

Título de la Tesis: “Caracterización molecular y morfológica de copolímeros modelo en bloque lineales basados en siloxano”

Doctorado en Física

Autor: Pezzutti, Aldo

Directores: Dr. Enrique Valles - Dr. Daniel Vega

Resumen

En esta tesis se estudian distintos aspectos relacionados con la dinámica de relajación y transiciones de fase de copolímeros dibloque. En el primer capítulo se hace un breve resumen de las características más importantes de los copolímeros, y algunas aplicaciones de los mismos, sobre todo en procesos de nanolitografía. Se detallan los modelos de Ginzburg-Landau y Brazovskii para un sistema de copolímero dibloque, los cuales utilizaremos extensivamente durante toda la tesis.

En el segundo y tercer capítulo se estudian la formación y la dinámica de defectos en estructuras hexagonales en films de copolímeros.

En los últimos tiempos los copolímeros han despertado un gran interés en aplicaciones nanotecnológicas. Los procesos de nanolitografía con copolímeros como molde es un campo tecnológico de interés creciente. El procedimiento básico consiste en transferir el orden estructural presente en el copolímero sobre un sustrato, generalmente de silicio. La aplicación de esta técnica ha posibilitado el desarrollo de arreglos de nanopuntos con densidades del orden de 10^{11} puntos por centímetro cuadrado. Para la implementación definitiva de la técnica es necesario generar patrones perfectamente ordenados en la estructura del copolímero. Una técnica de fácil aplicación consiste en controlar la densidad de defectos presentes en la estructura a través de un enfriamiento controlado durante la transición de fase del copolímero.

El segundo capítulo de esta tesis presenta los resultados obtenidos mediante simulación numérica, de la formación de estructuras hexagonales en copolímeros para diferentes velocidades de enfriamiento. Los resultados obtenidos se comparan con el modelo de Kibble-Zurek, desarrollado originalmente en el contexto del modelo standard.

El control de la densidad de defectos puede realizarse aplicando una deformación controlada sobre el film de copolímero. En el tercer capítulo se estudia la formación de inestabilidades sobre un sistema hexagonal de copolímeros fuera del equilibrio. Se identifican las zonas de estabilidad e inestabilidad. Mediante simulación numérica se estudia la dinámica de las inestabilidades generadas sobre la estructura hexagonal. Las inestabilidades de Eckhaus y Zig-Zag, son discutidas. Se analiza también la dinámica de dislocaciones bajo la aplicación de un campo de tensiones o deformaciones y el proceso de aniquilación entre dislocaciones.

En el cuarto capítulo se estudia la separación de fases de copolímeros confinados en bulk. Las simulaciones numéricas requieren un alto costo computacional, debido al tamaño del sistema simulado. Un algoritmo sumamente eficiente es requerido para resolver numéricamente el modelo de Ginzburg-Landau utilizado para modelar los copolímeros. En este capítulo se detalla la implementación de

Título de la Tesis: “Caracterización molecular y morfológica de copolímeros modelo en bloque lineales basados en siloxano”

Doctorado en Física

Autor: Pezzutti, Aldo

Directores: Dr. Enrique Valles - Dr. Daniel Vega

un algoritmo incondicionalmente estable para sistemas gradientes, denominado algoritmo de Eyre. Se extiende el desarrollo a sistemas de copolímeros-solvente. En la parte final del capítulo se detallan algunos ejemplos de aplicación del modelo desarrollado. Se simuló la evolución temporal de un sistema de lamelas confinado entre un sustrato rígido y una superficie libre y la separación de fase de un copolímero confinado en nanogotas generadas por el proceso de dewetting espinodal.

En el quinto y sexto capítulo se estudia la dinámica de una membrana de copolímero. Se desarrolla el funcional de energía de Helfrich-Canham-Brazovskii para estudiar la evolución temporal de una membrana de copolímeros. Los procesos de inestabilidad elástica (buckling) son analizados. Específicamente en el quinto capítulo se estudia la dinámica de una membrana de copolímero con simetría hexagonal y en el sexto capítulo se analiza la dinámica de una membrana con simetría esméctica.

Título de la Tesis: “Caracterización molecular y morfológica de copolímeros modelo en bloque lineales basados en siloxano”

Doctorado en Física

Autor: Pezzutti, Aldo

Directores: Dr. Enrique Valles - Dr. Daniel Vega

Abstract

This thesis examines various aspects related to the dynamics of relaxation and process of phase transition in diblock copolymers. The first chapter provides a brief summary of the most important features of block copolymer systems and block copolymer thin films. Nano-technological applications of block copolymers, including pattern formation and the nanolithography process, are also discussed. Equilibrium and dynamic properties of block copolymer systems suffering a symmetry breaking phase transition are analyzed within the frame of the Ginzburg-Landau and Brazovskii theories. The second and third chapters explore the formation and dynamics of topological defects in block copolymer thin films with hexagonal symmetry.

The second chapter of this thesis analyzes the process of defect formation in a block copolymer thin film with hexagonal symmetry suffering an order-disorder transition via spinodal decomposition. The process of defect formation is analyzed as a function of the cooling rate through a time dependant Ginzburg-Landau model. The results are successfully compared with the Kibble-Zurek model employed in the literature to study the density of defect generated during a symmetry breaking phase transition.

In the third chapter, the appearance of pattern instabilities emerging as a consequence of external fields is studied through a linear instability analysis. By numerical simulation, the dynamics of Eckhaus and Zig-Zag, instabilities are explored. In this chapter, the dynamics of dislocations under the application of a stress or strain field and the process of defect annihilation is also studied.

The fourth chapter examines the process of phase separation in tri-dimensionally confined systems. To numerically solve the Ginzburg-Landau model that describes the diblock copolymer, a new algorithm is developed. This model, based on the unconditionally stable Eyre algorithm for gradient systems, is highly efficient as compared with the classical Cell Dynamic Model, widely used in the literature to study block copolymers. The Eyre algorithm is employed here to explore the equilibrium configurations of highly confined lamellar structures and nanodroplets of block copolymers with hexagonal symmetry produced through the spinodal dewetting mechanism.

The fifth and sixth chapters examine the dynamics of buckling instabilities in block copolymer membranes with hexagonal and smectic symmetries. To study the coupling between the block copolymer structure and the membrane's geometry, a new model, based on the Helfrich-Canham Hamiltonian and the Brazovskii functional is developed.