

# DINAMICA DE DEFECTOS EN COPOLÍMEROS CON PATRONES HEXAGONALES

Aldo D. Pezzutti<sup>1</sup>, Marcelo A. Villar<sup>2</sup> y Daniel A. Vega<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253*

<sup>2</sup>*Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI (UNS-CONICET),  
Camino "La Carrindanga" Km. 7  
(8000) Bahía Blanca, Argentina  
e-mail: [aldopezzutti@yahoo.com.ar](mailto:aldopezzutti@yahoo.com.ar)*

## Resumen

Se estudió mediante simulación numérica la dinámica de defectos topológicos presentes en un sistema de copolímeros bloque separados en fase hexagonal confinado entre dos paredes rígidas.

La evolución de los defectos presentes en el sistema se analizó para diferentes regímenes de compresión o expansión. Este trabajo puede considerarse como una primera etapa hacia el desarrollo de un sistema que permita el control del orden en películas de copolímeros en base a ciclos de compresión y expansión, mejorando así la utilidad de los mismos en técnicas de nanolitografía.

## Introducción

Los copolímeros en bloque consisten en dos o más bloques de polímero unidos a través de un enlace covalente. Debido a las propiedades termodinámicas de cada bloque existe una temperatura crítica ( $T_{ODT}$ ) por encima de la cual el sistema presenta una estructura desordenada. A temperaturas menores que  $T_{ODT}$  el sistema se separa en fases con estructuras bien definidas y un alto orden. Estas estructuras se clasifican en lamelas, cilindros en arreglos hexagonales, esferas en estructuras BCC, giroides y bicontinuos. En películas delgadas las estructuras se reducen a lamelas o arreglos hexagonales (Hamley, 1999).

Los copolímeros en bloque han sido utilizados como patrones para aplicaciones nanotecnológicas. En este sentido es de vital importancia controlar la formación de defectos para obtener, por ejemplo, patrones hexagonales con un elevado grado de orden (Chen y col., 2001).

Un patrón hexagonal libre de defectos puede obtenerse como la suma de tres ondas de amplitud  $A$ , cuyos vectores de onda difieren en  $2/3\pi$ .

$$a = \sum_{j=1}^3 A_j \exp(i \vec{k}_j \cdot \vec{r}) + c.c \quad (1)$$

Donde

$$\sum_{j=1}^3 \vec{k}_j = 0 \quad (2)$$

En patrones hexagonales, los defectos presentes más comunes son los penta-hepta defectos (PHD) los cuales se componen de un sitio de la red rodeado por cinco vecinos junto a otro rodeado de siete vecinos.

Este defecto puede descomponerse como la suma de dos dislocaciones de diferente número de giro, en dos de los tres modos que forman el patrón hexagonal. Por ejemplo, para una línea cerrada que circunscribe al núcleo del defecto, recorrida en sentido horario, la fase se modifica de  $-2\pi$ , para una de las dislocaciones a  $2\pi$  en la otra.

La dinámica de los penta-hepta defectos ha sido estudiada detalladamente por Tsimring (1996). Es posible encontrar una relación entre la velocidad y el ángulo de desplazamiento del defecto en función de las diferencias en la magnitud del vector  $k$  de los modos que forman el arreglo hexagonal respecto del  $k$  óptimo del sistema.

En forma general se puede expresar que: (Rabinovich y col., 1994)

$$\frac{5}{2} V \ln(w_1 V) + V \ln(w_2 V) \cos(2\psi) = -2 K_2 \operatorname{sen}\left(\psi - \frac{2}{3}\pi\right) + 2 K_3 \operatorname{sen}\left(\psi + \frac{2}{3}\pi\right) \quad (3)$$

$$V \ln(w_3 V) \operatorname{sen}(2\psi) = 2 K_2 \cos\left(\psi - \frac{2}{3}\pi\right) + 2 K_3 \cos\left(\psi + \frac{2}{3}\pi\right) \quad (4)$$

Donde  $\psi$  representa el ángulo de desplazamiento del defecto respecto al eje  $x$ ,  $V$  es la magnitud de la velocidad,  $K_j$  representa la diferencia en magnitud de los vectores de onda que componen el patrón respecto al  $k$  óptimo del sistema y  $w_1 = 1,24$ ,  $w_2 = 1,14$  y  $w_3 = 2$ .

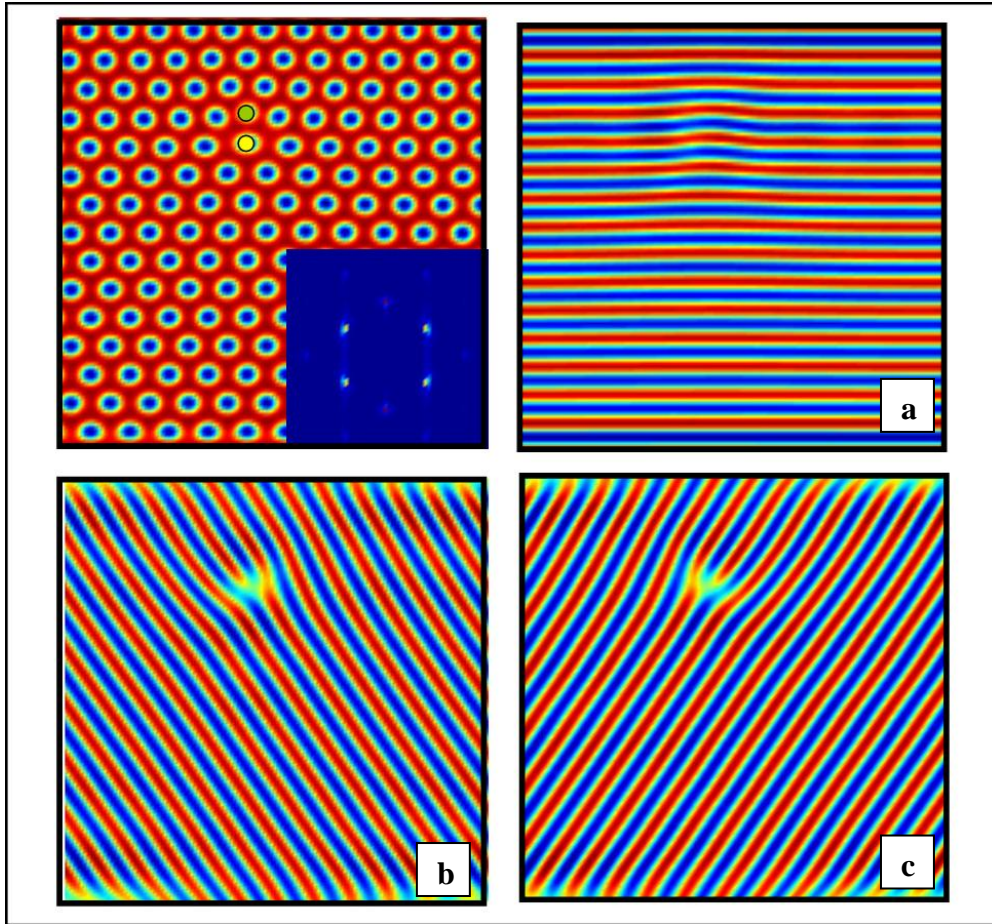
En el caso particular donde la variación en dos de los tres modos es la misma, se deduce de las fórmulas anteriores que el ángulo de desplazamiento será igual a cero, es decir, el defecto se desplazará perpendicular al modo libre de defectos, y la magnitud de la velocidad quedará expresada como:

$$\frac{5}{2} V \ln(w_1 V) + V \ln(w_2 V) = 2\sqrt{3} K \quad (5)$$

Donde  $K = K_1 = K_2$ . Para pequeñas desviaciones respecto del  $k$  óptimo del sistema, la ec. (5) muestra una relación lineal entre la velocidad y la deformación.

En este trabajo se estudió la dinámica de defectos topológicos presentes en un copolímero confinado entre dos paredes rígidas bajo la acción de compresión o expansión de las mismas.

En este sistema se observa un crecimiento epitaxial de la fase hexagonal, resultando así la dinámica de los defectos de suma importancia para el control del orden presente en el sistema.



**Figura 1.** Patrón hexagonal en el cual se encuentra un defecto topológico (PHD). El punto verde corresponde al sitio de red rodeado por cinco vecinos y el punto amarillo al sitio rodeado por siete vecinos. Las figuras a, b y c representan la descomposición del patrón hexagonal en sus tres modos. Un PHD puede obtenerse como la suma de dos dislocaciones en dos de los tres modos.

## Metodología

Se utilizó simulación dinámica de celdas (CDS) (Ren y Hamley, 2001) para simular la evolución temporal del sistema de copolímeros.

El parámetro de orden es definido en términos de la densidad local

$$\psi(\vec{r}) = \phi_A(\vec{r}) - \phi_B(\vec{r}) + (1 - 2f) \quad (6)$$

Donde  $\Phi_A$  y  $\Phi_B$  representan la densidad de los bloques (A y B) que componen el copolímero y  $f$  es la concentración.

La dinámica de separación de fases para un copolímero dibloque en ausencia de flujo es descrita a través de la ecuación de Ginzburg-Landau para un parámetro de orden conservado (ecuación de Cahn-Hilliard-Cook).

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = M \nabla^2 \left( \frac{\delta F(\psi)}{\delta \psi} \right) + \eta \xi(\vec{r}, t) \quad (7)$$

Donde  $F$  es la energía libre, la cual se compone de un término de corto alcance ( $F_S$ ) y un término de largo alcance ( $F_L$ ).

$$F(\psi) = F_S(\psi) + F_L(\psi) \quad (8)$$

Cuyas expresiones son

$$F_S = \int dr \left( \frac{-\tau + A(1-2f)^2}{2} \right) \psi^2 + \frac{v(1-2f)}{3} \psi^3 + \frac{\mu}{4} \psi^4 - \frac{1}{2} D |\nabla \psi|^2 \quad (9)$$

$$F_L = \frac{B}{2} \iint dr dr' G(r-r') \psi(r) \psi(r') \quad (10)$$

La ec. (7) se reduce para este sistema a:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \nabla^2 \psi - \nabla^2 [f(\psi) + D \nabla^2 \psi] - B \psi + \eta \xi \quad (11)$$

Donde

$$f(\psi) = \left( -\tau + A(1-2f)^2 \right) \psi + \frac{v(1-2f)}{2} \psi^2 + \frac{\mu}{3} \psi^3 \quad (12)$$

Los parámetros presentes en las ecuaciones anteriores son parámetros fenomenológicos, en este trabajo se utilizaron los siguientes valores:  $A = 1,5$ ,  $f = 0,45$ ,  $\tau = 0,21$ ,  $\mu = 0,38$ ,  $v = 2,3$ ,  $B = 0,01$  y  $D = 0,3$ .

## Resultados y Discusión

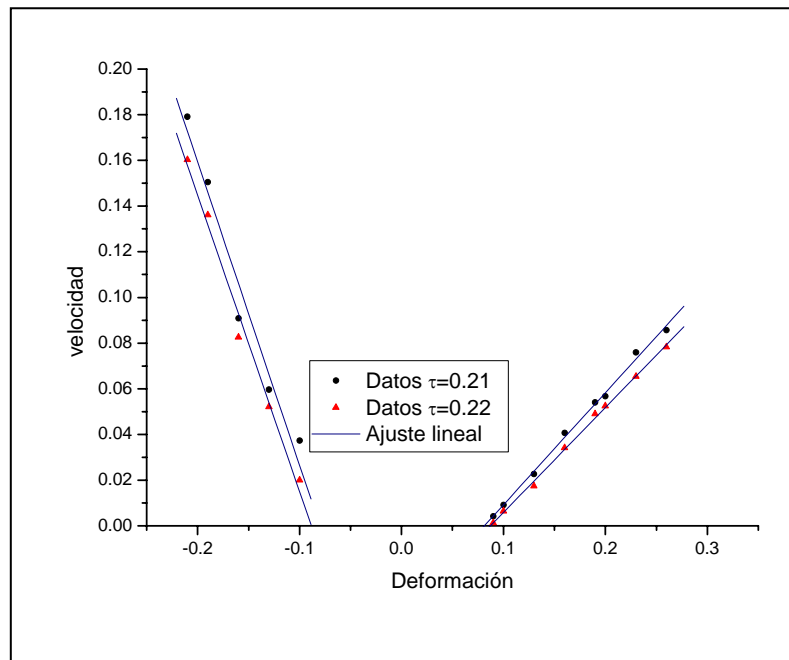
Partiendo desde un sistema desordenado se dejó evolucionar el sistema hacia la formación de la fase hexagonal. Posteriormente, se varió la separación de las paredes, para simular un proceso de compresión o expansión. En la Figura 2 se muestra los valores de velocidad en función de la deformación aplicada para valores  $\tau$  de 0,21 y 0,22.

En acuerdo con la teoría se observó un desplazamiento perpendicular al modo libre de defectos, en este caso un movimiento perpendicular respecto a las paredes. La magnitud de la velocidad de desplazamiento de los defectos muestra una relación lineal con la deformación aplicada en concordancia con la teoría.

## Conclusiones

Se estudio mediante simulación numérica la dinámica de los defectos presentes en un sistema hexagonal de copolímeros bloque confinado entre paredes rígidas. La dirección y magnitud de la velocidad de desplazamiento de los penta-hepta defectos (PHD) concuerda satisfactoriamente con la teoría.

Se evaluará la aplicación de ciclos de compresión y expansión sobre una película de copolímero como base para el desarrollo de un sistema que permita la remoción de defectos y el control del orden del sistema.



**Figura 2.** Velocidad de desplazamiento de los defectos PHD en función de la deformación aplicada al sistema. Los resultados se muestran para  $\tau = 0,21$  y  $\tau = 0,22$ .

## Bibliografía

- Cheng, J.Y., Ross, C.A., Chan, V.Z.H., Thomas, E.L., Lammertink, R.G.H., Vancso, G.J. (2001), “Formation of a Cobalt Magnetic Dot Array via Block Copolymer Lithography”, *Advanced Materials*, 13, 1174-1183.
- Hamley, I.W. (1999) “The Physics of Block Copolymers”, Oxford Science Publications.
- Ren, S.R., Hamley, I.W. (2001), “Cell dynamics simulations of microphase separation in block copolymers”, *Macromolecules*, 34, 116–126.
- Rabinovich, M.I., Tsimring, L.S. (1994), “Dynamics of dislocations in hexagonal patterns”, *Physical Review E*, 49(1), R35-R38.
- Tsimring, L.S. (1996), “Dynamics of penta-hepta defects in hexagonal patterns”, *Physica D*, 89, 368-380.