



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN FÍSICA

Física de copolímeros bloque en sistemas confinados

Nicolás A. García

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2015

Prefacio


Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctor en Física, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Departamento de Física y Princeton Institute for the Science and Technology of Materials, Princeton University, Princeton (USA), durante el período comprendido entre el 4 de mayo de 2010 y el 2 de marzo de 2015, bajo la dirección del Dr. Daniel A. Vega, Profesor del Departamento de Física, y la co-dirección el Dr. Richard A. Register profesor en la Universidad de Princeton (USA).

Nicolás A. García

Bahía Blanca, 2 de marzo de 2015.

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

	<p>UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR</p> <p>Secretaría General de Posgrado y Educación Continua</p>
<p>La presente tesis ha sido aprobada el / / , mereciendo la calificación de (.....)</p>	

Resumen

En esta tesis se analizan experimental y teóricamente distintos aspectos relacionados con procesos de relajación hacia el equilibrio y transiciones de fase en copolímeros bloque confinados en la nanoescala. Mediante un modelo de grano grueso (coarse grained) se investiga el efecto de la curvatura del sustrato sobre el proceso de nucleación y crecimiento durante transiciones de fase de primer orden en espacios curvos. El estudio se focaliza en el efecto de la curvatura del sustrato sobre el tamaño del núcleo crítico. Mediante aproximaciones sobre el modelo propuesto se obtienen leyes analíticas para la dinámica de crecimiento que son contrastadas con simulaciones numéricas. El proceso de separación de fases de un copolímero bloque de simetría hexagonal se simula numéricamente mediante el funcional de energía libre de Ohta-Kawasaki y una dinámica de Ginzburg-Landau dependiente del tiempo. Con este modelo se estudian en detalle transiciones de fase, procesos de relajación y mecanismos de ordenamiento (coarsening), así como su relación con diferentes estructuras de defectos topológicos presentes en cristales curvos. Diversas técnicas de análisis son empleadas para describir e identificar los mecanismos más relevantes de la dinámica de autoensamblado y entender el modo en que la curvatura del sustrato afecta los procesos involucrados en el camino hacia el equilibrio.

Experimentalmente, el proceso de autoensamblado se estudia a través de monocapas de copolímeros dibloque de diferentes simetrías y características químicas. Se desarrolla un nuevo método experimental para extraer y manipular membranas poliméricas de unas pocas decenas de nanómetros de espesor y se explora el acoplamiento entre los defectos de sistemas esmécticos o hexagonales y la geometría de membranas libres de soporte. La combinación de membranas

de diferentes morfologías y simetrías permiten generar complejas y novedosas estructuras 3D fuera del equilibrio. Esto resulta de interés tecnológico tanto para desarrollar moldes para nanolitografía 3D como para producir nuevos nanodispositivos.

Abstract

This thesis explores different aspects of the relaxational dynamics towards the equilibrium state and the phase transitions in block copolymer systems confined into the nanoscale. A coarse grained model is employed to study the effect of the substrate's curvature on the nucleation and growth process during first-order phase transitions in curved space. Approximations to the model allows to obtain the laws of nucleation and growth; these approximations are compared against numerical simulations. The phase separation process of block copolymer systems with hexagonal symmetry is numerically modelled with the Ohta-Kawasaki free energy functional and a time-dependent Ginzburg-Landau dynamics. The model is employed to study the relaxational dynamics and coarsening mechanisms and their relationship with different topological defect structures found in curved crystals. Different numerical techniques are employed to describe the dynamics of self-assembly and the role of the curvature on the pathways towards equilibrium.

The self-assembly process is experimentally studied through block copolymer monolayers with different symmetries and chemical features. A novel experimental technique is employed to obtain and manipulate very thin polymeric membranes; these system are employed to explore the coupling between the defects of smectic or hexagonal systems and the geometry of free-standing membranes. The combination of membranes with different morphologies and symmetries allow to obtain novel and complex 3D out-of-equilibrium structures. This method is of technological interest to develop templates for 3D nanolithography on new nanodevices.

Publicaciones Relacionadas con esta Tesis

- **“Crystallization dynamics on curved surfaces”**

N. A. García, R. A. Register, D. A. Vega, and L. R. Gómez

Physical Review E **88** (2013) 012306-012312

- **“Mixed-Morphology and Mixed-Orientation Block Copolymer Bilayers”**

N. A. García, R. Davis, S. Y. Kim, P. Chaikin, R. A. Register, and D. A. Vega

RSC Advances **4** (2014) 38412-38417

- **“Star polymers rupture induced by constant forces”**

N. A. García, M. Febbo, D. A. Vega, and A. Milchev

The Journal of Chemical Physics **141** (2014) 164907

- **“Defect formation and coarsening in hexagonal 2D curved crystals”**

N. A. García, A. D. Pezzutti, R. A. Register, D. A. Vega, and L. R. Gómez

Soft Matter **11(5)** (2015) 898-907

- **“Phase Nucleation in Curved Space”**

L. R. Gómez, N. A. García, V. Vitelli, J. Lorenzana, and D. A. Vega

Nature Communications **6** (2015) 6856

- **“Wrinkles and splay conspire to give positive disclinations negative curvature”**

D. A. Vega, E. A. Matsumoto, A. D. Pezzutti, N. A. García, P. M. Chaikin, and R. A. Register

(En preparación)

- **“Defect dynamics and equilibrium properties of block copolymer confined into the nanoscale”**

N. A. García, L. R. Gómez, F. Buezas, and D. A. Vega

(En preparación)

- **“Shape instabilities in free-standing membranes with hexagonal textures”**

A. D. Pezzutti, N. A. García, and D. A. Vega

(En preparación)

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mis directores Daniel Vega y Richard Register por iniciar y guiar mis primeros pasos en el fascinante mundo de la investigación. Agradezco la confianza de Richard al recibirme en la Universidad de Princeton, y todo aquello que brindó para hacer más fructífera y amena mi estadía. Mil gracias a Daniel, por su apoyo incondicional, por tanto tiempo dedicado a mi formación, por permitirme crecer a su lado, siendo ‘jefe’ y ‘compañero’.

En segundo lugar, al Dr. Leopoldo Gómez, por ser uno de mis mentores en la investigación científica, por el tiempo y la dedicación invertida en mí y mis trabajos.

Por otra parte, agradezco a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la beca doctoral, sin la cual este trabajo no podría haber sido realizado. La ANPCyT y la Secretaría de Ciencia y Técnica de la UNS financiaron un viaje a Princeton, Estados Unidos, para realizar una pasantía de investigación con mi co-director.

Los estudios experimentales de esta tesis fueron desarrolladas en Princeton Institute for the Science and Technology of Materials, Princeton University, y es por ello que agradezco también a Paul Chaikin, por las buenas discusiones y comentarios a partir de los trabajos realizados; y a Raleigh Davis y a So Youn Kim por brindarme ayuda con las distintas técnicas experimentales.

En tercer lugar, un ‘Gracias’ al Departamento de Física de la UNS, a amigos y colegas, Miguel, Martín, Fernando, Mario, Walter y especialmente a Mariano, quien también fue mentor en mi carrera y supo acompañarme como co-director de Beca Conicet tipo II. A las secretarias, secretarios, y personal de apoyo (Lalo, Danilo y Fabián) del Departamento de Física y del Ifisur,

quienes siempre colaboraron y me recibieron amablemente.

Finalmente, pero no por eso menos importante, sino todo lo contrario, agradezco a mis pilares en todo, mi amor Ana (infinitas gracias por aguantarme en este proceso y ayudarme con las correcciones), y mi hijo Julián (que últimamente me alentó con la pregunta: ‘¿Papá, ya terminaste la tesis?’).

También a mis viejos, María Elba y Ginés, mi hermano Carlos, sobrinos, y a tanta familia que me acompañó, apoyó, esperó y celebró mis decisiones siempre.

Esta tesis está dedicada a mis dos amores en esta vida: Analía y Julián.

Índice general

1. Introducción	1
2. Polímeros y Copolímeros. Marco teórico, modelos y herramientas de análisis.	6
2.1. Polímeros.	6
2.2. Copolímeros	9
2.2.1. Copolímeros Dibloque.	9
2.2.2. Films delgados de copolímeros bloque	12
2.2.3. Aplicaciones Nanotecnológicas.	14
2.2.4. Defectos topológicos elementales.	15
2.3. Teorías de cambios de Fase	17
2.3.1. Mecanismos de relajación hacia el equilibrio	17
2.3.2. Nucleación y Crecimiento	17
2.3.3. Descomposición espinodal	18
2.3.4. Modelo de Otha-Kawasaki y teoría de Ginzburg-Landau	19
2.4. Geometría	20
2.4.1. Curvatura	22
2.4.2. Operadores diferenciales	25
2.4.3. Coordenadas Geodésicas Polares	27
3. Transiciones de fase de primer orden en espacios curvos	29
3.1. Introducción	29

3.2. Modelo	30
3.3. Nucleación y crecimiento sobre superficies curvas	32
3.3.1. Leyes de crecimiento y decrecimiento para sustratos arbitrarios	33
3.4. Nucleación en superficies con curvatura constante	36
3.4.1. Sustratos esféricos ($K > 0$)	36
3.4.2. Sustratos pseudoesféricos ($K < 0$)	40
3.5. Nucleación en superficies de curvatura variable	42
3.6. Conclusión	47
4. Dinámica de cristalización y coarsening en superficies curvas	49
4.1. Introducción	49
4.2. Modelo y simulaciones	52
4.3. Resultados y discusión	55
4.3.1. Crecimiento de dominios en espacios planos y curvos	55
4.3.2. Crecimiento y propagación de cristales	59
4.3.3. Formación de dominios cristalinos	63
4.3.4. Evolución de defectos y longitud de correlación	66
4.3.5. Difusión de partículas y defectos durante el ordenamiento	69
4.3.6. Correlación de pares	73
4.4. Conclusión	74
5. Extracción y manipulación de films delgados	76
5.1. Introducción	76
5.2. Materiales y Métodos	77
5.2.1. Copolímeros usados	78
5.2.2. Preparación de films delgados	79
5.2.3. Determinación de las condiciones de monocapa	81
5.2.4. Técnicas de caracterización	82

5.2.5. Alineamiento por tensión de corte.	82
5.3. Extracción de films delgados del sustrato	87
5.4. Films sin soporte y deformaciones fuera del plano	90
5.5. Conclusión	94
6. Más allá de los films delgados: nuevas estructuras y simetrías 3D	95
6.1. Introducción	95
6.2. Bicapas de cilindros - Obtención de grilla.	98
6.3. Mezclando morfologías: esferas y cilindros	104
6.4. Mezclando especies químicas	105
6.5. Conclusión	106
7. Conclusiones generales y trabajos futuros	108
Apéndice A. Simulaciones numéricas	112
A.1. Simulaciones de copolímeros bloque	112
A.1.1. Simulaciones de Coarsening	114
A.1.2. Simulaciones de Propagación	115
A.2. Simulaciones de nucleación y crecimiento	115
A.3. Unidades Gráficas de Procesamiento (GPUs)	116
A.3.1. Breve historia de la GPU como procesador de cálculo	116
A.3.2. CUDA (Compute Unified Device Architecture)	117
Apéndice B. Triangulación sobre espacios no Euclídeos: Método de Fast Marching	119
B.1. Introducción	119
B.2. Un poco de historia: Método de Dijkstra	119
B.3. Método de Fast Marching	120
B.4. Triangulación de Delaunay usando Fast Marching	121
B.5. Función Correlación de Pares sobre sistemas curvos	122

Capítulo 1

Introducción

Durante varias décadas, uno de los objetivos principales de la ciencia y tecnología de materiales ha consistido en desarrollar nuevos materiales tendientes a mejorar la calidad de vida de la sociedad. Dentro de este gran grupo encontramos a los polímeros que ocupan un lugar central dentro de los materiales de ingeniería y que en el último siglo han tenido un crecimiento acelerado con respecto a los materiales tradicionales (cerámicos y metales).

Los polímeros son compuestos macromoleculares formados a partir de la unión química de moléculas más pequeñas llamadas monómeros, el término viene del griego “poly”, muchos, y “meros”, parte o segmento (“muchas partes”).

En 1869, el inventor estadounidense John W. Hyatt (1837-1920), buscando un sustituto para el marfil, partió de la celulosa (un biopolímero natural, formado por glucosa) y logró formar un nuevo material que denominó celuloide [1]. El celuloide fue el primer polímero semi-sintético fabricado por el hombre. Algunos años después, el químico belga-estadounidense Leo H. Baekeland (1863-1944) en 1909, anunció el descubrimiento de lo que él llamó bakelita [2], el primer polímero totalmente sintético, ampliamente usado para la fabricación de electrodomésticos de la época.

Así, estos dos científicos iniciaron la revolución tecnológica e industrial que producirían los polímeros. A partir de 1910, la investigación y desarrollo en materiales poliméricos ha tenido un desarrollo sostenido.

Los polímeros sintéticos han revolucionado la economía de todo el mundo. Después de la extracción y el procesamiento de petróleo, una planta de producción lo convierte en diversos polímeros comunes con múltiples aplicaciones. Estos materiales también han proporcionado productos totalmente nuevos, creando industrias específicas para su fabricación.

Desde el punto de vista académico y científico, los polímeros son muy importantes, dado que constituyen un sistema ideal para estudiar y testear diferentes teorías de la **Materia Condensada Blanda** (*soft matter*) [3,4].

Dos o más polímeros químicamente diferentes pueden ser mezclados para obtener materiales con propiedades combinadas de ambos componentes. Sin embargo, en general los polímeros son inmiscibles, con lo que se produce una macro-separación de fases (tipo agua y aceite) tornando inhomogénea la mezcla. Una forma de inhibir esta separación es ligar químicamente (mediante enlaces covalentes) las moléculas de los diferentes polímeros, obteniendo así un material formado por moléculas de ambos constituyentes. Estos materiales se denominan **copolímeros**. Debido a que las cadenas están ligadas a escala atómica, no se produce una macroseparación de fases y el sistema en la macro-escala es homogéneo. Sin embargo, en general, como el tamaño típico de cada polímero se encuentra en la escala de las decenas de nanómetros, la inmiscibilidad producirá una nano-separación de fases que conduce al sistema a autoensamblarse en complejas y diversas estructuras [5, 6]. El detalle de la nanoestructura estará dictado por la competencia entre la entropía conformacional de las macromoléculas y sus interacciones repulsivas.

Esta propiedad de autoensamblado ha fascinado a científicos por décadas, aunque sólo en los últimos años, se ha observado que la naturaleza utiliza extensamente esta propiedad en diversos sistemas biológicos. Entre los ejemplos típicos se encuentran las complejas estructuras de silicio halladas en diatomeas y radiolarias [7, 8]. Otro de los ejemplos interesantes incluyen propiedades ópticas iridiscentes encontradas en las alas de pájaros y mariposas o escamas de peces. Estas propiedades ópticas resultan de diversas nanoestructuras en su superficie que les permiten cambiar de color respecto al ángulo de observación, o parecer metálicos [9]. Estas nanoestructuras auto-organizadas con sorprendentes propiedades ópticas tienen efectos mucho

más notorios que los simples pigmentos.

En estas direcciones en los últimos años, las estructuras de 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 [10, 11].

Esta tesis trata principalmente sobre propiedades físicas de copolímeros durante transiciones de fase y procesos de relajación bajo la influencia de diversos campos externos. Se consideran los procesos de formación de la nanoestructura, y los posibles mecanismos de control de la misma. El trabajo se focaliza en la búsqueda de propiedades universales que permitan obtener características comunes a diversos sistemas con la capacidad de formar patrones.

La tesis está organizada de la siguiente forma:

Comienza con un capítulo introductorio (capítulo 2), donde se revisan conceptos y resultados utilizados. Se desarrollan las principales características de la física de copolímeros como formadores de nanoestructuras autoensambladas. Se detalla el modelo numérico usado en los capítulos teóricos y se da el marco de geometría diferencial necesario.

- En el capítulo 3, se propone un modelo binario para describir y estudiar el proceso de *nucleación y crecimiento* sobre superficies curvas, donde se extiende y generaliza el modelo clásico para tener en cuenta la curvatura gaussiana del sustrato. Mediante aproximaciones en el modelo propuesto se logran obtener leyes analíticas para la dinámica de crecimiento. Las predicciones analíticas son contrastadas con simulaciones dinámicas mediante un modelo para un parámetro de orden no conservado.

- En el capítulo 4, mediante el empleo de simulaciones se estudian transiciones de fase, procesos de relajación y ordenamiento en copolímeros dibloque de morfología hexagonal confinados sobre sustratos con diferentes distribuciones de curvatura (sinusoidales y gaussianos). Se estudia en detalle el proceso de ordenamiento (coarsening) y su relación con defectos to-

pológicos. Múltiples técnicas de análisis son empleadas para describir la dinámica de auto-organización y entender como la curvatura del sustrato afecta los procesos involucrados. Los mecanismos encontrados se comparan y diferencian con los de sistemas planos. Las estructuras de defectos y las configuraciones de equilibrio son analizadas. En este capítulo se muestra que el grado de ordenamiento aumenta, principalmente gracias a la interacción y aniquilación de defectos (diferentes mecanismos son elucidados). Si bien la curvatura actúa como un campo externo favoreciendo algunos de los mecanismos de ordenamiento, lo cierto es que la dinámica se torna muy lenta debida a la frustración geométrica del sustrato.

- En el capítulo 5, se presentan todos los materiales y métodos experimentales utilizados y desarrollados en esta tesis. Se reportan los copolímeros utilizados y sus respectivos polímeros precursores. Se describe la fabricación de films delgados de copolímeros mediante *spin coating* y la técnica empleada para alinear copolímeros de morfología cilíndrica mediante tensión de corte. Luego se detalla un novedoso método para sustraer los films delgados de los sustratos (metodología desarrollada en el marco de esta tesis). Gracias a este método fue posible estudiar los films delgados de copolímeros de diferentes simetría y sin soporte. Se buscó entender la manera en que la simetría del copolímero puede relajar tensiones deformando el film (por ejemplo, generando arrugas). En particular, el trabajo de este capítulo se enfocó en tratar de entender si los defectos podrían actuar como fuente de deformaciones geométricas y espaciales en los films.

- El capítulo 6 detalla la técnica experimental desarrollada para obtener novedosas estructuras tridimensionales, mediante el apilamiento de monocapas copoliméricas de distintas geometrías, buscando extender las aplicaciones de las monocapas individuales. Esta interesante técnica permite obtener nuevas simetrías, fuera del equilibrio, que resultan de alto interés tecnológico debido a sus potenciales aplicaciones como moldes para nanolitografía y nanodispositivos.

En el capítulo 7, se presenta una revisión de los distintos resultados obtenidos a lo largo de la tesis y se discuten posibles trabajos futuros.

Además, esta tesis cuenta con dos apéndices: El Apéndice A explica la implementación en lenguaje CUDA de las simulaciones realizadas, la optimización de los códigos y las técnicas numéricas utilizadas para lograr simular tiempos largos con bajo costo computacional.

El Apéndice B detalla el método numérico implementado para calcular la triangulación de Delaunay sobre sustratos curvos denominado *Fast Marching*, trabajo realizado en la primer parte del Doctorado y que resultó clave para analizar tanto los datos simulados como los experimentales.

Capítulo 2

Polímeros y Copolímeros. Marco teórico, modelos y herramientas de análisis.

2.1. Polímeros.

Los *polímeros* son moléculas de gran tamaño (macromoléculas) formadas por la unión covalente de unidades básicas denominadas *monómeros* [3, 4]. El número de monómeros N en la molécula se denomina *grado de polimerización*. La estructura de un polímero puede ser generada mediante diversos procesos de *polimerización*, a través de los cuales las unidades elementales se unen covalentemente para constituir la macromolécula. El rango de variación de N es sorprendentemente grande, desde $N \sim 10^1$ para moléculas cortas denominadas oligómeros, hasta $N \sim 10^{36}$ para los cromosomas. La masa molecular del polímero M viene dada por $M = M_{mon}N$, donde M_{mon} es la masa molecular de los monómeros. [2]

Existen diversas formas de clasificar a los polímeros. Según su origen, se tienen los polímeros *naturales* y los polímeros *naturales modificados*. Ejemplos de polímeros presentes en la naturaleza son las proteínas, ácidos nucleicos, polisacáridos como la celulosa y la quitina, el caucho natural, etc. La nitrocelulosa y el caucho vulcanizado son dos ejemplos de polímeros naturales modificados. También están los polímeros sintéticos, que se obtienen industrialmente

a partir de los monómeros. Por ejemplo, el nylon, el poliestireno, el policloruro de vinilo (PVC), el polietileno, etc.

A su vez, pueden clasificarse también por su mecanismo de polimerización en polímeros de adición y polímeros de condensación. En los polímeros de adición la unidad estructural de repetición tiene la misma composición que la del monómero de partida. Ejemplos de estos son el polietileno, poliestireno y polipropileno. Los polímeros de condensación se forman a partir de monómeros polifuncionales a través de diversas reacciones con la posible eliminación de alguna molécula más pequeña, como puede ser el agua. Un ejemplo típico es la formación de las poliamidas a partir de la reacción de diaminas y ácidos dicarboxílicos.

Por último, los polímeros pueden distinguirse por su composición química, sus aplicaciones o su comportamiento en función de la temperatura.

Dos características fundamentales en la determinación de sus propiedades físicas son [3,4]:

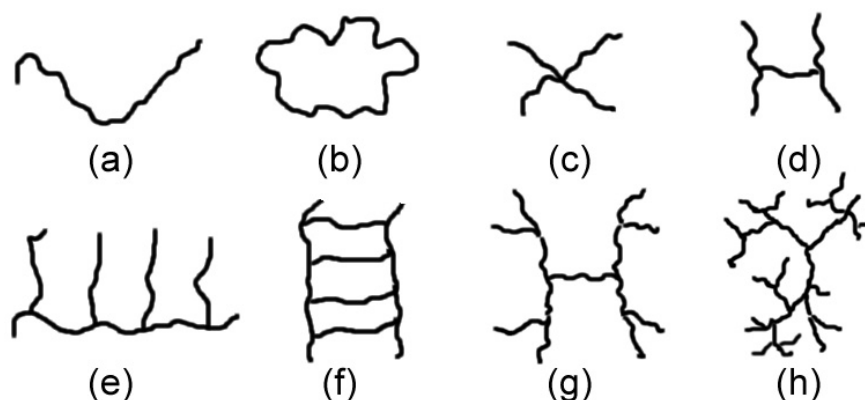


Figura 2.1: **Ejemplos de la arquitectura de los polímeros:** (a) lineal, (b) anillo, (c) estrella, (d) H, (e) peine, (f) escalera, (g) dendrítico y (h) ramificado aleatoriamente.

- *Estructura.* La forma en que se unen los monómeros define la estructura del polímero. Existe una gran cantidad de estructuras posibles, entre las que se encuentran los polímeros lineales, anillos, o ramificados formando estrellas. 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.

- *Tipos de monómeros.* Los polímeros pueden estar formados por una o varias especies de monómeros. En el último caso, la molécula se denomina copolímero [5, 6, 12]. 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. En la sección 2.2, se repasan generalidades de copolímeros dibloque donde la molécula está formada por la unión covalente de dos polímeros diferentes.

Las propiedades de los polímeros también dependen de su peso molecular y de la interacción entre las moléculas. Entre ellas, pueden citarse la viscosidad, dureza, temperatura de fusión, resistencia al impacto, etc. 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. Otro hecho que distingue a la mayoría es su polidispersión. En general, una muestra polimérica está conformada por moléculas individuales que tienen diferentes grados de polimerización, determinado por el método particular que se usó para sintetizarlos [2].

Dependiendo de sus características moleculares, dilución, temperatura, tipo de solvente, etc., 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 [2]. 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.

Además de una viscosidad elevada, debido a la fricción interna entre cadenas, los fluidos poliméricos tienen una propiedad muy importante que es la viscoelasticidad [13]. Dependiendo de los tiempos característicos asociados al proceso *estímulo-respuesta*, estos fluidos pueden comportarse tanto como líquidos normales de bajo peso molecular o como sólidos elásticos. En general, los materiales viscoelásticos tienden a mostrar una respuesta viscosa para deformaciones que cambian lentamente y una respuesta elástica para aquellas que varían de forma rápida. Ensayos viscoelásticos con polímeros de gran diversidad de estructuras químicas han demostrado que muchas de sus propiedades viscoelásticas son universales y que sólo dependen del tamaño y la topología de las macromoléculas.

2.2. Copolímeros

Gran parte de este trabajo doctoral se focaliza en las propiedades de autoensamblado de copolímeros bloque. En las siguientes secciones, se presenta una breve introducción y revisión de algunos resultados de la literatura relacionados a copolímeros en fundido (*bulk*) y en films delgados (una revisión más extensa puede ser hallada en las referencias [5] y [12]).

2.2.1. Copolímeros Dibloque.

Los copolímeros bloque se forman al unir, mediante enlaces covalentes, dos o más bloques de polímeros diferentes y, dependiendo de la distribución espacial de los bloques y el largo de la cadena, pueden ser *aleatorios*, *alternados* o en *bloque*.

Desde un punto de vista aplicado, los copolímeros bloque 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 ser obtenidos fácilmente. Entre algunas de las aplicaciones clásicas se encuentran los aditivos para asfalto, cosméticos, cintas adhesivas,

materiales de alta resistencia al impacto, y surfactantes [5]. Recientemente, los copolímeros bloque han sido el foco de intensos estudios debido a las posibles aplicaciones en nanotecnología, donde se requiere la fabricación de estructuras ordenadas con distancias típicas del orden de los nanómetros [10, 11]. Entre algunas de las posibles aplicaciones de copolímeros bloque se encuentran la formación de membranas con porosidad controlada y cristales fotónicos [14, 15] (más detalles en la sección 2.2.3).

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 [5, 6, 12].

La figura 2.2 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 (ver esquema a) de la figura 2.2). La figura 2.2b muestra el diagrama de fase de un copolímero dibloque calculado por Matsen y Schick [16, 17]. En general, se tiene 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 χ . 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 [6]. Como los bloques son incompatibles, las cadenas tienden a separarse en orden de minimizar contactos no-favorables. Sin embargo, debido al enlace que mantiene unido a los bloques, 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 do-

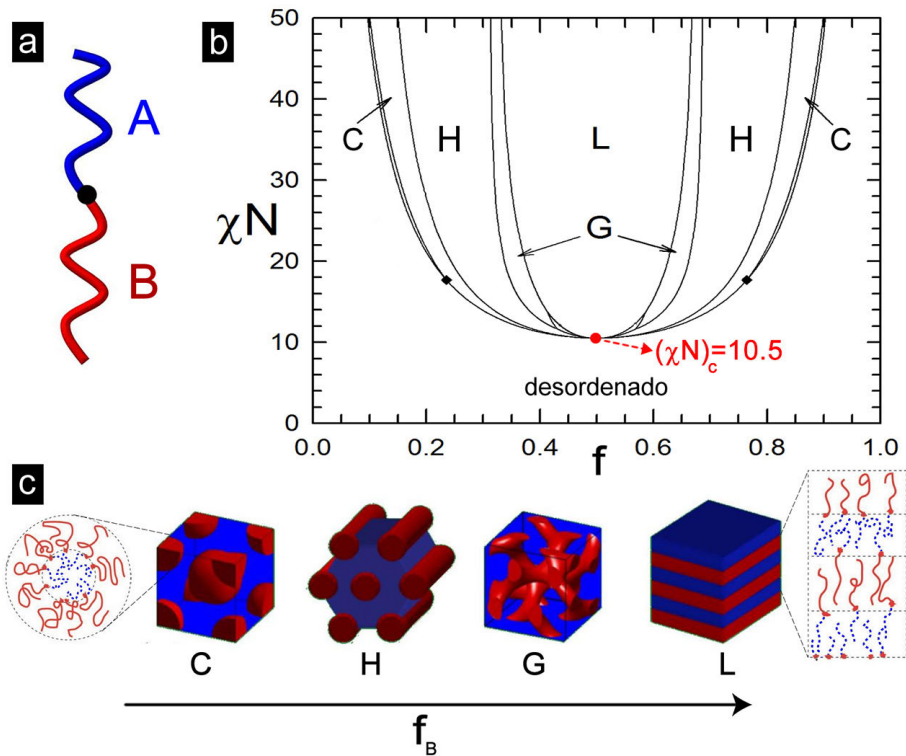


Figura 2.2: **Nanoestructuras de equilibrio en copolímeros dibloque** a) Esquema de cadena de un copolímero dibloque. b) Diagrama de fases de copolímeros dibloque en fundido (bulk). El punto rojo indica el valor crítico de χN asociado a la T_{ODT} para $f = 0.5$. c) Morfologías típicas que se dan en fundido para el rango de composición $0 \leq f \leq 0.5$. Para $0.5 < f \leq 0.5$ se observan las mismas morfologías pero con composición invertida. **C**: estructura BCC, **H**: hexagonal cilíndrica, **G**: Giroide, **L**: Lamelas.

mina y el sistema resulta en una mezcla con densidad aproximadamente constante (con fluctuaciones en densidad distribuidas aleatoriamente, ver figura 2.3). A bajas temperaturas $T < T_{ODT}$, domina la energía de interacción monómero-monómero produciendo la nanoseparación de fases (figura 2.3). Se ha observado que la transición de fases del estado desordenado a cualquier estado ordenado es de primer orden, y los mecanismos típicos de relajación son nucleación y crecimiento o descomposición espinodal (estos mecanismos son discutidos en el apartado 2.3).

La teoría de nanoseparación de fases de copolímeros puede ser dividida a grandes rasgos en tres regímenes [5, 12]. Por un lado, la separación en fase de copolímeros es favorecida por la entalpía de mezcla, que es proporcional al parámetro de Flory-Huggins χ . Por otro lado, una penalización entrópica es proporcionada por la conformación de la cadena, la cual es proporcional

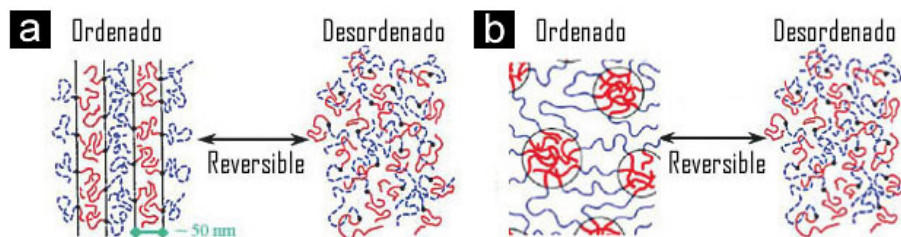


Figura 2.3: **Transición orden-desorden:** Por encima de la temperatura crítica, el sistema se encuentra desordenado (estado fundido), como muestran las figuras derechas en a) y b) y por debajo se ordena (figuras izquierdas de a) y b)). El estado de equilibrio de baja temperatura elegido por el sistema dependerá fundamentalmente de tres factores: el peso molecular del copolímero, la fracción relativa de los polímeros que lo conforman y la temperatura.

al grado de polimerización N . El parámetro reducido χN expresa el balance entálpico-entrópico que caracteriza la separación de fase de un copolímero. La transición de fase ocurre a un valor crítico de χN , 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 $(\chi N)_c = 10.5$, indicado en la figura 2.2a. La fase ordenada se forma para $\chi N > (\chi N)_c$ [5, 16].

La segregación del copolímero bloque depende de χN . Para χN , cerca de la T_{ODT} ($\chi N = 12$ y para un copolímero simétrico donde $(\chi N)_c = 10.5$) el perfil de composiciones es aproximadamente sinusoidal. Este es el límite de segregaciones débiles [5, 18]. A valores más grandes de χN ($\chi N > 100$), 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 [19, 20].

2.2.2. Films delgados de copolímeros bloque

El diagrama de fase y los patrones de equilibrio mostrados en la figura 2.2 para copolímeros en fundido pueden ser notablemente alterados por efectos de confinamiento. Dependiendo de la escala de confinamiento y la afinidad de cada bloque con el sustrato, una gran variedad de morfologías pueden ser obtenidas [21–24]. Por ejemplo, si al copolímero se lo confina a un film delgado, la superficie origina efectos que modifican notablemente las morfologías obtenidas en

fundido. 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 [25–27]. Para films suficientemente delgados, con espesores del orden del radio de giro de la macromolécula, las fases de equilibrio típicas y de mayor interés tecnológico son: esferas con orden hexagonal (figura 2.4a), cilindros paralelos al sustrato (figura 2.4b), y lamelas (figura 2.4c) ¹.

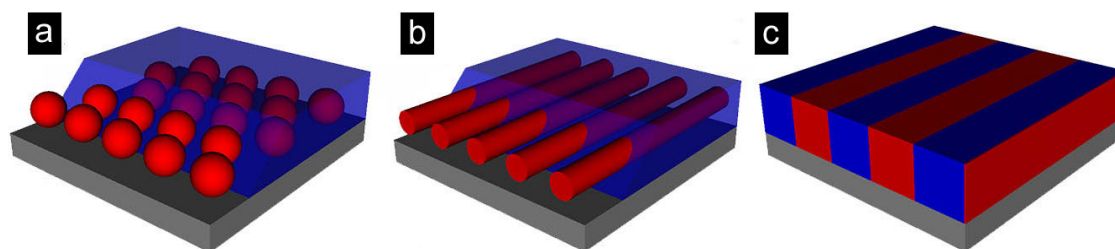


Figura 2.4: **Morfologías de copolímeros bloque en films delgados.** a) Esferas en orden hexagonal, b) cilindros paralelos al sustrato, y c) lamelas para bloques simétricos ($f = 0.5$)

Una de las aplicaciones más atractivas de los films delgados de copolímeros son las máscaras precursoras para nanolitografía. Estos films autoensamblados [28, 29] tienen gran capacidad de generar estructuras ordenadas en la nanoescala. Alta resolución de los patrones, bajo costo y compatibilidad con técnicas convencionales de procesamiento son algunas de las principales ventajas de estos sistemas [10, 21, 22]. La idea es utilizar el film 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. Con el objetivo de generar patrones bien ordenados libres de defectos estructurales, se han desarrollado diversas estrategias. Por ejemplo, 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). Algunas de las aplicaciones tecnológicas de

¹Pueden existir más morfologías dependiendo del espesor del film y las condiciones de contorno.

films delgados son discutidas en la siguiente sección.

Además, desde el punto del vista básico, los films delgados también resultan interesantes debido a que distintas técnicas de microscopía como *TEM* (*transmission electron microscopy*), *SEM* (*scanning electron microscopy*), y *AFM* (*atomic force microscopy*), permiten estudiar en detalle las configuraciones de los nanodominios y los distintos procesos dinámicos involucrados [5,30,31]. Por ejemplo, estudios utilizando *AFM* mostraron que la evolución hacia el equilibrio para copolímeros en fase cilíndrica está liderada por la interacción y aniquilación de defectos topológicos [32,33].

2.2.3. Aplicaciones Nanotecnológicas.

Como se mencionó en la sección anterior, una de las aplicaciones más atractivas para los copolímeros bloque es la transferencia de los nanopatrones que estos forman cuando se los confina en monocapas de films delgados. 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. 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 [34] realizó unos de los primeros trabajos de nanolitografía con copolímeros logrando transferir un patrón de esferas de PI-*b*-PS (poliisopreno-*b*-poliestireno) 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 [35]. Las monocapas perforadas o membranas porosas pueden usarse también como nanofiltros moleculares para filtración de virus y screening de ADN [36–38].

Al presente, 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 [34,36–45]. Pero en muchas de estas técnicas surge un problema de carácter fundamental. En

general, la mayoría de las aplicaciones de films delgados de copolímeros bloque requieren que el nanopatrón tenga ordenamiento de largo alcance, como es el caso de la fabricación de medios de almacenamiento magnético o memorias flash [10, 21, 46, 47]. El problema es que inherente al proceso de auto-ensamblado está la aparición de defectos topológicos, que rompen simetrías traslacionales y orientacionales en el patrón, condicionando su calidad. Numerosos esfuerzos se han realizado para producir patrones bien ordenados. Una variedad de técnicas, incluyendo: grafo-epitaxy, flujo de corte, campos eléctricos, barrido por gradiente de temperatura, etc., han sido empleadas. No obstante, el control y la aniquilación de los defectos es todavía un tema en desarrollo. Buena parte de esta tesis se enfoca justamente en estudiar los procesos involucrados en la dinámica de defectos y proponer estrategias que ayuden a controlarlos.

En la siguiente sección se definen formalmente los defectos topológicos.

2.2.4. Defectos topológicos elementales.

En ciencia de materiales, los defectos topológicos son unos de los elementos fundamentales en la determinación de propiedades dinámicas y de equilibrio de fases condensadas, como por ejemplo su elasticidad o los mecanismos de transiciones de fase [48,49]. La palabra ‘topológico’ refiere a que este tipo de distorsiones no pueden ser eliminadas mediante variaciones continuas de la estructura.

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

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

En esta sección, se consideran los principales defectos encontrados en los films delgados de copolímeros dibloque de interés para esta tesis.

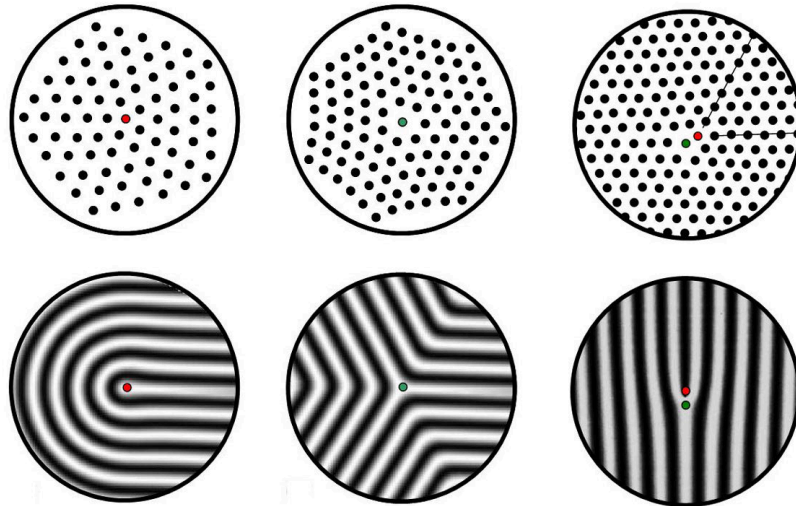


Figura 2.5: **Defectos topológicos.** Arriba se observan los defectos básicos hallados en un sistema con simetría hexagonal y abajo los defectos de un sistema esméctico. Las disclinaciones positivas se marcan con un círculo rojo y las negativas, con uno verde. Cuando disclinaciones positivas y negativas se localizan como primeras vecinas forman una dislocación [50].

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* (denominación basada en que estos defectos producen **discontinuidades** 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, forman un defecto compuesto denominado *dislocación*. La figura 2.5 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.

En fases esmécticas [51], tales como monocapas de cilindros y lamelas, los defectos elementales también son las disclinaciones, esto es, regiones donde la orientación del director² cambia en un ángulo de π (disclinación positiva) o $-\pi$ (disclinación negativa), al describir un

²El director, indica la dirección local de la fase esméctica respecto a un eje de referencia.

camino alrededor de las mismas. Similar a lo que ocurre en sistemas hexagonales, aquí también 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 2.5 muestra un esquema de los defectos elementales en estos dos sistemas.

A diferencia de las dislocaciones en sistemas hexagonales; en sistemas esmécticos, estos defectos involucran una menor penalización energética por lo cual están presentes de manera aislada en diversos sistemas esmécticos.

2.3. Teorías de cambios de Fase

2.3.1. Mecanismos de relajación hacia el equilibrio

Durante transiciones de fase de primer orden, la evolución hacia el estado de equilibrio puede darse a través de dos mecanismos: nucleación y crecimiento y descomposición espinodal. A continuación, se detallan las principales características de ambos mecanismos.

2.3.2. Nucleación y Crecimiento

Los estados metaestables relajan hacia el equilibrio por un mecanismo denominado nucleación y crecimiento. Debido a la presencia de fluctuaciones termodinámicas, en el sistema se nuclean dominios de fase estable en la fase metaestable. Estos dominios tienden a desaparecer a menos que logren alcanzar y/o superar un tamaño crítico. Para entender por qué pueden desaparecer los núcleos de fase estable, hay que considerar que el hecho de generar una interfase entre la fase estable y la metaestable tiene asociado un costo energético; por otro lado, el generar un cierto volumen de fase estable tiene asociado una ganancia de energía libre. De esta manera, si la fluctuación forma un núcleo pequeño (en comparación con el tamaño crítico), los costos energéticos por superficie superan a las ganancias energéticas por volumen, y el núcleo colapsa a la fase meta-estable.

Si el sistema logra formar un núcleo suficientemente grande (mayor al tamaño crítico),

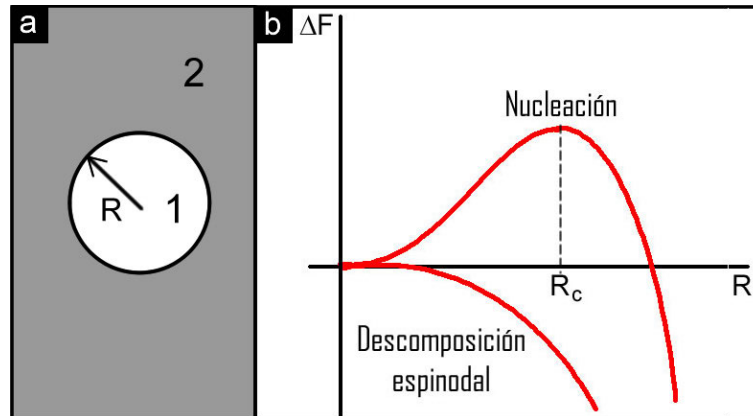


Figura 2.6: **nucleación y crecimiento:** a) Esquema de un proceso de nucleación. La fase estable 1 nuclea en la metaestable 2; R es el radio del núcleo. b) Barrera energética en un proceso de nucleación. Mientras que para radios de núcleos pequeños ($R < R_c$) los costos energéticos por superficie superan a las ganancias por volumen, para radios grandes ($R > R_c$) esto se invierte y la fase estable se puede propagar sin barreras.

entonces la energía de volumen supera a la de superficie, de modo que la fase estable se puede propagar. De esta forma, la fase estable debe superar una cierta barrera energética, y claramente, el máximo de esta barrera ocurre para el valor crítico del núcleo.

La figura 2.6 muestra un esquema de una fase nucleando, y la barrera de energía libre que debe superar el sistema.

Cabe mencionar que en el capítulo 3 de esta tesis se propone un modelo para extender este mecanismo a sistemas bidimensionales curvos.

2.3.3. Descomposición espinodal

Los estados inestables relajan hacia el equilibrio por medio del mecanismo denominado *descomposición espinodal*. Al contrario del proceso de nucleación y crecimiento, el de descomposición espinodal no es un mecanismo activado, sino que se da espontáneamente. La teoría de separación de fases fue formalizada mediante modelos de campos medio desarrollados por Cahn y Hilliard [52, 53].

2.3.4. Modelo de Otha-Kawasaki y teoría de Ginzburg-Landau

Utilizando las características universales de los copolímeros, en esta tesis se estudian sus propiedades a través del modelo realizado por Otha y Kawasaki [54] donde se define un parámetro de orden $\psi(\mathbf{r})$ que mide las fluctuaciones de densidad en el material, y en términos de este parámetro se expresa la energía libre del sistema como:

$$F(\psi) = \int d\mathbf{r}^3 \left[U(\psi) + \frac{D}{2} (\nabla\psi)^2 \right] - \frac{b}{2} \int \int d\mathbf{r}^3 d\mathbf{r}'^3 G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \quad (2.1)$$

donde $G(\mathbf{r})$ es la solución de $\nabla^2 G(\mathbf{r}) = -\delta(\mathbf{r})$, y la energía libre local $U(\psi)$ tiene la típica forma de doble pozo $U(\psi) = \frac{1}{2}[-\tau + a(1 - 2f)^2]\psi^2 + \frac{1}{3}v(1 - 2f)\psi^3 + \frac{1}{4}u\psi^4$. Aquí, la constante τ está relacionada con la temperatura del sistema, f es la asimetría del copolímero, y los parámetros a , v , b y u están relacionados con funciones de correlación derivadas por Leibler (conocidas como *vertex functions*) [18], aunque generalmente son considerados como parámetros fenomenológicos. La constante D es una penalización por formar interfases, originada por las interacciones de corto alcance debido a la incompatibilidad termodinámica entre los bloques. El término b considera las interacciones de largo alcance, originadas por el enlace que une los bloques del copolímero.

En la aproximación de Ginzburg-Landau, la dinámica de las transiciones de fase puede ser estudiada a través de la ecuación de relajación [48, 55]:

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -M(i\Delta)^{2n} \left[\frac{\delta F}{\delta\psi} \right] \quad (2.2)$$

donde $i = \sqrt{-1}$ y M es un coeficiente de movilidad. Este modelo permite describir sistemas con parámetro de orden no conservado ($n = 0$) o conservado ($n = 1$) [48, 55].

La ecuación (2.2) permite modelar transiciones de fases para diversidad de sistemas físicos (patrones de convección, films de Langmuir, ferrofluidos y ferroeléctricos, entre otros [56]).

En particular, como en este apartado se desea modelar copolímeros bloque, el $F(\psi)$ que se debe usar en la ecuación (2.2) es el de Otha-Kawasaki (ecuación (2.1)) y, como para estos

sistemas, el parámetro de orden ψ está asociado con las fluctuaciones de la densidad respecto al valor medio, debe conservarse, por lo que $n \equiv 1$.

En este caso, la ecuación (2.2) se denomina ecuación de Cahn-Hilliard [55]. Al reemplazar la energía libre (ecuación (2.1)) en la ecuación (2.2) (con $n = 1$), se obtiene una ecuación a derivadas parciales para la evolución del sistema:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = M \nabla^2 (f(\psi) + D \nabla^2 \psi) - b \psi \quad (2.3)$$

donde $f(\psi) = \partial U(\psi) / \partial \psi = [-\tau + a(1 - 2f)^2] \psi + v(1 - 2f) \psi^2 + u \psi^3$.

En el presente trabajo doctoral, se estudia la dinámica de transiciones de fase en copolímeros resolviendo numéricamente esta última ecuación.

2.4. Geometría

En gran parte de esta tesis se resuelven ecuaciones a derivadas parciales que modelan el proceso de separación de fases en sistemas embebidos en espacios curvos. En general, interesa estudiar la forma en que la curvatura afecta la física del proceso de nucleación, crecimiento y evolución al estado de equilibrio. En esta sección, se definirán algunos conceptos importantes de geometría diferencial relevantes para la descripción de los fenómenos [57].

Muchas de las superficies usadas en esta tesis están definidas según la parametrización de Monge y pueden ser descriptas como:

$$\mathbf{R}(x, y) = x \mathbf{i} + y \mathbf{j} + f(x, y) \mathbf{k} \quad (2.4)$$

Donde (x, y) son las coordenadas cartesianas convencionales y $f(x, y)$ es la coordenada z de la superficie parametrizada como función de (x, y) .

Una forma de estudiar la geometría de superficies es a través del plano tangente, y el modo en que cambia este plano punto a punto en la superficie. En cualquier punto, todo vector tangente

puede ser escrito como una combinación lineal de los vectores base $\mathbf{R}_x = \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial x}$ y $\mathbf{R}_y = \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial y}$. De esta forma, los vectores tangentes resultan:

$$\mathbf{e}_1 = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{R} = \mathbf{i} + f_x \mathbf{k} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{e}_2 = \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{R} = \mathbf{j} + f_y \mathbf{k} \quad (2.6)$$

y el vector normal a la superficie viene dado por:

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2}{|\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2|} = \frac{1}{\sqrt{g}} (-f_x \mathbf{i} - f_y \mathbf{j} + \mathbf{k}) \quad (2.7)$$

con \times el producto vectorial y g el determinante del tensor métrico (ver definición de g más abajo). Los vectores \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 y \mathbf{n} cumplen la siguiente relación:

$$\boxed{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{n} = 0} \quad (2.8)$$

A partir de \mathbf{e}_1 y \mathbf{e}_2 se puede definir el tensor métrico covariante g_{ij} de la superficie como:

$$g_{ij} = \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j = \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + f_x^2 & f_x f_y \\ f_x f_y & 1 + f_y^2 \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

mientras que el tensor métrico contravariante g^{ij} está dado por:

$$g^{ij} = \frac{1}{g} \begin{pmatrix} 1 + f_y^2 & -f_x f_y \\ -f_x f_y & 1 + f_x^2 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

donde g es el determinante del tensor métrico:

$$g = |g_{ij}| = |g^{ij}| = 1 + f_x^2 + f_y^2 \quad (2.11)$$

A partir de la ecuación (2.9), se puede definir la distancia infinitesimal entre dos puntos cercanos de una superficie como:

$$ds^2 = g_{11}dx^2 + 2g_{12}dxdy + g_{22}dy^2 \quad (2.12)$$

La ecuación (2.9) es muy importante puesto que la geometría de una superficie arbitraria está completamente caracterizada por este tensor. En particular, interesa determinar el operador de Laplace-Beltrami, el cual es una generalización del Laplaciano para superficies curvas.

2.4.1. Curvatura

Para funciones unidimensionales en un espacio 2D o 3D la curvatura es una medida de como la función se *aleja* respecto del vector tangente en un dado punto P . Para una superficie bidimensional embebida en un espacio 3D, se generaliza esta idea, de manera que la curvatura de esta superficie, mide qué tan rápido la superficie se separa del plano tangente en un punto P a lo largo de *cualquier* dirección.

En la figura 2.7, el punto P se encuentra en una superficie suave S y se especifica la orientación de S en P con un vector normal unitario \mathbf{n} . En el punto P , se puede también definir el vector tangente τ_1 a la superficie y perpendicular a \mathbf{n} .

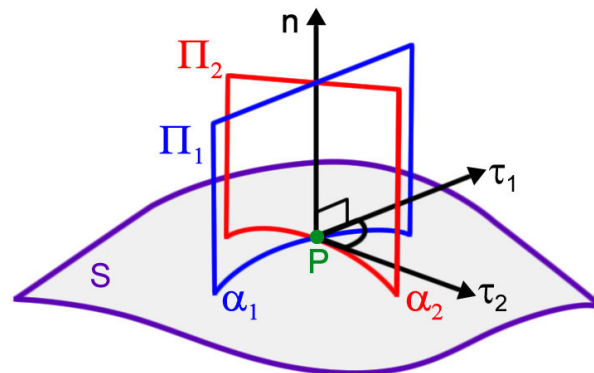


Figura 2.7: **Esquema de una sección normal.** En el punto P de la superficie S se define el vector normal \mathbf{n} . A su vez en P puede definirse un vector tangente a la superficie en alguna dirección τ_1 que junto con \mathbf{n} y P definen el plano normal Π_1 . La intersección de este plano con S da lugar a la curva α_1 .

Así, \mathbf{n} , $\boldsymbol{\tau}_1$ y P definen el plano Π_1 , la intersección de Π_1 con S da lugar a la curva α_1 en S que recibe el nombre sección normal. De esta manera, se obtiene ahora α_1 parametrizada en S y, por ende, se puede encontrar la curvatura de la sección normal. La curvatura de α_1 denominada curvatura normal κ , tiene signo positivo si la sección es cóncava en la dirección de la normal, y negativo si es cóncava en el sentido opuesto. Explícitamente, si $\kappa > 0$ significa que la superficie se acerca a la normal, si $\kappa < 0$ significa que la superficie se aleja, y si $\kappa = 0$ la superficie se mantiene constante respecto de su normal. Es claro que a medida que se cambia la dirección de $\boldsymbol{\tau}$, se obtienen distintas secciones normales y distintas curvaturas normales, por lo que existen infinitos vectores tangentes $\boldsymbol{\tau}_i$ en P . Por ejemplo, en la figura 2.7, se puede observar como P , \mathbf{n} y el vector tangente $\boldsymbol{\tau}_2$ definen Π_2 dando lugar a otra sección normal α_2 .

El teorema de Euler define que para un conjunto infinito de secciones normales, se puede construir una base ortonormal $[\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2]$ capaz de describir todo el conjunto de vectores tangentes. $[\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2]$ son vectores ortonormales asociados con las curvaturas normales máxima y mínima de la superficie en P . Se puede demostrar que en cada punto de una superficie hay dos direcciones particulares $[\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2]$ tales que:

- $[\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2]$ son perpendiculares.
- Las curvaturas $\kappa_1 = \kappa(\boldsymbol{\tau}_1)$ y $\kappa_2 = \kappa(\boldsymbol{\tau}_2)$, asociadas a las secciones normales en estas direcciones, son el valor menor y mayor de las curvaturas de todas las secciones normales.
- La relación entre las curvaturas y las direcciones perpendiculares, viene dada por:

$$\kappa = \cos^2(\theta)\kappa_1 + \sin^2(\theta)\kappa_2$$

donde $-\pi \leq \theta \leq \pi$ es el ángulo formado por el plano de la sección normal con uno de los vectores $\boldsymbol{\tau}_i$ que se encuentran en el plano tangente. Las direcciones $[\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2]$ se denominan *direcciones principales* y las curvaturas κ_1 y κ_2 , *curvaturas principales* de la superficie S en el punto P .

Dependiendo de como se combinan las curvaturas principales, se pueden definir dos curvaturas de importancia. La primera es un promedio de las curvaturas principales y se denomina

Curvatura Media H:

$$H = \frac{1}{2} (\kappa_1 + \kappa_2) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.13)$$

siendo r_1 y r_2 los radios de curvatura principales de la superficie ($\kappa_i = 1/r_i$). La segunda, es el producto de las curvaturas principales y se denomina *curvatura gaussiana K*:

$$K = \kappa_1 \kappa_2 = \frac{1}{r_1} \frac{1}{r_2} \quad (2.14)$$

que para una superficie con la parametrización de Monge se pueden escribir como:

$$H = \frac{f_{xx}(1 + f_y^2) + f_{yy}(1 + f_x^2) - 2f_{xy}f_xf_y}{2(1 + f_x^2 + f_y^2)^{3/2}} \quad (2.15)$$

$$K = \frac{f_{xx}f_{yy} - f_{xy}^2}{(1 + f_x^2 + f_y^2)^2} \quad (2.16)$$

Estas curvaturas caracterizan completamente la geometría de superficies en el espacio y la forma en que sus signos y valores nulos se combinan en torno de cada punto, dando lugar sólo a ocho tipos diferentes de superficies³. Por ejemplo, en puntos con $H = 0$ y $K = 0$, la superficie será localmente como un plano; si $H = 0$ y $K < 0$, la superficie será localmente como un punto silla, y si $H \neq 0$ y $K > 0$, la superficie será localmente como una esfera. Además del plano, la esfera, el cilindro y el cono son los ejemplos más conocidos de superficies con curvatura gaussiana constante, pero existen muchos otros.

Si bien queda claro que las curvaturas principales son extrínsecas, puesto que su signo y orientación dependen del sistema de referencia y de la definición de la normal, Gauss demostró en 1827 que la combinación particular definida para la expresión de la curvatura gaussiana (ecuación (2.14)) es invariante. De este modo, la curvatura gaussiana es una medida intrínseca de la superficie y, por lo tanto, invariante ante rotaciones y traslaciones, y depende únicamente de la métrica. Contrariamente, la curvatura media no está relacionada con la geometría intrínseca, sino sólo con la forma en que la superficie está embebida en el espacio

³Estrictamente hablando, combinando signos y valores nulos de H y K se obtienen nueve casos posibles. Aunque resulta claro que no existe superficie capaz de tener $H = 0$ y $K > 0$.

tridimensional y depende entonces, del sistema de referencia.

En general, en esta tesis se consideran principalmente fenómenos físicos bidimensionales sobre superficies curvas, donde es de esperar que la curvatura cumpla un rol fundamental. Sin embargo, para estos fenómenos, la única magnitud relevante es la curvatura gaussiana por ser intrínseca.

De esta manera, toda superficie vendrá caracterizada por una geometría intrínseca y por una forma o figura dentro del espacio. Como ejemplo, se puede comentar lo que ocurre en un cilindro. Como éste tiene $K = 0$, su geometría intrínseca es idéntica a la del plano, con lo que puntos o fenómenos restringidos a permanecer sobre su superficie, no podrían revelar si se encuentran sobre un cilindro o un plano.

En otros fenómenos no estrictamente 2D, la curvatura media tiene un rol fundamental. Por ejemplo, en configuraciones de burbujas o membranas poliméricas, se tiende a minimizar las interfases y por ello a anular la curvatura media. Las superficies que hacen esto se denominan *superficies mínimas* puesto que minimizan el área local o equivalentemente, anulan la curvatura media ($H = 0$) en cada punto. En estas superficies, cada punto luce como un punto silla donde las dos curvaturas principales son iguales en magnitud, pero opuestas en signo dando $K < 0$.

2.4.2. Operadores diferenciales

Se definirán aquí los operadores diferenciales respecto de las coordenadas locales. Para facilitar las operaciones, en esta sección se considerará una notación indicial. La coordenada x corresponderá al índice 1 y la coordenada y al índice 2.

El gradiente de una función escalar f se define como:

$$\nabla_i f = (f_1, f_2) \quad (2.17)$$

mientras que la divergencia de un vector v^j queda expresada como:

$$\nabla_i v^j = \partial_i v^j - \Gamma_{ij}^k v^j \quad (2.18)$$

donde $\Gamma_{ij}^k v_j = g^{im} \mathbf{e}_m \partial_j \mathbf{e}_k$ representa los símbolos de Christoffel, que en la parametrización de Monge se pueden escribir como:

$$\Gamma_{ij}^1 = \frac{f_1}{g} \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

$$\Gamma_{ij}^2 = \frac{f_2}{g} \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

El operador laplaciano desarrollado en coordenadas locales se denomina operador de Laplace-Beltrami Δ_{LB} y en notación indicial se reduce a:

$$\Delta_{LB} = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^i} \left(g^{ij} \sqrt{g} \frac{\partial}{\partial x^j} \right) \quad (2.21)$$

Al igual que el operador Laplaciano, el operador de Laplace-Beltrami se puede definir también como la divergencia del gradiente, y es un operador lineal. Cualitativamente, en una superficie curva 2D este operador define completamente como se deforman (estiran o contraen) localmente los objetos embebidos en esa superficie, definiendo así la métrica diferencial en cada punto del sistema.

Aplicado a una función f es:

$$\Delta_{LB} f = \nabla^i \nabla_i f = g^{ij} \nabla_i \nabla_j f \quad (2.22)$$

Explícitamente, en la parametrización de Monge $\Delta_{LB} f$ puede expresarse como:

$$\Delta_{LB} f = g^{11} \partial_{11} f + 2g^{12} \partial_{12} f + 2g^{22} \partial_{22} f - \sigma_2 \partial_1 f - \sigma_1 \partial_2 f \quad (2.23)$$

donde

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= g^{11}\Gamma_{11}^1 + 2g^{12}\Gamma_{12}^1 + g^{22}\Gamma_{22}^1 \\ \sigma_2 &= g^{11}\Gamma_{11}^2 + 2g^{12}\Gamma_{12}^2 + g^{22}\Gamma_{22}^2\end{aligned}\tag{2.24}$$

En muchas simulaciones de esta tesis, el efecto de la curvatura del sustrato sobre la dinámica del sistema en estudio es introducida reemplazando en la ecuación de evolución del parámetro de orden ψ (ecuación (2.3)) el operador Laplaciano del plano por el operador Laplace-Beltrami, el cual es calculado para cada sustrato en particular.

2.4.3. Coordenadas Geodésicas Polares

En esta sección, se definirán las *coordenadas geodésicas polares*, una generalización para superficies curvas de las coordenadas polares del plano, que serán apropiadas para desarrollar el modelo propuesto en el capítulo 3.

Para definir las coordenadas geodésicas polares, primero se debe determinar el origen O sobre un punto de la superficie. Luego, la coordenada radial r hacia un punto P cualquiera está definida como la curva geodésica entre P y el origen O . Aquí, líneas de distancia geodésica constante r_0 son ortogonales a la dirección de las geodésicas que comienzan en O , y se denominan *círculos geodésicos*. La coordenada θ del punto P es el ángulo que la geodésica $\theta = \text{constante}$ hace con la geodésica de referencia, correspondiente a $\theta = 0$. En la figura 2.8 se representa un esquema de estas coordenadas sobre una superficie curva.

En estas coordenadas, la métrica siempre tiene la forma $ds^2 = dr^2 + G(r, \theta)d\theta^2$ y se puede demostrar que la función $G(r, \theta)$ depende de la geometría de la superficie a través de la ecuación [58]:

$$\frac{\partial^2 \sqrt{G}}{\partial r^2} + K\sqrt{G} = 0\tag{2.25}$$

con condiciones de borde $\sqrt{G(r, \theta)} = 0$, $\frac{d\sqrt{G(r, \theta)}}{dr} = 1$.

Aquí, K es la curvatura gaussiana de la superficie [58] (definida en la sección 2.4.1). Para

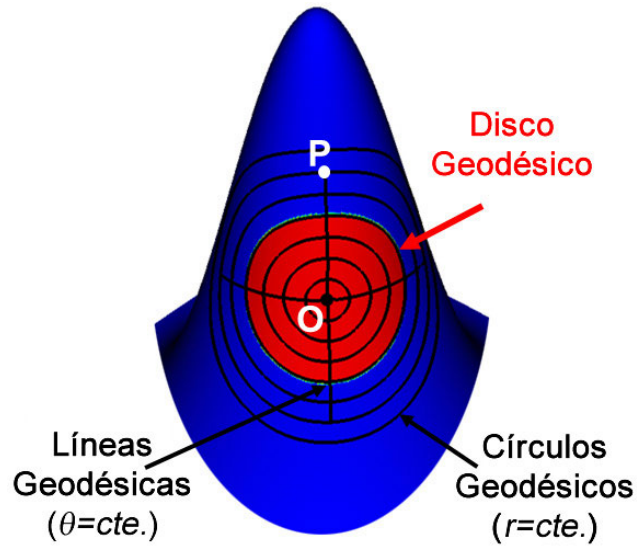


Figura 2.8: Esquema de las coordenadas geodésicas polares sobre una superficie curva. Estas coordenadas son una generalización de las coordenadas polares para espacios curvos. El círculo rojo es un disco geodésico de un radio dado.

el caso de la superficie plana, $G(r, \theta) = r^2$ y estas coordenadas se reducen a las bien conocidas coordenadas polares del plano, que son un caso particular de las coordenadas geodésicas polares.

En estas coordenadas, el operador Laplace-Beltrami adquiere la forma:

$$\Delta_{LB} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \kappa_g(r, \theta) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{e^{2 \int_0^r \kappa_g(u) du}}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad (2.26)$$

donde $\kappa_g(r, \theta) = \frac{\partial}{\partial r} \ln \sqrt{G(r, \theta)}$ es la *curvatura geodésica* de la línea $r = \text{constante}$.

Capítulo 3

Transiciones de fase de primer orden en espacios curvos

3.1. Introducción

Uno de los mecanismos principales para describir la dinámica del proceso de transiciones de fase de primer orden es nucleación y crecimiento [48, 59]. En procesos bidimensionales planos, este mecanismo ha sido aplicado a diversos problemas, desde condensación y cristalización (en el campo de la materia condensada blanda), hasta en cuestiones de mecánica estadística o reacciones químicas [59, 60].

Como ya se mencionó en la sección 2.3, los copolímeros bloque presentan diversas transiciones de fase de primer orden y dependiendo de en qué punto se encuentren del diagrama de fase, pueden relajarse hacia el equilibrio por dos mecanismos diferentes: *descomposición espinodal* o *nucleación y crecimiento* [48]. En los próximos capítulos, se estudiará detalladamente cómo la curvatura del sustrato donde se deposita un copolímero afecta la física de cristalización. En este, se propone un nuevo modelo para describir el proceso de nucleación y crecimiento en espacios curvos y se lo aplica a diferentes situaciones de interés.

3.2. Modelo

De acuerdo a la teoría clásica de nucleación y crecimiento para sistemas bidimensionales planos, la variación en la energía libre ΔF requerida para la formación de un núcleo de radio R de la fase de equilibrio puede expresarse como:

$$\Delta F = 2\pi R\sigma - \pi R^2 \Delta f \quad (3.1)$$

donde σ es la tensión superficial y Δf es la diferencia de energía entre la fase inicial (desordenada) y la fase final (ordenada). De esta forma, de la competencia entre la energía de superficie y la de volumen aparecen núcleos con tamaños tales que pueden activar la dinámica de cristalización del sistema. Sólo los núcleos que sobrepasan el valor crítico $R_C = \sigma/\Delta f$ podrán propagar la transición de fase, mientras que el resto de los núcleos colapsarán a la fase desordenada por efecto de la tensión superficial.

Para estudiar la dinámica de nucleación y crecimiento, se propone una aproximación de grano grueso tipo Ginzburg-Landau, con dos fases, una cristalina y otra desordenada. Para describir la física del problema, se propone usar un parámetro de orden escalar $\psi(\mathbf{r})$ cuyo valor es real y no conservado [61]. Localmente, el parámetro de orden es pseudo-binario, tomando el valor de $\psi = 0$ para la fase desordenada y $\psi = 1$ para la fase de equilibrio. En esta aproximación, la energía total de la mezcla sobre una superficie curva puede ser escrita como:

$$F = \int [f(\psi) + \frac{D}{2} g^{\alpha\beta} \partial_\alpha \psi(\mathbf{r}) \partial_\beta \psi(\mathbf{r})] \sqrt{g} dr^2 \quad (3.2)$$

donde g es el determinante de la métrica $g^{\alpha\beta}$ que introduce el efecto de la geometría del sustrato, y $\sqrt{g} dr^2$ es el diferencial de superficie del sustrato en estudio. Los coeficientes de la métrica están definidos por la geometría (ver sección 2.4).

El primer término del funcional de energía libre $f(\psi)$ representa la energía local de la fase con parámetro de orden ψ . Para un sistema bifásico, este funcional de energía puede ser

modelado como un potencial doble pozo tipo Ginzburg-Landau [62]:

$$f(\psi) = \frac{1}{4} \eta \psi^2 (\psi - 1)^2 + \frac{3\varepsilon}{2} \left(\frac{\psi^3}{3} - \frac{\psi^2}{2} \right) \quad (3.3)$$

donde η es constante y ε se denomina *grado de enfriamiento* por estar directamente relacionada con la temperatura del sistema.

La figura 3.1 muestra $f(\psi)$ que, como se puede ver, adopta la típica forma del doble pozo. Notar la presencia de 2 mínimos locales correspondientes a las fases inicial ($\psi = 0$) y final

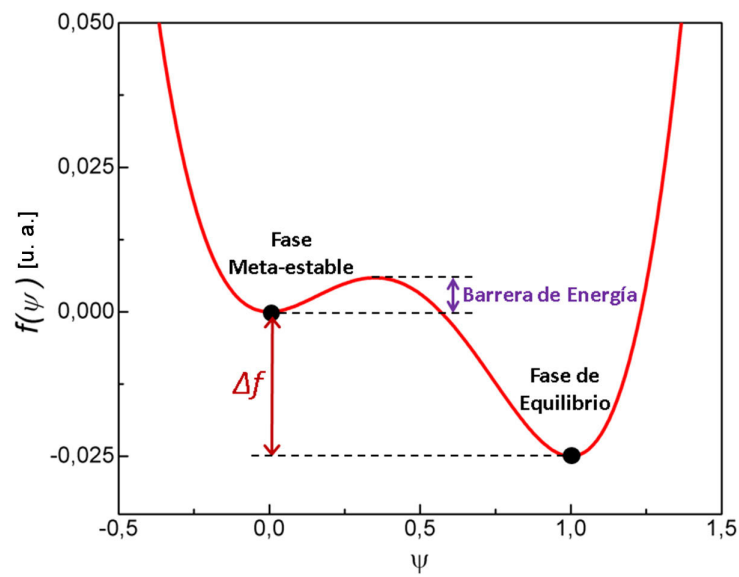


Figura 3.1: Energía libre local $f(\psi)$ de una mezcla de estados como función de ψ . Los puntos indican los dos mínimos, asociados a los estados iniciales y finales. Se indica el Δf , como la diferencia de energía entre las fases meta-estable (inicial) y de equilibrio (final). Además, se indica la barrera de energía que debe atravesar el sistema para transicionar de fase.

($\psi = 1$) y la diferencia de energía Δf entre un estado y otro. Esta diferencia energética depende de la temperatura. En este modelo, la diferencia de energía entre estados viene dada por: $\Delta f = f(0) - f(1) = \varepsilon/4$.

El segundo término de la ecuación (3.2) es la contribución energética proveniente de las inhomogeneidades (interfases) del sistema. Este término es la generalización para espacios curvos del término gradiente cuadrado $|\nabla\psi|^2$ usado para representar la energía de superficie y penalizar

energéticamente la formación de interfases entre las fases estable y metaestable [48, 59, 61–63].

En este modelo, la dinámica de transición de fase puede ser estudiada a través de la siguiente ecuación de relajación:

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -M \frac{\delta F}{\delta\psi} \quad (3.4)$$

donde M es el coeficiente de movilidad (para simplificar, aquí se tomará $M \equiv 1$).

La ecuación de evolución (3.4) es un caso particular de la ecuación (2.2) definida en la sección 2.3.4, donde se toma a $n = 0$, pues este modelo requiere un parámetro de orden no conservado.

Finalmente, reemplazando $F(\psi)$ (definido en la ecuación (3.2)) en la ecuación (3.4), se obtiene la ecuación de evolución que describe la dinámica de la transición de fase de primer orden en espacios curvos:

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = D\Delta_{LB}\psi - \frac{\partial f(\psi)}{\partial\psi} \quad (3.5)$$

donde Δ_{LB} es el operador de Laplace-Beltrami (ver sección 2.4.2).

3.3. Nucleación y crecimiento sobre superficies curvas

Si se considera un núcleo circularmente geodésico ($r = \text{constante}$) de la fase de equilibrio depositado sobre una superficie de Monge con curvatura arbitraria en fase meta-estable, como muestra la figura 3.2. Interesa estudiar en qué condiciones el núcleo colapsa o propaga cristalizando el sistema (figura 3.2c). Dada la complejidad del problema, es necesario resolver la ecuación de evolución (3.5) en una geometría específica. En general, en espacios euclídeos 2D, estudios similares utilizan coordenadas polares debido a la simetría radial del problema. Estas coordenadas simplifican tanto la descripción del núcleo como su ecuación de evolución. En un espacio curvo 2D, la descripción de la evolución del núcleo durante la transición de fase es simplificada por el uso de coordenadas polares [58]. Una generalización de estas coordenadas para espacios curvos fue discutida en la sección 2.4.3.

En las siguientes secciones, se mostrará que el uso de estas coordenadas permite resolver

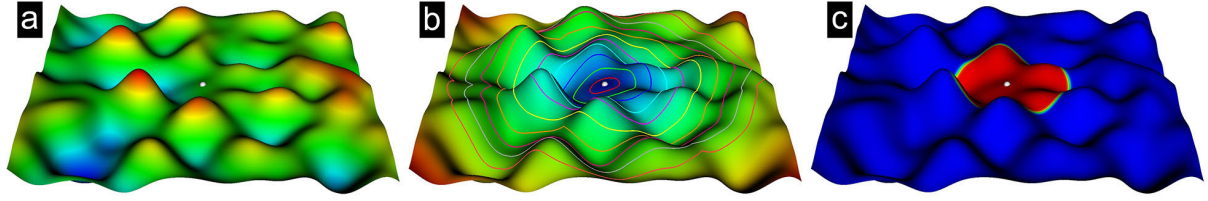


Figura 3.2: **Superficie con curvatura arbitraria.** a) Superficie de Monge coloreada en función de la altura $f(x, y)$. b) Mapa de distancias geodésicas calculada desde el centro (punto blanco) mediante el método de Fast Marching (ver apéndice B). Las líneas de colores son círculos de radio geodésico constante. c) Semilla cristalina cuya evolución se desea estudiar. En todos los casos, el punto blanco indica el centro desde donde se miden los tamaños de las semillas cristalinas, que a su vez coincide con el centro O de las coordenadas geodésicas polares.

la ecuación de evolución para geometrías simples y encontrar expresiones analíticas de crecimiento o colapso de semillas cristalinas como función del enfriamiento y la curvatura.

3.3.1. Leyes de crecimiento y decrecimiento para sustratos arbitrarios

Para estudiar nucleación y crecimiento a través de las coordenadas geodésicas polares, primero se debe definir la ubicación del origen O de nucleación. A diferencia del plano, aquí no existe invarianza traslacional por lo que claramente conviene hacer coincidir este polo con el centro del núcleo-semilla. Para geometrías simples y para distancias *pequeñas*, desde el origen O , la curvatura geodésica es sólo función de la distancia geodésica $\kappa_g = \kappa_g(r)$. En tales casos, se esperan núcleos con simetría radial y sin dependencia angular por lo que: $\psi = \psi(r)$. Bajo estas consideraciones, el operador de Laplace-Beltrami escrito en coordenadas geodésicas polares (ver ecuación (2.26)) resulta:

$$\Delta_{LB} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \kappa_g(r) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{e^{2 \int_0^r \kappa_g(u) du}}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad (3.6)$$

Si se aplica este operador a la ecuación de evolución (3.5), se obtiene:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + D \kappa_g(r) \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{e^{2 \int_0^r \kappa_g(u) du}}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} - \frac{\partial f(\psi)}{\partial \psi} \quad (3.7)$$

donde se ha suprimido el término que contiene la derivada angular segunda porque, dentro de esta aproximación, ψ sólo depende del radio. La ecuación (3.7) representa el crecimiento o colapso de núcleos durante la transición de fase sobre superficies curvas.

El movimiento de propagación estacionaria de una interfase puede describirse a través de una simple combinación de coordenadas $X = r - R(t)$ donde $R(t)$ es el radio del núcleo como función del tiempo [61]. En general, debido a la curvatura, la ecuación de evolución (3.7) no es

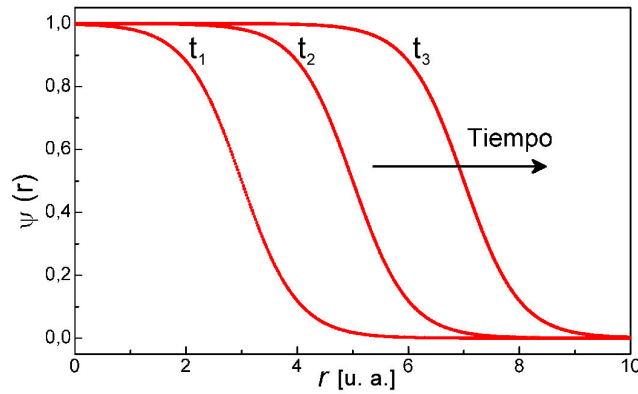


Figura 3.3: Perfil del núcleo en la dirección radial r . En estado estacionario el núcleo crece o colapsa sin cambiar este perfil.

invariante ante la transformación $r \mapsto X$. Sin embargo, puede mostrarse que la misma se vuelve invariante bajo la aproximación $k_g(r) \approx \kappa_g(R)$, válida para núcleos grandes comparados con el tamaño de la interfase [61].

Usando esta aproximación, la ecuación (3.7) se puede reescribir como:

$$D \frac{d^2 \psi}{dX^2} + \left[D \kappa_g(R) + \frac{dR}{dt} \right] \frac{d\psi}{dX} = \frac{\partial f(\psi)}{\partial \psi} \quad (3.8)$$

Y se puede separar en dos ecuaciones acopladas, una para la evolución del perfil de la interfase y otra para la propagación del núcleo. En este caso, considerando que el perfil de $\psi(X)$ es invariante durante la propagación, $R(t)$ y $\frac{dR}{dt}$ deben evolucionar en el tiempo de acuerdo a:

$$\frac{dR}{dt} + D \kappa_g(R) = v \quad (3.9)$$

donde v es una velocidad de propagación. Esta aproximación también conduce a una ecuación diferencial ordinaria para el perfil de la interfase:

$$D \frac{d^2\psi}{dX^2} + v \frac{d\psi}{dX} = \frac{\partial f(\psi)}{\partial \psi} \quad (3.10)$$

Entonces, la ecuación de evolución queda dividida en dos partes, una para la propagación del núcleo (donde se contempla toda la evolución temporal) y otra para el perfil de la interfase.

Es interesante notar que en este caso, la ecuación del perfil de la interfase es independiente de la curvatura del sustrato. Esta solución es la misma para todos los sistemas y fue encontrada por Chan para el caso de nucleación en el plano [61–63]:

$$\psi(X) = \left(1 + \exp\left(\sqrt{\frac{\eta}{2D}} X\right) \right)^{-1} \quad (3.11)$$

donde la constante de propagación toma el valor $v = 3\varepsilon\sqrt{\frac{2\eta}{D}}$.

La ecuación (3.9) muestra que la evolución del tamaño del núcleo está influenciada por la geometría del sustrato a través de la curvatura geodésica κ_g . En principio, para una geometría en particular, la evolución del tamaño del núcleo puede ser obtenida por la integración de la ecuación (3.9), aunque en general, se trata de una ecuación diferencial ordinaria no lineal que puede ser resuelta analíticamente en forma cerrada sólo para algunas geometrías simples.

Un núcleo puede propagar sólo si el tamaño inicial R_0 sobrepasa un valor crítico R_c . Entonces, considerando $\frac{dR}{dt} = 0$ se puede obtener una relación implícita para el núcleo crítico:

$$\kappa_g(R_c) = \frac{v}{D} \quad (3.12)$$

Para el caso de sustratos planos, la curvatura geodésica toma la forma $\kappa_g = 1/r$ y el radio crítico para el núcleo queda expresado por $R_c(0) = \frac{D}{v}$ y sólo es función del grado de enfriamiento ($v \sim \varepsilon$) [61–63]. Sin embargo, observar en la ecuación (3.12) que para sustratos curvos el radio

crítico puede ser escrito como:

$$R_c = \kappa_g^{-1}(R_c(0)) \quad (3.13)$$

mostrando que en general el R_c depende también de la curvatura. En las secciones que siguen, se presentarán resultados numéricos y analíticos para nucleación y crecimiento sobre sustratos de curvatura gaussiana constante. Luego, se presentarán soluciones numéricas para geometrías más complejas.

3.4. Nucleación en superficies con curvatura constante

3.4.1. Sustratos esféricos ($K > 0$)

Para sustratos esféricos, la curvatura gaussiana es constante y positiva $K_0 = 1/a^2$ siendo a el radio de la esfera. Para este sustrato, la solución de la ecuación (2.25) es $\sqrt{G} = \sin(r/a)$ y la curvatura geodésica se puede escribir simplemente como $\kappa_g(r) = 1/a \cot(r/a)$. Entonces, el radio crítico (ecuación (3.13)) puede ser escrito como:

$$R_c = a \cot^{-1}\left(\frac{va}{D}\right) \quad (3.14)$$

Para un núcleo inicial de radio R_0 , la evolución puede ser obtenida mediante la integración de la ecuación (3.9). Para sustratos esféricos, la evolución del núcleo puede ser representada como:

$$t = \frac{a \sin(R_c/a) \cos(R_c/a)}{v} \ln \left(\frac{\sin((R - R_c)/a)}{\sin((R_0 - R_c)/a)} \right) + \frac{\cos(R_c/a)^2}{v} (R - R_c) \quad (3.15)$$

Cabe mencionar que en el límite euclídeo ($R_c \ll a$) esta ley de crecimiento y colapso para núcleos sobre esferas se reduce al resultado obtenido por Chan para los sustratos planos 2D [61, 63].

Es importante recordar que estos resultados analíticos son obtenidos haciendo ciertas aproximaciones sobre la ecuación de evolución, por lo que, con el fin de analizar la validez de estos

resultados teóricos, se implementó también la resolución numérica de la ecuación de evolución (3.5) sobre un sustrato esférico. En estas simulaciones, la evolución de un núcleo inicial de tamaño R_0 es obtenida numéricamente resolviendo la ecuación de evolución completa (sin aproximar) (3.5) a través de la técnica de elementos finitos. La figura 3.4a muestra una simulación numérica de la evolución de un núcleo cuyo tamaño inicial es superior al tamaño crítico $R_0 > R_c$. La figura 3.4b muestra la comparación entre la predicción teórica (líneas) y las simu-

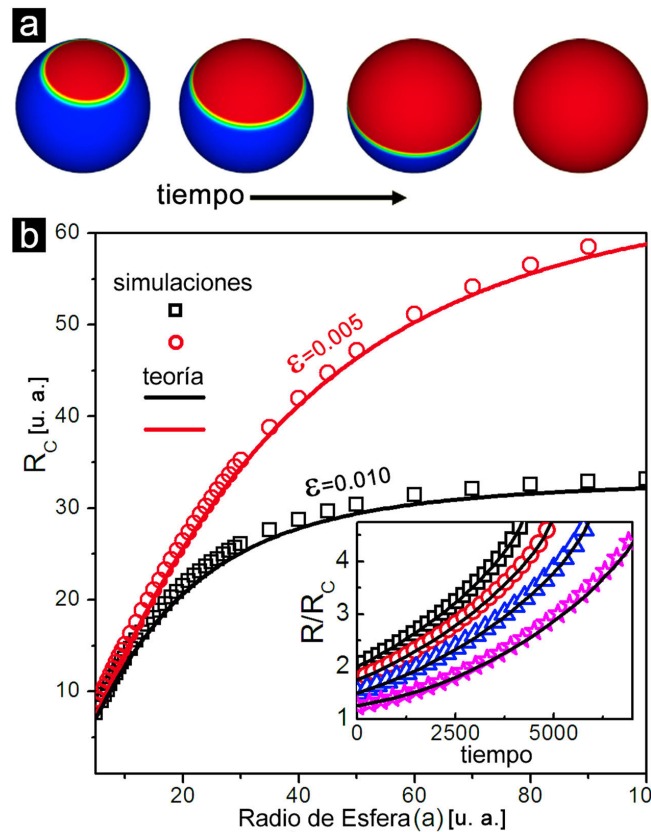


Figura 3.4: a) Simulación numérica de nucleación y crecimiento sobre una superficie esférica. b) Radio crítico como función del radio de la esfera para dos grados de enfriamiento diferentes, $\epsilon = 0.01$ (datos en negro) y $\epsilon = 0.005$ (datos en rojo). La figura muestra el buen acuerdo entre las simulaciones (símbolos) y la predicción teórica (líneas). Inset: Evolución temporal del tamaño R del núcleo para $\epsilon = 0.01$ y diferentes valores iniciales (ecuación (3.15)). Notar también en este caso, el buen acuerdo entre simulaciones (símbolos) y teoría (líneas).

laciones (símbolos) para el radio crítico de nucleación y crecimiento como función del radio a del sustrato esférico. Los dos grupos de datos corresponden a diferentes valores de enfriamiento, para los datos en negro $\epsilon = 0.01$ y para los datos en rojo $\epsilon = 0.005$. Notar el buen acuerdo

entre la teoría y las simulaciones. También es posible ver que para un dado enfriamiento, el tamaño crítico para la nucleación disminuye a medida que lo hace el tamaño de la esfera. El inset en la figura 3.4b muestra que hay un buen acuerdo entre teoría y simulaciones para las leyes de crecimiento y colapso. Notar como la expresión analítica describe el crecimiento temporal de un núcleo que inicialmente se encuentra por encima del radio crítico. Observar también que a medida que el tamaño del núcleo se aproxima al tamaño crítico, la dinámica se vuelve, como es de esperar, más lenta.

Es importante observar en este punto que determinar numéricamente el radio crítico implica analizar la propagación de núcleos por encima y por debajo de R_c . Entonces, en cada simulación, se debe definir un radio inicial y luego resolver numéricamente la ecuación (3.9). Dependiendo de si el núcleo propaga o colapsa se puede inferir si el R_0 propuesto se encontraba por encima ($R_0 > R_c$) o por debajo ($R_0 < R_c$) del radio crítico a determinar. Para encontrar la solución numérica, se implementó un algoritmo similar al *método de bisección*¹. Todos los radios críticos de la figura 3.4b fueron obtenidos utilizando este método.

Usando la aproximación clásica de nucleación y crecimiento, la energía libre de un núcleo sobre la esfera puede ser calculada si el mismo tiene forma circular y una interfase pequeña comparada con su tamaño [48, 59]:

$$F(r) = -A(r)\Delta f + c(r)\sigma \quad (3.16)$$

Aquí también Δf es la diferencia de energía entre la fase cristalina y la fase líquida, σ es la tensión superficial y $A(r) = 2\pi a^2(1 - \cos(r/a))$ y $c(r) = 2\pi a \sin(r/a)$ son el área y el perímetro de un núcleo circular de radio r sobre una esfera de radio a , respectivamente.

Finalmente, la energía libre de un núcleo toma la forma:

$$F(r) = -2\pi a^2(1 - \cos(r/a))\Delta f + 2\pi\sigma a \sin(r/a) \quad (3.17)$$

¹El método de bisección es un algoritmo de búsqueda de raíces para funciones de una variable [64].

Esta expresión es la generalización de la ecuación (3.1), para nucleación sobre la esfera. La fi-

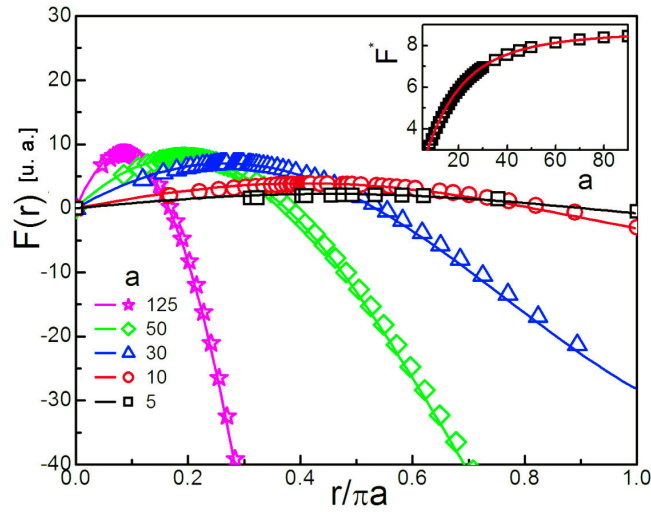


Figura 3.5: Energía libre $F(r)$ para nucleación y crecimiento sobre una esfera. La curva corresponde a la simulación (símbolos) y predicción teórica (líneas) para nucleación con el mismo grado de enfriamiento y diferentes radios a . El inset muestra los resultados simulados (símbolos) y las predicciones analíticas (líneas) para la disminución de la altura de la barrera energética de nucleación con la disminución del radio de la esfera. Notar el buen acuerdo entre las predicciones analíticas y las simulaciones.

Figura 3.5 muestra la comparación entre esta expresión teórica para la barrera de energía libre de nucleación y crecimiento (líneas) y simulaciones numéricas obtenidas usando el modelo completo (símbolos). Nuevamente el acuerdo es excelente. Los datos aquí mostrados tienen el mismo grado de enfriamiento. La información numérica es obtenida por la evaluación del funcional de energía libre (ecuación (3.2)) para el crecimiento o el colapso de los núcleos. Claramente, la figura muestra cómo este proceso es fuertemente afectado por la curvatura del sustrato. Para presentar los resultados en el mismo rango, el radio de los núcleos ha sido reescalado con el radio para cada esfera. En el inset de la figura 3.5 se muestra con más detalle la altura de la barrera de energía para la nucleación como función del radio del sustrato esférico a . La expresión teórica para F^* se obtiene minimizando la ecuación (3.17) (líneas), mientras que los símbolos corresponden a las simulaciones.

3.4.2. Sustratos pseudoesféricos ($K < 0$)

Otra geometría donde se puede analizar este modelo es la pseudo-esfera, pues al igual que la esfera tiene curvatura gaussiana constante $K_0 = -1/a^2$ y negativa (donde a es el radio de la pseudo-esfera). En esta superficie, cualquier punto tiene localmente la misma estructura de *punto silla*, y aunque la superficie no puede ser completamente embebida en el espacio 3D, siempre es posible describir una parte. Al igual que para la esfera, para esta superficie es posible hacer un estudio analítico. En esta geometría, la solución de la ecuación (2.25) es

$$\sqrt{G} = \sinh(r/a) \quad (3.18)$$

de forma que la curvatura geodésica puede escribirse simplemente como

$$\kappa_g(r) = \frac{1}{a \coth(r/a)} \quad (3.19)$$

Reemplazando esta expresión en la ecuación (3.13) para la evolución del núcleo, se puede obtener una expresión para el radio crítico de nucleación en la pseudo-esfera:

$$R_c = a \coth^{-1}\left(\frac{va}{D}\right) \quad (3.20)$$

Cabe mencionar que esta expresión para la pseudo-esfera es idéntica a la obtenida para la esfera (ecuación (3.14)) si se reemplaza la función hiperbólica con la función armónica correspondiente.

Considerando los resultados sobre la pseudo-esfera se puede estudiar un rango más amplio de curvaturas gaussianas: desde curvaturas negativas hasta positivas. La figura 3.6a muestra como cambia el tamaño crítico del núcleo para esferas y pseudoesferas, donde el radio crítico del núcleo es expresado como función de la curvatura gaussiana del sustrato. Aquí, $R_c(0)$ es el radio crítico en el plano.

Como se puede ver en el gráfico, es evidente que el tamaño crítico del núcleo es más grande

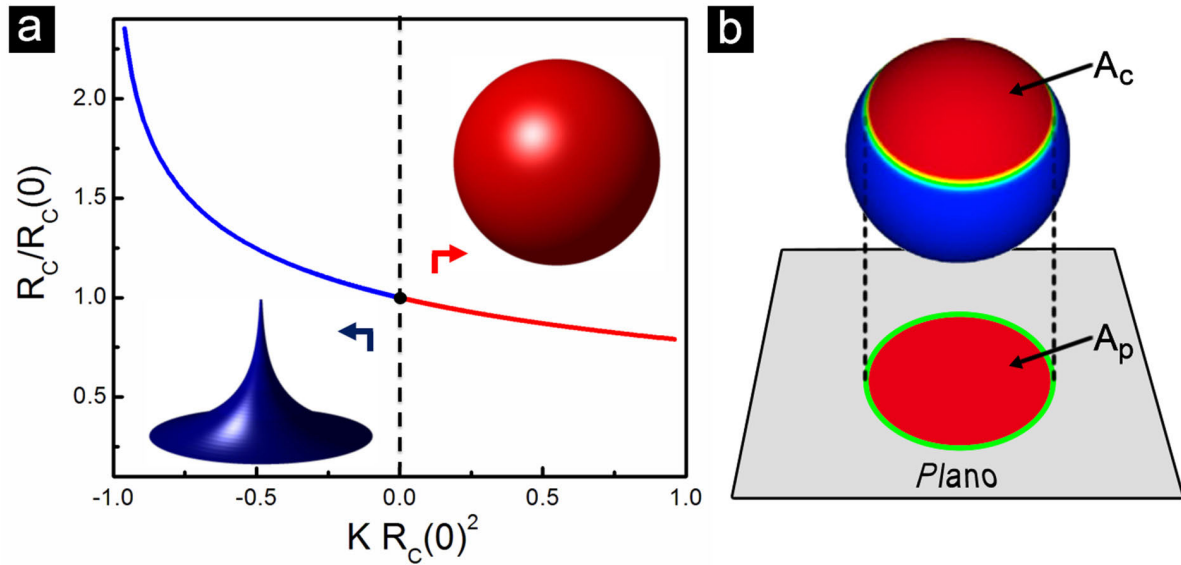


Figura 3.6: a) Radios críticos de nucleación R_c como función de la curvatura gaussiana. Notar que el radio crítico es menor para curvaturas gaussianas positivas (esferas) y mayor para las negativas (pesudo-esfera). Para sustratos planos de curvatura nula $K_0 \equiv 0$ (línea punteada) tiene valor intermedio para R_c . b) Esfera proyectada en el plano, como se puede ver ambos núcleos circulares tienen el mismo perímetro, sin embargo sobre la esfera el área curva encerrada es mayor que en el plano ($A_c > A_p$).

para pseudo-esferas, comparado con el de esferas del mismo valor absoluto de curvatura. La razón de este comportamiento es sencilla de entender considerando un círculo geodésico de un radio determinado r sobre una esfera y proyectándolo sobre el plano, como lo sugiere la figura 3.6b.

Como se puede ver en la figura 3.6b, tanto el círculo sobre la superficie de la esfera como el proyectado sobre el plano tienen el mismo perímetro. Además, es fácil notar que este perímetro encierra más área cuando está sobre la esfera que cuando está sobre el plano ($A_c > A_p$), lo que implica que sobre la misma, la ganancia energética asociada con nuclear la fase de equilibrio es mayor que en el plano, mientras que la penalización energética por generar interfase es la misma en ambos casos (tienen el mismo perímetro), lo que deviene en una disminución efectiva del radio crítico de nucleación para la curvatura positiva. Este sencillo ejemplo permite entender por qué la nucleación está favorecida sobre superficies con curvaturas positivas. De manera análoga, se puede demostrar que para curvaturas gaussianas negativas con el mismo perímetro,

se encierra menos área que en el plano. De esta forma, la curvatura afecta los radios críticos de nucleación alterando el peso relativo de los términos competitivos de la energía libre.

Como se muestra en la siguiente sección, el mismo fenómeno se produce localmente para superficies de curvatura gaussiana variable. Este efecto modifica la barrera de energía para la nucleación respecto a sistemas planos y consecuentemente, también el radio crítico.

Notar también que para sustratos planos se tienen tamaños críticos intermedios entre la esfera y la pseudo-esfera. Claramente, ambos sistemas colapsan al plano en el límite del radio tendiendo a infinito ($a \rightarrow \infty$ o equivalentemente $K \rightarrow 0$).

3.5. Nucleación en superficies de curvatura variable

Hasta aquí, se han obtenido resultados numéricos y analíticos para sustratos de curvatura gaussiana constante. En general, para sustratos con curvatura variable puede resultar difícil obtener soluciones analíticas tanto para el radio crítico como para la barrera de nucleación.

Por un lado, dependiendo de la complejidad de la superficie, se dificulta obtener expresiones analíticas para las coordenadas geodésicas polares. Por otro, en estos sistemas es esperable que la curvatura geodésica no sea sólo función del radio polar r , sino que también dependa del ángulo θ : $\kappa = \kappa(r, \theta)$. Esto, por supuesto, implica más dificultad en la descripción del crecimiento o el colapso del núcleo. Incluso en casos puntuales donde las coordenadas geodésicas polares pueden ser obtenidas, su descripción puede ser extremadamente compleja. Cuando la curvatura es no homogénea, muchos puntos sobre la superficie deben ser tenidos en cuenta como posibles precursores en la formación de núcleos críticos. Entonces, en geometrías no homogéneas, las coordenadas geodésicas polares deberían ser determinadas para cada punto sobre el sustrato.

A pesar de estas dificultades, algunos resultados pueden obtenerse mediante aproximaciones. Para los casos donde el núcleo crítico no es muy grande (sobreenfriamiento moderado), la curvatura geodésica se puede aproximar haciendo una expansión de Taylor respecto al origen:

$$\kappa_g(r) = \frac{1}{r} - \frac{1}{3}K_0r + \dots \quad (3.21)$$

donde K_0 es la curvatura gaussiana en el centro del núcleo. Con esta aproximación, la ecuación (3.9) que define el radio crítico de nucleación se puede escribir como:

$$R_c = R_c(0) - \frac{1}{3} K_0 R_c(0)^3 \quad (3.22)$$

aquí, nuevamente, $R_c(0) = D/v$ es el radio crítico del plano.

En general y según esta expresión, el núcleo crítico es menor para regiones de curvatura positiva y mayor en regiones de curvatura negativa, lo cual es consistente con lo obtenido previamente para la esfera y la pseudo-esfera. Como ya se dijo, esto se debe, a que núcleos circularmente geodésicos con un dado perímetro tienen más área cuando están inscritos en curvaturas positivas que en curvaturas negativas, favoreciendo así la formación del núcleo crítico (ver figura 3.6). Entonces, es esperable que en una geometría arbitraria, la dinámica de nucleación y crecimiento sea más rápida en regiones de curvatura positiva que en regiones de curvatura negativa.

El tamaño de la barrera de nucleación puede obtenerse a través del trabajo $W(r)$ necesario para formar un núcleo r :

$$W(r) = -A(r) \Delta f + P(r) \sigma \quad (3.23)$$

donde $A(r) \sim \pi r^2 - \frac{\pi}{12} K_0 r^4$ y $P(r) \sim 2\pi r - \frac{\pi}{3} K_0 r^3$ son las expresiones aproximadas para el área y el perímetro de un círculo geodésico respectivamente [58].

La altura de la barrera de energía para nucleación W_c es obtenida por la evaluación de $W(r)$ en el tamaño crítico y puede ser escrito como:

$$W_c = W(0) \left[1 - \frac{R_c^2(0) K_0}{3} \right] + \dots \quad (3.24)$$

donde $W(0) = 2\pi\sigma R_c(0) - \pi\Delta f R_c(0)^2$ es la altura de la barrera para el caso del plano. Entonces, en general, la barrera de nucleación disminuye para regiones de curvatura gaussiana positiva y aumenta para las negativas.

Hasta aquí es posible observar que el radio crítico depende fuertemente de la curvatura local.

Para sistemas más complejos, los efectos opuestos entre zonas de curvatura positiva y negativa pueden acelerar o desacelerar la propagación de la interfase de la fase de equilibrio en diferentes regiones del sustrato, deformando el frente y complejizando el proceso de nucleación. Con el

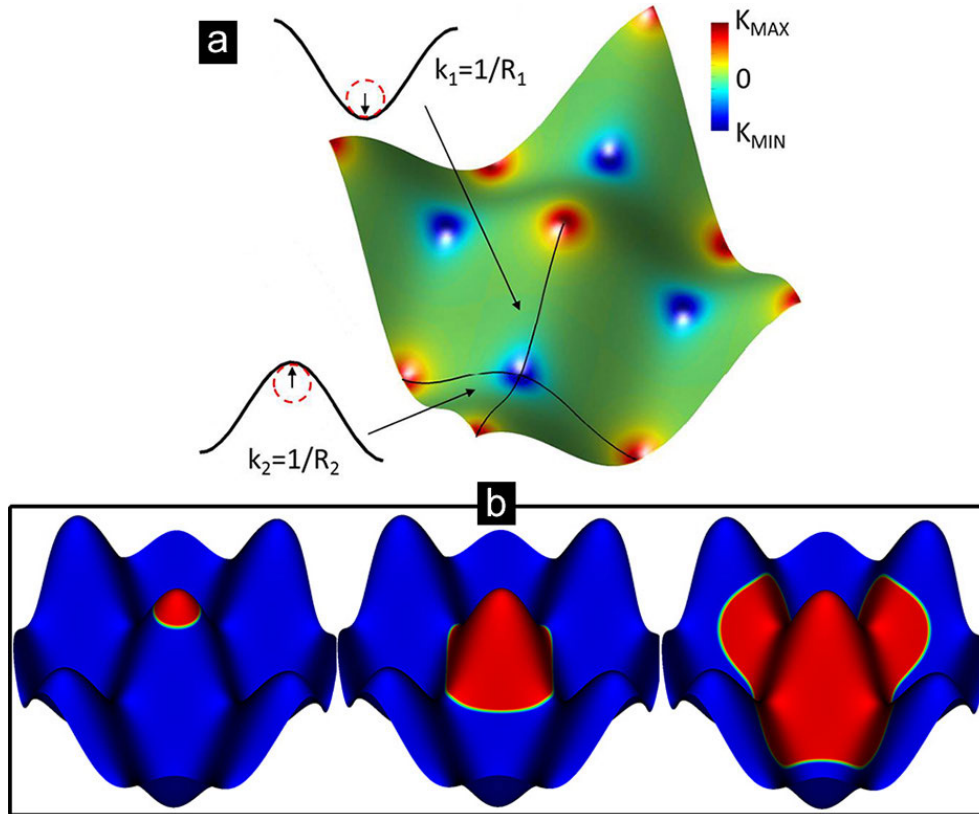


Figura 3.7: a) Distribución de curvatura de la superficie sinusoidal utilizada. Se indican las dos curvaturas principales κ_1 y κ_2 de uno de los punto silla. b) Diferentes estadios de una semilla cristalina centrada en la cresta (zona roja) sobre un sustrato sinusoidal. La zona meta-estable es de color azul.

fin de estudiar en detalle el proceso de nucleación y crecimiento en sustratos con geometrías más generales, se han desarrollado simulaciones numéricas sobre un sustrato sinusoidal de la forma:

$$\mathbf{R}(x, y) = x \mathbf{i} + y \mathbf{j} + A \cos(2\pi x/L) \cos(2\pi y/L) \mathbf{k}$$

donde A es la amplitud máxima y L la longitud de onda característica del sustrato. En la figura 3.7a se puede observar la distribución de curvatura variable de este sustrato. Notar que se encuentra simétricamente distribuida, por lo cual la curvatura total integrada es cero, por lo que,

desde el punto de vista topológico, este sustrato es equivalente al plano.

La evolución de la dinámica de transiciones de fase se analizó colocando una semilla inicial geodésicamente simétrica de la fase de equilibrio y resolviendo numéricamente la ecuación (3.7). La figura 3.7b muestra una semilla cristalina centrada en la cresta para diferentes estadios de evolución.

Los resultados de la figura 3.8 fueron obtenidos centrando la semilla en la cresta, que es la zona de curvatura positiva máxima para distintos enfriamientos (expresado aquí como la inversa $1/\varepsilon$ con el fin de resaltar las diferencias).

Observar que para tamaños intermedios (segunda zona de la figura 3.8) la energía libre cambia notoriamente respecto al comportamiento en el plano debido a la geometría del sustrato.

Para tamaños pequeños (primer zona punteada de la figura 3.8), aparece un radio crítico y se observa que los resultados son análogos a los obtenidos para la esfera con distintos grados de sobreenfriamiento. Esto se debe a que, en esta parte de la cresta, el núcleo cristalino propaga principalmente sobre zonas con curvatura positiva.

En general, se puede observar que para bajos enfriamientos, luego de que el cristal pasa la primera barrera de energía, aparece una segunda barrera y en consecuencia, un mínimo local en intermedio para $F(r)$ (segunda zona punteada). Este mínimo se corresponde con la desaceleración en la propagación del núcleo cuando el frente del mismo pasa a través de zonas con curvatura negativa donde, eventualmente, queda atrapado en un estado de cuasi-equilibrio por la curvatura negativa asociada a los 4 puntos silla circundantes (ver figura 3.7b). Escapar de esta trampa requiere sobrepasar una segunda barrera de nucleación asociada a un radio crítico mucho más grande.

En este punto, es importante resaltar que sería posible atrapar una semilla cristalina sólo con curvatura, demostrando así el grado de acoplamiento entre la geometría del sustrato y la dinámica de cristalización del sistema.

También se realizaron simulaciones centrando el cristal en los puntos silla, donde se obtuvo el comportamiento opuesto. Las semillas centradas en los puntos silla no muestran el efecto

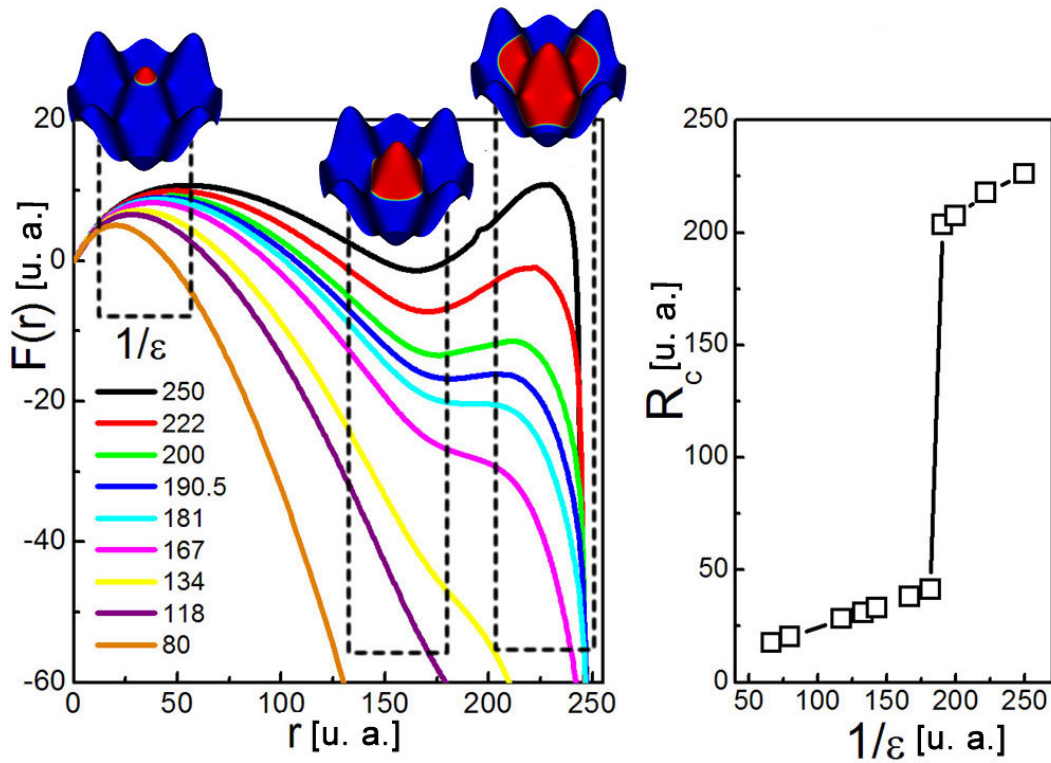


Figura 3.8: Izquierda: Energía libre $F(r)$ para la cristalización desde la cresta un sustrato sinusoidal para diferentes valores de enfriamiento. Derecha: Radio crítico como función de la inversa del enfriamiento ($1/\epsilon$), notar que a partir de un cierto valor crítico el radio sufre una transición abrupta aumentando considerablemente su valor.

de mínimos locales debido a que en esta geometría, los puntos silla se encuentran localmente rodeados por zonas de curvatura positiva que favorecen la nucleación y crecimiento, y aceleran la propagación.

Observar en el gráfico de R_c vs $1/\epsilon$ (derecha de figura 3.8) que para cierto valor de enfriamiento crítico ϵ_c a partir del cual aparece la segunda barrera, el radio crítico de nucleación debe ser el asociado a la segunda barrera, pues a partir de ésta el sistema cristaliza sin impedimento alguno. Así, para este sistema y dependiendo del enfriamiento, el radio crítico puede sufrir saltos discontinuos.

Hasta aquí, se ha demostrado como la curvatura del sustrato puede afectar el proceso de nucleación y crecimiento. Sin embargo, es importante resaltar que este modelo de grano grueso no contempla las contribuciones elásticas asociadas a la estructura cristalina. En general, en el

proceso de nucleación y crecimiento, la elasticidad del cristal tiene un rol importante debido a la frustración geométrica impuesta por el sustrato.

Por ejemplo, cuando un sistema de simetría hexagonal cristaliza sobre un sustrato curvo, el cristal debe deformar sus enlaces para copiar la superficie y en ciertas situaciones introducir defectos para reducir la frustración geométrica [65, 66].

3.6. Conclusión

En este capítulo, se propuso una nueva aproximación para estudiar la dinámica de transiciones de fase de primer orden en sistemas confinados a sustratos con geometrías curvas.

El modelo es una generalización no euclídea de los conocidos funcionales de energía libre tipo *gradiente cuadrado* ampliamente usados en estudios de transiciones de fase de primer y segundo orden.

Para geometrías simples de curvatura constante (esfera y pseudo-esfera), fue posible obtener expresiones analíticas para el crecimiento o colapso del núcleo cristalino en función del grado de enfriamiento (ε) y la curvatura (K). Para geometrías más generales, si bien no fue posible alcanzar expresiones analíticas, se realizaron estudios mediante la solución numérica de la ecuación diferencial de evolución, que permitieron establecer la complejidad del proceso de nucleación en geometrías no euclídeas.

Se determinó que la distribución de curvatura del sustrato afecta profundamente la dinámica del proceso nucleación y crecimiento. La curvatura modifica fuertemente el valor del radio crítico de nucleación y genera múltiples barreras energéticas para el proceso. Se observó que con una distribución apropiada de curvaturas es posible atrapar el núcleo cristalino en un estado de equilibrio meta-estable. En general, se determinó que cuando el tamaño crítico del núcleo es pequeño, el proceso de nucleación y crecimiento suele ser más rápido en zonas de curvatura positiva donde las barreras locales de nucleación son pequeñas.

Quizás la limitación más importante de este modelo es que no contempla la elasticidad aso-

ciada a la estructura cristalina del sistema y deja escapar ciertos aspectos y detalles relevantes del proceso. Para ampliar y mejorar el estudio de los efectos de la curvatura y otros campos externos sobre los procesos de cristalización, en los próximos capítulos se utilizará directamente el modelo amplio de Cahn-Hilliard (definido en la sección 2.3.4), que permite también estudiar la física de estos procesos contemplando al mismo tiempo la elasticidad del sistema. No obstante, los resultados obtenidos en esta sección se podrían aplicar a diferentes sistemas de materia blanda, como también a otros que tengan dinámicas donde la elasticidad no juegue un papel importante.

Capítulo 4

Dinámica de cristalización y coarsening en superficies curvas

4.1. Introducción

La naturaleza de las transiciones de fase en sistemas bidimensionales ha sido una de las principales cuestiones a resolver en materia condensada en los últimos 30 años [67]. El problema surge en 1966 con el trabajo de Mermín y Wagner [68] y aún sigue siendo un tema de continuo debate. Ellos demostraron que no puede existir orden de largo alcance en cristales de dimensionalidad menor que 3. Así, cristales bidimensionales sólo pueden tener orden orientacional de cuasi-largo-alcance con función de correlación traslacional que decae exponencialmente con la posición. Este hecho sugeriría que la transición sólido-líquido en sistemas 2D sería intrínsecamente diferente a la de sistemas 3D (donde sí puede existir orden de largo alcance).

La teoría KTHNY (siglas que representan los apellidos de sus creadores Kosterlitz, Thouless, Halperin, Nelson y Young [49, 67, 69, 70]) describe la fusión de sistemas bidimensionales mediante la disociación de dislocaciones y la ruptura del orden orientacional. De esta manera, la fusión ocurre en dos pasos. Primero, al incrementar la temperatura, un sistema cristalino 2D transita de la fase sólida a la fase hexática, que posee orden orientacional de cuasi-largo

alcance (la función de correlación orientacional decae como una potencia: $g_{orien}(r) \sim r^{-\eta_6}$ con $\eta_6 < 1/4$) y posee orden traslacional de muy corto alcance (la función de correlación traslacional decae exponencialmente: $g_{tras}(r) \sim e^{-r/\xi}$, donde ξ es la longitud de correlación). Luego, a una temperatura mayor, transita del estado hexático al líquido; esto es, pierde completamente el orden orientacional. La teoría señala que estas transiciones de fase son continuas y mediadas por defectos (dislocaciones y disclinaciones).

Experimentalmente, Segalman y colaboradores han investigado el ordenamiento y la fusión de monocapas con morfologías esféricas de copolímeros de poliestireno-*b*-polivinilpiridina (PS-*b*-P2VP) en diversos sustratos [71, 72], obteniendo resultados consistentes con la teoría de KTHNY. Mientras que Angelescu y colaboradores, usando films formados por copolímeros en base poliestireno y polietileno-*alt*-propileno (PS-*b*-PEP), encontraron resultados contradictorios [73]. Por lo tanto, la discusión sobre este tipo de transiciones de fase en monocapas de copolímeros dibloque continúa abierta. [74].

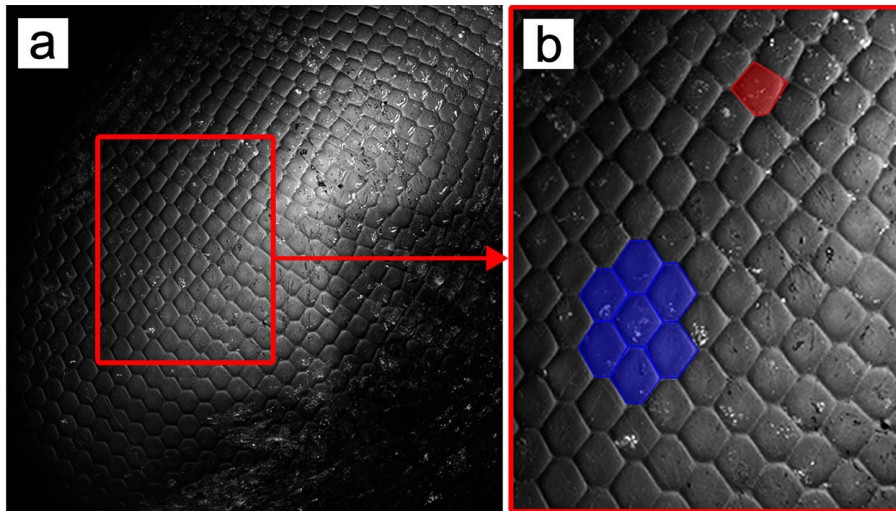


Figura 4.1: **Empaquetamientos hexagonales curvos encontrados en la naturaleza:** a) Imagen del ojo compuesto del insecto *Mantis Religiosa* obtenido por microscopía confocal b) Ampliación, notar como el ojo está empaquetado hexagonalmente (en azul) pero, debido a su curvatura, necesita introducir defectos (la disclinación positiva indicada en rojo).

Recientemente, ha surgido mucho interés en el estudio de fases moduladas 2D sobre sustratos curvos [75, 76]. Una de las diferencias fundamentales de estos sistemas con curvatura es la

naturaleza de los defectos topológicos. La curvatura del sustrato puede imponer un requerimiento topológico favoreciendo la presencia de los defectos en el estado fundamental del sistema. Este requerimiento viene dado por el teorema de Gauss-Bonnet, que relaciona la integral de la curvatura gaussiana del sistema con la carga topológica total de disclinaciones [75, 76]. Por otro lado, los empaquetamientos hexagonales curvos surgen de forma natural en gran variedad de sistemas biológicos [49, 77], como membranas celulares, virus, diatomeas y ojos de insectos (por ejemplo, ver en la figura 4.1 la imagen confocal de un ojo compuesto del insecto *Mantis Religiosa*; notar el empaquetamiento hexagonal y la aparición de defectos). Otros ejemplos típicos en el campo de la materia condensada son fulerenos y nanotubos (*end capped*).

Desde un punto de vista aplicado, el estudio de la dinámica de ordenamiento interesa no sólo con el fin de obtener sistemas ordenados en equilibrio, sino también para estabilizar mezclas de polímeros o aleaciones metálicas.

En los últimos años, diversos trabajos mostraron que films delgados de copolímeros bloque podrían ser utilizados en aplicaciones nanotecnológicas, tales como almacenamiento de información en discos rígidos [34], cristales fotónicos, membranas de porosidad controlada para ultra-purificación de ADN y nanolitografía, etc. [10, 11]. La necesidad de encontrar mecanismos de control que permitieran la eliminación de los defectos renovó el interés en comprender los mecanismos de evolución hacia el equilibrio en sistemas 2D [32, 44, 78–80].

En general, muchos de los trabajos sobre cristales con curvatura sólo han considerado las configuraciones de equilibrio sobre cristales esféricos o toroidales [81, 82]. Hexemer y colaboradores por ejemplo, usando el método de Monte Carlo, estudiaron configuraciones de equilibrio sobre sistemas curvos [76].

En este capítulo, se estudia la dinámica de cristalización y ordenamiento (coarsening) en superficies bidimensionales con curvatura variable. El objetivo es analizar la dinámica de ordenamiento, los procesos difusivos y de las interacciones entre los diferentes defectos como bordes de grano, pleats, scars, dislocaciones y disclinaciones. En este estudio, también se propone investigar si la curvatura podría funcionar como un campo externo efectivo para el control

y la eliminación de los defectos topológicos.

4.2. Modelo y simulaciones

En este capítulo, los copolímeros bloque se modelan con el funcional de energía de Ohta-Kawasaki definido en la sección 2.3.4; y la evolución del sistema se obtiene a través de la ecuación (2.3). Como ya mencionamos, en esta formulación, el efecto de la geometría en la evolución del sistema es introducido reemplazando el operador laplaciano del plano (ecuación (2.3)) por el operador de Laplace-Beltrami (Δ_{LB}), obtenido para cada geometría en particular.

En todas las simulaciones se ha implementado un algoritmo de diferencias finitas, centrado en el espacio y hacia delante en el tiempo, sobre una grilla cuadrada de 1024x1024 elementos con condiciones de borde periódicas. Para asegurar la convergencia de la grilla y minimizar el error numérico, se hicieron pruebas de convergencia determinando cantidad de elementos de la grilla respecto de las dimensiones características del sustrato y el polímero. Se encontró que para describir adecuadamente un dominio del copolímero se necesitan al menos 10 puntos de grilla. Algunas simulaciones se iniciaron con un estado inicial desordenado, es decir, con variaciones aleatorias del parámetro de orden comprendidas en el entorno $|\psi| < 0.01$. Las simulaciones se programaron en lenguaje CUDA y se llevaron a cabo sobre una placa GPU Nvidia GTX650 (más detalles en el apéndice A). El análisis de las nanoestructuras de copolímeros requiere ubicar la posición de los dominios. Esto se realiza por la mera inspección de las fluctuaciones en la densidad, dadas por el parámetro de orden ψ .

La ecuación (2.3) se evolucionó sobre dos superficies tipo Monge de curvatura variable: senoide y gaussiana. La geometría sinusoidal tiene la forma (ver figura 4.2):

$$\mathbf{R}(x, y) = x \mathbf{i} + y \mathbf{j} + A \cos(2\pi x/L) \cos(2\pi y/L) \mathbf{k} \quad (4.1)$$

donde A es la amplitud de la cresta y L la longitud de onda característica del sustrato. Mientras

que para la geometría gaussiana [83] (ver figura 4.2):

$$\mathbf{R}(x, y) = x \mathbf{i} + y \mathbf{j} + \alpha x_0 \exp(-r^2/2) \mathbf{k} \quad (4.2)$$

donde α es una constante adimensional que mide la desviación del plano, y $r = |\mathbf{x}|/x_0$ es la coordenada radial adimensional. En ambos casos, $\mathbf{x} = \{x, y\}$ representa las coordenadas cartesianas del plano (figura 4.2).

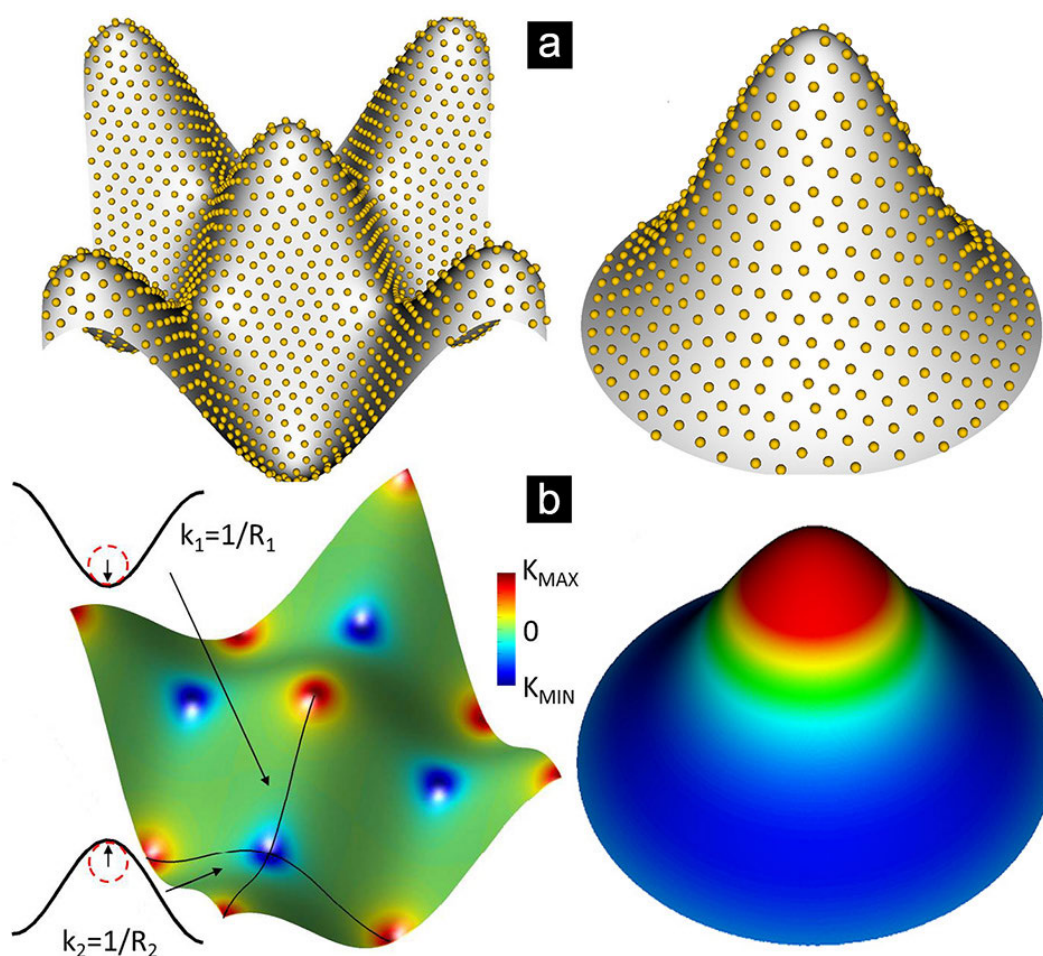


Figura 4.2: **Superficies usadas:** a) Ejemplo de las configuraciones cristalinas hexagonales sobre las superficies en estudio. b) Distribución de la curvatura gaussiana en ambos sustratos. Además, sobre el sustrato sinusoidal se indican las curvaturas principales en un punto silla.

La elección de estas superficies se debe fundamentalmente a su interesante distribución de curvatura. En la sinusoide, la curvatura gaussiana toma valores negativos en los puntos sillas

(zonas azules de la figura 4.2b izquierda) y valores positivos en las crestas o valles (zonas rojas de la figura 4.2b izquierda). Regiones de curvatura gaussiana cero corresponden a puntos localmente equivalentes al plano euclídeo (zonas verdes de la figura 4.2b izquierda). En la figura 4.2, también se puede ver que la curvatura está simétricamente distribuida, de modo que la curvatura total integrada es cero. Entonces, desde un punto de vista topológico, la superficie sinusoidal es equivalente al plano, de modo que en este sistema los defectos topológicos no son geoméricamente requeridos para formar la estructura cristalina y si aparecen, son una consecuencia meramente energética. Esto resulta evidente usando el teorema de Gauss-Bonnet que relaciona la curvatura total integrada de una superficie con su carga topológica total [57]:

$$Q = \int_s K ds \quad (4.3)$$

Donde Q es carga topológica total y K es la curvatura gaussiana de la superficie. De esta forma, si se integra sobre la curvatura gaussiana de la superficie, resultará que la carga topológica de esta superficie es cero ($Q = 0$).

La superficie gaussiana tiene una distribución de curvatura completamente diferente a la superficie sinusoidal. La curvatura positiva se concentra completamente en la parte superior de la cresta (parte roja de la figura 4.2b derecha). Mientras que la zona de curvatura nula está restringida a una circunferencia (zona verde de la figura 4.2b derecha), a diferencia de la sinusoidal donde la curvatura nula está localizada en puntos aislados. Notar que como la curvatura integrada sobre todo el sistema es nula también para esta superficie, la zona de curvatura negativa ocupa la mayor parte de ella (zona azul de la figura 4.2b derecha).

Para estudiar ambos sistemas, se aplicó la triangulación de Delaunay para sistemas curvos (más detalles del uso de esta herramienta en el apéndice B). Con ella fue posible caracterizar el sistema y seguir la evolución temporal de los defectos, el grado de cristalinidad, la función correlación de pares, etc.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Crecimiento de dominios en espacios planos y curvos

En sistemas planos bidimensionales, el enfriamiento de un líquido hacia la fase cristalina conduce a la formación de una estructura policristalina formada por diferentes dominios de la fase de equilibrio. Esta estructura policristalina está fuera del equilibrio y contiene gran densidad de defectos y distorsiones elásticas, que pueden ser reducidas a través de tratamientos térmicos (annealing), a temperaturas superiores a la T_g pero inferiores a la T_{ODT} [33, 84]. La figura 4.3 muestra el proceso de coarsening de un cristal hexagonal en un espacio plano. Esta información fue obtenida numéricamente a través de la ecuación (2.3).

A tiempos cortos y dentro del régimen de nucleación y crecimiento, el tamaño promedio de los dominios es controlado principalmente por la profundidad y la velocidad de enfriamiento [85]. En estos sistemas, la evolución cinética hacia el estado de equilibrio involucra un lento proceso de ordenamiento (coarsening) mediado por la difusión y aniquilación de defectos (figura 4.3b) donde las dislocaciones usualmente se acomodan en arreglos lineales, formando bordes de grano. Debido a la alta distorsión elástica que generan en el cristal, las disclinaciones nunca se encuentran aisladas y siempre están ligadas a bordes de grano y puntos triples. Los puntos triples son regiones donde se bifurcan los arreglos lineales de dislocaciones que separan tres granos diferentes (ver figura 4.3c).

Si se considera un borde de grano que separa dos dominios cristalinos, dependiendo del valor del ángulo de orientación relativa entre estos dominios, el borde de grano puede ser de ángulo pequeño o ángulo grande. Si el ángulo de orientación relativa entre los dominios cristalinos es menor a 15° ($d\theta < 15^\circ$), se dice que el borde de grano es de ángulo pequeño, en caso contrario, se asume que es de ángulo grande. Para una definición más formal en término de la distancia entre dislocaciones, ver la referencia [33].

Estudios en diferentes sistemas han demostrado que hay tres procesos distintivos que dominan y caracterizan el orden de policristales planos [33, 84]:

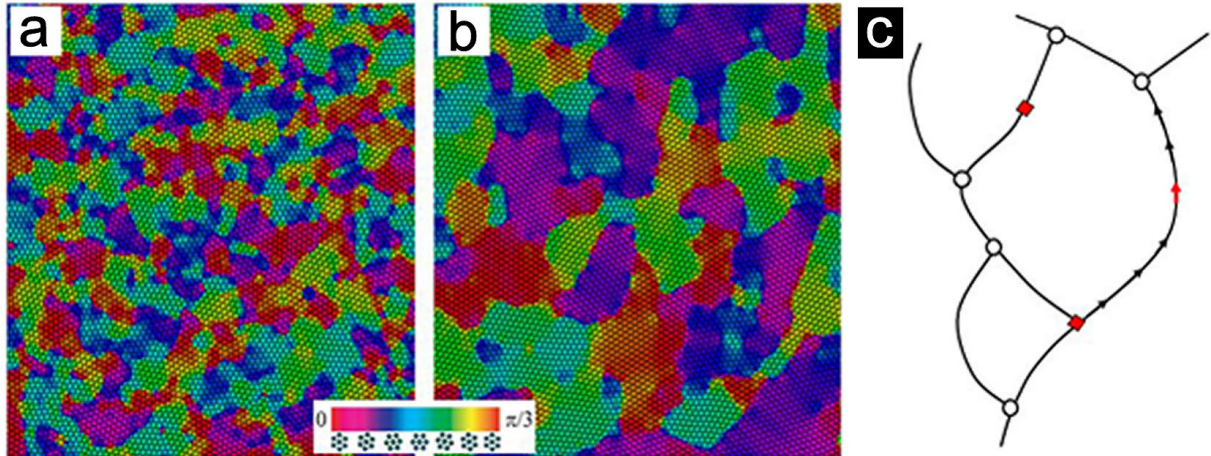


Figura 4.3: **Dinámica de ordenamiento (coarsening) en sistemas planos.** La evolución fue obtenida mediante la ecuación (2.3). a) Configuración cristalina y mapa orientacional a tiempos cortos ($t = 10^3$) y b) largos ($t = 5 \times 10^5$) durante el proceso de ordenamiento de un cristal hexagonal plano. La orientación local de los enlaces, acorde con el mapa de color mostrado en la parte inferior, muestra el crecimiento de los dominios durante este proceso. En c) se muestra un arreglo típico de dislocaciones (flechas) a lo largo de un borde de grano (líneas). En cristales planos, la dinámica es dominada por la difusión de los puntos triples (círculos). En este sistema, las disclinaciones (diamantes rojos) nunca son encontradas de forma aislada y siempre están ligadas a puntos triples y paredes de dominio.

- **Aniquilación selectiva de bordes de grano de ángulo pequeño.** Por un lado, el campo de deformaciones generado por los arreglos de dislocaciones que se ubican a lo largo de los bordes de grano decae exponencialmente con la distancia hacia las paredes de dominio, mientras que el campo de deformaciones implicado en bordes de grano de ángulo pequeño es relativamente poco apantallado. De esta forma, las dislocaciones ubicadas a lo largo de estos bordes pueden difundir fácilmente hacia bordes de grano de ángulo grande y aniquilarse (ver esquema de la figura 4.4). En consecuencia, incluso a tiempos cortos de ordenamiento, el sistema tiene una estructura compuesta principalmente de bordes de grano de ángulo grande. Este efecto fue observado experimentalmente en films delgados del copolímero poliestireno-*b*-poliisopreno (PS-*b*-PI) por Harrison y colaboradores [33].
- **La curvatura domina el proceso de relajación de los bordes de grano.** Impulsada por la curvatura local de las paredes de dominio, los bordes de grano de ángulo grande relajan su

exceso de energía. (figura 4.4). Debido a que para el sistema hexagonal la desorientación angular entre dominios vecinos tiene un límite superior finito de $\theta = 30^\circ$, durante el ordenamiento, la desorientación relativa entre dominios se vuelve cercana a $\theta \sim 30^\circ$ y las paredes evolucionan por recombinación y aniquilación de defectos, reduciendo su curvatura local (figura 4.4). En general, la curvatura impulsa el movimiento de los bordes de grano siguiendo la ley de Allen-Cahn [86]:

$$v \sim \kappa = \frac{1}{R} \quad (4.4)$$

donde v es la componente normal de la velocidad del borde de grano y κ es la curvatura local del dominio. En general, este mecanismo conduce a un proceso de ordenamiento donde el tamaño promedio de dominio ξ sigue una ley de potencia con un exponente relativamente grande ($\xi \sim t^\eta$, con $\eta \geq 1/3$) [84].

- ***Dinámica de los puntos triples.*** El movimiento de los bordes de grano por efecto de curvatura puede ser inhibido por el efecto de anclaje de los puntos triples [84]. Si los efectos de anisotropía son pequeños y el ángulo entre líneas de dislocaciones que parten de un punto triple es $\alpha \cong 120^\circ$, la fuerza neta sobre el punto triple es despreciable, de modo que este punto triple queda localmente atrapado. Este anclaje de los puntos triples puede desacelerar la dinámica de ordenamiento y, en consecuencia, congelar la estructura de dominios.

Estas tres características distintivas observadas en sistemas planos son profundamente modificadas en superficies curvas. Primero, para cristales hexagonales los conceptos clásicos de paredes de dominio y bordes de grano de ángulo pequeño no se encuentran bien definidos. En espacios planos, una pared de dominio puede ser descrita simplemente como una región quasi-unidimensional donde el cristal cambia de orientación. En espacios no euclídeos, un dominio cristalino libre de defectos puede modificar continuamente su orientación local sin necesidad de tener una pared de dominio. En consecuencia, en espacios curvos, disclinaciones aisladas y

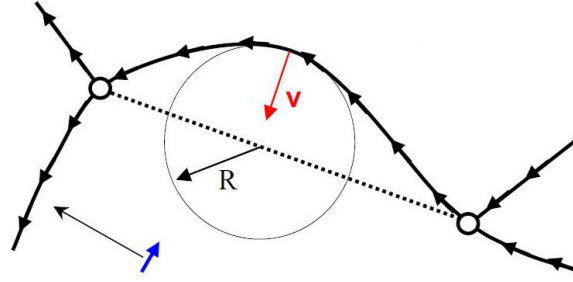


Figura 4.4: **Mecanismos de ordenamiento en el plano:** En cristales planos, las paredes de dominios (líneas) son atrapadas entre los puntos triples (círculos). Arreglos lineales de dislocaciones (flechas) decoran los bordes de grano de ángulo grande. En sistemas policristalinos, las dislocaciones que se localizan a lo largo de bordes de grano de ángulo pequeño (flecha azul) pueden ser rápidamente absorbidas por paredes de dominio de ángulo grande. Las dislocaciones ubicadas a lo largo de bordes de grano relajan la curvatura de la pared de dominio (líneas punteadas) principalmente por aniquilación y recombinación de defectos. Aquí, la velocidad v de las paredes de dominio es principalmente dictada por el radio de curvatura R . Los puntos triples (círculos) pueden desacelerar la dinámica de ordenamiento cuando la tensión total sobre los mismos se anula.

otros defectos incluso más complejos como scars¹ y pleats² (ver esquema en figura 4.5) pueden ser estabilizados por la curvatura, mientras que los puntos triples pueden desaparecer en el cristal. En espacios curvos, es de esperar que los scars y los pleats se muevan también impulsados por la curvatura con algún mecanismo similar al esquematizado en la figura 4.4.

La curvatura local κ de una línea embebida en una superficie puede ser escrita como $\kappa^2 = \kappa_n^2 + \kappa_G^2$, donde κ_G es la curvatura intrínseca de la superficie y κ_n es la curvatura de la línea heredada por la forma que la superficie tiene en el espacio 3D [57].

Notar que en espacios curvos, sólo la curvatura de la interfase en el plano tangente es la que importa. Así, en superficies curvas, la velocidad normal de la pared de dominio resulta proporcional a la curvatura geodésica local κ_G :

$$v \sim \kappa_G \quad (4.5)$$

Entonces, en el equilibrio $v \equiv 0$, y se espera que tanto scars como pleats adquieran configu-

¹Arreglos lineales de defectos con carga topológica neta [87].

²Arreglos lineales de dislocaciones con distancia variable entre ellas [88].

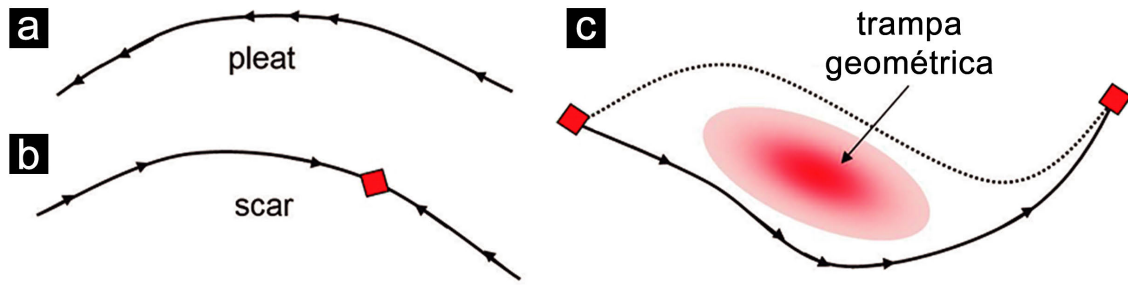


Figura 4.5: **Trampa geométrica:** En espacios curvos, arreglos lineales de defectos con carga topológica neta (scars) o sin carga topológica (pleats) pueden ser estabilizados por la curvatura. La dinámica de las paredes de dominio, pleats y scars puede ser desacelerada por las trampas geométricas que impiden la relajación requerida por la curvatura geodésica (línea punteada).

raciones con curvatura geodésica nula, denominadas líneas geodésicas [57]. Sin embargo, dependiendo de la distribución de la curvatura en el sustrato, la configuración de mínima energía puede ser inalcanzable por la existencia de trampas locales generadas por el campo geométrico (ver el esquema de la figura 4.5).

4.3.2. Crecimiento y propagación de cristales

En general, durante el proceso de nucleación y crecimiento, los defectos y los bordes de grano son creados como consecuencia de la colisión de diferentes núcleos que propagan.

Con el objetivo de analizar las características principales del proceso de nucleación y crecimiento de copolímeros sobre sustratos curvos, en este apartado se considerará la evolución de una semilla cristalina aislada creciendo en diferentes espacios curvos. Para asegurar la propagación (crecimiento) del cristal, el tamaño de la semilla es elegido de forma que el mismo sea más grande que el radio crítico de nucleación. La dinámica de crecimiento del grano cristalino es controlada por la propagación del frente cristalino y la geometría subyacente.

La figura 4.6 muestra la formación de una fase cristalina en un sustrato sinusoidal a partir de una semilla cristalina hexagonal colocada en un sistema completamente desordenado ($\psi = 0$). Se puede observar que a tiempos cortos (figura 4.6a), el cristal crece isotrópicamente y el frente mantiene la forma hexagonal.

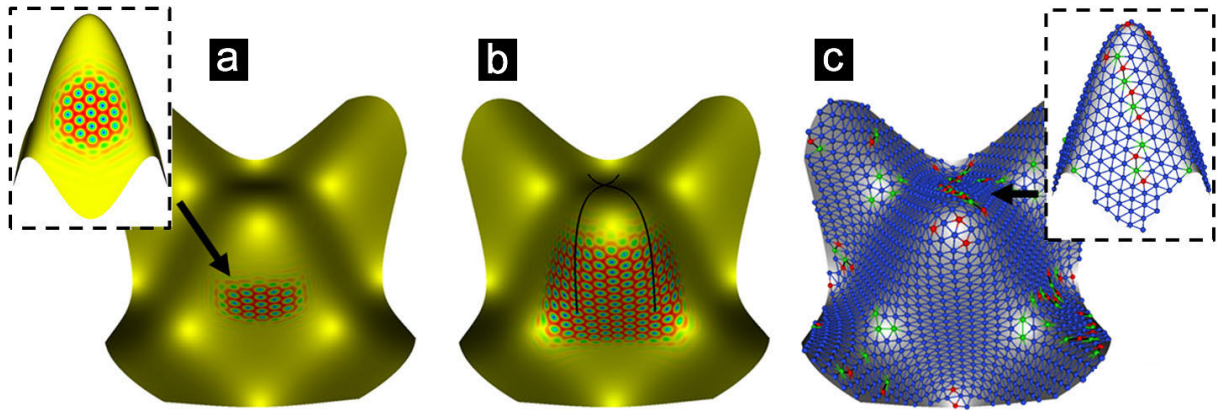


Figura 4.6: **Crecimiento de una semilla cristalina sobre un sustrato sinusoidal:** a) Propagación de la semilla cristalina a tiempos cortos ($t = 10^3$). Notar en el inset la forma geométrica hexagonal en la interfaz del núcleo. b) Propagación del frente cristalino mientras invade zonas en la región de curvatura positiva envolviendo la cresta ($t = 2.5 \times 10^3$). Las líneas negras indican las líneas geodésicas. c) Triangulación y estructura de defectos al finalizar la formación del cristal ($t = 10^4$). Notar la presencia de disclinaciones y bordes de grano.

Notar la apariencia facetada del frente (figura 4.6a). Este comportamiento es una propiedad intrínseca asociada a las no linealidades de la ecuación (2.3), siendo independiente de la geometría del sustrato. Un comportamiento similar es observado en sistemas planos [84].

La figura 4.6b muestra la propagación del frente hexagonal cuando invade una zona de curvatura positiva (cresta); aquí, esta curvatura produce el acercamiento de las líneas geodésicas (2 líneas geodésicas se dibujan como líneas negras), produciendo la autocolisión de todo el frente hexagonal.

Se ha demostrado que la propagación geodésica mediada por curvatura es análoga a la propagación de un rayo de luz por un medio con índice de refracción variable [89]. Matemáticamente, este comportamiento puede ser expresado a través de la ecuación de desviación geodésica $\partial^2 \xi / \partial s^2 = -K \xi$, donde ξ es la distancia entre dos geodésicas paralelas infinitesimalmente cercanas y s es la longitud de arco del camino geodésico [89].

La convergencia de los caminos geodésicos en regiones de curvatura positiva produce la compresión de los enlaces cristalinos de la estructura hexagonal. Además, la geometría variable del sustrato produce un efecto de conmensurabilidad local. Una forma que tiene el cristal para

relajar los campos de deformación inducida por la curvatura es mediante la nucleación de disclinaciones positivas, que producen una reducción efectiva en el número de primeros vecinos. En general, el número y la ubicación de las disclinaciones necesarias para relajar la distorsión depende del grado y la distribución de la curvatura. La figura 4.6c muestra la triangulación del estado cristalino obtenido luego de la propagación sobre todo el sistema desde una única semilla cristalina. Para esta curvatura, la nucleación de tres disclinaciones positivas fue requerida para compensar la frustración inducida geoméricamente. De manera análoga, la presencia de la curvatura negativa produce una divergencia de las líneas geodésicas, causando la nucleación de disclinaciones negativas cuando el frente hexagonal las aborda (ver la disclinación negativa en el punto silla de la figura 4.6c). También la figura 4.6c muestra la formación de un borde

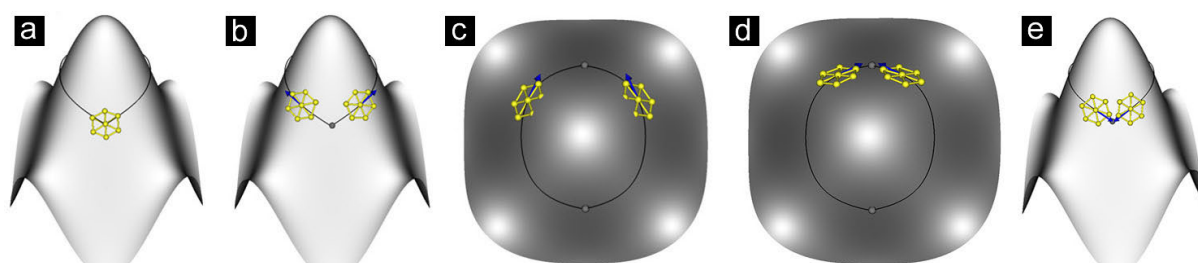


Figura 4.7: **Transporte paralelo:** a), b) y c) muestran esquemáticamente el transporte paralelo de un hexágono sobre el sustrato. Notar en d) la desorientación que sufre el hexágono por efecto de la curvatura.

de grano (ver el arreglo lineal de dislocaciones resaltado en el inset) separando dos dominios con diferentes orientaciones de red. Notar que este borde de grano es formado en la cresta, justo en la parte opuesta a la que se coloca la semilla hexagonal. Para entender la formación de este borde de dominio, se puede considerar un hexágono que nuclea en un lateral de la cresta (figura 4.7a). Si se traslada este hexágono hasta el lado opuesto de la cresta siguiendo dos caminos geodésicos diferentes (aunque equivalentes, por la simetría de la superficie) usando transporte paralelo, es posible mantener la orientación relativa entre los hexágonos sobre las respectivas líneas geodésicas (figuras 4.7b y 4.7c). Notar en la Fig. 4.7d que en el lado opuesto de la cresta, los hexágonos ya no son paralelos, sino que tienen una pequeña diferencia orientacional. Este es un efecto bien conocido para geometrías no euclídeas, donde el concepto de

paralelismo depende del camino elegido para realizar el recorrido [57]. Entonces, la geometría induce desorientación en el cristal hexagonal mientras propaga por diferentes caminos, lo que puede dar lugar a la formación de bordes de dominios en el frente cristalino. Este resultado es muy importante y una diferencia fundamental con el plano, dado que para sistemas curvos los bordes de grano pueden aparecer naturalmente, aún durante el crecimiento de un único cristal. Este proceso es completamente diferente para superficies planas, donde los bordes de grano son

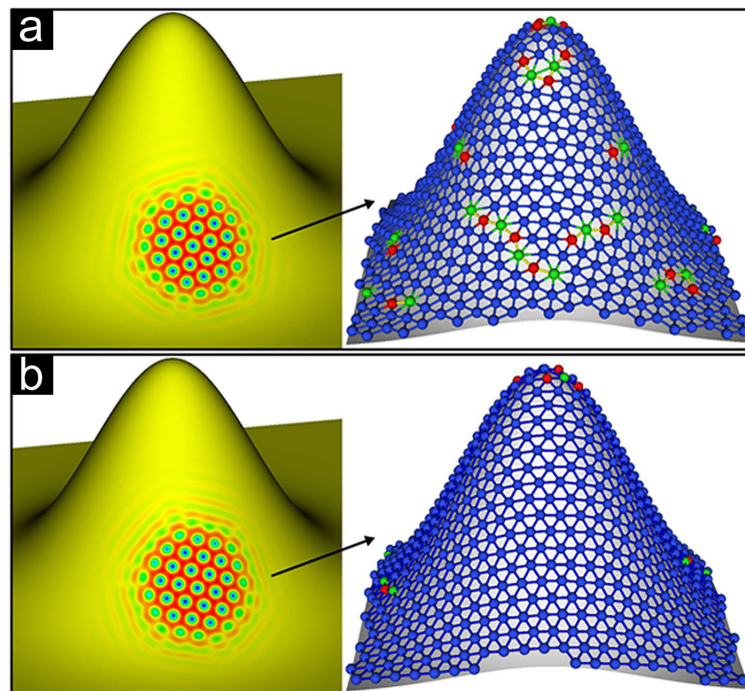


Figura 4.8: **Crecimiento de una semilla cristalina sobre un sustrato gaussiano:** Propagación (izquierda) y colisión (derecha) de una semilla hexagonal en una cresta gaussiana azimutalmente simétrica. La figura de la derecha son las vistas opuestas de la cresta indicando el lugar donde se encuentran los dos frentes cristalinos generados por el mismo cristal. Las semillas iniciales de los paneles a) y b) están ubicadas en el mismo punto (zona con baja curvatura), pero con diferente orientación local. (Panel izquierdo $t = 10^3$, panel derecho $t = 10^4$).

producidos cuando diferentes frentes cristalinos que propagan se intersectan [85]. En superficies curvas, incluso la propagación de un sólo cristal puede inducir la aparición de defectos con diferentes estructuras. Notar en la figura 4.8 que incluso si la semilla cristalina nuclea en la misma posición pero con diferente orientación, la estructura de defectos resultante puede ser muy diferente. En esta figura, la semilla inicial para nucleación es colocada en una cresta

gaussiana. Notar que la posición en que los granos colisionan para formar la pared de dominio depende de la orientación de la semilla. Estos ejemplos muestran claramente como la curvatura gaussiana del sustrato y la orientación del núcleo moderan y definen la presencia y la localización de los defectos topológicos, incluyendo disclinaciones, dislocaciones y bordes de grano. En consecuencia, la curvatura gaussiana modera la distribución del exceso de energía. Entonces, controlando la nucleación, en principio, sería posible predecir la estructura de defectos resultante a través de la curvatura del sustrato.

En general, la formación de una fase cristalina a partir de un fase inicial líquida puede ser mucho más compleja que el crecimiento de un sola semilla cristalina. En muchos casos, la densidad y las fluctuaciones estructurales en el líquido inicial pueden inducir la formación de muchas semillas cristalinas tornando compleja la dinámica por la interacción y competencia entre los diferentes núcleos crecientes [65].

4.3.3. Formación de dominios cristalinos

Localmente, el orden cristalino puede ser estudiado utilizando el parámetro de orden cristalino *Enlace-Orientacional* definido como

$$\psi_6^j = \frac{1}{Z_j} \sum_k \exp(6i\theta_{jk}) \quad (4.6)$$

para cada partícula j , donde la suma incluye los Z_j primeros vecinos de la partícula j , y θ_{jk} es el ángulo entre el enlace $j - k$ y un eje de referencia fijo. Este parámetro de orden toma el valor $\psi_6^j = 0$ para una partícula con orden local líquido y $\psi_6^j = 1$ para una cristalina. Este parámetro es usado ampliamente para estudiar cristalización, fundido y sistemas amorfos en diversos sistemas físicos. Mediante ψ_6 se pueden distinguir claramente las regiones cristalinas de las desordenadas permitiendo la detección temprana de semillas cristalinas. La figura 4.9 muestra la secuencia del proceso de cristalización en la etapa temprana, como se puede ver a través de parámetro ψ_6 y de la estructura cristalina para dos sustratos diferentes (figura 4.9a

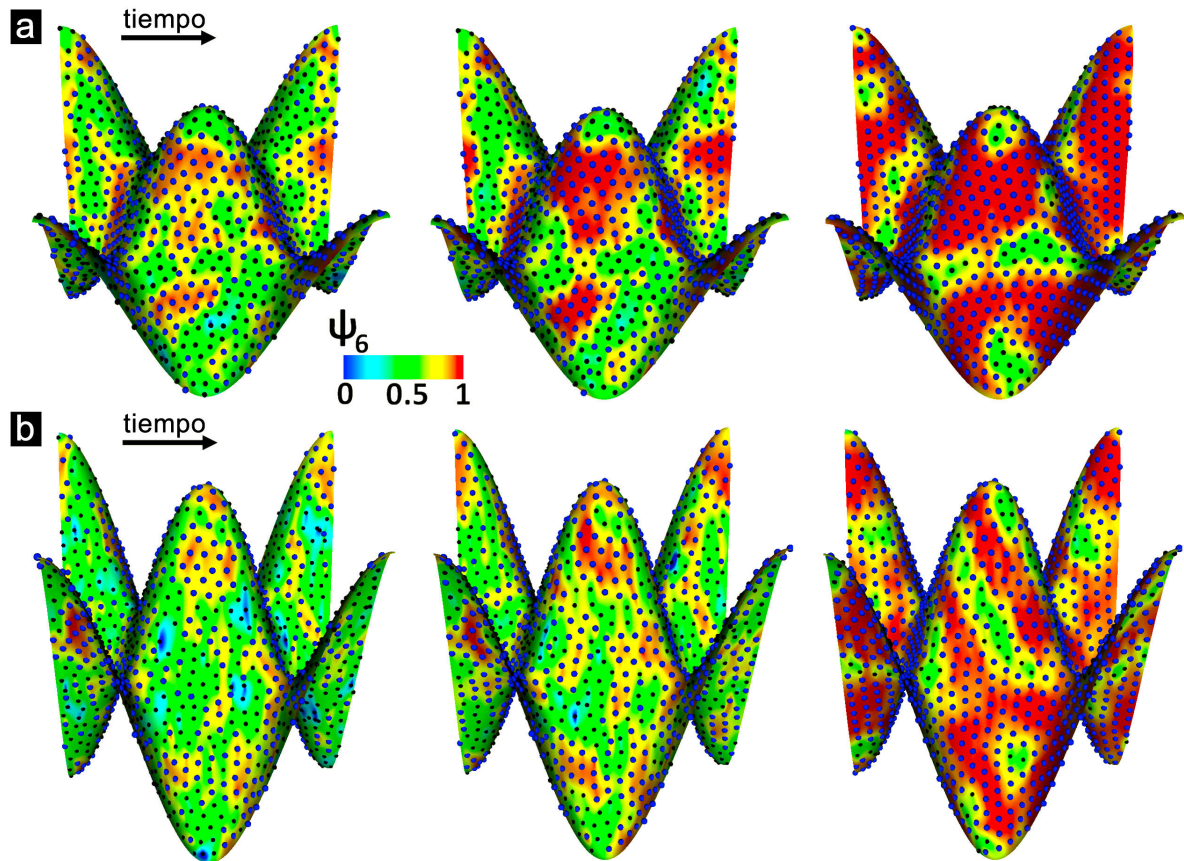


Figura 4.9: **Crecimiento de cristales:** Formación de dominios cristalinos desde un fase desordenada inicial para $K_{max} a^2 = 0.64$ (panel superior), y $K_{max} a^2 = 1.18$ (panel inferior). Los paneles horizontales corresponden a los mismos tiempos de evolución ($t = 1.5 \times 10^3$ izquierdo, $t = 3 \times 10^3$ medio y $t = 1.5 \times 10^4$ derecha). Las partículas ubicadas en zonas cristalinas se dibujan como grandes esferas de color azul, las partículas ubicadas en zonas no cristalinas se dibujan en forma de esferas negras más pequeñas. Notar la formación de semillas hexagonales en las regiones planas del sustrato (paneles izquierdo y derecho). Para grandes curvaturas, los dominios hexagonales tienden a tener forma alargada (comparar las regiones rojas en los paneles a) y b) de la derecha).

$K_{max} a^2 = 0.64$ y figura 4.9b $K_{max} a^2 = 1.18$, con K_{max} la curvatura máxima del sustrato y a el parámetro de red del sistema). Para visualizar mejor las regiones cristalinas, se superpone el mapa continuo construido con los valores de ψ_6 sobre las partículas. Aquí, la geometría del sustrato produce una frustración energética en la red, inhibiendo la formación de dominios hexagonales ordenados en las regiones de alta curvatura. Se puede ver que las zonas de baja curvatura gaussiana favorecen la formación de los cristales (zonas rojas en la figura 4.9). Esto

es una consecuencia de la frustración geométrica inducida por la curvatura, donde la geometría produce distorsiones que incrementan la energía de deformación en la red, inhibiendo la formación de cristales perfectos en la region de alta curvatura.

El efecto de la frustración geométrica puede ser analizado graficando ψ_6 como función de la curvatura gaussiana local K . Los gráficos de las figuras 4.10a y 4.10b muestran ψ_6 para tiempos cortos y largos durante la cristalización en sustratos de diferentes amplitudes. Estos gráficos muestran que mientras se incrementa la curvatura K_{max} , es más fuerte el campo de confinamiento para la formación de dominios hexagonales en las regiones de baja curvatura ($K \sim 0$). Entonces, el sistema apantalla la frustración geométrica introduciendo disclinaciones que, localmente, reducen la cristalinidad. Cuanto mayor es la curvatura, la cristalinidad deviene en un pico más pronunciado alrededor de las zonas planas $K \sim 0$. El proceso de cristalización

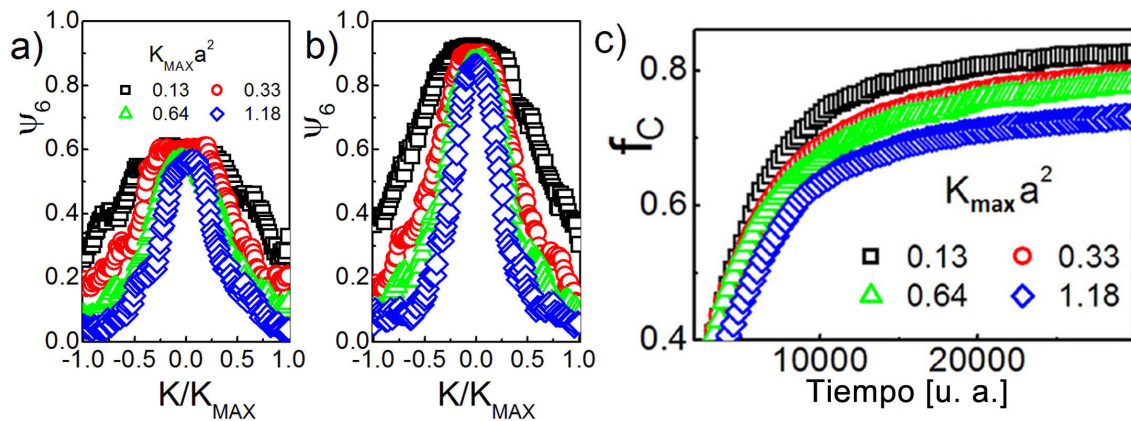


Figura 4.10: **Evolución de la cristalinidad:** Distribución de ψ_6 como función de la curvatura gaussiana K para a) $t = 3 \times 10^3$ y b) $t = 2 \times 10^4$ c) Gráfico de la fracción cristalina como función del tiempo. Los valores de $K_{max} a^2$ correspondientes a los diferentes sustratos se indican.

puede seguirse a través de la fracción de partículas en la zona cristalina $f_C = \sum_j \psi_6^j / N$ (con N el número de primeros vecinos).

La figura 4.10c muestra la evolución temporal de f_C . Se puede observar que la dinámica de ordenamiento se vuelve cada vez más lenta y la fracción de partículas cristalinas disminuye a medida que se incrementa la curvatura. Entonces, la curvatura no sólo frustra la formación de dominios hexagonales en regiones de alta curvatura sino que también afecta la dinámica hacia

el estado de equilibrio.

4.3.4. Evolución de defectos y longitud de correlación

La dinámica de ordenamiento puede ser estudiada siguiendo el movimiento y la distribución de los defectos topológicos. A tiempos cortos, el desorden en la red apantalla la curvatura local produciendo una distribución aleatoria de defectos a través del sistema [90]. En este caso, la dinámica es poco afectada por la curvatura y entonces, es esperable que el proceso de aniquilación de defectos siga una dinámica tipo Allen-Cahn [84, 86], donde los bordes de grano se mueven principalmente para reducir su curvatura geodésica. A medida que el tiempo transcurre, los defectos condensan a lo largo de las paredes de dominio en bordes de grano, pleats o scars, donde la dinámica de difusión y aniquilación es profundamente influenciada por la curvatura local y los defectos aislados [77, 91]. El análisis de la estructura de defectos y los mecanismos

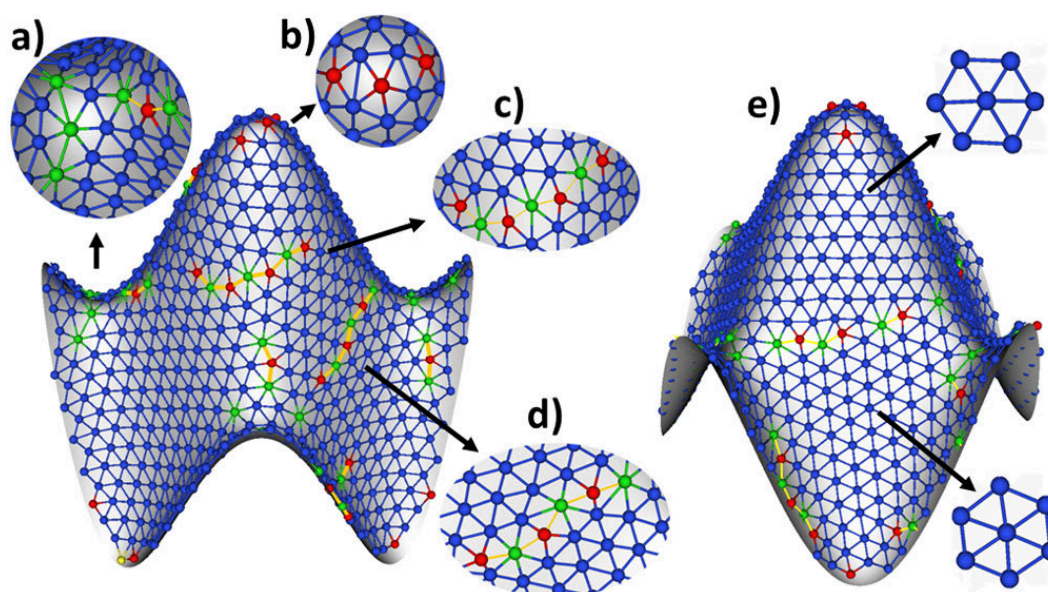


Figura 4.11: **Estructuras de defectos:** Disclinaciones negativas (panel a) y positivas (panel b) localizadas en el punto silla y en el bump, respectivamente, reducen la frustración geométrica producida en regiones de alta curvatura. Scars (c) y pleats (d) delimitan diferentes cristales hexagonales curvos. e) Estructura de dominio a tiempos largos. Aquí, los bordes de granos han sido anclados en la zona de baja curvatura frenando la dinámica del sistema.

de aniquilación revela además la existencia de trampas locales (figura 4.11) que restringen el

movimiento de las disclinaciones positivas y negativas producidas por las regiones de curvatura positiva y negativa respectivamente. Una lenta dinámica de ordenamiento resulta del anclaje de los arreglos lineales de defectos hacia regiones de baja curvatura. La figura 4.11e muestra un anclaje típico a una pared de dominio conectando disclinaciones negativas ubicadas en los puntos silla. Se ha encontrado que la profundidad de las trampas producida por las regiones de baja curvatura genera estructuras de dominios muy estables que desaceleran la dinámica de ordenamiento [92, 93]. Esta desaceleración, sin embargo, no está asociada con la formación de una fase vítrea, sino que en realidad está más relacionada con la formación de un sistema quasi-estático incapaz de alcanzar la configuración de equilibrio.

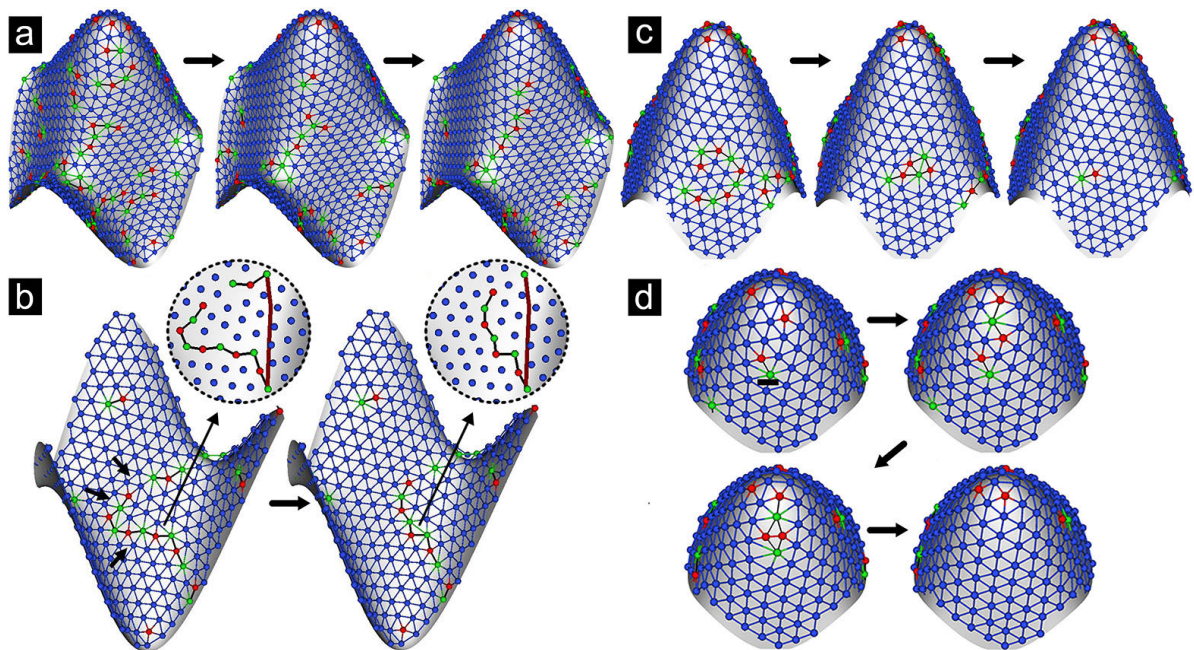


Figura 4.12: **Mecanismos de ordenamiento:** a) Condensación de dislocaciones en bordes de dominio. Notar la relajación del dominio moderada por la curvatura geodésica. Paneles b) y c) muestran la evolución de la pared de dominio impulsada por la curvatura y el colapso de un pequeño grano cristalino, respectivamente ($t < 10^4$). En d) se muestra la absorción de una dislocación (indicada con la barra negra) por una disclinación. Notar como la disclinación se mueve por un espaciado de red generando una dislocación y formando un scar elemental. La interacción y aniquilación de las dislocaciones muestra la efectiva absorción de la dislocación inicial por el movimiento de la disclinación libre.

Los principales mecanismos de ordenamiento se resumen en la figura 4.12. La figura 4.12a

muestra la condensación de dislocaciones en los bordes de grano de un sustrato de curvatura $K_{max}a^2 \sim 1$ ($t < 10^4$). La curvatura geodésica dicta los movimientos de los bordes de grano como puede observarse claramente en la secuencia de las figuras 4.12b y 4.12c, donde un borde de grano difunde para reducir su curvatura geodésica (figura 4.12b e insets). En la figura 4.12c se muestra el colapso de un pequeño grano cristalino. Por último, la figura 4.12d muestra un mecanismo de ordenamiento comúnmente observado en regiones de alta curvatura. Aquí, el campo de tensiones asociado con las disclinaciones ubicadas en la cresta actúa como fuente y sumidero para arreglos de defectos lineales, los cuales difunden y se aniquilan en estas zonas de alta curvatura. En esta secuencia, se puede ver la absorción de una dislocación por el movimiento de una disclinación. El movimiento mediado por la absorción de dislocación conduce a una lenta relajación de las disclinaciones ubicadas en las regiones de alta curvatura del sustrato.

Globalmente se puede seguir la evolución temporal de la dinámica de ordenamiento a través de la densidad de dislocaciones ρ_{ds} (figura 4.13a). Se puede observar que a tiempos cortos, la dinámica es relativamente insensible a la curvatura, y que el acople con la curvatura se da a tiempo intermedios y largos. En este régimen, mientras se incrementa la curvatura máxima, la velocidad de la aniquilación de defectos disminuye y un mayor número de defectos se involucra en el proceso de relajación. Dado que las estructuras de defectos se encuentran principalmente en las paredes de dominio, una escala de longitud característica ξ , definida en término de ρ_{ds} como $\xi \sim d/\rho_{ds}$, provee una medida del tamaño de dominio promedio [33, 84]. Aquí $d \sim 2a$ es la distancia promedio entre dislocaciones a lo largo de la pared de dominio. En el proceso de coarsening, donde una barrera de energía libre U_a está involucrada en el crecimiento de los dominios, la velocidad de cambio de la longitud de correlación toma la forma $\frac{d\xi}{dt} = \exp(-\frac{U_a}{kT})$ [84]. Como el exceso de energía es producido principalmente por las paredes de dominio, se tiene $U_a/kT = E_a \xi/d$, donde E_a es un parámetro de energía caracterizando la altura de la barrera. Entonces, el comportamiento asintótico resulta $\xi(t) \sim \frac{d}{E_a} \ln \frac{E_a}{d} t$. La Figura 4.13b muestra la evolución temporal de $E_a \xi(t)/d$ para sustratos con diferentes curvaturas K_{max} . En acuerdo con el mecanismo de activación, se encontró que a tiempos largos, ξ muestra una dependencia

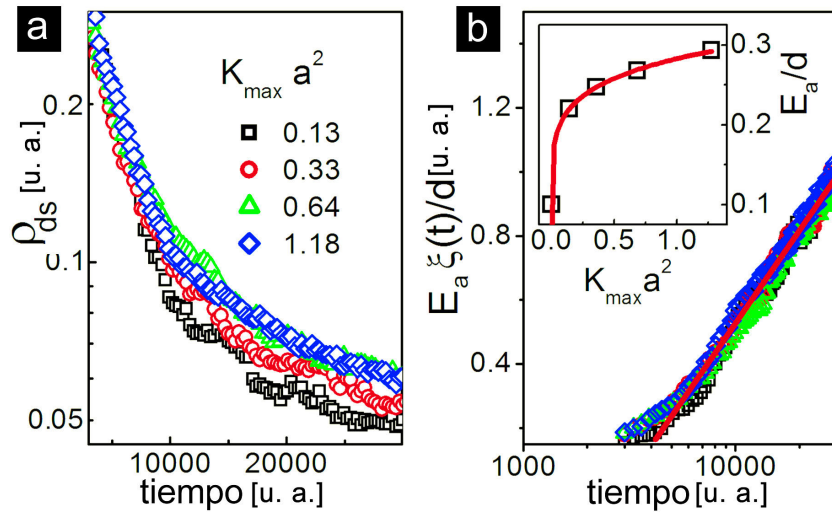


Figura 4.13: **Densidad de defectos y longitud de correlación:** a) y b) muestran ρ_{ds} y ξ como función del tiempo para sistemas con diferentes curvaturas. Notar que E_a y ξ normalizadas asintóticamente siguen una evolución logarítmica similar e independiente del K_{max} . El inset del panel b) muestra E_a como función de K_{max} . El valor de E_a encontrado en sistemas planos ($K_{max} = 0$) ha sido también incluida. La línea representa un ajuste con ley de potencia de la forma: $E_a \sim K_{max}^{0.23}$

temporal logarítmica.

El inset en la figura 4.13b muestra la dependencia de E_a como función de la curvatura máxima del sustrato K_{max} . La energía de activación para sistemas planos ha sido incluida para comparar. En buen acuerdo con observaciones cualitativas, la energía de activación crece con la curvatura máxima, indicando que el anclado de defectos se vuelve más importante para curvaturas más grandes. Sin embargo, la dependencia con la curvatura es relativamente débil, dado que la energía sigue una ley de potencia $E_a \sim K_{max}^\eta$ con un exponente relativamente bajo ($\eta \sim 0.23$).

4.3.5. Difusión de partículas y defectos durante el ordenamiento

Durante la evolución de la fase de alta temperatura hacia un sistema cristalino bien ordenado, los dominios difunden y se organizan. Este proceso puede ser estudiado calculando el desplazamiento cuadrático medio de las partículas $\langle s^2 \rangle$ como función del tiempo. La figu-

ra 4.14 muestra la evolución temporal de $\langle s(t)^2 \rangle$ para partículas ubicadas en regiones con similar curvatura gaussiana positiva, nula y negativa.

Análogo al proceso de aniquilación de dislocaciones; a tiempos cortos, los efectos de la curvatura sobre $\langle s^2 \rangle$ están fuertemente apantallados. Sin embargo, a medida que el tiempo avanza, las partículas localizadas en zonas de curvatura negativa (puntos silla) muestran una dinámica más rápida que las partículas ubicadas en zonas de curvatura positiva (valles y crestas). Este comportamiento puede ser entendido a través de un modelo simple. A tiempos cortos, los desplazamientos de las partículas son pequeños respecto al parámetro de red, por lo que su comportamiento puede ser aproximado por el desplazamiento cuadrático medio de las partículas libres $\langle s(t)^2 \rangle_{free}$ sobre una superficie curva:

$$\langle s(t)^2 \rangle_{free} = 4D_0t - \frac{4}{3}K(D_0t)^2 - \frac{8}{15}\left[\frac{K^2}{3} + 2\nabla_{LB}^2K\right](D_0t)^3 + \dots \quad (4.7)$$

donde D_0 es la constante de difusión. Esta expresión fue obtenida por primera vez por Villarreal, quien consideró el movimiento browniano de una partícula libre en un espacio curvo [94]. Notar que como consecuencia de la curvatura variable se rompe la isotropía y las partículas libres difunden más rápido en regiones curvadas negativamente. A tiempos largos, las partículas comienzan a ver el potencial producido por sus vecinos cercanos, lo que desacelera su dinámica. Todas estas consideraciones pueden ser tenidas en cuenta por la expresión fenomenológica [95]:

$$\langle s(t)^2 \rangle = \frac{1}{2} \frac{k/(k_B T) + 1/ \langle s(t)^2 \rangle_{free}}{[k/(2k_B T) + 1/ \langle s(t)^2 \rangle_{free}]^2} \quad (4.8)$$

donde k es la constante elástica asociada con las trampas armónicas del potencial entre partículas, k_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura. Notar que el potencial de restauración k (provisto por la interacción con los vecinos) limita el crecimiento lineal de $\langle s(t)^2 \rangle$, el cual satura a tiempos largos. Aquí, se usa la ecuación (4.8) y la aproximación $\langle s(t)^2 \rangle_{free} \approx 4D_0t - \frac{4}{3}K(D_0t)^2$ para ajustar los datos numéricos de $\langle s(t)^2 \rangle$.

La figura 4.14 muestra que este simple modelo ajusta adecuadamente los datos obtenidos

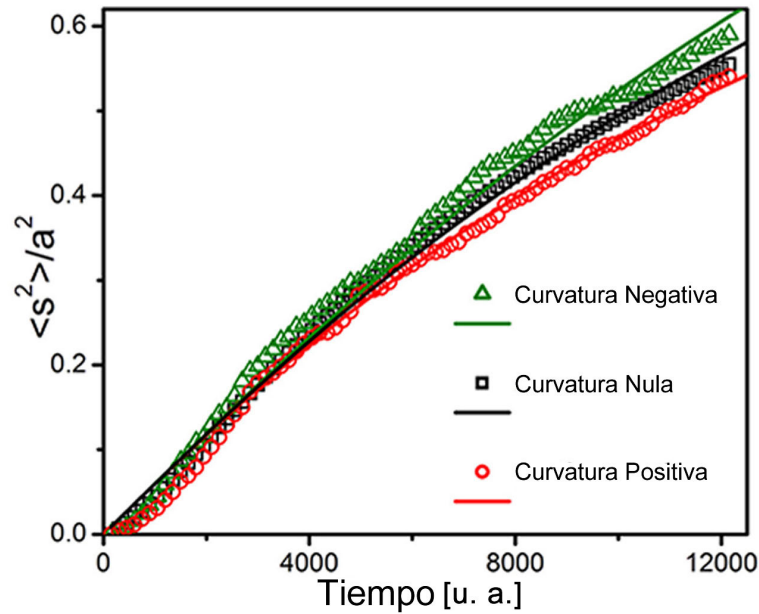


Figura 4.14: **Desplazamiento cuadrático medio** de partículas como función del tiempo para sustratos sinusoidales de diferentes amplitudes (símbolos) y ajustes no lineales usando la ecuación (4.8) (líneas). Los diferentes conjuntos de datos corresponden a partículas localizadas en regiones de curvatura negativa ($Ka^2 = -0.6$), nula ($Ka^2 = 0$) o positiva ($Ka^2 = 0.6$). Las partículas localizadas en regiones de curvatura positiva están fuertemente atrapadas por la geometría en comparación con las que se encuentran en zonas planas (de curvatura nula); mientras que partículas en zonas de curvaturas negativas, están débilmente atrapadas, por lo que son las que más difunden, tal como lo confirma el ajuste con la ecuación (4.8): $k_{K<0} = 0.9kBT/a^2$, $k_{K=0} = 1.2kBT/a^2$, and $k_{K>0} = 1.5kBT/a^2$. La constante de difusión es la misma para las tres curvaturas ($D_0 = 310^{-5}a^2$).

a tiempos largos, indicando que la difusión de los dominios es controlada por el potencial interpartícula y la curvatura subyacente. Observar en esta figura que la intensidad de las trampas armónicas aumenta mientras se incrementa la curvatura gaussiana. Respecto a la difusión de los defectos topológicos, anteriormente se ha encontrado que hay una difusión preferencial de las dislocaciones y los bordes de grano de bajo ángulo hacia zonas de alta curvatura. Este proceso induce un ordenamiento anisotrópico del cristal, comenzando en las regiones planas. Este movimiento preferencial de las dislocaciones y los bordes de grano deviene del apantallamiento parcial del campo de tensiones generado por la geometría y las disclinaciones localizadas en regiones de alta curvatura (crestas, valles y puntos silla). Se ha observado que las disclinaciones atraen los arreglos de dislocaciones, tal que arreglos de defectos difunden y aniquilan en

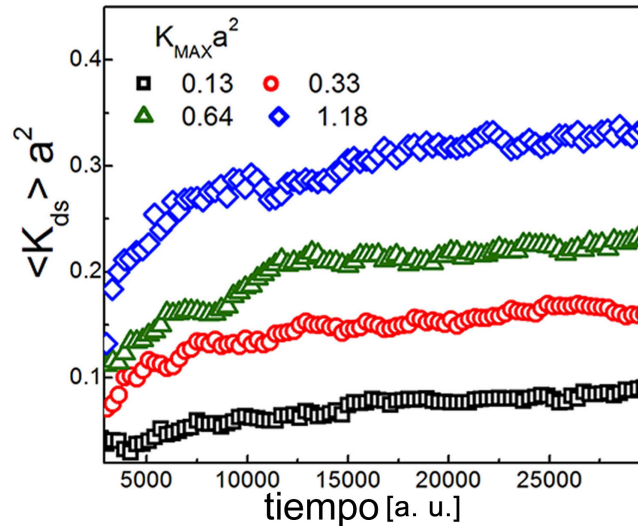


Figura 4.15: **Curvatura gaussiana promedio** en la posición local de las disclinaciones positivas y negativas como función del tiempo para diferentes superficies curvas. Las disclinaciones gradualmente difunden hacia regiones de alta curvatura gaussiana, mediadas por la aniquilación de las dislocaciones.

regiones pobladas con disclinaciones.

Así, las disclinaciones pueden actuar como sumideros o fuentes de defectos. Durante la aniquilación de dislocaciones en zonas cercanas a las crestas y a los puntos silla, una disclinación se mueve por un espacio de red para relajar su campo de tensión local. Similarmente, disclinaciones pueden también generar dislocaciones para moverse por un espaciado de red. Este acoplamiento dinámico disclinación-dislocación fue descrito por primera vez para sistemas planos por Wit y por Harris y Scriven [77, 91].

Por último, la lenta relajación hacia regiones de alta curvatura (mecanismo de la figura 4.12d) puede ser claramente observada en la figura 4.15, donde se grafica la curvatura gaussiana promedio en la posición de la disclinación como función del tiempo. Notar como la curvatura promedio por disclinación aumenta en el tiempo, de tal manera que hay un movimiento efectivo de las disclinaciones hacia zonas de alta curvatura mientras el sistema evoluciona hacia el equilibrio. Luego, y a pesar de que a tiempos largos las disclinaciones son estabilizadas (figura 4.12d), la migración hacia regiones de alta curvatura está mediada por la lenta difusión de las dislocaciones.

4.3.6. Correlación de pares

Como se ha demostrado hasta este punto, la relajación hacia el cristal ordenado requiere la aniquilación de los defectos en exceso mientras se mantiene la carga topológica total igual a cero. Una herramienta comúnmente utilizada para estudiar globalmente el proceso de ordenamiento es la *Función Correlación de Pares* $g(r)$, dando la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r desde de una partícula de referencia [48].

Nuevamente, la curvatura dificulta el cálculo de esta función puesto que en espacios curvos, la coordenada r debe generalizarse como la distancia geodésica. En este estudio, la implementación del algoritmo de *Fast Marching* permitió calcular las geodésicas necesarias para computar $g(r)$. Los detalles de este desarrollo pueden encontrarse en el apéndice B. La figura 4.16

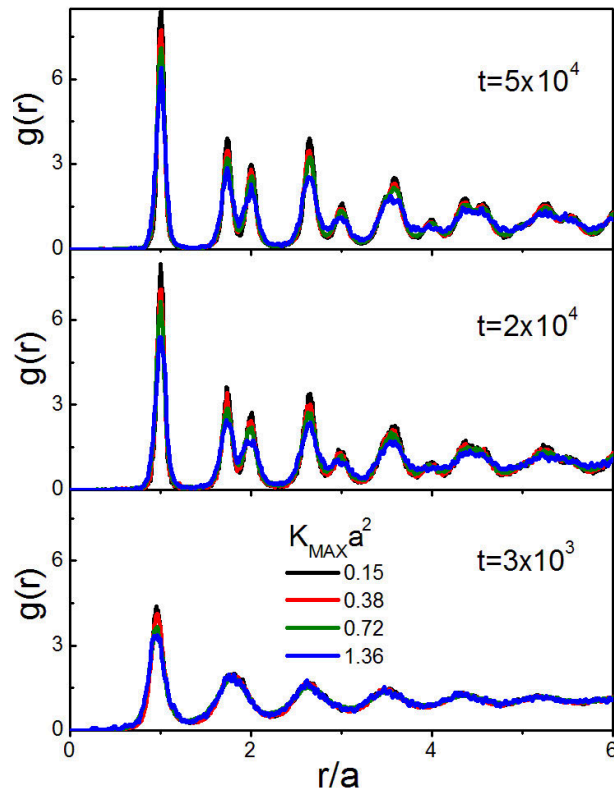


Figura 4.16: **Función Correlación de Pares** $G(r)$: Cristalización sobre un espacio curvo observado a través de la función correlación de pares. Los tres paneles corresponden al estado del sistema a diferentes tiempos para distintos sustratos curvos.

muestra $g(r)$ para distintos sustratos curvos a tiempos cortos, intermedios y largos. El proce-

so de ordenamiento se evidencia por la amplificación de los picos de orden superior en $g(r)$, que se corresponden con la estructura de picos para una red hexagonal (picos localizados en $r/a = 1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{7}, 3, \dots$) [48]. Cuando se comparan las $g(r)$ para el mismo tiempo, se puede observar que la amplitud disminuye sistemáticamente con el incremento de la curvatura máxima K_{max} . Sin embargo, a diferencia de otros sistemas donde el grado de ordenamiento afecta considerablemente la altura de los picos, aquí se observa que el cambio de altura de los picos es relativamente insensible a la curvatura (notar la similitud de las diferentes curvas). Por lo tanto, mientras las altas curvaturas del sistema contienen un número de disclinaciones aisladas y otros tipos de defectos, las altas energías elásticas asociadas a la distorsión del cristal están fuertemente apantalladas por la geometría.

4.4. Conclusión

En los sistemas curvos estudiados aquí, el proceso de nucleación y crecimiento genera una estructura policristalina fuera del equilibrio. Analizando la evolución de esta estructura, se encontró que parte de la frustración geométrica del cristal inducida por el sustrato puede ser compensada por la nucleación de defectos topológicos. Cuando se comienza desde un estado desordenado, el cristal nuclea primero en las zonas planas del sustrato, donde la frustración inducida por la geometría es pequeña. De esta forma, la curvatura modera la distribución del exceso de energía del cristal.

A tiempos intermedios, donde el sistema se encuentra cerca del equilibrio, se observan configuraciones de defectos similares a los observados en cristales coloidales curvos. A diferencia del plano, por efecto de la curvatura, el mecanismo de crecimiento de dominio produce paredes de dominio, scars y pleats que definen la interfase entre granos que tienen diferencia orientacional. Asimismo, las disclinaciones libres son rápidamente estabilizadas en zonas de alta curvatura de manera de apantallar el potencial geométrico.

Si bien para sistemas con curvatura baja ($K_{max}a^2 \sim 0-0.1$) se observan paredes de dominio

y puntos triples con características similares a la de los espacios planos, a diferencia de ellos, en sistemas curvos las paredes de dominio pueden desaparecer en el interior de un cristal y no necesitan bifurcarse en puntos triples. Otra diferencia importante es que en sistemas curvos, el crecimiento de un único cristal es capaz de inducir paredes de dominio.

La difusión de las partículas y los defectos está también influenciada por la geometría. En general, las partículas localizadas en regiones de curvatura negativa son las que más rápido difunden. Dislocaciones y disclinaciones difunden hacia regiones de alta curvatura, donde se aniquilan reduciendo así la tensión cristalina.

De esta forma, debido al complejo acoplamiento entre la variación de la curvatura y el orden cristalino, la desaceleración de la dinámica puede inhibir por completo la aparición de la estructura de equilibrio. Estos efectos dinámicos deben tenerse en cuenta no sólo en el inicio de una transición de fase durante la cristalización o la fusión, sino también en el diseño de aplicaciones que requieran estructuras autoensambladas, como superficies funcionalizadas con arreglos ordenados de defectos topológicos.

Capítulo 5

Extracción y manipulación de films delgados

5.1. Introducción

En el capítulo anterior, se demostró que la curvatura del sustrato es capaz de inducir defectos en el estado fundamental del sistema. Así, la curvatura puede ser fuente de defectos. Se mostró también como la curvatura gaussiana puede estabilizar complejos arreglos de defectos como son scars y pleats y se elucidaron varios mecanismos de recombinación y aniquilación de defectos.

En cristales bidimensionales hexagonales tales como grafeno, se ha encontrado que la energía elástica asociada a defectos puede ser fuertemente reducida por el apantallamiento del campo de tensiones a través de la curvatura, es decir, la disclinación relaja tensiones deformando localmente el cristal y apartándolo fuera del plano [96,97].

Por ejemplo, dependiendo del signo de la carga topológica, defectos aislados pueden deformar un cristal 2D en una configuración de cono o de punto silla, actuando como fuentes de curvatura gaussiana [96,97].

Todos los antecedentes mencionados evidencian un acople dual entre curvatura y defectos

topológicos, pues la curvatura puede ser fuente de defectos y los defectos pueden ser fuente de curvatura [89, 98–101].

De este acoplamiento entre curvatura y defectos surge una pregunta natural: ¿Pueden los defectos embebidos en un sistema plano actuar como fuente de geometría e inducir deformaciones en el film?

En general, los films delgados de copolímeros bloque depositados sobre silicio mediante spin coating son esencialmente planos a pesar de contar con alta densidad de defectos topológicos. La ausencia de distorsiones fuera del plano se debe principalmente a que los films se adhieren fuertemente al sustrato. Esta adhesión induce un campo de tensiones extra apantallando las distorsiones elásticas inducidas por los defectos y obligando al film a copiar la topografía plana del sustrato. De esta forma, estudiar experimentalmente la curvatura inducida por defectos en films delgados de copolímeros bloque implica extraer el film de los sustratos para generar membranas libres de deformarse.

En este capítulo, se desarrolla una nueva técnica experimental que permite obtener membranas libres para analizar el acoplamiento entre geometría y defectos. Los métodos desarrollados aquí son empleados también para generar nuevos patrones poliméricos (capítulo 6). También se describe el método para generar patrones esmécticos con orden orientacional y traslacional de largo alcance mediante tensiones de corte.

Cabe mencionar que estas experiencias se han llevado a cabo en el *Princeton Institute for the Science and Technology of Materials, Princeton University, Princeton (USA)* bajo la dirección del co-director de Doctorado Dr. Richard Register.

5.2. Materiales y Métodos

Este capítulo comienza la parte experimental de este trabajo de investigación. Se indicarán las técnicas y herramientas experimentales utilizadas y se mostrará un método nuevo, desarrollado en el marco de esta tesis, que permite la extracción de films de los sustratos facilitando su

posterior manipulación y/o redeposición.

5.2.1. Copolímeros usados

Los polímeros precursores que forman los copolímeros usados en esta tesis se detallan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1: Polímeros precursores.

Polímero	Abreviatura	T_g (°C)
Poliestireno	PS	100
Polihexil metacrilato	PHMA	-5
Polietileno- <i>alt</i> -Propileno	PEP	-59
Polidimetilsiloxano	PDMS	-127

Los copolímeros bloque utilizados se detallan en la tabla 5.2, donde se indica: la nomenclatura usada, la masa molecular en número (M_n), la masa molecular en peso (M_w), el espaciado característico de la red (d) y la temperatura de transición orden-desorden (T_{ODT}).

El copolímero PS-*b*-PEP fue sintetizado a través de polimerización aniónica secuencial viviente de estireno e isopreno para crear primero un copolímero dibloque PS-*b*-PI [102, 103]. Para reducir la degradación oxidativa del doble enlace, el bloque de PI fue selectivamente saturado con hidrógeno para convertirlo a PEP [104]. El peso molecular fue determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). La morfología del copolímero, el espaciado del microdominio y la temperatura de transición orden-desorden (T_{ODT}) fueron determinados mediante microscopía de rayos X de bajo ángulo (SAXS) (ver tabla 5.2). El copolímero bloque PS-*b*-PHMA fue sintetizado de forma similar, usando polimerización aniónica secuencial viviente [105–107]. El peso molecular se determinó también por GPC y el resto de las características morfológicas usando SAXS (detalles en tabla 5.2).

Tabla 5.2: Datos de los copolímeros usados.

Nomenclatura	Morfología	PDI	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	d (nm)	T_{ODT} ($^{\circ}C$)
PS- <i>b</i> -PEP 5/35	Esferas	1.04	40.1	41.7	24.5	242
PS- <i>b</i> -PEP 4/13	Cilindros	1.05	16.9	17.7	16.5	144
PS- <i>b</i> -PHMA 18/95	Esferas	1.08	104.6	113.0	35.2	>150
PS- <i>b</i> -PHMA 33/78	Cilindros	1.06	104.7	111.0	39.8	>150

Los copolímeros usados en esta tesis fueron sintetizados y caracterizados en la *Universidad de Princeton (USA)*. Los copolímeros PS-*b*-PEP fueron sintetizado por el Dr. Douglas H. Adamson (*Universidad de Connecticut, USA*) [102–104]. Los copolímeros PS-*b*-PHMA fueron sintetizados por Raleigh L. Davis (*Universidad de Princeton*) [105–107].

5.2.2. Preparación de films delgados

Los copolímeros bloque fueron disueltos en tolueno de grado reactivo ACS (Fisher Scientific), un buen solvente para todos los bloques poliméricos de los copolímeros empleados. Las soluciones usadas fueron preparadas al 1 % en masa. Todos los films fueron depositados sobre piezas de sustratos de silicio de aproximadamente 1 cm x 1 cm fraccionados de un sustrato comercial de 3" (Silicon Quest Internacional) con plano cristalino expuesto <1 0 0>. Los sustratos fueron previamente lavados con tolueno y secados sobre un flujo de nitrógeno gaseoso, dejando intacta la capa nativa superficial de óxido.

Los films delgados fueron obtenidos mediante la técnica de spin coating. Este método de obtención de películas delgadas por rotación del sustrato es muy utilizado en microelectrónica para la deposición de polímeros especiales o foto-resistentes. La técnica de spin-coating difiere de otras en el sentido de que en esta, las películas son depositadas por centrifugación y comprende las siguientes etapas de operación: deposición, rotación acelerada, rotación a velocidad constante, rotación desacelerada y evaporación completa del solvente.

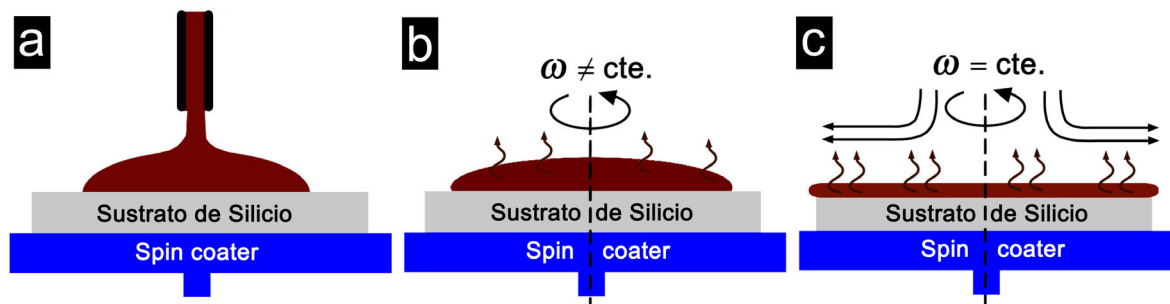


Figura 5.1: **Preparación de films delgados por Spin Coating.** La figura muestra un esquema de la técnica: (a) Deposición de la solución sobre el sustrato (b) Se acelera rápidamente el sustrato hasta la velocidad angular necesaria (c) Se estabiliza la rotación a velocidad angular constante. La evaporación del solvente ocurre durante todo el proceso.

Durante la etapa de deposición, se colocan gotas de la solución de copolímero en tolueno sobre el sustrato, como se muestra en la figura 5.1a. El exceso de líquido se dispersa sobre su superficie en la etapa de aceleración, donde el líquido fluye radialmente hacia fuera (figura 5.1b y 5.1c). La evaporación del tolueno tiene lugar en todo el proceso, convirtiéndose en uno de los mecanismos de adelgazamiento de la película.

El spin coater (Headway Research International Inc., modelo # CB-15) posee una base capaz de girar entre 0 y 10000 *rpm*, cuenta con la opción de programar distintas rutinas (recetas) para preparar una muestra y funciona conectado a una bomba mecánica de vacío y a un tubo de nitrógeno gaseoso. El nitrógeno purga el equipo y la bomba de vacío permite que el sustrato permanezca fijo al spin coater durante el proceso de rotación.

El espesor final del film delgado y otras propiedades del mismo van a depender de la naturaleza de la solución utilizada (viscosidad, tensión superficial, solvente, etc.) y de los parámetros elegidos para el proceso de rotación. Factores como la velocidad final de rotación, aceleración y el sistema de extracción del vapor contribuyen en la forma en que quedan definidas las propiedades del film.

Como se explicará más adelante, todos los resultados experimentales requieren que los films delgados sean monocapas, por lo que, para cada solución fue necesario determinar las condiciones de monocapa. Los detalles de las técnicas utilizadas para encontrar estas condiciones se

detallan en la siguiente sección.

5.2.3. Determinación de las condiciones de monocapa

Debido a la propiedad de autoensamblado, si la cantidad de material depositado supera (o no alcanza) para formar un determinado número entero de capas (monocapa, bicapa, tricapa, etc.), el film no tendrá un espesor termodinámicamente estable, y bajo tratamientos térmicos se reorganizará formando terrazas (islas o agujeros). Esta descomposición puede ser fácilmente observada por medio de un microscopio óptico. En esta tesis, los films delgados fueron inspeccionados con un microscopio óptico (Olympus BX60). La figura 5.2a muestra una foto de un film delgado con regiones sin copolímero, y con una y dos capas. En la figura 5.2 también se muestra la misma imagen luego de someterla a un proceso de segmentación para resaltar las tres zonas (figura 5.2b). En la figura 5.2c se muestra un esquema representativo de la forma en

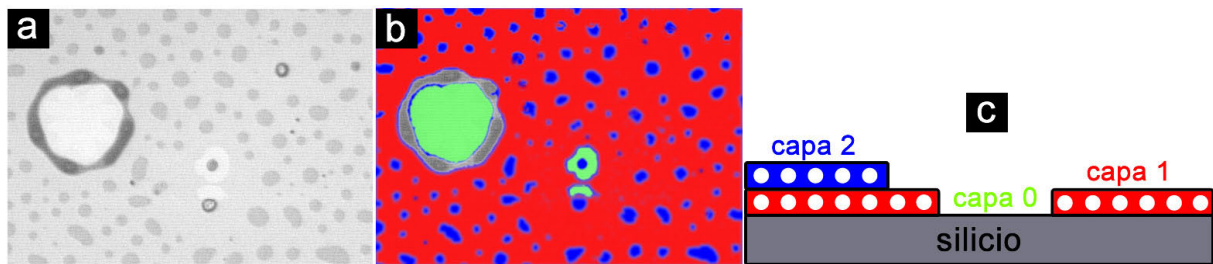


Figura 5.2: **Determinación de monocapa.** a) Imagen de microscopio óptico típica de un film que se encuentra fuera de las condiciones de monocapa. Islas y agujeros son visibles. b) Segmentación resaltando las diferentes zonas. Sin copolímero (verde), con una sola capa (rojo), y dos capas (azul). c) Esquema de las diferentes capas presentes en el films. Las capas son coloreadas en consistencia con la segmentación. Los discos blancos representan la simetría de la monocapa, por ejemplo: esméctica.

que se organizan las capas del film fuera de las condiciones de monocapa. Dada una solución, se deben buscar las condiciones del spin coater para obtener una monocapa y eliminar islas y agujeros en el film.

Tabla 5.3: Condiciones de monocapa.

Nomenclatura	Velocidad Angular (rpm)	Espesor (nm)
PS- <i>b</i> -PEP 5/35	3000	26
PS- <i>b</i> -PEP 4/13	3000	30
PS- <i>b</i> -PHMA 18/95	5000	35
PS- <i>b</i> -PHMA 33/78	5000	37

Para determinar el espesor de la monocapa, se creó una serie de films a diferentes velocidades y posteriormente se trató térmicamente a una temperatura comprendida entre la T_g del bloque de PS y la T_{ODT} para determinar las condiciones óptimas (analizando agujeros e islas). La velocidad requerida para cada monocapa de copolímero y su correspondiente espesor se detallan en la tabla 5.3. Todos los espesores de los films fueron determinados mediante elipsometría (Gaertner Scientific LS116S300, con láser de micropunto monocromático de longitud de onda $\lambda = 632.8 \text{ nm}$).

5.2.4. Técnicas de caracterización

El AFM utilizado para obtener la mayoría de las imágenes de esta tesis fue un *Digital Instruments Dimension 3000* en modo tapping con punta de silicio marca Bruker (longitud de cantilever de $\sim 125 \mu\text{m}$, constante elástica $\sim 40 \text{ N/m}$ y frecuencia de resonancia de $\sim 300 \text{ kHz}$). Esta técnica utiliza puntas agudas con radio $\sim 10 \text{ nm}$ que oscilan a alta frecuencia para interactuar con la superficie del film. Para más información sobre el funcionamiento del AFM ver la referencia [108].

También se obtuvieron imágenes con un microscopio electrónico de barrido *ESEM FEI Quanta 200 ambienta*l operado en alto vacío. Más información sobre la técnica de SEM en la referencia [109].

5.2.5. Alineamiento por tensión de corte.

La mayoría de las aplicaciones (grillas polarizadoras, nano-alambres, circuitos semi-conductores, etc.) que involucran la transferencia de patrones cilíndricos derivados de monocapas copolimé-

cas requieren patrones con orden de largo alcance [10, 44, 110].

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, (ver figuras 5.3a y 5.4a) y si bien mediante tratamientos térmicos por encima de la temperatura de transición vítrea del bloque de PS se puede favorecer el ordenamiento del sistema (figuras 5.3b y 5.4b), en sistemas esmécticos el orden orientacional está controlado por defectos topológicos cuya velocidad de aniquilación es extremadamente lenta. Siendo el mecanismo fundamental de ordenamiento la aniquilación de cuádrupolos de disclinaciones [32]. La longitud de correlación orientacional ξ_2 sigue una ley de potencias con el tiempo cuyo exponente es de $1/4$ ($\xi_2 \sim t^{1/4}$) [32, 65, 111–113]. Entonces, para alcanzar orden orientacional de largo alcance mediante tratamientos térmicos, se requerirían tiempos muy largos, volviendo poco práctico este método para aplicaciones tecnológicas.

En la literatura se han explorado diversas alternativas para controlar el ordenamiento de sistemas esmécticos, tales como graphoepitaxy¹ [114] o chemoepitaxy² [115]. Sin embargo, estos métodos en general no logran reducir de manera adecuada la densidad de dislocaciones en el sistema o implican generar zonas alternantes con y sin patrón, lo cual reduce el área efectiva de uso [114, 115].

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 [31, 116–120]. 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 ($\sim 1 \text{ cm}^2$) en muy poco tiempo (~ 30 minutos). Es de señalar que sería prácticamente imposible ordenar una muestra mediante tratamientos térmicos con estas longitudes de correlación dado que el proceso

¹Autoensamblado dirigido por sustratos estructurados topográficamente. Por ejemplo: sustratos con surcos.

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

involucraría días de tratamiento a altas temperaturas y el polímero sufriría degradación.

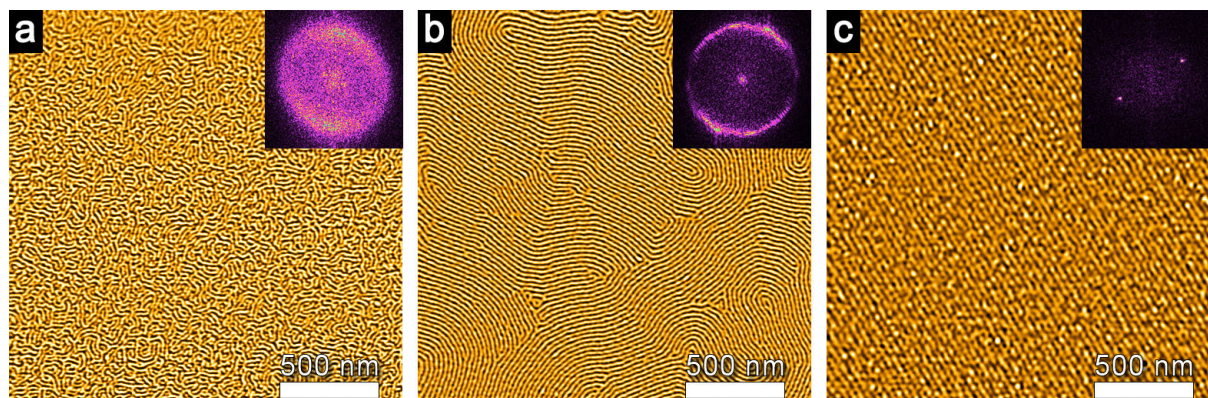


Figura 5.3: **Ordenamiento de PS-*b*-PEP 4/13** a) AFM del film de PS-*b*-PEP luego de depositarse sobre el sustrato. El sistema se encuentra altamente desordenado. b) El mismo film tratado térmicamente por 16 hs a 130 °C c) Otro film de la misma solución alineado por tensión de corte de 5 kPa a 130 °C por 30 minutos. En los insets de cada imagen se muestran las amplitudes de las *transformadas de fourier* asociadas.

A pesar de tener tratamientos térmicos similares, la densidad de defectos del film de PS-*b*-PEP 4/13 (figura 5.3b) es mucho menor que la densidad del film de PS-*b*-PHMA 33/78 (figura 5.4b). Esto se debe fundamentalmente a que la dinámica del sistema depende también de la masa molecular y, en consecuencia, de la longitud de la cadena N (ver tabla 5.2). En general, cadenas más largas demoran más en escapar de los entrelazamientos teniendo dinámicas más lentas.

Es interesante ver como cambia el módulo de la *transformada de fourier*³ graficada en los insets para cada estado en las figuras 5.3 y 5.4. En el estado a) de ambos copolímeros, la transformada muestra un halo característico del orden líquido y una baja selectividad de escala. En b), 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.

Notar también la diferencia de tamaño entre los círculos de Fourier característicos en cada

³La *transformada de fourier* aporta información global sobre los modos dominantes en el sistema en el espacio recíproco K . Estos modos tienen relación directa con las longitudes de onda características (λ) del sistema ($|K| = 2\pi/\lambda$), por lo que resulta una herramienta ideal para analizar sistemas que forman patrones.

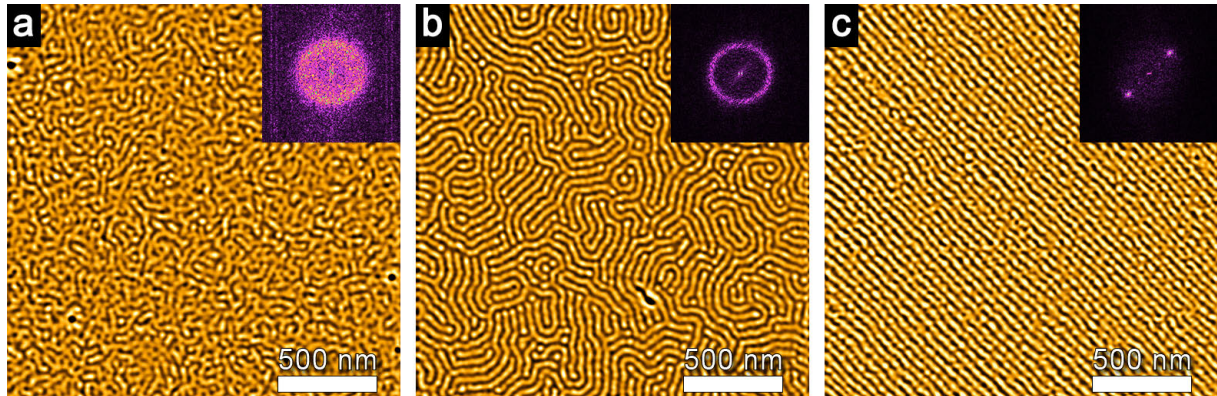


Figura 5.4: **Ordenamiento de PS-*b*-PHMA 33/78** a) AFM del film de PS-*b*-PHMA luego de depositarse sobre el sustrato de silicio. El sistema se encuentra altamente desordenado. b) El mismo film tratado térmicamente por 16 hs a 150 °C. c) Otro film de la misma solución alineado por tensión de corte de 10 *kPa* a 150 °C por 30 minutos. En los insets de cada imagen se muestran las amplitudes de las *transformadas de fourier* asociadas.

transformada. Los vectores de onda asociados a los círculos de máxima intensidad espectral del PS-*b*-PHMA son más pequeños que los del PS-*b*-PEP, y esto obviamente se debe a que $\lambda_{PS-b-PHMA} > \lambda_{PS-b-PEP}$ lo que implica $K_{PS-b-PHMA} < K_{PS-b-PEP}$ ($|K| = 2\pi/\lambda$).

Se detalla a continuación el método de alineamiento por tensión de corte desarrollado. Luego de depositar el film delgado por spin coating, sobre este y previo a aplicar la tensión de corte, es necesario colocar 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).

El PDMS es obtenido mezclando PDMS dimetil-vinil-terminado con el agente curante (Dow Corning Sylgard 184) en proporción 10:1. Luego ~ 2 g de la mezcla de los precursores se depositan en una caja de petri que contiene una oblea de silicio de 3" con plano cristalino expuesto $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ (Silicon Quest Internacional). Colocar el silicio cristalino como base del PDMS a curar asegura que el plano de contacto entre el film y el pad resulte plano. El film debe ser curado por 24 hs a 70 °C. El producto final es un film de silicona (PDMS curado) de ~ 1 cm de altura. De este film, se cortan los pads del tamaño deseado.

Sobre el pad de silicona se coloca una placa de vidrio, útil para aplicar la tensión de corte, y sobre esta se colocan 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. El dispositivo se encuentra sobre una platina calefactora, con la

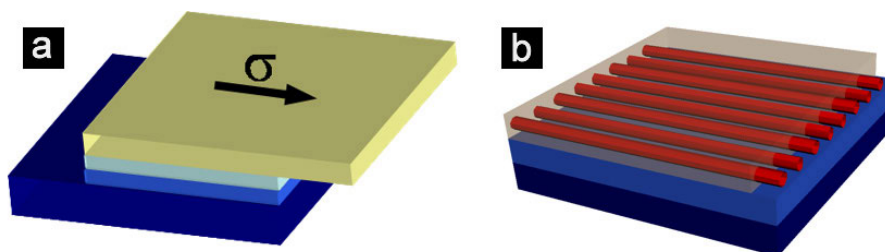


Figura 5.5: **Alineación de cilindros por tensión de corte.** a) Ilustración de la idea. b) Ilustración del resultado final.

que se calienta el sistema para favorecer la dinámica de ordenamiento del copolímero (para más detalles ver referencias [31, 116, 117]). Un esquema del método se puede ver en la figura 5.5. El método y dispositivo empleados para alinear los sistemas usados en esta tesis fueron desarrollados por el Dr. Dan Angelescu [31, 116, 117].

Los copolímeros de simetría cilíndrica utilizados fueron alineados en las siguientes condiciones:

- PS-*b*-PEP 4/13: temperatura de annealing: 130° C, usando entre 5 kPa y 7,5 kPa de tensión de corte, sobre área de 1 cm^2 durante 30 minutos.
- PS-*b*-PHMA 33/78: temperatura de annealing: 150° C, usando entre 5 kPa y 10 kPa de tensión de corte, sobre área de 1 cm^2 durante 30 minutos.

Las figuras 5.3c y 5.4c muestran los patrones alineados después de aplicar la tensión de corte. Este tipo de micrografías, exhibiendo un orden orientacional de largo alcance, se pueden obtener sobre toda la superficie de alineamiento ($\sim 1 \text{ cm}^2$). En general, la densidad de defectos conseguida por esta técnica es menor o igual a 1 defecto por μm^2 . Como se puede confirmar en los picos máximos presentes en las transformadas de fourier asociadas (calculadas numéri-

camente con el algoritmo de la *transformada rápida de Fourier*, FFT a partir de ahora), insets de las figuras 5.3c y 5.4c, la calidad del alineamiento es excelente.

La tensión de corte puede también transformar films con morfología esférica en cilindros orientados en la dirección de la tensión. Hong y colaboradores observaron este fenómeno en monocapas y bicapas de esferas de PS-*b*-PI [121]. Encontraron que hay un umbral de tensión y temperatura a partir del cual ocurre la transición. Este umbral depende fuertemente de la asimetría del copolímero. Pues, cuanto más asimétrico es, más se encuentra dentro de la zona del diagrama de fase asociada a las esferas y, por lo tanto, más difícil es inducir la transformación. Si bien la configuración puede ser capturada al enfriar el film, esta simetría inducida no es la de equilibrio, de forma que al tratarlo térmicamente, retoma la morfología esférica. Así, la tensión de corte unidireccional no es un buen mecanismo para favorecer el ordenamiento en sistemas hexagonales.

5.3. Extracción de films delgados del sustrato

Una parte importante del trabajo experimental consistió en buscar un método que permitiera obtener monocapas libres de soporte para su posterior manipulación y recombinación. Los films tienen espesores típicos en el rango de los ~ 50 nm por lo que son muy frágiles y se rompen fácilmente durante la manipulación. Entonces, despegar los film del sustrato no es algo trivial, pues en general los films se ligan fuertemente al sustrato de silicio, lo que dificulta e imposibilita su extracción.

Una de las ideas abordadas fue utilizar un sustrato intermedio de sacrificio (entre el silicio y la monocapa de copolímero) que fuera soluble en agua.

Primero, se probó hacer films intermedios a partir de una solución de sacarosa al 1 % en agua desionizada. Efectivamente, como primera aproximación, la capa intermedia de sacarosa funcionó y permitió la flotación de los films de copolímeros sobre agua. Pero, los films de sacarosa tuvieron algunos problemas de reproducibilidad. Muy pocas veces los films resultaron

uniformes y de buena calidad. En general, los films resultantes presentaban agujeros o efectos de dewetting. En la imagen 5.6 se pueden observar los defectos típicos de los films de sacarosa.

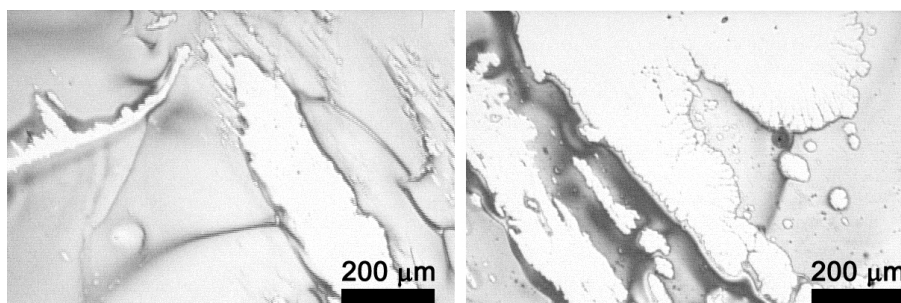


Figura 5.6: **Capa intermedia de sacarosa:** Imágenes de microscopio óptico de los films generados a partir de sustratos de sacarosa, notar los agujeros y la baja uniformidad de los films.

Una dificultad adicional de este método se observó al intentar ordenar la capa de cilindros con la técnica de alineamiento por tensión de corte (ver sección 5.2.5). La alta temperatura de esta técnica ($\sim 150^\circ C$) induce la degradación de la sacarosa, haciendo que la capa intermedia deje de ser soluble en agua, impidiendo despegar el copolímero.

Como alternativas para material de sacrificio también fueron explorados otros dos polímeros hidrofílicos el poli(4-estirensulfonato de sodio) (PSSNa) [122] y el poli(ácido 4-estirensulfónico) (PSS) [123], cuyos detalles moleculares se encuentran en la figura 5.7).

Con el PSSNa se prepararon dos soluciones al 1 %, una en agua desionizada y otra en isopropanol (Fisher, ACS grade). Se encontró que este polímero no es soluble en isopropanol. A partir de la solución en agua, se obtuvieron capas intermedias solubles en agua, que efectivamente permitieron despegar los films de copolímeros, aunque con este compuesto se encontraron también problemas de reproducibilidad similares a los de las capas de sacarosa.

Dado que el PSS se presentaba como una solución en agua al 18 %, para generar los sustratos de sacrificio fue necesario primero evaporarla en orden de extraer el agua y dejar el PSS puro. Para tal fin, la solución fue secada en un horno de convección a $85^\circ C$ por 6 horas.

A partir del PSS disecado, se prepararon 2 soluciones con el PSS al 1 %, una en agua desionizada y otra en isopropanol (Fisher, ACS grade). Los mejores resultados se consiguieron

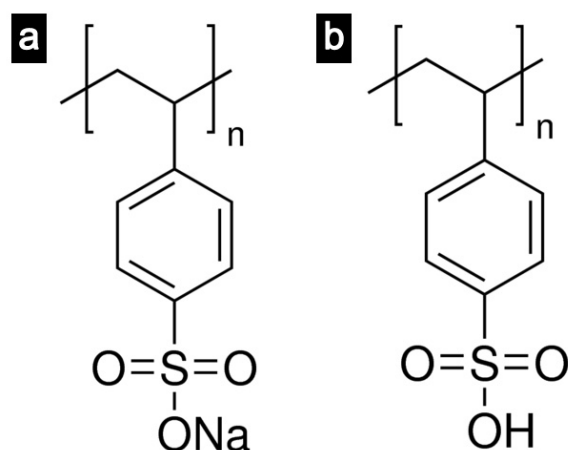


Figura 5.7: **Polímeros hidrofílicos utilizados como sustrato de sacrificio:** a) Poli(4-estirensulfonato de sodio) [122] (Sigma-Aldrich, con masa molecular de $M_w = 10^6$ g/mol). b) Poli(4-estirensulfónico ácido) [123] (Sigma-Aldrich, con masa molecular de $M_w = 7,5 \times 10^4$ g/mol).

con la solución de isopropanol. Con este film intermedio fue posible flotar films alineados por tensión de corte, uno de los principales objetivos experimentales de esta investigación. Las capas de PSS se obtuvieron directamente sobre el sustrato de silicio a 5000 rpm durante 60 segundos: por elipsometría se determinó que su espesor se encuentra en el rango de los 40–50 nm. Luego de asegurar el secado de la capa de PSS, sobre esta se depositó una monocapa de copolímero (detalles de estas condiciones en la tabla 5.3).

En este punto, es importante mencionar que el PSS no es soluble en tolueno, lo que permite suponer que la capa de PSS queda intacta luego de depositar sobre esta la solución de copolímero.

La técnica para despegar los films desarrollada en el marco de esta tesis consiste en introducir la monocapa de copolímero sobre el PSS en un ángulo de $\sim 45^\circ$ en una caja petri llena casi en su totalidad con agua deionizada. Se introduce el film que se desea flotar (esferas o cilindros alineados) lentamente para permitir la disolución paulatina de la capa de PSS, mientras la monocapa del copolímero se va despegando y flota sobre la superficie.

La tensión superficial del agua juega un rol importante en este proceso dado que se encarga de mantener estirado el film delgado. Luego, el film que se encuentra flotando en el agua puede

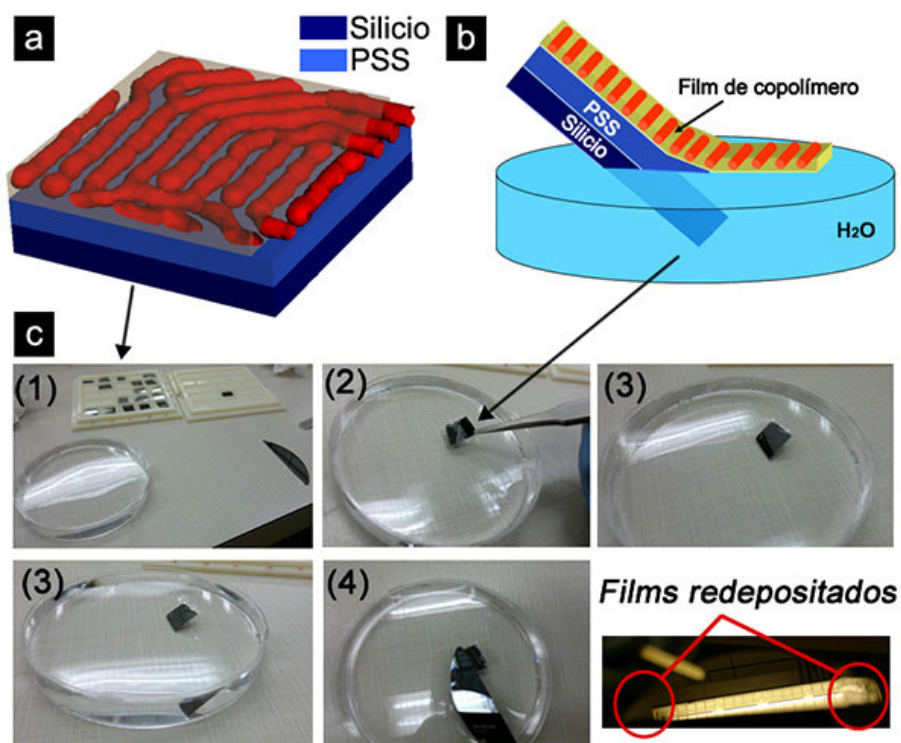


Figura 5.8: **Técnica para despegar los films delgados de copolímero como sustratos de sacrificio.** a) Ilustración esquemática de como queda la configuración de la bicapa de PSS y copolímero soportadas en silicio. b) Se introduce lentamente el sustrato con los films en el agua a $\sim 45^\circ$ y la capa de copolímero se va despegando paulatinamente. c) Fotografías del proceso paso a paso. Notar en las imágenes (3) como, en la parte final del despegue, el film es capaz de mantener flotando el sustrato de silicio. Cuando el despegue se completa, el film queda en la superficie flotando y el sustrato de silicio se precipita hacia el fondo en (4). En el último panel se muestran dos films redepositados sobre una pieza de silicio.

ser capturado ya sea con un sustrato de silicio, con o sin capas previas, o con una grilla de TEM según lo que se desee estudiar.

En la figura 5.8 se muestra el detalle experimental del proceso (5.8c) para despegar/flotar los films.

5.4. Films sin soporte y deformaciones fuera del plano

Como mencionamos en el apartado anterior, los films pueden ser redepositados también sobre grillas de TEM (de $25 \mu m$ de espaciado de maya), como muestra la figura 5.9a. El film

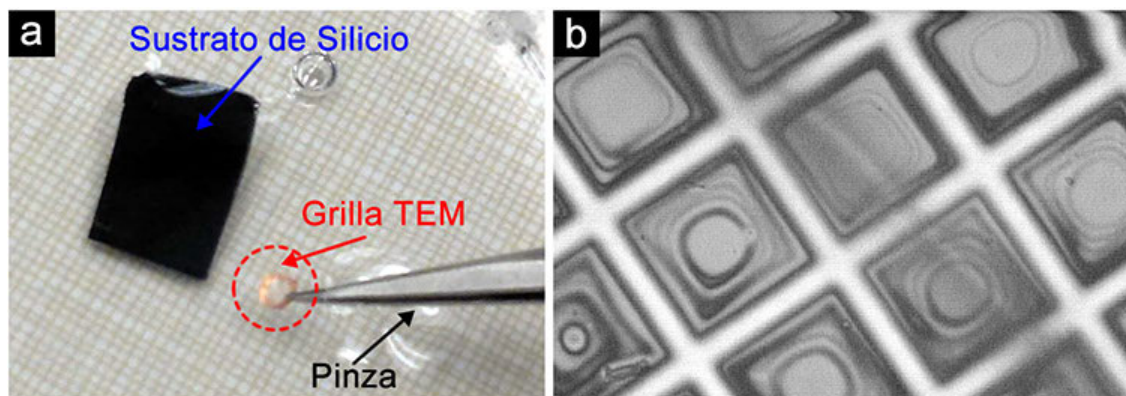


Figura 5.9: **Capturando films:** a) Proceso de redeposición de films delgados sobre grillas de TEM. El film flota en la superficie del agua (no es visible en la fotografía debido a su transparencia). b) Imagen de microscopio óptico del film redepositado sobre la grilla.

sobre la grilla es visible por microscopía óptica en la figura 5.9b. El film que se encuentra entre los espaciados de la grilla está libre de soporte (figura 5.9b) y entonces libre de deformarse fuera del plano en orden de relajar posibles tensiones locales. Dado que el AFM permite medir simultáneamente altura y morfología, la idea se basa en tratar de medir estos datos en las zonas en que el film está libre de soporte y tratar de determinar si las deformaciones locales presentes están correlacionadas con los defectos topológicos (es decir, explorar experimentalmente la hipótesis de que los defectos son fuente de curvatura). Los primeros resultados fueron obtenidos con un film PS-*b*-PHMA 18/95, de un espesor de 34 nm, recocido a 150°C por 18 hs. en vacío. En films delgados planos, este copolímero da lugar a la formación de una estructura hexagonal de dominios formados por esferas de ~ 8 nm de diámetro. Las mediciones obtenidas se observan en la figuras 5.10a (fase) y 5.10b (altura). Para encontrar los defectos del sistema hexagonal, se aplicó la triangulación de Delaunay usando el algoritmo de Fast Marching (detalles de este método en el apéndice B). La figura 5.10d muestra una reconstrucción 3D del film incluyendo la triangulación.

Si bien las variaciones en altura son notables, no parece haber una correlación directa entre las deformaciones fuera del plano de este film y la distribución de los defectos. Como se puede ver en la figura 5.10d, los defectos parecen tener una distribución uniforme sobre la superficie

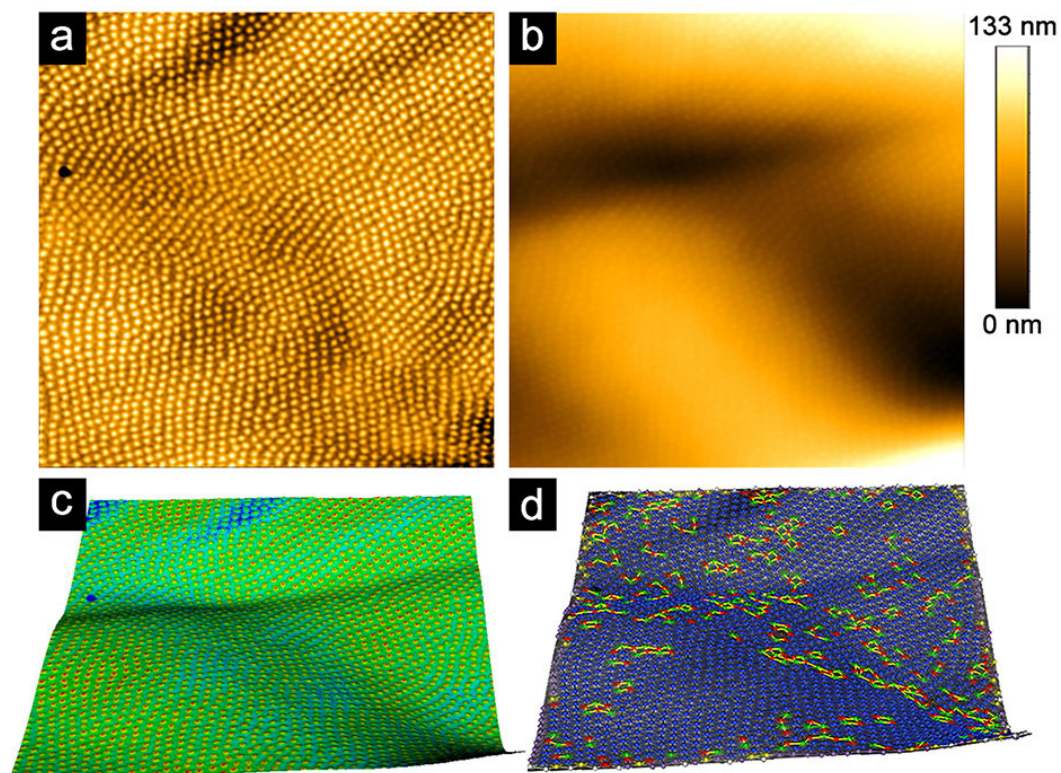


Figura 5.10: **Imagen AFM de PS-*b*-PHMA 18/95 sin soporte:** a) Imagen de fase del film. b) Variación de altura, notar la amplitud. c) Reconstrucción 3D combinando altura y fase. d) Reconstrucción 3D de altura y triangulación de Delaunay. Área de imagen: $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.

con una longitud de onda pequeña en comparación con la longitud de onda de las deformaciones. Aparentemente, en este caso, las arrugas no se deben a la relajación de las tensiones inducidas por los defectos. También se exploraron films con simetría esmética de PS-*b*-PHMA 33/78, con un espesor de 36 nm, con 18 hs de tratamiento térmico a 150°C en vacío. Los resultados se muestran en la figura 5.11 para dos zonas distintas del film. Se obtuvieron alrededor de 20 imágenes similares, donde nuevamente no se evidencia un acople directo entre las deformaciones del film y los defectos. El módulo de flexión κ_b (*bending modulus*) de la membrana, depende fuertemente del espesor del film δ , escalando como $\kappa_b \sim \delta^3$ [124] y el espesor de los films explorados es relativamente grande. Evidentemente, la energía elástica asociada a los defectos es insuficiente para deformar el film. Entonces, tanto en los patrones de simetría hexagonal (PS-*b*-PHMA 18-95) como esmética, (PS-*b*-PHMA 33-78) los films resultan demasiado

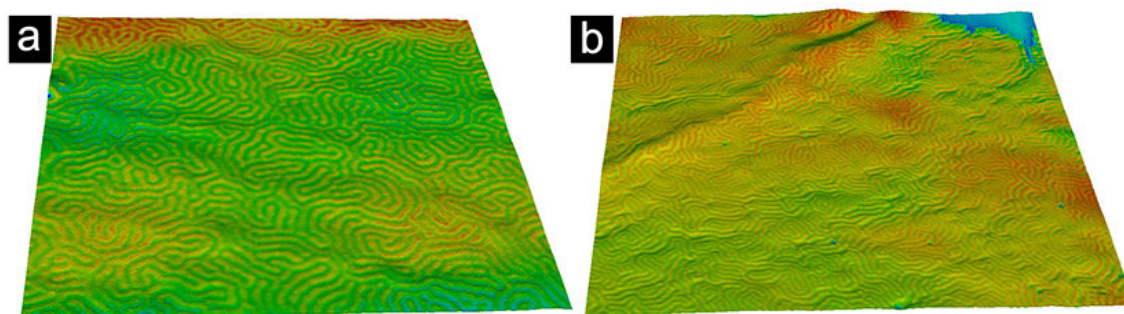


Figura 5.11: **Film de PS-*b*-PHMA 33-78 sin soporte:** a) Área de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ escaneada en un espaciado de la grilla. b) Área de $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ escaneada en otro espaciado de la grilla.

gruesos como para manifestar la energía de defectos embebidos en el film. Para reducir la resistencia a la deformación fuera del plano, aquí también se estudiaron films de PS-*b*-PEP 4/13. 5/13. Como estos tenían espesores del orden de los 18 nm, su módulo de flexión debía ser mucho menor. El inconveniente fue que estos films son muy frágiles, y en general no resisten el proceso de redeposición y medición con el AFM. La figura 5.12a muestra un film de PS-*b*-PEP 4/13 tratado térmicamente a 130°C por 2 horas (18 nm de espesor). La figura 5.12b muestra como la mayoría de los espacios de la grilla carecen de film. Los círculos azules señalan algunos sectores con pequeños restos de film roto.

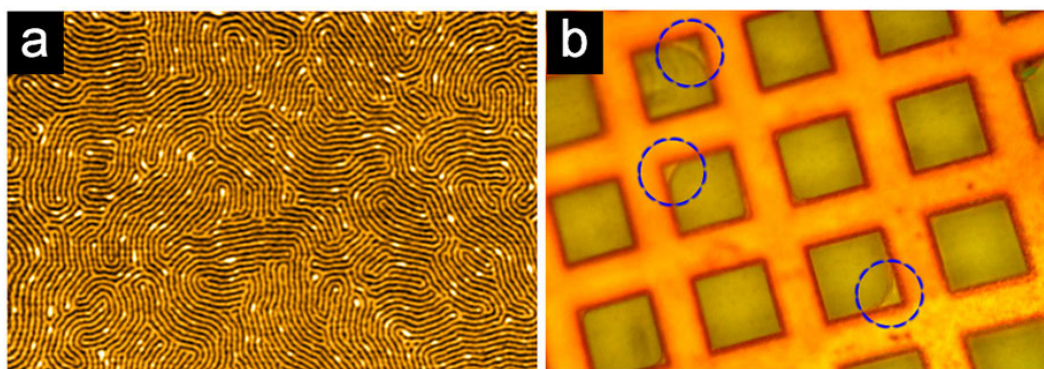


Figura 5.12: **Film de PS-*b*-PEP 4/13:** a) Film de PS-*b*-PEP 4/13 tratado térmicamente por 2 horas en vacío a 130°C . Área mostrada: $1.4 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ b) Imagen de microscopio óptico del film redepositado sobre la grilla de TEM. Como se puede notar, en la mayoría de los espacios de la grilla no hay film. Los círculos azules señalan restos de films rotos.

Por lo tanto, para poder ver más claramente el acoplamiento entre los defectos y la geometría

de los films, sería necesario explorar sistemas con espesores intermedios.

5.5. Conclusión

En este capítulo, se detalló un método experimental novedoso desarrollado para esta tesis. El método permite despegar los films delgados de los sustratos, abriendo un panorama completamente nuevo tanto para aplicaciones tecnológicas como de ciencia básica.

En términos tecnológicos, extraer y manipular las monocapas permite la creación de complejas y novedosas estructuras tridimensionales, mediante el apilamiento de monocapas copoliméricas individuales (esta idea se desarrolla experimentalmente en el próximo capítulo).

Desde el punto vista básico, los films delgados podrían ser redepositados en sustratos de topografía controlada (como sustratos sinusoidales), y de esta manera, se podrían testear los resultados obtenidos mediante simulaciones en el capítulo anterior. Por otra parte, la redeposición de los films sobre sustratos perforados (como por ejemplo, grillas TEM) permitiría estudiar films sin soporte y explorar la idea de los defectos como fuente de curvatura. Desafortunadamente, en este trabajo de investigación, no resultó posible encontrar evidencia sólida sobre esta hipótesis, puesto que los films de PS-*b*-PHMA fueron demasiado gruesos para arrugarse (alto módulo de flexión) y los films de PS-*b*-PEP, demasiado frágiles.

Capítulo 6

Más allá de los films delgados: nuevas estructuras y simetrías 3D

6.1. Introducción

Durante las últimas dos décadas, tanto copolímeros bloque como otros sistemas con capacidad de autoensamblarse, han venido siendo intensamente estudiados con perspectivas de ser utilizados en diversas aplicaciones nanotecnológicas, que van desde la electrónica o la optoelectrónica hasta la nanofluídica, celdas fotovoltaicas, filtros moleculares, entre otras [10, 11].

Los copolímeros bloque autoensamblados surgen como atractivos candidatos debido a su capacidad de generar estructuras ordenadas con alta resolución en la nanoescala [28, 29]. Además, su compatibilidad con técnicas convencionales de procesamiento, les da una alta rentabilidad. Esta ventana es muy atractiva para el sector productivo, dado que permitiría llevar a escala industrial las aplicaciones [10, 21, 22].

Controlando la estructura molecular del copolímero bloque, es posible obtener una amplia variedad de nanoestructuras con predecibles propiedades químicas, mecánicas, electrónicas o de transporte específicas. En fundido, los copolímeros bloque han sido empleados para fabricar, por ejemplo, materiales nanoporosos [125] para dosificación de drogas [126] y como plantillas para

arreglo de nanopuntos o nanopartículas vía remoción selectiva [10, 22]. Usando films delgados de copolímeros bloque como plantillas, se han conseguido fabricar grillas polarizadoras [110], cristales fotónicos [10], arreglos de alta densidad de nanoalambres [44], nanopuntos [39], [127] y medios magnéticos de alta densidad [35].

Tal como se mencionó en el capítulo 2, las estructuras de equilibrio de los copolímeros bloque están determinadas por la topología molecular, la secuencia de los bloques, la composición, el tamaño de la molécula y los parámetros de interacción entre los bloques químicamente diferentes. Las estructuras de copolímeros bloque con arquitecturas relativamente simples, como dibloques AB o tribloques ABA, incluyen fases esféricas, cilíndricas, doble giroide o nanodominios lamelares [28, 29]. Sin embargo, al aumentar la complejidad de la arquitectura molecular, el número de estructuras de equilibrio accesibles puede llegar a ser enorme [128]. También en sistemas confinados en nanogotas o nanofibras, las morfologías de equilibrio observadas en volumen pueden ser frustradas derivando en la aparición de nuevas estructuras y simetrías [25–27]. El confinamiento en films delgados también puede frustrar las simetrías observadas en fundido. Dependiendo de la longitud de escala y la afinidad de cada bloque con el sustrato, una gran variedad de morfologías pueden ser obtenidas [21–24].

Debido a que uno de los requerimientos básicos para las aplicaciones nanotecnológicas es la de obtener estructuras bien ordenadas (con orden de largo alcance), hasta la fecha la principal dificultad a superar es la de obtener un control preciso de morfologías y defectos. La presencia inevitable de defectos topológicos rompe tanto simetrías orientacionales como traslacionales, dificultando el control de las propiedades físicas locales del sistema. Cuando el copolímero se autoensambla, los defectos topológicos surgen naturalmente como consecuencia de que los estados de equilibrio están degenerados (diferentes orientaciones de la fase cristalina tienen idéntica energía). En los últimos años, se han propuesto una serie de mecanismos de control cuyo efecto final es la eliminación de la degeneración y la obtención del sistema en el estado fundamental [22]. Por ejemplo, se han utilizado: técnicas grafoepitaxiales, campos eléctricos, tensión de corte, flujo elongacional, gradientes térmicos, etc [10, 21, 46, 47, 72, 116, 117].

La mayoría de los enfoques que dependen de sistemas autoensamblados se han basado en controlar films de copolímeros bloque conteniendo una sola capa de nanodominios, como esferas o cilindros paralelos o perpendiculares al sustrato [10, 22]. Sin embargo, recientemente ha habido un creciente interés en obtener estructuras tridimensionales más complejas [23, 129]. Estructuras ordenadas en las tres dimensiones espaciales permitirían desarrollar gran diversidad de aplicaciones tecnológicas, incluyendo dispositivos de almacenamiento digital, membranas selectivas o cristales fotónicos. Si bien los copolímeros se autoensamblan en estructuras tridimensionales, en estos sistemas los defectos topológicos son de difícil remoción y las simetrías accesibles son muy limitadas [32, 33].

Usualmente, en el confinamiento de los films, uno de los bloques del copolímero tiene más afinidad con el sustrato. Entonces, en sistemas lamelares, las lamelas tienden a colocarse paralelas al sustrato cuando el espesor del film es un múltiplo entero del espaciado entre dominios. Islas, terrazas o agujeros, aparecen cuando el espesor no es múltiplo entero de esta longitud característica [10]. En bicapas de copolímeros bloque con estructuras esféricas [130] o cilíndricas [131], [132], la red de nanodominios en cada capa, comparten el mismo ordenamiento y la misma orientación, aunque las capas están desfasadas lateralmente entre sí. En trabajos recientes, Jeong y colaboradores usaron alineamiento por tensión de corte sobre un film de poliestereno-*b*-polidimetilsiloxano para fabricar una bicapa de líneas orientadas de SiO_x, en donde la orientación entre las capas puede ser independientemente controlada [133]. En este caso, la primer capa de copolímero bloque fue reducida hasta generar arreglos de SiO_x por remoción con plasma previo a depositar la segunda capa, de manera que sólo una capa de copolímero bloque estaba presente en cada etapa del proceso [133]. Kim y colaboradores lograron obtener nanogrillas, mediante un proceso de múltiples pasos, aunque con ciertos problemas de reproducibilidad [134]. En primer lugar, consiguieron alinear por tensión de corte una monocapa de cilindros y entrecruzarla con radiación UV para capturar la simetría. Luego, sobre esa capa depositaron otra monocapa repitiendo el proceso sólo que esta vez aplicando la dirección de alineamiento de manera perpendicular. No obstante, la capa inferior sufría deformaciones

cuando se aplicaba el alineamiento por tensión de corte de la capa superior [134].

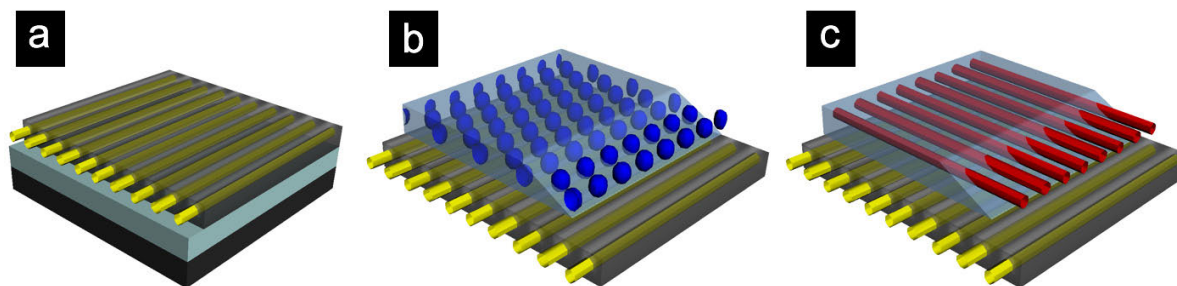


Figura 6.1: **Esquema de las estructuras generadas mediante apilamiento de monocapas.** a) Cilindros alineados sobre la capa de PSS. b) Esferas ordenadas hexagonalmente depositadas sobre una capa de cilindros alineados. c) Dos capas de cilindros alineados apiladas perpendicularmente.

En las siguientes secciones, se presentará un novedoso método experimental para producir estructuras fuera del equilibrio por apilamiento de monocapas de copolímeros bloque con simetría hexagonal y esméctica. Por ser un método de múltiples pasos, permite controlar de forma independiente el orden orientacional de cada capa, se puede usar para apilar cilindros alineados, esferas o lamelas, e incluso permite combinar monocapas con diferentes composiciones químicas. La figura 6.1 ilustra la idea a desarrollar en este capítulo.

6.2. Bicapas de cilindros - Obtención de grilla.

Con el fin de realizar los apilamientos, fue necesario primero extraer la monocapa del sustrato de silicio. Para lograrlo, se utilizó un sustrato de sacrificio soluble en agua, intermedio entre el film del copolímero y el silicio (ver detalles en el capítulo anterior). El sustrato elegido fue una capa de Poly(ácido 4-estirensulfónico) (PSS) [123], que es un polímero soluble en agua. Las capas intermedias con espesores $\sim 40 - 50$ nm (según elipsometría) fueron obtenidas por spin coating a 5000 rpm. Los detalles de la técnica de extracción de films del sustrato están descriptos en la sección 5.3. Los copolímeros con simetría cilíndrica usados en esta tesis son: PS-*b*-PHMA 33/78 (poliestireno-*b*-polihexilmetacrilato) y PS-*b*-PEP 4/13 (poliestireno-*b*-polietileno-*alt*-propileno), y sus características se encuentran en la sección 5.2.1. Los films de

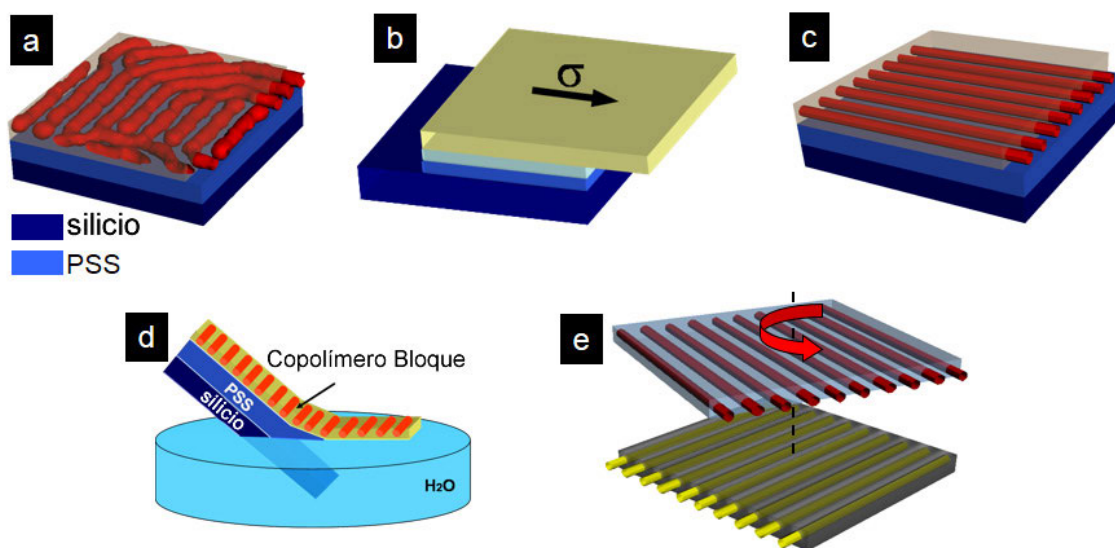


Figura 6.2: **Proceso de apilamiento de cilindros** a) Se deposita primero el film de PSS y sobre este el del copolímero con simetría cilíndrica. b) Se aplica alineamiento por tensión de corte para alinear los cilindros. c) En este punto, es apropiado verificar la calidad de alineamiento mediante AFM. d) Se introduce lentamente el sustrato con ambos films en un ángulo de 45° en agua deionizada. El film quedará flotando sobre el agua, de donde será finalmente redepositado sobre otro sustrato o film para concretar el apilamiento en la configuración deseada.

estos copolímeros provienen ambos de soluciones al 1% en masa de tolueno, un buen solvente para ambos copolímeros y mal solvente para el PSS. La figura 6.2 muestra un esquema del proceso desarrollado para apilar monocapas de copolímeros con simetría cilíndrica. Consta de un proceso de múltiples pasos:

1. Preparar un film de PSS sobre el sustrato de silicio y sobre este el film del copolímero (detalles sobre la preparación en la sección 5.2.2.)
2. Alinear los cilindros por tensión de corte (detalles del método en la sección 5.2.5.)
3. Extraer el film del sustrato flotándolo en agua (detalles en la sección 5.3).
4. Finalmente, redepositar el film que flota en agua con un sustrato virgen u otra monocapa previamente alineada, según sea el apilamiento deseado.

El proceso de apilamiento se realiza a temperatura ambiente, muy por debajo de la temperatura de transición vítrea del bloque de PS. Es por eso que la estructura y la simetría inducidas en

cada monocapa por los diferentes tratamientos son termodinámicamente estables y se preservan durante todo el proceso.

Además, es importante destacar que luego de aplicar el alineamiento por tensión de corte, los sustratos con los films alineados son cortados rectangularmente, haciendo coincidir el lado más largo con la dirección de alineamiento. Inducir esta forma en el sustrato oficia de referencia, porque permite conocer la dirección de alineamiento en las posteriores manipulaciones. Al utilizar la forma del sustrato como referencia, resulta fácil seleccionar el ángulo entre capas dado que basta con estimar el ángulo entre los dos rectángulos (ver la figura 6.2e).

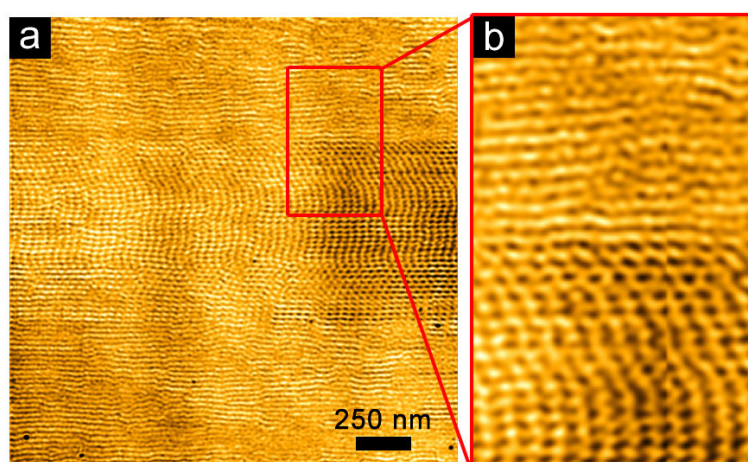


Figura 6.3: **Micrografía AFM sobre la bicapa.** a) Imagen AFM obtenida sobre la bicapa con alta *Drive Amplitud*. b) Ampliación de zona de interés.

Buscando caracterizar el grillado obtenido luego del apilamiento, se intentó medir la grilla formada por los cilindros de la bicapa con el AFM. Aumentando paulatinamente el valor de *Drive Amplitud* (parámetro asociado con la amplitud de la oscilación del modo tapping), se buscó lograr una alta penetración de la punta sobre la bicapa. El objetivo de incrementar la amplitud de tapping es que la punta de AFM golpee con suficiente fuerza/amplitud la primera monocapa, logrando traspasar su matriz gomosa de PHMA, para detectar los cilindros vítreos de PS de la segunda capa. Un ejemplo de los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.3. Se puede visualizar la zona de los cilindros y zonas tipo grilla. Repitiendo las mediciones en la misma ventana se constató una baja reproducibilidad de los resultados. De esta forma y para

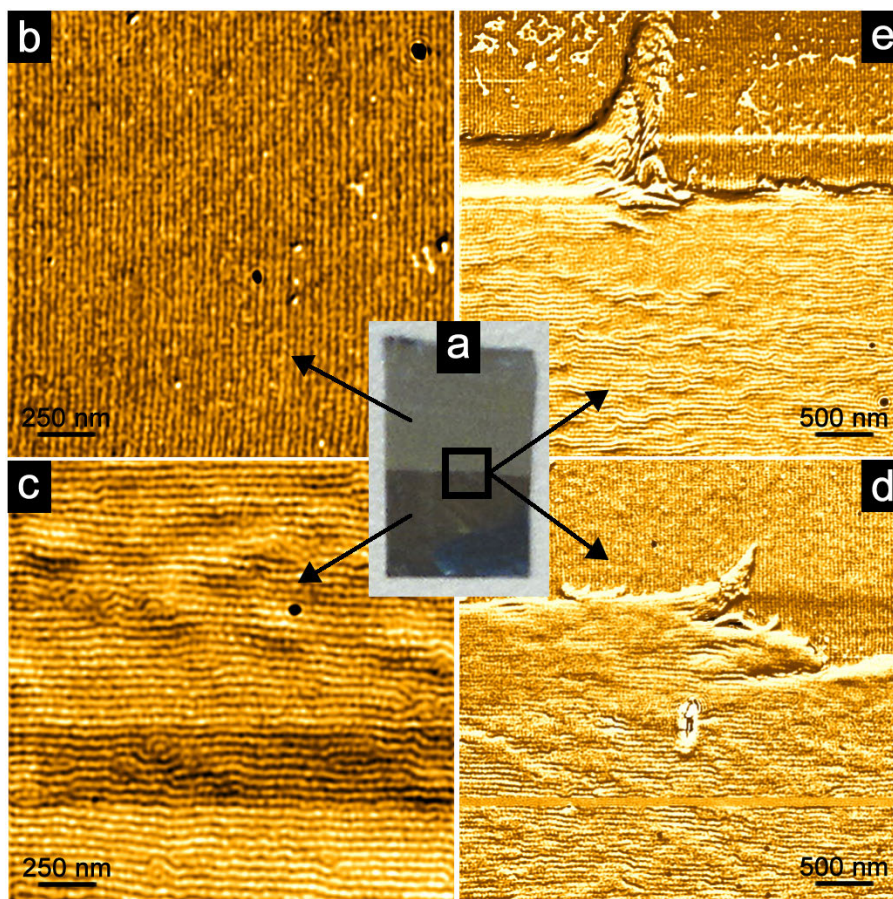


Figura 6.4: **Bicapas de cilindros.** a) Microscopía óptica del sustrato con los cilindros apilados. La zona clara del sustrato contiene la monocapa inferior que se encuentra adherida al sustrato de silicio. La parte oscura es la zona de la bicapa. b) Micrografía AFM de la capa inferior. c) Micrografía de la parte superior luego del apilamiento. d) y e) Micrografía AFM en el borde de las capas apiladas. Notar las diferentes orientaciones de los cilindros en ambas capas.

lograr medir la calidad de la grilla, se optó por realizar las capturas de AFM en los bordes de la capa superior, lugar donde se formaba el escalón y ambas simetrías eran accesibles por el AFM (figura 6.4).

Para centrar la ventana de medición del AFM justo en el escalón, se comenzaron midiendo zonas relativamente grandes, de $20 \mu m \times 20 \mu m$. Claramente con este tamaño de barrido, el microscopio no es capaz de resolver la simetría de cada monocapa, aunque sí permite ver con facilidad el escalón en los datos de altura. Luego, cambiando los *parámetros de offset* del instrumento, fue posible centrar el escalón en la ventana de medición. De manera reiterada, se

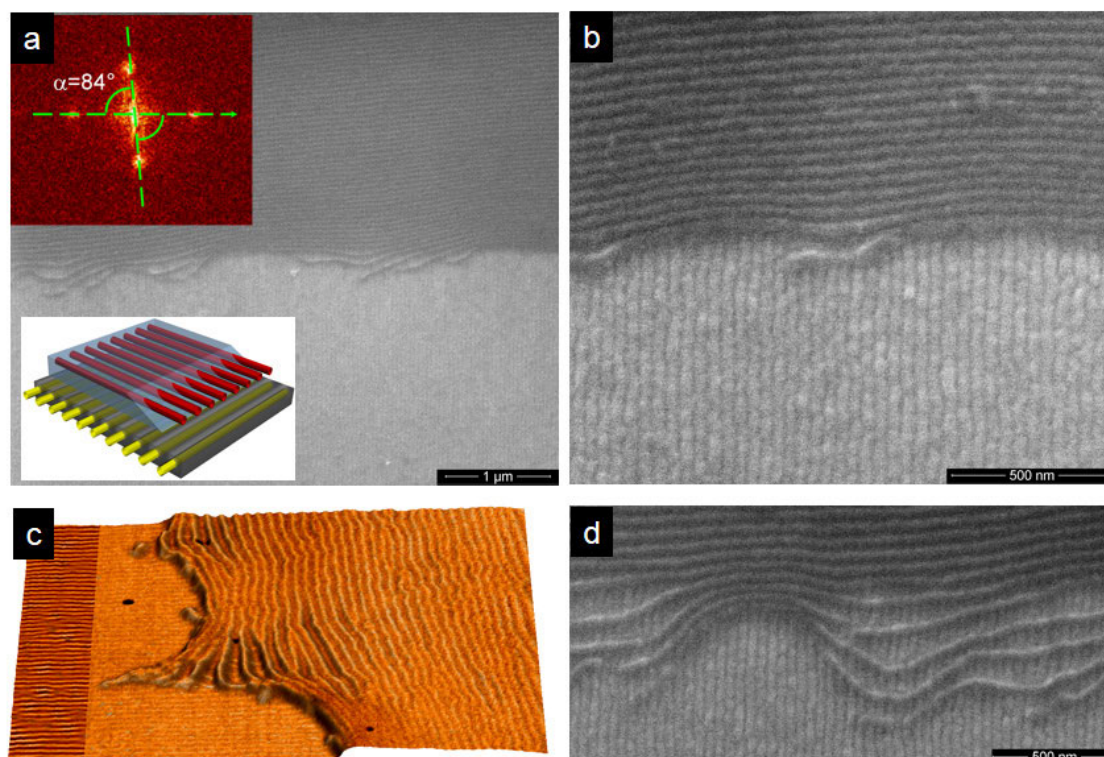


Figura 6.5: **Bicapas de cilindros - SEM y AFM.** a) y b) Imágenes SEM con diferente magnificación de bicapas de PS-*b*-PHMA 33/78 apiladas, ambas tomadas cerca del borde de la capa superior. El inset superior del panel a) muestra la FFT de los datos de SEM, revelando que el ángulo de rotación entre los cilindros de las dos capas es de 84° . El panel c) muestra una reconstrucción 3D (altura+fase) de los datos de AFM para el mismo sistema. Notar el escalón y la buena calidad del alineamiento. d) Imagen SEM de zona del mismo sistema. Notar como se separan los cilindros de la capa superior en el escalón, quizás un efecto generado por la tensión superficial del agua.

fue refinando el tamaño de la ventana de análisis y la ubicación del escalón. Finalmente, se alcanzó a centrarlo con ventanas apropiadas ($\sim 2 \mu m \times 2 \mu m$) para visualizar la simetría de las capas (figuras 6.4d y 6.4e).

En las micrografías de AFM 6.4d y 6.4e se pueden observar claramente ambas capas y la orientación relativa entre los patrones, demostrando la potencialidad de la técnica. También se obtuvieron imágenes de SEM de los apilamientos como se puede ver en la figura 6.5. Finalmente, fue posible visualizar la grilla con los datos obtenidos por SEM. En la figura 6.6a el panel izquierdo (con borde negro) es el módulo de la *transformada de Fourier* de la micrografía

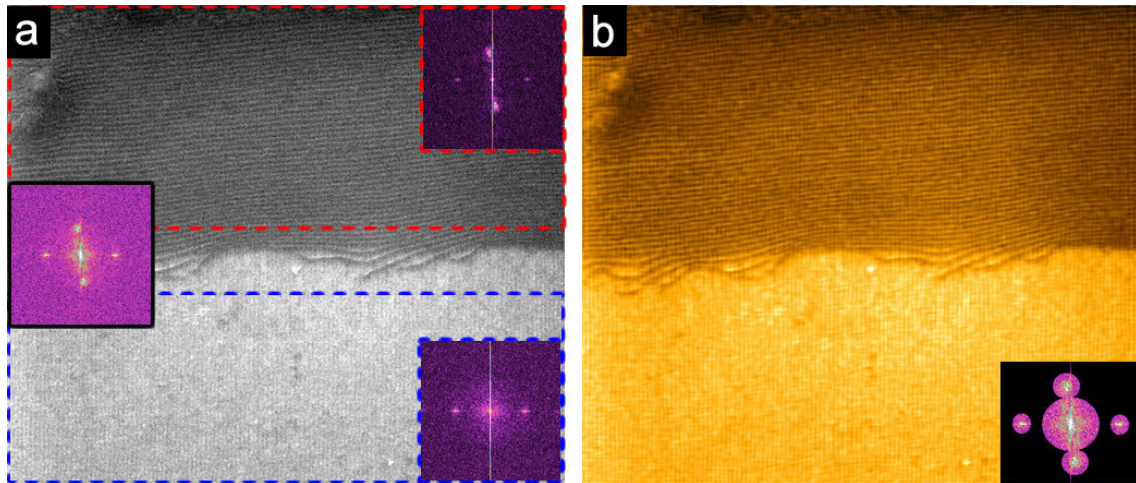


Figura 6.6: **Medición de Grilla.** a) Imagen SEM donde se pudo ver la grilla. El inset con borde negro es la FFT de toda la imagen. El inset con FFT de borde punteado azul es la transformada solo de la monocapa inferior (delimitada con línea punteada azul). El inset con FFT de borde punteado rojo es la transformada sólo de la parte superior de la imagen delimitada con línea punteada roja. En esta zona, se encuentran ambas capas apiladas, notar los 4 máximos. b) Filtrado FFT agresivo de la imagen para visualizar finalmente la grilla.

SEM. Como es de esperar en la grilla, se destacan los 4 máximos de intensidad asociados con la características de simetría del sistema (ver figura 6.6a).

La figura 6.6a también muestra la FFT de cada capa. Para la zona que contiene la monocapa inferior (delimitada con línea punteada azul). Se observan que hay sólo 2 picos máximos asociados con la simetría de esta zona. En la zona donde están las dos monocapas, se pueden ver los 4 máximos en la FFT, lo que sugiere que la gota electrónica del SEM penetró lo suficiente como para captar información de las dos monocapas (inset superior derecho). Luego de conseguir evidencia de la grilla, un filtrado FFT agresivo sobre la imagen (inset de 6.6b) y su posterior transformación inversa, permiten realzar y relevar finalmente la grilla en la zona de superposición.

6.3. Mezclando morfologías: esferas y cilindros

Para demostrar el potencial de la técnica y su capacidad de generar nuevas simetrías, en este apartado se detalla el método para generar bicapas de esferas sobre cilindros alineados. Para conseguir esto, se depositó sobre la capa de PSS una monocapa (~ 35 nm) de PS-*b*-PHMA 18/95 con morfología esférica. Como se mencionó antes, dado que la capa recién deposita-

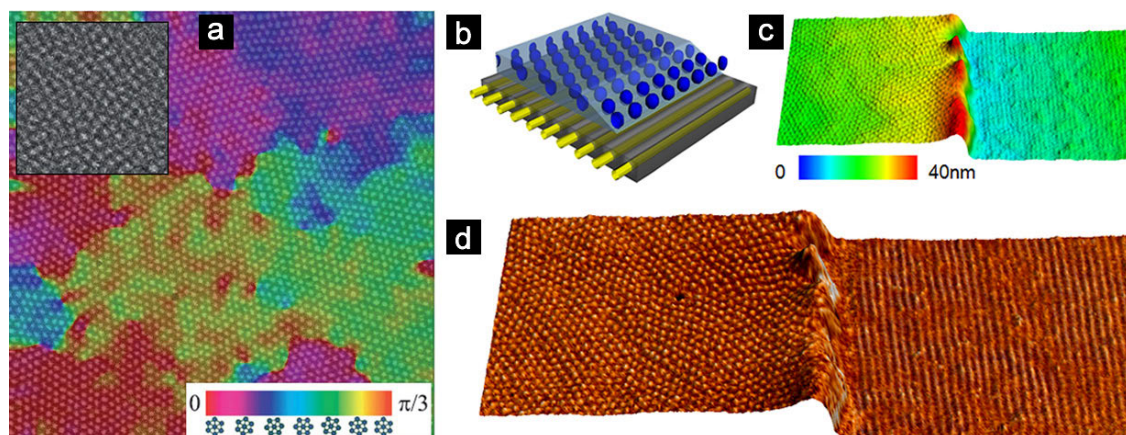


Figura 6.7: a) Imagen de AFM de esferas de PS-*b*-PHMA 18/95 tratadas térmicamente, coloreado con la orientación local θ , indicado según el mapa de colores mostrado en la parte inferior derecha ($2 \mu m \times 2 \mu m$). Inset: esferas tal como resultan del spin coating, notar el ordenamiento de corto alcance. b) Esquema del apilamiento. c) y d) Esferas de PS-*b*-PHMA 18/95 apiladas sobre cilindros de PS-*b*-PHMA 33/78, en c) se colorea la superficie de acuerdo a la altura.

ba presenta un alto desorden orientacional (ver inset de la figura 6.7a), fue necesario tratarla térmicamente con el fin de mejorar el ordenamiento y remover defectos. La bicapa PSS-(PS-*b*-PHMA) fue ordenada a 125°C en vacío durante 16 hs. La figura 6.7a muestra la fase de las esferas luego del tratamiento térmico.

Localizando las esferas y aplicando triangulación de Delaunay fue posible determinar el ángulo θ que forman los enlaces inter-esferas con respecto a los ejes [33]. Con esto fue posible construir localmente el *parámetro de orden cristalino orientacional* $\psi_6(r)$ definido en la ecuación (4.6). La función correlación promediada azimutalmente fue calculada $g_6(r) = \psi_6(r)\psi_6(0)$ y la longitud de correlación ξ_6 fue obtenida ajustando $g_6(r)$ con la expresión $\exp(-r/\xi_6)$ [33]. Para el sistema hexagonal ξ_6 provee una medida del tamaño de grano del sistema. Se en-

contró que antes del tratamiento térmico, la longitud de correlación en las esferas era de ~ 30 nm y después del tratamiento, alcanzó los ~ 250 (observar la estructura de dominios en la figura 6.7a).

La figura 6.7c muestra la imagen AFM de una monocapa de PS-*b*-PHMA 18/95 depositada sobre un film de cilindros alineados de PS-*b*-PHMA 33/78. La constante de red hexagonal para la capa superior es de 35 nm (medida por AFM), y la altura del escalón es de ~ 35 nm, medida también por AFM, valor que resulta consistente con el espesor medido por elipsometría en el film precursor. Notar en la imagen que en la capa superior se mantiene plana y permanece intacta la estructura hexagonal después de la flotación y el apilamiento.

6.4. Mezclando especies químicas

El método de apilamiento desarrollado aquí permite la obtención de multicapas con copolímeros de diferentes especies químicas. Como se muestra en la figura 6.8, sobre una capa de cilindros de PS-*b*-PEP 4/13 alineados, se depositó otra capa de PS-*b*-PHMA 33/78 también de cilindros alineados. En este caso, la capa inferior depositada sobre un sustrato de silicio era de PS-*b*-PEP y tenía 30 nm de espesor. La segunda capa de PS-*b*-PHMA 33/78 de 35 nm de espesor, fue redepositada según el método de múltiples pasos explicado anteriormente. La figura 6.8a muestra la imagen SEM de la capa de PS-*b*-PHMA luego de apilar. La capa de PS-*b*-PEP no pudo ser observada por SEM debido al bajo contraste electrónico entre los polímeros que forman el copolímero dibloque. Las figuras 6.8b y 6.8c muestran las imágenes de AFM del apilamiento en un entorno del borde-escalón donde finaliza la capa superior. Debido a la gran diferencia en el comportamiento visco-elástico de las matrices poliméricas de PHMA y PEP, un único conjunto de parámetros para el modo tapping del AFM no es capaz de resolver y mostrar simultáneamente ambas simetrías. Entonces, las imágenes 6.8b y 6.8c fueron obtenidas en la misma ventana de barrido pero con diferentes valores de *Drive Amplitud*, configurada apropiadamente para ver una capa a la vez. Notar que estas dos monocapas presentan diferentes

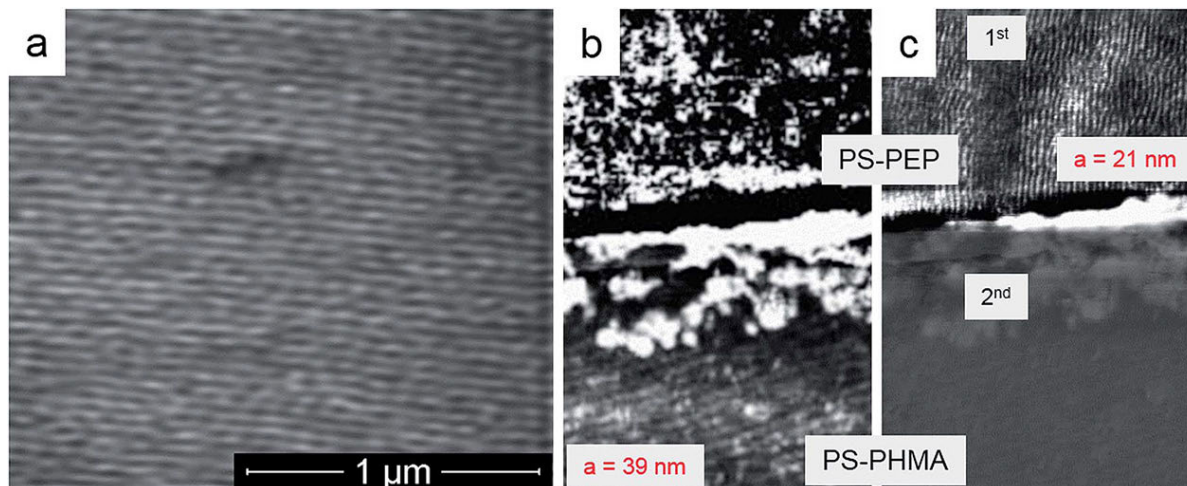


Figura 6.8: **Mezclando diferentes especies químicas.** Bicapa formada por copolímeros cilíndricos alineados de diferentes especies químicas. a) Imagen SEM de cilindros alineados de PS-*b*-PHMA 33/78 luego del apilamiento. b) y c) Imágenes AFM de fase de bicapas apiladas, tomada cerca del borde de la capa superior. Tamaño de imagen: $1.5 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$. Las condiciones de captura fueron configuradas para resaltar el ordenamiento de la capa superior de PS-*b*-PHMA 33/78 (panel b)) o la capa inferior de PS-*b*-PEP 7/13 (panel c)).

espaciados entre los cilindros: PS-*b*-PEP, $a = 21 \text{ nm}$ mientras que PS-*b*-PHMA 33/78 tiene un espaciado de $a = 39 \text{ nm}$.

6.5. Conclusión

Este método secuencial de apilamiento de capas permite la creación de nuevas estructuras tridimensionales fuera del equilibrio, que nunca podrían obtenerse por autoensamblado, como por ejemplo cilindros apilados ortogonalmente (o en cualquier ángulo), así como mixtas o multicapas de copolímeros químicamente diferentes.

Como se demostró en este capítulo, las bicapas alineadas de copolímeros con diferentes pesos moleculares, y en consecuencia, diferentes longitudes de onda, permiten construir nanogrietas rectangulares, cuya transferencia permitiría fabricar grillas polarizadoras o nano-rectángulos con alto interés tecnológico.

Notar también que la aplicación de este método no se restringe sólo a la producción de

plantillas autoensambladas para la producción de materiales nanoestructurados. También son interesantes desde el punto de vista básico, dado que amplían las fronteras, permitiendo estudiar diversos aspectos de estas nuevas estructuras. Por ejemplo, sería realmente relevante analizar la dinámica de interacción de las bicapas fuera del equilibrio, como son los cilindros cruzados o las simetrías mixtas cilindros-esferas, bajo la acción de tratamientos térmicos por encima de la T_g de los bloques de PS.

Este procedimiento puede facilitar la fabricación de arreglos ultradensos de nanodominios sobre grandes áreas ($\sim 1 \text{ cm}^2$) y con simetrías complejas así como resultar un complemento potencial para la litografía convencional.

Además, este método no se limita sólo a dos capas, puesto que repitiendo el proceso, se puede utilizar para apilar un número arbitrario de monocapas.

Capítulo 7

Conclusiones generales y trabajos futuros

En esta tesis, se estudiaron distintos aspectos relacionados a procesos de relajación y transiciones de fase de copolímeros bloque. Los estudios, con componentes teóricos y experimentales, se focalizaron en mecanismos físicos de control sobre las nanoestructuras autoensambladas cuando los copolímeros bloque son confinados a monocapas de films delgados.

Los capítulos 1 y 2 fueron meramente introductorios. En ellos, se revisaron y expusieron tópicos útiles para el resto de la tesis. Los dos capítulos siguientes son teóricos y en ellos se estudió ampliamente la hipótesis de usar la curvatura del sustrato de confinamiento como un campo externo efectivo para el control de la nanoestructura bidimensional de copolímeros bloque.

En el capítulo 3, se propuso un modelo de nucleación y crecimiento de grano grueso, apto para modelar la dinámica de transiciones de fase de primer orden en sistemas confinados a sustratos con geometrías curvas variables. Mediante aproximaciones sobre el modelo fue posible obtener, para geometrías simples de curvatura constante, leyes analíticas. Luego, se generalizaron los resultados para sustratos de geometrías más complejas. Se encontró que la curvatura es capaz de modificar fuertemente el valor del radio crítico de nucleación e inducir múltiples barreras energéticas para el proceso. El proceso de nucleación y crecimiento suele ser más rápido en zonas de curvatura positiva donde las barreras locales de nucleación son pequeñas.

En el capítulo 4, se abordó la solución numérica de la ecuación de evolución de Ginzburg-

Landau para un parámetro de orden conservado con el funcional de energía de Ohta-Kawasaki en orden de simular copolímero bloque de simetría hexagonal sobre sistemas de curvatura variable. Se encontró que parte de la frustración geométrica del cristal inducida por el sustrato puede ser compensada por la nucleación de defectos topológicos. Cuando la transición de fase comienza desde un estado desordenado, el cristal nuclea primero en las zonas planas del sustrato, donde la frustración inducida por la geometría es baja, y procede estabilizando rápidamente las disclinaciones libres en las zonas de alta curvatura en orden de apantallar el potencial geométrico. Se identificaron y caracterizaron varios de los mecanismos involucrados en el proceso de recombinación y aniquilación de defectos. Estudiando la difusión, se determinó que las partículas localizadas en regiones de curvatura negativa difunden más rápido que las partículas ubicadas en zonas de curvatura positiva o nula. De esta forma, debido al complejo acoplamiento entre la curvatura y los defectos, la desaceleración de la dinámica puede inhibir por completo la aparición de la estructura de equilibrio. Estos efectos dinámicos deben tenerse en cuenta no sólo en el inicio de una transición de fase durante la cristalización o la fusión, sino también en el diseño de aplicaciones que requieran estructuras autoensambladas, como superficies funcionalizadas con arreglos ordenados de defectos topológicos.

En la parte experimental, usando spin coating se obtuvieron monocapas de copolímeros bloque de diferentes morfologías y especies químicas, con base PS-*b*-PHMA y PS-*b*-PEP.

Los objetivos experimentales principales abordados en esta tesis requerían la extracción de los monocapas del sustrato sicilio. Este objetivo se alcanzó usando una capa intermedia de sacrificio entre el film y el sustrato (capítulo 5). La redeposición de las monocapas extraídas sobre grillas perforadas permitió estudiar los films sin soporte buscando determinar si los defectos topológicos del copolímero pueden relajar tensiones locales deformando la membrana (defectos como fuente de curvatura). No fue posible encontrar evidencia sólida sobre esta hipótesis, puesto que los films de PS-*b*-PHMA fueron demasiado gruesos para deformarse (alto módulo de flexión) y los films de PS-*b*-PEP fueron demasiado frágiles.

El capítulo 6 es el último capítulo experimental. En este se detalla un método experimental

desarrollado en el marco de esta tesis que permite la construcción de novedosas y complejas estructuras tridimensionales usando monocapas individuales de copolímeros de diferentes morfologías y especies químicas. El desarrollo consiste en un método secuencial de múltiples pasos que se puede utilizar para apilar un número arbitrario de monocapas. Una de las principales ventajas es que permite tener control independiente de la simetrías de cada capa, de forma que se pueden construir complejas estructuras que nunca podrían obtenerse por mecanismos de autoensamblado en copolímeros en fundido.

Estas estructuras resultan de alto interés tecnológico como moldes para nanolitografía o nanodispositivos. Aunque también son muy interesantes desde el punto de vista básico, pues permitirían estudiar la interacción de las morfologías al ser tratadas térmicamente.

Trabajos Futuros

Los trabajos realizados en esta tesis podrían ser extendidos y complementados con diversos estudios teóricos y experimentales:

-El modelo desarrollado en el capítulo 3 podría ser modificado para tener en cuenta las contribuciones elásticas del cristal.

-El estudio realizado en el capítulo 4 podría ser profundizado sobre sustratos con otras distribuciones topográficas. También sería interesante explorar la posibilidad de estudiar sustratos con topografías variables en el tiempo. Experimentalmente, y gracias al método de extracción de monocapas obtenido en el capítulo 5, se podrían testear experimentalmente los resultados teóricos obtenidos aquí. Redepositando los films delgados de copolímeros bloque con simetría hexagonal sobre sustratos de topografía controlada (con los que ya cuenta nuestro grupo de investigación), mediante tratamientos térmicos sistemáticos y caracterización por AFM, sería posible seguir la dinámica de ordenamiento sobre el sustrato curvo.

-Para los estudios de membranas sin soporte (capítulo 5) debería probarse con films de diferentes espesores y con grillas de soporte más pequeñas. También sería interesante estudiar las posibles deformaciones de un film sin soporte, que fuera previamente alineado por tensión

de corte. Seguramente, la anisotropía elástica inducida por los cilindros generará importantes perturbaciones fuera del plano.

-Los estudios realizados sobre estructuras 3D mediante apilamiento de monocapas con diferentes morfologías realizados en el capítulo 6 abren la puerta para estudiar la dinámica de interacción entre las diferentes monocapas apiladas (tanto teórica como experimentalmente). En el caso, por ejemplo, de los cilindros cruzados, o del apilamiento de cilindros con las esferas. Usando platinas calefactores que se adaptan a los AFM, sería posible estudiar la dinámica in-situ. También sería importante transferir los patrones obtenidos (como los cilindros cruzados tipo grilla), con RIE o ataques químicos selectivos, en orden de evaluar la calidad de la transferencia.

Apéndice A

Simulaciones numéricas

A.1. Simulaciones de copolímeros bloque

Como se mencionó en la sección 2.3.4, los copolímeros de esta tesis fueron modelados usando la energía libre de Ohta-Kawasaki [54] en la ecuación dinámica de Cahn-Hilliard [55]. Obteniéndose la siguiente ecuación en derivadas parciales para la evolución del sistema:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = M \Delta_{LB} ([-\tau + a(1 - 2f)^2] \psi + v(1 - 2f) \psi^2 + u \psi^3 + D \Delta_{LB} \psi) - b \psi \quad (\text{A.1})$$

donde Δ_{LB} es el operador de Laplace-Beltrami y se calcula por definición para cada geometría en estudio (la definición de este operador se puede encontrar en la sección 2.4.2).

La mayoría de las simulaciones numéricas de esta tesis se implementaron en lenguaje CUDA y se calcularon sobre una placa gráfica *GPU Nvidia GTX650*.

Debido a que el modelo de Ginzburg-Landau es un modelo del continuo, su implementación matricial es en general sencilla, donde una discretización apropiada del sistema a resolver suele ser suficiente. Por ello, la ecuación de evolución (A.1), fue discretizada y programada en lenguaje CUDA para su implementación en la placa de GPU, como lo sugiere la figura A.1.

En general, al parámetro de orden se lo iniciaba con valores aleatorios (sin correlación espacial alguna) y cuya amplitud se acotaba a: $|\psi| \leq 0.01$.

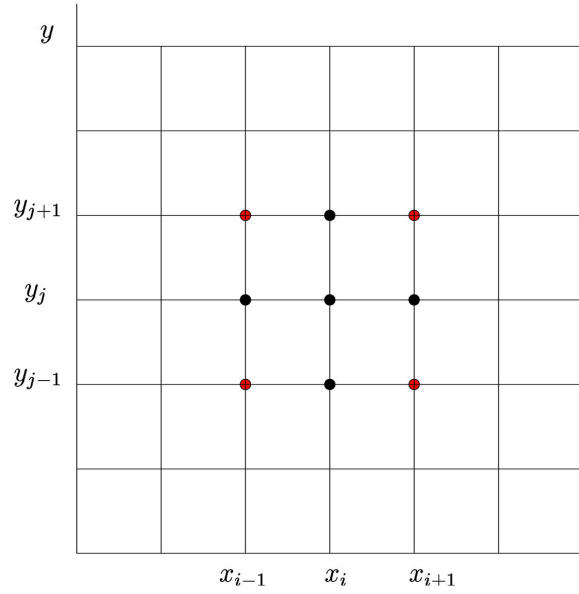


Figura A.1: **Grilla de discretización:** Esquema de la grilla usada para discretizar ψ .

Sobre la grilla de la figura A.1, las derivadas involucradas en la ecuación (A.1) se calcularon numéricamente usando diferencias finitas centradas en el espacio con las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial^2 x} \right)_{i,j} &= \frac{\psi_{i-1,j} - 2\psi_{i,j} + \psi_{i+1,j}}{\Delta x^2} \\
 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial^2 y} \right)_{i,j} &= \frac{\psi_{i,j-1} - 2\psi_{i,j} + \psi_{i,j+1}}{\Delta y^2} \\
 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} \right)_{i,j} &= \frac{\psi_{i+1,j+1} - \psi_{i+1,j-1} - \psi_{i-1,j+1} + \psi_{i-1,j-1}}{4\Delta x \Delta y}
 \end{aligned} \tag{A.2}$$

donde en general, $\Delta x = \Delta y = 0.25$, mientras que la parte temporal se integró hacia adelante en el tiempo usando el método de Euler con un paso temporal de $dt = 0.005$, en orden de asegurar la estabilidad numérica.

Tabla A.1: Parámetros de las morfologías.

Morfología	M	τ	f	a	v	u	D	b
Esferas	1.0	0.300	0.450	1.5	2.3	0.38	0.3	0.03
Cilindros	1.0	0.300	0.484	1.5	2.3	0.38	0.3	0.03
Lamelas	1.0	0.300	0.500	1.5	2.3	0.38	0.3	0.03

En la tabla A.1 se especifican, a modo de ejemplo, posibles valores para los parámetros de

la ecuación (A.1) apropiados para simular las distintas morfologías accesibles por copolímeros bloque confinados a films delgados (sistemas quasi-2D). Resultados de simulaciones obtenidas con estos parámetros se ilustran en la figura A.2.

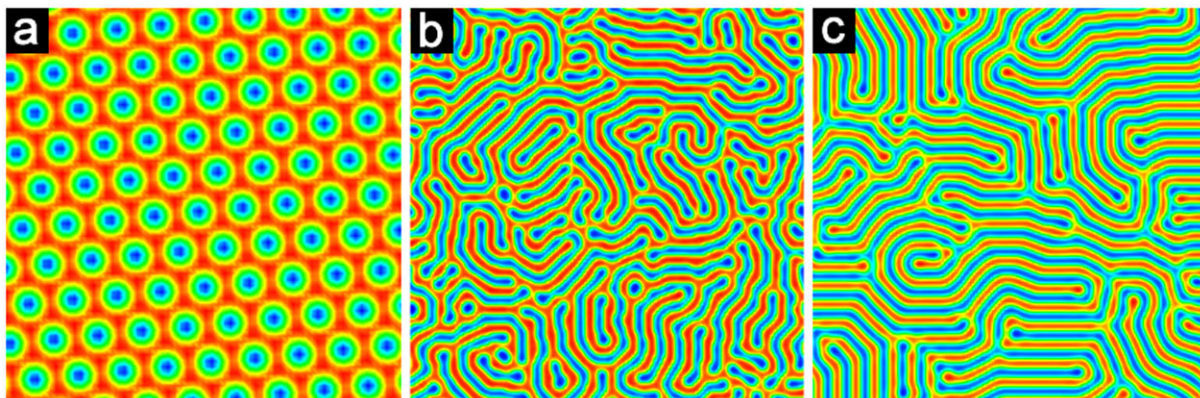


Figura A.2: **Morfologías simuladas:** Morfologías obtenidas resolviendo numéricamente la ecuación (A.1) con los parámetros indicados en la tabla A.1, obteniéndose: a) Esferas, b) Cilindros y c) Lamelas.

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

A.1.1. Simulaciones de Coarsening

En general, las simulaciones para los estudios de coarsening se realizaban en tres pasos. Primero, se iniciaba el sistema en un estado líquido completamente desordenado y se realizaba un enfriamiento rápido para generar muchos núcleos cristalinos descorrelacionados de morfología esférica. Luego, se configuraban los parámetros para favorecer la dinámica de coarsening del sistema. Finalmente, se aplicaba un procesamiento rápido de los datos para mejorar la definición del parámetro de orden usado. Los parámetros utilizados en cada uno de estos pasos se indican en la siguiente tabla:

Tabla A.2: Parámetros de simulación.

Paso	M	τ	f	a	v	u	D	b
1	1.0	0.300	0.450	1.5	2.3	0.38	0.3	0.03
2	1.0	0.193	0.485	1.5	2.3	0.38	0.3	0.03
3	1.0	0.206	0.450	1.5	2.3	0.38	0.3	0.03

A.1.2. Simulaciones de Propagación

Para las simulaciones que involucraban la propagación de un frente hexagonal, primero se extraía un hexágono de la configuración de equilibrio de un sustrato equivalente. Luego, este hexágono se depositaba sobre un sustrato de la misma geometría, donde el parámetro de orden tenía un valor de $\psi = 0$ en todos los puntos, excepto en la zona del hexágono. Entonces, la propagación se simulaba con los siguientes parámetros:

Tabla A.3: Parámetros de simulación.

M	τ	f	a	v	u	D	b
1.0	0.300	0.450	1.5	2.3	0.38	0.3	0.03

A.2. Simulaciones de nucleación y crecimiento

Para las simulaciones que involucraban nucleación y crecimiento (capítulo 3) se discretizó la ecuación final de evolución (obtenida combinando las ecuaciones (3.3) y (3.5)):

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D \Delta_{LB} \psi + \eta \psi^3 + \frac{3}{2}(\varepsilon - \eta) \psi^2 + \frac{1}{2}(\eta - 3\varepsilon) \psi \quad (\text{A.3})$$

tanto la discretización como todos los métodos numéricos antes mencionados fueron aplicados de forma análoga en estas simulaciones. Los parámetros para esta ecuación son: $D = 0.5$, $\eta = 1.0$, mientras que ε por estar asociada con la temperatura fue una de las variables en estudio y es por ello que se indica oportunamente en cada gráfico.

A.3. Unidades Gráficas de Procesamiento (GPUs)

La placas de procesamiento gráfico, o GPU por sus siglas en inglés: Graphics Processing Unit, es un hardware dedicado y optimizado para el procesamiento de gráficos y operaciones de punto flotante en diversos dispositivos electrónicos multimedia (computadoras, smart-tvs, celulares, etc).

Las GPUs modernas están compuestas por cientos de núcleos de procesamiento en paralelo y memorias de muy rápido acceso, que les permite procesar un alto número de tareas simultáneamente consiguiendo un rendimiento superior a los procesadores multinúcleos convencionales, lo cual nos da una solución de alto rendimiento no sólo para el procesamiento gráfico para el que fueron diseñadas, sino para aplicaciones de tipo GPGPU.

A.3.1. Breve historia de la GPU como procesador de cálculo

Las primeras GPU fueron diseñadas como aceleradoras de gráficos y eran muy precarias para programarlas. A fines de la década de los noventa, el hardware cada vez se volvió más programable, lo que culminó con la primera GPU de NVIDIA en 1999. Luego, NVIDIA impondría el término GPU y así, profesionales, artistas y desarrolladores se unirían para crear juegos revolucionarios con la tecnología. Los investigadores empezaron a aprovechar su excelente rendimiento de punto flotante. Surgía de esta forma el movimiento de la GPU para fines generales (GPGPU).

Pero en ese entonces, la GPGPU estaba lejos de ser fácil, incluso para quienes conocían los lenguajes de programación de gráficos como OpenGL. Los desarrolladores tenían que mapear cálculos científicos en problemas que podían representarse por triángulos y polígonos.

Esto fue así hasta 2006, cuando NVIDIA lanzó CUDA, la primera solución del mundo para computación general en las GPU. En NVIDIA se dieron cuenta de las ventajas que supondría poner todo este rendimiento al alcance de la comunidad científica y decidieron invertir en modificar la GPU a fin de hacerla totalmente programable para aplicaciones científicas y añadir

soporte para lenguajes de alto nivel como C, C++ y Fortran. El resultado fue la plataforma de cálculo paralelo CUDA para la GPU.

A.3.2. CUDA (Compute Unified Device Architecture)

El desarrollo de aplicaciones en paralelo ya no está restringido sólo a aplicaciones que se realizan en grandes y costosos equipos de cómputo. Actualmente, todos los modelos de computadoras personales cuentan con al menos un procesador con dos núcleos y en algunos casos poseen tarjetas gráficas con poder computacional suficiente para llevar a cabo operaciones de propósito general.

En la actualidad, CUDA permite aumentos impresionantes en el rendimiento de la computación al aprovechar la potencia de la Unidad de Procesamiento de Gráficos (GPU).

Las diferencias entre la capacidad de la CPU y la GPU, es que la GPU está diseñada para realizar computación-intensiva, altamente paralela y por ello dotada de mayor cantidad de transistores que se dedican al procesamiento de datos en las unidades aritmético-lógicas (ALU) en lugar de almacenar datos en caché o controlar el flujo de información como se muestra en la figura A.3.

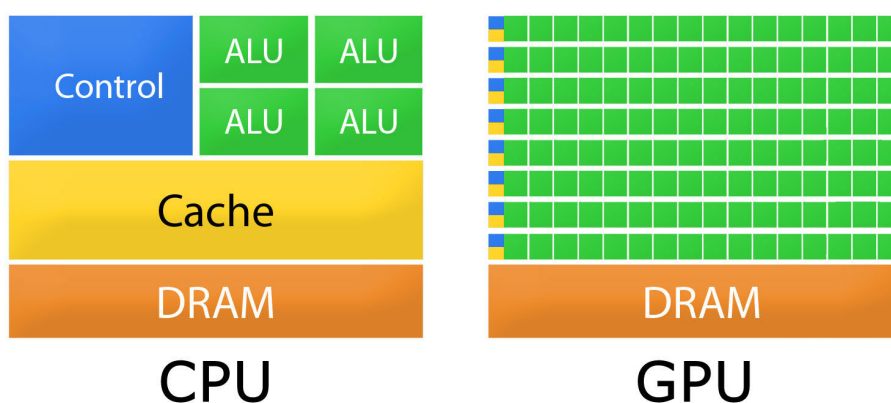


Figura A.3: Comparación entre CPU y GPU.

Esto quiere decir que las GPU están especialmente diseñadas para llevar a cabo gran cantidad de operaciones en paralelo. Puesto que cada elemento de procesamiento posee sus propias

localidades de memoria, no se requiere habilitar un control de flujo sofisticado.

Los científicos e investigadores cada vez encuentran aplicaciones más amplias en entornos de alto rendimiento para la computación de la GPU con CUDA, tales como:

- Automatización de diseño electrónico
- Animación
- Bioinformática, química computacional y dinámica molecular
- Cálculo financiero
- Defensa e inteligencia artificial
- Dinámica de fluidos
- Diseño automatizado
- Imágenes para medicina
- Mecánica estructural
- Minería de datos
- Procesamiento de imágenes y visión computarizada

Apéndice B

Triangulación sobre espacios no Euclídeos: Método de Fast Marching

B.1. Introducción

La triangulación sobre superficies curvas es un problema no trivial de la geometría. Básicamente triangular implica conocer la distancia geodésica entre los puntos de la red a triangular. De obtenerse el camino geodésico, con la mitad de este camino se puede construir el polígono de Voronoi de la triangulación. Luego dos puntos que parten un lado del polígono son primeros vecinos. El problema es que sólo para geometrías 2D especiales y particulares se conoce una expresión analítica para la curva geodésica entre dos puntos cualquiera. En general, conocer la curva geodésica deviene en un problema variacional sin solución analítica.

B.2. Un poco de historia: Método de Dijkstra

El Método de Fast Marching está estrechamente relacionado con el algoritmo de Dijkstra [135], que es un método muy conocido y utilizado para el cálculo del camino más corto dentro de la red (o grilla). El algoritmo de Dijkstra, también llamado algoritmo de caminos mínimos, es un algoritmo utilizado para la determinación del camino más corto desde un vértice origen

al resto de los vértices en un grafo con pesos. Su nombre se refiere al físico holandés Edsger Dijkstra, quien lo planteó por primera vez en 1959. La idea subyacente consiste en ir explorando todos los caminos más cortos que parten del vértice origen y que llevan a todos los demás vértices; cuando se obtiene el camino más corto desde el vértice origen, al resto de vértices que componen el grafo, el algoritmo se detiene [135].

El algoritmo es muy usado, por ejemplo se usa para calcular rutas en los sistemas de navegación GPS y también para confeccionar el enrutamiento de los paquetes de datos que circulan por internet.

B.3. Método de Fast Marching

Fast marching es un algoritmo que se asemeja al algoritmo de Dijkstra para sistemas *continuos*. Al igual que este es un algoritmo de propagación de frente. Fast Marching permite encontrar soluciones aproximadas a ciertas ecuaciones diferenciales (las que implican problemas de propagación o difusión) y consiste en la expansión o contracción de los bordes de una región con respecto a una función de velocidad, la cual puede adoptar muchas formas o tener muchas restricciones dependiendo del problema que se desea resolver [136].

En todos los casos abordados en esta tesis, sólo interesan los problemas que involucran la propagación uniforme del frente, por lo que, a partir de ahora, se considerará la velocidad como constante.

La propagación de la onda de Fast Marching sigue el mismo principio que la propagación de la luz. La idea consiste hacer propagar un frente a velocidad constante utilizando la ecuación de evolución:

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} D = 0 \quad (\text{B.1})$$

donde \vec{u} es la velocidad de propagación, aquí se toma a $|\vec{u}| = 1$ y constante en el tiempo. La función resultante D da la distancia al punto inicial, que da la curva y la distancia geodésica entre 2 puntos arbitrarios sobre la superficie. Dado que el sistema se encuentra discretizado para

su implementación, D es una matriz de la dimensión del sistema, en donde se indica la distancia del nodo elegido para hacer la propagación hacia cualquier otro nodo de la discretización.

Así aplicando gradiente descendiente sobre D es posible encontrar el camino más corto entre 2 puntos arbitrarios, lo que equivale a encontrar el camino geodésico.

A continuación se explicara como este método permite triangular el sistema sobre superficies curvas.

B.4. Triangulación de Delaunay usando Fast Marching

La triangulación permite analizar en detalle la red cristalina a través de la identificación de los primeros vecinos de las partículas. Coordinación, grado de cristalinidad y defectos topológicos [33, 84] puede ser determinados mediante la triangulación. Una vez que la posición de las partículas es determinada, el método comienza calculando los primeros vecinos de cada punto. Para hacer esto, se ha implementado el algoritmo de *Fast Marching* propuesto por Sethian en [137]. La idea es hacer propagar un frente a velocidad constante resolviendo la ecuación (B.1) desde cada partícula del sistema y obtener las distancias geodésicas asociadas.

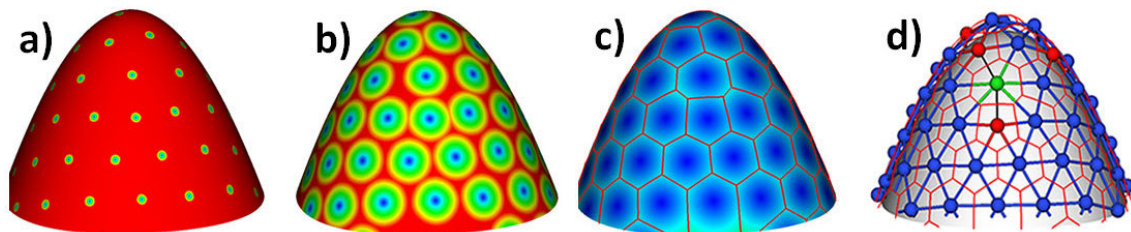


Figura B.1: Triangulación de Delaunay sobre superficies curvas usando la técnica de Fast Marching. La propagación del frente desde cada partícula (a y b) permite la determinación de primeros vecinos, a partir de esto, se puede construir el diagrama de Voronoi (c) y finalmente la triangulación de Delaunay identificando así los defectos (d).

Con la distancia curva geodésica entre 2 partículas vecinas se puede construir el diagrama de Voronoi (Figura B.1c), la triangulación de Delaunay (Figura B.1d) y obtener así los primeros vecinos de las partículas y el número de coordinación Z . Esto permite la identificación de

defectos topológicos en la estructura (ver B.1d).

B.5. Función Correlación de Pares sobre sistemas curvos

Una herramienta estándar de la materia condensada que permite estudiar la estructura cristalina es la función correlación de pares $g(r)$, que da la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r de la partícula de referencia ubicada en el origen [48].

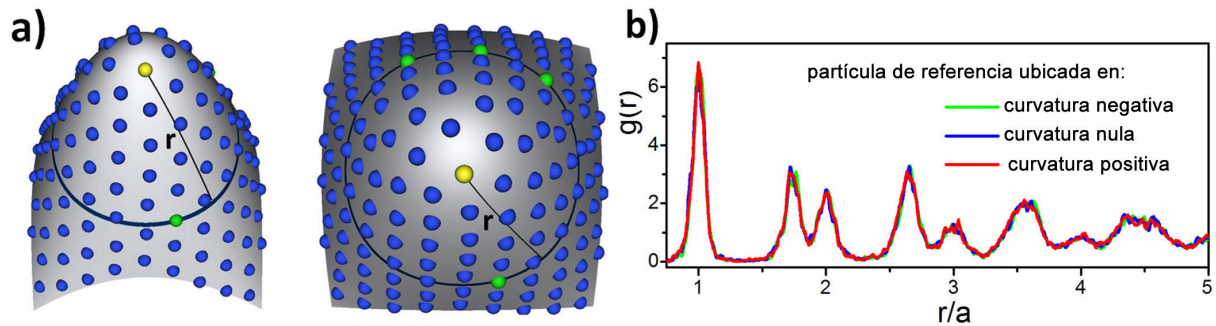


Figura B.2: a) Esquema mostrando los cálculos de correlación de pares en un espacio curvo. Aquí, la partícula de referencia es amarilla, y la partícula ubicada a la distancia r se colorea en verde b) Correlación de pares de una estructura tipo cristal calculada usando partículas ubicadas en regiones de curvatura negativa (verdes), nulo (azul) y positiva (roja).

En espacios curvos $g(r)$ puede ser generalizada como el número medio de partículas con distancia geodésica entre r y $r + dr$ [48]. La figura B.2a muestra el esquema usado para calcular esta función utilizando círculos geodésicos (los caminos geodésicos fueron calculados como se detalla en la sección B.3). Conociendo los caminos geodésicos medido desde la partícula de referencia (amarilla), es posible recorrer la lista de distancias contabilizando las partículas encontradas dentro del círculo geodésico comprendido entre r y $r + dr$ a medida que r aumenta.

La correlación espacial entre las ubicaciones de las partículas produce picos en $g(r)$ a la distancia característica r^* que está relacionada con la estructura de la red (ver figura B.2b)

Contrario a lo que sucede en el plano $2D$ o en sistemas $3D$ en este sistema sinusoidal no es posible tomar el promedio de $g(r)$ calculada desde diferentes puntos. Esto es porque la variabilidad de la curvatura rompe la homogeneidad del espacio. Como se muestra en la figura B.2b

aquí solamente se encontraron pequeñas diferencias entre los $g(r)$ calculados para partículas de zonas curvas o cristalinas. De todas formas, el promedio de las $g(r)$ entre diferentes partículas representa una buena medida del estado de ordenamiento del sistema. Como se mostrará luego, la regularidad de las estructuras cristalinas, produce similares funciones $g(r)$ independiente del punto usado como referencia, esto proviene de la capacidad del sistema de empaquetar a los defectos en las zonas de alta curvatura.

Bibliografía

- [1] I. Asimov, *Breve historia de la química*. Alianza Editorial, 1999.
- [2] F. W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science (3rd Edition)*. Wiley, Universidad de Michigan, 1984.
- [3] M. Rubinstein and R. H. Colby, *Polymer Physics*. Clarendon Press, 2003.
- [4] A. Y. Grosberg and A. R. Khokhlov, *Statistical Physics of Macromolecules*. AIP Press, 1995.
- [5] I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*. Oxford Univ. Press, 1998.
- [6] F. S. Bates and G. H. Fredrickson, “Block copolymers - designer soft materials,” *Physics Today*, pp. 32–38, 1999.
- [7] D. W. Thompson, *On Growth and Form*. Cambridge University Press, 1961.
- [8] M. Sumper, “A phase separation model for the nanopatterning of diatom biosilica,” *Science*, vol. 295, pp. 2430–2433, 2002.
- [9] A. R. Parker and H. E. Townley, “Biomimetics of photonic nanostructures,” *Nature Nanotechnology*, vol. 2, p. 347–353, 2007.
- [10] I. W. Hamley, “Nanostructure fabrication using block copolymers,” *Nanotechnology*, vol. 14, pp. R39–R54, 2003.

- [11] R. A. Segalman, "Patterning with block copolymer thin films," *Mat. Sci. and Eng.*, vol. 8, pp. 191–226, 2005.
- [12] N. Hadjichristidis, S. Pispas, and G. Floudas, *Block Copolymers*. Wiley-Interscience, 2003.
- [13] A. Y. Grosberg and A. R. Khokhlov, *Giant molecules*. Ed. Academic Press, 201.
- [14] N. A. Melosh, P. Lipic, F. S. Bates, F. Wudl, G. D. Stucky, G. H. Fredrickson, and B. F. Chmelka, "Molecular and mesoscopic structures of transparent block copolymer-silica monoliths," *Macromolecules*, vol. 32, p. 4332, 1999.
- [15] A. M. Urbas, E. L. Thomas, H. Kriegs, G. Fytas, R. S. Penciu, and L. N. Economou, "Acoustic excitations in a self-assembled block copolymer photonic crystal," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 108302, 2003.
- [16] M. Matsen, "The standard gaussian model for block copolymer melts," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, 2002.
- [17] G. H. Fredrickson and E. Helfand, "Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers," *J. Chem. Phys.*, vol. 87, p. 697, 1987.
- [18] L. Leibler, "Theory of microphase separation in block copolymers," *Macromolecules*, vol. 13, p. 1602–1617, 1980.
- [19] E. Helfand, "Block copolymer theory. iii. statistical mechanics of the microdomain structure," *Macromolecules*, vol. 8, p. 552–556, 1975.
- [20] A. N. Semenov, "Contribution to the theory of microphase layering in bock-copolymer melts," *Sov. Phys. JETP*, vol. 61, p. 733, 1985.
- [21] A. P. Marencic and R. A. Register, "Controlling order in block copolymer thin films for nanopatterning applications," *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 1, pp. 277–297, 2010.

- [22] S. B. Darling, "Directing the self-assembly of block copolymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, pp. 1152–1204, 2007.
- [23] A. K. G. Tavakkoli, K. W. Gotrik, A. F. Hannon, A. Alexander-Katz, C. A. Ross, and K. K. Berggren, "Templating three-dimensional self-assembled structures in bilayer block copolymer films," *Science*, vol. 336, pp. 1294–1298, 2012.
- [24] J. Chai and J. M. Buriak, "Using cylindrical domains of block copolymers to self-assemble and align metallic nanowires," *ACS Nano*, vol. 2, pp. 489–501, 2008.
- [25] Y. Wu, G. Cheng, K. Katsov, S. W. Sides, J. Wang, J. Tang, G. H. Fredrickson, M. Moskovits, and G. D. Stucky, "Composite mesostructures by nano-confinement," *Nature Materials*, vol. 3, pp. 816–822, 2004.
- [26] M. Ma, K. Titievsky, E. L. Thomas, and G. C. Rutledge, "Continuous concentric lamellar block copolymer nanofibers with long range order," *Nano Letters*, vol. 9, pp. 1678–1683, 2009.
- [27] P. Chen, H. Liang, and A. C. Shi, "Microstructures of a cylinder-forming diblock copolymer under spherical confinement," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 8938–8943, 2008.
- [28] F. S. Bates and G. H. Fredrickson, "Block copolymer thermodynamics: Theory and experiment," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 41, pp. 525–557, 1990.
- [29] M. W. Matsen and F. S. Bates, "Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 1091–1098, 1996.
- [30] C. K. Harrison, "Block copolymer microdomains in thin films," *Ph.D. Thesis, Princeton University*, 1999.
- [31] D. E. Angelescu, "Physics and applications of diblock copolymer thin films," *Ph.D. Thesis, Princeton University*, 2003.

- [32] C. K. Harrison, D. H. Adamson, Z. Cheng, J. M. Sebastian, S. Sethuraman, D. A. Huse, R. A. Register, and P. M. Chaikin, "Physics and applications of diblock copolymer thin films," *Science*, vol. 290, p. 1558, 2000.
- [33] C. K. Harrison, D. E. Angelescu, M. Trawick, Z. Cheng, D. A. Huse, P. M. Chaikin, D. A. Vega, J. M. Sebastian, R. A. Register, and D. H. Adamson, "Pattern coarsening in a 2d hexagonal system," *Europhys. Lett.*, vol. 67, pp. 800–806, 2004.
- [34] M. Park, P. Chaikin, R. Register, and D. Adamson, "Block copolymer lithography: periodic arrays of 1011 holes in 1 square centimeter," *Science*, vol. 276, p. 1401, 1997.
- [35] K. Naito, H. Hieda, M. Sakurai, Y. Kamata, and K. Asakawa, "2.5-inch disk patterned media prepared by an artificially assisted self-assembling method," *IEEE Trans. Mag.*, vol. 38, pp. 1949–1951, 2002.
- [36] J. N. Albert and T. H. Epps, "Self-assembly of block copolymer thin films," *Materials Today*, vol. 6, pp. 24–33, 2010.
- [37] D. A. Bernardis and T. A. Desai, "Nanoscale porosity in polymer films: fabrication and therapeutic applications," *Soft Matter*, vol. 6, pp. 1621–1631, 2010.
- [38] Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, and Y. Yang, "Effects of solvent mixtures on the nanoscale phase separation in polymer solar cells," *Adv. Functional Materials*, vol. 18, p. 1783–1789, 2008.
- [39] M. Park, P. Chaikin, R. Register, and D. Adamson, "Large area dense nanoscale patterning of arbitrary surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, pp. 257–259, 2001.
- [40] S. Ndoni, M. E. Vigild, and R. H. Berg, "Nanoporous materials with spherical and gyroid cavities created by quantitative etching of polydimethylsiloxane in polystyrene-polydimethylsiloxane block copolymers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 13366–13367, 2003.

- [41] A. S. Zalusky, R. Olayo-Valles, J. H. Wolf, and M. A. Hillmyer, "Ordered nanoporous polymers from polystyrene-poly lactide block copolymers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, pp. 12761–12773, 2002.
- [42] J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, and G. Vancso, "Fabrication of nanostructures with long-range order using block copolymer lithography," *J. Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 3657–3659, 2002.
- [43] R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, J. E. van den Enk, V. Z. H. Chan, E. L. Thomas, and G. J. Vancso, "Nanostructured thin films of organic-organometallic block copolymers: One-step lithography with poly(ferrocenylsilanes) by reactive ion etching," *Adv. Mater.*, vol. 12, pp. 98–103, 2000.
- [44] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, and T. P. Russell, "Ultrahigh-density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates," *Science*, vol. 290, pp. 2126–2129, 2000.
- [45] R. R. Li, P. D. Dapkus, M. E. Thompson, W. G. Jeong, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and D. H. Adamson, "Dense arrays of ordered gas nanostructures by selective area growth on substrates patterned by block copolymer lithography," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, pp. 1689–1691, 2000.
- [46] S. Park, D. H. Lee, J. Xu, B. Kim, S. W. Hong, U. Jeong, T. Xu, and T. P. Russell, "Macroscopic 10-terabit-per-square-inch arrays from block copolymers with lateral order," *Science*, vol. 323, pp. 1030–1033, 2009.
- [47] D. Sundrani and S. J. Sibener, "Spontaneous spatial alignment of polymer cylindrical nanodomains on silicon gratings," *Macromolecules*, vol. 35, pp. 8531–8539, 2002.
- [48] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge Univ. Press, 1995.

- [49] D. R. Nelson, *Defects and Geometry in Condensed Matter Physics*. Cambridge Univ. Press, 2002.
- [50] L. R. Gómez, “Transiciones de fase y procesos de relajación en polímeros y copolímeros,” *Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur*, 2009.
- [51] F. C. Keber, E. Loiseau, T. Sanchez, S. J. DeCamp, L. Giomi, M. J. Bowick, M. C. Marchetti, Z. Dogic, and A. R. Bausch, “Topology and dynamics of active nematic vesicles,” *Science*, vol. 345, pp. 1135–1139, 2010.
- [52] J. Cahn, “On espinodal decomposition,” *Acta Metall.*, vol. 9, p. 795, 1961.
- [53] J. Cahn and J. Hilliard, “Espinodal decomposition: A reprise,” *Acta Metall.*, vol. 19, p. 151, 1971.
- [54] T. Otha and K. Kawasaki, “Equilibrium morphology of block copolymer melts,” *Macromolecules*, vol. 19, p. 2621, 1986.
- [55] J. W. Cahn, “Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems,” *J. Chem. Phys.*, vol. 42, pp. 93–99, 1965.
- [56] M. Seul and D. Andelman, “Domain shapes and patterns: the phenomenology of modulated phases,” *Science*, vol. 267, pp. 476–483, 1995.
- [57] B. O’Neill, *Elementary Differential Geometry*. Academic, 1997.
- [58] D. J. Struik, *Lectures on Classical Differential Geometry*. Dover, 1961.
- [59] P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids: Concepts and Principles*. Princeton Univ. Press, 1996.
- [60] G. A. DeVries, M. Brunnbauer, Y. Hu, A. M. Jackson, B. Long, B. T. Neltner, O. Uzun, B. H. Wunsch, and F. Stellacci, “Divalent metal nanoparticles,” *Science*, vol. 315, pp. 358–361, 2007.

- [61] S. Chan, “Steady-state kinetics of diffusionless first order phase transformations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 67, p. 5755–5762, 1977.
- [62] M. Iwamatsu, “Minimum free-energy path of homogenous nucleation from the phase-field equation,” *J. Chem. Phys.*, vol. 130, p. 244507, 2009.
- [63] H. Jou and M. T. Lusk, “Comparison of johnson-mehl-avrami-kologoromov kinetics with a phase field model for microstructural evolution driven by substructure energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, pp. 8114–8121, 1997.
- [64] S. Chapra, *Métodos numéricos para Ingenieros*. Editorial MC Graw Hill, 2007.
- [65] N. A. García, R. A. Register, D. A. Vega, and L. R. Gómez, “Crystallization dynamics on curved surfaces,” *Phys. Rev. E*, vol. 88, p. 012306, Jul 2013.
- [66] N. A. García, A. D. Pezzutti, R. A. Register, D. A. Vega, and L. R. Gómez, “Defect formation and coarsening in hexagonal 2d curved crystals,” *Soft Matter*, vol. 11, pp. 898–907, 2015.
- [67] K. J. Strandburg, “Two-dimensional melting,” *Rev. mod. Phys.*, vol. 60, pp. 161–207, 1988.
- [68] N. Mermin and H. Wagner, “Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 17, p. 1133, 1966.
- [69] B. Halperin and D. Nelson, “Theory of two-dimensional melting,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 41, p. 121, 1978.
- [70] D. Nelson and B. Halperin, “Dislocation-mediated melting in two dimensions,” *Physical Review B*, vol. 19, p. 2457, 1979.
- [71] R. A. Segalman, A. Hexemer, and E. J. Kramer, “Edge effects on the order and melting of a 2d array of block copolymer spheres,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 196101, 2003.

- [72] R. A. Segalman, A. Hexemer, and E. J. Kramer, “Effects of lateral confinement on order in spherical domain block copolymer thin films,” *Macromolecules*, vol. 36, pp. 6831–6839, 2003.
- [73] D. E. Angelescu, C. K. Harrison, M. L. Trawick, R. A. Register, and P. M. Chaikin, “Two-dimensional melting transition observed in a block copolymer,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 025702, 2005.
- [74] E. J. Kramer, “Melted by mistakes,” *Nature*, vol. 437, pp. 824–825, 2005.
- [75] T. C. Lubensky and J. Prost, “Orientational order and vesicle shape,” *J Phys. II france*, vol. 2, pp. 371–382, 1992.
- [76] A. Hexemer, V. Vitelli, E. J. Kramer, and G. H. Fredrickson, “Monte carlo study of crystalline order and defects on weakly curved surfaces,” *Phys. Rev. E*, vol. 76, p. 051604, 2007.
- [77] W. F. Harris and L. E. Scriven, “Intrinsic disclinations as dislocation sources and sinks in surface crystals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 42, pp. 3309–3312, 1971.
- [78] D. R. Nelson, “Toward a tetravalent chemistry of colloids,” *Nano Lett.*, vol. 2, p. 1125–1129, 2002.
- [79] D. A. Vega, C. K. Harrison, D. E. Angelescu, M. L. Trawick, D. A. Huse, P. M. Chaikin, and R. A. Register, “Ordering mechanisms in two-dimensional sphere-forming block copolymers,” *Phys. Rev. E*, vol. 71, p. 061803, 2005.
- [80] N. Xie, W. Li, F. Qiu, and A.-C. Shi, “New strategy of nanolithography via controlled block copolymer self-assembly,” *Soft Matter*, vol. 9, pp. 536–542, 2013.
- [81] M. Rubinstein and D. R. Nelson, “Dense-packed arrays on surfaces of constant negative curvature,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, pp. 6377–6386, Dec 1983.

- [82] M. J. Bowick, A. Cacciuto, D. R. Nelson, and A. Travesset, “Crystalline particle packings on a sphere with long-range power-law potentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 024115, Jan 2006.
- [83] V. Vitelli, J. B. Lucks, and D. R. Nelson, “Crystallography on curved surfaces,” *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, vol. 103, pp. 12323–12328, 2006.
- [84] L. R. Gómez, E. M. Vallés, and D. A. Vega, “Lifshitz-safran coarsening dynamics in a 2d hexagonal system,” *Physical Review Letters*, vol. 97, pp. 188302–1–188302–4, 2006.
- [85] A. D. Pezzutti, L. R. Gómez, M. A. Villar, and D. A. Vega, “Defect formation during a continuous phase transition,” *Europhys. Lett.*, vol. 87, p. 66003, 2009.
- [86] S. M. Allen and J. W. Cahn, “A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening,” *Acta Met.*, vol. 27, p. 1085–1095, 1979.
- [87] A. R. Bausch, M. J. Bowick, A. Cacciuto, A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, D. R. Nelson, M. G. Nikolaides, A. Travesset, and D. A. Weitz, “Grain boundary scars and spherical crystallography,” *Science*, vol. 299, 2003.
- [88] W. T. M. Irvine, M. Bowick, and P. M. Chaikin, “Fractionalization of interstitials in curved colloidal crystals,” *Nat. Mater.*, vol. 11, p. 948, 2012.
- [89] C. D. Santangelo, V. Vitelli, R. D. Kamien, and D. R. Nelson, “A geometric theory of columnar phases on a curved substrate,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 017801, 2007.
- [90] G. Tarjus, F. Sausset, and P. Viot, *Statistical Mechanics of Liquids and Fluids in Curved Space*. John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [91] R. deWit, “Relation between dislocations and disclinations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 42, pp. 3304–3308, 1971.
- [92] L. Berthier and J. Biroli, “Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, p. 587, 2011.

- [93] S. Safran, “Domain growth of degenerate phases,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 46, p. 1581, 1981.
- [94] P. Castro-Villarreal, “Brownian motion meets riemann curvature,” *J. Stat. Mech.*, vol. 08, p. P08006, 2010.
- [95] P. Lipowsky, M. J. Bowick, J. H. Meinke, D. R. Nelson, and A. R. Bausch, “Direct visualization of dislocation dynamics in grain-boundary scars,” *Nature Mat.*, vol. 4, p. 407–411, 2005.
- [96] H. J. M. Park and T. C. Lubensky, “Disclination asymmetry in deformable hexatic membranes and the kosterlitz-thouless transitions,” *J. Phys. I France*, vol. 6, p. 493, 1996.
- [97] A. D. Pezzutti and D. A. Vega, “Defect dynamics in crystalline buckled membranes,” *Phys. Rev. E*, vol. 84, p. 011123, Jul 2011.
- [98] M. J. Bowick and L. Giomi, “Two-dimensional matter: order, curvature and defects,” *Adv. Phys.*, vol. 58, p. 449, 2009.
- [99] M. J. Bowick, D. R. Nelson, and A. Travesset, “Interacting topological defects on frozen topographies,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 8738–8751, 2000.
- [100] R. Kamien, D. R. Nelson, C. D. Santangelo, and V. Vitelli, “Extrinsic curvature, geometric optics, and lamellar order on curved substrates,” *Phys. Rev. E*, vol. 80, p. 051703, 2009.
- [101] L. R. Gómez and D. A. Vega, “Relaxational dynamics of smectic phases on a curved substrate,” *Phys. Rev. E*, vol. 79, p. 031701, 2009.
- [102] J. M. Sebastian, C. Lai, W. W. Graessley, and R. A. Register, “Steady-shear rheology of block copolymer melts and concentrated solutions: Disorder stress in body-centered-cubic systems,” *Macromolecules*, vol. 35, pp. 2707–2713, 2002.

- [103] C. Harrison, Z. Cheng, S. Sethuraman, D. A. Huse, P. M. Chaikin, D. Vega, J. M. Sebastian, R. A. Register, and D. H. Adamson, “Dynamics of pattern coarsening in a two-dimensional smectic system,” *Phys. Rev. E*, vol. 66, p. 011706, 2002.
- [104] J. L. Adams, D. J. Quiram, W. W. Graessley, R. A. Register, and G. R. Marchand, “Interaction strengths in styrene-diene block copolymers and their hydrogenated derivatives,” *Macromolecules*, vol. 31, pp. 201–204, 1998.
- [105] A. V. G. Ruzette, P. Banerjee, A. M. Mayes, M. Pollard, T. P. Russell, R. Jerome, T. Slawicki, R. Hjelm, and P. Thiyagarajan, “Phase behavior of diblock copolymers between styrene and n-alkyl methacrylates,” *Macromolecules*, vol. 31, pp. 8509–8516, 1998.
- [106] C. Ramireddy, Z. Tuzar, K. Prochazka, S. E. Webber, and P. Munk, “Styrene-tert-butyl methacrylate and styrene-methacrylic acid block copolymers: synthesis and characterization,” *Macromolecules*, vol. 25, pp. 2541–2545, 1992.
- [107] B. Michal, “Synthesis and characterization of polystyrene-poly(n-hexylmethacrylate) diblock copolymers,” *BSE Thesis, Princeton University*, 2010.
- [108] P. Eaton and P. West, *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press, 2010.
- [109] G. H. Michler, *Microscopy of Polymers*. Springer Laboratory, 2008.
- [110] V. Pelletier, K. Asakawa, M. Wu, D. H. Adamson, R. A. Register, and P. M. Chaikin, “Aluminum nanowire polarizing grids: Fabrication and analysis,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 211114, 2006.
- [111] Y. Shiwa, T. Taneike, and Y. Yokojima, “Scaling behavior of block copolymers in spontaneous growth of lamellar domains,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 4378–4381, Nov 1996.
- [112] N. M. Abukhdeir and A. D. Rey, “Defect kinetics and dynamics of pattern coarsening in a two-dimensional smectic-a system,” *New Journal of Physics*, vol. 10, p. 063025, 2008.

- [113] J. J. Christensen and A. J. Bray, “Pattern dynamics of rayleigh-bénard convective rolls and weakly segregated diblock copolymers,” *Phys. Rev. E*, vol. 58, pp. 5364–5370, Nov 1998.
- [114] R. A. Segalman, H. Yokoyama, and E. J. Kramer, “Graphoepitaxy of spherical domain block copolymer films,” *Advanced Materials*, vol. 13, p. 1152, 2001.
- [115] S. O. Kim, H. H. Solak, M. P. S. N. J. Ferrier, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, “Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates,” *Nature*, vol. 424, pp. 411–414, 2003.
- [116] D. E. Angelescu, J. H. Waller, D. H. Adamson, P. Deshpande, S. Y. Chou, R. A. Register, and P. M. Chaikin, “Macroscopic orientation of block copolymer cylinders in single-layer films by shearing,” *Adv. Mater.*, vol. 16, pp. 1736–1740, 2004.
- [117] D. E. Angelescu, J. H. Waller, D. H. Adamson, R. A. Register, and P. M. Chaikin, “Enhanced order of block copolymer cylinders in single-layer films using a sweeping solidification front,” *Adv. Mater.*, vol. 19, pp. 2687–2690, 2007.
- [118] A. P. Marencic, D. H. Adamson, P. M. Chaikin, and R. A. Register, “Shear alignment and realignment of sphere-forming and cylinder-forming block-copolymer thin films,” *Phys. Rev. E*, vol. 81, p. 011503, 2010.
- [119] Z. Qiang, L. H. Zhang, G. E. Stein, K. A. Cavicchi, and B. D. Vogt, “Unidirectional alignment of block copolymer films induced by expansion of a permeable elastomer during solvent vapor annealing,” *Macromolecules*, vol. 47, pp. 1109–1116, 2014.
- [120] S. Y. Kim, J. Gwyther, I. Manners, P. M. Chaikin, and R. A. Register, “Metal-containing block copolymer thin films yield wire grid polarizers with high aspect ratio,” *Adv. Mater.*, vol. 26, pp. 791–795, 2014.

- [121] Y. R. Hong, D. H. Adamson, P. M. Chaikin, and R. A. Register, "Shear-induced sphere-to-cylinder transition in diblock copolymer thin films," *Soft Matter*, vol. 5, pp. 1687–1691, 2009.
- [122] Sigma-Aldrich, "Poly(sodium 4-styrenesulfonate)," www.sigmaaldrich.com, 2012.
- [123] Sigma-Aldrich, "Poly(4-styrenesulfonic acid) solution," www.sigmaaldrich.com, 2010.
- [124] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*. Butterworth-Heinemann, 1986.
- [125] H. Mao and M. A. Hillmyer, "Macroscopic samples of polystyrene with ordered three-dimensional nanochannels," *Soft Matter*, vol. 2, pp. 57–59, 2006.
- [126] F. Meng, Z. Zhong, and J. Feijen, "Stimuli-responsive polymersomes for programmed drug delivery," *Biomacromolecules*, vol. 10, pp. 197–209, 2009.
- [127] K. Shin, K. A. Leach, J. T. Goldbach, D. H. Kim, J. Y. Jho, M. Tuominen, C. J. Hawker, and T. P. Russell, "A simple route to metal nanodots and nanoporous metal films," *Nano Lett.*, vol. 2, pp. 933–936, 2002.
- [128] F. S. Bates, M. A. Hillmyer, T. P. Lodge, C. M. Bates, K. T. Delaney, and G. H. Fredrickson, "Multiblock polymers: Panacea or pandora's box?," *Science*, vol. 336, pp. 434–440, 2012.
- [129] F. Rose, J. K. Bosworth, E. A. Dobisz, and R. Ruiz, "Three-dimensional mesoporous structures fabricated by independent stacking of self-assembled films on suspended membranes," *Nanotechnology*, vol. 22, p. 035603, 2011.
- [130] G. E. Stein, E. J. Kramer, X. Li, and J. Wang, "Layering transitions in thin films of spherical-domain block copolymers," *Macromolecules*, vol. 40, pp. 2453–2460, 2007.
- [131] C. Harrison, M. Park, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, and N. Yao, "Depth profiling block copolymer microstructures," *Macromolecules*, vol. 31, pp. 2185–2189, 1998.

- [132] R. Magerle, “Nanotomography,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 2749–2752, 2000.
- [133] J. W. Jeong, Y. H. Hur, H. j. Kim, J. M. Kim, W. I. Park, M. J. Kim, B. J. Kim, and 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*, vol. 7, pp. 6747–6757, 2013.
- [134] S. Y. Kim, A. Nunns, J. Gwyther, R. L. Davis, I. Manners, P. M. Chaikin, and R. A. Register, “Large-area nanosquare arrays from shear-aligned block copolymer thin films,” *Nano Letters*, vol. 14, pp. 5698–5705, 2014.
- [135] E. W. Dijkstra, “A note on two problems in connexion with graphs,” *Numerische Mathematik*, vol. 1, pp. 269–271, 1959.
- [136] J. A. Sethian, “Fast marching methods,” *SIAM Review*, vol. 41, pp. 199–235, 1999.
- [137] J. A. Sethian and P. Smereka, “Level set methods for fluid interfaces,” *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 35, pp. 341–372, 2003.