Физика и техника цилиндрических магнитных доменов. М., 1983. С. 38—60. [3] Белов К. П., Белянчикова М. А., Левитин Р. З., Никитин С. А. Редкоземельные ферро- и антиферромагиетики. М., 1965. С. 201—209. [4] Parker S. G.// //Solid State Comm. 1979. 31. Р. 403—408. [5] Бажажин Г. А. и др.//ЖТФ. 1985. 55, № 2. С. 396—399. [6] Ильичева Е. Н., Федюнин Ю. Н., Старостин Ю. В., Бажажин Г. А.//ХVI Всесоюз. конф. по физике магнитных явлений. Тезисы докл. Тула, 1983. С. 347—348. [7] Pordavi-Horvath M., Věrtesy G.//Когр. fiz. kut inter. 1984. N 119. P. 22—28.

Поступила в редакцию 11.08.86

#### ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 1

## УДК 541.6:513.83

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ РАЗВЕТВЛЕННЫХ Макромолекул

### Т. А. Юрасова, А. Н. Семенов

(кафедра физики низких температур)

Использована модель «полимерная цепь в решетке препятствий». Найден эффективный потенциал, отражающий усредненное воздействие окружающих макромолекул на данное ответвление. Определено время релаксации напряжения в расплаве разветвленных цепей.

Динамические свойства расплавов линейных макромолекул теоретически изучались в работах [1-3]. Теория дает удовлетворительное согласие с экспериментом, хотя существует ряд расхождений, которые еще не нашли объяснения [4-5]. В последнее время появляется все больше работ, посвященных динамике цепей с разветвлениями [6-12]. Расплавы разветвленных макромолекул обладают особыми свойствами; в частности, эксперименты свидетельствуют об очень сильной — близкой к экспоненциальной — зависимости вязкости и времени релаксации напряжения в таких расплавах от числа звеньев в макромолекулах [10-12].

При теоретическом исследовании этих зависимостей [6—9] оказался плодотворным подход, разработанный для описания динамики линейных цепей [1—3]. Он основан на представлении о рептациях и примитивном пути, которые вводятся следующим образом.

В расплаве свобода передвижения каждой цепи ограничена из-за множества зацеплений с другими цепями. Можно представить себе, что зацепления образуют некоторую трубку, внутри которой движется данная макромолекула. Полное выползание цепи из первоначальной трубки и заметное изменение формы самой трубки происходит примерно за одно и то же время, которое называется временем рептаций.

В модели рептаций трубку считают неподвижной. Такое приближение вполне допустимо: по крайней мере в расплаве цепей одинаковой длины процесс обновления трубки не играет существенной роли [1, 13]. Кроме того, при изучении крупномасштабного движения достаточно следить за перемещением цепи только вдоль примитивного пути, т. е. вдоль оси трубки [2, 4]. (По определению Эдвардса [14], примитивный путь — это кратчайшая линия между концами цепи, которая топологически эквивалентна самой цепи по отношению к зацеплениям; очевидно, примитивный путь между соседними зацеплениями — это отрезок прямой.)

Подобные представления были использованы в [8-9] при исследовании движения звездообразных макромолекул в расплаве. Авторы предполагали, что характерное время движения «звезды» полностью определяется временем рептаций любой из ее ветвей. Тогда для описания динамического поведения «звезды» достаточно рассмотреть движение свободного конца одного ответвления по своему примитивному пути. Влияние окружающих цепей было учтено в [8, 9] при помощи среднего поля: считалось, что движение конца ветви в расплаве происходит так же, как диффузия в эффективном потенциальном поле U, в котором каждому значению длины примитивного пути m ответвления соответствует определенное значение потенциала.

Для расчетов в [8, 9] был использован квадратичный по *m* потенциал. В результате для вязкости и времени релаксации получились почти экспоненциальные зависимости от молекулярной массы — с медленно меняющимся предэкспоненциальным множителем [9].

Однако оставалось неясным, насколько хорошо выбранный квадратичный потенциал соответствует реальному взаимодействию между цепями в расплаве. Поскольку результаты расчетов вязкости и времени релаксации могут оказаться чувствительными к выбору потенциала, исходные предпосылки работ [8, 9] требуют уточнения. Конкретный вид потенциала должен быть определен с учетом особенностей движения цепей в расплаве, структуры самих цепей, плотности зацеплений. Тогда он может быть использован для более точного и более носледовательного описания реологических свойств расплавов разветвленных макромолекул.

В связи с этим в настоящей работе ставилась задача: найти точную форму для потенциала U(m) и на основе его вычислить зависимость максимального времени релаксации разветвленной макромолекулы от числа звеньев в ответвлении.

1. Модель. Рассмотрим длинную цепь с одним ответвлением (рис. 1, а). Вместо трубки здесь удобно использовать представление о

د ۰.	a			б						<b>B</b>						2					
*	×	: <b>X</b>	×			×	×	×	×۰	×	 ×	i x	×	×	×	:	×	×	×	×	×
<b>.</b> *	×	×	×	×	•	×	×	×	×	×	 , <b>x</b>	. ×	×	. ×.	×	:	×	×	×	×	×
*	×	×	×	×		×	×	×	<b>x</b> ,	×	<b>.</b> ×	×	×	×	×		×	<b>.</b> ×	×.	×	×
×	×	×	×	×.	÷.;	*	×	×	×	×	×	. ×	×	×	×.		×	×	×	×	×
*	x A	TXI	4 <sub>2 ×</sub>	×		x	×	I, x A	ż×	×	×	· x /	4, × 4	1 <sub>2</sub> ×	×		×	×A	, × A	2 ×	×.

Рис. 1. Цепь с одним ответвлением в решетке зацеплений. При продвижении основной цепи на один шаг решетки точка ветвления перемещается из  $A_1$  в  $A_2$ ; боковая цепь релаксирует к новому положению равновесия (a - e)

решетке зацеплений [1], т. е. считать, что все возможные зацепления данной макромолекулы с другими цепями составляют каркас пространственно-периодической решетки.

Пусть N — число мономерных звеньев во всей боковой цепи, а  $N_c$  — среднее число звеньев между соседними зацеплениями (предполагается, что  $N \gg N_c$ ). Тогда  $n = N/N_c$  — число зацеплений вдоль боковой цепи.

Продвижение основной цепи вдоль самой себя на один период решетки сопровождается рептационным переползанием боковой цепи из

•одного промежутка решетки в соседний (рис. 1, *a-г*) — релаксацией •боковой цепи. Отсюда ясно, что время рептации основной цепи (т. е. время, за которое основная цепь покидает свою первоначальную трубку) гораздо больше времени релаксации ответвления. Поэтому точку ветвления можно считать неподвижной и следить лишь за движением свободного конца боковой цепи.

Для этого удобно ввести координату m — число шагов примитивного пути для ответвления, измеренное в периодах решетки. В процессе рептации боковой цепи из положения «в» в положение «г» на рис. 1 m меняется от нуля до некоторого равновесного значения порядка n.

2. Метод расчета. Одному и тому же числу шагов примитивного пути m соответствует, вообще говоря, множество различных конформаций боковой цепи. Можно рассчитать число Q(m, n) всех возможных конформаций с данным значением m и вероятность P(m, n) этого значения m.

Под влиянием окружающих макромолекул движение боковой цепи происходит так, как если бы свободный конец находился в эффективном внешнем потенциальном поле *U*, которое зависит от координаты *m*. Вероятности различных значений *m* в состоянии термодинамического равновесия определяются больцмановским множителем:

$$P(m, n) \sim \exp(-U/T)$$
.

(1)

Зная стационарное распределение вероятностей (1), можно найти эффективный потенциал U, отражающий усредненное воздействие друтих цепей на данную цепь. Далее можно вычислить различные динамические характеристики цепи с ответвлением, рассматривая диффузию свободного конца ответвления в потенциальном поле U(m).

3. Распределение вероятностей. Для числа конформаций с данным значением *m* можно составить следующие рекуррентные соотношения (ср. [15]):

$$\{Q(m, n+1) = (z-1)Q(m-1, n) + Q(m+1, n),\$$

$$Q(1, n+1) = zQ(0, n) + Q(2, n),$$

тде z – координационное число решетки. Для вероятности  $P=Q/z^n$  получаются соотношения

$$(zP(m, n+1) = (z-1)P(m-1, n) + P(m+1, n), zP(1, n+1) = zP(0, n) + P(2, n),$$

которые в непрерывном пределе дают следующее уравнение в частных производных [15]:

$$\frac{\partial P}{\partial n} = -\frac{z-2}{z} \frac{\partial P}{\partial m} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial m^2}.$$

Граничное условие для P(0, n) может быть найдено из условия нормировки

$$\int_{0}^{\infty} P(m,n) \, dm = 1.$$

Продифференцируем это соотношение по n и учтем уравнение (2). Тогда

$$\frac{\partial P}{\partial m}(0,n) = \frac{2(z-2)}{z} P(0,n).$$

71

(3)

(2)

Если рассматривать равенство (2) как уравнение диффузии, переменная *п* играет роль времени. Начальное условие имеет вид

$$P(m, 0) = 2\delta(m) \tag{4}$$

и также удовлетворяет условию нормировки при n=0.

Решение задачи (2)-(4) на полубесконечной прямой  $0 < m < +\infty$  ищем в виде

$$P(m, n) = p(m, n) \exp(m\zeta - n\zeta^2/2),$$

где  $\zeta = (z-2)/z$ ,  $0 < \zeta < 1$ . Тогда для функции p(m, n) получим уравнение канонического вида:

$$\frac{\partial p}{\partial n} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial m^2},$$

со следующими начальным и граничным условиями: .

$$p(m, 0) = 2\delta(m) e^{-m\xi},$$
  
$$\frac{\partial p}{\partial m}(0, n) = \zeta p(0, n).$$

Общее решение этой задачи имеет вид

$$P(m, n) = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} e^{m\zeta - \frac{n\zeta^2}{2} - \frac{m^2}{2n}} - \zeta e^{2m\zeta} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{n\zeta + m}{\sqrt{2n}}}^{\infty} e^{-x^2} dx.$$

При *n*≫1 вид решения упрощается:

$$P(m,n) \approx \frac{1}{\zeta} \sqrt{\frac{2}{\pi}} n^{-\frac{3}{2}} \left( m + \frac{1}{\zeta} \right) \exp\left( m\zeta - \frac{n\zeta^2}{2} - \frac{m^2}{2n} \right).$$
(5)

Функция (5) дает распределение вероятностей различных значений *m* — числа шагов примитивного пути для боковой цепи, которая содержит *n* зацеплений (при заданном положении точки ветвления).

4. Потенциал. В соответствии с уравнением (1) потенциал U = = - T In P. Подставляя сюда результат (5), находим:

$$u(m,n) \equiv U/T = (m-n\zeta)^2/(2n) - \ln(m+1/\zeta) + (3/2)\ln n + \ln(\zeta\sqrt{\pi/2}).$$
(6)

Помимо основного члена, пропорционального  $(m-n\zeta)^2$ , который уже приводился в работе [9], формула (6) дает еще логарифмическую поправку к потенциалу. Учет логарифмического слагаемого позволяет получить более точное выражение для времени релаксации ответвления, чем в работе [9]. Первая и вторая производные функции (6) равны соответственно

 $\frac{\partial u}{\partial m}\approx \frac{m}{n}-\zeta-\frac{1}{m+1/\zeta},\quad \frac{\partial^2 u}{\partial m^2}\approx \frac{1}{n}+\frac{1}{(m+1/\zeta)^2}.$ 

Отличие зависимости  $\frac{\partial u}{\partial m}(m)$  от линейной и  $\frac{\partial^2 u}{\partial m^2}(m)$  от константы заметно при малых значениях m  $(m \ll n)$ .

Можно формально положить, что значениям m < 0 соответствует ситуация, когда основная цепь продвинулась на один шаг, причем дли-

на примитивного пути для ответвления равна |m|. Тогда u(m, n) = = u(-m, n). Общий вид функций  $u(m), \frac{\partial u}{\partial m}(m)$  и  $\frac{\partial^2 u}{\partial m^2}(m)$  представлен на рис. 2. Два минимума в точках  $m = \pm n\zeta$  отвечают двум различным положениям равновесия боковой цепи — в соседних потенциальных ямах (см. рис. 1, *a*, *z*). Продвижение основной цепи вдоль самой себя на один шаг решетки зацеплений сопровождается переходом боковой цепи через потенциальный барьер: из одной ямы в другую. Время этого перехода как раз и будет временем рептации ответвления. По по-



Рис. 2. Зависимость потенциала  $u \equiv U/T$  (a) и его производных (б) от числа шагов *m* примитивного пути

рядку величины оно равно времени релаксации напряжения в расплаве звездообразных макромолекул и будет вычислено в следующем разделе.

5. Время рептации ответвления. Уравнение диффузии в потенциальном поле U имеет вид

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial m^2} + \frac{D}{T} \frac{\partial}{\partial m} \left( P \frac{\partial U}{\partial m} \right),$$

или

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial m} \left( \frac{\partial u^2}{\partial m} P + \frac{\partial P}{\partial m} \right),$$

где D - коэффициент рептационной диффузии ответвления.

При достаточно больших  $m \frac{\partial u}{\partial m} \approx m/n - \zeta$ ,  $\partial^2 u/\partial m^2 \approx 1/n$  и уравнение (7) переходит в уравнение диффузии с квадратичным потенциалом, уже рассмотренное Хелфандом и Пирсоном [8, 9].

В общем случае можно обратиться к методу Крамерса [16] и использовать его выражение для времени перехода частицы через потенциальный барьер между двумя соседними ямами:

$$\tau \sim \frac{1}{D} \left( \int_{-n}^{n} e^{-u(m)} dm \right) \left( \int_{-n}^{n} e^{u(m)} dm \right).$$
(8)

Подставляя выражение (6) в равенство (8), получим

$$\tau \approx \frac{\sqrt{2\pi n}}{D} e^{n\xi^2/2} \int_0^n \left(1 + \frac{n\zeta}{m+1/\zeta}\right) \exp\left(\frac{m^2}{2n} - m\zeta\right) dm. \tag{9}$$

(7)

Вычисление интеграла в (9) приводит к выражению

$$\tau \sim (1/D) n^{1.5} \exp(n\zeta^2/2).$$

Теперь осталось выяснить вид зависимости коэффициента рептационной диффузии D ответвления от числа зацеплений n, приходящихся на эту ветвь. Совершая движение в расплаве, ветвь испытывает действие силы трения в каждом звене, причем коэффициент трения  $r \sim T/D$ . Если ввести коэффициент трения  $r_1$  одного звена, то  $r \sim Nr_1$  и поэтому  $D \sim T/(Nr_1) \equiv D_0/N$ , где  $D_0$  — постоянная, не зависящая от N (см., напр., [1]).

Тогда для времени релаксации ответвления т окончательно получим

$$\tau \sim N_c n^{2,5} \exp(n\zeta^2/2) \sim N_c^{-1,5} N^{2,5} \exp(\alpha_0 N/N_c), \qquad (10)$$

тде  $\alpha_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{z-2}{z}\right)^2 \approx 0, 1 \div 0, 3$  – константа, зависящая от структуры выбранной решетки зацеплений ( $z=4\div 8$ ). Зависимость  $\tau(n)$  близка к экспоненциальной. Предэкспоненциальный множитель  $n^{2,5}$  вычислен с учетом логарифмического слагаемого в выражении (6) для потенциала U(m) и отличается от более раннего результата  $n^{1,5}$  для квадратичного потенциала  $U(m)/T \sim (m-n\zeta)^2$  [9]. Это отличие особенно заметно при небольших значения n.

Заключение. Таким образом, установлено, что время рептации ответвления зависит от числа зацеплений *n* примерно по экспоненциальному закону. Подобный ход зависимости  $\tau(n)$  согласуется с экспериментальными данными [10—12] и расчетами [6—9]. Однако более точное определение потенциала, проведенное в настоящей работе, позволило получить выражение для предэкспоненциального множителя, отличающееся от найденного в работах [8, 9]. Это уточнение может оказаться особенно существенным для цепей с небольшим числом зацеплений, приходящихся на одну ветвь.

Заметим, что время рептации ответвления  $\tau(n)$  (10) по порядку величины равно времени релаксации напряжения в расплаве «звезд» [7— 9]. Поэтому определение  $\tau(n)$  имеет важное значение для описания динамики концентрированных систем звездообразных макромолекул.

Предложенный в настоящей работе метод может быть использован также при исследовании расплавов разветвленных цепей гребнеобразной структуры, для которых характерно существование нескольких различных времен релаксации. Этот вопрос подробно обсужден в работе [17].

В заключение выражаем благодарность А. Р. Хохлову за плодотворные обсуждения и ценные советы.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Жен П. Ж. де. Иден скейлинга в физике полимеров. М., 1981. [2]. Gennes P. G. de//J. Chem. Phys. 1971. 55, N 3. P. 572-579. [3] Doi M., Edwards S. F.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. 74, N 12. P. 1789-1832; 1979. 75, N 1. P. 38-54. [4] Curtiss C. F., Bird R. B.//Physica A. 1983. 118, N 3. P. 191-203. [5] Cloizeaux P. des//J. de Physique Lett. 1984. 45, N 1. P. 17-20. [6] Gennes P. G. de//J. de Physique. 1975. 36, N 10. P. 1199-1203. [7] Doi M., Kuzuu N. Y.//J. Polymer Sci. Polymer Lett. Ed. 1980. 18, N 4. P. 775-780. [8] Pearson D. S., Helfand E.//Faraday Symp. Chem. Soc. 1983. 18, N 1. P. 189-197. [9] Pearson D. S., Helfand E.//Macromolecules. 1984. 17, N 4. P. 888-895. [10] Ferry J. D. Viscoelastic properties of polymers. N. Y. 1980. [11] Graessley W. W., Roovers J.//Macromolecules. 1979. 12, N 5. P. 959-966. [12] Graessley W. W.//J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. 18, N 1. P. 27-36. [13] Da-

-cud M., Gennes P. G. de//J. Polymer Sci. Polymer Lett. Ed. 1979. 17, N 12. P. 1971— 1981. [14] Edwards S. F.//Proc. Phys. Soc. 1967. 92, N 1. P. 9—18; J. Phys. A. 1968. 1, N 1. P. 15—28. [15] Khokhlov A. R., Nechaev S. K.//Phys. Lett. 1985. A112, N 3—4. P. 156—160. [16] Kramers H. A.//Physica. 1940. 7, N 4. P. 284—304. [17] Семенов А. Н., Юрасова Т. А. Высокомолекулярные соединения. 1987. Б29, № 3. С. 175—181.

Поступила в редакцию 02.09.86

#### ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 1

# УДК 621.382.7

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННОГО КРЕМНИЯ НА ВЫСОКООМНОЙ ПОДЛОЖКЕ По пропусканию длинноволнового ик излучения

## О. Г. Кошелев, Т. Б. Плескачева

(кафедра физики полупроводников; кафедра научной информации МГУ)

Предлагается метод определения поверхностного сопротивления и времени сво-«бодного пробега носителей легированного слоя полупроводника в области длин волн 20-130 мкм с толщиной, недостаточной для наблюдения плазменного минимума.

С целью определения электрофизических параметров приповерхностного слоя полупроводника с высокой концентрацией примесей в ряде случаев необходимо использовать бесконтактные неразрушающие методы. Обычно эти методы основываются на взаимодействии рассматриваемой структуры с электромагнитными волнами СВЧ [1-3] или ближнего .ИК диапазонов [4-11]\*.

Для СВЧ методов частота излучения  $\omega$  обычно много меньше частоты столкновений носителей в слое  $\tau^{-1}$ , а его толщина d много меньше длины волны  $\lambda$ . В этом случае, как правило, определяют лишь поверхностное сопротивление слоя  $r_{\Box}$ .

Исследования спектров пропускания и отражения в ближней ИК «области, как известно, позволяют получать более детальную информацию о параметрах слоя. Обработка таких спектров в общем случае сложна, поскольку вид спектров определяется большим количеством параметров (концентрацией и характером распределения примесей в слое, его толщиной, подвижностью носителей, свойствами подложки). Поэтому определение параметров легированного слоя производится либо по приближенным аналитическим формулам [4-7], либо путем сопоставления с расчетами на ЭВМ [8-11]. В частности, измерение положения плазменного минимума используется для определения толщины слоя и концентрации примеси на его поверхности [4, 8, 9, 11]. Однако область применимости методов, основанных на измерении коэффициента отражения R вблизи плазменного минимума, ограничивается тем, что по мере уменьшения толщины слоя плазменный минимум постепенно исчезает (см., напр., [9, 10]). По этой причине такими методами можно контролировать лишь слои, для которых 🗂 меньше определенной величины. зависящей от точности измерений. Для *п*-кремния, например, при точности измерения коэффициента отражения 1% практически можно оп-. ределять  $r_{\Box} < 100$  Ом [9], что соответствует  $N_{\Box} > 10^{15}$  см<sup>-2</sup> ( $N_{\Box} =$ =1/(r<sub>□</sub>µe), µ - подвижность носителей в слое, е - заряд электрона).

\* См. также ссылки в этих работах.