

УДК 541.64:539.2

САМООРГАНИЗАЦИЯ АСИММЕТРИЧНЫХ БЛОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В ПЛЕНКАХ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С ПАТТЕРНИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ¹

© 2011 г. И. В. Нератова***, А. С. Павлов*, Л. А. Царькова***, П. Г. Халатур****

*Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35

**Ulm University, Albert-Einstein-Allee 47
D-89081 Ulm, Germany

***Physikalische Chemie II, University of Bayreuth
D-95440 Bayreuth, Germany

****Учреждение Российской академии наук
Институт элементорганических соединений РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 29.04.2010 г.

Принята в печать 08.07.2010 г.

Обсуждается создание упорядоченных полимерных слоев высокой плотности комбинированным методом темплатной самоорганизации. Этот подход сочетает в себе преимущества направленной самоорганизации блок-сополимеров и литографии на топографическом или химическом паттерне. Для реализации подхода впервые было проведено моделирование методом диссипативной динамики частиц в ансамбле NPAT. Исследована репликация паттерна асимметричными сополимерами, формирующими цилиндрическую фазу в объеме, вследствие их самоорганизации вблизи паттернированной поверхности. Рассмотрено влияние трех паттернов: гексагонального, прямоугольного и треугольного, характеризующихся одним или двумя пространственными масштабами. Показано, что плотный гексагональный и разреженные прямоугольный и треугольный паттерны индуцируют вертикально ориентированные цилиндрические домены в тонкой пленке. Контроль ориентации и порядка в формируемой морфологии сильно зависит от взаимодействия минорной компоненты с паттерном. Данный эффект носит глобальный характер – рисунок поверхности передается в объем пленки. В случае прямоугольного и треугольного паттернов наблюдается увеличение их количества в объеме в 2 и 4 раза.

Самоорганизация блочных сополимеров представляет собой простой и относительно дешевый метод получения структурированных функциональных наноматериалов [1–4]. В зависимости от структуры, химического состава, гибкости полимерных цепей и взаимодействия различных полимерных сегментов блок-сополимеры могут спонтанно упорядочиваться в процессе фазового разделения при изменении температуры. При этом образуются структуры с различной равновесной морфологией и размером, такие как центрированная кубическая (сферическая), гексагональная (цилиндрическая), ламелярная и биконтинуальная (гибридная) мезофазы [3–8]. Такие

“слабо кристаллические” структуры, сосуществование которых закодировано в определенных последовательностях звеньев отдельных макромолекул, являются перспективными кандидатами для получения наноструктурированных материалов.

Самоорганизация макромолекул также широко используется в технологии передачи рисунка поверхности в объем тонких полимерных пленок. Однако практическая реализация данного подхода в большой степени зависит от способности контролировать упорядочение и ориентацию образующихся нанодоменов. Известно, что морфология системы сильно зависит от толщины пленки. В тонких пленках значительную роль играют поверхностные эффекты. Кроме того, нужно учитывать еще дополнительные два фактора: поверхностную и межфазную энергию, которая определяется химической природой поверхностей пленки, и соотношение между толщиной пленки h и естественным периодом d_0 при микрофазном разделении блоксополимерного расплава [9–19].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 10-03-00763-а) и Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.” (госконтракт 02.740.11.5175, код 2010-1.5-509-006-010).

E-mail: irina.neratova@gmail.com (Нератова Ирина Владиславовна).

Самоорганизующиеся тонкие пленки вызывают повышенный интерес из-за своей способности к созданию высокоупорядоченных функциональных структур [9–19]. Структура таких материалов, возникающая в результате микрофазного разделения в нанодиапазоне, представляет собой двумерные периодические слои микродоменов. Особо отметим пленки блок-сополимеров, толщина которых не превышает размер отдельных составляющих блоков, а именно их радиус инерции R_g (~5–50 нм). Эти системы могут быть использованы при создании различных электронных устройств нового поколения, структурированных подложек для производства нановолокон, квантовых точек, катализаторов для производства углеродных нанотрубок [9–19]. Все упомянутые выше приложения требуют строгого контроля как ориентации, так и пространственного расположения микродоменов.

Несмотря на то что наноструктурированные пленки блок-сополимеров могут быть получены с помощью простой процедуры нанесения раствора полимера на плоскую однородную поверхность, в данном случае сами по себе процессы самоорганизации не достаточны, так как получающиеся наноструктуры обладают лишь ближним порядком и в большинстве случаев сильно неравновесны. Кроме того, для приложений с использованием регулярных периодических доменов необходимо создание их определенной ориентации в блок-сополимерных пленках. Например, для многих практических приложений желательна морфология с перпендикулярными цилиндрическими доменами, а морфология с параллельной ориентацией цилиндров обычно не имеет практического значения [19–21].

Направленная самоорганизация пленок блок-сополимеров — это один из возможных путей создания упорядоченных наноструктурных слоев с высокой плотностью. Значительную трудность при этом представляет контроль ориентации и степень упорядочения доменов в тонких пленках на площади в несколько квадратных сантиметров. Среди множества существующих методов [9–19] темплатная (структурирование на шаблоне) самоорганизация видится наиболее перспективной. Этот метод дает возможность позиционировать различные домены блок-сополимеров с высокой точностью [22, 23].

В методе темплатной самоорганизации позиционирование и ориентация микродоменов в тонких пленках реализуются путем использования искусственного топографического или химически модифицированного паттерна [22–25]. Топографическое структурирование (или “графоэпитаксия”) основано на получении литографических паттернов, такие выгравированные “ступеньки” на подложках из оксида кремния [26]. Процесс микрофазного разделения блок-со-

полимеров контролируется именно этими топографическими особенностями (т.е. рельефом поверхности), ограничивающими домены блок-сополимеров. В методе химической эпитаксии, аналогичной стандартной эпитаксии в кристаллических пленках, самоорганизация блочных сополимеров контролируется энергетическим профилем паттерна на подложке [27]. Этот паттерн обычно содержит гидрофобные и гидрофильные области, которые по-разному смачиваются химически различными блоками сополимеров (полярными или неполярными). Средство химического паттерна и одного из микродоменов приводит к тому, что различные микродомены блок-сополимера размещаются на структурированной поверхности строго фиксированным образом. Химически паттернированные наноповersности, размеры которых практически совпадают с естественным периодом структуры блок-сополимера в расплаве, могут быть использованы для создания блок-сополимерных слоев с хорошо позиционированными доменами, идеально воспроизводящими соответствующий химический паттерн [18, 29, 30].

Главный недостаток как графоэпитаксии, так и химической эпитаксии связан с созданием литографических подложек и масок. Литография — это основная технология, применяемая в настоящее время для получения структуры с характерным размером порядка нескольких нанометров. Однако миниатюризация размеров элементов, создаваемых оптической, электронно-лучевой или рентгеноструктурной литографиями, ограничивается многими факторами. Основной из них включает дивергенцию луча, термическое разрушение маски, флуоресцентное излучение и т.п. Существуют также фундаментальные ограничения, связанные с физическими явлениями, лежащими в основе названных видов литографии, такими как дифракция волны, рассеивание и излучение электронов, сопровождающееся абсорбцией фотонов. Все вышеназванные ограничения позволяют заключить, что литографические технологии, используемые в настоящее время для создания полупроводниковых приборов, приближаются к естественным границам своей применимости. Необходимо отметить, что литографические технологии создания паттернов достаточно дорогие в реализации и ограничены низкой производительностью.

В этом отношении существенный прогресс в использовании литографии можно ожидать от применения комбинированного подхода, который сочетает в себе преимущества направленной самоорганизации блок-сополимеров и обычной литографии [31–39]. Такой метод может использоваться для создания паттернов на поверхности темплата. Основная идея заключается в размножении (копировании) достаточно разреженного

поверхностного паттерна, используя самоорганизацию блок-сополимеров. Это приводит к повышению частоты паттерна в несколько раз с возможностью ориентационного контроля. В результате этого создаются паттерны с более высокой плотностью, что влечет существенную экономию при создании нанопаттернов на больших площадях.

В настоящее время данному вопросу посвящено несколько работ. Используя разреженные химические паттерны и блок-сополимеры с симметричным составом, J. Cheng с соавторами [31] получили ламелярные паттерны с дальним порядком и показали, что процесс самоорганизации способствует интерполяции паттерна, созданного методами литографии. R. Ruiz с соавторами [32] и I. Vita с соавторами [33] исследовали эффекты увеличения плотности химических и топографических паттернов в цилиндрических и сферических микродоменах. Y. Tada с соавторами [34, 35] изучали образование перпендикулярных цилиндрических доменов и показали, что комбинирование литографического паттернирования с процессами самоорганизации блок-сополимеров может привести к девятикратному увеличению плотности исходного паттерна. Такое же увеличение плотности с трансляционным порядком было достигнуто для сферических доменов при создании наноточек на селективной поверхности, адсорбирующей минорную компоненту блок-сополимера [36]. Эти результаты чрезвычайно важны для улучшения характеристик и возможностей литографических материалов, превышающих современные доступные пределы. Ожидается, что использование комбинированного подхода в литографии позволит получать бездефектные массивы блок-сополимерных доменов при плотностях порядка 10 Тбит/дюйм² (15.5 Пбит/м²) [39].

К настоящему времени имеется лишь два теоретических исследования, посвященных вопросу увеличения плотности в блок-сополимерной литографии [32, 40]. Авторы этих работ исследовали как симметричные [40], так и несимметричные [32] диблоксополимеры, используя метод Монте-Карло и модель, сочетающую мезоскопическое описание и формализм теории самосогласованного поля [41, 42]. Для блок-сополимеров с цилиндрической морфологией было показано, что самоорганизация гексагонально ориентированных поверхностных паттернов приводит к четырехкратному увеличению плотности.

В данной работе, применяя компьютерное моделирование, методом диссипативной динамики частиц (ДДЧ) в ансамбле NPAT, где число частиц N , давление P , площадь поверхности ячейки в латеральных направлениях A и температура T постоянны, исследовано размножение паттерна асимметричными сополимерами за счет их самоорганизации вблизи поверхностных паттернов с

одним или двумя характерными пространственными масштабами. Обсуждается относительно простой случай, для того чтобы показать потенциальные возможности использования темплатов различной модификации для контроля морфологий блок-сополимеров. В частности, детально изучено влияние трех паттернов: гексагонального, разреженного прямоугольного и треугольного. Экспериментальная возможность создания прямоугольного (квадратного) нанопаттерна обсуждалась недавно в работе [43].

МОДЕЛЬ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Метод ДДЧ является мезоскопическим [44]. В этом методе каждая диссипативная частица представляет собой группу атомов, связанных гармоническим потенциалом вида $U_{ij}^S = \frac{1}{2} C \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (r_i - r_j)^2$, где $C = 4k_B T / r_c^2$ — константа жесткости. Все взаимодействия диссипативных частиц описываются тремя силами: консервативной (\mathbf{F}^C), диссипативной (\mathbf{F}^D) и случайной (\mathbf{F}^R):

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R) \quad (1)$$

Консервативная сила \mathbf{F}_{ij}^C определяет химическую природу компонентов полимерной системы и описывает отталкивание между частицами:

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right) \hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (2)$$

Здесь a_{ij} — энергетический параметр, характеризующий максимальное отталкивание частиц i и j ; r_{ij} — расстояние между частицами; $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ — единичный вектор, соединяющий центры масс звеньев i и j , $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} / |\mathbf{r}_{ij}|$; r_c определяет расстояние, на котором действует сила \mathbf{F}_{ij}^C . Расстояния в системе удобно измерять в единицах σ , энергию — в единицах $k_B T$, а массу — в единицах массы одной диссипативной частицы, m . Масса m , размер σ частицы и r_c имеют единичные значения.

Гидродинамическое трение в системе описывается диссипативной силой \mathbf{F}_{ij}^D , которая стремится уменьшить скорость двух взаимодействующих частиц и рассеять энергию. Выражение для этой силы имеет вид

$$\mathbf{F}_{ij}^D = \begin{cases} -\gamma \omega^D(r_{ij}) (\mathbf{v}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c, \end{cases} \quad (3)$$

где γ – коэффициент трения; ω^D – весовая функция, зависящая от r ; \mathbf{v}_{ij} – вектор скорости частиц i и j относительно друг друга $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$.

Наконец, случайная сила \mathbf{F}_{ij}^R характеризует уровень теплового шума и действует вдоль векторов, соединяющих центры масс диссипативных частиц. Эта сила возвращает энергию в систему, компенсируя действие диссипативной силы, и выражается в форме

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \begin{cases} \zeta \omega^R(r_{ij}) \theta_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (4)$$

Здесь ζ характеризует интенсивность шума; θ_{ij} – случайная величина, подчиняющаяся распределению Гаусса, с нулевым средним $\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0$ и дисперсией $\langle \theta_{ij}^2 \rangle = \gamma k_B T / h$, где h – время корреляции; ω^R – весовая функция, зависящая от r .

Амплитуда диссипативной и случайной силы задается флуктуационно-диссипативной теоремой. При равновесии система характеризуется статистикой Гиббса–Больцмана в каноническом ансамбле [45], что гарантирует условие:

$$\omega^R(r_{ij}) = \sqrt{\omega^D(r_{ij})} = \begin{cases} r_c - r_{ij}, & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (5)$$

Существует связь между константами γ и ζ , обеспечивающая отклик системы на изменение энергии или температуры [46]

$$\zeta^2 = 2\gamma k_B T \quad (6)$$

Взаимодействие полимерных сегментов и взаимодействие с поверхностью описываются энергетическим параметром a_{ij} , который связан с параметром Флори–Хаггинса линейной зависимостью [46]:

$$a_{ij} = \frac{\chi}{0.286} + a_{ii} \quad (7)$$

Здесь параметр a_{ii} описывает взаимодействия между частицами одного сорта; он принимается равным $a_{ii} = 25$. Было показано [46], что при данном значении a_{ii} и плотности исследуемой системы $\rho = 3$ верно воспроизводится сжимаемость жидкой воды при нормальных условиях.

В данной работе моделировали тонкую пленку АВ-сополимера, помещенную в прямоугольную ячейку на твердой подложке. Рассматривали два варианта: расплав АВ-сополимера, заключенный между гладкими однородными стенками (данная система служила в качестве реперной), и расплав АВ-сополимера вблизи паттернированной поверхности.

Согласно первому варианту, использовали расчетную ячейку с соотношением боковых осей $1 : \sqrt{3}/2$. Размер ячейки в латеральном направлении принимался равным $L_x = 22.5\sigma$, $L_y = 19.5\sigma$. Ограничивающие расплав стенки были фиксированы при $z = 0$ и $z = h$, где параметр h характеризует межплоскостное расстояние, которое варьировалось в широком интервале $h = 7 - 40\sigma$ ($h = 1 - 4d_0$, где d_0 характеризует период гексагональной цилиндрической морфологии в объеме). Отметим, что конкретные значения h , для которых осуществлялось моделирование, будут показаны на фазовой диаграмме. Длина цепи N соответствовала 20 диссипативным частицам. Композиционный состав сополимера оставался постоянным с объемной долей минорной А-компоненты ($f_A = 0.25$), что отвечает формированию гексагональной цилиндрической фазы в расплаве. Химическая несовместимость сегментов А и В задавалась ДДЧ-параметром $a_{AB} = 40$. Значению $a_{AB} = 25$ в методе ДДЧ отвечает нулевая величина параметра Флори–Хаггинса. Стенки, ограничивающие полимерный расплав, моделировались как гладкие однородные отражающие поверхности. Во всех расчетах верхняя поверхность W_t оставалась нейтральной к блокам А и В сополимера, тогда как нижняя поверхность W_b характеризовалась различным химическим сродством к минорной и мажорной компонентам. Данные взаимодействия описываются параметрами $a_{\alpha W_t}$ и $a_{\alpha W_b}$ (здесь и далее α определяет тип сегмента АВ-сополимера, $\alpha = A, B$). Для блоков сорта А выборка взаимодействий с W_b осуществлялась в интервале $a_{\alpha W_b} = 18 - 50$, что соответствует переходу от смачиваемой к несмачиваемой блоком А поверхности. Энергетические параметры системы обобщены в следующей матрице:

$$a = \frac{k_B T}{\sigma} \begin{pmatrix} & A & B & W_t & W_b \\ A & 25 & 40 & 25 & a_{\alpha W_b} \\ B & & 25 & 25 & 25 \\ W_t & & & 25 & 25 \\ W_b & & & & 25 \end{pmatrix},$$

где σ – характерный размер частицы.

Во втором варианте латеральные размеры ячейки составляли $L_x = L_y = 44.375\sigma$. В модели предполагалось, что объем над полимерной матрицей заполнен одноцентровыми молекулами “газа” (G). В результате формировалась межфазная граница полимер–газ (т.е. “свободная” поверхность). Введение этой поверхности предполагает воспроизведение условий физического эксперимента. В частности, “свободная” поверх-

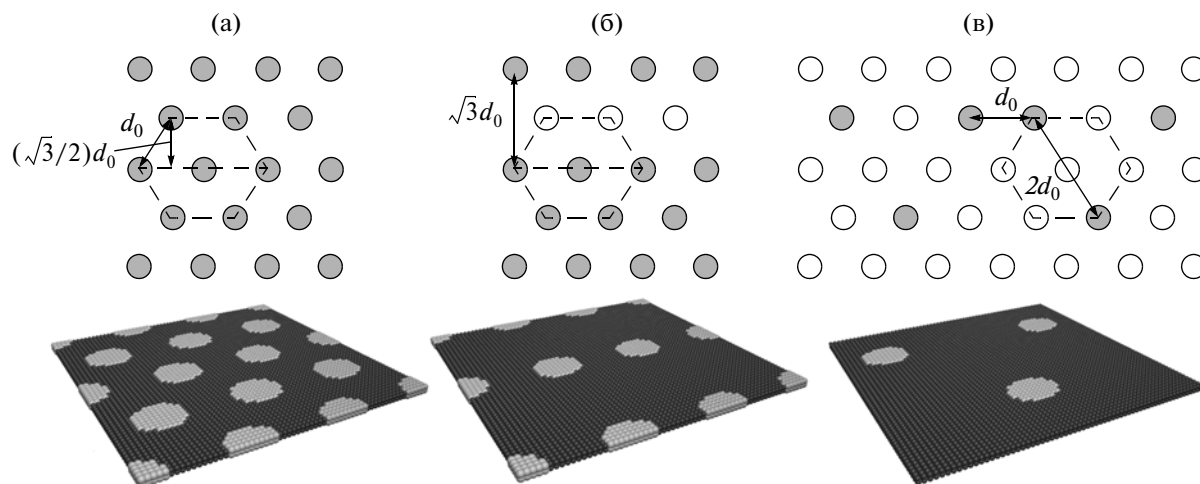


Рис. 1. Схематичное представление паттернированной поверхности: а – гексагональный паттерн, б – прямоугольный и в – треугольный. Пояснения в тексте.

ность может менять свою форму в процессе моделирования, и структура в объеме подстраивается под локально изменяющуюся толщину пленки. Взаимодействие “свободной” поверхности с полимером определялось параметром $a_{\alpha G}$, который выбирали, чтобы предотвратить диффузию полимерных звеньев в газовую фазу. Таким образом, система состояла из двух несмешиваемых фаз. Верхняя стенка моделировалась как гладкая однородная отражающая поверхность, а нижняя представляла собой паттернированную поверхность и состояла из двух плотных слоев диссипативных частиц, что позволяло избежать проникновения сополимерных звеньев сквозь поверхность. Расстояние между соседними частицами в слое равно $\sigma r^{-1/3}$ (плотность моделируемой системы $\rho = 3$), тогда как расстояние между слоями было фиксировано при $0.8 \sigma r^{-1/3}$. Сила взаимодействия между неподвижными частицами паттерна была выбрана такой же, как для движущихся диссипативных частиц. В процессе моделирования позиции частиц, принадлежащих поверхности, не изменялись. Однако во всех вычислениях диссипативной силы этим частицам приписывалась скорость, случайным образом выбранная из распределения Максвелла–Больцмана и соответствующая заданной температуре. Это делалось для того, чтобы избежать температурных градиентов вблизи поверхности.

Паттернированная поверхность включала домены двух типов С и D с различным химическим сродством к блокам А и В сополимера. Взаимодействия характеризуются энергетическими параметрами $a_{\alpha C}$ и $a_{\alpha D}$. Параметры взаимодействия в моделируемой пятикомпонентной системе представлены следующей матрицей:

$$a = \frac{k_B T}{\sigma} \begin{pmatrix} & A & B & C & D & G \\ A & 25 & 45 & 10 & 50 & 50 \\ B & & 25 & 50 & 10 & 50 \\ C & & & 25 & 25 & 50 \\ D & & & & 25 & 50 \\ G & & & & & 25 \end{pmatrix}$$

Объемные доли “газа” и полимера в моделируемой ячейке составляли 0.2 и 0.8. Общую длину сополимерной цепи выбирали из соображений соответствия периода формируемой сополимерной структуры естественному периоду паттерна. В представленной работе $N = 32$ с долей А-сегментов $f_A = 0.25$. С учетом выбранных параметров система содержала $n = 9451$ цепь АВ-сополимера и 75645 частиц “газа”.

Во втором варианте рассматривали три типа паттерна: гексагональный, прямоугольный и треугольный. Гексагональный паттерн представляет проекцию гексагонально упакованных цилиндрических доменов в плоскости xu с периодом d_0 (рис. 1а). Предполагалось, что минорные области 2D гексагонального массива заполнены сегментами типа С, тогда как оставшаяся площадь содержала сегменты типа D. Доля С-сегментов была фиксирована при $f_C = \pi/8\sqrt{3} = 0.2267$. Прямоугольный паттерн получается при удалении из гексагонального четных или нечетных рядов С-доменов (рис. 1б). Данный паттерн определяется двумя характерными масштабами длины d_0 и $\sqrt{3}d_0$, что позволяет говорить о соразмерности с гексагональной морфологией в объеме. Доля С-компоненты для прямоугольного паттерна составляет $f_C = \pi/16\sqrt{3} = 0.1134$. Наконец, треугольный паттерн, также полученный из гексагональ-

ного, имеет два характерных масштаба длины d_0 и $2d_0$ (рис. 1в). Каждый паттерн был образован 8192 диссипативными частицами.

Моделирование второго варианта проводили в ансамбле NPAT. Температура в системе поддерживалась стандартным термостатом ДДЧ [46]. Для контроля давления использовали алгоритм баростата Ланжевена [47]. В условиях постоянного давления объем ячейки может изменяться. В результате влияние размера моделируемой ячейки на конечную морфологию системы ослабевает.

В общем случае уравнения движения для баростата Ланжевена выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}} &= \mathbf{v} + \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r} \\ \dot{\mathbf{v}} &= m^{-1} \mathbf{F} - \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{v} - N_f^{-1} \text{Tr}[\boldsymbol{\eta}] \mathbf{v} \\ \dot{\boldsymbol{\eta}} &= M^{-1} \left[V(\mathbf{P} - \mathbf{P}_0) + N_f^{-1} \left(\sum_i m_i v_i^2 \right) \mathbf{E} + \mathbf{R} \right] - \gamma_L \boldsymbol{\eta} \quad (8) \\ \dot{\mathbf{H}} &= \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{H} \\ \dot{V} &= \text{Tr}[\boldsymbol{\eta}] V, \end{aligned}$$

где \mathbf{r} , \mathbf{v} и \mathbf{F} ($= \mathbf{F}^C + \mathbf{F}^D + \mathbf{F}^R$) – векторы координат, скорости и силы; $N_f = 3n(N - 1)$ – число степеней свободы в системе; $\boldsymbol{\eta}$ – тензор коэффициентов трения, а M и $\gamma_L = (3nNk_B T / 4\pi^2 M)^{1/2}$ – связанные с ними масса и параметр трения соответственно; \mathbf{E} – единичная матрица; \mathbf{H} – матрица, составляющими которой являются три главных вектора базовой ячейки \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} (объем системы V выражается как $V = \det(\mathbf{H})$); \mathbf{P}_0 – тензор внешнего давления; \mathbf{P} – мгновенный тензор давления, который задается вириальным уравнением

$$P_{\alpha\beta} = V^{-1} \left(\sum_i m_i (\mathbf{v}_i)_\alpha (\mathbf{v}_i)_\beta + \sum_i (\mathbf{F}_i^C)_\alpha (\mathbf{r}_i)_\beta \right) \quad (9)$$

($\alpha, \beta = x, y, z$)

Стохастический тензор \mathbf{R} в уравнении (8) подчиняется распределению Гаусса с нулевым средним и дисперсией $(2M\gamma_L k_B T / \Delta t)^{1/2}$ и определяется как

$$\langle R_i(t) R_j(t') \rangle = 2M\gamma_L k_B T \delta_{ij} \delta(t - t'), \quad (10)$$

где Δt – шаг интегрирования уравнений движения. Рассматривается моделирование в ансамбле NPAT, в котором система подчиняется уравнению движения

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \eta_{\alpha\beta}(t) &= \\ &= \begin{cases} M^{-1} \left[V(t) (P_{zz}(t) - P_{zz}^{(0)}) + \right. \\ \left. + N_f^{-1} \sum_i m_i v_i^2(t) + R_{zz}(t) \right] - \gamma_L \eta_{zz}(t), & \alpha = \beta = z, \\ 0, & \alpha, \beta \neq z. \end{cases} \quad (11) \end{aligned}$$

В рассматриваемой модели продольные размеры ячейки L_x и L_y фиксировались, чтобы поддерживать постоянную площадь поверхности $A = L_x \times L_y$, тогда как высота ячейки L_z (равная h) могла флуктуировать, согласуя внутреннее нормальное давление моделируемой системы и приложенное внешнее давление $P_{zz}^{(0)}$. Интегрирование уравнений движения (8)–(11) осуществляли с помощью модифицированного скоростного алгоритма Верле [48]. Шаг интегрирования $\Delta t = 0.05$, что обеспечивает необходимую точность решения схемы Верле при $\gamma_L = 1$.

Оптимальная величина давления предварительно получена при моделировании пленок в ансамбле NVT с фиксированной плотностью $\rho^3 = 3$ и составляла $36.744 k_B T / \sigma^3$. При моделировании в ансамбле NPAT найденное значение внешнего давления позволяло поддерживать среднюю плотность частиц ДДЧ в системе вблизи первоначально заданной величины.

После установления равновесного состояния в системе моделирование продолжалось 2×10^6 и более временных шагов. В течение указанного продуктивного периода проводили усреднение наблюдаемых характеристик. В обоих вариантах периодические граничные условия накладывались в латеральных направлениях. Температура оставалась постоянной $T = 1 k_B^{-1}$. Все вычисления проводили с использованием параллельной программы ДДЧ.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расплав сополимера, ограниченный однородными поверхностями

Рассмотрим влияние однородных гладких поверхностей на морфологию расплава АВ-сополимера в пленке. Такая система будет служить в качестве реперной при дальнейшем сопоставлении ее с поведением расплава вблизи паттернированных поверхностей. Был проведен систематический анализ влияния толщины пленки и поверхностных полей. Для этого рассматривали пленки, толщина которых достигала четырех периодов гексагональной структуры в объеме $h = 4d_0$. Интервал взаимодействий блок A/W_b включал моделирование трех типов границ пленки: нейтральные, смачиваемые и несмачиваемые. На рис. 2 показана фазовая диаграмма, характеризующая формирование перпендикулярной C_{\perp} и параллельной C_{\parallel} цилиндрической морфологии при варьировании толщины пленки h и энергетического ДДЧ параметра взаимодействия блоков АВ-сополимера с поверхностями. Представлены результаты моделирования для трех упомянутых

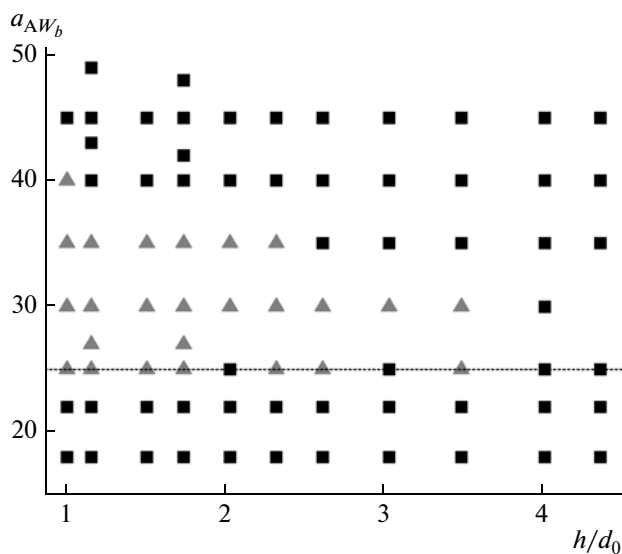


Рис. 2. Фазовая диаграмма расплава АВ-сополимера, ограниченного химически однородными поверхностями. Структура C_{\perp} показана треугольниками, структура C_{\parallel} – квадратами. Пояснения в тексте.

типов поверхности. Рассмотрен случай асимметричных (верхняя подложка нейтральна для обоих блоков АВ-сополимера, нижняя является селективной) и симметричных поверхностей (обе подложки нейтральны для АВ-сополимера). Каждая точка на фазовой диаграмме получена согласно трем независимым расчетам. Наиболее простым оказывается случай смачиваемой поверхности (область при $a_{AW_b} < 25$, где a_{AW_b} – энергетический параметр ДДЧ взаимодействия блока А с нижней подложкой). В этой области поверхностных полей стабилизируется морфология C_{\parallel} для любой толщины пленки. Морфология C_{\parallel} наблюдалась экспериментально в работах [49, 50] для сополимеров ПБ–ПС и полиизопрен–ПС с ПС-матрицей.

В случае нейтральных границ $a_{AW_b} = 25$ появляется конкуренция между структурами C_{\perp} и C_{\parallel} . В пленках, толщина которых не превышает $2d_0$ (т.е. в очень тонких пленках), выигрывает структура C_{\perp} . При возрастании толщины пленки появляется морфология C_{\parallel} , которая оказывается стабильной при $h = md_0$ ($m = 1, 2, 3, \dots$), тогда как при $h = (m + 1/2)d_0$ формируется структура с перпендикулярной ориентацией доменов C_{\perp} . Данное поведение согласуется с результатами, полученными ранее теоретически [51, 52]. В случае несмачиваемой поверхности – в режиме слабого отталкивания минорного блока от подложки (область $25 < a_{AW_b} < 40$) – фаза C_{\perp} оказывается устой-

чивой при толщине пленки, не превышающей $2.5d_0$. Однако с ростом степени селективности, т.е. с увеличением энергии отталкивания минорной компоненты от поверхности $a_{AW_b} \geq 40$, фаза C_{\perp} переходит в фазу C_{\parallel} , которая остается единственно возможной на всем интервале рассмотренных межплоскостных расстояний h . Переход $C_{\perp} \rightarrow C_{\parallel}$ сопровождается эффектом адсорбции мажорного блока на поверхности, так как в этом случае обеспечивается выигрыш в свободной энергии системы. При этом причина глобальной перестройки морфологии заключается в том, что смешанная структура энергетически оказывается менее выгодной по сравнению с однородной структурой C_{\parallel} [53]. Результаты данного моделирования показывают, что при увеличении толщины пленки до $4d_0$ и выше не наблюдается конкуренции между перпендикулярной и параллельной цилиндрическими фазами. Формируется единственно устойчивая морфология C_{\parallel} , оказывающаяся стабильной во всей области энергетических взаимодействий с поверхностью (переход от смачиваемой к несмачиваемой поверхности).

Основной вывод из анализа фазовой диаграммы состоит в том, что область стабильности структуры C_{\perp} ограничена толщиной пленки $h \approx 2.5d_0$ и достаточно узкой областью взаимодействия полимер–поверхность, а именно $\Delta a_{\alpha S} = a_{AS} - a_{BS} \approx 15$. Потому возникает вопрос, можно ли добиться формирования морфологии C_{\perp} при $h > 3d_0$ вблизи селективно адсорбирующей поверхности.

Влияние паттернированной поверхности

Равновесные морфологии блок-сополимеров, взаимодействующих с паттернированной поверхностью, определяются суперпозицией следующих трех вкладов в свободную энергию системы: взаимодействием мономер–мономер, взаимодействием полимер–паттерн и энтропийными потерями при растяжении цепей в режиме сильной сегрегации. Влияние паттерна на равновесную морфологию может носить либо локальный, либо глобальный характер. Взаимодействия полимер–паттерн связаны с локальным профилем плотности мономеров вблизи паттернированной поверхности, т.е. с энергией поверхности. Интуитивно понятно, что в этом случае влияние паттерна на равновесное состояние сополимерной пленки должно проявляться только вблизи поверхности, тогда как степень этого влияния на распределение сегментов блок-сополимера должна быстро убывать при удалении от поверхности в объем. Однако, как показало моделирование, эффект паттерна носит глобальный харак-

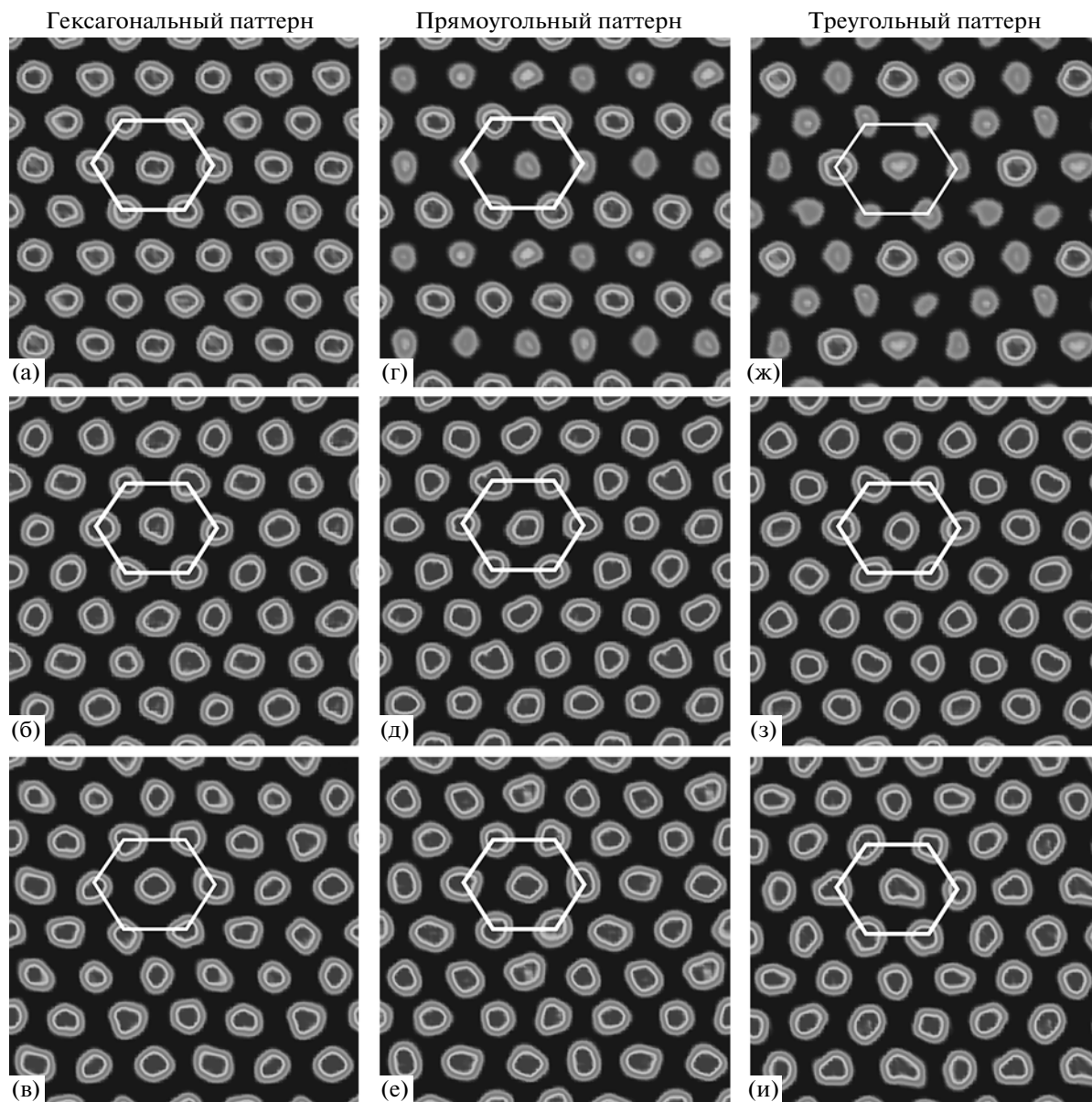


Рис. 3. 2D-Профили плотности А-сегментов сополимера АВ. Срезы в плоскости xz сделаны для гексагонального (а, б, в), прямоугольного (г, д, е) и треугольного (ж, з, и) паттернов при $z = 1\sigma$ (а, г, ж), $z = 20\sigma$ (б, д, з) и $z = 49\sigma$ (в, е, и). 2D-Профили плотности представлены в расчетной ячейке, удвоенной в латеральных направлениях для визуальной наглядности.

тер, так как распространяется на весь объем пленки. Данный эффект, влияющий также на предпочтительную ориентацию блок-сополимерных доменов, сильно зависит от геометрии паттерна и поверхностных полей. Для проверки степени передачи паттерна в объем были выбраны пленки, толщина которых составляла $4d_0$. Как было показано выше, в пленках такой толщины вблизи однородных поверхностей стабильной оказывается морфология C_{\parallel} во всем интервале взаимодействия минорного блока А с поверхностью, а стабильность C_{\perp} наблюдается в очень уз-

кой области h . Возникает вопрос, как изменится ситуация в присутствии паттернированной поверхности и влияет ли плотность паттерна на морфологию в объеме.

Рассмотрим влияние гексагонального паттерна на морфологию в объеме. Анализ распределения плотности звеньев в пленке характеризует детальную картину передачи паттерна. Для этого были сделаны срезы распределения плотности по системе вблизи поверхности и в середине пленки, а также вблизи межфазной границы полимер–газ. Распределение плотности ком-

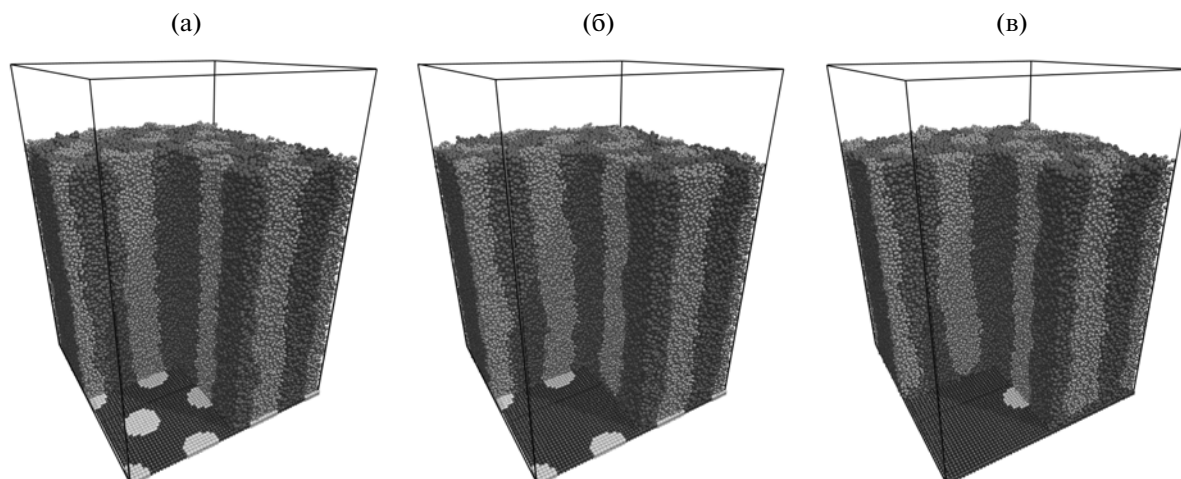


Рис. 4. Равновесная морфология гексагональной фазы, индуцируемой на различных паттернированных поверхностях: а – гексагональный паттерн, б – прямоугольный и в – треугольный.

поненты А при различном удалении от паттернированной поверхности (рис. 3а–3в) позволяет заключить, что гексагональный паттерн индуцирует цилиндрическую морфологию с дальним порядком по всей толщине пленки. Отметим, что результаты компьютерного моделирования, полученные в данной работе, не противоречат экспериментальному исследованию самоорганизации блок-сополимеров вблизи поверхности с гексагональным рисунком [32].

Далее рассмотрим, какое влияние оказывает плотность паттерна на структуру сополимера и ее периодичность. На рис. 1б и 1в представлены прямоугольный и треугольный паттерны, полученные из гексагонального паттерна путем уменьшения его плотности в 2 и 4 раза соответственно. Прямоугольный и треугольный паттерны имеют два различных характеристических масштаба длины. При этом один из паттернов (треугольный) не соразмерен с периодом сополимера в объеме. Известно, что рисунок паттерна может передаваться в объем в случае согласования геометрии паттерна с плоским сечением морфологии объемной фазы; иными словами должна существовать соразмерность между периодом паттерна и периодом объемной фазы, что приводит к предпочтительной перпендикулярно ориентированной цилиндрической структуре [54]. На рис. 3 представлены 2D-профили плотности А-сегментов. Область повышенной плотности компоненты А сосредоточена в сферических областях. Срезы в плоскости xz , сделанные при различных значениях z , для прямоугольного паттерна показывают, что вблизи поверхности существует область пониженной плотности минорной компоненты А (рис. 3г). Объясняется это тем, что смачивание поверхности блоком А происходит только в областях, занимаемых частицами типа С.

Подобный эффект пониженной плотности наблюдается и для треугольного паттерна (рис. 3ж). Проявляется локальный характер влияния поверхностного поля на структуру в объеме. Этот эффект вызывает деформацию цилиндрических доменов вблизи подложки. Домены, положение которых не совпадает со смачиваемыми С-областями паттернированной поверхности, деформируются из цилиндрических в сфероцилиндрические, что позволяет избежать энергетически невыгодных контактов с несмачиваемой А-сегментами площадью подложки. Для сравнения можно рассмотреть результирующие структуры, сформированные на трех паттернах (рис. 4). Как видно, внутри пленки не наблюдается заметной разницы в распределении плотности минорной компоненты для систем с разреженным паттерном и в случае плотного гексагонального паттерна (рис. 3б, 3д и 3з). Процесс направленного фазового разделения во всех случаях приводит к образованию хорошо организованной структуры, в которой вертикальные цилиндры обладают симметрией шестого порядка. Цилиндрические структуры с пятью или семью соседями не наблюдались. Белый контур на рис. 3 визуально показывает, что период гексагонального паттерна копируется и передается в объем с высокой точностью даже в пленках с разреженными паттернами. Такой эффект связан с процессом интерполяции паттерна, который заключается в удвоении частоты рисунка поверхности образуемой в объеме морфологией. Полученный результат был установлен экспериментально для разреженного паттерна [37].

На основании анализа распределения плотности вдоль нормали к поверхности (рис. 5) можно заключить, что профили плотности показывают наличие некоторой структуры вблизи границы

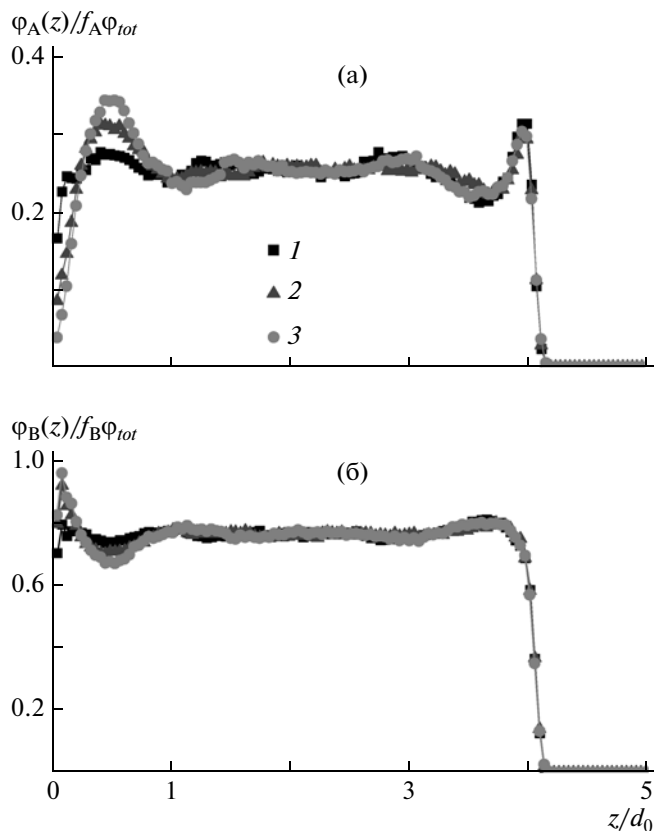


Рис. 5. Распределение плотности блоков А (а) и В (б) вдоль нормали к поверхности, образуемой гексагональным (1), прямоугольным (2) и треугольным (3) паттернами.

раздела полимер–подложка: вблизи прямоугольного и треугольного паттернов образуется смачиваемый слой из мажорной компоненты (рис. 5б), и далее следует слой, формируемый минорной компонентой (рис. 5а). При этом для гексагонального паттерна наблюдается равномерное распределение плотности мажорной компоненты. Повышение плотности В-сегментов вблизи разреженных паттернов подтверждает наличие локальной деформации тех цилиндров, концы которых не совпадают с С-доменами паттерна. Данная структура исчезает на расстоянии примерно $1d_0$ от паттернированной поверхности. Плотность обеих компонент практически постоянна в середине пленки и не отличается для трех типов паттернов, исследуемых в данной работе. Равномерное распределение плотности сегментов сорта А и В в объеме пленки отвечает формированию цилиндрической морфологии, ориентированной перпендикулярно паттернированной поверхности. Это является еще одним подтверждением того, что индуцированное поверхностью упорядочение распространяется вглубь образца. В верхней части моделируемой ячейки вблизи межфазной границы полимер–газ плот-

ность полимерной компоненты остается достаточно высокой.

Сравнивая мгновенные снимки системы (рис. 4), а также профили плотности сегментов А (рис. 3в, 3е, 3и), можно заметить, что в верхней части достаточно толстых пленок (вблизи свободной поверхности) ориентация цилиндров несколько отличается от средней. Наблюдается незначительное отклонение центров цилиндров в плоскости xu от их равновесного положения (белый гексагональный контур на рис. 3). Возникновение подобных дефектов можно объяснить тем, что в режиме умеренной сегрегации, рассматриваемом в данной работе ($a_{AB} = 45$), межфазная граница между доменами А и В достаточно сильно флуктуирует из-за наличия теплового шума. Можно предположить, что дальнейшее увеличение толщины пленки приведет к заметному ухудшению качества воспроизведения паттерна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamley I.W. The Physics of Block Copolymers. New York: Oxford Univ. Press, 1998.
2. Block Copolymers in Nanoscience / Ed. by M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2006.
3. Bates F.S., Fredrickson G.H. // Phys. Today. 1999. V. 52. № 2. P. 32.
4. Hamley I.W. // Nanotechnology. 2003. V. 14. P. R39.
5. Leibler L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
6. Matsen M.W., Schick M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 16. P. 6761.
7. Fredrickson G.H. The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers. New York: Oxford Univ. Press, 2006.
8. Erukhimovich I.Ya. // Nanostructured Soft Matter. Experiment, Theory, Simulation and Perspectives / Ed. by A.V. Zvelindovsky. Dordrecht: Springer, 2007. P. 327.
9. Fasolka M.J., Mayes A.M. // Ann. Rev. Mater. Res. 2001. V. 31. P. 323.
10. Krausch G., Mergele R. // Adv. Mater. 2002. V. 14. P. 1579.
11. Segalman R.A. // Mater. Sci. Eng. R. 2005. V. 48. P. 191.
12. Stoykovich M.P., Nealey P.F. // Mater. Today. 2006. V. 9. № 9. P. 20.
13. Darling S.B. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. № 10. P. 1152.
14. Black C.T. // ACS Nano. 2007. V. 1. № 3. P. 147.
15. Olson D.A., Chen L., Hillmeyer M.A. // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 3. P. 869.
16. Hamley I.W. // Prog. Polym. Sci. 2009. V. 34. № 11. P. 1161.
17. Van Zoelen W., ten Brinke G. // Soft Matter. 2009. V. 5. P. 1568.
18. Marencic A.P., Register R.A. // Ann. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2010 (in press).

19. *Tsarkova L., Sevink G.J.A., Krausch G.* // *Adv. Polym. Sci.* 2010. V. 227. P. 33.
20. *Lin Z., Kim D.H., Wu X., Boosahda L., Stone D., LaRose L., Russell T.P.* // *Adv. Mater.* 2002. V. 14. № 19. P. 1373.
21. *Tsarkova L., Knoll A., Krausch G., Magerle R.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 10. P. 3608.
22. *Kim S.O., Solak H.H., Stoykovich M.P., Ferrier N.J., de Pablo J.J., Nealey P.F.* // *Nature.* 2003. V. 424. P. 411.
23. *Cheng J.Y., Mayes A.M., Ross C.A.* // *Nature Mater.* 2004. V. 3. № 11. P. 823.
24. *Stoykovich M.P., Muller M., Kim S.O., Solak H.H., Edwards E.W., de Pablo J.J., Nealey P.F.* // *Science.* 2005. V. 308. № 5727. P. 1442.
25. *Stoykovich M.P., Kang H., Daoulas K.C., Liu G., Liu C.C., de Pablo J.J., Müller M., Nealey P.F.* // *ACS Nano.* 2007. V. 1. № 3. P. 168.
26. *Segalman R.A., Schaefer K.E., Fredrickson G.H., Kramer E.J., Magonov S.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 12. P. 4498.
27. *Rockford L., Liu Y., Mansky P., Russell T.P., Yoon M., Mochrie S.G.J.* // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. № 12. P. 2602.
28. *Edwards E.W., Montague M.F., Solak H.H., Hawker C.J., Nealey P.F.* // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. № 15. P. 1315.
29. *Wang J.-Y., Chen W., Russell T.P.* // *Unconventional Nanopatterning Techniques and Applications* / Ed. by J.A. Rogers, H.H. Lee. Hoboken: Wiley, 2009. P. 233.
30. *Нератова И.В., Павлов А.С., Халатур П.Г.* // *Высокомолек. соед. А.* 2010. Т. 52. № 1. С. 89.
31. *Cheng J.Y., Rettner C.T., Sanders D.P., Kim H.-C., Hinsberg W.D.* // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. № 17. P. 3155.
32. *Ruiz R., Kang H., Detcheverry F.A., Dobisz E., Kercher D.S., Albrecht T.R., de Pablo J.J., Nealey P.F.* // *Science.* 2008. V. 321. P. 936.
33. *Bitá I., Yang J.K.W., Jung Y.S., Ross C.A., Thomas E.L., Berggren K.K.* // *Science.* 2008. V. 321. P. 939.
34. *Tada Y., Akasaka S., Yoshida H., Hasegawa H., Dobisz E., Kercher D., Takenaka M.* // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 23. P. 9267.
35. *Tada Y., Akasaka S., Takenaka M., Yoshida H., Ruiz R., Dobisz E., Hasegawa H.* // *Polymer.* 2009. V. 50. P. 4250.
36. *Xiao S., Yang X., Park S., Weller D., Russell T.P.* // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 2516.
37. *Yang X.-M., Wan L., Xiao S., Xu Y., Weller D.K.* // *ACS Nano.* 2009. V. 3. P. 1844.
38. *Ji S., Liu C.-C., Liu G., Nealey P.F.* // *ACS Nano.* 2010. V. 4. P. 599.
39. *Park S., Lee D.H., Xu J., Kim B., Hong S.W., Jeong U., Xu T., Russell T.P.* // *Science.* 2009. V. 323. P. 1030.
40. *Detcheverry F.A., Pike D.Q., Nealey P.F., Müller M., de Pablo J.J.* // *Faraday Disc.* 2010. V. 144. P. 111.
41. *Detcheverry F.A., Pike D.Q., Nagpal U., Nealey P.F., de Pablo J.J.* // *Soft Matter.* 2009. V. 5. P. 4858.
42. *Daoulas K.C., Müller M., Stoykovich M.P., Kang H., de Pablo J.J., Nealey P.F.* // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 1284.
43. *Tang Ch., Lennon E.M., Fredrickson G.H., Kramer E.J., Hawker C.J.* // *Science.* 2008. V. 322. P. 429.
44. *Hoogerbrugge P.J., Koelmann J.M.V.A.* // *Europhys. Lett.* 1992. V. 19. № 3. P. 155.
45. *Español P., Warren P.B.* // *Europhys. Lett.* 1995. V. 30. № 4. P. 191.
46. *Groot R.D., Warren P.B.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. № 11. P. 4423.
47. *Quigley D., Probert M.* // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120. № 24. P. 11432.
48. *Jakobsen A.F.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. № 2. P. 029901.
49. *Harrison C., Park M., Chaikin P.M., Register R.A., Adamson D.H., Yao N.* // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 7. P. 2185.
50. *Harrison C., Adamson D.H., Cheng Z., Sebastian J.M., Sethuraman S., Huse D.A., Register R.A., Chaikin P.M.* // *Science.* 2000. V. 290. № 5496. P. 1558.
51. *Matsen M.W.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. № 18. P. 7781.
52. *Matsen M.W.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 16. P. 5512.
53. *Fasolka M.J., Mayes A.M.* // *Ann. Rev. Mater. Res.* 2001. V. 31. P. 323.
54. *Neratova I.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 487. P. 297.