la orientación perpendicular.

A fin de tener un mayor entendimiento sobre la estabilidad de los films delgados respecto a la formación de islas y analizar la estabilidad de la configuración hexagonal observada, en las secciones posteriores se analizará el sistema a partir de teoría autoconsistente de campos.

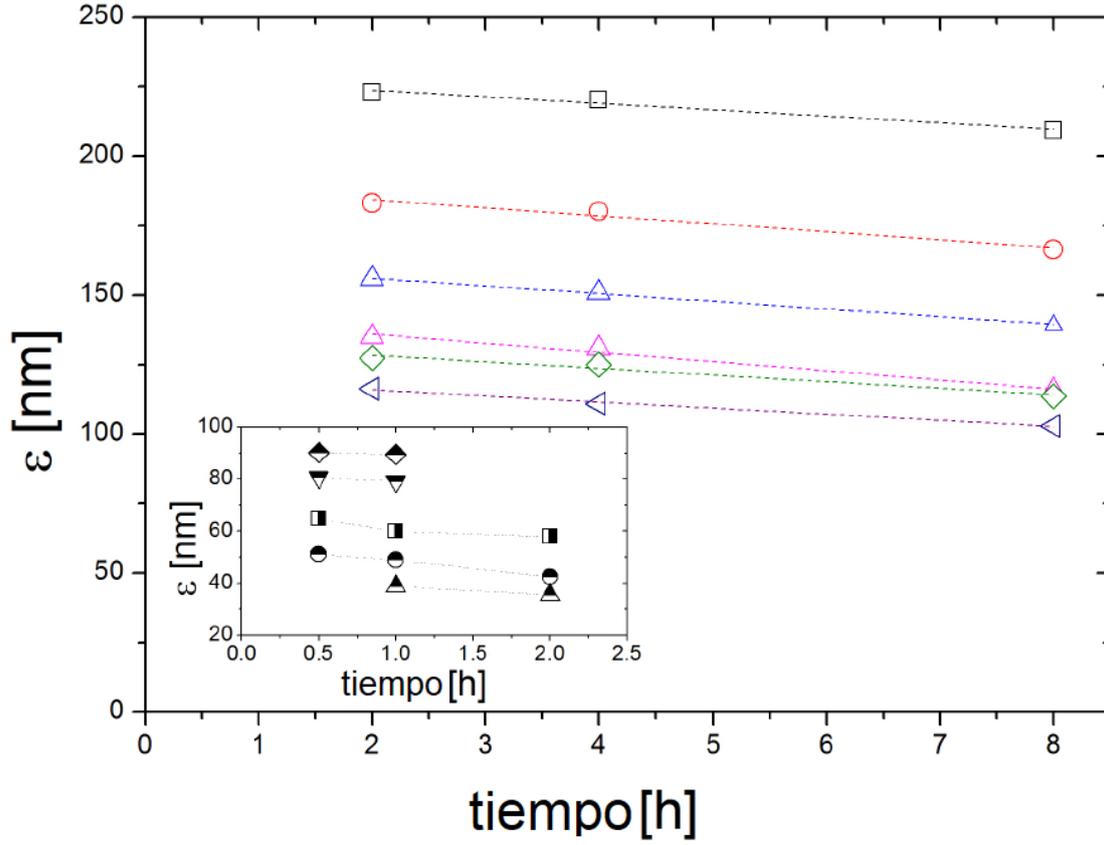


Figura 6.3: Espesor del film delgado de copolímero bloque  $\epsilon$  como función del tiempo luego del tratamiento con sc-CO<sub>2</sub>. El panel también muestra la dependencia temporal de  $\epsilon$  para films más delgados. Estas mediciones se llevaron a cabo con interferometría.

### 6.1.1. Funciones de correlación

Con el objetivo de cuantificar el grado de orden en este sistema, se calcularon los parámetros de orden orientacional 2D,  $\xi_6$  y  $\xi_2$ , para los sistemas hexagonales y esmécticos, respectivamente. Se calcularon los campos de orientación como  $\Upsilon_{2,6}(\mathbf{r}) = \exp(ni\theta(\mathbf{r}))$ , con  $n = 2, 6$  y con  $\theta(\mathbf{r})$  representando la orientación local. Se calculó la longitud de correlación orientacional  $\xi_{2,6}$ , ajustando la función de correlación orientacional promediada para distintos ángulos  $g_{2,6}(r) \sim \exp(-r/\xi_{2,6})$  (ver Capítulo 2 para más detalles).

La figura 6.4 muestra la función de correlación orientacional para films delgados de copolímero tribloque de tres espesores diferentes luego del tratamiento con sc-CO<sub>2</sub> (el sistema tratado térmicamente durante 4 horas también está incluido). Como es evidente de la imagen AFM, el sistema tratado térmicamente durante 4 horas presenta orden de corto alcance, con una longitud de correlación de solo  $\xi_2 \sim 1.5$  a  $\sim 67$  nm.

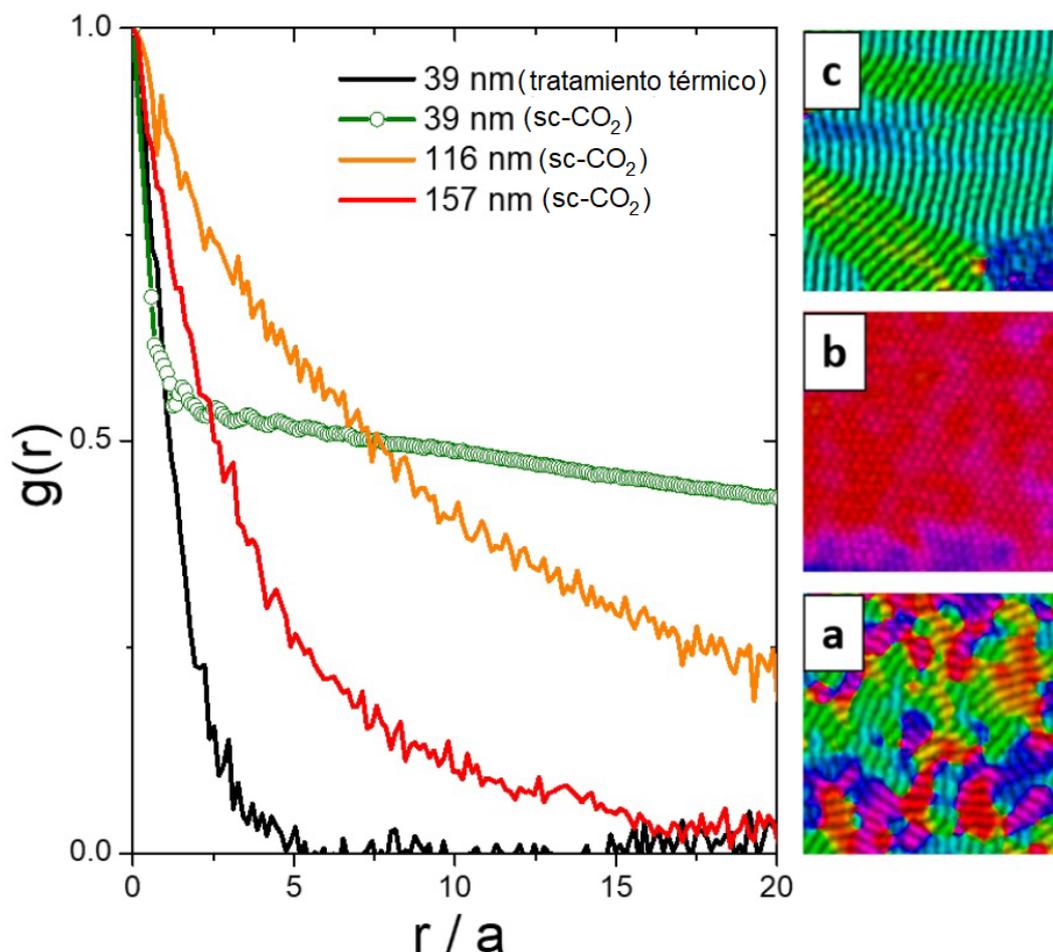


Figura 6.4: Funciones de correlación orientacional  $g_{i=2,6}(r)$  como una función de la distancia (en unidades de la distancia entre cilindros  $a = 45$  nm). Los paneles de la derecha muestran los mapas orientacionales para sistemas con diferentes tratamientos y diferentes valores de espesor  $\epsilon$ . Panel a)  $\epsilon = 38$  nm, tratamiento térmico. Panel b)  $\epsilon = 38$  nm, sc-CO<sub>2</sub>. Panel c)  $\epsilon = 116$  nm, sc-CO<sub>2</sub>.

La cinética es muy lenta para este copolímero tribloque de alto peso molecular, lo cual no es sorprendente porque hay varios factores que contribuyen a la ralentización de la dinámica, como:

- a. **Separación de microfases.** Los tribloques ABA asimétricos están atados en ambos extremos, produciendo dos posibles conformaciones para el bloque intermedio: una conformación de la cadena, en la que se unen ambos extremos al mismo núcleo, y una conformación tipo puente, en la cual los bloques finales están unidos a diferentes núcleos. En particular, los puentes proporcionan una red transitoria de entrecruzamientos a las cadenas que ralentizan la dinámica. De hecho, incluso en el estado desordenado,

a temperatura ambiente este copolímero bloque SBS es altamente elástico.

- b. Entrelazamientos.** En el sistema estudiado, el bloque central está altamente entrelazado. Para polibutadieno (PB), el peso molecular medio entre entrelazamientos es  $1500 \text{ g/mol}$ . Por lo tanto, en este caso se tiene, en promedio, 65 entrelazamientos para el bloque central, es decir, un sistema bien entrelazado.
- c. Barreras energéticas.** Para relajar el estado desordenado a tiempos cortos, las cadenas deben superar la barrera energética impuesta por los dominios PS y así relajarse, principalmente a través de la retracción de las cadenas a lo largo de las distancias del orden del radio de giro de la molécula.

La longitud de correlación aumenta notoriamente para el sistema con  $\epsilon = 116 \text{ nm}$  donde alcanza  $\xi_2 \sim 11a \sim 500 \text{ nm}$ . Por otro lado, al aumentar el espesor del film delgado hasta  $\epsilon = 157 \text{ nm}$ , la longitud de correlación se reduce a  $\xi_2 \sim 3.8a \sim 171 \text{ nm}$ . La reducción en el grado de ordenamiento con el aumento del espesor del film delgado se puede atribuir a una reducción en la concentración de  $\text{CO}_2$  en la región interna. Es razonable esperar que las cadenas que se acerquen a la interfaz  $\text{CO}_2/\text{polímero}$  tengan una mayor movilidad y por ello mejore la cinética de coarsening, mientras que en las regiones interiores se encuentre atenuada la cinética de ordenamiento.

Por otro lado, en el sistema con simetría hexagonal, el ordenamiento orientacional es bastante grande, ya que  $\xi_6$  excede los  $1.5 \mu\text{m}$ . En este caso, es importante tener en cuenta que  $g_6(r)$  muestra una disminución rápida para valores pequeños de  $r$  y un decaimiento lento para distancias más allá de  $10 \text{ nm}$ . El comportamiento de  $g_6(r)$  es completamente diferente de los observados durante el coarsening de sistemas hexagonales, donde  $g_6(r)$  puede ser razonablemente modelado a través de un solo decaimiento exponencial en una amplia gama de longitudes de escala. Para entender el comportamiento de  $g_6(r)$ , es posible observar que durante la etapa de descompresión el sistema sufre un cambio abrupto en su volumen y, por lo tanto, en su constante de red.

A partir de las imágenes de fase de AFM se calculó el factor de estructura  $S(k)$ , definido como  $S(k) = \langle \phi(\vec{k})\phi(\vec{k})^* \rangle$ , con  $\phi(\mathbf{k})$  la transformada de Fourier de la imagen obtenida mediante microscopía AFM. La figura 6.5 muestra el factor de estructura  $S_k$  para el sistema bajo tratamiento térmico en vacío.

Es posible observar un claro máximo ubicado en  $k_{max} = 0.138 \text{ nm}^{-1}$  y un pico de

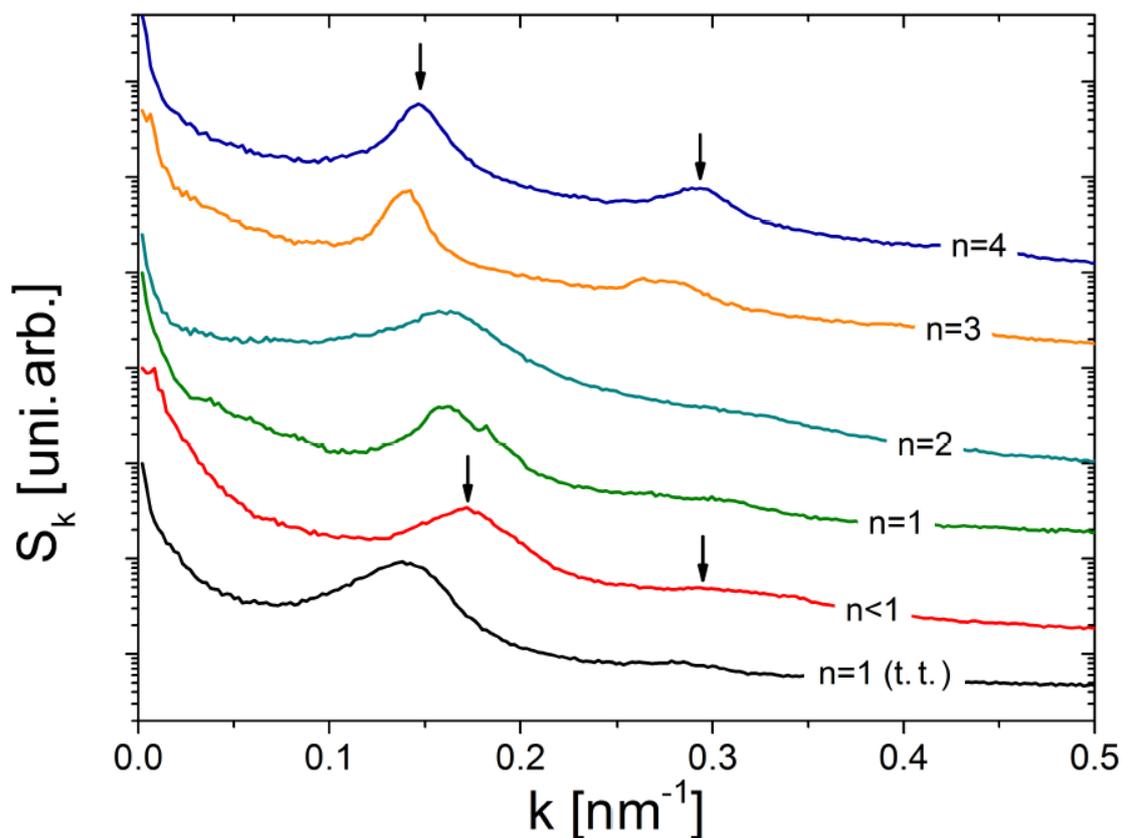


Figura 6.5: Factor de estructura  $S_k$  de los films delgados de copolímero tribloque de diferentes espesores luego de tratamientos con sc-CO<sub>2</sub>. También se incluyó el film en condición de monocapa tratado térmicamente. Aquí  $n$  indica el número de capas con espesor óptimo. Es evidente la presencia de picos de orden superior ubicados en  $\sqrt{3}k_{max}$  ( $n < 1$ ,  $n = 1$ ) representativo del orden hexagonal y la presencia de picos en  $\sqrt{4}k_{max}$  ( $n = 1$  (tratamiento térmico (t.t.)),  $n = 3, 4$  (sc-CO<sub>2</sub>)) representativo del orden esméctico. Por otro lado se observa que para  $n = 2$  el sistema contiene mezcla de los dos estados.

segundo orden más débil en  $2k_{max}$ , consistente con la simetría esméctica y la selectividad de la escala con orden de corto alcance. Se obtienen resultados similares para los films delgados de mayor espesor ( $\epsilon \sim 116$  nm y  $\epsilon \sim 157$  nm), aunque en este caso el pico principal se vuelve más nítido, indicando que los patrones presentan un mayor grado de ordenamiento. Por otro lado, se encuentran los sistemas con espesor menor ( $\epsilon \sim 78$  nm) los cuales contienen un estado mezcla, con simetría hexagonal y esméctica.

### 6.1.2. Mediciones del grado de hinchamiento volumétrico

Como se mencionó anteriormente, en general, cualquier tratamiento con vapores de solvente es más complejo que el tratamiento térmico. La principal diferencia reside en el hecho de que el solvente produce un hinchamiento del copolímero, que depende fuertemente de la solubilidad de cada uno de los bloques del mismo. El grado de hinchamiento volumétrico, se define como  $\frac{V-V_0}{V_0}$ , donde  $V$  es el volúmen del film en el estado hinchado y  $V_0$  el volúmen inicial. A fin de obtener una estimación aproximada del hinchamiento del film delgado, se realizaron experimentos midiendo *in situ* la expansión en volumen para una muestra en condiciones experimentales similares a la de los otros tratamientos. Para ello se fabricó un film delgado con la técnica de *simple cast*. Esta técnica fue desarrollada hace más de 100 años por Siemann [142]. La misma consiste en preparar una solución muy concentrada (SBS al 10 % en tolueno) y depositarla en una cápsula de Petri parcialmente tapada, dejando que el solvente (tolueno) se evapore lentamente durante varios días. Una vez evaporado el solvente, se colocó en un horno con vacío para asegurar la total remoción del solvente. A partir de dicho film, se cortaron rectángulos de 10 mm × 3 mm × 3 mm.

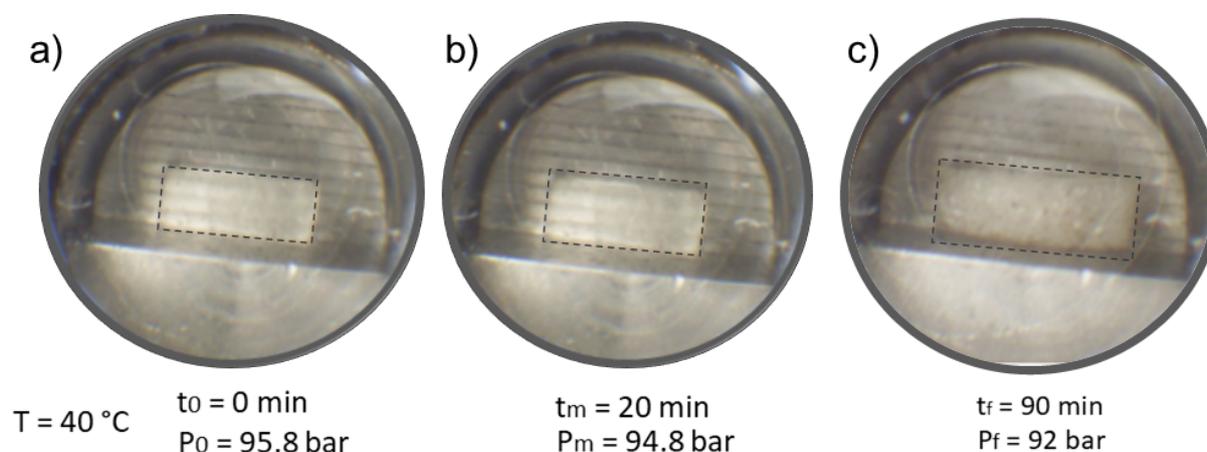


Figura 6.6: Determinación del hinchamiento volumétrico del copolímero SBS bajo la presencia de sc-CO<sub>2</sub>. Imágenes tomadas *in situ* a distintos tiempos de tratamiento.

Se colocó el film en una celda de alta presión con mira óptica y se realizaron capturas de la expansión en función del tiempo a lo largo de una dirección de una muestra de SBS utilizando una cámara fotográfica. El tratamiento se realizó condiciones experimentales similares a los tratamientos anteriores (90 bar y 40 °C). Se encontró que el grado de hinchamiento lateral es de aproximadamente 40 %, lo cual implica que en volumen

la constante de red cambió  $a_0 \sim 1,4a$ , donde  $a$  es la constante de red luego de la descompresión. Aunque este valor es sólo un valor indicativo dado que el comportamiento de un film depositado sobre silicio puede ser diferente, es un dato que proporciona una estimación sobre la expansión de la constante de red. En la figura 6.6 se muestran tres capturas a distintos tiempos de la película de SBS expandiéndose *in situ* a partir de la cual fue posible estimar la expansión generada por el sc-CO<sub>2</sub>.

Además, se midieron dichas muestras por SAXS, previo al tratamiento de 4 h con sc-CO<sub>2</sub> y posteriormente al mismo. El objetivo de tal medición era determinar si una vez finalizado el tratamiento con sc-CO<sub>2</sub> la distancia entre cilindros permanecía en el valor encontrado en el estado hinchado o si el sistema volvía inmediatamente al estado de equilibrio.

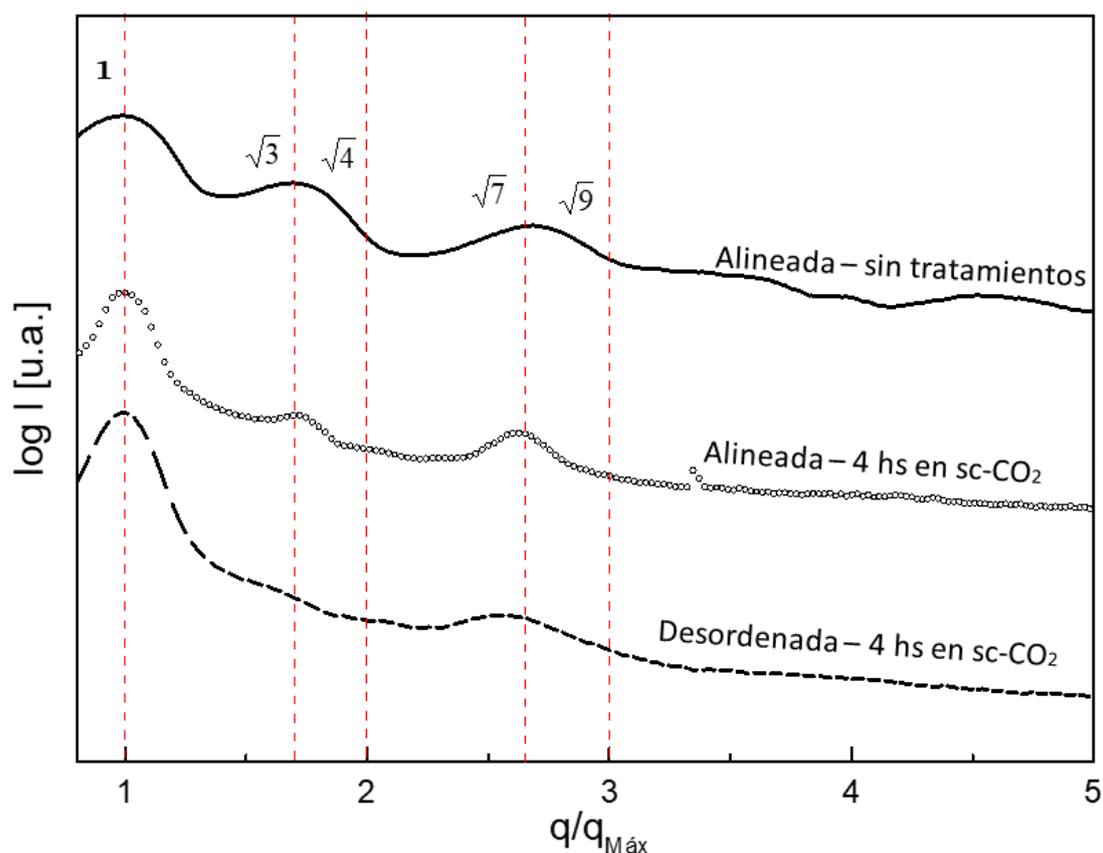


Figura 6.7: Distribución del logaritmo de la intensidad en función del vector de dispersión normalizado de films delgados de SBS ordenados y sin ordenar (alineados y *simple cast*, respectivamente), antes y después del tratamiento con sc-CO<sub>2</sub>. Las curvas fueron desplazadas verticalmente para mayor claridad.

Los espectros SAXS 1D se presentan en la figura 6.7 donde se graficó el logaritmo de la intensidad en función del vector de dispersión normalizado ( $q/q_{max}$ ). Para un sistema hexagonal bien ordenado con múltiples picos de difracción, la distancia entre dominios está dada por  $d = (\frac{4}{3})^{1/2} \frac{2\pi}{q_{max}}$  donde  $q_{max}$  corresponde al valor de la posición del primer pico de dispersión. En este caso para el sistema *simple cast*, a partir de los ajustes de dichos espectros, se encontró que  $q_{max} = 0.193 \text{ nm}^{-1}$  y por consecuencia la distancia entre cilindros en volumen es de 37.5 nm.

Así mismo, se colocaron películas alineadas con una dada dirección preferencial por la técnica de *roll-casting* (técnica detallada en [65]). En este caso también se encontró que la distancia permaneció constante luego del tratamiento. A pesar de ello, se observó macroscópicamente que el film delgado, que inicialmente tenía forma circular, se estiró en la dirección perpendicular a la dirección de alineamiento, tomando forma de elipse. Como puede verse en la figura 6.7 obtenida por SAXS el sistema luego de haberse hinchado en volumen  $\sim 40\%$  vuelve al estado inicial dado que la posición de los picos de la intensidad permanece inalterada.

### 6.1.3. Simulaciones 2D de Cahn Hilliard

Para estudiar las inestabilidades que se pueden activar durante el proceso de descompresión, se consideró el modelo tipo Cahn Hilliard combinado con el funcional de energía libre de Ohta-Kawasaki, descrito previamente en el Capítulo 2. En este cálculo se consideró que la temperatura espinodal se mantuvo constante durante la transición.

Para describir el sistema experimental, se consideró que inmediatamente después del tratamiento con sc-CO<sub>2</sub> el sistema alcanzó una configuración con orden de largo alcance. En este estado, debido al efecto del hinchamiento, la constante de red  $a_0 = 2\pi/k_0$  es más grande que la correspondiente al estado descomprimido.

En la figura 6.8 se muestra una imagen de la configuración inicial. Al cambiar las constantes  $D$  y  $\beta$ , y manteniendo la temperatura constante, el sistema adquiere una nueva constante de red de equilibrio, más pequeña que la del estado hinchado. La figura 6.9 muestra el promedio angular del factor de estructura  $S_k$  de simulaciones durante la descompresión en diferentes tiempos de tratamiento.

En el estado inicial, los picos de orden superior, se encuentran ubicados en  $\sqrt{3}k_{max}$ ,  $\sqrt{4}k_{max}$  y  $\sqrt{7}k_{max}$ , los cuales representan el orden hexagonal y de largo alcance. La

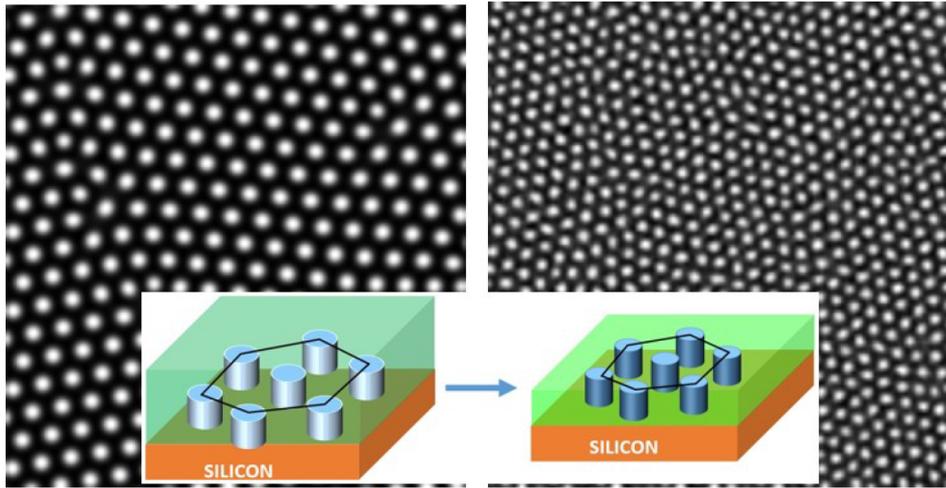


Figura 6.8: Simulaciones 2D de Cahn Hilliard que representan el proceso de descompresión del film delgado de copolímero bloque hinchado con sc-CO<sub>2</sub>. El panel de la izquierda muestra la configuración inicial que evoluciona a un patrón con una constante de red más pequeña después de la descompresión (panel derecho).

distribución de modos se reconstruye durante la descompresión para lograr producir un nuevo patrón hexagonal con una constante de red más pequeña.

Es importante tener en cuenta que para tiempos largos de tratamiento ( $t = 20 \tau$ ) hay reconstrucción de patrones y una evidente pérdida de orden, dado que el pico principal se vuelve más ancho y los picos de orden superior no se encuentran bien definidos.

A fin de comprender mejor el mecanismo de la reconstrucción de patrones, en la figura 6.10 se muestran los mapas de orientación local y  $S_k$  para los patrones hexagonales durante el proceso de descompresión. El patrón inicial presenta una estructura polidominio con orden de largo alcance. Luego, durante la descompresión, el patrón hexagonal se reconstruye pero el orden inicial queda claramente alterado. El análisis del factor de estructura 2D  $S_k$  para los patrones hexagonales muestra que durante la etapa intermedia de la reconstrucción del patrón, los modos más inestables aparecen rotados en 30 grados con respecto a las orientaciones iniciales. Por lo tanto, el patrón resultante tiene memoria de la configuración del estado inicial proporcionada por el modo inicial sobreviviente correspondiente a  $\sqrt{3}k_{max}$ . Esta fuerte correlación orientacional entre el orden inicial y final se enfatiza en el panel d) que muestra las diferencias en las orientaciones locales entre las configuraciones de los patrones inicial y final. Aunque más desordenado, el patrón resultante después de la descompresión se encuentra orientacionalmente correlacionado.

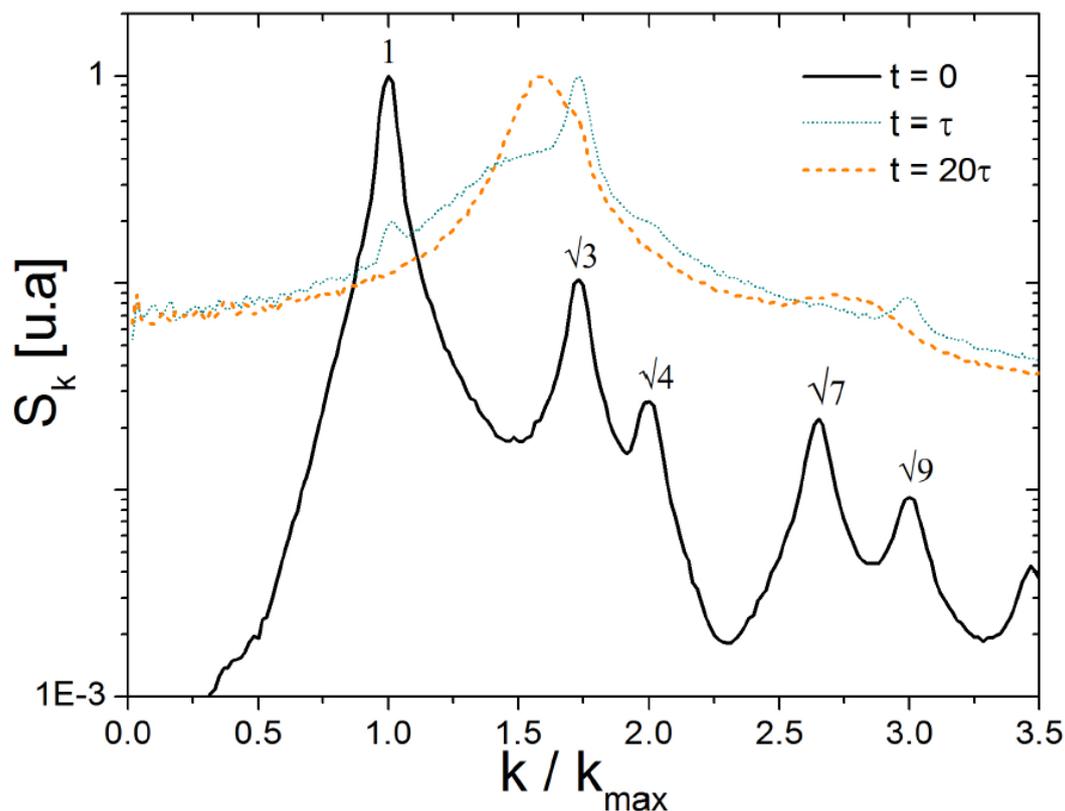


Figura 6.9: Factor de estructura de las simulaciones  $S_k$  durante la descompresión en diferentes tiempos, donde  $\tau$  corresponde a 1000 pasos de tiempo de simulación.

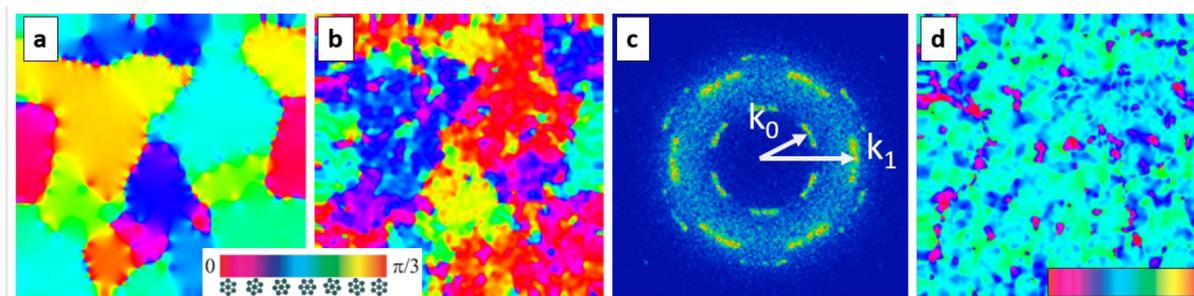


Figura 6.10: Representación del proceso de descompresión del film delgado de copolímero bloque hinchado con  $sc\text{-CO}_2$ . Paneles a) y b) mapas orientacionales locales para los patrones hexagonales a  $t = 0$  y  $t = 10 \tau$ . Panel c) patrones 2D de  $S_k$  en una etapa intermedia ( $t = 5\tau$ ). Panel d) diferencias en la orientación local entre el patrón inicial y final. Las regiones en el color azul claro indican una diferencia orientacional de 30 grados, en correspondencia con las diferencias de orientación observadas en el panel c) para  $S_k$ .

Esta correlación parece ser la responsable del comportamiento observado en  $g_6(r)$  de los datos experimentales, que muestra una cola con un decaimiento lento con la distancia. En las simulaciones, la función de correlación orientacional  $g_6(r)$  muestra que la descompresión afecta las correlaciones a distancias pequeñas (figura 6.8); aunque, al igual que en los datos experimentales de la figura 6.4,  $g_6(r)$  muestra un decaimiento rápido para valores pequeños de  $r$  y un decaimiento lento para distancias más allá de  $\sim 2a$ . Es importante tener en cuenta también que este comportamiento es muy diferente al correspondiente a un proceso típico de coarsening desde el estado desordenado, donde  $g_6(r)$  decae exponencialmente con la distancia como en los experimentos con tratamientos térmicos [50].

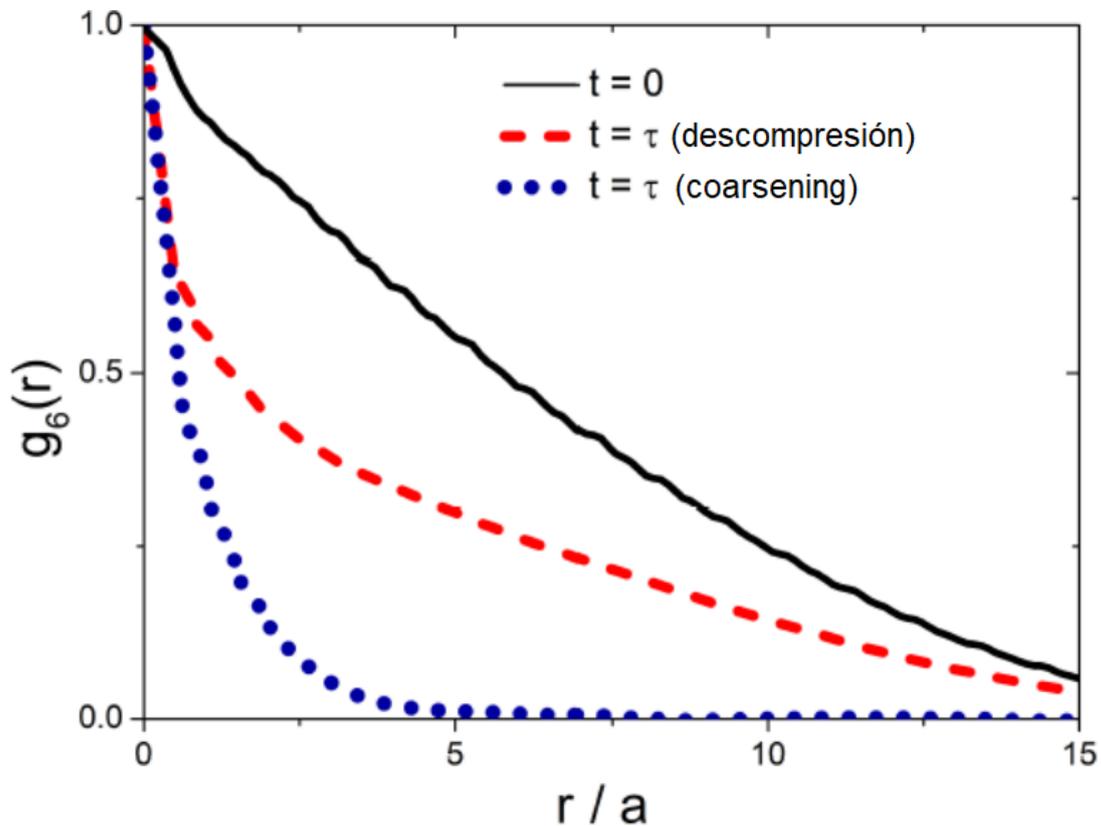


Figura 6.11: Función de correlación orientacional  $g_6(r)$  para los dos patrones que se muestran en la figura 6.8. Luego de la descompresión (línea a rayas)  $g_6(r)$  muestra un decaimiento rápido a pequeñas distancias, pero una cola larga para distancias mayores a  $r > 2a$ , en concordancia con los datos experimentales que se muestran en la figura 6.4. Para un mejor análisis, se incluye también la función  $g_6(r)$  obtenida durante el coarsening comenzando con un estado desordenado (línea punteada).

#### 6.1.4. Cálculos de estabilidad por SCFT

Con el fin de describir la estabilidad del film en la fase hexagonal contra la formación de islas se realizaron calculos por teoría autoconsistente de campos (SCFT). Estos cálculos se realizaron en colaboración con el grupo de Materia Condensada de la Universidad J. Gutenberg (Mainz, Alemania), bajo la dirección de la Dra. F. Schmid y en colaboración con la Dra. G. Vu.

Estudios previos, tanto teóricos como experimentales han demostrado que dependiendo del espesor de los films delgados pueden aparecer transiciones de fase en la orientación. En los casos donde los copolímeros bloque forman una fase de cilindros empaquetados hexagonalmente en el volumen ( $C$ ) y cuando las interacciones de la superficie favorecen la orientación paralela al film  $C_{\parallel}$ , para films ultra delgados es posible encontrar cilindros orientados perpendicularmente ( $C_{\perp}$ ) o incluso lamelas perforadas ( $LP$ ) que estabilicen la estructura de equilibrio del sistema. Knoll *et al.* demostró que existe una transición de  $C_{\parallel}$  a  $C_{\perp}$  cuando la interacción con la superficie es débil, pero además pueden aparecer  $LP$  si la interacción con la superficie es fuerte. Es más, dependiendo del espesor del film delgado y de la interacción copolímero-sustrato pueden emerger del equilibrio cilindros y lamelas onduladas [54, 71, 72, 83, 154, 166, 168].

En esta sección, se focalizó el trabajo en estudiar films delgados de copolímero bloque asimétricos conformados por cilindros empaquetados hexagonalmente. Para realizar los cálculos de SCFT, se consideró un dibloque en lugar de un copolímero tribloque para simplificar los cálculos. Como mostraron Matsen y Thompson, los diagramas de fase de un tribloque ABA son similares al de un dibloque AB con la misma composición pero con la mitad de su peso molecular. La principal diferencia reside en que el tribloque permanece ordenado a temperaturas más altas y en que existen unas pequeñas diferencias en el espaciado entre cilindros. En este estudio se consideró una mezcla de  $n$  moléculas de copolímero dibloque AB asimétrico confinadas entre dos superficies que favorecen los segmentos A del bloque mayoritario [96].

El film de espesor  $h$  se encuentra confinado entre dos superficies ubicadas en  $z = 0$  y  $z = h$ . Se aplicaron condiciones de borde periódicas en las otras direcciones. La incompatibilidad entre los bloques está especificada por el producto  $\chi N$ , donde  $\chi$  es el parámetro de Flory-Huggins y  $N$  es el grado de polimerización. Se estudió el nivel de segregación intermedia, y los valores de los parámetros se eligieron en  $\chi N = 20$ , y

$f = 0,7$  siendo la fracción volumétrica del bloque A el mismo que el bloque mayoritario del sistema experimental.

Se eligió el parámetro de compresibilidad inversa  $\kappa N = 25$  por simplicidad numérica. Los cálculos se realizaron en el ensamble gran canónico, es decir, con el potencial químico del copolímero fijo en  $\mu = 2,5$ . Cabe destacar que para los cilindros paralelos a la superficie, los cálculos de SCFT se realizaron en dos dimensiones espaciales (2D) pero para el sistema con cilindros perpendiculares se requirió integración 3D. Como el espesor del film es pequeño, la interacción de van der Waals (*vdW*) de largo alcance jugó un papel importante en las propiedades de mojado de la superficie. Por lo tanto, se tuvieron en cuenta las interacciones de van der Waals a través del enfoque de Hamaker para calcular la contribución a la energía [60]:

$$W = \frac{-A}{12\pi\epsilon^2} \quad (6.1)$$

donde A es la constante de Hamaker entre el film y los sustratos. El valor de A fue elegido  $A = -3,10^{-20} J$  y  $\epsilon$  es el espesor del film delgado [100].

Los resultados que se muestran a continuación están expresados en unidades del radio de giro  $R_g$  para polímeros ideales de longitud N, energías en unidades de  $Gk_B T$ , donde  $k_B T$  representa la energía térmica y  $G = \rho_C R_g^3$  es la densidad promedio del copolímero (parámetro de Ginzburg), y la tensión superficial queda expresada en términos de  $\hat{\gamma} = Gk_B T/R_g^2$ .

*Films con interacciones superficiales simétricas.* En primer lugar se consideraron copolímeros bloque confinados entre dos superficies idénticas con parámetro de interacción entre el copolímero bloque y las paredes de  $\gamma_A N = -24\hat{\gamma}$  y  $\gamma_B N = -23\hat{\gamma}$ , parámetros para los cuales ya se encontró que las monocapas de films delgados para cilindros paralelos son estables. En la figura 6.12a se muestra la energía libre de Gibbs superficial en función del espesor del film. Como era de esperar, el espesor total del film influye fuertemente en la simetría del copolímero. La energía libre presenta una serie de mínimos correspondientes al estado de monocapa de cilindros orientados paralelos ( $1C_{\parallel}$ ) y las consecuentes multicapas  $nC_{\parallel}$ .

Cuando el espesor del film se reduce significativamente por debajo de la condición óptima de monocapa ( $\epsilon = 3,5R_g$ ), se observa una transición de fase de cilindros paralelos  $C_{\parallel}$  a perpendiculares  $C_{\perp}$  para  $\epsilon \leq 2,6R_g$ . Incluso, si se reduce aún más el espesor del

film, la energía libre por área aumenta drásticamente, sugiriendo que eventualmente va a exceder la barrera de energía libre superficial del sustrato, lo cual significa que el film delgado va a tener *dewetting*. Por otro lado, la configuración perpendicular también aparece a espesores bajos entre la monocapa y la bicapa. A pesar de ello, la energía de dicha configuración es superior que la correspondiente a la monocapa ( $1C_{\parallel}$ ) y bicapa ( $2C_{\parallel}$ ), por lo cual es difícil alcanzar dicha configuración. Incluso si uno pudiera imponer el espesor promedio en dicha ventana, el film puede volverse heterogéneo y formar arreglos de bicapa sobre una monocapa.

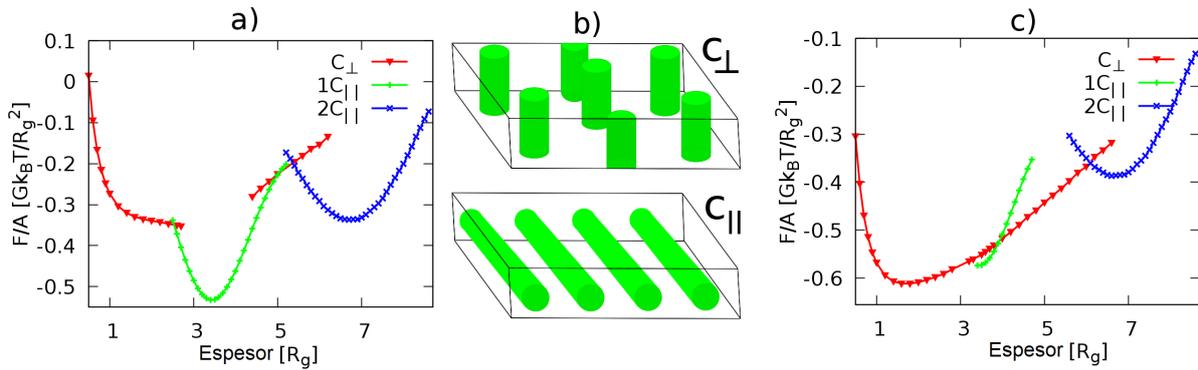


Figura 6.12: Energía libre de Gibbs por área en función del espesor del film para una película con interacciones simétricas con la superficie. a) superficies selectivas que preferentemente atraen al bloque mayoritario  $A$ ,  $\gamma_A N = -24\hat{\gamma}$ ,  $\gamma_B N = -23\hat{\gamma}$ . c) Superficies neutras  $\gamma_A N = \gamma_B N = -24\hat{\gamma}$ . Panel b) esquema representativo de las configuraciones paralela y perpendicular.

Como se destacó previamente, los resultados experimentales sugieren que la selectividad de la interacción superficial puede ser reducida por la presencia del sc-CO<sub>2</sub>. A fin de investigar el efecto del sc-CO<sub>2</sub> en la estructura de film delgado. Se realizaron cálculos de SCFT utilizando condiciones de borde neutras con la superficie con parámetros de interacción  $\gamma_A N = \gamma_B N = -24\hat{\gamma}$ . En la figura 6.12c se muestra la energía libre de Gibbs superficial como función del espesor del film delgado. En comparación con el caso de superficies selectivas, se puede ver que la ubicación y el valor de la energía libre de  $C_{\parallel}$  es débilmente afectado, pero la energía superficial del estado  $C_{\perp}$  exhibe un corrimiento pronunciado a menores valores de energía que desestabiliza el estado  $C_{\parallel}$ . Sólo permanece estable la condición de monocapa en una ventana reducida de espesores en torno al

espesor óptimo de la monocapa,  $\epsilon = 3,5R_g$ . El estado perpendicular se vuelve predominante a espesores menores que  $\epsilon = 3R_g$  y mayores a  $\epsilon = 4R_g$ , y permanece siendo el favorable hasta espesores de  $\epsilon = 6R_g$ , justo antes de quedar definido el estado de bicapa. La construcción típica a partir de las tangentes de las curvas de la figura 6.12c sugiere que un film delgado con espesores promedios en el régimen de  $4R_g \leq \epsilon \leq 6R_g$  debería orientarse como  $C_{\parallel}$  separándose en configuraciones de monocapa y bicapa en equilibrio. Sin embargo, las fuerzas que conducen este proceso son bastante débiles, ya que la ganancia de energía libre es pequeña. Además, el costo de energía dada por los bordes del dominio (tensión lineal) es alta debido a que están asociadas a saltos en la superficie del film, lo cual implica que la barrera de energía libre para la nucleación es alta. Esto muy probablemente suprime la separación de fases entre los estados  $nC_{\parallel}$ .

Por otra parte, el sistema también puede reducir la energía libre a un valor mucho menor de energía separándose en fases en un dominio bicapa y la configuración  $C_{\perp}$ , que es precisamente lo que se observa en los datos experimentales. Por lo tanto, los resultados de SCFT están en muy buen acuerdo con los resultados experimentales mostrados en la figura 6.1.

*Films con interacciones superficiales asimétricas.* Los films experimentales reales, por supuesto, no son simétricos. El sustrato y la interfase copolímero/gas difieren entre sí. Para evaluar el efecto de asimetría, también se han estudiado films donde las energías de la superficie en ambos lados son diferentes. Para ellos, se eligieron superficies selectivas que preferiblemente atraen el bloque A. Resultados representativos se muestran en la figura 6.13. En el panel a) de la figura 6.13 se muestra la curva de energía en función del espesor para superficies débilmente asimétricas, cuyo resultado es similar al obtenido para superficies simétricas. La principal diferencia es que el límite entre  $C_{\perp}$  y  $C_{\parallel}$  se corre a valores ligeramente mayores. Sin embargo, para superficies fuertemente asimétricas. (figura 6.13c), emerge una estructura adicional en el régimen de espesores  $1 \approx 1,7R_g$ , es decir, la mitad del espesor óptimo de monocapa: los copolímeros tienden a formar estructuras lamelares ( $L$ ) con una lamela orientada paralela al sustrato. Para asimetrías intermedias, en la región de la transición donde la estructura lamelar comienza a aparecer, pueden aparecer fases de lamelas perforadas ( $LP$ ) (figura 6.13b). En los experimentos, no se observó ninguna de estas fases, lo que indica que los films experimentales son sólo débilmente asimétricos.

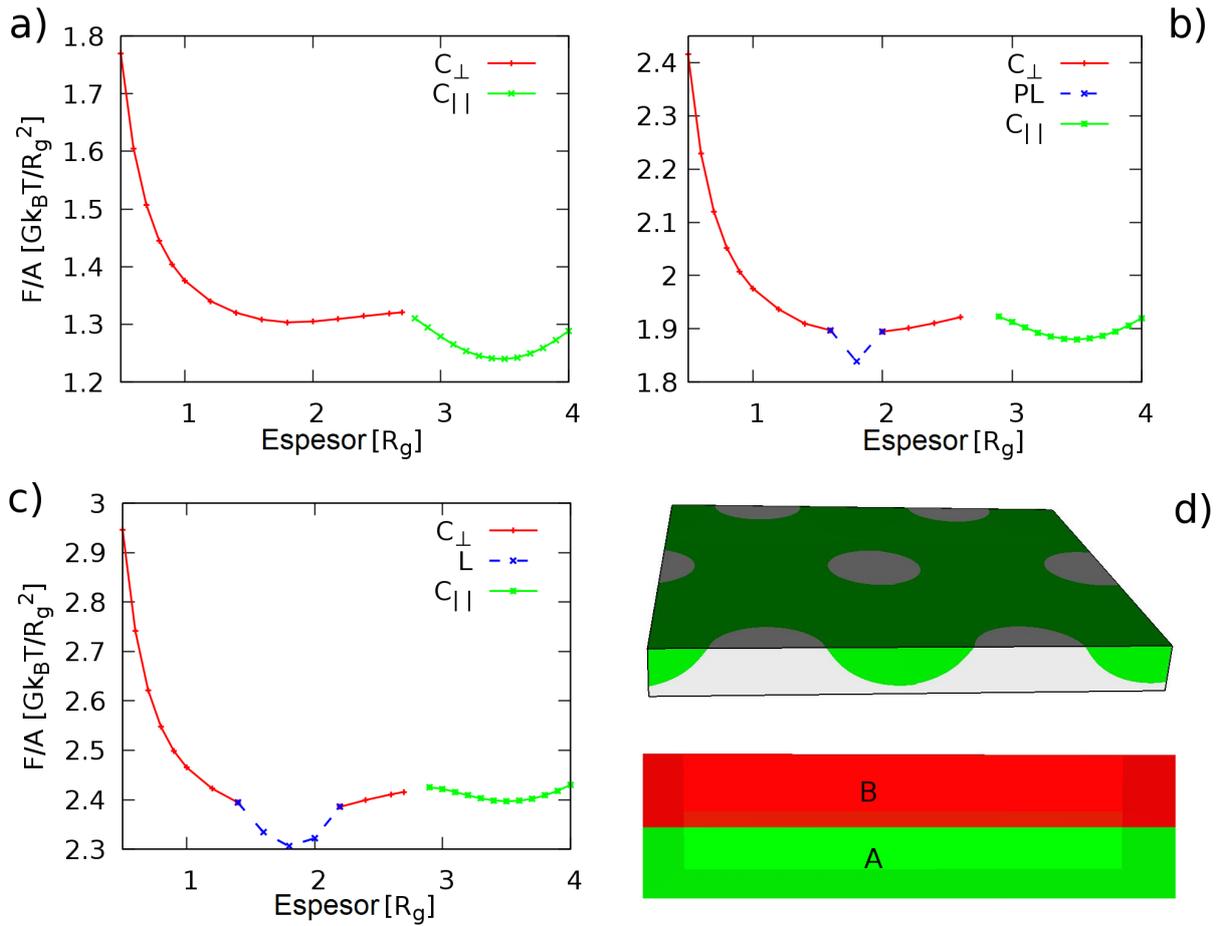


Figura 6.13: Energía libre de Gibbs por área en función del espesor del film con interacciones asimétricas con la superficie  $\gamma_A N = -24\hat{\gamma}$ ,  $\gamma_B N = -23\hat{\gamma}$  en la superficie inferior y variando los valores de la superficie superior entre: a)  $\gamma_A N = -20\hat{\gamma}$ ,  $\gamma_B N = -19\hat{\gamma}$ ; b)  $\gamma_A N = -18\hat{\gamma}$ ,  $\gamma_B N = -17\hat{\gamma}$ ; c)  $\gamma_A N = -16\hat{\gamma}$ ,  $\gamma_B N = -15\hat{\gamma}$ . El panel d) muestra un esquema representativo de la estructura lamelar (L) de lamelas perforadas (LP).

## 6.2. Conclusiones parciales

En este capítulo se estudiaron las configuraciones de equilibrio en films delgados con espesor variable entre la submonocapa y cuatro capas luego de dos horas de tratamiento con sc-CO<sub>2</sub>. Se encontró que el sc-CO<sub>2</sub> afecta el estado de equilibrio alcanzado por films delgados de copolímero bloque de SBS de alto peso molecular, alcanzándose configuraciones de equilibrio imposibles de encontrar vía tratamientos térmicos convencionales. Durante la descompresión de sc-CO<sub>2</sub> aparecen inestabilidades que dan lugar a una transición en la orientación de los cilindros en la superficie del film, los cuales cambian de

estar paralelos a perpendicular al mismo para espesores menores a la condición de bicapa. Estas nuevas configuraciones que aparecen con los tratamientos con sc-CO<sub>2</sub> fueron también encontradas estables a partir de cálculos de teoría autoconsistente de campos.

A partir de estos resultados se puede concluir que un control apropiado sobre las condiciones del tratamiento con CO<sub>2</sub> supercrítico y sobre el espesor del film delgado permite obtener patrones con orden orientacional de largo alcance, tanto configuraciones paralelas como perpendiculares al sustrato. Por lo tanto los tratamientos con sc-CO<sub>2</sub> podrían ser utilizados en una variedad de aplicaciones, como fabricación de patrones a nanoescala, membranas de porosidad bien definida, películas fotónicas suaves y celdas solares, entre otros.

# Capítulo 7

## Multicapas de copolímeros bloque

La dinámica de ordenamiento y la evolución al equilibrio de los films delgados de copolímero bloque han sido estudiados con intereses básicos y aplicados por más de 50 años, inspirando esfuerzos sostenidos para comprender el proceso de formación de los patrones [6, 24, 49, 137]. En relación a la ciencia básica, el problema es muy interesante porque puede emplearse como sistema modelo para investigar diversas interacciones, transiciones de fase y mecanismos formadores de patrones, entre otros. Mientras que desde el punto de vista de sus aplicaciones, se busca obtener estructuras ordenadas para estabilizar fases dentro y fuera del equilibrio en sistemas cristalinos, cristales líquidos, mezclas binarias o aleaciones metálicas.

En los últimos años diversos trabajos mostraron que distintos films delgados de copolímeros bloque podrían ser utilizados en múltiples aplicaciones nanotecnológicas. Para ello, es necesario en general mejorar la cinética de ordenamiento mediante diversos métodos, como el tratamiento con vapores de solvente, campos magnéticos o eléctricos, tensión de corte, entre otros [6, 36, 47, 65, 71, 165]. Debido a la necesidad de obtener estructuras ordenadas, estas aplicaciones renovaron el interés en comprender los mecanismos de evolución al equilibrio en estos sistemas. Sin embargo, aun siguen sin respuesta muchas preguntas fundamentales sobre cómo es tal ordenamiento.

En este capítulo se estudió el ordenamiento de un sistema tridimensional de multicapas a partir del funcional de energía libre de Ohta-Kawasaki y dinámica tipo Cahn-Hilliard. Este método es ampliamente utilizado para describir la estructura mesoscópica de sistemas de copolímeros bloque. A pesar que el método es rápido, con el incremento del tamaño del sistema se vuelve muy costoso computacionalmente. Es por eso que para to-

dos los resultados que se describen a continuación se utilizó un algoritmo paralelizado, de modo tal que la simulación se realizó en muchos procesadores en paralelo. En el Apéndice se muestra el algoritmo paralelizado utilizado y su implementación. A partir de la paralelización fue posible disminuir drásticamente el tiempo de simulación, obteniendo una aceleración de  $\sim 1000x$  en comparación con el algoritmo secuencial.

## 7.1. Resultados

Se estudió el ordenamiento de sistemas multicapas 3D con simetría cilíndrica y de espesor variable a partir de simulaciones de dinámica tipo Cahn-Hilliard (ver Capítulo 2 para mas detalles). Para ello se consideraron sistemas con un grillado de  $1024 \times 1024 \times \epsilon$  (espesor), donde los valores del espesor fueron 16, 22, 28, 34, 40 y 46, permitiendo modelar de 1 a 6 capas, respectivamente. Se aplicaron condiciones de borde periódicas en  $x$ ,  $y$  y  $z$ . El estado inicial del sistema se corresponde a fluctuaciones aleatorias en el parámetro de orden. Se promediaron en total cuatro simulaciones para cada valor de temperatura reducida  $\tau$  para tener una mayor estadística al reportar los resultados.

Los parámetros utilizados para resolver la ecuación 2.14 detallada en el capítulo 2 fueron los mismos para todas las simulaciones:  $f = 0.47$ ,  $a = 1.5$ ,  $v = 2.3$ ,  $u = 0.38$ ,  $\beta = 0.02$  y  $D = 0.4$  mientras que la temperatura reducida tomó dos valores:  $\tau_1 = 0.21$  y  $\tau_2 = 0.19$ . Por otro lado, los parámetros relacionados al campo externo dado por el potencial que permitió la formación de capas variaron de acuerdo al número de capas del sistema multicapas y se listan en la tabla 7.1 a continuación:

Tabla 7.1: Valores de los parámetros del potencial en función del número de capas.

Parámetros	Número de Capas					
	1	2	3	4	5	6
$\epsilon$	16	22	28	34	40	46
$A_1$	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
$A_2$	0.1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
$z_{min}$	2.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
$z_{max}$	8.0	17.0	23.0	29.0	35.0	41.0
$w$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Inicialmente, la densidad de defectos y el tamaño de los dominios del sistema formado quedó determinado por la profundidad del tratamiento térmico y la historia térmica de cada caso ( $\tau$ ). Posteriormente el sistema evolucionó por interacción y aniquilación de defectos (coarsening).

En la figura 7.1 se muestra una representación 3D del parámetro de orden de los distintos sistemas multicapas, donde el espesor aumenta con el número de capas del sistema, las cuales variaron de 1 a 6 capas.

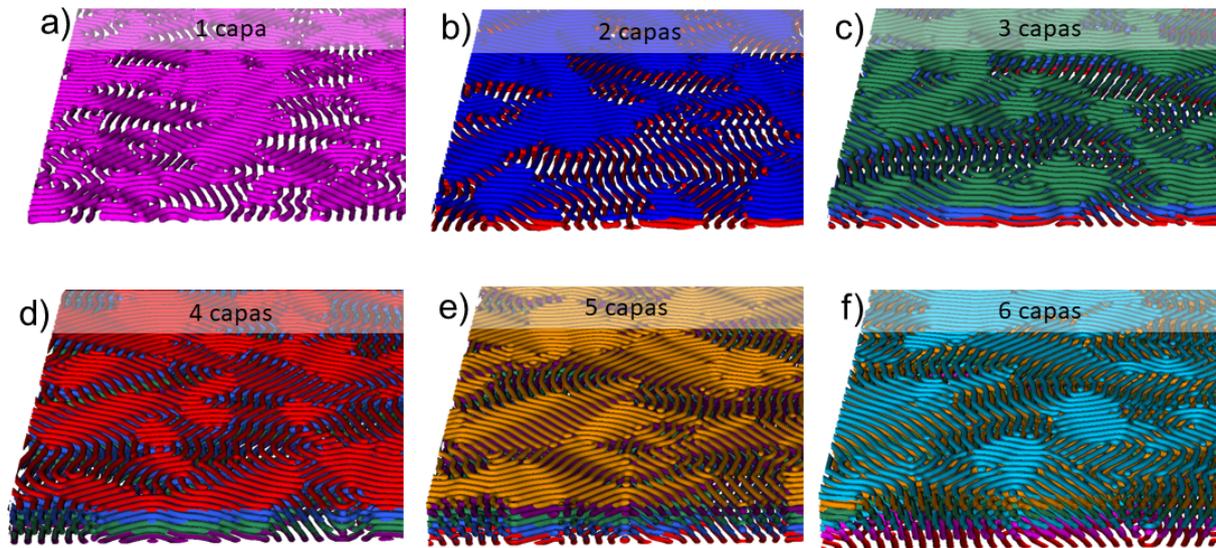


Figura 7.1: Representación 3D del parámetro de orden de los sistemas multicapas estudiados en este capítulo, los cuales van desde la monocapa hasta seis capas.

En la figura 7.2, se muestra la evolución del parámetro de orden medio  $\langle \psi^2 \rangle^{1/2}$  y de la energía media  $\langle E^2 \rangle^{1/2}$  para cada sistema multicapa en función del espesor del mismo. Puede verse que en las regiones donde se encuentra cada capa el parámetro de orden es máximo y la energía mínima. Esto se debe a la presencia del potencial externo el cual confina al sistema en capas. De no estar presente tal potencial, el sistema de estudio forma una estructura 3D isotrópica de cilindros empaquetados hexagonalmente. La presencia del campo permite orientar los cilindros paralelamente a las superficies de confinamiento formando patrones cuasi-2D acoplados en el eje  $z$ . En la figura 7.2 se muestran superpuestos los resultados de ambas simulaciones para las dos temperaturas reducidas estudiadas,  $\tau_1 = 0.21$  y  $\tau_2 = 0.19$ .

Integrando los valores de  $\langle \phi^2 \rangle^{1/2}$  y de  $\langle E^2 \rangle^{1/2}$  en el espesor para cada sistema

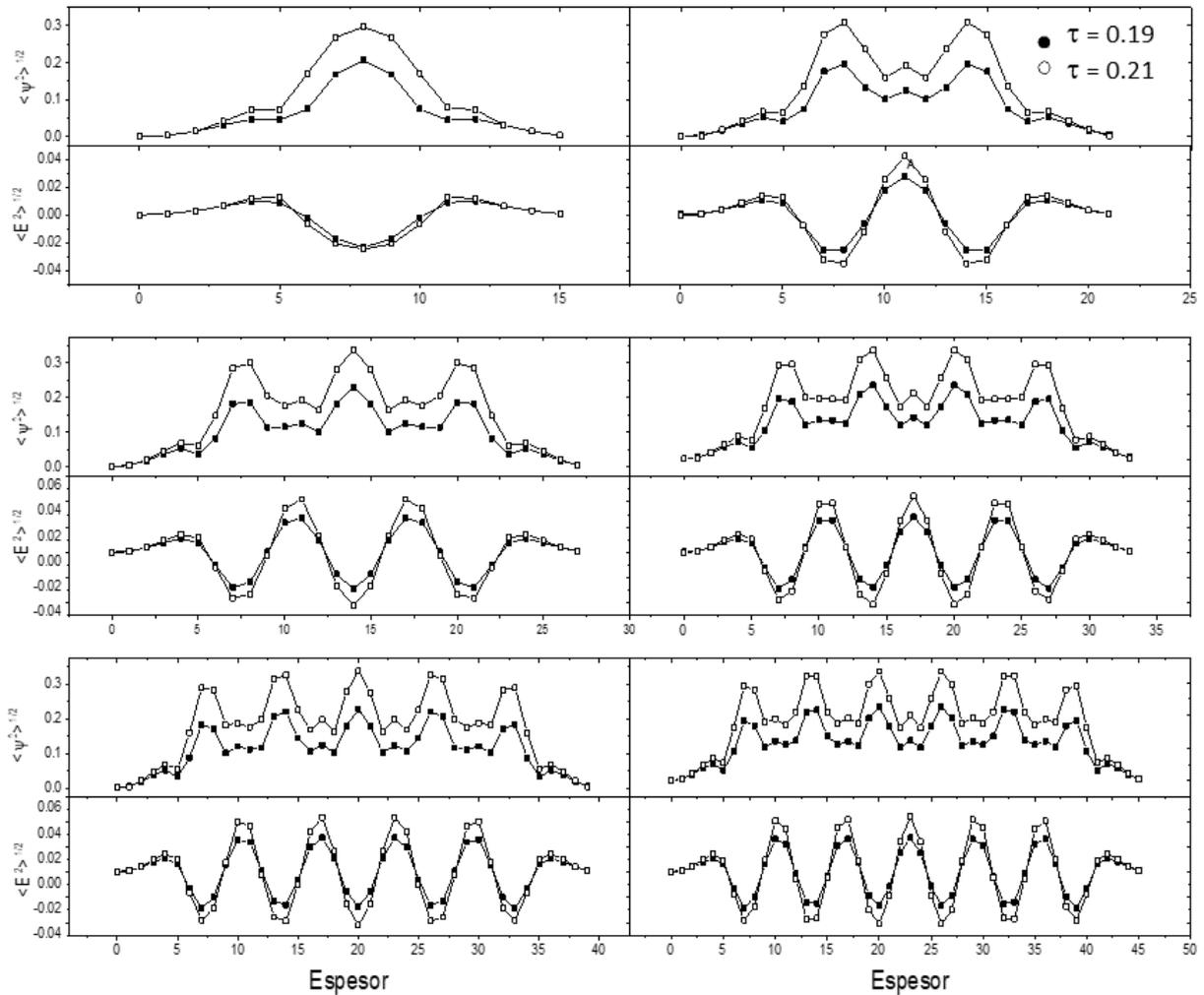


Figura 7.2: Valor medio del parámetro de orden  $\langle \phi^2 \rangle^{1/2}$  y de la energía  $\langle E^2 \rangle^{1/2}$  en función del número de capas para  $\tau_1 = 0.21$  y  $\tau_2 = 0.19$ .

multicapa, fue posible construir la figura 7.3 que se muestra a continuación. En la figura 7.3 cada punto representa la energía y el parámetro de orden de cada sistema multicapa (variando desde 1 a 6 capas) normalizados por el tamaño de cada sistema. Puede verse que al independizar estos valores integrales por el tamaño del sistema, el valor medio de la energía aumenta con el aumento del número de capas, mientras que el valor medio del parámetro de orden disminuye. El comportamiento es semejante para ambos valores de  $\tau$  estudiado ( $\tau_1 = 0.21$  y  $\tau_2 = 0.19$ ).

En las figuras 7.4 y 7.5 se muestran mapas orientacionales a tiempo inicial y final de simulación para distintos sistemas multicapas con espesor creciente ( $\tau_1 = 0.21$ ). Cabe destacar que los mapas orientacional se corresponden a la capa superior de cada sistema

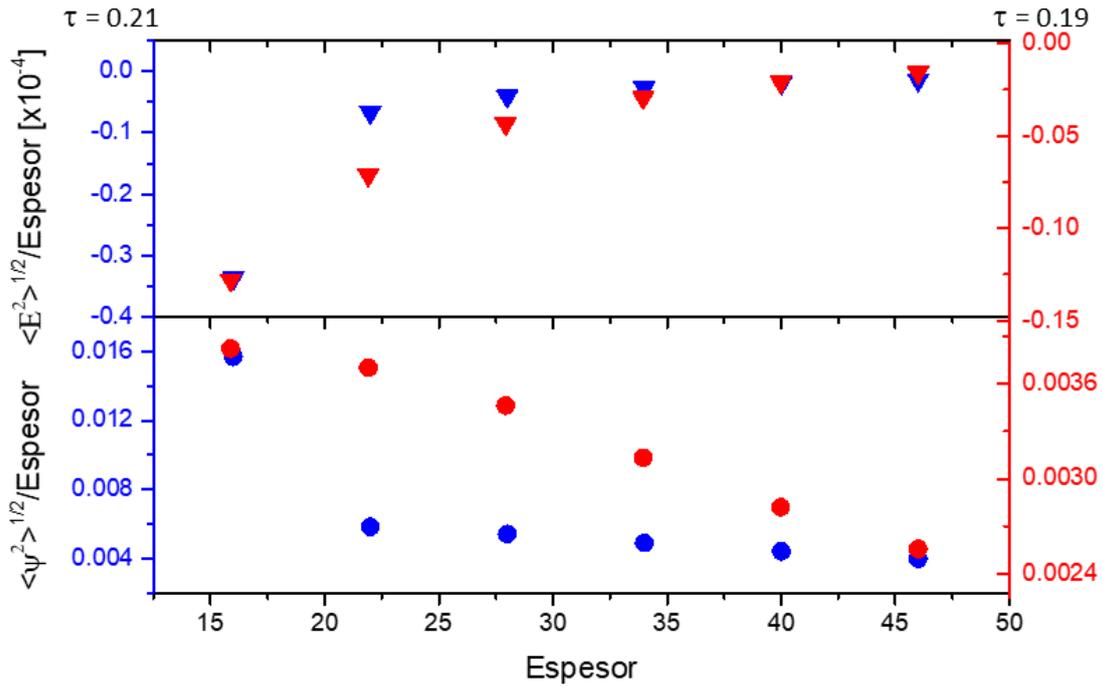


Figura 7.3: Variación del valor medio promedio del parámetro de orden y de la energía promedio en función de espesor del sistema para los dos valores de  $\tau_1 = 0.21$  y  $\tau_2 = 0.19$ .

multicapa, tal como lo indica la capa marcada de otro color en el panel debajo de cada imagen. En las imágenes puede verse claramente el aumento del grado de ordenamiento del sistema a mayores tiempos con el aumento del tamaño de los dominios orientados.

Con el objetivo de cuantificar el orden alcanzado por cada sistema multicapa en función del espesor, se calcularon las longitudes de correlación orientacional  $\xi_2$  en función del tiempo. Para ello, se consideró únicamente la capa superior del sistema multicapas en cada caso, tal como para los mapas orientacionales. Primeramente, se determinó el campo de orientación como  $\Upsilon_2(\mathbf{r}) = \exp(2i\theta(\mathbf{r}))$ , con  $\theta(\mathbf{r})$  representando la orientación local y se calculó la longitud de correlación orientacional  $\xi_2$ , ajustando la función de correlación orientacional promediada para distintos ángulos como  $g_2(r) \sim \exp(-r/\xi_2)$  (ver Capítulo 2 para mas detalles).

En la figura 7.6 se muestran las funciones de correlación  $g_2(r)$  a tiempos cortos y largos de simulación para los valores de  $\tau_1 = 0.21$  y  $\tau_2 = 0.19$ . Cabe destacar el aumento del tamaño de los dominios orientados a mayores tiempos al analizar los valores que toma  $r$  cuando  $g_2 = 1/e \sim 0,367$ . Por otro lado, resulta importante remarcar que a tiempos cortos, la función de correlación  $g_2(r)$  toma valores negativos, tal como se muestra en el panel superior de la primera imagen de la figura 7.6. Esto es debido a que los dominios

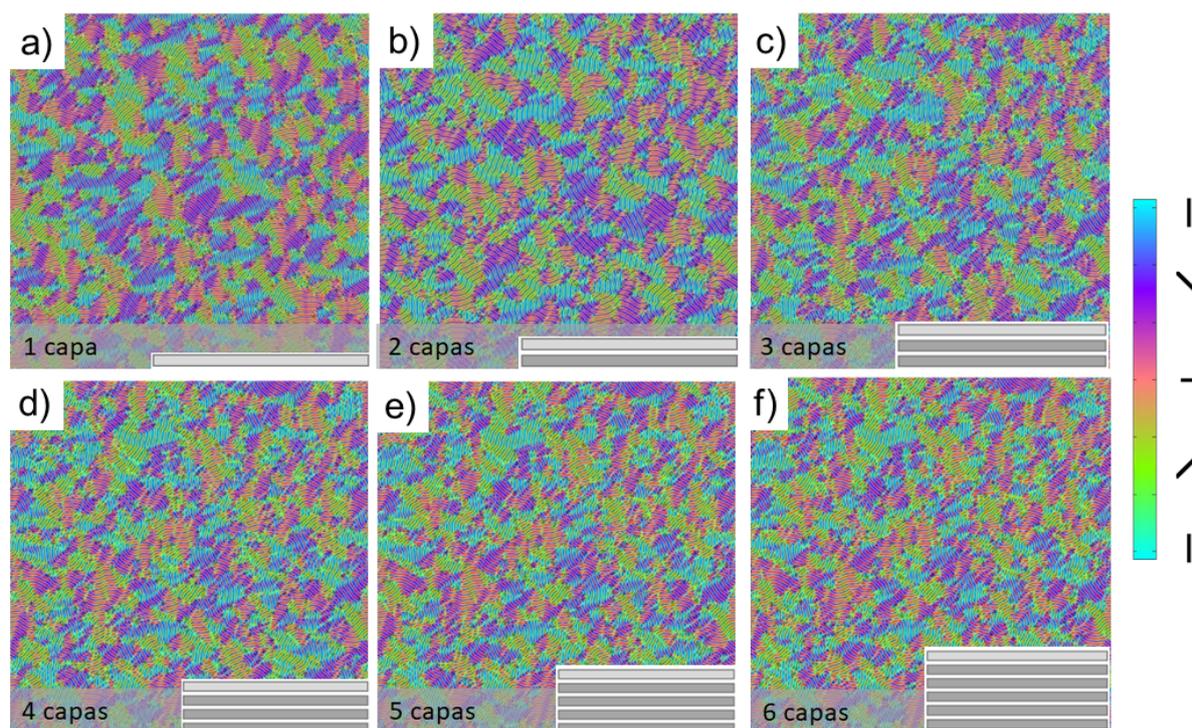


Figura 7.4: Mapa orientacional esméctico inicial de las distintas capas con  $\tau = 0.21$ .

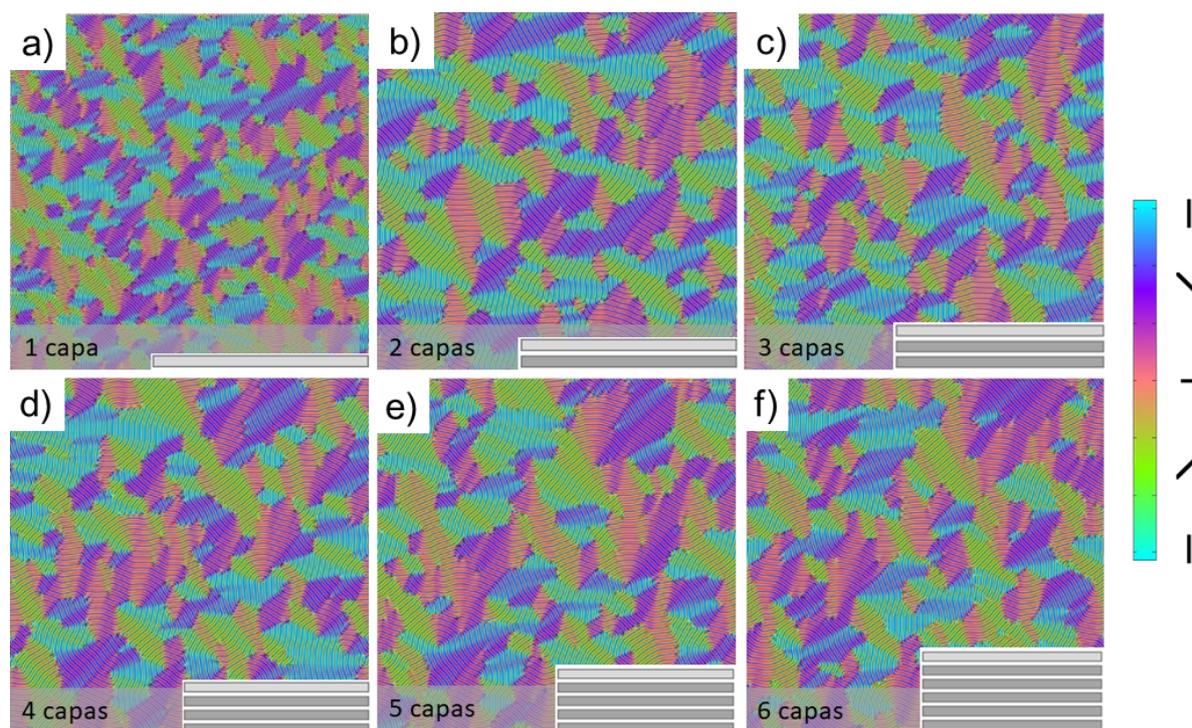


Figura 7.5: Mapa orientacional superpuesto con el patrón esméctico final obtenido para las distintas capas con  $\tau = 0.21$ . Puede verse como el sistema ha evolucionado aumentando el tamaño de los dominios orientados a  $t = 300.000$  pasos de tiempo.

se encuentran anti-correlacionados, o sea a 90 grados entre sí. El mismo efecto se observa en datos experimentales de multicapas de SBS ordenadas mediante tratamientos por  $\text{sc-CO}_2$  mostrado en la figura 7.7 e indica que existen correlaciones orientacionales de largo alcance entre dominios.

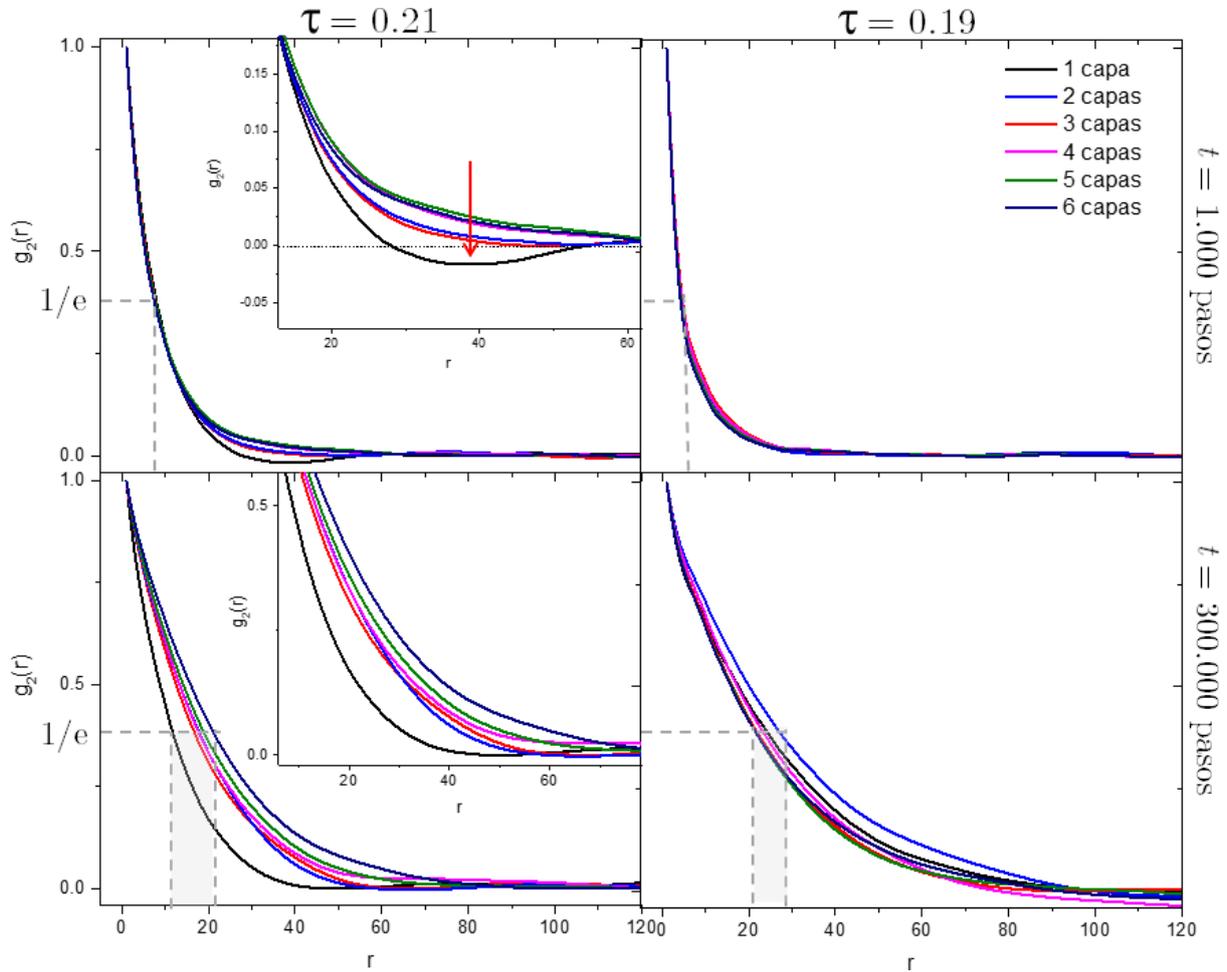


Figura 7.6: Variación de la función de correlación  $g_2(r)$  de la capa superior de cada sistema multicapa a tiempo inicial y final de simulación para los valores de  $\tau_1 = 0.21$  (panel izquierdo) y  $\tau_2 = 0.19$  (panel derecho). Se muestra como aumenta con el tiempo el valor de  $x$  cuando  $y = 1/e \sim 0,367$ .

En la figura 7.7 se muestra la función correlación para tres tiempos de tratamiento en  $sc\text{-CO}_2$ , en los paneles derechos se muestra una ampliación de los datos experimentales de los cilindros orientados en el plano con su respectivo mapa orientacional superpuesto. Los valores de  $g_2(r)$  para  $t = 8$  h se hacen negativos (figura 7.7), al igual que los resultados encontrados numéricamente. En el panel interno se observan los dominios anti-correlacionados, o sea, con orientación perpendicular entre sí lo cual explica el comportamiento de  $g_2(r)$ .

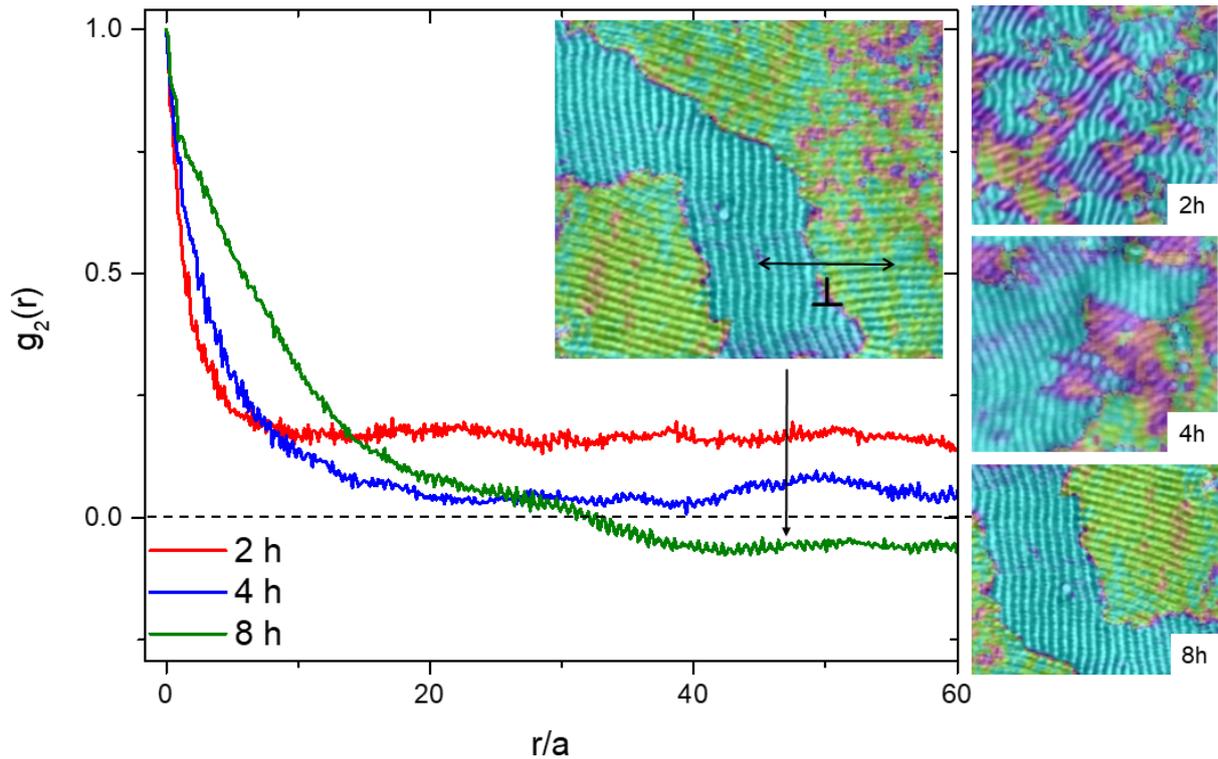


Figura 7.7: Variación de la función de correlación  $g_2(r)$  para un sistema experimental SBS con 4 capas luego de tratamientos por  $sc\text{-CO}_2$ . Pude verse que la función  $g_2(r)$  toma valores negativos para  $r/a \sim 40$  correspondientes a la distancia característica que separa dominios con similar orientación.

A partir de ajustes del decaimiento exponencial de las funciones  $g_2(r)$  vs  $r$  para cada paso de tiempo indicados anteriormente (figura 7.6), con  $g_2(r) = \exp(-\xi_2/t)$  se determinaron los valores del parámetro de orden orientacional  $\xi_2$ . En la figura 7.8 se muestra cómo evoluciona este parámetro temporalmente para los valores de  $\tau_1 = 0.21$  y  $\tau_2 = 0.19$ .

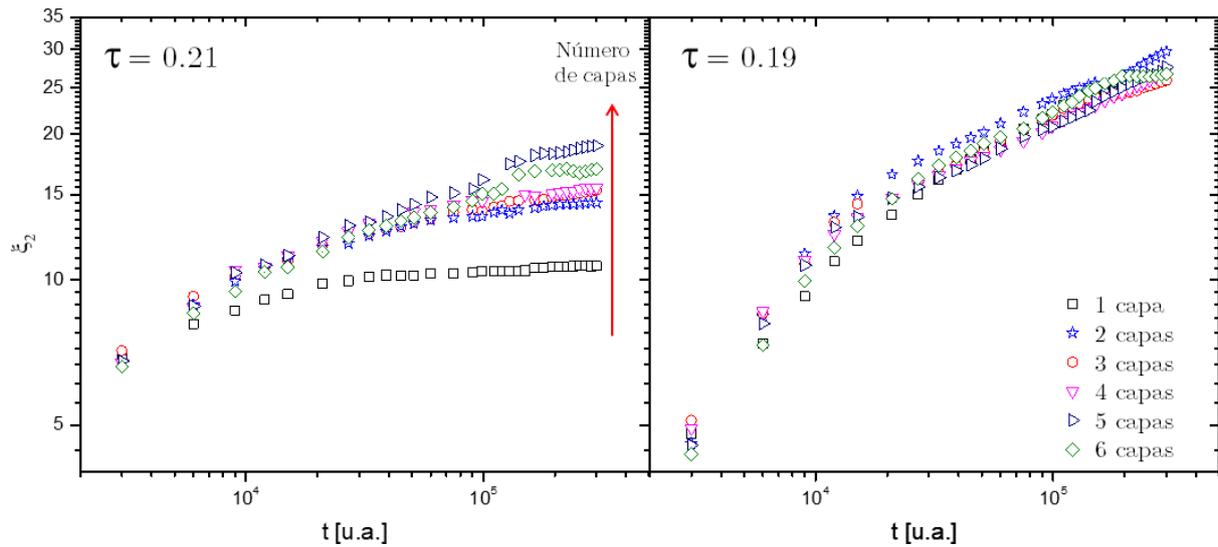


Figura 7.8: Evolución temporal de parámetro de orden  $\xi_2$  en el plano para las distintas capas para los valores de  $\tau_1 = 0.21$  (panel izquierdo) y  $\tau_2 = 0.19$  (panel derecho). En el panel inferior derecho se muestra el índice correspondiente a cada una de las capas.

Del análisis de los resultados, resulta evidente en primer lugar que para  $\tau_1 = 0.21$  la velocidad de ordenamiento depende del espesor, siendo sistemáticamente más rápida la cinética de ordenamiento para mayores espesores. En este caso, puede verse que la dinámica correspondiente a la monocapa es significativamente menor al resto de los sistemas de mayor espesor. Este comportamiento puede ser causado el parámetro  $A_2$  es diferente a los demás sistemas (ver tabla 7.1).

Por otro lado, en el caso de  $\tau_2 = 0.19$  la cinética pareciera ser invariante del tamaño del sistema, evolucionado para las distintas capas a igual velocidad. Este resultado puede entenderse en el marco de los distintos mecanismos por los cuales los sistemas físicos, que sufren transiciones de fase del estado desordenado al estado ordenado, relajan al equilibrio. Para ello, cabe destacar que la única diferencia entre ambas simulaciones radica en  $\tau$ , la temperatura reducida, la cual regula la transición de fase desde el estado desordenado al ordenado.

En general, los sistemas físicos que sufren transiciones del estado desordenado al ordenado relajan al equilibrio por medio de nucleación y crecimiento o por descomposición espinodal. Cuando el sistema se encuentra localizado en una región metaestable del diagrama de fase, el mecanismo de relajación se conoce como nucleación y crecimiento. En

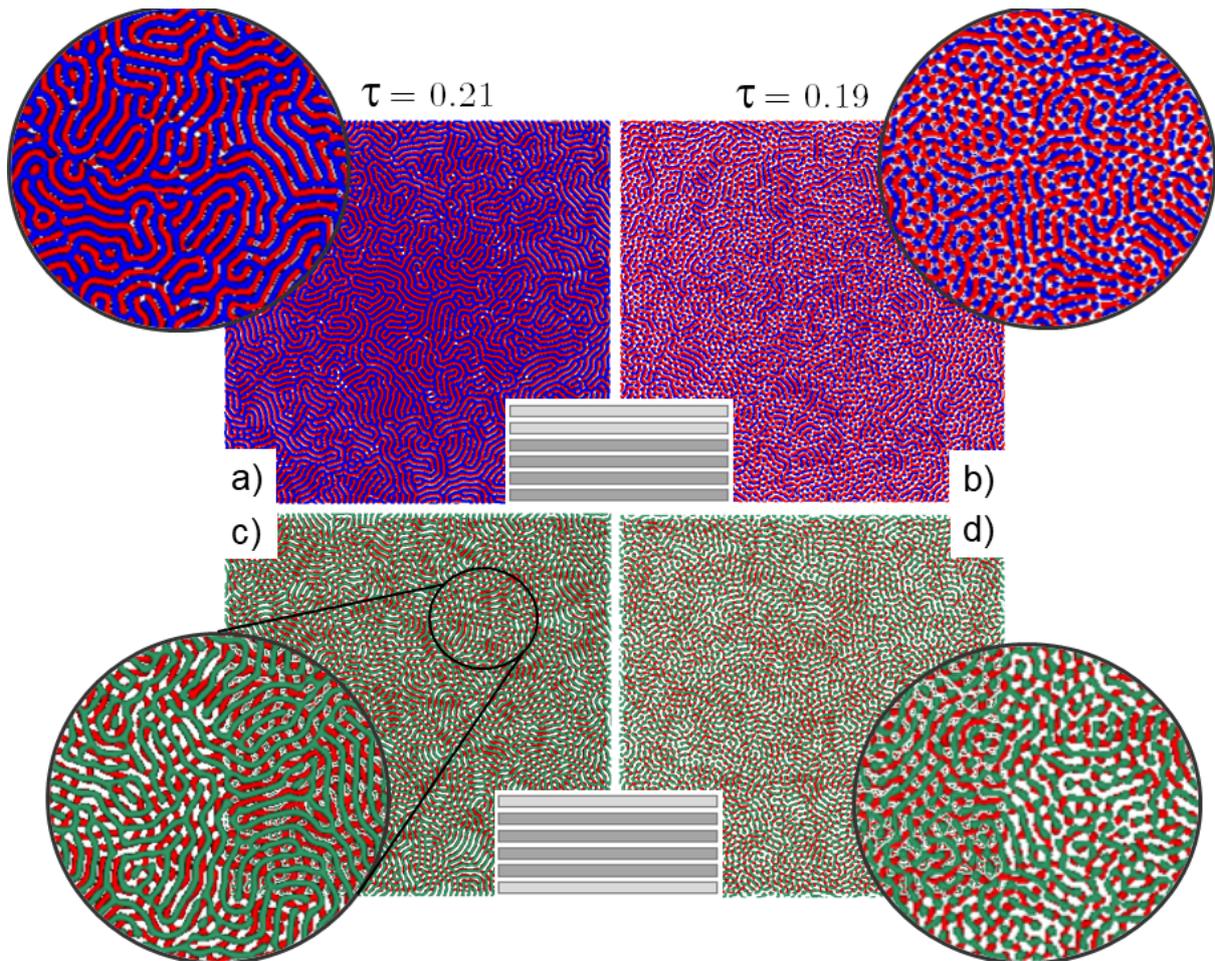


Figura 7.9: Representación 2D de dos capas superpuestas en el sistema multicapas correspondiente a 6 capas para  $\tau_1 = 0.21$  y  $\tau_2 = 0.19$  a tiempo inicial de simulación. Se muestra una región ampliada para cada imagen. Se puede observar como al cambiar los valores de  $\tau$  es diferente el mecanismo por el cual se desarrolla la transición al equilibrio.

este caso, debido a la presencia de fluctuaciones termodinámicas, en el sistema se nuclean dominios de fase estable en la fase metaestable. Los dominios crecen o decrecen dependiendo de su tamaño. En orden de que se produzca la transición, el sistema necesita generar una fluctuación grande en magnitud y reducida en extensión para formar un pequeño dominio de la fase de equilibrio, conocido como un núcleo crítico, por encima del cual los dominios crecen creando regiones con la nueva fase de equilibrio. Si tal fluctuación supera en extensión al núcleo crítico, entonces la fase de equilibrio propaga libremente a través de todo el sistema produciendo la transición. En el caso cuando el sistema se encuentra localizado en una región inestable del diagrama de fase, el meca-

nismo de relajación se denomina descomposición espinodal. Contrario a lo que ocurre en nucleación y crecimiento, en la descomposición espinodal hay al menos un modo en las fluctuaciones que desestabiliza al sistema, lo cual origina que el proceso de relajación se inicie rápidamente. A tiempos cortos, la formación espontánea y descorrelacionada de dominios produce un patrón desordenado, con orden traslacional y orientacional de corto alcance.

En este caso, ambas simulaciones para  $\tau = 0.19$  y  $\tau = 0.21$  se realizaron en el régimen espinodal. En el caso de  $\tau = 0.21$ , se observan dominios mas pequeños y mayor coarsening a menores tiempos, tal como se muestra en la figura 7.9 a) y c) para el estado inicial del sistema en dos capas. Allí puede verse claramente la simetría cilíndrica de ambas capas descorrelacionada, producto de los diferentes dominios donde propagó el orden. Es por eso que luego el sistema (inicialmente no acoplado) interactúa mediante el movimiento de dominios y aniquilación de defectos, dando lugar a distintos tiempos y longitudes de ordenamiento en función del tamaño del sistema.

El caso donde  $\tau = 0.19$  se muestra en la figura 7.9 b) y d), allí puede verse que a tiempos cortos no existe una evidente simetría y es por ello que el sistema nace correlacionado desde tiempos iniciales, propagándose el orden simultáneamente en todo el sistema multicapa cuasi invariante al tamaño del mismo. Es así que para  $\tau = 0.19$  se alcanzan longitudes de correlación que para  $\tau$  mas profundos es imposible de obtener.

A continuación se estudió la interacción entre las capas durante el ordenamiento. En la figura 7.10 se muestran dos capas superpuestas para un sistema multicapa correspondiente a 3 y 4 capas a tiempo final de simulación. Puede verse que en ambos casos, a tiempo final el sistema se encuentra totalmente correlacionado, siendo exactamente igual el ordenamiento alcanzado en las diferentes capas. En los paneles a) y c) de la figura 7.10 se ven dos capas consecutivas, mientras que en los paneles b) y d) se presentan las capas que se encuentran más alejadas entre sí. En ambos casos la correlación es muy grande.

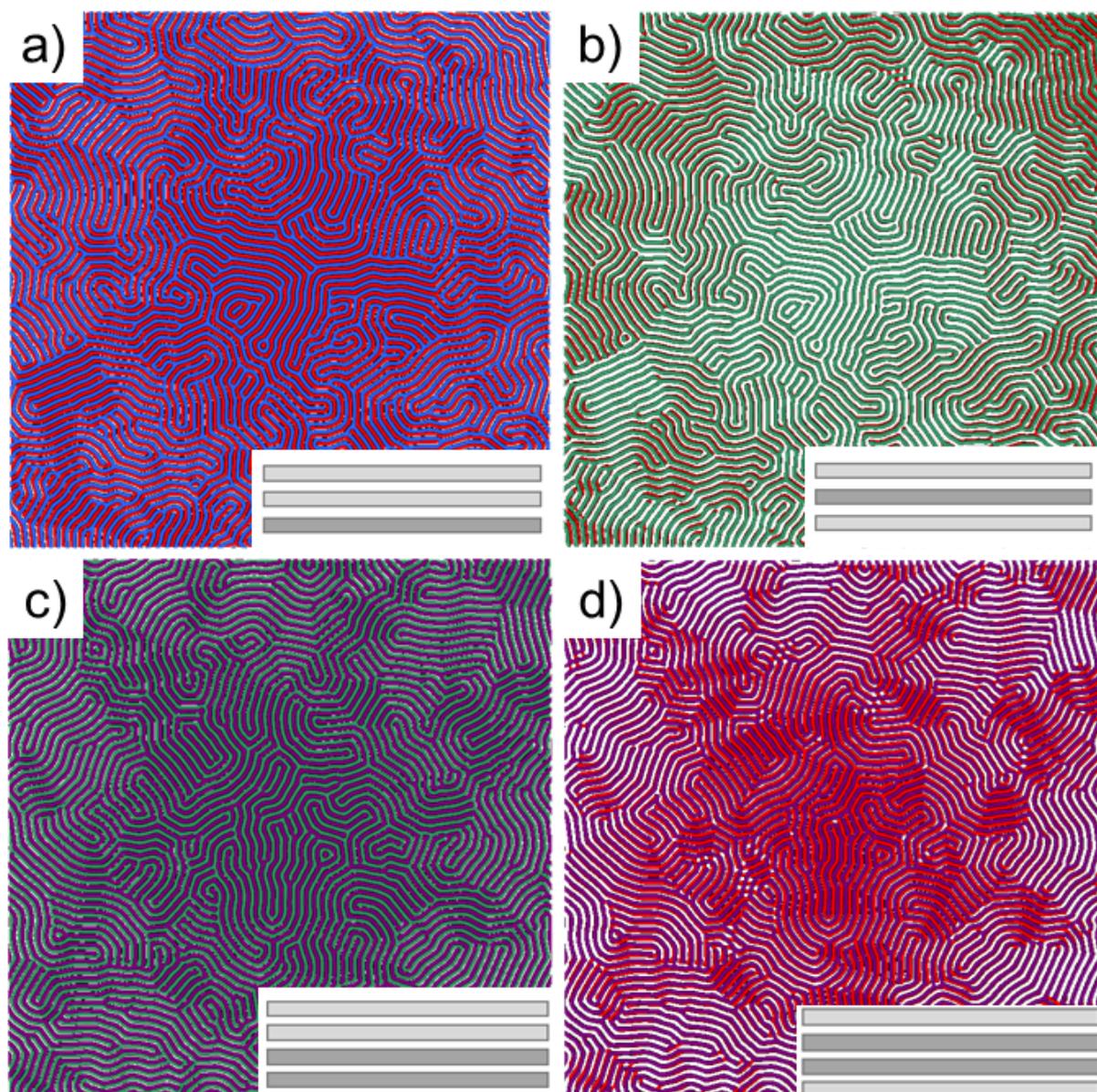


Figura 7.10: Representación 2D de dos capas superpuestas para sistemas multicapas correspondientes a 3 y 4 capas a tiempo final de simulación ( $t = 300.000$ ) y para  $\tau = 0.21$ . En el panel debajo de cada imagen se muestra detallado cuales son las capas que se encuentran superpuestas en cada caso.

En la figura 7.11 se muestran dos capas superpuestas para sistemas multicapas correspondientes a 5 y 6 capas a tiempo final de simulación. En este caso, se observa que para el sistema de 5 capas, las capas consecutivas se encuentran altamente acopladas, mientras que las capas alejadas comienzan a desacoplarse en pequeñas regiones. En la figura 7.11 para el sistema de 6 capas es posible distinguir que existen regiones para las cuales dismi-

nuye el acoplamiento entre las capas, orientándose las respectivas capas perpendiculares entre sí.

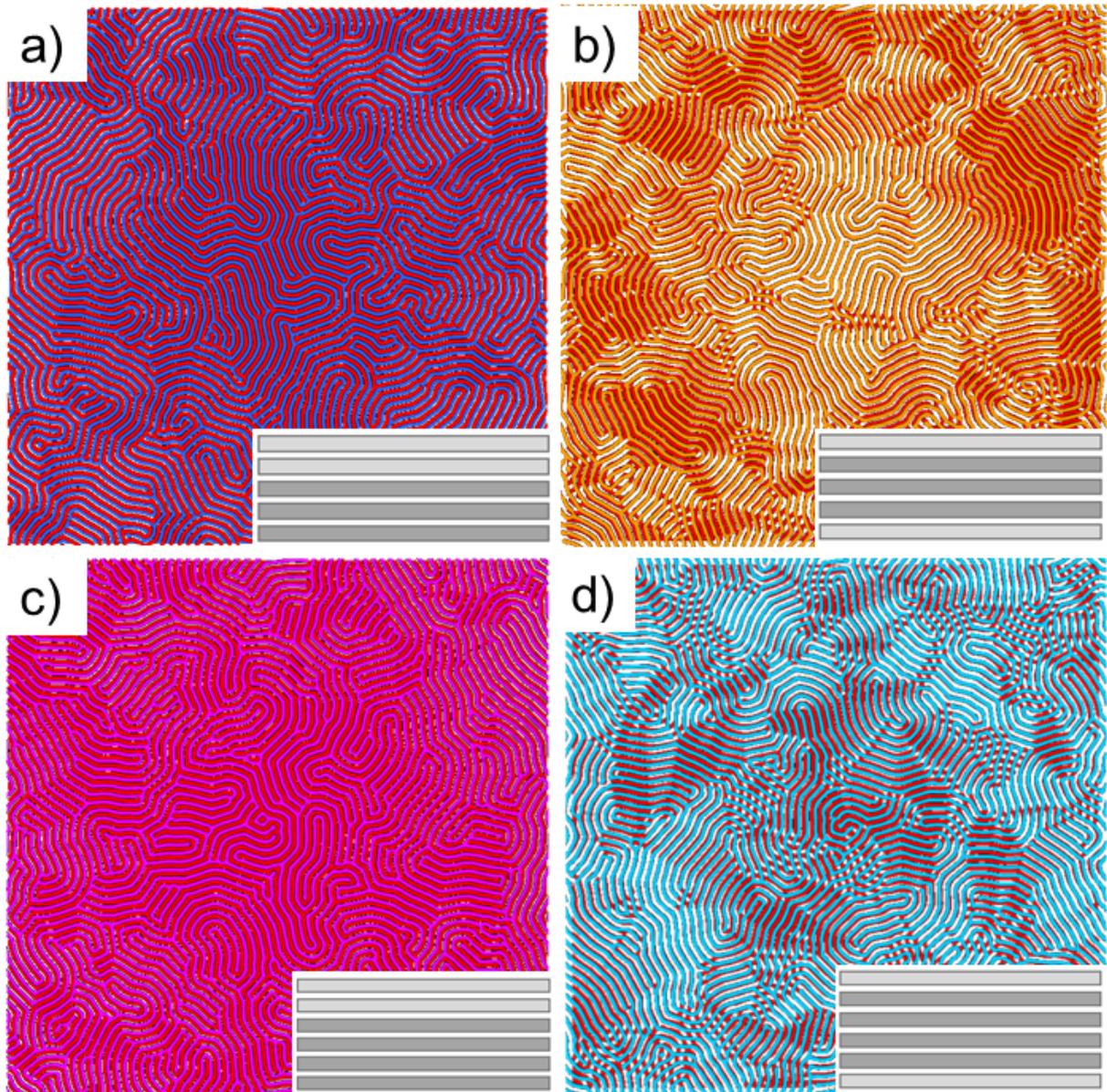


Figura 7.11: Representación 2D de dos capas superpuestas para sistemas multicapas correspondientes a 5 capas y 6 capas a tiempo final de simulación ( $t = 300.000$ ) y para  $\tau = 0.21$ . En el panel debajo de cada imagen se muestra cuales son las capas que se encuentran superpuestas en cada caso.

Este desacoplamiento parcial se muestra en detalle ampliado en la figura 7.12. En este caso se muestran dos capas intermedias alejadas y también la primera y la última capa (paneles a) y b), respectivamente). Además, se muestra un corte transversal del sistema

para diferenciar cual es la distancia entre dichas capas (paneles c) y d), respectivamente).

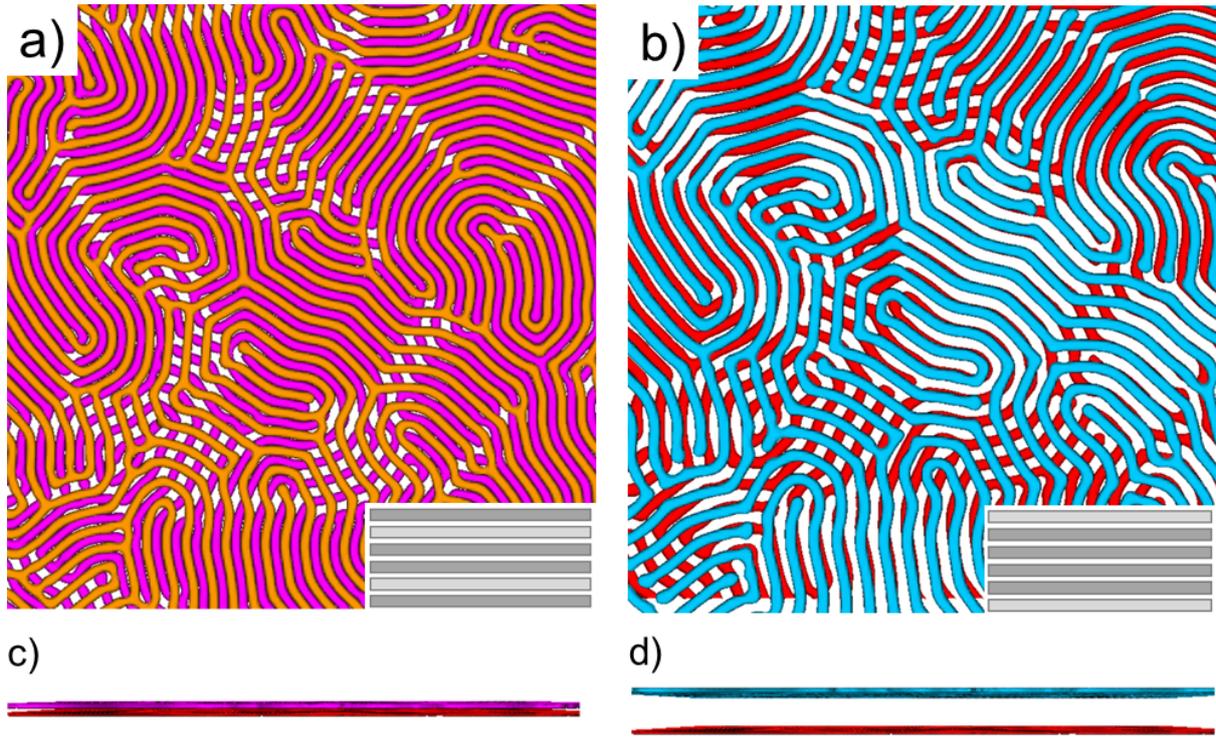


Figura 7.12: Representación 2D ampliada de dos capas superpuestas para los sistemas multicapas correspondiente a 6 capas y sus respectivos cortes transversales ( $t = 300.000$  y  $\tau = 0.21$ ). En las paneles internos se indica cuales son las capas superpuestas en cada caso.

Para analizar y cuantificar la interacción y el orden alcanzado entre las capas, se definió una nueva función de correlación, a la cual se denominó  $g_2^x(r)$ . La misma consiste en correlacionar el parámetro de orden de la capa en una dada posición  $r_1$  con la superior, tal como se muestra en el panel inferior izquierdo de la figura 7.14. Matemáticamente queda expresada como  $g_2^x(r) = \langle \psi_n(r_1)\psi_m(r_2) \rangle$ , donde  $\psi_n(r_1)$  es el parámetro de orden de la capa  $n$  y  $\psi_m(r_2)$  es el parámetro de orden de la capa  $m$  superior. Así a partir de esta nueva función de correlación, es posible medir cómo es la interacción y el orden que se transmite entre las capas a medida que aumenta el espesor del sistema. En la figura 7.14 se muestra un esquema de tal correlación cruzada y el resultado de las nuevas funciones de correlación a dos tiempos (inicial y final) para los dos valores de  $\tau$  (0.19 y 0.21). Además del decaimiento exponencial, puede verse que la función  $g_2^x(r)$  también toma valores negativos, como se observó anteriormente. En este caso, se correlacionaron

las capas más alejadas entre sí para cada sistema ( $n = 1, m = 6$ ). Se realizaron los ajustes exponenciales  $g_2^x(r) = \exp(-\xi_2^x/t)$  y se determinaron los valores del parámetro de orden orientacional  $\xi_2^x$ . En la figura 7.14 se muestra cómo evoluciona tal parámetro temporalmente para los valores de  $\tau_1 = 0.21$  y  $\tau_2 = 0.19$ .

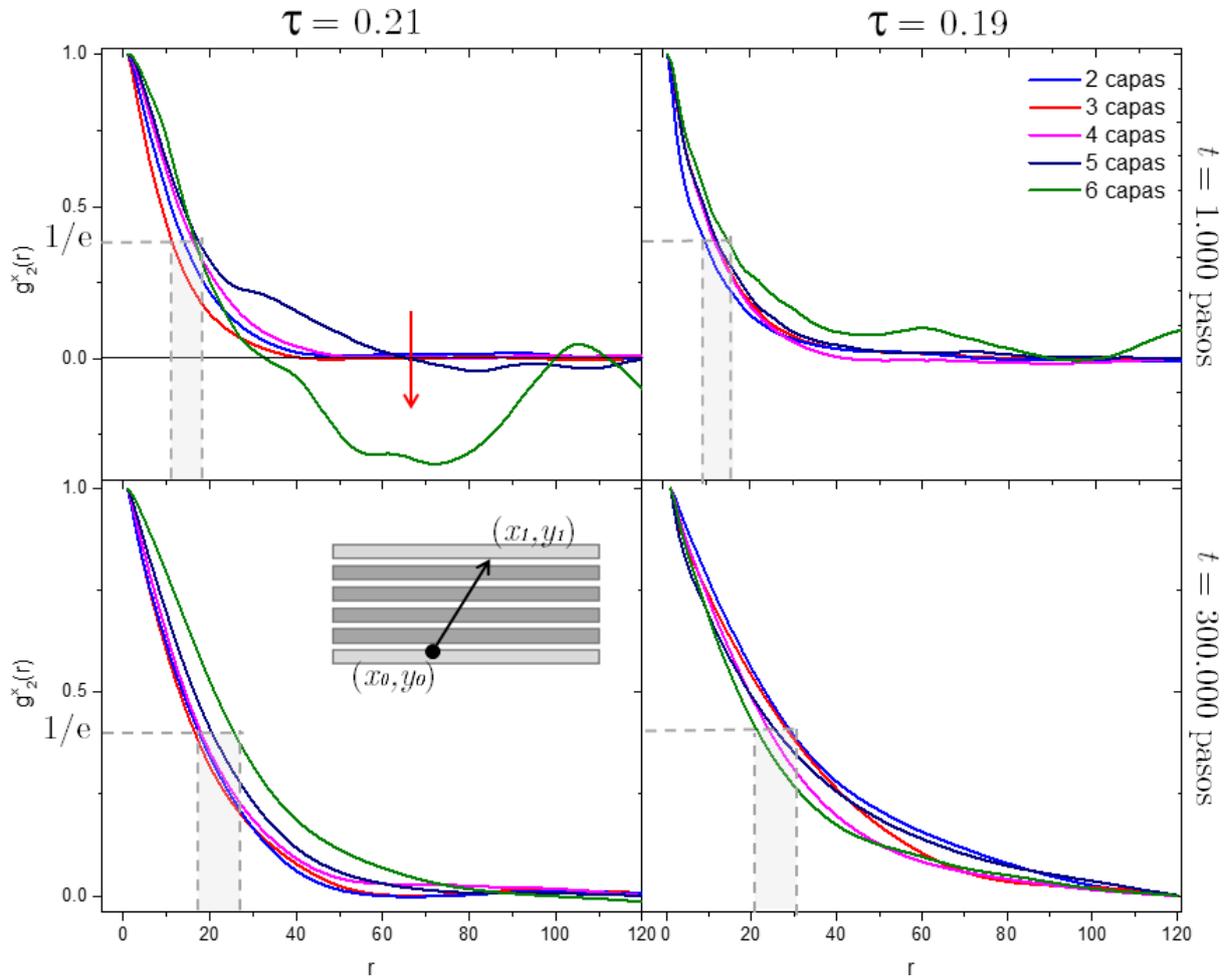


Figura 7.13: Variación de la función de correlación cruzada  $g_2^x(r)$  en función del tiempo para las distintas capas para  $\tau = 0.21$  y  $\tau = 0.19$ . En el panel inferior izquierdo se muestra un esquema representativo de dónde se calculó dicha correlación cruzada.

En la figura 7.14 puede observarse que el acoplamiento entre capas es sistemático con el número de capas para  $\tau = 0.21$ , tal como se mostró anteriormente al analizar el ordenamiento de una única capa. Esto se debe a que ambos resultados se encuentran directamente relacionados, y es que a pesar de que para los sistemas con 6 capas comienza a notarse un desacoplamiento entre las capas (figura 7.12), cómo el ordenamiento que alcanza este sistema es superior a sistemas con menor número de capas, la función de

correlación cruzada también decae más lentamente (figura 7.6).

En relación a los resultados mostrados en la figura 7.14 para  $\tau = 0.19$  es posible remarcar que el grado de ordenamiento alcanzado es superior en relación a  $\tau = 0.21$ , lo cual se encuentra relacionado también a los valores encontrados para  $g_2(r)$  en una sola capa (figura 7.6). Todos los sistemas multicapas se ordenan con cinética similar para  $\tau = 0.19$ .

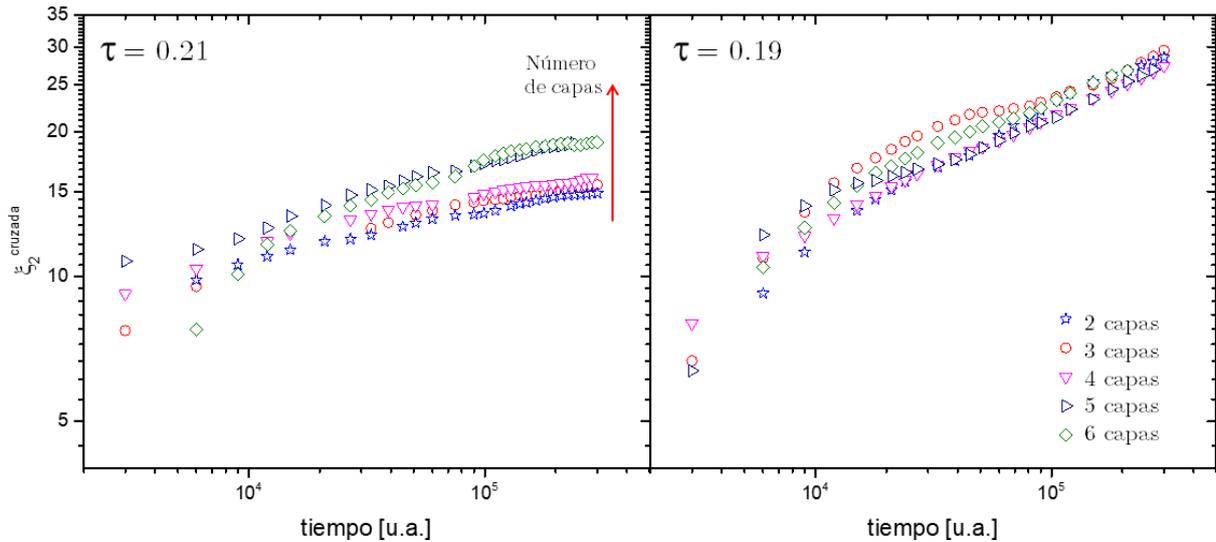


Figura 7.14: Variación del  $\xi_2^x$  entre capas en función del tiempo para las distintas capas, panel izquierdo con  $\tau = 0.21$  y panel derecho con  $\tau = 0.19$ . En el panel inferior derecho se muestra el índice correspondiente a cada una de las capas.

Finalmente, se analizó como varía el número de defectos totales (disclinaciones  $+1/2$  y  $-1/2$ ) con el tiempo. Para ello, a partir del parámetro de orden  $\psi$ , se detectaron los defectos del sistema y se sumaron a medida que transcurre el tiempo. Estos resultados, como se mencionó anteriormente, provienen de promediar cuatro simulaciones con distintas semillas para cada espesor a modo de encontrar un resultado estadísticamente confiable. En la figura 7.15 se muestra cómo varía el número de defectos en función del tiempo para cada sistema multicapa. Puede notarse que en el caso de  $\tau = 0.21$  (panel izquierdo), el comportamiento es similar para todas las capas exceptuando la monocapa, mientras que en el caso de  $\tau = 0.19$  el mismo es similar para todas las capas. Esto se debe a que, como se mencionó anteriormente, el sistema nace correlacionado desde el comienzo y la dinámica se desarrolla más rápidamente, lo cual está relacionado con un valor de  $\tau$  más

cercano al espinodal  $\tau_s$ .

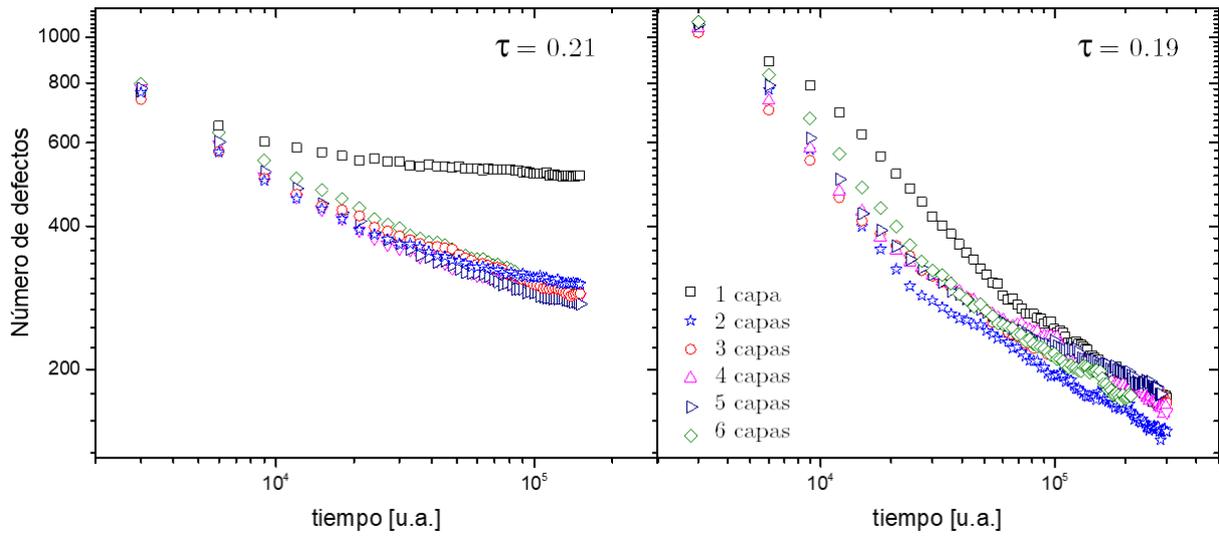


Figura 7.15: Variación del número de defectos en función del tiempo para las distintas capas para  $\tau = 0.21$  y  $\tau = 0.19$ . En el panel inferior derecho se muestra el índice correspondiente a cada una de las capas.

## 7.2. Conclusiones parciales

En este capítulo se estudió el ordenamiento de un sistema multicapas tridimensional, con espesor variando entre 1 y 6 capas interactuantes. Se analizó el grado de correlación que alcanza el sistema para dos valores de temperatura reducida. Se analizó cómo ocurre el acoplamiento entre capas y se definió una nueva función de correlación cruzada entre capas a fin de cuantificar tal orden. Se encontró que para valores más cercanos al espinodal  $\tau_s$  el ordenamiento es invariante de la escala del sistema, lo cual se explica por el hecho de que el sistema nace acoplado. Mientras que para  $\tau$  mayores, el ordenamiento del sistema aumenta con el número de capas.



# Capítulo 8

## Conclusiones generales y perspectivas a futuro

### 8.1. Conclusiones generales

En esta tesis se estudió experimental y numéricamente los mecanismos de ordenamiento de multicapas de copolímeros bloque.

Primeramente se estudió mediante técnicas experimentales y por simulaciones numéricas la dinámica de acoplamiento entre dos capas, de las cuales una se encontraba ordenada y otra desordenada. Se encontró que es posible utilizar films delgados bien ordenados como semilla para inducir el orden en sistemas de copolímeros bloque autoensamblables. Este resultado podría dar lugar a la fabricación de estructuras ordenadas tridimensionales y es un complemento para las técnicas convencionales de grafo o quimioepitaxia. Se extendieron tales simulaciones para otras simetrías.

Por otra parte, se estudió el mecanismo de autoorganización de un film delgado monocapa de copolímero bloque en  $\text{CO}_2$  en condiciones supercríticas. El tratamiento a partir de  $\text{sc-CO}_2$  resultó ser un acelerador de la dinámica de ordenamiento en comparación con tratamientos térmicos convencionales. Se encontró que en films delgados se produce una transición orientacional, donde los cilindros que inicialmente se encontraban orientados paralelos al sustrato transicionaron a una configuración perpendicular al mismo. Se compararon los resultados experimentales con simulaciones de dinámica de Cahn-Hillard y se estudió tal transición a partir de la teoría de nucleación de Avrami, donde se encontró que se origina en los defectos la transición. El tratamiento con  $\text{sc-CO}_2$  da lugar a la fabricación

de patrones bien ordenados de copolímeros de alto peso molecular con constantes de red tecnológicamente relevante de  $\sim 50$  nm, que mediante otras técnicas serían imposibles de obtener.

Además, se estudiaron las configuraciones de equilibrio de films de distintos espesores (desde la sub-monocapa hasta cuatro capas) en  $\text{CO}_2$  supercrítico. Dependiendo del espesor se favorecen estructuras de equilibrio con distinto grado de orden y orientación. El control apropiado sobre las condiciones de tratamiento con  $\text{CO}_2$  supercrítico y sobre el espesor del film delgado permite obtener patrones con orden orientacional de largo alcance, tanto en estructuras hexagonales como esmécticas. Se confirmó la estabilidad de las configuraciones a partir de cálculos de teoría autoconsistente de campos. Por otro lado, se determinó que el hinchamiento producido por el  $\text{sc-CO}_2$  *in situ* es del 40% en volumen y a partir de ello se analizaron las inestabilidades del estado hinchado que dan lugar a la reorganización del patrón. Es posible concluir que el  $\text{sc-CO}_2$  podría ser utilizado en una variedad de aplicaciones, como patrones a nanoescala, membranas de porosidad bien definida, películas fotónicas suaves y celdas solares, entre otros.

Se estudió la dinámica de ordenamiento de un sistema de multicapas tridimensionales, con espesores que varían desde la monocapa hasta seis capas. Se estudió el orden orientacional de una capa de cada sistema multicapa y se definió una nueva función de correlación para medir el acoplamiento entre las capas del sistema. Se encontraron dos regímenes en la dinámica de ordenamiento, los cuales se relacionan al régimen de nucleación y crecimiento y al espinodal.

## 8.2. Perspectivas a futuro

El trabajo de investigación realizado puede ser complementado y expandido con una serie de experimentos y simulaciones propuestos a continuación.

En los resultados expuestos en el capítulo 4, sobre el acoplamiento entre una capa ordenada y otra desordenada, sería interesante encontrar un copolímero que desarrolle una simetría cúbica para estudiar experimentalmente cómo es el acoplamiento entre la capa ordenada de cilindros y esferas. También sería importante transferir los patrones obtenidos (como los cilindros cruzados tipo grilla), con RIE o ataque químico selectivo, en orden de evaluar la calidad de la transferencia.

Respecto de los resultados del capítulo 5, donde se muestra la evolución temporal de un film delgado de copolímero de alto peso molecular en sc-CO<sub>2</sub>, se proyecta el interés de medir *in situ* la expansión del copolímero, utilizando técnicas como SAXS en una celda de alta presión. En el marco de esta tesis se desarrolló una celda *ad-hoc* adaptada para el elipsómetro local que aún no se ha podido utilizar. Primeramente, la misma contaba con ventanas de cuarzo de 3 mm que al agregar el CO<sub>2</sub> no soportaron la presión. Las mismas se reemplazaron por ventanas de zafiro de 2 mm, con las cuales aún no se ha logrado calibrar el equipo debido a que atenúan fuertemente la señal.

En el capítulo 6, al analizar la estabilidad de los films delgados en sc-CO<sub>2</sub>, cabe mencionar el interés de realizar el modelado considerando también al solvente en la simulación.

Respecto del capítulo 7, sería interesante realizar experimentos con films delgados formando multicapas de un copolímero bloque liviano, que se ordene mediante tratamientos térmicos, a fin de realizar un seguimiento de la dinámica de ordenamiento y estudiar cómo cambia el grado de ordenamiento con el aumento del espesor.

También resultaría de interés realizar simulaciones considerando diferentes condiciones de borde para lograr una discusión más adecuada con los sistemas experimentales.



# Apéndice A

## Simulaciones numéricas

### A.1. Simulaciones de copolímeros bloque

Como se mencionó en el Capítulo 2, la dinámica de ordenamiento de los films de copolímero bloque fueron modelados utilizando la energía libre de Ohta-Kawasaki [112] en combinación con la dinámica de Cahn-Hilliard [20], obteniéndose la siguiente ecuación para la evolución del sistema:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} = & \nabla^2[-\tau + a(1 - 2f)^2 + 3(\beta D)^{1/2}\psi + v(1 - 2f)\psi^2 + u\psi^3 + \\ & + 3D\nabla^2\psi + \frac{D^{3/2}}{\sqrt{\beta}}(\nabla^4\psi) + \Lambda_1\psi + \Lambda_2] \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

donde los valores de las constantes dependen de la simetría del problema.

Todas las simulaciones numéricas de esta tesis se implementaron en lenguaje CUDA y se calcularon sobre una placa gráfica *GPU Nvidia GTX1080*.

Debido a que el modelo de Ginzburg-Landau es un modelo del continuo, su implementación es matricial y una discretización apropiada del sistema a resolver suele ser suficiente. Por ello, en este caso, la ecuación de evolución fue discretizada y programada en lenguaje CUDA para su implementación en la placa GPU, como lo sugiere las figuras A.1, A.2, A.3.

En general, al parámetro de orden se lo iniciaba con valores aleatorios (sin correlacion espacial alguna) y cuya amplitud se acotaba a  $|\psi| \leq 0,01$ .

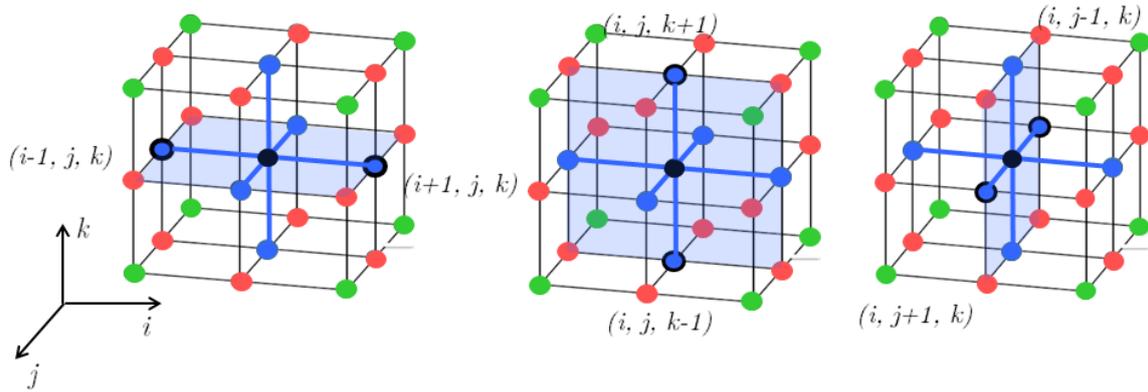


Figura A.1: Grilla de discretización 3D de los primeros seis vecinos con nomenclatura.

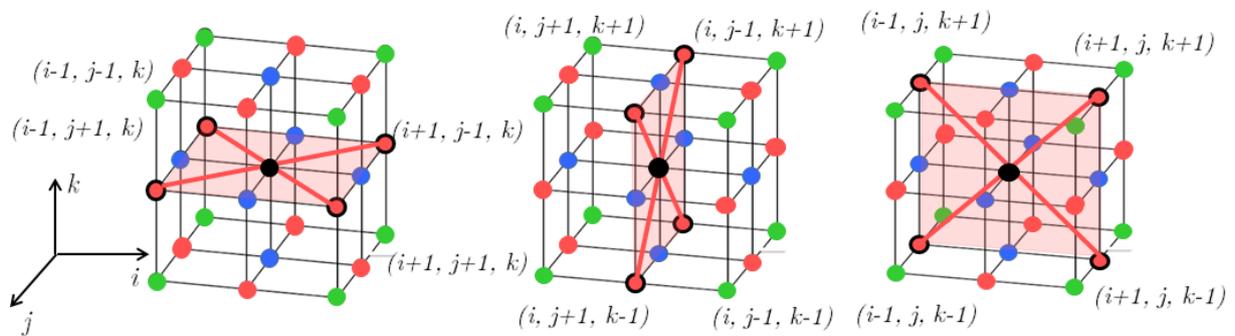


Figura A.2: Grilla de discretización 3D de los segundos doce vecinos con nomenclatura.

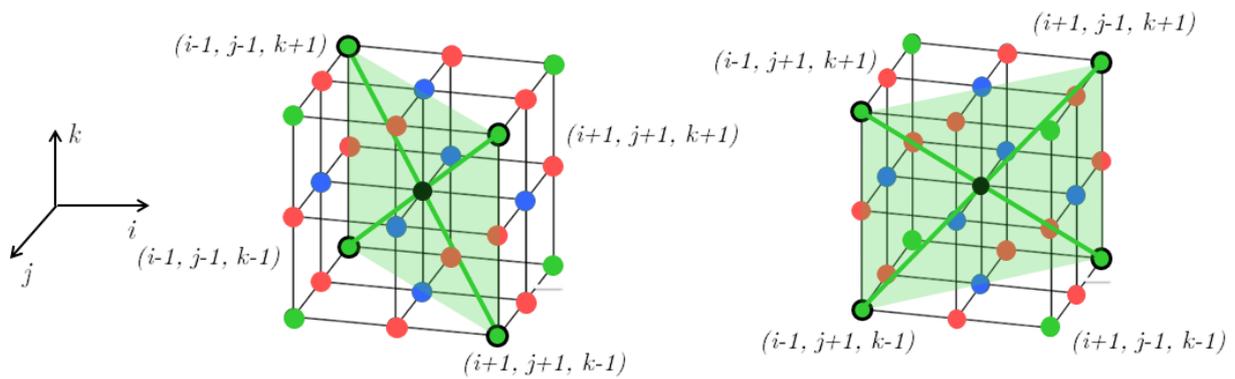


Figura A.3: Grilla de discretización 3D de los terceros seis vecinos con nomenclatura.

Sobre la grilla de las figuras A.1, A.2, A.3, las derivadas involucradas en la ecuación 2.14 se calcularon numéricamente usando diferencias finitas centradas en el espacio con la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
\nabla^2\psi &= \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial^2x}\right)_{i,j,k} + \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial^2y}\right)_{i,j,k} + \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial^2z}\right)_{i,j,k} = \\
&= \left(\frac{6}{80}\right) (\psi_{i-1,j,k} + \psi_{i+1,j,k} + \psi_{i,j,k+1} + \psi_{i,j,k-1} + \psi_{i,j-1,k} + \psi_{i,j+1,k}) + \\
&+ \left(\frac{3}{80}\right) (\psi_{i,j+1,k+1} + \psi_{i,j-1,k+1} + \psi_{i,j+1,k-1} + \psi_{i,j-1,k-1} + \psi_{i-1,j-1,k} + \psi_{i-1,j+1,k} + \\
&\quad + \psi_{i+1,j-1,k} + \psi_{i+1,j+1,k} + \psi_{i-1,j,k+1} + \psi_{i+1,j,k+1} + \psi_{i-1,j,k-1} + \psi_{i+1,j,k-1}) + \\
&+ \left(\frac{1}{80}\right) (\psi_{i-1,j-1,k+1} + \psi_{i-1,j-1,k-1} + \psi_{i+1,j+1,k+1} + \psi_{i+1,j+1,k-1} + \\
&\quad + \psi_{i-1,j+1,k+1} + \psi_{i-1,j+1,k-1} + \psi_{i+1,j-1,k+1} + \psi_{i+1,j-1,k-1})
\end{aligned} \tag{A.2}$$

La parte temporal de la ecuación A.1 se integró hacia adelante en el tiempo usando el método de Euler con un paso temporal de 0,001, para asegurar la estabilidad numérica.

En la tabla A.1 se especifican, a modo de ejemplo, posibles valores para los parámetros de la ecuación 2.14 apropiados para simular las distintas morfologías accesibles por copolímeros bloque confinados a films delgados (sistemas 3D).

Tabla A.1: Parámetros de las morfologías.

Morfología	$\tau$	$f$	$a$	$v$	$u$	$D$	$\beta$
Esferas	0.19	0.47	1.5	2.3	0.38	0.4	0.02
Cilindros	0.215	0.47	1.5	2.3	0.38	0.4	0.02

Es interesante resaltar el rendimiento de la implementación CUDA de este modelo. En sistemas de 512x512 se obtuvieron simulaciones  $\sim 730x$  veces más rápidas que su contraparte calculada en idénticas condiciones en un procesador mononúcleo *Intel I7*, mientras que para sistemas de 1024x1024, el GPU fue  $\sim 1200x$  veces más rápido.



# Bibliografía

- [1] A. A. Abate, G. T. Vu, A. D. Pezzutti, N. A. García, R. L. Davis, F. Schmid, R. A. Register, y D. A. Vega. Shear-aligned block copolymer monolayers as seeds to control the orientational order in cylinder-forming block copolymer thin films. *Macromolecules*, 49(19):7588–7596, 2016.
- [2] N. M. Abukhdeir y A. D. Rey. Defect kinetics and dynamics of pattern coarsening in a two-dimensional smectic-a system. *New Journal of Physics*, 10:063025, 2008.
- [3] J. N. L. Albert y T. H. Epps. Self-assembly of block copolymer thin films. *Materials Today*, 13(6):24–33, 2010.
- [4] K. Amundson, E. Helfand, X. Quan, y S. D. Smith. Alignment of lamellar block-copolymer microstructure in an electric field. *Macromolecules*, 26(11):2698–2703, 1993.
- [5] D. E. Angelescu. Physics and applications of diblock copolymer thin films. *Ph.D. Thesis, Princeton University*, 2003.
- [6] D. E. Angelescu, J. H. Waller, D. H. Adamson, P. Deshpande, S. Y. Chou, R. A. Register, y P. M. Chaikin. Macroscopic orientation of block copolymer cylinders in single-layer films by shearing. *Advanced Materials*, 16(19):1736–1740, 2004.
- [7] D. E. Angelescu, J. H. Waller, D. H. Adamson, P. Deshpande, S. Y. Chou, R. A. Register, y P. M. Chaikin. Macroscopic orientation of block copolymer cylinders in single-layer films by shearing. *Advanced Materials*, 16:1736–1740, 2004.
- [8] D. E. Angelescu, J. H. Waller, R. A. Register, y P. M. Chaikin. Shear-induced alignment in thin films of spherical nanodomains. *Advanced Materials*, 17(15):1878–1881, 2005.

- [9] D. E. Angelescu, J. H. Waller, D. H. Adamson, R. A. Register, y P. M. Chaikin. Enhanced order of block copolymer cylinders in single-layer films using a sweeping solidification front. *Advanced Materials*, 19:2687–2690, 2007.
- [10] M. Avrami. Kinetics of phase change. i general theory. *Journal of Chemical Physics*, 7:1103–1112, 1939.
- [11] M. Bahiana y Y. Oono. Cell dynamical system approach to block copolymers. *Physical Review A*, 41:6763–6771, Jun 1990.
- [12] J. K. Bal, T. Beuvier, M. S. Chebil, G. Vignaud, Y. Grohens, M. K. Sanyal, y A. Gibaud. Relaxation of ultrathin polystyrene films hyperswollen in supercritical carbon dioxide. *Macromolecules*, 47(24):8738–8747, 2014.
- [13] J. K. Bal, T. Beuvier, G. Vignaud, M. S. Chebil, S. Ben-Jabralla, I. Ahmed, Y. Grohens, y A. Gibaud. Swelling of poly(n-butyl methacrylate) films exposed to supercritical carbon dioxide: A comparative study with polystyrene. *Langmuir*, 32(7):1716–1722, 2016.
- [14] F. S. Bates y G. H. Fredrickson. Block copolymer thermodynamics: Theory and experiment. *Annual Review of Physical Chemistry*, 41:525–557, 1990.
- [15] F. S. Bates y G. H. Fredrickson. Block copolymers - designer soft materials. *Physics Today*, pág. 32–38, 1999.
- [16] D. A. Bernards y T. A. Desai. Nanoscale porosity in polymer films: fabrication and therapeutic applications. *Soft Matter*, 6:1621–1631, 2010.
- [17] B. C. Berry, A. W. Bosse, J. F. Douglas, R. L. Jones, y A. Karim. Orientational order in block copolymer films zone annealed below the order disorder transition temperature. *Nano Letters*, 7(9):2789–2794, 2007.
- [18] F. W. Billmeyer. *Textbook of Polymer Science (3rd Edition)*. Wiley, Universidad de Michigan, 1984.
- [19] I. Bitá, J. K. W. Yang, Y. S. Jung, C. A. Ross, E. L. Thomas, y K. K. Berggren. Graphoepitaxy of self-assembled block copolymers on two-dimensional periodic patterned templates. *Science*, 321(5891):939–943, 2008.

- [20] J. W. Cahn. Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems. *Journal of Chemical Physics*, 42:93–99, 1965.
- [21] J. Chai y J. M. Buriak. Using cylindrical domains of block copolymers to self-assemble and align metallic nanowires. *ACS Nano*, 2:489–501, 2008.
- [22] P. M. Chaikin y T. C. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 1995.
- [23] P. Chen, H. Liang, y A. C. Shi. Microstructures of a cylinder-forming diblock copolymer under spherical confinement. *Macromolecules*, 41:8938–8943, 2008.
- [24] J. Y. Cheng, C. A. Ross, V. Z. H. Chan, E. L. Thomas, R. G. H. Lammertink, y G. J. Vancso. Formation of a cobalt magnetic dot array via block copolymer lithography. *Advanced Materials*, 13(15):1174–1178, 2001.
- [25] J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, y G. Vancso. Fabrication of nanostructures with long-range order using block copolymer lithography. *Journal of Applied Physics Letters*, 81:3657–3659, 2002.
- [26] J. J. Christensen y A. J. Bray. Pattern dynamics of rayleigh-bénard convective rolls and weakly segregated diblock copolymers. *Physical Review E*, 58:5364–5370, 1998.
- [27] A. Cooper. Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide. *Journal of Materials Chemistry*, 2, 2000.
- [28] A. I. Cooper y J. M. DeSimone. Polymer synthesis and characterization in liquid/supercritical carbon dioxide. *Solid State Materials Science*, 1, 1996.
- [29] S. B. Darling. Directing the self-assembly of block copolymers. *Progress in Polymer Science*, 4(32):1152–1204, 2007.
- [30] R. L. Davis, P. M. Chaikin, y R.A. Register. Cylinder orientation and shear alignment in thin films of polystyrene-poly(n-hexyl methacrylate) diblock copolymers. *Macromolecules*, 47(15):5277–5285, 2014.
- [31] J. M. DeSimone. Practical approaches to green solvents. *Science*, 297:799–803, 2002.

- [32] P. Eaton y P. West. *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press, 2010.
- [33] S. F. Edwards. The statistical mechanics of polymers with excluded volume. *Proceedings of the Physical Society*, 85:613–624, 1965.
- [34] S. Förster, L. Apostol, y W. Bras. Scatter: software for the analysis of nano- and mesoscale small-angle scattering. *J. Appl. Cryst.*, 43:639–646.
- [35] G. H. Fredrickson y E. Helfand. Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers. *Journal of Chemical Physics*, 87:697, 1987.
- [36] K. Fukunaga, H. Elbs, R. Magerle, y G. Krausch. Large-scale alignment of abc block copolymer microdomains via solvent vapor treatment. *Macromolecules*, 33(3):947–953, 2000.
- [37] N. A. García. Física de copolímeros bloque en sistemas confinados. *Tesis de doctorado, UNS*, 2015.
- [38] N. A. García, R. A. Register, D. A. Vega, y L. R. Gómez. Crystallization dynamics on curved surfaces. *Physical Review E*, 88:012306, 2013.
- [39] N. A. García, R. L. Davis, S. Y. Kim, P. M. Chaikin, R. A. Register, y D. A. Vega. Mixed-morphology and mixed-orientation block copolymer bilayers. *RSC Advanced*, 4(72):38412–38417, 2014.
- [40] T. Ghoshal, B. Subhajit, C. O'Regan, J. D. Holmes, y M. A. Morris. Nanophase separation and structural evolution of block copolymer films: A green and clean supercritical fluid approach. *Nano Research*, 2014.
- [41] L. R. Gómez y D. A. Vega. Relaxational dynamics of smectic phases on a curved substrate. *Physical Review E*, 79:031701, 2009.
- [42] L. R. Gómez, E. M. Vallés, y D. A. Vega. Lifshitz-safran coarsening dynamics in a 2d hexagonal system. *Physical Review Letters*, 97:188302–1–188302–4, 2006.
- [43] A. Y. Grosberg y A. R. Khokhlov. *Statistical Physics of Macromolecules*. AIP Press, 1995.

- [44] N. Hadjichristidis, S. Pispas, y G. Floudas. *Block Copolymers*. Wiley-Interscience, 2003.
- [45] I. W. Hamley. *The Physics of Block Copolymers*. Oxford Univ. Press, 1998.
- [46] I. W. Hamley. Nanostructure fabrication using block copolymers. *Nanotechnology*, 14(10):R39–R54, 2003.
- [47] I. W. Hamley. Ordering in thin films of block copolymers: Fundamentals to potential applications. *Progress in Polymer Science*, 34(11):1161–1210, 2009.
- [48] C. Harrison, M. Park, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, y N. Yao. Depth profiling block copolymer microdomains. *Macromolecules*, 31(7):2185–2189, 1998.
- [49] C. Harrison, D. H. Adamson, Z. D. Cheng, J. M. Sebastian, S. Sethuraman, D. A. Huse, R. A. Register, y P. M. Chaikin. Mechanisms of ordering in striped patterns. *Science*, 290(5496):1558–1560, 2000.
- [50] C. Harrison, Z. D. Cheng, S. Sethuraman, D. A. Huse, P. M. Chaikin, D. A. Vega, J. M. Sebastian, R. A. Register, y D. H. Adamson. Dynamics of pattern coarsening in a two-dimensional smectic system. *Physical Review E*, 66:011706, 2002.
- [51] C. Harrison, D. E. Angelescu, M. Trawick, Z. D. Cheng, D. A. Huse, P. M. Chaikin, D. A. Vega, J. M. Sebastian, R. A. Register, y D. H. Adamson. Pattern coarsening in a 2d hexagonal system. *EuroPhysics Letters*, 67(5):800–806, 2004.
- [52] C. K. Harrison. Block copolymer microdomains in thin films. *Ph.D. Thesis, Princeton University*, 1999.
- [53] J.N. Hay y A. Khan. Review environmentally friendly coatings using carbon dioxide as the carrier medium. *Materials Science*, 37:4743, 2002.
- [54] M. Heckmann y B. Drossel. Cylindrical phase of block copolymers in thin films. *Macromolecules*, 41(20):7679–7686, 2008.
- [55] E. Helfand. Theory of inhomogeneous polymers: Fundamentals of the gaussian random-walk model. *Journal of Chemical Physics*, 62:999 – 1005, 1975.

- [56] E. Helfand. Block copolymer theory. iii. statistical mechanics of the microdomain structure. *Macromolecules*, 8:552–556, 1975.
- [57] Y. R. Hong, D. H. Adamson, P. M. Chaikin, y R. A. Register. Shear-induced sphere-to-cylinder transition in diblock copolymer thin films. *Soft Matter*, 5:1687–1691, 2009.
- [58] H. Hu, M. Gopinadhan, y C. Osuji. Directed self-assembly of block copolymers: A tutorial review of strategies for enabling nanotechnology with soft matter. *Soft matter*, 10, 04 2014.
- [59] S. Hur, V. Thapar, A. Ramírez-Hernández, G. Khaira, T. Segal-Peretz, P. Rincon-Delgadillo, W. Li, M. Müller, P. M. Nealey, y J. J. de Pablo. Molecular pathways for defect annihilation in directed self-assembly. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(46):14144–14149, 2015.
- [60] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 3rd ed. edition, 2011.
- [61] Y. H. Hur J. W. Jeong, Park M. J. Kim B. J. Kim H. J. Kim, J. M. Kim, y Y. S. Jung. Proximity injection of plasticizing molecules to self-assembling polymers for large-area, ultrafast nanopatterning in the sub-10-nm regime. *Acs Nano*, 7(8): 6747–6757, 2013.
- [62] H. Jung, D. Hwang, E. Kim, B. Kim, W. B. Lee, J. Poelma, J. Kim, C. J. Hawker, J. Huh, D. Y. Ryu, y J. Bang. Combined epitaxial self-assembly of block copolymer lamellae on a hexagonal pre-pattern within microgrooves. *ACS Nano*, 5(8):6164–6173, 2011.
- [63] S. G. Kazarian. Polymer processing with supercritical fluids. *Polymer Science*, 42, 2000.
- [64] F. C. Keber, E. Loiseau, T. Sanchez, S. J. DeCamp, L. Giomi, M. J. Bowick, M. C. Marchetti, Z. Dogic, y A. R. Bausch. Topology and dynamics of active nematic vesicles. *Science*, 345:1135–1139, 2010.

- [65] G. Kim y M. Libera. Morphological development in solvent cast polystyrene-polybutadiene-polystyrene (sbs) triblock copolymer thin films. *Macromolecules*, 31(8):2569–2577, 1998.
- [66] H. Kim, S. Park, y W. Hinsberg. Block copolymer based nanostructures: Materials, processes, and applications to electronics. *Chemical Review*, 110(1):146–177, 2010.
- [67] S. O. Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. de Pablo, y P. F. Nealey. Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates. *Nature*, 424(6947):411–414, 2003.
- [68] S. O. Kim, J. Gwyther, I. Manners, P. M. Chaikin, y R. A. Register. Metal-containing block copolymer thin films yield wire grid polarizers with high aspect ratio. *Advanced Materials*, 26(5):791–795, 2014.
- [69] S. O. Kim, A. Nunns, J. Gwyther, R. L. Davis, I. Manners, P. M. Chaikin, y R. A. Register. Large-area nanosquare arrays from shear-aligned block copolymer thin films. *Nano Letters*, 14(10):5698–5705, 2014.
- [70] S. Y. Kim, J. Gwyther, I. Manners, P. M. Chaikin, y R. A. Register. Metal-containing block copolymer thin films yield wire grid polarizers with high aspect ratio. *Advanced Materials*, 26:791–795, 2014.
- [71] A. Knoll, A. Horvat, K. S. Lyakhova, G. Krausch, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, y R. Magerle. Phase behavior in thin films of cylinder-forming block copolymers. *Physical Review Letters*, 89(3), 2002.
- [72] A. Knoll, R. Magerle, y G. Krausch. Phase behavior in thin films of cylinder-forming aba block copolymers: Experiments. *The Journal of Chemical Physics*, 120(2):1105–1116, 2004.
- [73] A. Knoll, L. Tsarkova, y G. Krausch. Nanoscaling of microdomain spacings in thin films of cylinder-forming block copolymers. *Nano Letters*, 7(3):843–846, 2007.
- [74] H. Kodama y M. Doi. Shear induced instability of the lamellar phase of a block copolymer. *Macromolecules*, 29(7):2652–2658, 1996.

- [75] T. Koga, Y. Seo, Y. Zhang, K. Shin, K. Kusano, K. Nishikawa, M. Rafailovich, J. C. Sokolov, B. Chuand D. Peifferand R. Occhiogrosso, y S. K. Satija. Density-fluctuation-induced swelling of polymer thin films in carbon dioxide. *Physical Review Letters*, 89:125506, 2002.
- [76] T. Koga, Y. S. Seo, S. K. Shin, Y. Zhang, M. H. Rafailovich, B. Chu, y S. K. Satija. The role of elasticity in the anomalous swelling of polymer thin films in density fluctuating supercritical fluids. *Macromolecules*, 36(14):5236–5243, 2003.
- [77] B. K. Kuila, P. Formanek, y M. Stamm. Multilayer polymer thin films for fabrication of ordered multifunctional polymer nanocomposites. *Nanoscale*, 5(31):10849–10852, 2013.
- [78] R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, J. E. van den Enk, V. Z. H. Chan, E. L. Thomas, y G. J. Vancso. Nanostructured thin films of organic-organometallic block copolymers: One-step lithography with poly(ferrocenylsilanes) by reactive ion etching. *Advanced Materials*, 12:98–103, 2000.
- [79] L. Leibler. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules*, 13:1602–1617, 1980.
- [80] R. R. Li, P. D. Dapkus, M. E. Thompson, W. G. Jeong, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, y D. H. Adamson. Dense arrays of ordered gaas nanostructures by selective area growth on substrates patterned by block copolymer lithography. *Applied Physics Letters*, 76:1689–1691, 2000.
- [81] W. Li y M. Müller. Defects in the self-assembly of block copolymers and their relevance for directed self-assembly. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 6:187–216, 2015.
- [82] W. Li y S. Yang. Creation of sub-20-nm contact using diblock copolymer on a 300 mm wafer for complementary metal oxide semiconductor applications. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 25(6):1982–1984, 2007. ISSN 1071-1023.
- [83] W. Li, M. Liu, F. Qiu, y A. Shi. Phase diagram of diblock copolymers confined in thin films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(17):5280–5288, 2013.

- [84] X. W. Yuan Li, I. C. Sanchez, P. K. Johnston, y P. F. Green. Ordering in asymmetric block copolymer films by a compressible fluid. *Journal of Physical Chemistry B*, 111:16–25, 2007.
- [85] M. Luo, J. E. Seppala, J. N. L. Albert, R. L. Lewis III, N. Mahadevapuram, G. E. Stein, y T. H. Epps. Manipulating nanoscale morphologies in cylinder-forming poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene) thin films using film thickness and substrate surface chemistry gradients. *Macromolecules*, 46(5):1803–1811, 2013.
- [86] M. Luo, D. M. Scott, y T. H. Epps. Writing highly ordered macroscopic patterns in cylindrical block polymer thin films via raster solvent vapor annealing and soft shear. *ACS Macro Letters*, 4(5):516–520, 2015.
- [87] V. Hietaniemi M. Sihvonen, E. Jarvenpaa y R. Huopalahti. Advances in supercritical carbon dioxide technologies. *Trends in Food Science and Technology*, 10:217, 1999.
- [88] M. Ma, K. Titievsky, E. L. Thomas, y G. C. Rutledge. Continuous concentric lamellar block copolymer nanofibers with long range order. *Nano Letters*, 9:1678–1683, 2009.
- [89] R. Magerle. Nanotomography. *Physical Review Letters*, 85:2749–2752, Sep 2000.
- [90] L. Mandelkern. Crystallization kinetics of homopolymers: overall crystallization: a review. *Biophysical Chemistry*, 2-3:109–116, 2004.
- [91] A. P. Marencic y R. A. Register. Controlling order in block copolymer thin films for nanopatterning applications. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 1:277–297, 2010.
- [92] A. P. Marencic, M. W. Wu, R. A. Register, y P. M. Chaikin. Orientational order in sphere-forming block copolymer thin films aligned under shear. *Macromolecules*, 40(20):7299–7305, 2007.
- [93] A. P. Marencic, D. H. Adamson, P. M. Chaikin, y R. A. Register. Shear alignment and realignment of sphere-forming and cylinder-forming block-copolymer thin films. *Physical Review E*, 81(1):011503, 2010.

- [94] A. P. Marencic, P. M. Chaikin, y R. A. Register. Orientational order in cylinder-forming block copolymer thin films. *Physical Review E*, 86(2):021507, 2012.
- [95] M. Matsen. Effect of architecture on the phase behavior of ab-type block copolymer melts. *Macromolecules*, 45, 2012.
- [96] M. W. Matsen. The standard gaussian model for block copolymer melts. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14:R21–R47, 2002.
- [97] M. W. Matsen. Self-consistent field theory and its applications. *Soft Matter*, 1: 87–178, 2006.
- [98] M. W. Matsen y F. S. Bates. Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules*, 29:1091–1098, 1996.
- [99] E. A. Matsumoto, D. A. Vega, A. D. Pezzutti, N. A. García, P. M. Chaikin, y R. A. Register. Wrinkles and splay conspire to give positive disclinations negative curvature. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(41):12639–12644, 2015.
- [100] L. Meli, J. Q. Pham, K. P. Johnston, y P. F. Green. Polystyrene thin films in  $\text{CO}_2$ . *Phys. Rev. E*, 69:051601, 2004.
- [101] N. A. Melosh, P. Lipic, F. S. Bates, F. Wudl, G. D. Stucky, G. H. Fredrickson, y B. F. Chmelka. Molecular and mesoscopic structures of transparent block copolymer-silica monoliths. *Macromolecules*, 32:4332, 1999.
- [102] B. Michal. Synthesis and characterization of polystyrene-poly(n-hexylmethacrylate) diblock copolymers. *BSE Thesis, Princeton University*, 2010.
- [103] G. H. Michler. *Microscopy of Polymers*. Springer Laboratory, 2008.
- [104] P. Mokarian-Tabari, T. W. Collins, J. J. D. Holmes, y M. A. Morris. Cyclical flipping of morphology in block copolymer thin films. *ACS Nano*, 5:4617–4623, 2011.
- [105] T. L. Morkved, M. Lu, A. M. Urbas, E. E. Ehrichs, H. M. Jaeger, P. Mansky, y T. P. Russell. Local control of microdomain orientation in diblock copolymer thin films with electric fields. *Science*, 273(5277):931–933, 1996.

- [106] M. Müller y J. J. de Pablo. Computational approaches for the dynamics of structure formation in self-assembling polymeric materials. *Annual Review of Materials Research*, 43(43):1–34, 2013.
- [107] M. Müller y F. Schmid. Incorporating fluctuations and dynamics in self-consistent field theories for polymer blends. *Advanced Polymer Science*, 185:1–58, 2005.
- [108] U. Nagpal, M. Müller, P. F. Nealey, y J. J. de Pablo. Free energy of defects in ordered assemblies of block copolymer domains. *ACS Macro Letters*, 1(1):418–422, 2012.
- [109] K. Naito, H. Hieda, M. Sakurai, Y. Kamata, y K. Asakawa. 2.5-inch disk patterned media prepared by an artificially assisted self-assembling method. *IEEE Transactions on Magnetics*, 38:1949–1951, 2002.
- [110] S. Ndoni, M. E. Vigild, y R. H. Berg. Nanoporous materials with spherical and gyroid cavities created by quantitative etching of polydimethylsiloxane in polystyrene-polydimethylsiloxane block copolymers. *Journal of American Chemical Society*, 125:13366–13367, 2003.
- [111] D. R. Nelson. *Defects and Geometry in Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2002.
- [112] T. Ohta y K. Kawasaki. Equilibrium morphology of block copolymer melts. *Macromolecules*, 19(10):2621–2632, 1986.
- [113] Y. Oono y S. Puri. Study of phase-separation dynamics by use of cell dynamical systems. i. modeling. *Physical Review A*, 38:434–453, Jul 1988.
- [114] M. Park, P. Chaikin, R. Register, y D. Adamson. Block copolymer lithography: periodic arrays of 1011 holes in 1 square centimeter. *Science*, 276:1401, 1997.
- [115] M. Park, P. Chaikin, R. Register, y D. Adamson. Large area dense nanoscale patterning of arbitrary surfaces. *Applied Physics Letters*, 79:257–259, 2001.
- [116] S. Park, D. H. Lee, J. Xu, B. Kim, S. W. Hong, U. Jeong, T. Xu, y T. P. Russell. Macroscopic 10-terabit-per-square-inch arrays from block copolymers with lateral order. *Science*, 323:1030–1033, 2009.

- [117] V. Pelletier, K. Asakawa, M. Wu, D. H. Adamson, R. A. Register, y P. M. Chaikin. Aluminum nanowire polarizing grids: Fabrication and analysis. *Applied Physics Letters*, 88:211114, 2006.
- [118] A. Pezzutti, D. A Vega, y M. A. Villar. Dynamics of dislocations in a two-dimensional block copolymer system with hexagonal symmetry. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 369(1935):335–350, 2011.
- [119] A. Pezzutti, L. R. Gómez, y D. A. Vega. Smectic block copolymer thin films on corrugated substrates. *Soft Matter*, 11:2866–2873, 2015.
- [120] A. D. Pezzutti, L. R. Gómez, M. A. Villar, y D. A. Vega. Defect formation during a continuous phase transition. *EuroPhysics Letters*, 87:66003, 2009.
- [121] S. Pujari, M. A. Keaton, P. M. Chaikin, y R. A. Register. Alignment of perpendicular lamellae in block copolymer thin films by shearing. *Soft Matter*, 8(19):5358–5363, 2012.
- [122] S. Qi y Z. G. Wang. *Physical Review E*, 55:1682–1697, 1997.
- [123] Z. Qiang, L. H. Zhang, G. E. Stein, K. A. Cavicchi, y B. D. Vogt. Unidirectional alignment of block copolymer films induced by expansion of a permeable elastomer during solvent vapor annealing. *Macromolecules*, 47:1109–1116, 2014.
- [124] M. S. Capel R. J. Albalak y E. L. Thomas. Solvent swelling of roll-cast triblock copolymer films. *Polymer*, 39:1647–1656, 1998.
- [125] V. S. RamachandraRao, R. R. Gupta, T. P Russell, y J. J. Watkins. Enhancement of diblock copolymer ordering kinetics by supercritical carbon dioxide annealing. *Macromolecules*, 34:7923–7925, 2001.
- [126] C. Ramireddy, Z. Tuzar, K. Prochazka, S. E. Webber, y P. Munk. Styrene-tert-butyl methacrylate and styrene-methacrylic acid block copolymers: synthesis and characterization. *Macromolecules*, 25:2541–2545, 1992.
- [127] L. Rayleigh. On The Instability Of Jets. *Proceedings of the London Mathematical Society*, 10(1):4–12, 1878.

- [128] S. R. Ren, I. W. Hamley, P. I. C. Teixeira, y P. D. Olmsted. Cell dynamics simulations of shear-induced alignment and defect annihilation in stripe patterns formed by block copolymers. *Physical Review E*, 63(4):041503, 2001.
- [129] R. Reverchon, E.; Adami. Nanomaterials and supercritical fluids. *Journal of Supercritical Fluid*, 37, 2006.
- [130] F. Rose, J. K. Bosworth, E. A. Dobisz, y R. Ruiz. Three-dimensional mesoporous structures fabricated by independent stacking of self-assembled films on suspended membranes. *Nanotechnology*, 22(3):035603, 2011.
- [131] C. A. Ross, K. K. Berggren, J. Y. Cheng, Y. S. Jung, y J.-B. Chang. Three-dimensional nanofabrication by block copolymer self-assembly. *Advanced Materials*, 26:4386–4396, 2014.
- [132] M. Rubinstein y R. H. Colby. *Polymer Physics*. Clarendon Press, 2003.
- [133] R. Ruiz, H. Kang, F. A. Detcheverry, Elizabeth E. Dobisz, Dan S. Kercher, Thomas R. Albrecht, Juan J. de Pablo, y Paul F. Nealey. Density multiplication and improved lithography by directed block copolymer assembly. *Science*, 321(5891): 936–939, 2008.
- [134] A. V. G. Ruzette, P. Banerjee, A. M. Mayes, M. Pollard, T. P. Russell, R. Jerome, T. Slawacki, R. Hjelm, y P. Thiyagarajan. Phase behavior of diblock copolymers between styrene and n-alkyl methacrylates. *Macromolecules*, 31:8509–8516, 1998.
- [135] T. Sarbu, T. Styranec, y E. J. Beckman. Non-fluorous polymers with very high solubility in supercritical co2 down to low pressure. *Nature*, 405, 2000.
- [136] F. Schmid. Self-consistent-field theories for complex fluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10:8105–8138, 1998.
- [137] R. A. Segalman. Patterning with block copolymer thin films. *Materials Science and Engineering*, 8:191–226, 2005.
- [138] R. A. Segalman, H. Yokoyama, y E. J. Kramer. Graphoepitaxy of spherical domain block copolymer films. *Advanced Materials*, 13:1152, 2001.

- [139] A. N. Semenov. Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts. *Soviet Physics*, 61:733, 1985.
- [140] R. A. Sheldon. Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. *Green Chemistry*, 7:267–278, 2005.
- [141] Y. Shiwa, T. Taneike, y Y. Yokojima. Scaling behavior of block copolymers in spontaneous growth of lamellar domains. *Physical Review Letters*, 77:4378–4381, 1996.
- [142] U. Siemann. Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production. *In Scattering Methods and the Properties of Polymer Materials*, 97:1–14, 2004.
- [143] G. Singh, K. G. Yager, B. Berry, H. Kim, y A. Karim. Dynamic thermal field-induced gradient soft-shear for highly oriented block copolymer thin films. *ACS Nano*, 6(11):10335–10342, 2012.
- [144] C. Sinturel, M. Vayer, M. Morris, y M. A. Hillmyer. Solvent vapor annealing of block polymer thin films. *Macromolecules*, 46(14):5399–5415, 2013.
- [145] E. Sivaniah, Y. Hayashi, M. Iino, T. Hashimoto, y K. Fukunaga. Observation of perpendicular orientation in symmetric diblock copolymer thin films on rough substrates. *Macromolecules*, 36(16):5894–5896, 2003.
- [146] R. Spencer y R. A. Wickham. Simulation of nucleation dynamics at the cylinder-to-lamellar transition in a diblock copolymer melt. *Soft Matter*, 9:3373–3382, 2013.
- [147] D. Sundrani y S. J. Sibener. Spontaneous spatial alignment of polymer cylindrical nanodomains on silicon gratings. *Macromolecules*, 35:8531–8539, 2002.
- [148] D. Sundrani, S. B. Darling, y S. J. Sibener. Guiding polymers to perfection: Macroscopic alignment of nanoscale domains. *Nano Letters*, 4(2):273–276, 2004.
- [149] H. Takahashi, N. Laachi, K. T. Delaney, S.M. Hur, C. J. Weinheimer, D. Shykind, y G. H. Fredrickson. Defectivity in laterally confined lamella-forming diblock copolymers: Thermodynamic and kinetic aspects. *Macromolecules*, 45(45):6253–6265, 2012.

- [150] A. K. G. Tavakkoli, K. W. Gotrik, A. F. Hannon, A. Alexander-Katz, C. A. Ross, y K. K. Berggren. Templating three-dimensional self-assembled structures in bilayer block copolymer films. *Science*, 336:1294–1298, 2012.
- [151] A. K. G. Tavakkoli, S. M. Nicase, A. Alexander-Katz, C. A. Ross, y K. K. Berggren. Multilayers block copolymer meshes by ortogonal self-assembly. *Nature Communications*, 10518:1–10, 2016.
- [152] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, y T. P. Russell. Ultrahigh-density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates. *Science*, 290:2126–2129, 2000.
- [153] D. L. Tomasko, H. B. Li, D. H. Liu, X. M. Han, M. J. Wingert, L. J. Lee, y K. W. Koelling. A review of co2 applications in the processing of polymers. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 42, 2003.
- [154] L. Tsarkova, A. Knoll, G. Krausch, y R. Magerle. Substrate-induced phase transitions in thin films of cylinder-forming diblock copolymer melts. *Macromolecules*, 39(10):3608–3615, 2006.
- [155] A. M. Urbas, E. L. Thomas, H. Kriegs, G. Fytas, R. S. Penciu, y L. N. Economou. Acoustic excitations in a self-assembled block copolymer photonic crystal. *Physical Review Letters*, 90:108302, 2003.
- [156] D. A. Vega, C. K. Harrison, D. E. Angelescu, M. L. Trawick, D. A. Huse, P. M. Chaikin, y R. A. Register. Ordering mechanisms in two-dimensional sphere-forming block copolymers. *Physical Review E*, 71(6):061803, 2005.
- [157] D. A. Vega, L. R. Gómez, A. D. Pezzutti, F. Pardo, P. M. Chaikin, y R. A. Register. Coupling between mean curvature and textures in block copolymer thin films deposited on curved substrates. *Soft Matter*, 9:9385–9391, 2013.
- [158] B. D. Vogt, V. S. RamachandraRao, R.R. Gupta, K. A. Lavery, T. J. Francis, T. P. Russell, y J. J. Watkins. Phase behavior of polystyreneblock-poly(n-alkyl methacrylate)s dilated with carbon dioxide. *Macromolecules*, 36:4029–4036, 2003.

- [159] G. T. Vu, A. A. Abate, L. R. Gómez, A. D. Pezzutti, R. A. Register, D. A. Vega, y F. Schmid. Curvature as a guiding field for patterns in thin block copolymer films. *Phys. Rev. Lett.*, 121:087801, 2018.
- [160] L. Wang, H. Huang, y T. He. Rayleigh instability induced cylinder-to-sphere transition in block copolymer micelles: Direct visualization of the kinetic pathway. *ACS Macro Letters*, 3(5):433–438, 2014.
- [161] J. J. Watkins, G. D. Brown, V. S. RamachandraRao, M. A. Pollard, y T. P. Russell. Phase separation in polymer blends and diblock copolymers induced by compressible solvents. *Macromolecules*, 32:7737–7740, 1999.
- [162] R. A. Wickham y A. Shiand Z. Wang. Nucleation of stable cylinders from a metastable lamellar phase in a diblock copolymer melt. *Journal of Chemical Physics*, 118:10293–10305, 2003.
- [163] Y. Wu, G. Cheng, K. Katsov, S. W. Sides, J. Wang, J. Tang, G. H. Fredrickson, M. Moskovits, y G. D. Stucky. Composite mesostructures by nano-confinement. *Nature Materials*, 3:816–822, 2004.
- [164] N. Xie, W. Li, F. Qiu, y A.-C. Shi. New strategy of nanolithography via controlled block copolymer self-assembly. *Soft Matter*, 9:536–542, 2013.
- [165] K. G. Yager, N. J. Fredin, X. Zhang, B. C. Berry, A. Karim, y R. L. Jones. Evolution of block-copolymer order through a moving thermal zone. *Soft Matter*, 6(1):92–99, 2010.
- [166] Y. Yang, F. Qiu, H. Zhang, y Y. Yang. Cylindrical phase of diblock copolymers confined in thin films. a real-space self-consistent field theory study. *Polymer*, 47(6):2205–2216, 2006.
- [167] Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, y Y. Yang. Effects of solvent mixtures on the nanoscale phase separation in polymer solar cells. *Advanced Functional Materials*, 18:1783–1789, 2008.
- [168] B. Yu, B. Li, Q. Jin, D. Ding, y A. Shi. Confined self-assembly of cylinder-forming diblock copolymers: effects of confining geometries. *Soft Matter*, 7:10227–10240, 2011.

- [169] A. S. Zalusky, R. Olayo-Valles, J. H. Wolf, y M. A. Hillmyer. Ordered nanoporous polymers from polystyrene-poly lactide block copolymers. *Journal of American Chemical Society*, 124:12761–12773, 2002.
- [170] H. Zhang, J. Zhang, Y. Yang, y X. Zhou. *Journal of Chemical Physics*, 106:784–792, 1997.
- [171] J. C. Zhao, S. C. Jiang, X. Ji, L. J. An, y B. Z. Jiang. Study of the time evolution of the surface morphology of thin asymmetric diblock copolymer films under solvent vapor. *Polymer*, 46:6513–6521, 2005.