arXiv:2603.03424v1 [cond-mat.mtrl-sci] 3 Mar 2026

功能梯度材料量子理论

Michael J. Landry, [1, 2, 3, 4, *] Ryotaro Okabe, [1, 2, 4] Chuliang Fu, [1, 2] 和 Mingda Li[1, 2, †]

[1] *Quantum Measurement Group、 MIT、 Cambridge、 MA 02139、 USA*

[2] *Department of Nuclear Science and Engineering、 MIT、 Cambridge、 MA 02139、 USA*

[3] *Department of Physics、 MIT、 Cambridge、 MA 02139、 USA* [4] *Equal contribution to this work*

功能梯度材料（功能梯度材料）是指成分或微观结构在空间中连续变化，从而产生位置相关机械性质和功能性质的复合材料。近年来，随着增材制造技术的发展，功能梯度材料受到了广泛关注，因为该技术能够精确控制成分和取向的空间分布。然而，这种梯度化的非周期结构打破了布洛赫定理的假设，使第一性原理电子学和电磁学计算面临挑战。在此，我们为功能梯度材料的电磁性质建立了一个 *ab initio* 量子理论框架。利用非相互作用电子模型，我们构建了调制布洛赫态理论，推导出有效场方程，并提出广义 WKB（GWKB）方法、有效质量近似、玻尔兹曼方程和数值方法对其进行求解。我们的 GWKB 解并非半经典解，但在完全量子区域内仍然有效。我们表明，电导率、磁导率和介电常数等有效可观测量通常无法在梯度介质中采用张量描述；同时，经过设计的取向梯度能够实现对朗道量子化的精确控制。作为器件示例，我们进一步建立了具有增强电子可调性的梯度 p–n 结理论。该框架为梯度复合材料的预测性设计奠定了量子基础，从而推动下一代功能架构的人工智能加速发现。

I. 引言

功能梯度材料（FGM）是一类复合系统，其特点是材料属性随空间变化，通常通过成分或微观结构的渐变来实现 [1–3]。与通常在不同相之间存在突变界面的普通复合材料不同，功能梯度材料呈现连续梯度，可减轻界面应力，并实现原本无法在均匀介质中获得的新颖行为。尽管此类系统已在多种工程领域提出并得到实验实现，但用于理解其量子力学性质的基础理论框架仍不够完善。

要将这一概念转化为实际应用，制造方法发挥着重要作用。粉末冶金[4, 5], 化学或物理气相沉积 [6, 7],以及热喷涂 [8, 9] 等传统技术已用于制造功能梯度材料。然而，这些方法面临诸多挑战，包括零件尺寸和结构复杂度方面的几何限制——

* mjlandry@mit.edu

† mingda@mit.edu

——零件尺寸和结构复杂度方面的限制、可实现密度的约束、能耗高以及对环境的不利影响 [10, 11]。这些缺点阻碍了采用传统方法制造的功能梯度材料得到更广泛的应用与发展。近年来，增材制造（AM）的出现迅速改变了这一领域 [11, 12]。定向能量沉积（DED） [13, 14] 和粉末床熔融（PBF） [15, 16] 等技术能够精确控制制造过程中材料的空间分布。这些技术使材料的成分、微观结构或孔隙率能够在零件中逐步变化，从而实现复杂的三维梯度，而这在过去难以做到。因此，增材制造不仅让功能梯度材料更易于制造，也重新激发了人们对其设计、加工和功能应用的兴趣。通过克服制造方面的障碍，增材制造正积极推动功能梯度材料这一多功能先进材料类别的发展与重新探索，使其应用于结构、热、生物医学和电气领域。

功能梯度材料的潜在应用涵盖众多领域 [17]。借助增材制造（AM），在金属与合金中设计非均质微观结构，相较于均质

对应材料 [18]。在航空航天工程中，它们可用于制造耐热涂层，以承受极端温度梯度；这也被认为是功能梯度材料的起源 [19]。在热管理应用中，这为设计热整流器 [20] 和控制热膨胀提供了可能，从而降低热失配应力 [21]。在生物医学植入物中，功能梯度材料能够提供量身定制的力学响应，从而提升其与骨组织的相容性 [22, 23]。功能梯度设计也应用于电池等电化学器件，以实现稳定循环、高容量和更优异的电化学性能 [24, 25]。在电子器件或能量转换器件中，功能梯度材料能够实现空间变化的能带结构和载流子浓度，从而提升电荷输运、光学性能和能量转换性能 [26–29]尽管工程领域已取得巨大进展，但用于描述功能梯度材料中电磁行为的理论工具仍不够完善。

当前的理论方法通常依赖于对传统固体物理学技术的直接扩展。一种常见方法是进行微扰展开，将材料属性的梯度视为对严格周期性的小偏离 [30–32]。一种超越微扰理论的常见方法，是在基础的严格周期性布洛赫势上叠加缓变势 [33–37]。尽管这些方法在有限情况下有效，但难以捕捉功能梯度材料行为的全部范围，而其变化可能包括周期性本身的大幅改变。另一类常见方法是将材料视为连续介质，仅考虑平均属性 [38–40]。尽管这类均匀化方法简化了计算，却往往忽略电子态微观结构的作用。最后，有限元分析等数值方法能够提供详细模拟，但计算成本可能很高，也可能掩盖潜在的物理原理 [41–43]。因此，亟需一种稳健且通用的解析框架，以描述功能梯度材料这一丰富领域中各种复杂而多样的特性。

本研究提出了一个量子力学理论框架，利用一次和二次量子化方法以及玻尔兹曼方程，全面描绘功能梯度材料及其电磁性质。我们将电子视为处于调制布洛赫势中的非相互作用气体，并据此构建了描述系统低频行为的一般有效理论。所得方程形式简单，可通过对WKB方法和有效质量近似的推广求解，也可采用标准数值方法求解。我们讨论了易于实现的模型，这些模型将有效理论的参数与功能梯度材料的微观结构联系起来；并探讨了密度泛函理论（DFT）如何在这一对应关系中给出更精确的结果，从而搭建起理论与制造之间的桥梁。具体而言，我们讨论了制造过程中形成的取向有序结构如何精确调控与朗道能级相关的拓扑特征，即使在没有磁场的情况下也能实现。基于一次量子化理论的结果，我们采用二次量子化推导出电子、极化和电流响应函数的新表达式。最后，我们以一次量子化理论的结果为基础，构建了功能梯度材料玻尔兹曼方程，并用其研究各种材料性质、发展渐变二极管理论。令人惊讶的是，我们发现，即使在线性区域内，功能梯度材料的有效电导率、磁导率和介电常数也无法用张量描述。渐变二极管的数值结果再现了预期的类肖克利正向偏置行为。与突变结相比，渐变结构在保持内建电势的同时，大幅降低了峰值电场并拓宽了场分布。对其他渐变形状的探索表明，经过精心设计的分布曲线可以进一步降低电场集中。

与微扰方法或均匀化方法不同，我们的方法能够自然地纳入对周期性的显著偏离，同时保持对可观测量的解析控制。我们的结果揭示，功能梯度材料的梯度结构可用于增强其电子和磁性特性，为定制材料以满足特定性能目标提供了新策略。

II. 理论框架

描述种类近乎无穷的固态材料，有许多工具可供使用。当电子间作用力可以忽略，且原子核按周期性排列时，布洛赫定理指出，能量本征态会采取一种非常特殊的形式，从而形成分立的能带结构

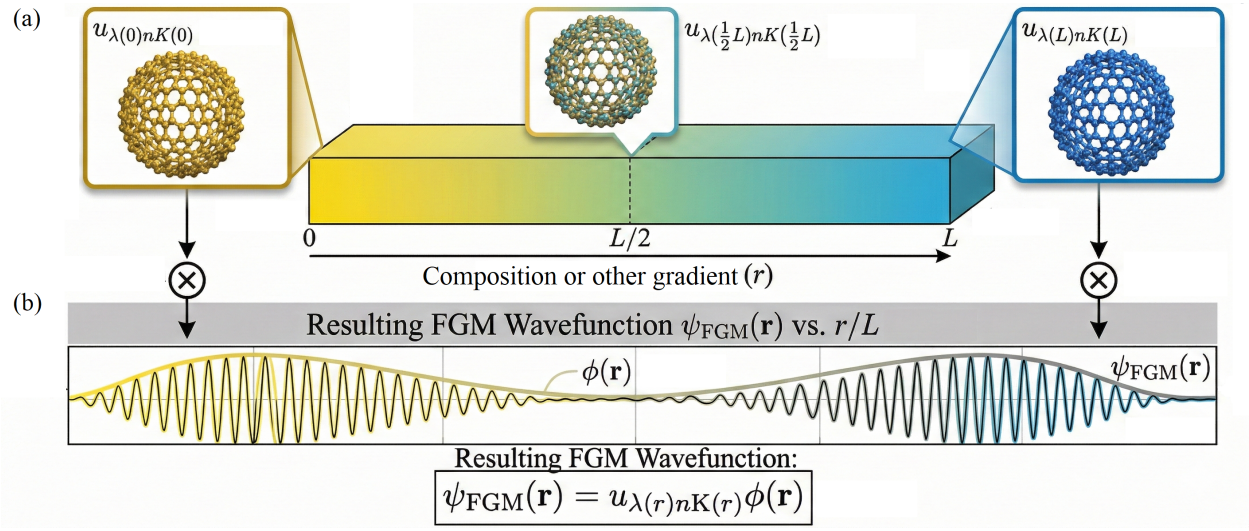

图 1. **FGM 理论框架中使用的波函数试探形式示意图。** (a) 示意图展示了一种空间梯度材料，其周期性和晶格参数沿水平方向变化。(b) 波函数分解为快速变化的调制布洛赫分量 $u_{\lambda(r)nK(r)}(\boldsymbol{r}$和缓慢变化的包络函数 $\phi(\boldsymbol{r}$，从而能够描述强非周期系统，同时保留解析控制。对局域晶格间距与晶格调制尺度之比进行微扰展开，可得到适用于强非周期情形的完整量子力学有效描述。慢模的领先阶有效方程见式（10）。

[44]。相比之下，当原子核呈高度非周期排列时，可以使用各种成熟的数学方法来处理这类无序体系 [45, 46]。但对于介于两者之间的情形又会怎样呢? 在这些情形下，晶格在短程尺度上看似近乎周期性，但其周期性在较长距离上可能发生变化——有时变化相当剧烈。此时，布洛赫定理和无序体系方法都不再适用。对于偏离严格周期性的程度足够小的情况，将布洛赫态与标准微扰理论结合起来，可以得到令人满意的结果 [47–49]。但在晶格调制更为极端的情况下，一个位置处的（近似）晶格矢量可能与其他位置处的有很大差异。因此，微扰理论便会失效。此时需要新的理论工具。本节旨在发展这类新工具。

A. 有效理论

在转入 FGM 理论之前，让我们简要回顾布洛赫定理的结果。假设非相互作用电子占据一个周期性的 potential $V(\boldsymbol{r})$，该势在晶格矢量 $\boldsymbol{R}$ 的空间平移下保持不变，即

$$V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) = V(\boldsymbol{r}). \tag{1}$$

因此，所得能量本征态由两个量子数表征：能带指标$n \in \mathbb{N}$ 和晶格动量 $\boldsymbol{k}$，其中晶格动量属于第一布里渊区，故有

$$\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{2}$$

其中 $u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) = u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$，满足

$$\left[-\frac{1}{2m}(\boldsymbol{\nabla}+i\boldsymbol{k})^2 + V(\boldsymbol{r}) - \mathcal{E}_{n\boldsymbol{k}}\right] u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = 0, \tag{3}$$

其对应的本征能量为 $\mathcal{E}_{n\boldsymbol{k}}$。将倒易晶格矢量记为 $\boldsymbol{G}$，它们的定义满足：对于所有晶格矢量 $\boldsymbol{R}$，均有 $e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{R}} = 1$。据此，我们可以将布洛赫函数展开为

$$u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{G}} u_{n\boldsymbol{k},\boldsymbol{G}} e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}. \tag{4}$$

现在假设我们有一族由参数表征的周期势 $V_\lambda(\boldsymbol{r})$，其晶格矢量为 $\boldsymbol{R}_\lambda$；

λ 是某个一般参数或参数集。由此得到的布洛赫波函数形式如下

$$\psi_{\lambda n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = u_{\lambda n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}, \tag{5}$$

对应的能量为 $\mathcal{E}_{\lambda n\boldsymbol{k}}$。对于功能梯度材料，我们希望势能在短距离尺度上近似呈周期性，但其周期性可以在较长尺度上发生变化。要得到这类最一般的势能，可以将参数 λ 提升为位置 $\lambda(\boldsymbol{r})$的缓慢变化函数。定义功能梯度材料势能 $\mathcal{V}(\boldsymbol{r}) \equiv V_{\lambda(\boldsymbol{r})}(\boldsymbol{r})$后，我们发现布洛赫波函数不再是本征值方程的解。但如果 $\lambda(\boldsymbol{r})$ 的变化尺度远大于基本晶格矢量 $\boldsymbol{R}_\lambda$，我们或许可以预期，经过缓慢调制的布洛赫波函数能够给出良好的近似。因此，我们设波函数试探形式为

$$\psi_{\mathrm{FGM}}(\boldsymbol{r}) = u_{\lambda(\boldsymbol{r})n\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r})}(\boldsymbol{r})\phi(\boldsymbol{r}), \tag{6}$$

其中，我们将 $\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r})$定义为局域晶格动量。图中示意了功能梯度材料及其波函数。参见图 1。原则上，不同的局域布洛赫态若具有相同能量但 $\boldsymbol{k}$ 或 n不同，则它们之间可能发生耦合，在这种情况下，我们需要修改试探形式。不过，不同 $\boldsymbol{k}$ 的项之间的耦合在梯度展开中属于次阶效应，而不同 n 的项之间只有在能带交叉附近才会发生耦合。我们将把这些问题留待今后研究，本文重点关注单个孤立能带的主阶动力学。

令下标 $\mathrm{PC}(\boldsymbol{r})$ 表示对以 $\boldsymbol{r}$ 为中心的单个局域原胞进行积分，我们假设以下自洽关系（参见补充信息）

$$\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{a}(\boldsymbol{r}) \tag{7}$$

$$\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}) = -\frac{i}{2}\boldsymbol{\nabla}\log\phi(\boldsymbol{r}), \tag{8}$$

$$\boldsymbol{a}(\boldsymbol{r}) \equiv \int_{\mathrm{PC}(\boldsymbol{r})} d^3\boldsymbol{x}\, \bar{u}_{\lambda(\boldsymbol{r})n\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r})}(\boldsymbol{x})\frac{1}{i}\overleftrightarrow{\boldsymbol{\nabla}}_{\boldsymbol{r}} u_{\lambda(\boldsymbol{r})n\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r})}(\boldsymbol{x}), \tag{9}$$

其中我们使用记号 $f\overleftrightarrow{\nabla}g \equiv \frac{1}{2}(g\nabla f - f\nabla g)$。局域动量的这一表达式相当复杂，因此其含义可能并不显而易见。不必担心——在下一小节中，我们将阐明其物理意义。眼下只需注意到，在极限情形下，其中 λ 为常数且严格周期性得以恢复，$\phi \to e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$，我们重新得到标准的布洛赫动量 $\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r}) \to \boldsymbol{k}$。

我们只关心“慢”波函数 $\phi(\boldsymbol{r})$的动力学。将波函数分解为振幅和相位会更方便：$\phi(\boldsymbol{r}) = A(\boldsymbol{r})e^{iS(\boldsymbol{r})}$。我们假设存在尺度分离：小尺度是特征晶格间距 ℓ_{latt}，大尺度是调制尺度，即局域晶格间距发生变化的特征距离 ℓ_{mod}。令 $\kappa = \ell_{\mathrm{latt}}/\ell_{\mathrm{mod}} \ll 1$，我们保留到 $\mathcal{O}(\kappa^0)$ 阶，以得到慢场的主阶方程。这种近似方案可解释为梯度展开，其中 A 和 $\boldsymbol{\nabla}S$ 被视为零阶导数。通过实施粗粒化过程（参见补充信息），我们得到

$$\mathcal{E}(\boldsymbol{K};r) = E, \quad \boldsymbol{\nabla}\cdot(A^2\boldsymbol{v}) = 0, \tag{10}$$

其中 $\mathcal{E}_n(\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r});\boldsymbol{r}) = \mathcal{E}^{\lambda(\boldsymbol{r})n\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r})}$ 是局域布洛赫能量，而$\boldsymbol{v} \equiv \frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\boldsymbol{K}}$ 是局域电子速度。接着，以上方程组与式（6）的试探形式共同构成了小λ梯度展开下 FGM 波函数的主阶近似。请注意，假设 λ的梯度很小（即 $\kappa \ll 1$），并不意味着我们假设偏离周期性的程度很小。事实上，在足够大的距离尺度上，偏离周期性的程度可以任意大。

文献中通常会考虑一类特殊的势 [50]，其形式为$V_{\mathrm{Bloch}} + V_{\mathrm{slow}}$，其中 V_{Bloch} 是严格周期性的布洛赫势，而 V_{slow} 是缓慢变化的非周期势。相比之下，我们的设定要一般得多，允许布洛赫势在三维空间中发生任意缓慢的调制，从而涵盖功能梯度材料的全部范围。

有了方程（10），我们便得到一组完整的方程，用以描述波函数 $\phi = Ae^{iS}$ 在梯度展开的最低阶下的缓变部分。原则上，我们可以就此止步，宣布我们的理论已经完备；剩下的只是求解这些方程。我们可以采用数值方法，但我们希望看看仅凭解析方法能做到什么程度。为此，我们将简要介绍两种方法，使我们能够求得这些方程的闭式解：广义 WBK（GWKB）方法和有效质量近似。不过，在求解这些方程之前，理解其本质十分重要。

涌现规范对称性。

B. 涌现规范对称性

“规范对称性”这一说法多少有些名不副实——在构建物理理论时，我们应当将规范“对称性”视为描述上的冗余。实际上并不存在真正的对称性。只要同一物理现象存在两种（或更多种）数学表述，我们就称将一种表述转换为另一种表述的变换为规范变换。牢记这一点，我们继续讨论 FGM 方程。

$\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r})$的定义从数学上讲相当复杂。然而幸运的是，将其分解为 $\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{a}(\boldsymbol{r})$，却有一个简单的物理解释。我们可以把$\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{\nabla} S(\boldsymbol{r})$解释为慢波函数 $\phi(\boldsymbol{r})$的局域晶格动量，并把 $\boldsymbol{a}(\boldsymbol{r})$解释为一个涌现规范场，用以量化局域晶格矢量的变化程度，即位置空间贝里联络。于是 $\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r})$构成局域规范不变晶格动量。但既然微观描述中并不存在规范对称性，为什么这一粗粒化理论中却应当存在规范对称性呢？答案是，我们按照式(6)分解波函数时，人为引入了规范冗余。对于任意标量函数 $f(\boldsymbol{r})$，完整波函数 ψ_{FGM}——因而任何可观测量——在如下同时变换下保持不变

$$\phi(\boldsymbol{r}) \to e^{if(\boldsymbol{r})}\phi(\boldsymbol{r}), \tag{11}$$

$$u_{\lambda(\boldsymbol{r})n\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r})}(\boldsymbol{r}) \to e^{-if(\boldsymbol{r})}u_{\lambda(\boldsymbol{r})n\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r})}(\boldsymbol{r}). \tag{12}$$

在微观波函数的层面上，这种描述冗余完全是平凡的：相位直接相互抵消。然而，在粗粒化运动方程的层面上，它表现为一种标准的（与时间无关的）$U(1)$规范对称性，其中 $\boldsymbol{a}(\boldsymbol{r})$扮演规范联络的角色，即

$$\phi(\boldsymbol{r}) \to e^{if(\boldsymbol{r})}\phi(\boldsymbol{r}), \quad \boldsymbol{a}(\boldsymbol{r}) \to \boldsymbol{a}(\boldsymbol{r}) - \boldsymbol{\nabla} f(\boldsymbol{r}). \tag{13}$$

重要的是，这种涌现规范场度量的是贝里相位。一般而言，非零贝里曲率源于能带交叉，因此，当只有一条能带起作用时，$\boldsymbol{a}$可通过规范变换消去。然而，如果发生能带交汇，那么式（10）可以推广，并可能出现非平凡联络。结果是产生赝磁场 $\boldsymbol{b} = \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{a}$。尽管我们的推导聚焦于单能带情形，但我们将在后续章节探讨赝磁场在功能梯度材料中的一些可能影响。

C. 广义 WKB（GWKB）解

我们希望求解慢波函数的 FGM 方程，见式（10）。假设只有一个能带与问题相关，我们设 $\boldsymbol{b} = 0$，此时可以进行规范固定，使 $\boldsymbol{a} = 0$。接着，假设晶格的周期性只沿z方向变化，运动方程便会大幅简化。特别是，只要保持 z 不变，布洛赫定理便适用。因此，

$$A(\boldsymbol{r}) = A(z), \quad S(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{k}_\perp \cdot \boldsymbol{r} + \int^z dz' k_z(z'), \tag{14}$$

其中 $\boldsymbol{k}_\perp \equiv (k_x,\ k_y,\ 0)$ 为常数。于是，运动方程化为常微分方程：

$$\mathcal{E} = E, \quad (A^2 v_z)' = 0, \tag{15}$$

其中，撇号表示对 z的导数。这些简化后的方程适合采用广义 WKB 型方法，而该方法恰好能给出这些主阶方程的精确解。这里的精确是指，在主阶截断的梯度展开中，已经包含了 WKB 近似的核心假设，即 A 和 k_z 的导数可以忽略。因此，我们的 GWKB 解并非半经典近似，而是在长度尺度之比 κ 的主阶上得到的完整量子力学解。因此，$k_z(z)$ 可由下式隐式给出：

$$\mathcal{E}(\boldsymbol{k}_\perp, k_z(z); z) = E, \tag{16}$$

而调制振幅由 $A \propto 1/\sqrt{v_z}$ 给出。经过适当归一化（参见补充信息）后，该 GWKB 解所对应的能量为 E 的慢波函数为

$$\phi_E(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}}\sqrt{\frac{\bar{v}_z}{v_z(z)}}e^{i\boldsymbol{k}_\perp \cdot r + i\int^z dz' k_z(z')}, \tag{17}$$

$$\bar{v}_z^{-1} \equiv \frac{1}{\mathcal{V}}\int d^3\boldsymbol{r}\frac{1}{v_z(z)}, \tag{18}$$

其中$\mathcal{V}$ 为功能梯度材料的体积，$\bar{v}_z$ 为平均经典电子速度。

上述表达式有一个重要的注意事项。如果波函数进入禁阻区，且在该区域中 $k_z(z)$出现非零虚部，则上述波函数表达式失效。幸运的是，有一个简单的技巧可将任何此类波函数延拓到禁阻区：只需将能量解析延拓到复平面 $E \to E \pm i\epsilon$ ，并取对称极限（见补充信息），

$$\phi_E(\boldsymbol{r}) \propto \frac{1}{2} \lim_{\epsilon \to 0^+} \left(\phi_{E+i\epsilon}(\boldsymbol{r}) + \phi_{E-i\epsilon}(\boldsymbol{r})\right). \quad (19)$$

众所周知，传统的WKB波函数在转折点处发散，这些转折点分隔经典允许区与禁阻区。原因在于，在这些点上， $v_z(z)$发散，梯度展开失效。这种解析延拓技巧可用于人为地调控这些发散，方法是提升 $\epsilon \to \epsilon(z)$，并在任意转折点附近保持 $\epsilon(z) \neq 0$ 。

最后，我们可以利用这一GWKB 解来建立量子化条件。将功能梯度材料置于体积为$\mathcal{V} = L^3$的盒子中，其中 L 为每条边的长度，我们发现在横向方向上，

$$\boldsymbol{k}_\perp = \frac{\pi \boldsymbol{n}_\perp}{L}, \quad \boldsymbol{n}_\perp \in \mathbb{N}^2, \quad (20)$$

而沿渐变方向，在不存在转折点的情况下，我们有

$$\int_0^L dz\, k_z(z) = \pi n_z, \quad n_z \in \mathbb{N}. \quad (21)$$

因此我们发现，在有限体积内，态由量子数 $\boldsymbol{n} = (\boldsymbol{n}_\perp, n_z)$标记。如果确实存在转折点，则上述量子化条件必须加以修正。作为一个简单例子，假设 $a < z < b$ 为经典允许区，而 $z < a$、 $b < z$ 为禁阻区，则

$$\int_a^b dz\, k_z(z) = \pi n_z + 2\theta_0, \quad n_z \in \mathbb{N}, \quad (22)$$

而如果允许 $0 < z < a$ ，禁止 $a < z < L$ ，那么

$$\int_0^a dz\, k_z(z) = \pi n_z + \theta_0, \quad n_z \in \mathbb{N}, \quad (23)$$

其中 θ_0 是某个常数相位因子；在常规 WKB 近似的情况下， $\theta_0 = \pi/4$ [51]。我们通常关注 $\boldsymbol{n}$的各分量很大的情形，因此 θ_0可以忽略。

D. 有效质量近似

有时，处理完整的局域布洛赫能量 $\mathcal{E}(\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r}); \boldsymbol{r})$ 过于繁琐，我们希望简化计算。在这些情况下，有效质量近似会非常有用。通常，该近似假定局域晶格动量 $\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r})$很小，或至少接近 $\boldsymbol{K}_0(\boldsymbol{r})$处的某个局域能量极小值或极大值。展开到二次阶后，局域布洛赫能量最一般的表达式变为

$$\mathcal{E} = U(\boldsymbol{r}) + \frac{1}{2}\delta\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r}) \cdot \mathbb{M}^{-1}(\boldsymbol{r}) \cdot \delta\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r}) + \mathcal{O}(\delta k^4), \quad (24)$$

其中 $\delta\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r}) \equiv \boldsymbol{K}(\boldsymbol{r}) - \boldsymbol{K}_0(\boldsymbol{r})$， $U(\boldsymbol{r})$ 是 $\boldsymbol{r}$ 的某个缓变函数，而 $\mathrm{M}(\boldsymbol{r})$ 是缓变的有效质量矩阵。通常，将有效质量近似为标量 $\mathrm{M}(\boldsymbol{r}) \to m^*(\boldsymbol{r})$ 会更加方便。可以认为， U 和 M 都是能带指标 n 和局部极值点 $\boldsymbol{K}_0$ 的隐函数。我们通常会将 $\boldsymbol{K}_0$ 吸收到规范场中，将新的有效规范场定义为

$$\tilde{\boldsymbol{a}}(\boldsymbol{r}) \equiv \boldsymbol{a}(\boldsymbol{r}) - \boldsymbol{K}_0(\boldsymbol{r}). \quad (25)$$

因此，当 $\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{K}_0 \neq 0$ 时会出现赝磁场。在接下来的讨论中，我们将直接用 $\boldsymbol{a}$ 表示有效赝规范联络，并默认它可能包含来自 $\boldsymbol{K}_0$ 的贡献。

现在假设质量矩阵 $\mathrm{M}(\boldsymbol{r})$ 缓慢变化，因此可以忽略其二阶导数。于是，缓变运动方程可方便地写成

$$\left[-\frac{1}{2}\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{a}} \cdot \left(\mathbb{M}^{-1}(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{D}_{\boldsymbol{a}}\right) + U(\boldsymbol{r}) - E\right] \phi = 0, \quad (26)$$

其中我们定义了协变导数

$$\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{a}}\, \phi \equiv (\boldsymbol{\nabla} + i\boldsymbol{a})\phi. \quad (27)$$

这个方程看起来与标准的包络函数近似非常相似，只是增加了规范场 $\boldsymbol{a}$ [50]。然而，至关重要的是，它的推导所依赖的假设限制少得多。特别是，我们的推导允许底层晶格在周期性方面存在一般性的缓慢偏离。这些偏离可以任意大。

现在让我们假设，功能梯度材料的梯度仅沿 z 方向，即 $\boldsymbol{a} = 0$，并且有效质量可以很好地近似为

标量 $m^*(z)$。然后我们可以继续采用GWKB 解。 $\mathcal{E}$ 的简化形式允许给出局域晶格动量的简单表达式

$$k_z(z) = \pm\sqrt{2m^*(z)\left(E - U(z) - \frac{\boldsymbol{k}_\perp^2}{2m^*(z)}\right)}, \quad (28)$$

其中 $\boldsymbol{k}_\perp = (k_x,\ k_y,\ 0)$ 为常数。假设未遇到转折点，则能量为 E 的状态所对应的慢包络函数为

$$\varphi_E(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}}\sqrt{\frac{\bar{v}_z}{v_z(z)}}e^{i\boldsymbol{k}_\perp\cdot\boldsymbol{r}+i\int^z dz' k_z(z')}, \quad (29)$$

其中 $v_z(z) = k_z(z)/m^*(z)$。

E. 有效质量近似中的赝磁场

现在，我们已经介绍了两种用于描述功能梯度材料的强大工具：GWKB 解和有效质量近似。尽管我们的方程是针对单能带动力学推导的，但我们希望让读者了解这些数学形式如何处理赝磁场。为了使数学处理更加简便，我们将使用标量有效质量近似和非平凡的 $\boldsymbol{b} = \boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{a}$ 构造一个 WKB 解。我们将继续假设梯度仅沿 z 方向存在；具体而言，假设 $\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{b}(z)$。这一假设意味着

$$\boldsymbol{b}(z) = (b_x(z), b_y(z), b_z), \quad (30)$$

其中 b_z 为常数。对于 $b_z = 0$ 的情况，涌现规范场满足

$$b_x(z) = -\partial_z a_y(z), \quad b_y = \partial_z a_x(z), \quad a_z = 0, \quad (31)$$

并且我们发现慢波函数具有如下形式：方程（29），其中

$$k_z(z) = \pm\sqrt{2m^*(z)\left(E - U(\boldsymbol{r}) - \frac{(\boldsymbol{k}_\perp + \boldsymbol{a}(z))^2}{2m^*(z)}\right)}. \quad (32)$$

然而，当 $b_z \neq 0$时，会发生更有趣的现象：朗道能级出现了。在朗道规范下，

$$\boldsymbol{a}(\boldsymbol{r}) = (a_x(z), a_y(z) + xb_z, 0), \quad (33)$$

将波函数分离为

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \chi(x,y)\varphi(z). \quad (34)$$

按照标准计算 [52], 我们得到

$$\chi_{N,\kappa}(x,y) \propto e^{i\kappa y}H_N\left(\frac{x+\kappa\ell_{b_z}^2}{\ell_{b_z}}\right)e^{-(x+\kappa\ell_{b_z}^2)^2/2\ell_{b_z}^2}, \quad (35)$$

$$\ell_{b_z} = 1/\sqrt{b_z}, \quad N\in\mathbb{N}, \quad \kappa\in\mathbb{R}, \quad (36)$$

其中 H_N 为厄米多项式。局部能量的相应贡献为

$$\epsilon_N(z) = \omega_{b_z}(z)\left(N+\frac{1}{2}\right), \quad \omega_{b_z} = \frac{b_z}{m^*(z)}. \quad (37)$$

改进的 WBK 解给出

$$\varphi(z) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}}\sqrt{\frac{\bar{v}_z}{v_z(z)}}e^{i\int^z dz' k_z(z')}, \quad (38)$$

$$k_z(z) = \pm\sqrt{2m^*(z)\left(E - U(z) - \epsilon_N(z)\right)}. \quad (39)$$

利用量子化条件（21）-（23），我们发现能量 E 取决于量子数N 和 n_z，但不取决于 κ。不同启发式 FGM 系统的数值结果如图2所示。能谱采用 n_z 和 $N = 0$计算，而 k_z 则采用 $\theta_0 = \pi/4$计算。数值结果揭示了功能梯度材料系统对空间梯度的敏感性和可调性。图2 中使用的启发式剖面由方程（40）–（45）生成。

F. 功能梯度材料的完整描述

在有效质量近似下，有三个随空间变化的参数必须与所讨论的物理设置相匹配。它们是质量 $m^*(\boldsymbol{r})$（或者，更一般地说，M$(\boldsymbol{r})$）、势能 $U(\boldsymbol{r})$ 和赝磁场 $\boldsymbol{b}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{a}(\boldsymbol{r})$。我们希望了解在实际中如何将这些参数与物理系统联系起来。下面将讨论几种情况：

- **浓度梯度**通常会使 $U(\boldsymbol{r})$ 呈现非平凡的分布，因为不同原子种类对势能分布的贡献各不相同。电子结构的变化也可能使 $m^*(\boldsymbol{r})$ 呈现非平凡的分布。通常，我们应预期 $\boldsymbol{b} = 0$。令 $X(\boldsymbol{r})$

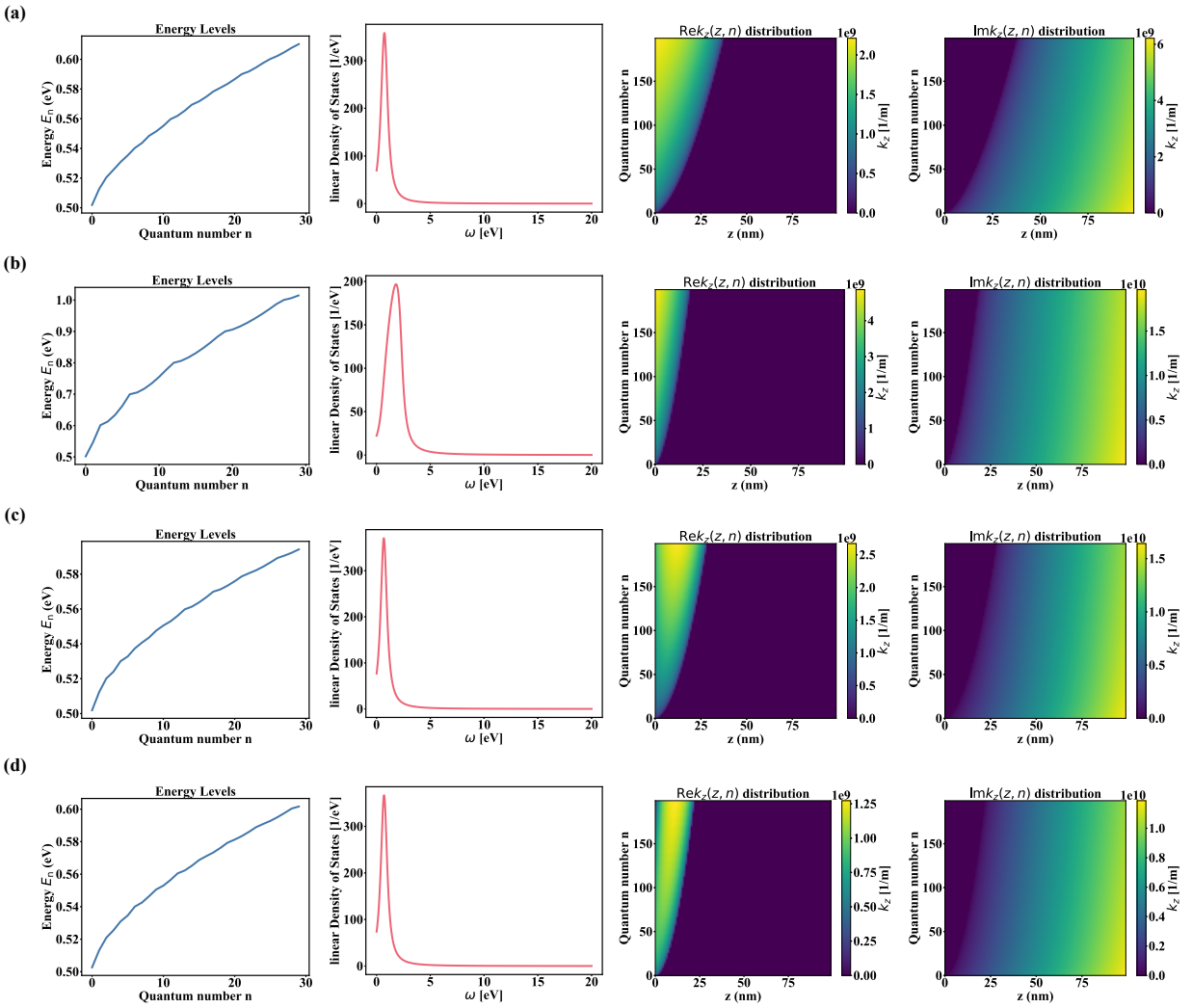

图2. 由不同FGM系统的启发式模型计算得到的能谱、线性态密度和 k_z 。从左到右，能谱、线性态密度以及 k_z 的实部和虚部分别呈现在第一列至第四列。(a)-(d)表示四种不同启发式 FGM 系统的情形。系统沿 z方向离散化，空间步长为 $dz = 1\times10^{-8}$ m，在长度为 $1\,\mu$m的范围内共得到100个网格点。对于(a)，我们有 $U(z) = (0.5+0.01z)$eV，$m^* = (0.5+0.01z)\mathrm{m_e}$，$b = 10^{12}\mathrm{m}^{-2}$。对于(b)，我们有 $U(z) = (0.5+0.1z)$eV，$m^* = (0.5+0.01z)\mathrm{m_e}$，$b = 10^{12}\mathrm{m}^{-2}$。对于(c)，我们有 $U(z) = (0.5+0.01z)$eV，$m^* = (0.5+0.1z)\mathrm{m_e}$，$b = 10^{12}\mathrm{m}^{-2}$。对于(d)，我们有 $U(z) = (0.5+0.01z)$eV，$m^* = (0.5+0.05z)\mathrm{m_e}$，$b = 10^{16}\mathrm{m}^{-2}$。此处$\mathrm{m_e}$ 表示电子质量。

对局部浓度进行参数化，使得$X = 0$对应最低浓度，而 $X = 1$ 对应最高浓度。一个简单的模型是取

$$U(\boldsymbol{r}) = (1 - X(\boldsymbol{r}))U_L + X(\boldsymbol{r})U_H, \qquad (40)$$
$$m^*(\boldsymbol{r}) = (1 - X(\boldsymbol{r}))m^*_L + X(\boldsymbol{r})m^*_H, \qquad (41)$$

其中，$U_{H,\ L}$ 和$m^*_{H,\ L}$ 分别表示最高（H）和最低（L）浓度下的势能和有效质量。

- **尺寸梯度** 会影响电子结构，为$U(\boldsymbol{r})$和 $m^*(\boldsymbol{r})$诱导出非平凡的分布，但赝磁场

应当消失 $\boldsymbol{b}=0$。方程（40）-（41）中的模型可以直接推广到尺寸梯度的情况。

•取向梯度 可以产生赝磁场。例如，在费米面附近存在能带交叉的情况下，色散关系变为线性，此时应以外尔节点间距的概念替代$\boldsymbol{K}_0(\boldsymbol{r})$。通常认为，若材料具有取向有序，且其由 z依赖的旋转描述，即在 x， y平面内旋转角度为 $\theta(z)$，那么 [53]

$$\boldsymbol{K}_0(\boldsymbol{r}) \sim \theta'(z)(-y,x,0). \tag{42}$$

当 $\theta'=$ 为常数时，我们发现 $\boldsymbol{b}\propto \hat{}z$是均匀的。如果标量质量近似失效，那么$\mathbb{M}(\boldsymbol{r})$将随取向有序而旋转，而 $U(\boldsymbol{r})$应保持近似不变。令$\mathbb{R}(\boldsymbol{r})$为表征取向有序的局部旋转矩阵，

$$\mathbb{M}(\boldsymbol{r}) = \mathbb{R}(\boldsymbol{r})\cdot\mathbb{M}_0\cdot\mathbb{R}^{-1}(\boldsymbol{r}). \tag{43}$$

•形状梯度 可以使以下两者的空间分布发生变化：$U(\boldsymbol{r})$ 和 $m^*(\boldsymbol{r})$。标量质量近似可能失效，此时$\mathbb{M}(\boldsymbol{r})$的各分量可能随位置变化。对于可用单个参数描述的简单形状梯度，可以使用类似于式(40)和式(43)的模型。具体而言，令 $X(\boldsymbol{r})$为这样的参数，则有

$$U(\boldsymbol{r}) = (1-X(\boldsymbol{r}))U_L + X(\boldsymbol{r})U_H, \tag{44}$$

$$\mathbb{M}(\boldsymbol{r}) = \mathbb{T}(X(\boldsymbol{r}))\cdot\mathbb{M}_0\cdot\mathbb{T}^T(X(\boldsymbol{r})), \tag{45}$$

其中 $\mathbb{T}(X)$ 为实矩阵。形状梯度的概念涵盖取向梯度；因此，如前所述， $\boldsymbol{b}$ 可以不为零。

在固体中生成赝磁场并不是什么新鲜事。先前的研究已经证明，对晶体固体施加均匀扭转可以诱导出朗道能级 [54–56]。然而，我们的 FGM 理论提供了一个新颖的见解，即人工制备的取向有序可以生成赝磁场。这种有序结构可以按照极其精确的规格制造 [57, 58]——其精度和可控性远远超过对本征周期性材料施加外部应力所能达到的水平。据我们所知，这一发现尚属首次。

III. 关联函数

这一理论框架的核心目的，是计算功能梯度材料中有趣的可观测量。这些可观测量可能包括光学、电学和磁学性质，而这些性质最终都可由电子响应函数导出 $G^R(\omega,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$[59]。所有波函数都必须具有方程（6）所示的形式；我们将令 α,β 作为通用量子标签，用以枚举功能梯度材料态。这样，我们可以写成$\psi_\alpha(\boldsymbol{r}) = u_\alpha(\boldsymbol{r})\phi_\alpha(\boldsymbol{r})$, 其中 $u_\alpha(\boldsymbol{r})$ 是快速调制的布洛赫函数，而 $\phi_\alpha(\boldsymbol{r})$ 是慢波函数。更明确地说，

$$\psi_\alpha(\boldsymbol{r}) = u_{\lambda(\boldsymbol{r})n\boldsymbol{K}_\alpha(\boldsymbol{r})}\phi_\alpha(\boldsymbol{r}), \tag{46}$$

其中 $\boldsymbol{K}_\alpha(\boldsymbol{r})$ 是由式（7）给出的自洽地定义的规范不变局域晶格动量，且 $\phi_\alpha = A_\alpha e^{iS_\alpha}$ 满足式（10）。

则延迟电子格林函数由下式给出

$$G^R(\omega,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \sum_\alpha \psi_\alpha(\boldsymbol{r})\bar{\psi}_\alpha(\boldsymbol{r}')(\omega-E_\alpha+2i/\tau)^{-1}, \tag{47}$$

其中我们人为引入了德鲁德型弛豫时间 τ。

一个重要的物理量是局域态密度 $\rho(\omega,\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\ G^R(\omega,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r})$ 及其全局对应量 $\nu(\omega) \equiv \int d^3\boldsymbol{r}\,\rho(\omega,\boldsymbol{r})$。具体而言，它们由下式给出

$$\rho(\omega,\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\pi}\sum_\alpha |\psi_\alpha(\boldsymbol{r})|^2 \frac{1/\tau}{(\omega-E_\alpha)^2+1/4\tau^2}, \tag{48}$$

$$\nu(\omega) = \frac{1}{\pi}\sum_\alpha \frac{1/\tau}{(\omega-E_\alpha)^2+1/4\tau^2}. \tag{49}$$

如果我们只关注$\rho(\omega,\ \boldsymbol{r})$的缓慢变化，就可以对局部原胞进行粗粒化，并得到一个仅依赖于慢波函数的表达式，即

$$\rho(\omega,\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\pi}\sum_\alpha |\phi_\alpha(\boldsymbol{r})|^2 \frac{1/\tau}{(\omega-E_\alpha)^2+1/4\tau^2}. \tag{50}$$

计算这些态密度需要了解能谱 E_α。假设材料仅沿 z 方向渐变，GWBK 解给出了 $k_z(z)$ 关于能量 E的表达式，即式（32）。允许的 E 值必须满足式（21）至（23）所示的量子化条件，由此得到能谱。

最后，继续假设材料仅沿 z方向渐变。然后，我们可以用量子数 $\boldsymbol{k}_\perp$ 和 $n_z \in$N 标记各态。我们可以将线性态密度定义为

$$g(\omega, \boldsymbol{k}_\perp) = \frac{1}{\pi} \sum_{n_z} \frac{1/\tau}{(\omega - E_{\boldsymbol{k}_\perp, n_z})^2 + 1/4\tau^2}. \quad (51)$$

当存在均匀（赝）磁场时，在 z方向上，我们则有 $g(\omega, N)$，此时能量为E_{N,n_z}。假设 $N = 0$，图2中数值计算了不同启发式 FGM 系统的线性态密度。

A. 密度泛函理论

我们很快将看到，只需了解慢波函数 $\phi_\alpha(\boldsymbol{r})$和能量 $\mathcal{E}_n(\boldsymbol{K}, \boldsymbol{r})$，便可计算许多可观测量；但另一些可观测量则需要完整波函数 $\psi_\alpha(\boldsymbol{r})$。特别是，电子格林函数式（47）继承了 ψ_α 中的快模，因此无法合理地对其进行粗粒化。此外，在最终计算电流响应函数时，我们会发现，当量子效应显著时，这些波函数的干涉效应可能产生重要影响。在这种情况下，解析工具很可能会失效，因此需要采用密度泛函理论（DFT）等数值从头算技术来计算完整波函数。最后，计算从头算表达式 $m^*(\boldsymbol{r})$、 $U(\boldsymbol{r})$和 $\boldsymbol{a}(\boldsymbol{r})$需要求解微观理论。

要计算完整波函数，我们必须知道$u_\alpha(\boldsymbol{r})$。在完全一般的情况下，即使采用数值技术，这些量也很难计算，因为晶格的周期性可能会在样品中随位置发生显著变化。然而，幸运的是，对于功能梯度材料，我们并不需要知道 u_α 的精确表达式；相反，可以将样品中的每个位置视为一个独立且严格周期性的晶格，并计算各区域中的周期布洛赫函数。具体而言，固定 $\boldsymbol{r}$ ，并计算周期布洛赫态作为 $\boldsymbol{x}$的函数，即$u_{\lambda(\boldsymbol{r})n\boldsymbol{K}_\alpha(\boldsymbol{r})}(\boldsymbol{x})$。然后，通过取 $\boldsymbol{x} = \boldsymbol{r}$，便可将这些波函数拼接起来，得到完整波函数，结果为$u_{\lambda(\boldsymbol{r})n\boldsymbol{K}_\alpha(\boldsymbol{r})}(\boldsymbol{r})$。完整波函数按照式（6）构造，其中 $\boldsymbol{K}_\alpha(\boldsymbol{r})$由式（7）至（9）自洽地定义，而 $\phi_\alpha(\boldsymbol{r})$则由式（10）的解给出。

即使采用上述简化方法，自洽地求解快波函数仍需要大量计算资源。然而，在局部规范不变晶格动量 $\boldsymbol{K}_\alpha(\boldsymbol{r})$较小的情况下（有效质量近似正是基于这一假设），问题会大大简化。我们可以近似取 $u_{\lambda(\boldsymbol{r})n\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r})}(\boldsymbol{x}) \approx u_{\lambda(\boldsymbol{r})n\boldsymbol{K}_0}(\boldsymbol{x}$——其中 $\boldsymbol{K}_0$ 是式（24）中的局部极值——从而无需求解任何自洽方程。在某些情况下，点 $\boldsymbol{K}_0$ 会保持在高对称点，因此若在一个局部布里渊区中计算出该点的位置，便可推知其在其他局部布里渊区中的位置。对于对称性降低或梯度复杂的情况，有多种方法可比蛮力计算更高效地计算$\boldsymbol{K}_0$ ，包括利用插值进行粗略 DFT 计算，以及根据万尼尔函数构建紧束缚模型。

如果这种 $\boldsymbol{K} \approx \boldsymbol{K}_0$ 近似不够准确，我们可以通过定态微扰理论计算修正，即将式（3）中的 $\boldsymbol{k} \to \boldsymbol{K}_0$ 视为未扰动哈密顿量，并将 $\boldsymbol{k} \to \boldsymbol{K}_\alpha$视为精确哈密顿量。

B. 二次量子化

我们希望利用第二量子化形式计算电荷和电流密度响应函数。为此，我们先简要说明如何在非相互作用理论中一般性地计算响应函数。令 $c_\alpha^\dagger$ 和 c_α 分别为处于状态 ψ_α的电子的产生算符和湮灭算符。由于电子是费米子，这些算符满足反对易关系

$$\{c_\alpha^\dagger, c_\beta\} = \delta_{\alpha\beta}. \quad (52)$$

现在考虑两个二次量子化算符

$$A(t) = \sum_{\alpha\beta} A_{\alpha\beta}(t) c_\alpha^\dagger c_\beta, \quad (53)$$

$$B(t) = \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha\beta}(t) c_\alpha^\dagger c_\beta, \quad (54)$$

其中 $A_{\alpha\beta}(t) = A_{\alpha\beta} e^{-i(E_\alpha - E_\beta)t}$ 和 $B_{\alpha\beta}(t) = B_{\alpha\beta} e^{-i(E_\alpha - E_\beta)t}$。二次量子化哈密顿量的形式为 $\mathcal{H} = \sum_\alpha E_\alpha c_\alpha^\dagger c_\alpha$，据此我们可以构造热密度矩阵

$\rho \propto e^{-\frac{H-\mu}{T}}$。这两个算符的响应函数定义为

$$\Pi^R_{AB}(t-t') \equiv -i\theta(t-t')\langle[A(t), B(t')]\rangle_\rho. \tag{55}$$

利用标准论证（参见补充信息），

$$\Pi^R_{AB}(t-t') = -i\theta(t-t')\sum_{\alpha\beta} A_{\alpha\beta}(t)B_{\beta\alpha}(t') \times (n_F(E_\beta) - n_F(E_\alpha)), \tag{56}$$

其中 $n_F(E) = 2\left[e^{E-\mu}+1\right]^{-1}$，$\mu = E_F$为费米能。考虑耗散效应相当于将 $E_\alpha \to E_\alpha - i/2\tau$和 $E_\beta \to E_\beta + i/2\tau$替换。在频域中，我们有

$$\Pi^R_{AB}(\omega) = \sum_{\alpha\beta} A_{\alpha\beta}B_{\beta\alpha}\frac{n_F(E_\beta + i/2\tau) - n_F(E_\alpha - i/2\tau)}{\omega - E_\alpha + E_\beta + i/\tau}. \tag{57}$$

C. 极化与电流响应函数

为计算极化和电流响应函数，我们采用二次量子化理论。二次量子化电子算符为

$$\Psi(t,\boldsymbol{r}) = \sum_\alpha \psi_\alpha(\boldsymbol{r})e^{-iE_\alpha t}c^\dagger_\alpha, \tag{58}$$

$$\bar\Psi(t,\boldsymbol{r}) = \sum_\alpha \bar\psi_\alpha(\boldsymbol{r})e^{iE_\alpha t}c_\alpha, \tag{59}$$

其中 $\psi_\alpha(\boldsymbol{r})$ 是一次量子化理论的精确能量本征态，对应的能量为 E_α。相应的二次量子化哈密顿量为

$$\mathcal{H} = \int d^3\boldsymbol{r}\left[\frac{1}{2m}\boldsymbol{\nabla}\bar\Psi\cdot\boldsymbol{\nabla}\Psi + \mathcal{V}\bar\Psi\Psi\right]. \tag{60}$$

注意，将该哈密顿量按产生和湮灭算符展开后，我们得到预期结果 $\mathcal{H} = \sum_\alpha E_\alpha c^\dagger_\alpha c_{\alpha\circ}$ 相应的作用量为

$$S = \int dt\int d^3\boldsymbol{r}\left[\bar\Psi i\partial_t\Psi - \mathcal{H}\right], \tag{61}$$

其中 $\mathcal{H}$ 是哈密顿量密度，定义为式（60）的被积函数。为了计算电荷密度和电流密度，引入外部（即非动力学）电磁源 $A_\mu = (A_0,\ \boldsymbol{A})$ 会很方便。在最小耦合方案中，我们只需替换

$$\partial_\mu\Psi \to D_\mu\Psi \equiv (\partial_\mu - iqA_\mu)\Psi, \tag{62}$$

$$\partial_\mu\bar\Psi \to D_\mu\bar\Psi \equiv (\partial_\mu + iqA_\mu)\bar\Psi. \tag{63}$$

其中 $-q$ 是电子的电荷。于是，含源作用量为

$$S = \int dt\int d^3\boldsymbol{r}\left[\bar\Psi iD_t\Psi - \frac{1}{2m}\boldsymbol{D}\bar\Psi\cdot\boldsymbol{D}\Psi - \mathcal{V}\bar\Psi\Psi\right]. \tag{64}$$

电荷密度和电流密度的表达式为 $J^0(t,\ \boldsymbol{r}) = \frac{\delta S}{\delta A_0\ t(,\ \boldsymbol{r})}$和 $\boldsymbol{J}(t,\ \boldsymbol{r}) = \frac{\delta S}{\delta \boldsymbol{A}\ t(,\ \boldsymbol{r})}$，即

$$J^0 = -q\bar\Psi\Psi,\quad \boldsymbol{J} = \frac{iq}{2m}\left[\bar\Psi\boldsymbol{\nabla}\Psi - \boldsymbol{\nabla}\bar\Psi\Psi\right] - \frac{q^2}{m}\boldsymbol{A}\bar\Psi\Psi. \tag{65}$$

有了电荷密度和电流密度的这些二次量子化表达式，我们可以利用式（57）求出极化响应函数

$$\Pi^R_{J^0J^0}(\omega,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = q^2\sum_{\alpha\beta}\psi_\alpha(\boldsymbol{r})\bar\psi_\beta(\boldsymbol{r})\psi_\beta(\boldsymbol{r}')\bar\psi_\alpha(\boldsymbol{r}') \times\frac{n_F(E_\beta + i/2\tau) - n_F(E_\alpha - i/2\tau)}{\omega - E_\alpha + E_\beta + i/\tau}, \tag{66}$$

以及电流响应函数

$$\hat\Pi^R_{J^iJ^j}(\omega,\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -\frac{q^2}{m^2}\sum_{\alpha\beta}\psi_\alpha(\boldsymbol{r})\overleftrightarrow{\partial}_i\bar\psi_\beta(\boldsymbol{r}) \times\psi_\beta(\boldsymbol{r}')\overleftrightarrow{\partial}'_j\bar\psi_\alpha(\boldsymbol{r}') \times\frac{n_F(E_\beta + i/2\tau) - n_F(E_\alpha - i/2\tau)}{\omega - E_\alpha + E_\beta + i/\tau} -\frac{q^2}{m}\delta_{ij}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\sum_\alpha n_F(E_\alpha)|\psi_\alpha(\boldsymbol{r})|^2. \tag{67}$$

如果态 α 和 β 的快模之间的量子干涉效应可以忽略，那么我们可以通过在上述表达式中替换$\psi_\alpha \to \phi_\alpha$ 和 $\boldsymbol{\nabla} \to \boldsymbol{D_a}$，用慢波函数 $\phi_\alpha(\boldsymbol{r})$表示极化和电流响应函数。然而，如果量子干涉效应很重要，就必须对快波函数进行 DFT计算。

电导率张量由久保关系给出

$$\sigma_{ij}(\omega,\mathbf{r},\mathbf{r}')=\frac{i}{\omega}\Pi^{\mathrm{R}}_{J^iJ^j}(\omega,\mathbf{r},\mathbf{r}'). \tag{68}$$

一旦获得波函数 $\psi_\alpha(\boldsymbol{r})$ 及相应的能量本征值 E_α，便可通过数值计算得到该对象。结果将是对光学电导率的完整量子力学描述。不过，很多时候半经典分析就足够了；此时，计算局域光学电导率张量会大大简化问题。在下一节中，我们将介绍如何利用玻尔兹曼方程，在半经典极限下计算局域光学电导率及许多其他物理量。

理论的整体工作流程和数值流程总结于图3中。

IV. 玻尔兹曼方程

利用方程（75），并代入方程（40）–（45）中的启发式分布，计算得到的局域电导率如图4所示。

在许多情况下，半经典近似是有效的。我们不必全面求解粗粒化的薛¨定谔方程，而可以改用方程（$\mathcal{E}_n$ 10）给出的能级，将其作为经典哈密顿量。具体而言，令经典哈密顿量为

$$H_n(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})=\mathcal{E}_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{a}(\boldsymbol{r});\boldsymbol{r}). \tag{69}$$

令 $f_n(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r};\ t)$ 为经典分布函数。 n^{th} 能带的玻尔兹曼方程为

$$\frac{\partial f_n}{\partial t}+\boldsymbol{v}_n\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}f+\boldsymbol{F}_n\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{k}}f_n=\left(\frac{\partial f_n}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}}, \tag{70}$$

其中，$\boldsymbol{v}_n=\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{k}}H_n(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r})$ 和 $\boldsymbol{F}_n=-\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}H_n(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r})$。

A. 电导率和电流流动

假设只有单一能带是相关的，我们可以忽略 n 下标。我们感兴趣的是系统对外电场 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ $=-\boldsymbol{\nabla}\phi(\boldsymbol{r},t)$的线性响应。取

$$f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r};t)=f^0(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r};t)+\delta f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r};t), \tag{71}$$

$$f^0(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r};t)=2\left[e^{\frac{H(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})-E_F}{T}}+1\right]^{-1}, \tag{72}$$

采用弛豫时间近似

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}}=-\frac{\delta f}{\tau}, \tag{73}$$

并保留小量的一阶项，在频域中，我们得到

$$\delta f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r};\omega)=-\frac{q\tau}{1-i\omega\tau}\left(-\frac{\partial f^0(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})}{\partial H}\right)\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega), \tag{74}$$

其中，通过替换 $\boldsymbol{F}\to\boldsymbol{F}-q\boldsymbol{E}$ 将电场引入玻尔兹曼方程。取电流为 $\boldsymbol{J}=-q\int\frac{d^3\boldsymbol{k}}{2\pi}()^3\underline{\delta f\boldsymbol{v}}$，即可读出局域电导率张量

$$\sigma^{ij}(\boldsymbol{r},\omega)=\frac{q^2\tau}{1-i\omega\tau}\int\frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\left(-\frac{\partial f^0}{\partial H}\right)v^i(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r})v^j(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}). \tag{75}$$

注意，由于局域电导率取决于位置，如果施加均匀电场，则电流并不均匀，即 $\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{J}\neq0$。因此，非零电荷密度会逐渐积累。这种积累最终将使线性响应近似失效。

为考虑线性响应区间以外的效应，简化问题会有所帮助。我们假设材料只沿一个维度存在梯度，且局域电导率张量可近似为标量 $\sigma^{ij}=\sigma\delta^{ij}$。在点 $z=0$ 和 $z=L$ 之间沿 z 方向施加电势差 $-V$；我们只关注稳态动力学，因此电流散度为零。由此得到方程组

$$\boldsymbol{J}=-\sigma\boldsymbol{\nabla}\phi,\quad \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{J}=0. \tag{76}$$

如果梯度仅沿 z方向，则对于电势 φ，有 $J^z=-\sigma$ $(z)\partial_z\varphi(z)$，边界条件为 $V=\phi(z=0)-\phi(z=L)$。因此，忽略 $x,\ y$ 平面内的边缘效应，电流为

$$\frac{\mathcal{I}}{A_\perp}=\frac{V}{\int_0^L\frac{dz'}{\sigma(z')}}, \tag{77}$$

其中，$A_\perp=L_\perp^2$ 是横截面积，$L_\perp$是垂直于 z方向的梯度材料线性尺寸。接下来，保持沿 z方向的电势差不变，现假设材料沿 x方向呈梯度变化。

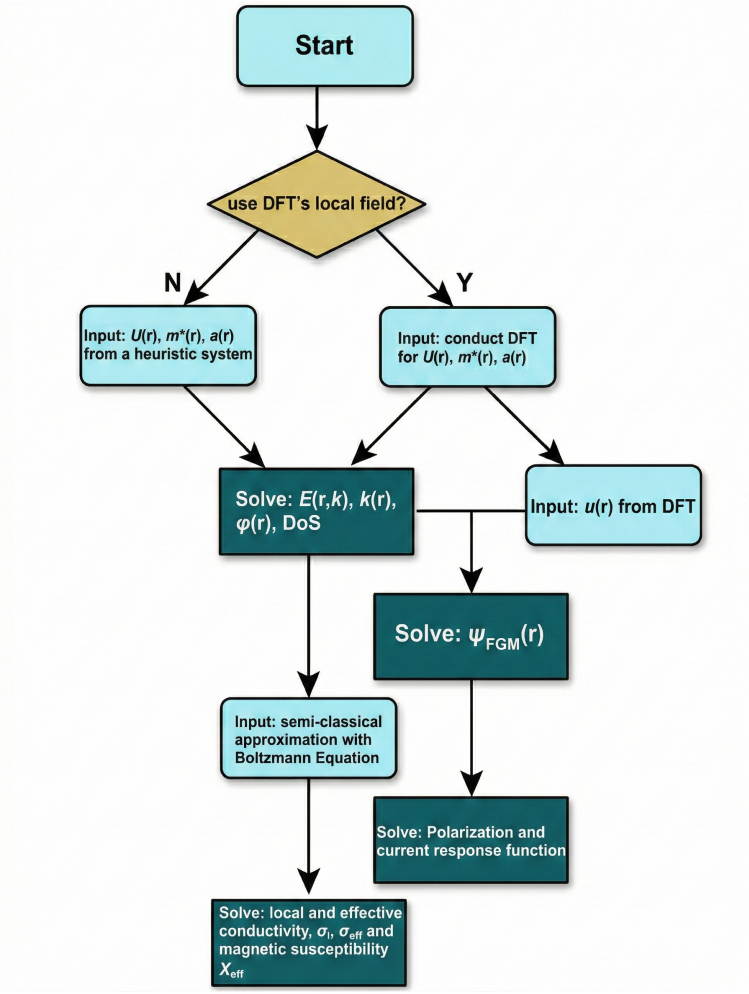

图 3. **功能梯度材料（FGM）的理论框架工作流程**。该流程图概述了建模过程：从输入物理参数（来自启发式模型或从头算 DFT）到求解波函数和可观测量。根据可用数据和所需精度，可以选择不同的分支：通过 DFT 和响应理论进行量子计算，或通过玻尔兹曼方程进行半经典计算，从而获得电导率和磁化率等有效输运系数。

所得电流密度将呈现非平凡的x依赖性，但我们只关心平均电流密度，因此有

$$\frac{\mathcal{I}}{A_\perp} = \frac{V}{L}\int_0^{L_\perp}\frac{dx'}{L_\perp}\sigma(x). \tag{78}$$

为得到这一表达式，我们必须忽略边缘效应，并假设 $\boldsymbol{J} \propto \hat{}z$，这只有在 $\sigma(x)$ 缓慢变化时才能保证成立。如果这些条件不成立，则必须采用数值解。最后，假设材料沿方向 $\hat{}w \equiv \hat{}z\cos\theta + \hat{}x\sin\theta$ 渐变，其中角度 θ 任意。那么得到的电流为（见补充信息）

$$\frac{\mathcal{I}}{A_\perp} = V\cos\theta\int_0^{L_\perp}\frac{dx}{L_\perp}\left[\int_{x\sin\theta}^{L\cos\theta+x\sin\theta}\frac{dw}{\sigma(w)}\right]^{-1}, \tag{79}$$

该式在以下极限下成立： $\sigma(w$相对于 x变化缓慢，即 $\partial_w \log\sigma(w) \ll 1/L\sin\theta$。更一般的情形需要对 Eq. (76) 进行数值求解，并满足适当的边界条件

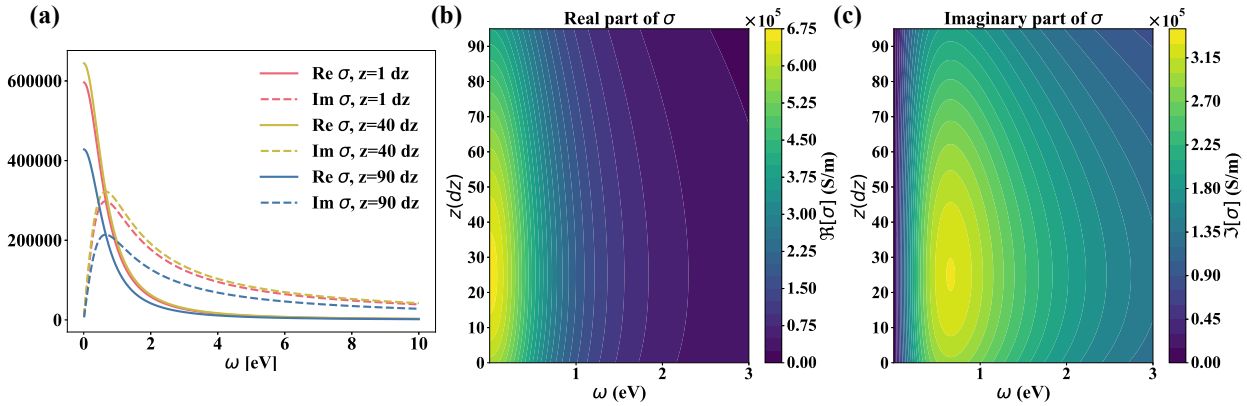

图4. **启发式模型计算得到的局域电导率**。假设的启发式系统沿 z 方向离散，空间步长为 $dz = 1 \times 10^{-8}\,\mathrm{m}$，在长度为 $1\,\mu\mathrm{m}$ 的范围内共得到 100 个网格点。对于 **(a)**，有 $U(z) = (0.5 + 0.02z)\mathrm{eV}$，$m^* = (0.5 + 0.02z)\mathrm{m_e}$，$b = 10^{12}\mathrm{m}^{-2}$。对于 **(a)**，给出了不同位置处局域电导率的实部和虚部。其随频率和 z 变化的电导率详情也在 **(b)** 和 **(c)** 中给出，包括实部和虚部。

。可以验证，取 $\theta \to 0$ 会重现 Eq. (77)，而取 $\theta \to \pi/2$ 会重现 Eq. (78)。根据该表达式，我们定义有效电导率

$$\sigma_{\mathrm{eff}}(\theta) \equiv \cos\theta \int_0^{L_\perp} \frac{dx}{L_\perp} \left[\int_{x\sin\theta}^{L\cos\theta + x\sin\theta} \frac{dw}{\sigma(w)} \right]^{-1}. \tag{80}$$

请注意，当电压沿梯度方向施加时，我们将局域电导率按串联方式相加；而当电压垂直于梯度方向施加时，则将局域电导率按并联方式相加。最后请注意，由于角度依赖性公式（79）过于一般，我们无法将该材料的有效电导率表示为张量。这种有效电导率的非张量特性是功能梯度材料的独特特征，均匀介质无法重现。公式（80）中的角度依赖性如图5所示。

B. 磁导率和介电常数

有效电导率的非张量性质同样适用于其他物理量。我们将看到，有效磁导率和介电常数与其局部对应量之间也具有非常相似的关系。

局部磁化强度定义为

$$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}) \equiv -\frac{\mu_B \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})}{B(\boldsymbol{r})}(n_\uparrow(\boldsymbol{r}) - n_\downarrow(\boldsymbol{r})), \tag{81}$$

其中，$n_{\uparrow(\downarrow)}$ 是存在磁场$\boldsymbol{B}$（$\boldsymbol{r}$）时自旋向上（向下）电子的数密度。自旋方向是相对于磁场方向测量的，因此，自旋向上/向下粒子所对应的能量为 $\pm\mu_B B$。保留磁场的一阶项，

$$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}) = \mu_B^2 \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial H} \right), \tag{82}$$

现在 f^0（$\boldsymbol{k}$，$\boldsymbol{r}$；t）$= \left[e^{(H(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) - E_F)/T} + 1\right]^{-1}$ 与公式（72）中的定义相比相差一个因子 2，以避免重复计算自旋效应。因此，磁化率和磁导率为

$$\chi(\boldsymbol{r}) = \mu_B^2 \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial H} \right), \tag{83}$$

$$\mu(\boldsymbol{r}) = \mu_0(1 + \chi(\boldsymbol{r})). \tag{84}$$

在简并电子气近似下，$f^0 = \Theta(E_F - H(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{r}))$，其中 E_F为费米能，Θ为海维赛德阶跃函数。将关于 $\boldsymbol{k}$ 的积分转换为关于 E的积分，得到

$$\chi(\boldsymbol{r}) = \mu_B^2 \mathcal{V} \rho(E_F, \boldsymbol{r}), \tag{85}$$

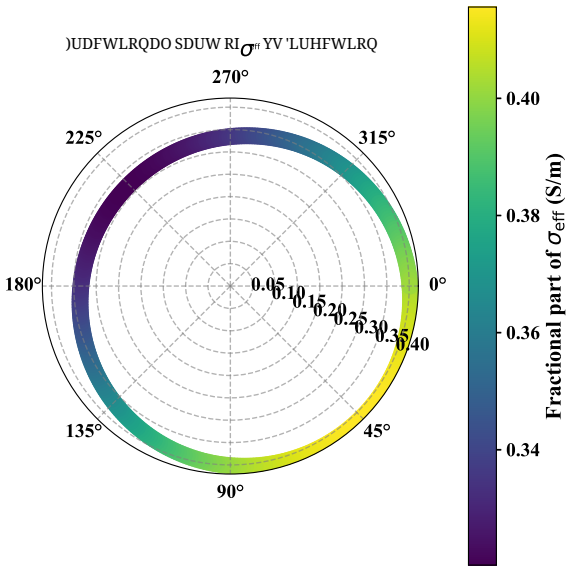

图5。**方向相关的有效电导率**。计算采用相应的启发式功能梯度材料系统，其中 $U(z) = [0.5 + 0.1(z\cos\theta + x\sin\theta)]$eV，$m^* = [0.5 + 0.1(z\cos\theta + x\sin\theta)]\mathrm{m}_e$，$b = 10^{12}\mathrm{m}^{-2}$。由于所有角度下的整数部分均相同，因此我们仅展示小数部分，以更好地说明其变化。电压仅沿 z 方向以 0.5V 施加。在 x 和 z 两个方向上，长度为 $1\,\mu$m 的范围内共设置 100 个网格点。在这一相对表述中，通过固定外加电压的方向并改变材料梯度方向，可以有效捕捉有效电导率的方向相关性；这等价于原始设置，即固定梯度方向并改变电压方向。

其中 $\mathcal{V}$ 为功能梯度材料的体积，ρ 由式（50）给出。

B磁场与 H磁场之间的关系由 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) = \mu(\boldsymbol{r})\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})$给出。假设材料中不存在自由电流，$\nabla \times \boldsymbol{H} = 0$，因此我们可以通过 $\boldsymbol{H} = \nabla\psi$引入磁标势。现在考虑一块高度为 L 、沿z方向延伸的材料平板，其两端的磁势差为 $\mathcal{F}$，即 $\psi(z=0) = 0$ 且 $\psi(z=L) = \mathcal{F}$。注意，运动方程为

$$\boldsymbol{B} = \mu\nabla\psi, \quad \nabla\cdot\boldsymbol{B} = 0. \tag{86}$$

但这些方程与电导率完全相同

方程 Eq.（76）经替换后

$$\boldsymbol{J} \to \boldsymbol{B}, \quad \sigma \to \mu, \quad \phi \to -\psi, \quad V \to -\mathcal{F}. \tag{87}$$

因此，如果 μ 仅取决于坐标 $w = z$余弦$\theta + x$正弦 θ，那么在极限 ∂_w对数 $\mu(w) \ll 1/L$正弦θ时，有效磁导率完全类似于式（80），即

$$\mu_{\mathrm{eff}}(\theta) = \cos\theta \int_0^L \frac{dx}{L}\left[\int_{x\sin\theta}^{L\cos\theta + x\sin\theta} \frac{dw}{\mu(w)}\right]^{-1}, \tag{88}$$

而有效磁化率为

$$\chi_{\mathrm{eff}}(\theta) \equiv 1 - \frac{\mu_{\mathrm{eff}}(\theta)}{\mu_0}. \tag{89}$$

因此，有效磁化率是非张量性的，与有效电导率非常相似。

电介电常数 $\epsilon(\boldsymbol{r})$也有类似的情况。具体来说，回想一下，电位移场与电场之间的关系为 $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}) = \epsilon(\boldsymbol{r})\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})$。假设不存在自由电荷，则电位移场的散度为零，因此有

$$\boldsymbol{D} = -\epsilon\nabla\phi, \quad \nabla\cdot\boldsymbol{D} = 0. \tag{90}$$

但这些方程与电导率方程式（式（76））完全相同，只需进行以下替换

$$\boldsymbol{J} \to \boldsymbol{D}, \quad \sigma \to \epsilon. \tag{91}$$

因此，在极限$\partial_w \log\,\epsilon(w) \ll 1/L\sin\theta$下，有效介电常数为

$$\epsilon_{\mathrm{eff}}(\theta) = \cos\theta \int_0^L \frac{dx}{L}\left[\int_{x\sin\theta}^{L\cos\theta + x\sin\theta} \frac{dw}{\epsilon(w)}\right]^{-1}. \tag{92}$$

下表总结了这些非张量量之间的类似结构。

非张量量		
电导率 σ	磁导率 μ	介电常数 ϵ
$\nabla\cdot\boldsymbol{J} = 0$	$\nabla\cdot\boldsymbol{B} = 0$	$\nabla\cdot\boldsymbol{D} = 0$
$\boldsymbol{J} = \sigma\boldsymbol{E}$	$\boldsymbol{B} = \mu\boldsymbol{H}$	$\boldsymbol{D} = \epsilon\boldsymbol{E}$

此处我们只考虑这三种量，但原则上，任何在并联时正常相加、在串联时以倒数相加的标量量，都将呈现出一种有效的非张量描述，这与功能梯度材料中的电导率、磁导率和介电率直接类似。

V. 梯度二极管

二极管是日常应用中最重要的梯度材料实例之一。它们在 p掺杂和 n掺杂的半导体之间形成尖锐的结，从而使电流只能沿一个方向流动。然而，从功能梯度材料的角度来看， $p-n$ 结不必是尖锐的。这里我们将提出一种关于渐变调制 $p-n$ 结的理论。所得方程的数值解表明，某些类型的梯度变化能够带来更优的性能，最显著的是提高二极管可承载的最大电流。本节将明确写出所有 k_B 和 $\hbar$ 因子。

半导体具有两个能带：费米能级以下的价带和费米能级以上的导带。令 f_c (f_v)表示导带（价带）中电子的分布函数， H_c (H_v)表示相应的哈密顿量。假设梯度仅沿z方向变化，定义 $f_h \equiv 1-f_v$，并取非简并极限，我们得到

$$f_c(\boldsymbol{k},z)=\exp\left\{-\frac{H_c(\boldsymbol{k},z)-\mu_c}{k_BT}\right\}, \tag{93}$$

$$f_h(\boldsymbol{k},z)=\exp\left\{\frac{H_v(\boldsymbol{k},z)-\mu_v}{T}\right\}, \tag{94}$$

其中 μ_c (μ_v)是导带（价带）电子的局部化学势。采用标量质量近似，

$$H_c(\boldsymbol{k},z)=\frac{\hbar^2k^2}{2m_c^*(z)}+\mathcal{U}_c(z), \tag{95}$$

$$H_v(\boldsymbol{k},z)=-\frac{\hbar^2k^2}{2m_v^*(z)}+\mathcal{U}_v(z). \tag{96}$$

这些势能均可分解为由晶格梯度产生的内禀势能和静电势能

$$\mathcal{U}_c(z)=U_c(z)-q\varphi(z),\quad \mathcal{U}_v(z)=U_v(z)-q\varphi(z). \tag{97}$$

定义电子密度 $n(z)=\int \frac{d^3k}{2\pi}()^3 f_c(\boldsymbol{k},\ z)$ 和空穴密度 $p(z)=\int \frac{d^3k}{2\pi}()^3 f_h(\boldsymbol{k},\ z)$，可得

$$n(z)=N_c\exp\left\{\frac{\mu_c+q\varphi-U_c}{k_BT}\right\}, \tag{98}$$

and

$$p(z)=N_v\exp\left\{\frac{U_v-\mu_v-q\varphi}{k_BT}\right\}, \tag{99}$$

其中 $N_{c(v)}(z) \equiv 2\left(m^*_{c(v)}(z)k_BT/2\pi\hbar^2\right)^{3/2}$。电子和空穴对总电流 $J^z=J_n^z+J_p^z$ 的贡献为（参见补充信息）

$$J_n^z=qD_n\left(\partial_z n+\frac{n}{k_BT}\partial_z\tilde{U}_c+\frac{qn}{k_BT}E_z\right), \tag{100}$$

$$\tilde{U}_c\equiv U_c-k_BT\log N_c,\quad D_c\equiv\frac{\tau k_BT}{m_c^*}, \tag{101}$$

and

$$J_p^z=qD_p\left(-\partial_z p+\frac{p}{k_BT}\partial_z\tilde{U}_v+\frac{qp}{k_BT}E_z\right), \tag{102}$$

$$\tilde{U}_v\equiv U_v-k_BT\log N_v,\quad D_p\equiv\frac{\tau k_BT}{m_v^*}, \tag{103}$$

其中 $E_z=-\partial_z\varphi$是电场。这里有三个运动方程。前两个描述电子-空穴对如何复合，第三个是电学高斯定律:

$$\partial_z J_n^z=q\mathcal{R},\quad \partial_z J_p^z=-q\mathcal{R}, \tag{104}$$

$$\partial_z^2\varphi=-\frac{q}{\varepsilon_0}(p-n+N_d-N_a), \tag{105}$$

其中，单位体积内粒子-空穴复合的速率取为

$$\mathcal{R}=\frac{1}{\tau_{\rm rec}}\frac{np-n_i^2}{n+p}, \tag{106}$$

而本征载流子浓度 n_i 定义为

$$n_i^2\equiv N_cN_v\exp\left\{-\frac{U_c-U_v}{k_BT}\right\}. \tag{107}$$

为求解这些方程，我们必须确定固定边界条件。设 p区位于左侧， n区位于右侧，使得渐变仅发生在 $z\sim 0$附近。远离原点处，材料参数为常数（尽管左右两侧的常数可能不同）。令 $N_a(z)$表示受主浓度，$N_d(z)$表示施主浓度，我们假设在p区 $N_d(z\to-\infty)=0$，而在 n区$N_a(z\to\infty)=0$。若每个施主和受主均完全

电离，且施加势能偏置 V 时，电势的边界条件为（见补充信息）

$$\varphi(+\infty) = -V + V_{\mathrm{bi}}, \quad \varphi(-\infty) = 0, \tag{108}$$

$$V_{\mathrm{bi}} \equiv \frac{k_B T}{q} \log\left\{ \frac{N_d(+\infty) N_a(-\infty)}{N_c(+\infty) N_v(-\infty) e^{-\frac{U_c(+\infty)-U_v(-\infty)}{k_B T}}} \right\}, \tag{109}$$

其中， V_{bi} 是由材料梯度变化产生的内建电势差。

为验证渐变二极管理论并量化功能梯度材料设计的优势，我们对一维渐变结构的非线性泊松方程进行数值求解 $p-n$ 。详细的数值方法（控制方程、离散化、延拓法、牛顿-拉夫森法、可变偏压和电流密度）见补充信息 [60–63]。本节展示结果：平衡态、电流-电压特性、功能梯度材料与突变结构的比较，以及掺杂分布形状的探讨 [64, 65]。

A. 渐变二极管的数值结果

1. *Simulation setup*

物理参数列于表I。

参数	值	描述
L	10.0 μ米	器件长度
N	401	网格点数
q	1.0	元电荷（归一化）
$k_B T$	0.025 eV	热能（≈ 300K）
ϵ_r	11.9	相对介电常数（类硅）
ϵ_0	5.526×10^{-3}	真空介电常数（任意单位）
τ	0.01	（扩散的）弛豫时间

表 I. 仿真中使用的物理参数。

材料参数见表 II，相应的空间分布如图 6所示。

在 $V = 0$，求解器给出了平衡态（图 7），其内建电势和能带弯曲符合预期 [64, 65]。

B. 渐变二极管的电流-电压曲线

图中的曲线8 总结了偏压扫描的结果，展示了 $\varphi(z)$、 $n(z)$、 $p(z$以及能带边缘如何变化

参数	值	描述
$E_{g,\mathrm{center}}$	1.12 eV	中心处的带隙（类硅）
ΔE_g	0.10 eV	带隙渐变幅度
m_c 范围	1.08 → 0.864	电子质量（p侧 → n侧）
m_v 范围	0.81 → 0.891	空穴质量（p侧 → n侧）
N_d	5.0×10^3 $\mu\mathrm{m}^{-3}$	施主掺杂浓度（n侧）
N_a	5.0×10^3 $\mu\mathrm{m}^{-3}$	受主掺杂浓度（p侧）
w_{trans}	0.5 μm	结过渡宽度

表 II. 缓变结的材料参数。

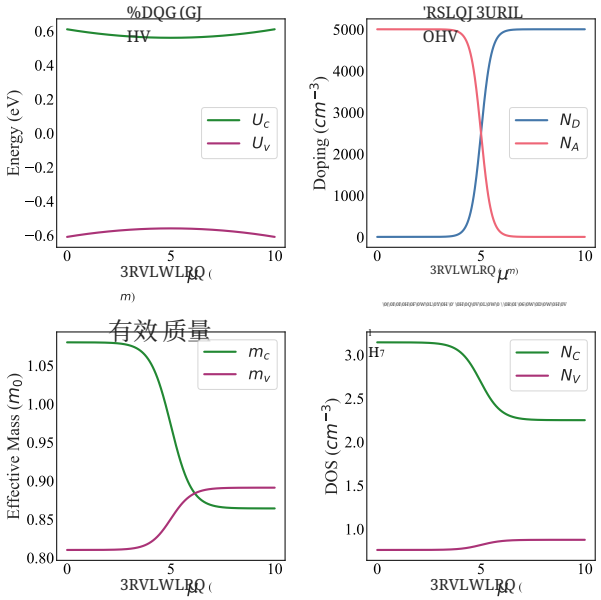

图 6. **功能梯度材料的分布**。 (a) 能带边缘 U_c, U_v。 (b) 掺杂 N_d, N_a。 (c) 有效质量 m_c, m_v。 (d) 有效态密度 N_C, N_V。

$E_c(z)$ $E_v(z)$随外加电压变化。 在这种准平衡近似中，使用单个 E_F [64]。

现在，计算得到的电流-电压曲线在正向偏置下符合预期的指数形式，并且可以用肖克利方程很好地拟合（图 9）。拟合得到 $I_s \approx 7.18 \times 10^{-7}$ 和理想因子 $n \approx 1.82$，表明在此偏置范围内呈现准平衡行为 [62–65]。理想的肖克利二极管方程：

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right] \tag{110}$$

图9展示了渐变二极管的电流-电压曲线，以及正向偏压区域内的肖克利拟合。

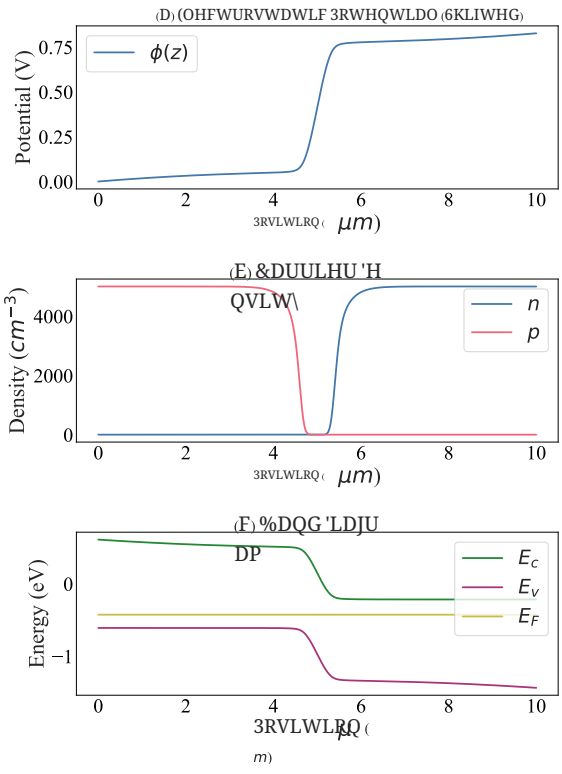

图7。**渐变二极管的平衡解**。（a）静电势 $\varphi(z)$。（b）载流子浓度 $n(z)$ $p(z)$。（c）能带图 $E_c(z)$ $E_v(z)$ E_F。

参数值	物理意义
$V_{\max}$	$+0.50$ V 正向偏置极限
$V_{\min}$	-0.50 V 反向偏置极限
ΔV	0.01 V 固定电压步长
$V/(k_BT/q)$ 20	归一化电压（在 $V = 0.5$ V 时）

表III. 电流-电压曲线的电压参数。

肖克利方程假设耗尽区处于低注入和准平衡状态。在我们的实现中，我们使用单一费米能级（准平衡），因此该模型在中等正向偏置下最为可靠。在这种设置下，模拟得到的电流-电压曲线在正向偏置下符合肖克利形式，并得到稳定拟合（$I_s \approx 7.18 \times 10^{-7}$，$n \approx 1.82$）。诸如显式引入准费米能级 $E_{Fn}(z)$、$E_{Fp}(z)$以及严格执行完整连续性方程电流条件等扩展，可在更高偏置下进一步提高准确度[64–67]。

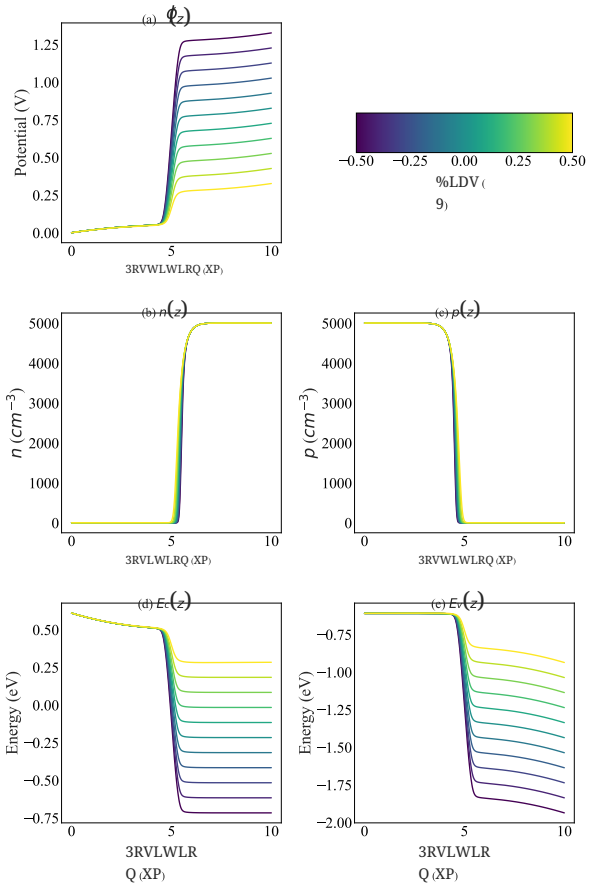

图 8. **偏压扫描汇总（选定电压）**。(a) $\varphi(z)$。(b) $n(z)$。(c) $p(z)$。(d) $E_c(z)$。(e) $E_v(z)$。颜色图例表示偏压值。

C. 梯度二极管与突变二极管的比较

我们比较两种情况：(1) 功能梯度材料：平滑双曲正切掺杂分布；(2) 突变结：掺杂呈更陡峭的阶跃变化。目标是在求解器和材料设置相同的条件下，量化梯度变化如何改变静电响应 [65, 68]。

关键发现是峰值电场显著降低：功能梯度材料使 $|E_{\max}|$ 降低了 $\sim$44%，并且相较于突变情形增大了电场宽度（半高全宽）（表IV）。势曲率也有所降低，表明电场分布更加平滑。

总体而言，与突变结相比，渐变分布能将电场扩展至更宽的区域，同时保持内建电势不变，从而提高抗击穿能力。

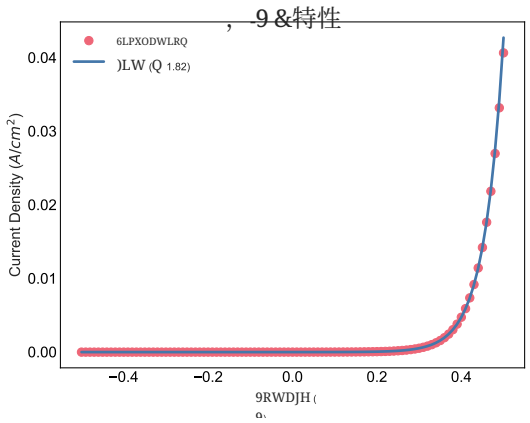

图9。**渐变二极管的电流-电压特性**。数值电流密度随外加偏压的变化，并在正向偏压区域进行肖克利拟合。

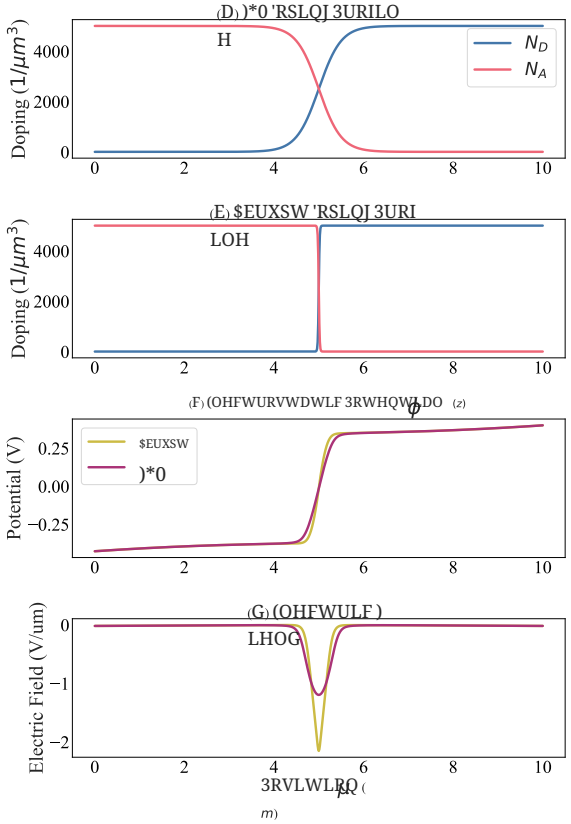

图 10. **平衡态下功能梯度材料与突变结的比较**。(a) 功能梯度材料掺杂。(b) 突变掺杂。(c) 势能 $\varphi(z)$。(d) 电场 $E(z)$。

度量指标	功能梯度材料	突变结	Δ
内建电势 V_{bi} (V)	0.8266	0.8266	—
峰值电场 $\lvert E_{\max}\rvert$ (V/μm)	1.1982	2.1548	-44.4%
电场宽度（半高全宽）（μm）	0.55	0.30	+83.3%
耗尽层宽度 W_{dep} （μm）	10.0	0.90	—
最大曲率 $\lvert d^2\varphi/dz^2\rvert$ （V/μm^2）	3.5279	7.5956	-53.6%

表 IV. 平衡态下功能梯度材料与突变结的定量比较。

D. 掺杂分布形状的探索

我们改变渐变分布，以探究在材料和求解器设置相同的情况下，形状如何影响静电特性（图 10）。目标是找出既能降低峰值电场，又能保持内建电势的分布形态 [68]。

1. *Doping profile types*

我们考察六种分布类型：(1) 功能梯度材料（双曲正切）平滑的 S 形过渡；(2) 多步阶梯式过渡；(3) 振荡正弦调制；(4) 指数型凹凸过渡；(5) 中心平坦、边缘更陡的正切型；(6) 两侧过渡宽度不同的非对称分布（图 p 和 n，11）。

表V总结了定量指标。两种分布表现突出：正切型的峰值电场和曲率最小，而多步型也能显著抑制 $\lvert E_{\max}\rvert$。这些形状使中心电势降更平坦，并让电场分布更均匀，因此有望提升击穿鲁棒性。图 12 比较了$\varphi(z)$ 和 $E(z)$ 在所有分布中的表现。

分布	V_{bi} (V)	$\lvert E_{\max}\rvert$	曲率	电场梯度
FGM	0.8266	1.1992	3.5646	3.5646
多步	0.8266	0.1824	0.5111	0.5111
振荡型	0.8200	1.0724	2.9042	2.9042
指数型	0.8257	0.6815	1.2359	1.2359
正切型	0.8266	0.1456	0.1015	0.1015
非对称型	0.8266	1.1887	4.2590	4.2590

表 V. 多种掺杂分布类型的定量指标（单位： V_{bi} 为 V；$\lvert E_{\max}\rvert$ 为 V/μm；曲率与电场梯度为 V/μm^2）。

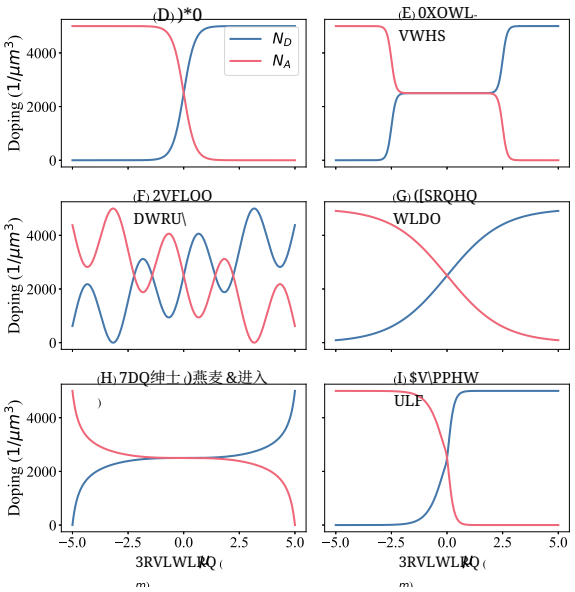

图 11. **所研究的多种掺杂分布**。(a) 功能梯度材料。(b) 多步。(c) 振荡型。(d) 指数型。(e) 正切型。(f) 非对称型。

2. Summary and conclusions

分布形状是一项强有力的设计调节手段。在本研究中，正切型和多步分布给出了最低的峰值场，表明其电场管理优于功能梯度材料、振荡型、指数型或非对称型设计。这促使人们针对特定应用约束开展有针对性的分布优化（例如，通过参数拟合或自动搜索）。

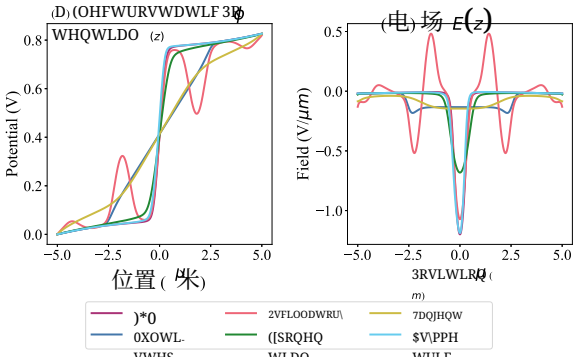

图 12. **不同分布下的势能和电场**。(a) $\varphi(z)$. (b) $E(z)$.

VI. 结论与未来展望

布洛赫定理是理解具有晶体结构的固体电子性质的首次重要尝试。秉持类似的理念，我们的调制布洛赫态理论为功能梯度材料奠定了量子基础。从非常一般的考量出发，我们推导出一组描述调制布洛赫势中非相互作用电子的有效方程。为求解这些方程，我们设计了两种可同时实施的方法：GWKB 解和有效质量近似。我们强调，GWKB 解并非半经典近似，在概念上有别于标准 WKB 近似。相反，在晶格间距与调制长度之间实现可控的尺度分离时，GWKB 可为主导阶方程提供精确解。在有效质量近似下，任何功能梯度材料都可由空间变化的有效质量 $m^*(\boldsymbol{r})$（各向异性情况下则为质量张量 $\mathbf{M}(\boldsymbol{r})$）、有效势能 $U(\boldsymbol{r})$ 和涌现规范场 $\boldsymbol{a}(\boldsymbol{r})$ 完整表征。

为将这些参数与实际功能梯度材料系统联系起来，我们提供了两条路径。首先，我们介绍启发式构造规则，将制造过程中成分、尺寸或取向的梯度映射为有效参数。具体而言，人工取向有序可产生可控的赝磁场和可调的朗道量子化，为制造具有预设拓扑或类磁响应的材料开辟了切实可行的途径；在这类材料中，通过空间变化的取向有序产生人工规范场和可调的拓扑谱，从而主动编程非平凡的电子拓扑。其次，对于高保真建模，该框架通过利用梯度系统中的局域性，可与密度泛函理论自然结合，从而提高计算效率。

利用二次量子化，我们推导了电荷和电流响应函数，并表明，在强量子区域，快速布洛赫分量之间的量子干涉会显著改变可观测量。当这种干涉可以忽略时，玻尔兹曼表述能够给出易于处理的输运预测。一个核心结果是，功能梯度材料中的稳态有效电导率通常无法用张量描述。这种偏离

传统张量行为的现象源于空间梯度引入的方向依赖性，以及局部响应的内在串并联组合。同一机制也广泛适用于其他响应函数，包括磁化率、介电行为、热导率和热电系数。这些涌现的有效性质是梯度介质所固有的，无法在均质或严格周期性材料中复现，这凸显了受控空间变化所带来的全新响应区域。

作为一个具体的器件示例，我们构建并求解了梯度 p–n 结。数值解表明，平滑梯度在保持内建电势的同时，重新分布电场，并提高击穿前允许的电流。因此，梯度不仅是结构变化，更是可控的电子设计参数。

据我们所知，这项工作是从第一性原理系统探讨功能梯度材料电子结构的最早尝试之一。它为理解空间梯度系统中的电荷输运与场响应奠定了量子力学基础，并提供了一个物理图像清晰的框架，将微观结构与宏观功能联系起来。这一基础使人们能够在广泛的技术范围内合理设计梯度复合材料，从下一代微电子学半导体结到具有方向选择性的光电子器件、高性能热二极管和热电系统 [69], 乃至光学隐身和波前整形等新兴概念在结构化介质中。

增材制造的进步进一步凸显了这一框架的重要性，如今，增材制造已能在多个长度尺度上精细控制成分、结构和取向梯度。随着梯度材料可探索的设计空间日益广阔，纯经验式或蛮力数据驱动的探索方式变得效率低下。我们的理论提供了精简的、基于物理的描述符，可降低该空间的有效维数，并将基本约束融入设计过程。由此，该理论能够助力理性的 AI 辅助材料发现 [70], ，尤其适用于复杂缺陷和梯度景观等无约束机器学习难以泛化的情形。

未来的拓展方向包括纳入电子相互作用、复杂无序 [71], 和声子输运 [72], ，从而统一处理梯度介质中的电子与热现象。与 DFT 工作流程及基于机器学习的逆向设计策略相结合，将进一步加速梯度架构的预测性优化，使功能梯度材料从依赖经验设计的系统转变为可系统设计的材料平台。

致谢

我们感谢美国国家科学基金会（NSF）融合加速器奖（编号：2345084）、美国能源部（DOE）基础能源科学部（BES）奖（编号：DE-SC0020148）以及 R. Wachnik 提供的支持。

[1] Y. Miyamoto、W. Kaysser、B. Rabin、A. Kawasaki 和 R. G. Ford, *Functionally graded materials: design processing and applications*, 5, ，第卷（Springer Science & Business Media，2013）。[2] S. K. Bohidar、R. Sharma 和 P. R. Mishra, *Functionally graded materials: A critical review*, 《国际研究期刊》**1**，289（2014）。[3] M. Naebe 和 K. Shirvanimoghaddam, *Functionally graded materials: A review of fabrication and properties*, **5**, 223–2016, 《今日应用材料》（）。[4] G. Jin、M. Takeuchi、S. Honda、T. Nishikawa 和 H. Awaji, *Properties of multilayered mullite/mo functionally graded materials fabricated by powder metallurgy processing*, **89**, 238–2005, 《材料化学与物理》（）。[5] M. Übeyli、E. Balci、B. Sarikan、M. K. Ozta¸s、N. Camu¸, *The ballistic performance of sic–aa7075 functionally graded composite produced by powder metallurgy*, 《欧洲陶瓷学会杂志》**14**，257（1994）。[7] L. Dobrza´nski、L. Zukowska、J. Miku¸la、K. Go¸lombek、D. Paku¸la 和 M. Pancielejko, *Thermal fatigue resistance of cvd sic/c functionally gradient material*, 《材料与设计》（1980-2015）**56**，31（2014）。[6] M. Sasaki 和 T. Hirai, *Functionally graded materials: A review of fabrication and properties*, **5**, 223–2016, 《今日应用材料》（）。[4] G. Jin、M. Takeuchi、S. Honda、T. Nishikawa 和 H. Awaji, *Properties of multilayered mullite/mo functionally graded materials fabricated by powder metallurgy processing*, **89**, 238–2005, 《材料化学与物理》（）。[5] M. Übeyli、E. Balci、B. Sarikan、M. K. Ozta¸s、N. Camu¸, *The ballistic performance of sic–aa7075 functionally graded composite produced by powder metallurgy*, 《欧洲陶瓷学会杂志》**14**，257（1994）。[7] L. Dobrza´nski、L. Zukowska、J. Miku¸la、K. Go¸lombek、D. Paku¸la 和 M. Pancielejko,

Structure and mechanical properties of gradient pvd coatings **201**, 310 , 《材料加工技术杂志》（2008）。[8] S. Stewart、R. Ahmed 和 T. Itsukaichi, *Contact fatigue failure evaluation of post-treated wc–nicrbsi functionally graded thermal spray coatings*, 《磨损》257，962（2004）。[9] G. Shanmugavelayutham 和 A. Kobayashi, *Mechanical properties and oxidation behaviour of plasma sprayed functionally graded zirconia alumina thermal barrier coatings* , 《材料化学与物理》103，283（2007）。[10] R. M. Mahamood、E. T. Akinlabi, *et al. Functionally graded materials* 103 2017 , 第 卷（施普林格, ）。[11] A. Reichardt、A. A. Shapiro、R. Otis、R. P. Dillon、J. P. Borgonia、B. W. McEnerney、P. Hosemann 和 A. M. Beese, *Advances in additive manufacturing of metal-based functionally graded materials*, 《国际材料评论》66，1（2021）。[12] C. Zhang、F. Chen、Z. Huang、M. Jia、G. Chen、Y. Ye、Y. Lin、W. Liu、B. Chen、Q. Shen, *et al. Additive manufacturing of functionally graded materials: A review* , 《材料科学与工程A辑》764，138209（2019）。[13] D. D. Singh、S. Arjula 和 A. R. Reddy, *Functionally graded materials manufactured by direct energy deposition: a review* **47**, 2450 , 《今日材料：会议录》（2021）。[14] D. Feenstra、R. Banerjee、H. Fraser、A. Huang、A. Molotnikov 和 N. Birbilis, *Critical review of the state of the art in multi-material fabrication via directed energy deposition*, 《固态材料科学当前观点》25，100924（2021）。[15] X. Zhang、Y.-h. Chueh、C. Wei、Z. Sun、J. Yan 和 L. Li, *Additive manufacturing of three-dimensional metal-glass functionally gradient material components by laser powder bed fusion with in situ powder mixing* **33**, 101113 2020 , 《增材制造》（）。[16] R. Ghanavati、A. Saboori、E. Gadali´nska、S. Bagher-ifard 和 L. Iuliano, *Laser powder bed fusion of ss316l-in718 functionally graded materials: Processing microstructure and properties* , , , 《材料科学与工程A辑》934，148341（2025）。[17] D. Van Doan、P. Van Minh、T. Van Ke、N. T. C. Nhung 和 D. Van Thom, *An overview of functionally graded materials: From civil applications to defense and aerospace industries* , 《振动工程与技术杂志》13，1（2025）。[18] H. Chen、Y. He、S. S. Dash 和 Y. Zou, *Additive manufacturing of metals and alloys to achieve heterogeneous microstructures for exceptional mechanical properties* **12**, 149 , 《材料研究快报》（2024）。[19] M. Koizumi, *Fgm activities in japan*, 《复合材料B辑：工程》28，1（1997）。[20] Y. Zhang、K. Qian和L. Yang, *Designing thermal rectifier using compositionally graded alloys* , 《国际传热与传质杂志》239，126571（2025）。[21] K. A. Khor和Y. Gu, *Effects of residual stress on the performance of plasma sprayed functionally graded zro2/nicocraly coatings* , 《材料科学与工程A辑》277，64（2000）。[22] F. Watari、A. Yokoyama、M. Omori、T. Hirai、H. Kondo、M. Uo和T. Kawasaki, *Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application*, 《复合材料科学与技术》64，893（2004）。[23] H. Shi、P. Zhou、J. Li、C. Liu和L. Wang, *Func-tional gradient metallic biomaterials: techniques, current scenery and future prospects in the biomedical field* , , 《生物工程与生物技术前沿》（2021）。[24] W. Zhang、S. Gui、W. Li、S. Tu、G. Li、Y. Zhang、Y. Sun、J. Xie、H. Zhou和H. Yang, *Functionally gradient silicon/graphite composite electrodes enabling stable cycling and high capacity for lithium-ion batteries* **8**, 616845 , 《ACS应用材料与界面》14，51954 2022（）。[25] Q. Jiang、S. Atampugre、Y. Du、L. Yang、J. L. Schaefer和Y. Zhang, *Combinatorial printing of functionally graded solid-state electrolyte for high-voltage lithium metal batteries* , 《ACS材料快报》6，2205（2024）。[26] E. Mueller、˘C. Dra˘sar、J. Schilz和W. Kaysser, *Functionally graded materials for sensor and energy applications* **362**, 17 2003 , 《材料科学与工程A辑》（）。[27] I. Bharti、N. Gupta和K. Gupta, *Novel applications of functionally graded nano optoelectronic and thermoelectric materials* , , 《国际材料、机械与制造杂志》1，221（2013）。[28] E. M. Hedegaard、S. Johnsen、L. Bjerg、K. A. Borup和B. B. Iversen, *Functionally graded ge1−x si x thermoelectrics by simultaneous band gap and carrier density engineering* **26**, 4992 , 《材料化学》（2014）。[29] V. Kumar、N. K. Akkasali、E. K. Kumar和S. K. Panda, *Applications of functionally graded nano-and microstructures in mems and nems* , 《功能梯度微纳结构的先进建模与分析》，8（2024）。[30] J. M. Luttinger, *The effect of a magnetic field on electrons in a periodic potential* , 《物理评论》84，814 1951（）。[31] W. Kohn, *Analytic properties of bloch waves and wannier functions* **115**, 809 1959 , 《物理评论》（）。[32] N. W. Ashcroft和N. D. Mermin, *Solid state physics* 1976 （桑德斯学院, 费城, ）。[33] J. C. Slater, *Electrons in perturbed periodic lattices*, 《物理评论》76，1592（1949）。[34] J. C. Slater和麻省理工学院电子学研究实验室, *Electrons in perturbed pe-*

riodic lattices，技术报告；第113号（麻省理工学院电子学研究实验室，剑桥，马萨诸塞州，1949）。[35] J. C. Slater, *A simplification of the hartree-fock method* **81**, 385 1951 ，《物理评论》（）。[36] J. M. Luttinger, *Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: General theory* ，《物理评论》102，1030（1956）。[37] G. Sundaram和Q. Niu, *Wave-packet dynamics in slowly perturbed crystals: Gradient corrections and berry-phase effects* **59**, 14915 1999 ，《物理评论B》（）。[38] A. Bensoussan、J.-L. Lions和G. Papanicolaou, *Asymptotic analysis for periodic structures*，《数学及其应用研究》；第5卷（北荷兰出版公司，阿姆斯特丹；，1978）。[39] R. V. Kohn和M. Vogelius, *A new model for thin plates with rapidly varying thickness. ii. a convergence proof* **43**, 1 1985 ，《应用数学季刊》（）。[40] G. W. Milton、工业与应用数学学会, *The theory of composites*，《应用数学经典》；CL88（工业与应用数学学会SIAM，市场街3600号6层，费城，宾夕法尼亚州19104，费城，宾夕法尼亚州，2023）。[41] O. C. Zienkiewicz和R. L. Taylor, *The finite element method* 5 ，第th版（Butterworth-Heinemann，牛津；，2000）。[42] R. M. Martin, *Electronic structure basic theory and practical methods* 1 ，第st版（剑桥大学出版社，英国剑桥；，2008）。[43] M. C. Payne、M. P. Teter、D. C. Allan、T. A. Arias和J. D. Joannopoulos, *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*，《现代物理评论》64，1045（1992）。[44] C. Kittel和P. McEuen, *Introduction to solid state physics* 2018 （约翰·威立父子出版公司，）。[45] P. W. ANDERSON, *Absence of diffusion in certainrandom lattices*，载于*A Career In Theoretical Physics*（世界科学出版社，2005），第79–93页。[46] P. W. Anderson, *Theory of spin glasses-commentary* ，《物理学杂志：凝聚态物质》28，501001（2016）。[47] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*，第8版（威立出版社，新泽西州霍博肯，2005）。[48] J. M. Luttinger和W. Kohn, *Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields* ，《物理评论》97，869（1955）。[49] K. Belashchenko, *Giant strain-induced spin splitting effect in mnte a g -wave altermagnetic semiconductor* **134**, 086701 2025 ，，《物理评论快报》（）。[50] H. M. James, *Electronic states in perturbed periodic systems* **76**, 1611 1949 ，《物理评论》（）。[51] D. J. Griffiths和D. F. Schroeter, *Introduction to quantum mechanics* ，第三版（剑桥大学出版社，剑桥，联合王-dom, 2018 - 2018）。[52] L. D. Landau、E. M. Lifshitz、J. B. Sykes、J. S. Bell 和 M. E. Rose, *Quantum mechanics, non-relativistic theory. Vol. 3 of course of theoretical physics* **11**, 56 1958 ，《今日物理》（）。[53] V. Arjona 和 M. A. Vozmediano, *Rotational strain in weyl semimetals: A continuum approach* ，《物理评论》B 97，201404（2018）。[54] F. Guinea、M. I. Katsnelson 和 A. K. Geim, *Energy gaps and a zero-field quantum hall effect in graphene by strain engineering* **6**, 30 ，《自然·物理》（2010）。[55] N. Levy、S. Burke、K. Meaker、M. Panlasigui、A. Zettl、F. Guinea、A. C. Neto 和 M. Crommie, *Strain-induced pseudo-magnetic fields greater than 300 tesla in graphene nanobubbles*，《科学》329，544（2010）。[56] M. Vozmediano、M. Katsnelson 和 F. Guinea, *Gauge fields in graphene*，《物理评论》报告496，109（2010）。[57] J. D. Joannopoulos, *Photonic crystals : molding the flow of light* 2 ，第二版（普林斯顿大学出版社，普林斯顿，2008）。[58] D. Qin、Y. Xia 和 G. M. Whitesides, *Soft lithography for micro- and nanoscale patterning* ，《自然·实验手册》5，491（2010）。[59] 虽然所有这些可观测量都可以从电子响应函数推导出来，但我们将采用更直接的方法计算其中许多量。[60] S. Selberherr, *Analysis and simulation of semiconductor devices*（Springer Science & Business Media，1984）。[61] P. A. Markowich、C. A. Ringhofer 和 C. Schmeiser, *Semiconductor equations*（Springer Science & Business Media，2012）。[62] D. L. Scharfetter 和 H. K. Gummel, *Large-signalanalysis of a silicon read diode oscillator*，《IEEE电子器件汇刊》16，64（2005）。[63] H. K. Gummel, *A self-consistent iterative scheme for one-dimensional steady state transistor calculations* ，《IEEE电子器件汇刊》11，455（2005）。[64] W. Van Roosbroeck, *Theory of the flow of electrons and holes in germanium and other semiconductors*，《贝尔系统技术期刊》29，560（1950）。[65] W. Shockley, *The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors*，《贝尔系统技术期刊》28，435（1949）。[66] W. Shockley 和 W. Read Jr, *Statistics of the recombinations of holes and electrons* ，《物理评论》87，835（1952）。[67] R. N. Hall, *Electron-hole recombination in germanium* **87**, 387 1952 ，《物理评论》（）。[68] H. Kroemer, *Quasi-electric and quasi-magnetic fields in nonuniform semiconductors*，《RCA评论》18，332（1957）。

[69] M. Li 和 G. Chen, *Thermal transport for probing quantum materials* **45**, 348 2020 , MRS Bulletin （）。[70] M. Cheng、C.-L. Fu、R. Okabe、A. Chotrattana- pituk、A. Boonkird、T. H. Nguyen 和 M. Li, *Artificial intelligence-driven approaches for materials design and discovery* **25**, 174 2026 , 《自然·材料》（）。[71] M. Li、Y. Tsurimaki、Q. Meng、N. Andrejevic、Y. Zhu、G. D. Mahan 和 G. Chen, *Theory of electron–phonon–dislon interacting system—toward a quantized theory of dislocations* , New J. Phys. **20**，023010（2018）。[72] R. Okabe、A. Chotrattanapituk、A. Boonkird、N. Andrejevic、X. Fu、T. S. Jaakkola、Q. Song、T. Nguyen、N. Drucker、S. Mu、Y. Wang、B. Liao、Y. Cheng 和 M. Li, *Virtual node graph neural network for full phonon prediction* , Nat. Comput. Sci. **4**，522（2024）。

补充信息

S1. 有效理论推导

考虑 FGM 哈密顿量

$$H = -\frac{1}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2 + \mathcal{V}(\boldsymbol{r}), \quad \mathcal{V}(\boldsymbol{r}) = V_{\lambda(\boldsymbol{r})}(\boldsymbol{r}). \tag{S.111}$$

我们希望在 $\lambda(\boldsymbol{r})$ 的梯度较小的极限下求解本征值方程 $(H-E)\psi = 0$。为此，考虑作用量

$$S = -\int d^3\boldsymbol{r}\left[\frac{1}{2m}\boldsymbol{\nabla}\bar{\psi}\cdot\boldsymbol{\nabla}\psi + (\mathcal{V}-E)\bar{\psi}\psi\right], \tag{S.112}$$

其运动方程可还原为定态薛定谔方程。将 $\psi(\boldsymbol{r})$ 分解为 $=u(\boldsymbol{r})\phi(\boldsymbol{r})$，其中 $u(\boldsymbol{r})$ 是局域布洛赫波函数的快变部分，满足

$$\left[-\frac{1}{2m}(\boldsymbol{\nabla}+i\boldsymbol{K}_0)^2 + V_{\lambda_0}(\boldsymbol{r}) - \mathcal{E}_{\lambda_0}(\boldsymbol{K}_0)\right]u(\boldsymbol{r})\Big|_{\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_0} = 0, \quad \forall \boldsymbol{r}_0, \tag{S.113}$$

$$\boldsymbol{K}_0 \equiv \boldsymbol{K}(\boldsymbol{r}_0), \quad \lambda_0 \equiv \lambda(\boldsymbol{r}_0), \tag{S.114}$$

其中 $\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r})$ 将在稍后自洽地定义。根据对 u的这一定义，我们可以写成 $u(\boldsymbol{r}) =^{u_{\lambda(\boldsymbol{r})\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r})}(\boldsymbol{r})}$，其中 $u_{\lambda_0\boldsymbol{K}_0}(\boldsymbol{r})$ 是周期性布洛赫波函数；归一化取为 $\int_{\mathrm{PC}}\bar{u}u = 1$。我们略去了能带指标 n；可以认为它在整个计算过程中保持不变。

我们进一步将慢波函数分解为振幅和相位：$\phi(\boldsymbol{r}) = A(\boldsymbol{r})\, e^{iS(\boldsymbol{r})}$ 并将其代入作用量（S.112）可得

$$S = -\int d^3\boldsymbol{r}\left\{\frac{A^2}{2}\left[-\frac{1}{2m}\bar{u}(\boldsymbol{\nabla}+i\boldsymbol{k})^2 u + (\mathcal{V}-E)\bar{u}u + c.c.\right] + \frac{1}{2m}\bar{u}u(\boldsymbol{\nabla}A)^2\right\} \tag{S.115}$$

其中 $\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}) \equiv \boldsymbol{\nabla}S(\boldsymbol{r})$。为了求得慢自由度的运动方程，我们必须对快自由度进行粗粒化。一种便捷的做法是对每个局域主胞中的被积函数取平均。注意到，我们可以将 u 的导数表示为两项之和

$$\boldsymbol{\nabla}u(\boldsymbol{r}) = \left[\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}u_{\lambda(\tilde{\boldsymbol{r}})\boldsymbol{K}(\tilde{\boldsymbol{r}})}(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{\nabla}_{\tilde{\boldsymbol{r}}}u_{\lambda(\tilde{\boldsymbol{r}})\boldsymbol{K}(\tilde{\boldsymbol{r}})}(\boldsymbol{r})\right]_{\tilde{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{r}} \tag{S.116}$$

$$\equiv (\hat{\boldsymbol{\nabla}} + \tilde{\boldsymbol{\nabla}})u(\boldsymbol{r}). \tag{S.117}$$

由于导数 $\tilde{\boldsymbol{\nabla}}$ 仅作用于 $u(\boldsymbol{r})$ 的慢变部分，在对单个局域主胞进行粗粒化时，可以将其很好地近似为一个慢变乘法函数，记为

$$\tilde{\boldsymbol{\nabla}} \to i\boldsymbol{a}(\boldsymbol{r}), \quad \boldsymbol{a}(\boldsymbol{r}) \equiv \int_{\mathrm{PC}(\boldsymbol{r})} d^3\boldsymbol{x}\, \bar{u}_{\lambda(\boldsymbol{r})\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r})}(\boldsymbol{x})\frac{1}{i}\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}\bar{u}_{\lambda(\boldsymbol{r})\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r})}(\boldsymbol{x}). \tag{S.118}$$

然后我们定义

$$\boldsymbol{K}(\boldsymbol{r}) \equiv \boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{a}(\boldsymbol{r}). \tag{S.119}$$

因此，作用量变为

$$S=-\int d^3\boldsymbol{r}\left\{\frac{A^2}{2m}\left[-\frac{1}{2m}\bar{u}(\hat{\boldsymbol{\nabla}}+i\boldsymbol{K})^2u+(\mathcal{V}-E)\bar{u}u+c.c.\right]+\frac{1}{2m}\bar{u}u(\boldsymbol{\nabla}A)^2\right\}. \tag{S.120}$$

利用（S.113）简化作用量

$$S=-\int d^3\boldsymbol{r}\left[\frac{1}{2m}(\boldsymbol{\nabla}A)^2+A^2(\mathcal{E}(\boldsymbol{K})-E)\right]. \tag{S.121}$$

相应的运动方程为

$$\frac{1}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2A=A(\mathcal{E}(\boldsymbol{K})-E),\quad \boldsymbol{\nabla}\cdot(A^2\boldsymbol{v})=0. \tag{S.122}$$

注意，第一个方程的左端在梯度展开中属于高阶项，因此可以将其舍去，从而得到$\mathcal{E}(\boldsymbol{K})=E$。

S2. WKB波函数的归一化

假设未遇到转折点，WKB型波函数为

$$\psi(\boldsymbol{r})=u(\boldsymbol{r})\frac{\mathcal{N}}{\sqrt{v_z(z)}}e^{iS(z)}, \tag{S.123}$$

其中 $\mathcal{N}$ 为归一化常数。我们有

$$1=\int d^3\boldsymbol{r}|\phi|^2=\mathcal{N}^2\int d^3\boldsymbol{r}|u(\boldsymbol{r})|^2\frac{1}{v_z(z)}. \tag{S.124}$$

假设快波函数由$\int_{\mathrm{PC}}d^3\boldsymbol{r}|u(\boldsymbol{r})|^2=1$ 归一化，且 $v_z(z)$在每个局域主胞内可视为基本恒定，则有 $\mathcal{N}^{-1}=\int d^3\boldsymbol{r}\,\overline{v_z^{-1}}(z)$，因此

$$\phi(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}}\sqrt{\frac{\bar{v}_z}{v_z(z)}}e^{iS(\boldsymbol{r})},\quad \bar{v}_z\equiv\frac{1}{L}\int_0^L dzv_z(z). \tag{S.125}$$

S3. WKB与复分析

考虑一个一维哈密顿量

$$H=-\frac{1}{2m}\partial_x^2+\mathcal{U}(x), \tag{S.126}$$

其中$\mathcal{U}(x)$为某一缓变势。我们希望求解本征值问题$(H-E)\psi=0$。令$\psi(x)=A(x)e^{iS(x)}$，则运动方程变为

$$A''=A\left[(S')^2-p^2\right],\quad (A^2S')'=0, \tag{S.127}$$

其中 $p(x)=\sqrt{2m(E-\mathcal{U}(x))}$。WKB 近似就是忽略二阶导数 A''，从而得到

$$S'=\pm p,\quad A\propto\frac{1}{\sqrt{S'}}. \tag{S.128}$$

经典允许区定义为满足 $E > \mathcal{U}(x)$ 的所有 x。为具体起见，假设 $x < 0$ 是经典允许区，$x > 0$ 是禁区，而 $x = 0$ 是转折点。经典允许区中的波函数有两种可能形式，即

$$\psi_{E;\pm}(x<0) = \mathcal{N}_{\pm}(E-\mathcal{U}(x))^{-1/4} e^{\pm i\int_x^0 \sqrt{(E-V(x))}}. \tag{S.129}$$

在大多数教科书的论述中，禁阻区中的波函数通过艾里匹配函数与上方的波函数相连；这是一种相当繁琐的方法。这里，我们只需指出，如果将能量解析延拓到复平面，就不会遇到任何转折点。也就是说，$E - \mathcal{U}(x) = 0$ 只有在 E 为实数时才允许（假设 $\mathcal{U}(x)$严格为实数）。不过，如何进行解析延拓存在歧义：当 $\epsilon > 0$较小时，有两种可能性，即 $E \to E \pm i\epsilon$。我们认为，在整个实轴上定义能量为 E 的波函数时，正确的做法是取对称极限，即

$$\psi_{E;\pm}(x) \equiv \frac{1}{2}\lim_{\epsilon\to 0^+}\sum_{\eta=\pm 1}\psi_{E+i\eta\epsilon;\pm}(x). \tag{S.130}$$

满足适当边界条件的真实波函数，是这两个波函数 $\psi_E(x) = C_+\psi_{E;+}(x) + C_-\psi_{E;-}(x)$的某种线性组合。利用 $\lim_{\epsilon\to 0^+}(-1\pm i\epsilon)^{-1/4} = e^{\mp\frac{i\pi}{4}}$ 这一事实，禁阻区中的波函数为

$$\psi_{E;\pm}(x>0) = \frac{1}{2}(\mathcal{U}-E)^{-1/4}\left[e^{\pm\frac{i\pi}{4}}e^{-\int_0^x dx'\sqrt{2m(\mathcal{U}(x')-E)}} + e^{\mp\frac{i\pi}{4}}e^{+\int_0^x dx'\sqrt{2m(\mathcal{U}(x')-E)}}\right]. \tag{S.131}$$

施加边界条件 $\psi_E(x\to\infty) = 0$，我们得到 $C_\pm = e^{\mp\frac{i\pi}{4}}C_0$，其中 C_0 为某个常数。因此，完整的 WKB 波函数为

$$\psi_E(x) = C_0\begin{cases} 2(E-\mathcal{U}(x))^{-1/4}\sin\left[\int_0^x dx'\sqrt{2m(E-\mathcal{U}(x'))}+\frac{\pi}{4}\right], & x<0 \\ (\mathcal{U}(x)-E)^{-1/4}e^{-\int_0^x dx'\sqrt{2m(E-\mathcal{U}(x))}}, & x>0 \end{cases}, \tag{S.132}$$

这与标准结果一致 [51]。因此我们看到，一般处方（S.130）是正确的。

S4. 计算 $\Pi^R_{AB}(\omega)$

考虑二次量子化算符

$$A(t) = \sum_{\alpha\beta}A_{\alpha\beta}(t)c^\dagger_\alpha c_\beta, \quad B(t) = \sum_{\alpha\beta}B_{\alpha\beta}(t)c^\dagger_\alpha c_\beta, \tag{S.133}$$

和热密度矩阵

$$\rho = \frac{1}{Z}e^{-(\mathcal{H}-\mu)/T}, \quad Z = \mathrm{tr}\, e^{-(\mathcal{H}-\mu)/T}, \quad \mathcal{H} = \sum_\alpha c^\dagger_\alpha c_\alpha. \tag{S.134}$$

计算期望值

$$\langle 0|[A(t),B(t')]|0\rangle_\rho = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta}\langle 0|[c^\dagger_\alpha c_\beta, c^\dagger_\gamma c_\delta]|0\rangle_\rho e^{-i(E_\alpha-E_\beta)t}e^{-i(E_\gamma-E_\delta)t}. \tag{S.135}$$

利用 $[c^\dagger_\alpha c_\beta, c^\dagger_\gamma c_\delta] = c^\dagger_\alpha c_\delta\delta_{\beta\gamma} - c^\dagger_\gamma c_\beta\delta_{\delta\alpha}$ 这一事实，我们得到

$$\sum_{\alpha\beta\gamma\delta}A_{\alpha\beta}(t)B_{\gamma\delta}(t')\left(\langle 0|c^\dagger_\alpha c_\delta|0\rangle_\rho\delta_{\beta\gamma} - \langle 0|c^\dagger_\gamma c_\beta|0\rangle_\rho\delta_{\delta\alpha}\right). \tag{S.136}$$

对于费米-狄拉克统计，$\langle 0|c_\alpha^\dagger c_\beta|0\rangle_\rho = \delta_{\alpha\beta} n_F(E_\alpha)$，因此

$$\Pi_{AB}^R(t-t') = -i\theta(t-t')\sum_{\alpha\beta} A_{\alpha\beta}(t)B_{\beta\alpha}(t)(n_F(E_\beta) - n_F(E_\alpha)). \tag{S.137}$$

傅里叶变换则为

$$\Pi_{AB}^R(\omega) = \sum_{\alpha\beta} A_{\alpha\beta}B_{\beta\alpha}\frac{n_F(E_\beta) - n_F(E_\alpha)}{\omega - E_\alpha + E_\beta + i0^+}. \tag{S.138}$$

S5. 有效电导率

假设电势的边界条件为 $\phi(x, z=0) = V$和 $\phi(x, z=L) = 0$，并设局部电导率标量为 $\sigma(w)$，其中 $w = z\cos\theta + x\sin\theta$。当 z保持固定时，假定 $\sigma(w)$作为 x的函数缓慢变化，即 $\partial_w \log\sigma(w) \ll 1/L\sin\theta$。于是我们可以假定电流仅沿$z$方向流动。因此，稳态条件 $\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{J} = 0$ 意味着 $J^z(\boldsymbol{r}) = J^z(x)$，从而得到

$$J^z(x) = -\sigma(w)\partial_z\phi. \tag{S.139}$$

然后我们可以对 $\partial_z\phi$ 积分，从而求得

$$V = J^z(x)\int_0^L \frac{dz}{\sigma(w)} = \frac{J^z(x)}{\cos\theta}\int_{x\sin\theta}^{L\cos\theta + x\sin\theta}\frac{dw}{\sigma(w)}. \tag{S.140}$$

定义 $\mathcal{I} \equiv \int_0^L dx\int_0^L dy J^z(x)$，并令 $A_\perp$ 为横截面积。求解 $J^z(x)$，并在 x, y 平面上取平均，于是我们得到

$$\frac{\mathcal{I}}{A_\perp} = V\cos\theta\int_0^L \frac{dx}{L}\left[\int_{x\sin\theta}^{L\cos\theta + x\sin\theta}\frac{dw}{\sigma(w)}\right]^{-1}. \tag{S.141}$$

请注意，由于近似是否有效取决于 $\partial_w \log\sigma(w) \ll 1/L\sin\theta$，因此这种近似在以下三种不同情形下有效：(1) $\sigma(w)$ 可以是任意值，但 θ 很小；(2) θ 可以是任意值，但$\sigma(w)$ 变化缓慢；(3) θ 可以是任意值； $\sigma(w)$ 可以快速变化，但其所有偏离平均值的幅度都很小。如果条件 $\partial_w \log\sigma(w) \ll 1/L\sin\theta$不成立，那么我们必须求解完整的方程组

$$\boldsymbol{J} = -\sigma(w)\boldsymbol{\nabla}\phi, \quad \boldsymbol{\nabla}\cdot J = 0, \tag{S.142}$$

满足边界条件 $\phi(x, z=0) = V$和 $\phi(x, z=L) = 0$。

S6. 梯度二极管

导带 f_c 和价带 f_v 中电子的分布函数为

$$f_c(\boldsymbol{k}, z) = \frac{1}{\exp\left\{\frac{H_c(\boldsymbol{k},z)-\mu_c}{k_BT}\right\} + 1}, \quad f_v(\boldsymbol{k}, z) = \frac{1}{\exp\left\{\frac{H_v(\boldsymbol{k},z)-\mu_v}{k_BT}\right\} + 1} \tag{S.143}$$

将空穴分布函数定义为 $f_h \equiv 1 - f_v$。在非简并极限下，我们可以围绕共价带中的能量极小值附近以及价带中的能量极大值附近展开

$$f_c(\boldsymbol{k}, z) \to \exp\left\{-\frac{H_c(\boldsymbol{k}, z) - \mu_c}{k_BT}\right\}, \quad f_h(\boldsymbol{k}, z) \to \exp\left\{\frac{H_v(\boldsymbol{k}, z) - \mu_v}{k_BT}\right\}, \tag{S.144}$$

其中

$$H_c(\boldsymbol{k},z)=\frac{\hbar^2k^2}{2m_c^*(z)}+\mathcal{U}_c(z),\quad H_v(\boldsymbol{k},z)=-\frac{\hbar^2k^2}{2m_v^*(z)}+\mathcal{U}_v(z). \tag{S.145}$$

这些势可以分解为由晶格渐变产生的内禀势能，以及静电势能

$$\mathcal{U}_c(z)=U_c(z)-q\varphi(z),\quad \mathcal{U}_v(z)=U_v(z)-q\varphi(z). \tag{S.146}$$

粒子和空穴的数密度分别为 $n(z)=\int \frac{d^3k}{2\pi}{}^3 f_c(\boldsymbol{k},z)$ 和 $p(z)=\int \frac{d^3k}{2\pi}{}^3 f_h(\boldsymbol{k},z)$，经直接计算可得

$$n(z)=N_c(z)\exp\left\{\frac{\mu_c(z)+q\varphi(z)-U_c(z)}{k_BT}\right\},\quad p(z)=N_v(z)\exp\left\{\frac{U_v(z)-\mu_v(z)-q\varphi(z)}{k_BT}\right\}, \tag{S.147}$$

$$N_c(z)\equiv 2\left(\frac{m_c^*(z)k_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2},\quad N_v(z)\equiv 2\left(\frac{m_v^*(z)k_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{S.148}$$

A. 平衡态

定义本征载流子浓度 n_i 很有帮助，其表达式为 $n_i^2=\bar{n}\bar{p}$。平衡态值 $\bar{n}$和 $\bar{p}$ 在 $\mu_c=\mu_v=E_F$处求得，此处费米能 E_F 为常数。我们有

$$n_i^2(z)=N_c(z)N_v(z)\exp\left\{-\frac{E_g(z)}{k_BT}\right\},\quad E_g(z)\equiv U_c(z)-U_v(z). \tag{S.149}$$

为求得平衡态边界条件，设 p区域位于左侧， n区域位于右侧。假设渐变仅发生在 $z\sim 0$ 区域附近，远离该区域时，材料参数为常数（不过左右两侧的常数可能不同）。此外，我们假设在 p区域中， $N_d(z\to-\infty)=0$，而在 n区域中， $N_a(z\to+\infty)=0$。如果每个施主/受主都完全电离，我们可以假设在 p区域中，

$$\bar{p}(-\infty)=N_a(-\infty)\implies \bar{n}(-\infty)=\frac{n_i^2(-\infty)}{N_a(-\infty)}, \tag{S.150}$$

而在 n区域

$$\bar{n}(+\infty)=N_d(+\infty)\implies \bar{p}(+\infty)=\frac{n_i^2(+\infty)}{N_d(+\infty)}. \tag{S.151}$$

我们可以求解这些方程，得到

$$\bar{\varphi}(+\infty)-\bar{\varphi}(-\infty)=V_{\rm bi}\equiv\frac{k_BT}{q}\log\left\{\frac{N_d(+\infty)N_a(-\infty)}{N_c(+\infty)N_v(-\infty)e^{-\frac{U_c(+\infty)-U_v(-\infty)}{k_BT}}}\right\}. \tag{S.152}$$

$V_{\rm bi}$ 是内建电势。

B. 非平衡

现在我们将计算存在偏压时会发生什么。我们需要考虑非平衡行为，例如粒子与空穴对如何湮灭。

由粒子引起的电流为（在下一小节中推导）

$$J_n^z = qD_n\left(\partial_z n + \frac{n}{k_BT}\partial_z\tilde{U}_c + \frac{qn}{k_BT}E_z\right), \tag{S.153}$$

$$\tilde{U}_c \equiv U_c - k_BT\log N_c, \quad D_n \equiv \frac{\tau k_BT}{m_c^*}, \quad E_z = -\partial_z\varphi. \tag{S.154}$$

而空穴产生的电流为

$$J_p^z = qD_p(z)\left(-\partial_z p + \frac{p}{k_BT}\partial_z\tilde{U}_v + \frac{qp}{k_BT}E_z\right), \tag{S.155}$$

$$\tilde{U}_v \equiv U_v + k_BT\log N_v, \quad D_p \equiv \frac{\tau k_BT}{m_v^*}. \tag{S.156}$$

运动方程于是为

$$\partial_z J_n^z = q\mathcal{R}, \quad \partial_z J_p^z = -q\mathcal{R}, \quad \partial_z^2\varphi = -\frac{q}{\varepsilon_0}\left(p - n + N_d - N_a\right), \tag{S.157}$$

其中，复合率可建模为

$$\mathcal{R} = \frac{1}{\tau_{\rm rec}}\frac{np - n_i^2}{n+p}, \quad n_i^2 \equiv N_cN_v\exp\left\{-\frac{U_c - U_v}{k_BT}\right\}. \tag{S.158}$$

为了求解这些方程，我们需要施加正确的边界条件。假设我们要施加偏压 V，其中 n 区（$z\to+\infty$）与p区（$z\to-\infty$）之间的电压差为 $-V$，则必须施加以下边界条件

$$\varphi(+\infty) = -V + V_{\rm bi}, \quad n(+\infty) = N_d(+\infty), \quad p(+\infty) = \frac{n_i^2(+\infty)}{N_d(+\infty)}, \tag{S.159}$$

$$\varphi(-\infty) = 0, \quad p(-\infty) = N_a(-\infty), \quad n(-\infty) = \frac{n_i^2(-\infty)}{N_a(-\infty)}, \tag{S.160}$$

$$V_{\rm bi} \equiv \frac{k_BT}{q}\log\left\{\frac{N_d(+\infty)N_a(-\infty)}{N_c(+\infty)N_v(-\infty)e^{-\frac{U_c(+\infty)-U_v(-\infty)}{k_BT}}}\right\}. \tag{S.161}$$

C. 玻尔兹曼方程

Co考虑弛豫时间近似下的定态玻尔兹曼方程 n

$$\frac{1}{\hbar}\frac{\partial\hat{H}}{\partial k_z}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial z} - \frac{1}{\hbar}\frac{\partial\hat{H}}{\partial z}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial k_z} = -\frac{\delta f}{\tau}, \tag{S.162}$$

其中 $\mathfrak{f} = f + \delta f$。在小量的一阶近似下，我们可以将左侧的 $\mathfrak{f}\to f$ 替换为。 s.

首先考虑导带中的电子，其中 $f_c = e^{-\frac{H_c-\mu_c}{k_BT}}$，且对于 $\delta\varphi = \overline{\varphi-\overline{\varphi}}$，有 $\hat{} H_c = H_c - q\delta\varphi$。玻尔兹曼方程左侧的各项变为

$$\frac{1}{\hbar}\frac{\partial f_c}{\partial H_c}\left[\frac{\partial H}{\partial k_z}\left(\frac{\partial H_c}{\partial z} - \frac{\partial\mu_c}{\partial z}\right) - \left(\frac{\partial H_c}{\partial z} - q\frac{\partial\delta\varphi}{\partial z}\right)\frac{\partial H_c}{\partial k_z}\right] = \frac{\hbar}{k_BTm_c^*(z)}k_zf_c\partial_z(\mu_c - q\delta\varphi). \tag{S.163}$$

导带中电子所携带的电流为

$$J_n^z = -2q\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3}\delta f_c v_z = \frac{q\tau}{m_c^*}n\partial_z(\mu_c - q\delta\varphi). \tag{S.164}$$

使用 ide　　量 $n\partial_z(\mu_c - q\varphi) = k_BT\partial_z n + n\partial_z(U_c - q\varphi - k_BT\log N_c)$，令 $E_z = -\partial_z\varphi$，我们得到d

$$J_n^z = qD_n\left(\partial_z n + \frac{n}{k_BT}\partial_z\tilde{U}_c + \frac{qn}{k_BT}E_z\right), \tag{S.165}$$

$$\tilde{U}_c \equiv U_c - k_BT\log N_c, \quad D_n \equiv \frac{\tau k_BT}{m_c^*}. \tag{S.166}$$

经过非常相似的推导，空穴携带的电流为

$$J_p^z = qD_p(z)\left(-\partial_z p + \frac{p}{k_BT}\partial_z\tilde{U}_v + \frac{qp}{k_BT}E_z\right), \tag{S.167}$$

$$\tilde{U}_v \equiv U_v - k_BT\log N_v, \quad D_p \equiv \frac{\tau k_BT}{m_v^*}. \tag{S.168}$$

S7. 数值仿真细节

A. 局域电导率的低温极限

我们从弛豫时间近似下局域电导率张量的半经典表达式开始:

$$\sigma^{ij}(z,\omega) = \frac{e^2\tau}{1 - i\omega\tau}\int\frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\left(-\frac{\partial f^0}{\partial H}\right)v^i(\boldsymbol{k})v^j(\boldsymbol{k}), \tag{S.169}$$

其中，假设局域色散关系为抛物线型,

$$H(\boldsymbol{k},z) = \frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m^*} + U(z), \tag{S.170}$$

速度由下式给出

$$v^i(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial H}{\partial k_i} = \frac{\hbar k_i}{m^*}. \tag{S.171}$$

在低温极限下，费米-狄拉克分布的导数趋近于狄拉克δ函数:

$$-\frac{\partial f^0}{\partial H} \xrightarrow{T\to 0} 2\delta\left(H(\boldsymbol{k},z) - E_F\right) = 2\delta\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m^*} + U(z) - E_F\right). \tag{S.172}$$

将局域费米能定义为

$$\epsilon(z) \equiv E_F - U(z), \quad k_F(z) = \sqrt{\frac{2m^*\epsilon(z)}{\hbar^2}}, \tag{S.173}$$

我们将讨论限制在 $\epsilon(z) > 0$的区域，否则没有载流子贡献。

我们计算电导率的 zz分量。采用球坐标，我们写出

$$d^3\boldsymbol{k} = k^2\sin\theta\, dk\, d\theta\, d\phi, \quad v^z = \frac{\hbar k_z}{m^*} = \frac{\hbar k\cos\theta}{m^*}. \tag{S.174}$$

因此，被积函数变为

$$(v^z)^2 = \left(\frac{\hbar k\cos\theta}{m^*}\right)^2 = \frac{\hbar^2k^2\cos^2\theta}{(m^*)^2}.$$

代入表达式，得到

$$\sigma^{zz}(z,\omega) = \frac{2e^2\tau}{1-i\omega\tau}\int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\delta\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}-\epsilon(z)\right)\cdot\frac{\hbar^2k^2\cos^2\theta}{(m^*)^2}$$
$$= \frac{2e^2\tau}{1-i\omega\tau}\cdot\frac{1}{(2\pi)^3}\cdot\int_0^\infty dk\,k^2\,\delta\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}-\epsilon(z)\right)\cdot\frac{\hbar^2k^2}{(m^*)^2}\cdot\int_0^\pi d\theta\,\sin\theta\cos^2\theta\cdot\int_0^{2\pi}d\phi. \quad \text{(S.175)}$$

计算角积分:

$$\int_0^{2\pi}d\phi = 2\pi, \quad \int_0^\pi \sin\theta\cos^2\theta\,d\theta = \frac{2}{3},$$

因此，总角因子为 $\frac{4\pi}{3}$。 —

现在我们使用 δ函数处理径向 k 积分:

$$\delta\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m^*}-\epsilon(z)\right) = \frac{m^*}{\hbar^2k_F(z)}\delta(k-k_F(z)),$$

因此积分变为

$$\int_0^\infty dk\,k^2\delta(k-k_F)\cdot\frac{\hbar^2k^2}{(m^*)^2}\cdot\frac{m^*}{\hbar^2k} = \frac{k_F^3(z)}{m^*}.$$

综合以上各项:

$$\sigma^{zz}(z,\omega) = \frac{2e^2\tau}{1-i\omega\tau}\cdot\frac{1}{(2\pi)^3}\cdot\frac{4\pi}{3}\cdot\frac{k_F^3(z)}{m^*} = \frac{e^2\tau}{1-i\omega\tau}\cdot\frac{k_F^3(z)}{3\pi^2m^*}. \quad \text{(S.176)}$$

用局域势 $U(z)$ 表示，则有:

$$\sigma^{zz}(z,\omega) = \frac{e^2\tau}{1-i\omega\tau}\cdot\frac{1}{3\pi^2m^*}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E_F-U(z))^{3/2} \quad \text{for } E_F > U(z), \quad \text{(S.177)}$$

以及 $\sigma^{zz}(z,\omega) = 0$ 否则。然后我们可以施加 z相关的 U， m^* 以数值方式得到最终结果。

B. 稳态电导率方程的数值解

为了计算梯度材料中的稳态电势 $\phi(x,z)$，该材料具有空间变化的局域电导率 $\sigma(w)$，其中 $w = x\sin\theta + z\cos\theta$，我们求解如下偏微分方程:

$$\nabla\cdot[\sigma(x,z)\nabla\phi(x,z)] = 0, \quad \text{(S.178)}$$

满足狄利克雷边界条件

$$\phi(x,z=0) = 1, \qquad \phi(x,z=L) = 0, \quad \text{(S.179)}$$

并在 x 方向施加齐次诺伊曼边界条件,

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial x}\right|_{x=0} = \left.\frac{\partial\phi}{\partial x}\right|_{x=L_x} = 0. \quad \text{(S.180)}$$

1. Finite Difference Discretization

我们使用均匀笛卡尔网格对区域 $[0, L_x] \times [0, L_z]$ 进行离散化，在 x 和 z 方向上分别设置 N_x 和 N_z 个网格点。网格间距分别为 $\Delta x = L_x/(N_x - 1)$ 和 $\Delta z = L_z/(N_z - 1)$。我们将离散势记为 $\phi_{i,\,j} \equiv \phi(x_i,\ z_j)$。

电导率由 $\sigma(x,\ z) = \sigma(w)$ 给出，其中 $w = x\sin\theta + z\cos\theta$，并在每个网格点处进行计算。控制偏微分方程采用五点格式离散，半网格点处的电导率使用调和平均。内部点处的离散方程为：

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\Delta x^2}\left[\sigma_{i+\frac{1}{2},j}(\phi_{i+1,j} - \phi_{i,j}) - \sigma_{i-\frac{1}{2},j}(\phi_{i,j} - \phi_{i-1,j})\right] \\ +&\frac{1}{\Delta z^2}\left[\sigma_{i,j+\frac{1}{2}}(\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j}) - \sigma_{i,j-\frac{1}{2}}(\phi_{i,j} - \phi_{i,j-1})\right] = 0,\end{aligned} \tag{S.181}$$

其中，每个 $\sigma_{i\pm\frac{1}{2},\,j}$ 或 $\sigma_{i,\,j\pm\frac{1}{2}}$ 均通过对相邻网格点处的 σ 值取平均计算得到：

$$\sigma_{i+\frac{1}{2},j} = \frac{1}{2}[\sigma_{i,j} + \sigma_{i+1,j}], \quad \sigma_{i,j+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}[\sigma_{i,j} + \sigma_{i,j+1}]. \tag{S.182}$$

在 $z = 0$ 和 $z = L$ 处直接施加狄利克雷边界条件，而在 $x = 0$ 和 $x = L_x$ 处的诺伊曼条件则通过单边有限差分纳入。

2. Linear System and Solution

将离散方程组装成稀疏线性方程组 $A\phi = b$，其中 ϕ 包含未知节点值 $\phi_{i,\,j}$。随后使用直接稀疏求解器求解该方程组。

3. Current Density Evaluation

获得电势场 $\phi(x,\ z)$ 后，电流密度计算如下：

$$J_x = -\sigma(x,z)\frac{\partial\phi}{\partial x}, \qquad J_z = -\sigma(x,z)\frac{\partial\phi}{\partial z}, \tag{S.183}$$

在内部点处使用中心差分近似。所得矢量场 $\mathbf{J}(x,\ z)$ 表示材料中的局部电流。

S8. 详细　　渐变二极管模拟的详细数值方法　　S

我们求解一维渐变 p-n 结的非线性泊松方程。本节详细介绍控制方程、离散化与求解方法，以及用于绘制电流-电压曲线的可变偏压和电流密度公式。

A. 控制方程

我们求解泊松方程

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = -\frac{q}{\epsilon}\left[p(z) - n(z) + N_d(z) - N_a(z)\right] \tag{S.184}$$

在非简并极限下，载流子浓度遵循玻尔兹曼统计：

$$n(z) = N_c(z) \exp\left(\frac{E_F + q\phi(z) - U_c(z)}{k_B T}\right) \tag{S.185}$$

$$p(z) = N_v(z) \exp\left(\frac{U_v(z) - E_F - q\phi(z)}{k_B T}\right) \tag{S.186}$$

with

$$N_c(z) = \text{prefactor} \times [m_c^*(z) k_B T]^{3/2} \tag{S.187}$$

$$N_v(z) = \text{prefactor} \times [m_v^*(z) k_B T]^{3/2} \tag{S.188}$$

内建电势为

$$V_{bi} = \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{N_d(+\infty) N_a(-\infty)}{N_c(+\infty) N_v(-\infty) \exp\left(-\frac{U_c(+\infty) - U_v(-\infty)}{k_B T}\right)}\right) \tag{S.189}$$

边界条件为：左边界（p侧）为 $\varphi(-L/2) = 0$ （参考电势），右边界（n侧）为 $\varphi(+L/2) = V_{bi}$ （内建电势）。在实现中，计算网格为$z \in [0, L]$，并使用平移坐标 $z_{\text{eff}} = z - L/2$；解会进行平移，使得绘图时 $\varphi(0) = 0$。

B. 离散化与求解方法

区域在均匀网格上离散为 $N = 401$ 个点，间距为 $\Delta z = L/(N-1)$。使用平移坐标 z_{eff}，对二阶导数采用中心差分格式：

$$\left.\frac{d^2\phi}{dz^2}\right|_{z_i} \approx \frac{\phi_{i+1} - 2\phi_i + \phi_{i-1}}{(\Delta z)^2} \tag{S.190}$$

由此得到拉普拉斯算子的三对角系统。

1. Equilibrium (Newton solve)

在平衡态（$V_{\text{app}} = 0$）下，我们求解与玻尔兹曼载流子统计耦合的泊松方程。使用电荷中性解析猜测初始化 ϕ，并根据该猜测设置狄利克雷边界条件。采用牛顿–拉夫森法求解非线性泊松方程。在节点 i,

$$R_i(\phi) = \frac{\phi_{i+1} - 2\phi_i + \phi_{i-1}}{(\Delta z)^2} + \frac{q}{\epsilon}\left[N_{d,i} - N_{a,i} + p_i(\phi_i) - n_i(\phi_i)\right] = 0. \tag{S.191}$$

雅可比矩阵是三对角矩阵，其对角线元素为

$$J_{ii} = -\frac{2}{(\Delta z)^2} + \frac{q}{\epsilon}\left(\frac{dp_i}{d\phi_i} - \frac{dn_i}{d\phi_i}\right), \tag{S.192}$$

以及非对角项 $J_{i,\ i\pm1} = 1/(\Delta z)^2$, 其中 $dn_i/d\phi_i = n_i(q/k_BT)$ 和 $dp_i/d\phi_i = -p_i(q/k_BT)$。我们求解 $J\Delta\phi = -R$，并使用回溯线搜索更新 $\phi \leftarrow \phi + \lambda\Delta\phi$，以确保残差单调下降。平衡态收敛准则为 $\|R\|_\infty < 10^{-8}$。

2. Non-equilibrium (Gummel iteration)

对于非平衡情况，我们使用古梅尔迭代循环，自洽地求解泊松方程和电子/空穴连续性方程。在每个偏置电压 V_{app} 下，我们进行迭代：(i) 求解泊松方程以确定 ϕ，同时固定 n，p；(ii) 求解电子连续性方程以确定 n，同时固定 ϕ，p；(iii) 求解空穴连续性方程以确定 p，同时固定 ϕ，n。偏置相关的狄利克雷边界条件为 $\phi(0) = 0$ 和 $\phi(L) = V_{bi} - V_{\mathrm{app}}$，并在接触处使用平衡关系施加欧姆接触的载流子浓度。

C. 可变偏压与电流密度

计算电流-电压曲线时，外加电压从 -0.5 到 $+0.5$ V 扫描，步长为 0.01 V。我们采用古梅尔迭代（泊松方程 + 连续性方程），并在每个偏压下以平衡解作为初始猜测。通过绘制电流随电压的变化曲线得到电流-电压曲线。

稳态下的电子和空穴连续性方程为

$$\frac{dJ_n}{dz} = qR, \qquad -\frac{dJ_p}{dz} = qR, \tag{S.193}$$

其中 R 为复合率（在我们的实现中采用肖克利-里德-霍尔模型）。

对于连续性方程的求解，我们采用漂移-扩散形式和沙夫特-古梅尔离散化，从而在势梯度较大时仍能保持稳定。在每次古梅尔迭代中，电子和空穴连续性方程均在同一网格上，使用局域势和能带边缘求解。漂移-扩散电流为

$$J_n = q\mu_n n E_z + qD_n \frac{\partial n}{\partial z}, \tag{S.194}$$

$$J_p = q\mu_p p E_z - qD_p \frac{\partial p}{\partial z}, \tag{S.195}$$

并使用伯努利函数 $B(x) = x/(e^x - 1)$ 离散化为

$$J_n = \frac{qD_n}{\Delta z}\left[n_{i+1}B(-\Delta W_n) - n_i B(\Delta W_n)\right], \quad W_n = \frac{U_c - q\phi}{k_B T} - \ln N_c \tag{S.196}$$

以及一个类似的表达式，其中 J_p 为 $W_p = \frac{q\phi - U_v}{k_B T} - \ln N_v$。总电流为 $J_{\mathrm{total}} = J_n + J_p$。

在每个偏压点，都会迭代古梅尔迭代循环，直到 ϕ、n 和 p 的最大变化低于容差，然后在器件中点评估所得电流，以绘制电流-电压曲线。