§ 3. Кинетическое уравнение

Кинетическое уравнение представляет собой не что иное, как уравнение непрерывности в фазовом пространстве, координаты которого суть компоненты векторов $\mathbf{p}$ и $\mathbf{r}$. Чтобы написать это уравнение, выберем в фазовом пространстве некоторый фиксированный малый элемент объема, например параллелепипед со сторонами dx, dy, dz, dp_x, dp_y, dp_z, и посмотрим, как изменяется число частиц в нем за бесконечно малый интервал времени dt. Будем при этом опускать слагаемые, содержащие высшие (начиная со второй) степени dt, dx, ..., dp_z. По определению функции f в момент времени t число частиц (с данной проекцией спина) в параллелепипеде есть

$$dn = f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)\frac{d\mathbf{p}\,d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Спустя время dt это число будет

$$dn' = f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t+dt)\frac{d\mathbf{p}\,d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3} = \left\{f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) + \frac{\partial f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)}{\partial t}\,dt\right\}\frac{d\mathbf{p}\,d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Разность

$$dn' - dn = \frac{\partial f}{\partial t}\frac{d\mathbf{p}\,d\mathbf{r}\,dt}{(2\pi\hbar)^3} \tag{3.1}$$

дает результирующий «приход» частиц с данной проекцией спина в данный элемент фазового пространства. Чтобы получить интересующее нас уравнение, надо независимо выразить левую часть (3.1) через функцию распределения f. Для этого надо явно указать процессы, приводящие к изменению числа частиц с данными координатами и компонентами квазиимпульса; именно при этом учитываются конкретные условия опыта.

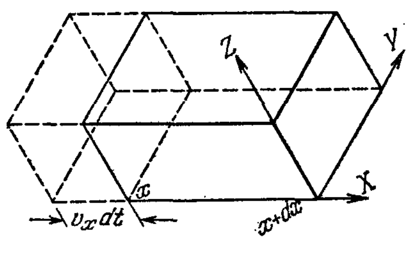

Рис. 13.2. К выводу кинетического уравнения.

Вообще говоря, число частиц в данном элементе фазового объема может измениться за счет.

а) перемещения в пространстве координат (трансляции);

б) действия внешних полей (т. е. ускорения частиц);

в) рассеяния на каких-либо несовершенствах кристаллической решетки или друг на друге («столкновений»);

г) рекомбинации и генерации носителей заряда (или захвата их локальными уровнями).

Для вычисления «трансляционного» вклада заметим, что перемещение частиц в пространстве можно рассматривать как совокупность трех перемещений вдоль трех произвольно выбранных взаимно перпендикулярных осей координат. Очевидно (рис. 13.2), за время dt через левую грань параллелепипеда в него войдут все частицы (с данной проекцией спина), находившиеся в момент t на расстоянии не более $v_x dt$ от этой грани и движущиеся направо. Число их есть

$$f(\mathbf{p}, x, y, z, t)\,\frac{v_x\,dt\,dy\,dz\,d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{3.2а}$$

Аналогично, число частиц, ушедших за это же время через правую грань, будет

$$f(\mathbf{p}, x+dx, y, z, t)\,\frac{v_x\,dt\,dy\,dz\,d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{3.2б}$$

Разлагая выражение (3.2б) в ряд Тэйлора по dx и вычитая его из (3.2а), получим результирующий «приход», связанный с движением частиц вдоль оси:

$$-\frac{\partial f}{\partial x}\,v_x\,\frac{dt\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Аналогично вычисляется и баланс числа частиц за счет перемещений по осям y и z.

Окончательно для изменения числа частиц с данной проекцией спина за время dt за счет перемещения их в пространстве координат находим

$$(dn' - dn)_{\text{трансл}} = -(\mathbf{v}, \nabla f)\,\frac{dt\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{3.3}$$

Таким же образом можно вычислить и «ускорительный» член — изменение числа частиц в рассматриваемом фазовом параллелепипеде за счет действия сил, обусловленных электрическим и магнитным полями. Действительно, силы вызывают изменение квазиимпульса $\mathbf{p}$, т. е. трансляцию в пространстве квазиимпульсов. Формально этот процесс описывается так же, как и трансляция в обычном пространстве; следует лишь заменить скорость $\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt}$ на $\frac{d\mathbf{p}}{dt}$ и вместо градиента в пространстве координат взять градиент в пространстве квазиимпульсов $\nabla_p f$. Итак,

$$(dn' - dn)_{\text{сил}} = -\left(\frac{d\mathbf{p}}{dt}, \nabla_{\mathbf{p}} f\right)\frac{dt\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{3.4}$$

При этом, согласно уравнениям движения (IV.1.9),

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} = -e\mathfrak{E} - \frac{e}{c}[\mathbf{v}\times\mathfrak{B}]. \tag{3.5}$$

Под $\mathfrak{E}$ и $\mathfrak{B}$ здесь следует понимать напряженность электрического и индукцию магнитного полей, мало изменяющихся на протяжении постоянной решетки. Как правило, в число их включаются поля, созданные внешними источниками (батареей, магнитом, электромагнитной волной и т. д.), а также поля, возникающие в результате перераспределения зарядов в образце при наличии внешних сил. Иногда сюда же включают и поля, созданные структурными дефектами того или иного типа; если эти поля достаточно плавно изменяются в пространстве, то, в зависимости от характера задачи, их можно учитывать либо в уравнении (3.5), либо в выражении, описывающем рассеяние носителей заряда (в «интеграле столкновений» (3.10)).

Обратимся теперь к изменению числа частиц в данном параллелепипеде за счет рассеяния («столкновений»). Рассмотрим сначала рассеяние носителей заряда на каких-либо несовершенствах решетки — «рассеивателях» (но не друг на друге). По смыслу дела столкновения изменяют только распределение носителей по квазиимпульсам (и, может быть, по проекциям спина), но не меняют непосредственно пространственного их распределения. С квантовомеханической точки зрения только такая постановка задачи и имеет смысл: рассеяние есть изменение состояния носителя заряда в результате взаимодействия с рассеивателями; состояние же характеризуется квазиимпульсом и проекцией спина. Таким образом, из аргументов функции распределения $\mathbf{p}$ и $\mathbf{r}$ второй остается неизменным при рассеянии, а меняется только первый. Пусть квазиимпульс носителя заряда до столкновения равен $\mathbf{p}'$, а после столкновения $\mathbf{p}$ *). Очевидно, число таких актов рассеяния в единицу времени пропорционально числу носителей в начальном состоянии и числу свободных мест — в конечном, т. е. оно имеет вид

$$\mathscr{P}_1(\mathbf{p}', \mathbf{p}) f(\mathbf{p}', \mathbf{r}) [1 - f(\mathbf{p}, \mathbf{r})] \frac{d\mathbf{p}\, d\mathbf{p}'\, d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^6}. \tag{3.6}$$

Здесь $\mathscr{P}_1$ — коэффициент пропорциональности, могущий, вообще говоря, зависеть и от $\mathbf{r}$. Строго говоря, величина $\mathscr{P}_1$ могла бы зависеть и от напряженностей внешних электрического и магнитного полей. Очевидно, однако, что для этого последние должны быть сравнимы по величине с напряженностями атомных полей. Столь сильные внешние поля мы рассматривать не будем. Интегрируя (3.6) по $\mathbf{p}'$ и умножая на dt, получим полное число носителей заряда, приходящих за время dt в рассматриваемый элемент фазового объема за счет столкновений:

$$\frac{d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}\, dt}{(2\pi\hbar)^3} \int \mathscr{P}_1(\mathbf{p}', \mathbf{p}) f(\mathbf{p}', \mathbf{r}) [1 - f(\mathbf{p}, \mathbf{r})] \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3} = A \frac{dt\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{3.7}$$

Интеграл A определяется этим соотношением и описывает «приход» частиц в единичный элемент фазового объема в единицу времени.

---

*) Мы не указываем явно спиновые переменные, считая в случае необходимости, что они включены в $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}'$. Естественно, при этом интегрирование, например, по $\mathbf{p}'$ включает и суммирование по двум соответствующим проекциям спина.

Аналогично, выбирая состояние с квазиимпульсом $\mathbf{p}$ в качестве начального, а состояние с квазиимпульсом $\mathbf{p}'$ — в качестве конечного, находим полное число частиц, уходящих за время dt из рассматриваемого элемента фазового пространства в результате столкновений:

$$\frac{d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}\,dt}{(2\pi\hbar)^3}\int \mathcal{P}_2(\mathbf{p},\,\mathbf{p}')\,f(\mathbf{p},\,\mathbf{r})\,[1-f(\mathbf{p}',\,\mathbf{r})]\,\frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3}=B\,\frac{dt\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \qquad (3.8)$$

Интеграл B определяется этим соотношением и описывает «уход» частиц из единичного элемента фазового объема в единицу времени.

Комбинируя формулы (3.7) и (3.8), получаем полное изменение числа частиц в результате рассеяния:

$$(dn'-dn)_{\text{столкн}}=J\,[f]\,\frac{dt\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \qquad (3.9)$$

Здесь

$$J\,[f]\equiv A-B=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d\mathbf{p}'\,\{\mathcal{P}_1(\mathbf{p}',\,\mathbf{p})\,f(\mathbf{p}',\,\mathbf{r})\,[1-f(\mathbf{p},\,\mathbf{r})]-$$
$$-\mathcal{P}_2(\mathbf{p},\,\mathbf{p}')\,f(\mathbf{p},\,\mathbf{r})\,[1-f(\mathbf{p}',\,\mathbf{r})]\}. \qquad (3.10)$$

Выражение в правой части (3.10) называют *интегралом столкновений*. Как мы видим, функция распределения входит в него, вообще говоря, нелинейно.

Коэффициенты $\mathcal{P}_1$ $(\mathbf{p}',\,\mathbf{p})$ и $\mathcal{P}_2$ $(\mathbf{p},\,\mathbf{p}')$, характеризующие темп рассеяния, имеют размерность см^3/с. Они пропорциональны вероятностям соответствующих переходов. Иногда их представляют как произведения абсолютного значения скорости частицы до столкновения на эффективные сечения рассеяния с данными изменениями квазиимпульса (и, может быть, проекции спина). Для вычисления их надо задать конкретный механизм рассеяния — природу рассеивателей, энергию взаимодействия их с носителями заряда и т. д. — и решить соответствующую задачу динамики.

Заметим, что — в отличие от движения носителей заряда в плавных полях — процессы взаимодействия электронов и дырок с рассеивателями могут и не допускать классического описания. Таким образом, даже в случае плавно меняющихся полей на определенном этапе решения задачи о вычислении кинетических коэффициентов может оказаться необходимым использование методов квантовой механики. Это обстоятельство очень существенно для дальнейшего. Как мы увидим в гл. XIV, необходимость учета квантовых эффектов влечет за собой серьезное ограничение условий применимости метода кинетического уравнения.

В случае рассеяния носителей заряда друг на друге общая формула (3.9) остается в силе, но явный вид интеграла столкновений изменяется, ибо теперь при каждом столкновении меняется состояние не одной, а двух частиц. Пусть квазиимпульсы частиц до столкновения равны $\mathbf{p}_1'$ и $\mathbf{p}_2'$, а после столкновения $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$.

Подобно (3.6), число таких столкновений в единицу времени есть

$$\mathscr{P}_1(\mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2'; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) f(\mathbf{p}_1', \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{p}_1'}{(2\pi\hbar)^3} f(\mathbf{p}_2', \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{p}_2'}{(2\pi\hbar)^3} \times$$
$$\times [1 - f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r})] \frac{d\mathbf{p}_1}{(2\pi\hbar)^3} [1 - f(\mathbf{p}_2, \mathbf{r})] \frac{d\mathbf{p}_2}{(2\pi\hbar)^3},$$

где $\mathscr{P}_1$ — коэффициент пропорциональности.

Полное число столкновений, связанных с приходом носителя заряда в рассматриваемый элемент фазового объема, получится отсюда интегрированием по $\mathbf{p}_1'$, $\mathbf{p}_2$ и $\mathbf{p}_2'$. Принимая во внимание еще обратный процесс («уход»), получаем

$$J[f] = \int \frac{d\mathbf{p}_1'\, d\mathbf{p}_2'\, d\mathbf{p}_2}{(2\pi\hbar)^9} \{\mathscr{P}_1(\mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2'; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \times$$
$$\times f(\mathbf{p}_1', \mathbf{r}) f(\mathbf{p}_2', \mathbf{r}) [1 - f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r})][1 - f(\mathbf{p}_2, \mathbf{r})] -$$
$$- \mathscr{P}_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2') f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}) f(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}) [1 - f(\mathbf{p}_1', \mathbf{r})][1 - f(\mathbf{p}_2', \mathbf{r})]\}. \quad (3.11)$$

Коэффициенты $\mathscr{P}_1$, $\mathscr{P}_2$ пропорциональны вероятностям рассматриваемых актов рассеяния.

Наконец, изменение числа носителей заряда за счет рекомбинации или захвата можно было бы написать по образцу (3.10) — изменился бы только смысл коэффициентов $\mathscr{P}_1$, $\mathscr{P}_2$ и интегрирование по $\mathbf{p}'$ заменилось бы (в случае захвата) суммированием по дискретным переменным, нумерующим различные квантовые состояния электронов на центрах захвата. Чаще всего, однако, рекомбинационные явления можно вообще не принимать во внимание при вычислении кинетических коэффициентов. Дело в том, что скорости процессов рассеяния и рекомбинации носителей заряда, как правило, резко различны. Как мы знаем (гл. IX), характерные рекомбинационные времена — порядка $10^{-8} \div 10^{-6}$ с и более. С другой стороны, типичное среднее время свободного пробега $\tau_p \equiv \langle\tau\rangle$ (см. § I.2), характеризующее темп процессов рассеяния («частоту столкновений»), — порядка $10^{-11} \div 10^{-13}$ с. Таким образом, можно считать, что рассеяние происходит при практически неизменном — безразлично, равновесном или неравновесном — числе свободных носителей заряда. С другой стороны, рекомбинация и захват становятся заметными лишь спустя длительное время после того, как процессы рассеяния (совместно с действием полей и т. д.) «сформируют» функцию распределения носителей по квазиимпульсам. Это разделение процессов на быстрые (в данном случае — рассеяние) и медленные (в данном случае — рекомбинация или захват), протекающие практически независимо друг от друга, весьма характерно для кинетики. По существу, мы уже встречались с ним в гл. VII и др., рассматривая диффузию носителей заряда и связанные с ней явления. Диффузия также представляет собой медленный процесс, характеризуемый коэффициентом диффузии D.

С другой стороны, сама величина D определяется быстрыми процессами рассеяния, формирующими функцию распределения и протекающими зачастую так, как если бы никакой диффузии не было.

Комбинируя теперь формулы (3.1), (3.3), (3.4) и (3.9), получаем уравнение для функции распределения:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -(\mathbf{v},\ \nabla f) - (\mathbf{F},\ \nabla_p f) + J[f]. \tag{3.12}$$

Это и есть кинетическое уравнение. Интеграл столкновений $J[f]$ дается здесь формулами (3.10) или (3.11) (или их суммой, если существенны оба вида рассеяния), а сила $\mathbf{F}$ — выражением (3.5).

Уравнение (3.12) написано для случая, когда имеются носители заряда только одного типа. При наличии нескольких типов носителей (электронов и дырок, «легких» и «тяжелых» дырок и т. д.) надо ввести свою функцию распределения для каждого типа. Соответственно мы будем иметь столько кинетических уравнений вида (3.12), сколько есть таких типов. При этом в правой части формулы (3.12) появится сумма по всем типам частиц, на которых рассматриваемые носители заряда могут рассеиваться. Таким образом, если существенно взаимное рассеяние или превращение частиц разных типов, то мы приходим к системе связанных кинетических уравнений.

Уравнение (3.12) — интегро-дифференциальное; математическая задача о его решении становится определенной, лишь если задать еще граничные условия. Это, однако, удобно делать не в общем виде, а применительно к тому или иному конкретному случаю, и мы здесь не будем обсуждать этот вопрос.

Вывод кинетического уравнения завершает намеченную в предыдущем параграфе схему вычисления кинетических коэффициентов. Как видно из предыдущего, решение этой задачи делится на два этапа, которые несколько условно можно назвать «механическим» и «статистическим». Первый из них состоит в вычислении коэффициентов пропорциональности $\mathscr{P}_1$, $\mathscr{P}_2$, т. е. вероятностей рассеяния при заданном механизме последнего. Второй этап состоит в решении уравнения (или уравнений) (3.12) при известных функциях $\mathscr{P}_1$, $\mathscr{P}_2$.

§ 4. Термодинамическое равновесие. Принцип детального равновесия

Кинетическое уравнение, выведенное в предыдущем параграфе для произвольных неравновесных условий, сохраняет силу и в условиях термодинамического равновесия. При этом оно определяет равновесную функцию распределения f_0. Последняя, однако, уже известна нам из равновесной статистической физики — это есть функция Ферми (V.3.1). Воспользуемся этим обстоятельством,