

Самоорганизация тонких пленок диблок-сополимеров на паттернированной подложке

Ерухимович И.Я. *), Криксин Ю.А. **), тен Бринке Г.
***)

*) Институт элементоорганических соединений им.
А.Н.Несмеянова РАН, Москва

***) Институт прикладной математики им.
М.В.Келдыша РАН, Москва

***) University of Groningen, Groningen, The
Netherlands

Мезоскопическое моделирование

- Атомистическое моделирование означает описание объекта на
- уровне отдельных атомов и молекул. Для полимерных систем оно в большинстве случаев неосуществимо, поскольку типичный объект содержит порядка $10^9 - 10^{14}$ атомов, а время моделирования, интересное для исследований, оценивается величинами $t > 10$ с.
- Понятие *мезоскопический масштаб* относится к физике
- конденсированного состояния и подразумевает промежуточный
- масштаб в пределах от размера молекулы, измеряемого в единицах межатомных расстояний до размеров порядка нескольких микрон.
- Строгого определения мезоскопического масштаба не
- существует. Типичный диапазон находится между 10 нм и 1000 нм.
- Он характерен для нанотехнологических применений.
- Искусство мезоскопического моделирования состоит в
- правильном выделении параметров порядка и существенном
- уменьшении степеней свободы, используемых в исходном описании объекта.

Модель гибкого диблок-сополимера

$$\chi N = 14, \quad f = \frac{1}{2}$$

Diblock-Copolymer



Диблок-сополимер – это простейший линейный сополимер, состоящий из двух различных химически несовместимых блоков с одинаковыми сегментами (мономерами).

Расплав диблок-сополимеров в тонкой пленке
диблок-сополимеров. Модель
самосогласованного среднего поля.

- Свободная энергия

$$F[w_A, w_B] = F_0[w_A, w_B] - V \ln Q[w_A, w_B]$$

$$F_0[w_A, w_B] = \int d\mathbf{r} [-fw_A - (1-f)w_B + (w_A - w_B)^2 / (4\chi N)]$$

$$Q[w_A, w_B] = V^{-1} \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, 1)$$

Уравнения самосогласованного среднего поля

$$\varphi_A(\mathbf{r}) + \varphi_B(\mathbf{r}) - 1 = 0 \quad 2f - 1 + \frac{1}{\chi N} [w_B(\mathbf{r}) - w_A(\mathbf{r})] + \varphi_B(\mathbf{r}) - \varphi_A(\mathbf{r}) = 0$$

$$\varphi_A(\mathbf{r}) = \frac{1}{Q} \int_0^1 ds \sigma(s) q(\mathbf{r}, s) \tilde{q}(\mathbf{r}, 1-s)$$

$$\varphi_B(\mathbf{r}) = \frac{1}{Q} \int_0^1 ds [1 - \sigma(s)] q(\mathbf{r}, s) \tilde{q}(\mathbf{r}, 1-s)$$

$$\sigma(s) = \begin{cases} 1, & \text{sort}(s) = A, \\ 0, & \text{sort}(s) = B, \end{cases}$$

Модифицированные уравнения диффузии для функций q

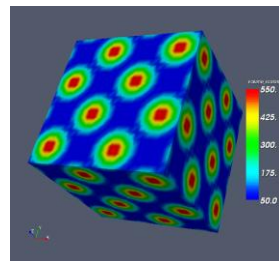
$$\frac{\partial q}{\partial s} = \nabla^2 q - w(\mathbf{r}, s)q \quad q(\mathbf{r}, 0) = 1 \quad \frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial z} \Big|_{z=0, H} = 0$$

$$\frac{\partial \tilde{q}}{\partial s} = \nabla^2 \tilde{q} - w(\mathbf{r}, 1-s)\tilde{q} \quad \tilde{q}(\mathbf{r}, 0) = 1 \quad \frac{\partial \tilde{q}(\mathbf{r}, s)}{\partial z} \Big|_{z=0, H} = 0$$

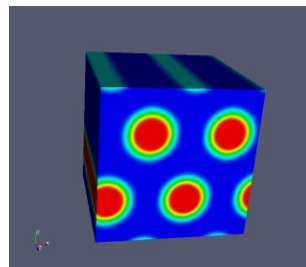
$$w(\mathbf{r}, s) = \begin{cases} w_A(\mathbf{r}) + V_{SA}(\mathbf{r}) & \text{sort}(s) = A, \\ w_B(\mathbf{r}) + V_{SB}(\mathbf{r}) & \text{sort}(s) = B, \end{cases}$$

$$V_{SA} = -V_{SB} = A \cos\left(\frac{2\pi}{D} x\right)$$

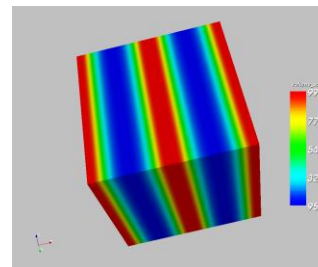
Фазовая диаграмма расплава диблок-сополимеров в объеме



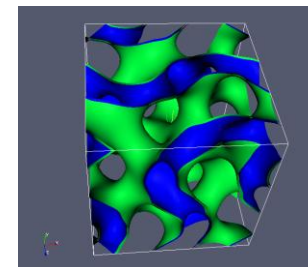
C



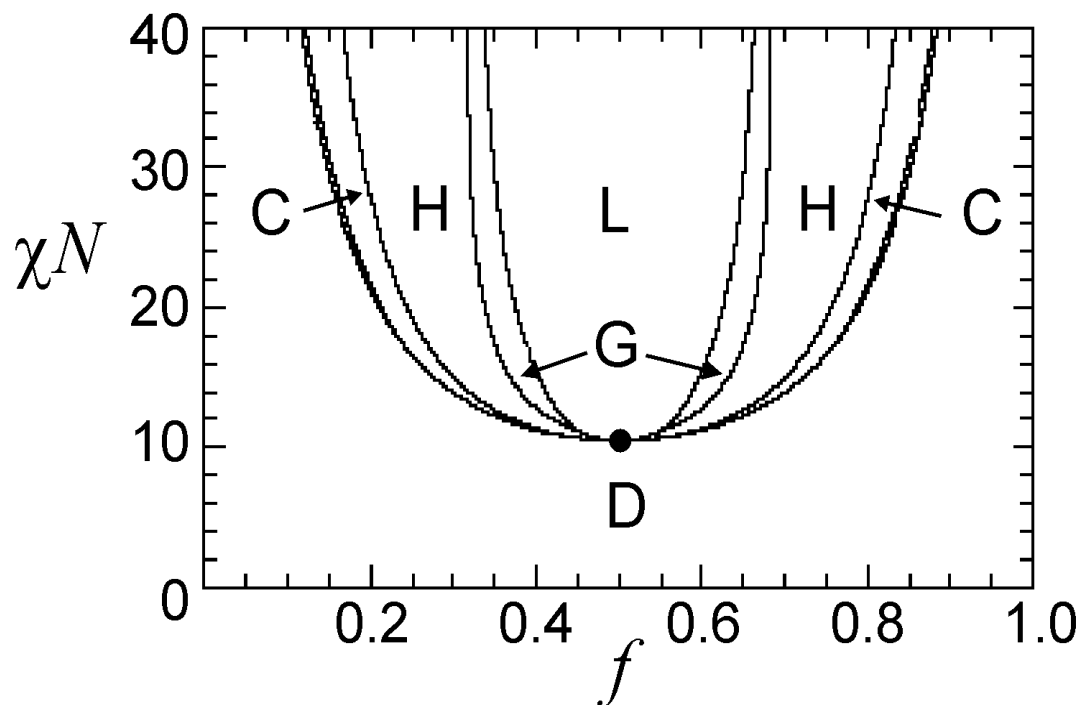
H



L

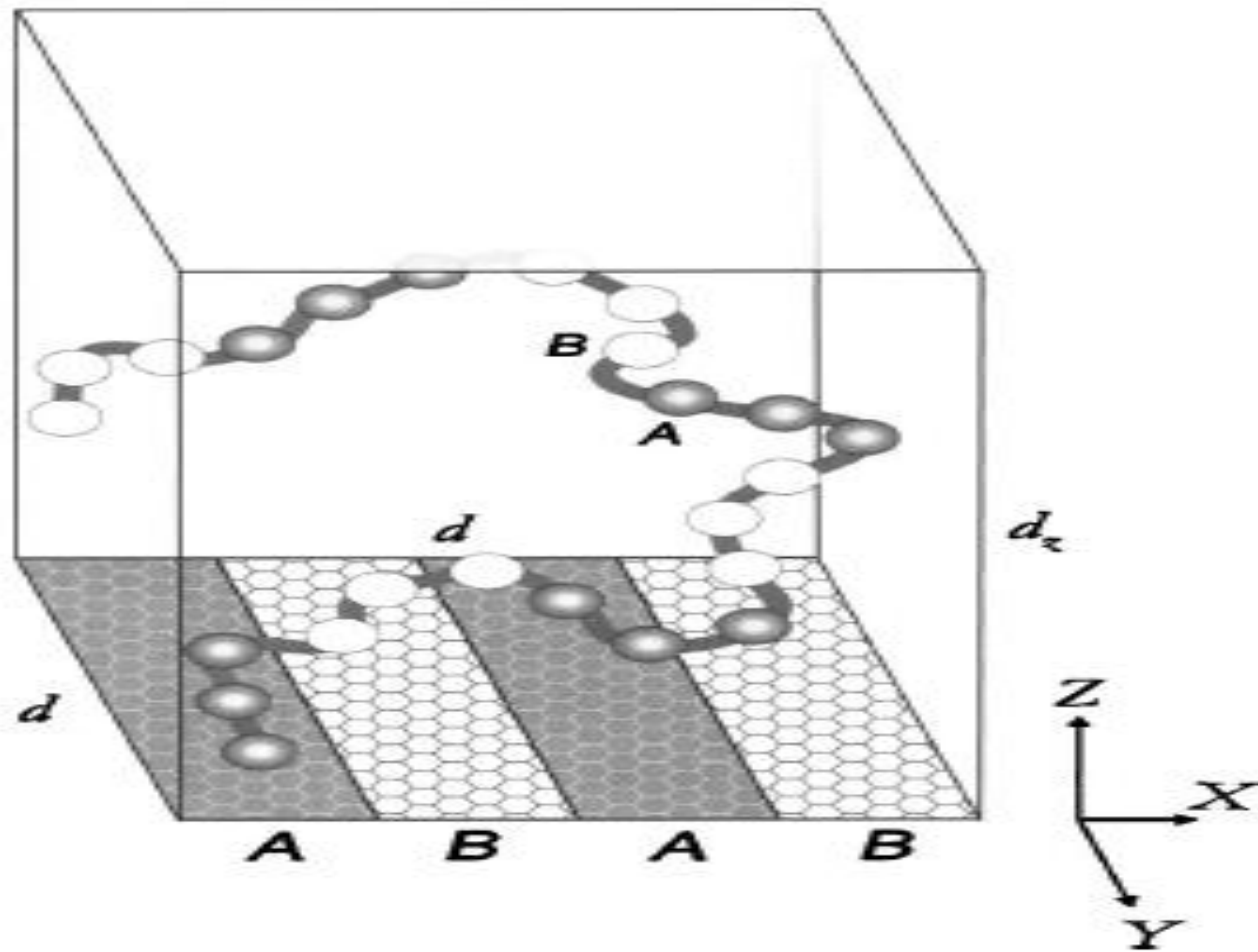


G

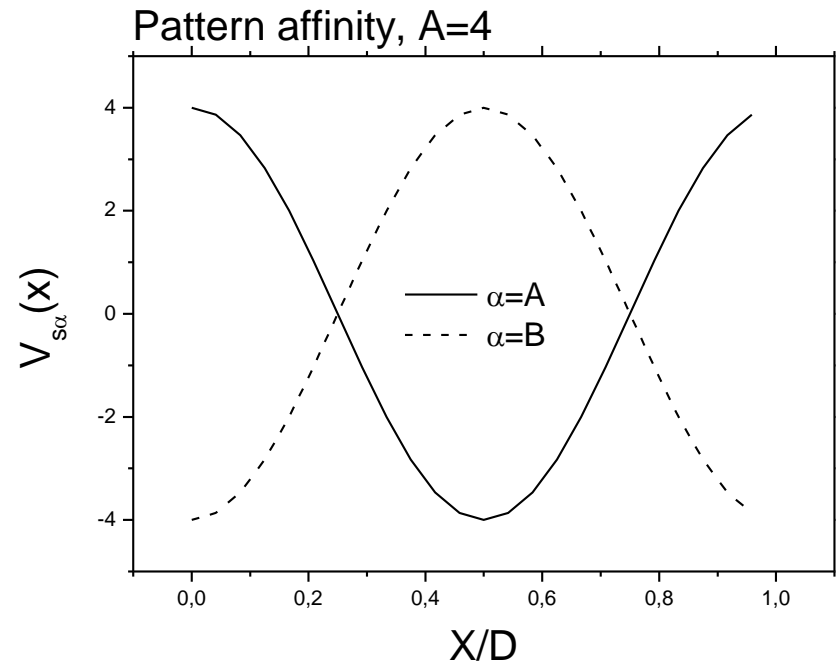
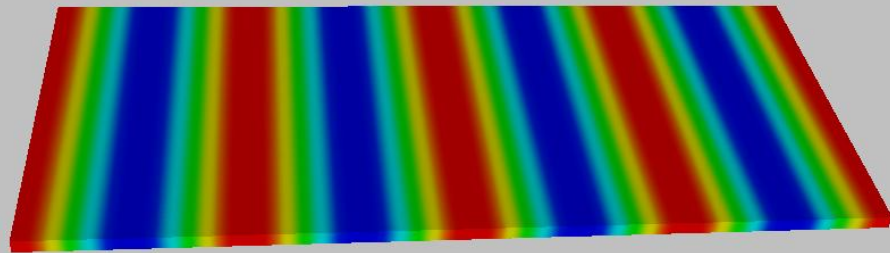


D - disorder

Самоорганизация диблок-сополимеров на паттернированной поверхности



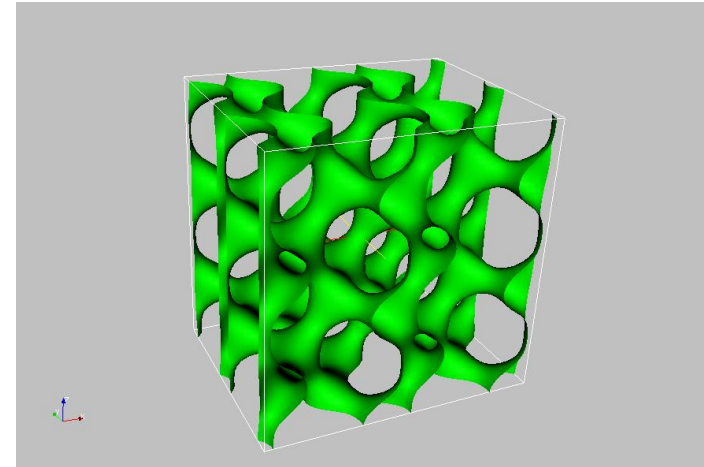
Одномерный химический паттерн на подложке (D – период паттерна)



Фаза алмаза (Diamond Phase)

Параметр порядка $\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(\varphi_B(\mathbf{r}) - \varphi_A(\mathbf{r}))$

Параметр порядка фазы алмаза
(приближение слабой сегрегации)



$$\Psi(\mathbf{r}) = A(\cos(q_*(x + y - z)/\sqrt{3}) + \cos(q_*(y + z - x)/\sqrt{3}) + \cos(q_*(x + z - y)/\sqrt{3}) - \cos(q_*(x + y + z)/\sqrt{3}))$$

Фаза алмаза (плоскости отражения)

$$x - y = \pi n \qquad x + y = \frac{\pi}{2} + \pi n$$

$$y - z = \pi n \qquad y + z = \frac{\pi}{2} + \pi n$$

$$z - x = \pi n \qquad z + x = \frac{\pi}{2} + \pi n$$

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

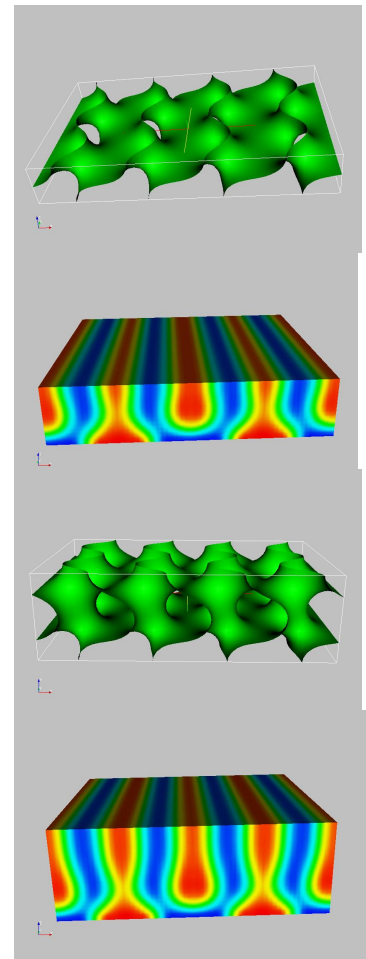
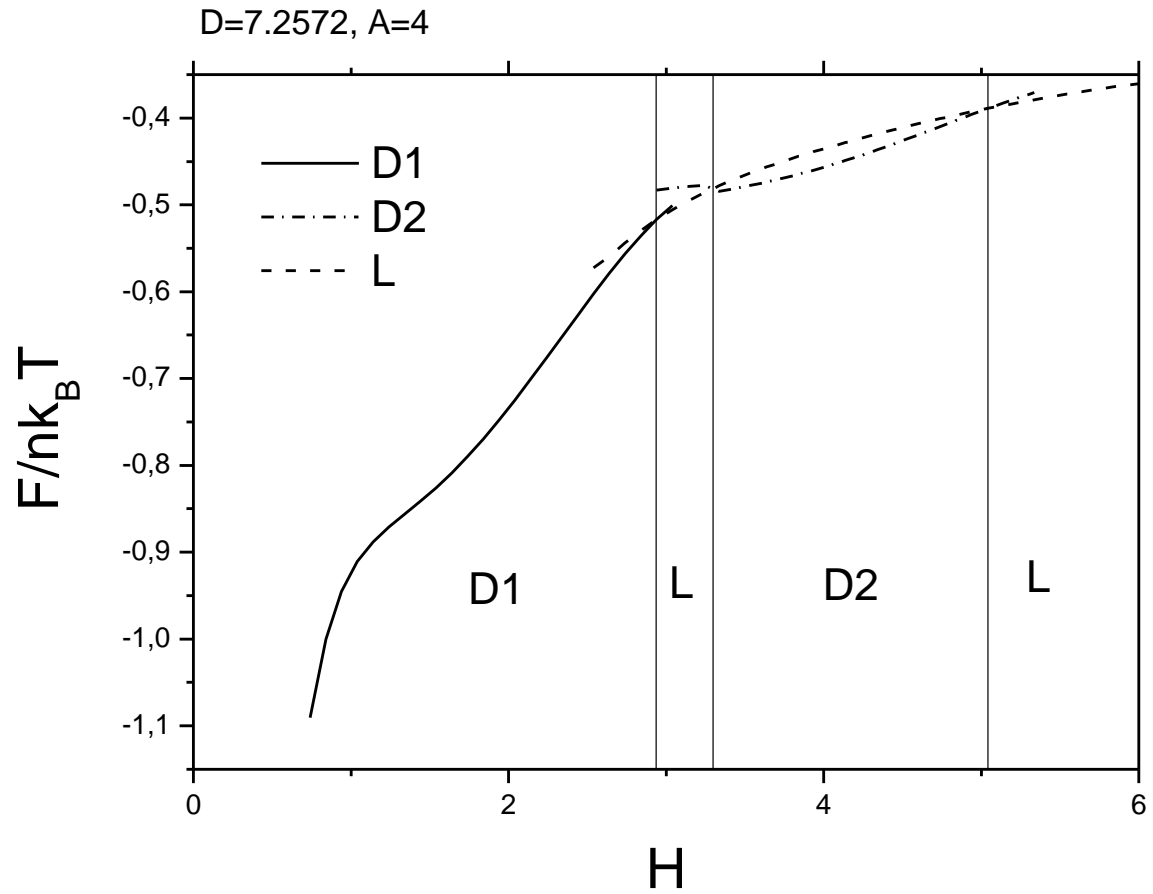
Параметр порядка и плоскости отражения после преобразования поворота

$$x_1 = x \quad y_1 = (y + z) / \sqrt{2} \quad z_1 = (y - z) / \sqrt{2}$$

$$\Psi(\mathbf{r}) = 2A_1 \sin(2\pi x_1 / L_x) \sin(2\pi y_1 / L_y) + \\ + 2A_2 \cos(2\pi x_1 / L_x) \cos(\pi z_1 / H)$$

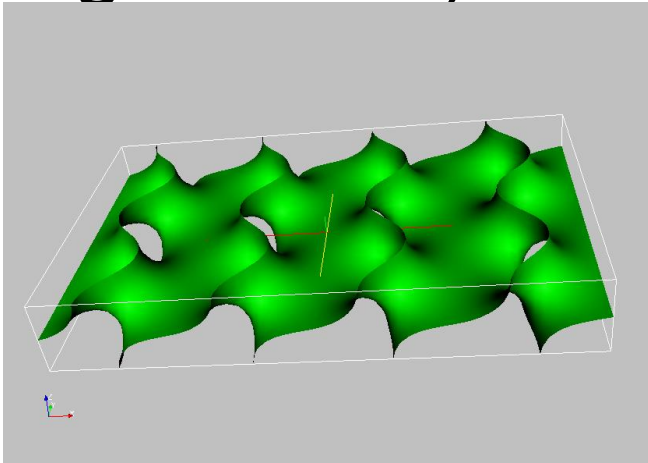
$$y_1 = (\frac{\pi}{2} + \pi n) / \sqrt{2} \quad z_1 = \pi n / \sqrt{2} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Free Energy Dependences (Pattern Length $D=2L$, $L=3,6286 R_g$)

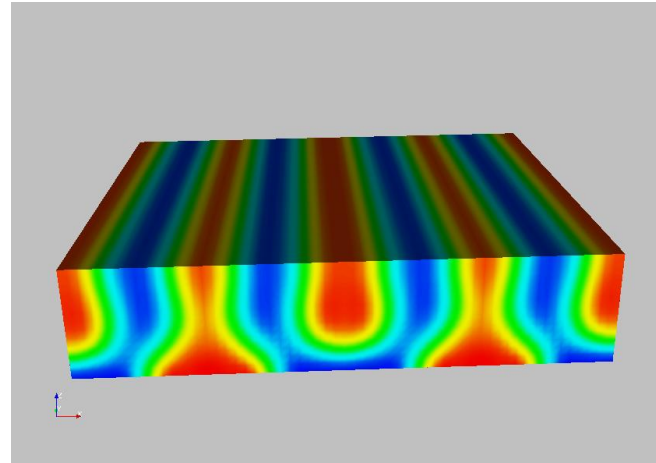


Stable Morphologies: Diamond and Lamellar phase (Pattern Length $D=2L$)

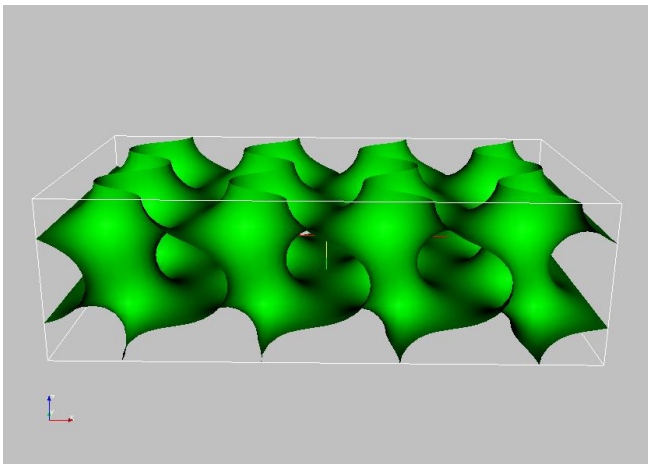
D1
 $D=2.24$



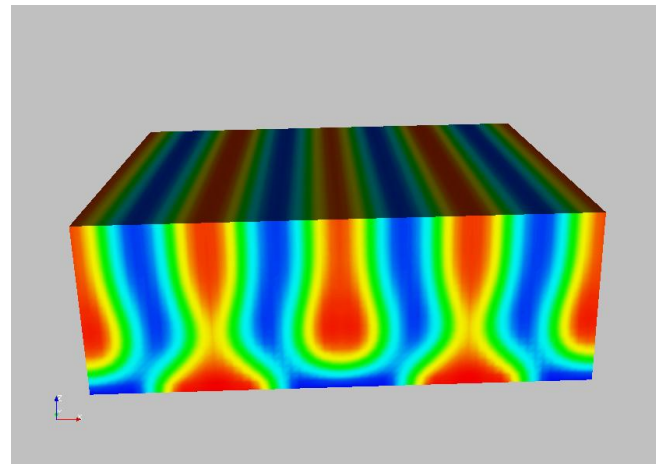
L
 $D=3.14$



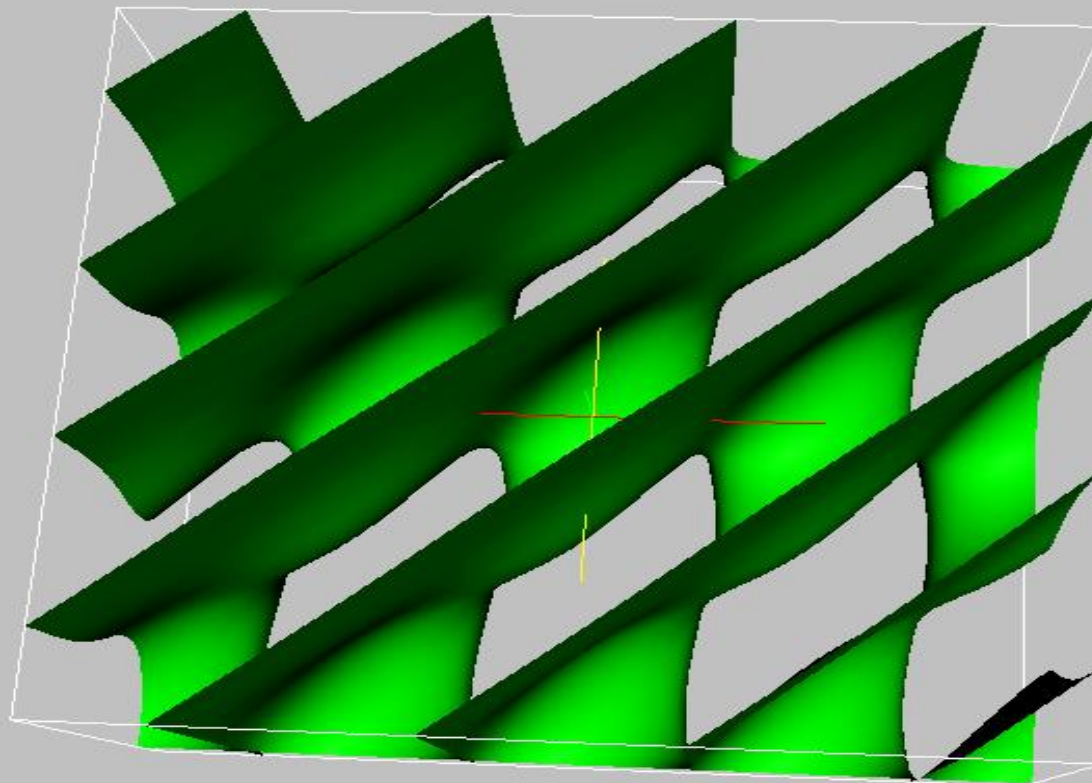
D2
 $D=4.44$



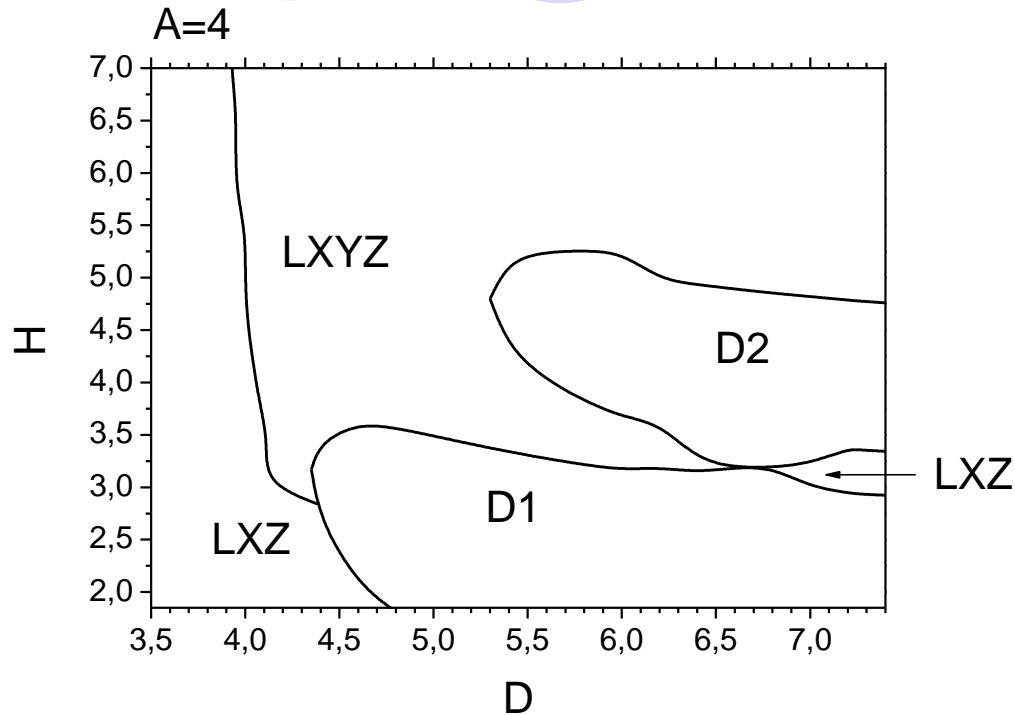
L
 $D=5.14$



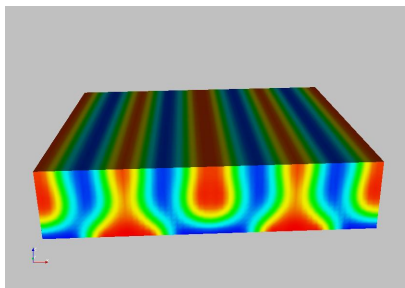
LXYZ морфология



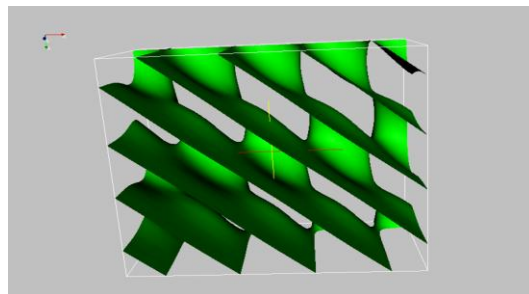
Фазовая диаграмма для диблок-сополимеров в пленке с паттернированной подложкой ($A = 4$)



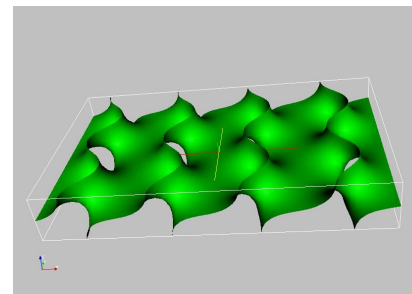
$$\chi N = 14, \quad f = \frac{1}{2}$$



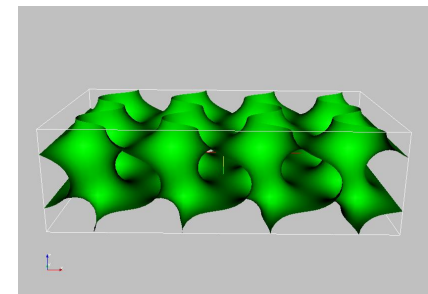
LXZ



LXYZ

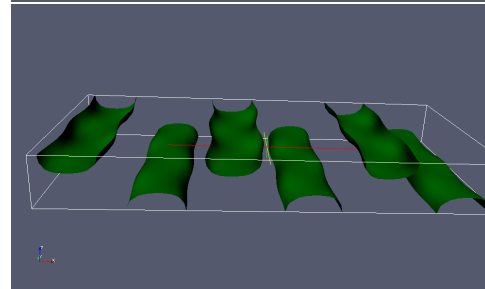
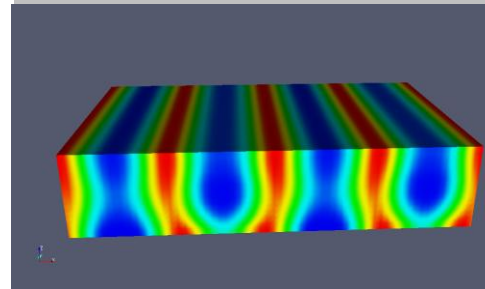
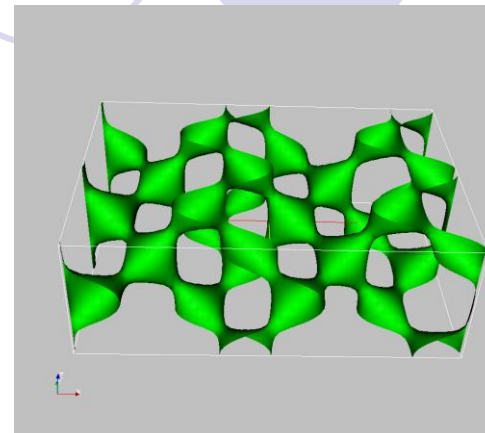
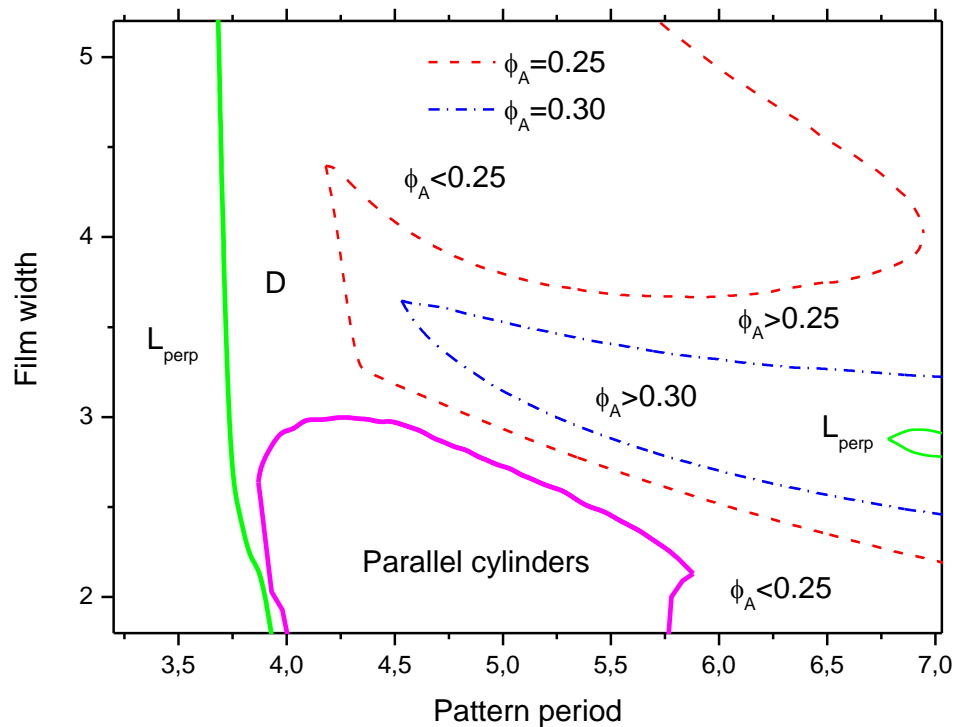


D1



D2

Фазовая диаграмма для триблок-сополимеров





Заключение

- Диблок-сополимеры могут формировать в тонких пленках с ламеллярным паттерном на подложке морфологию алмаза, если период паттерна отличается от периода ламеллярной фазы в объеме.

Спасибо за внимание!

