

# 上讲回顾：金属、绝缘体的能带理论解释

- 金属、绝缘体和半导体
  - \* 电子如何填充能带→可用原胞内电子填充判断？
    - # 第一布里渊区不等价的状态数
    - # 满带、空带、半满带
  - \* 满带不导电→金属、绝缘体、半导体
- 结构因子与布里渊边界能级简并分裂的关系
  - \* 物理原因同X射线衍射的消光现象
    - # 原胞内等价原子波函数在布里渊区边界的反射干涉

# 本讲目的：能带计算近似方法的物理思想

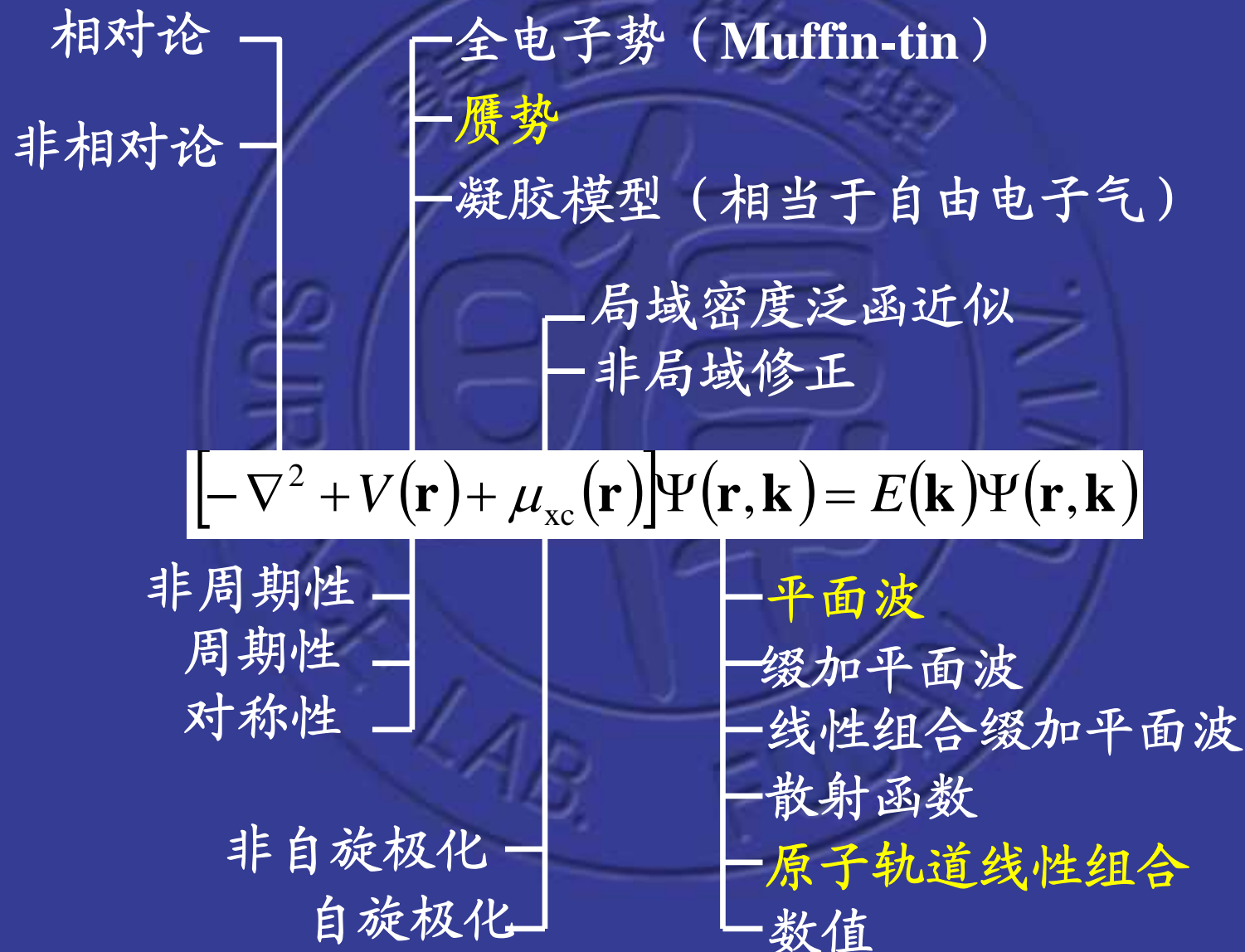
- 如何计算能带？
  1. 近自由电子近似(赝势方法)
  2. 紧束缚方法→第19讲

人有一个

# 第17讲、近自由电子近似

1. 能带计算近似的物理思想
2. 近自由电子近似——平面波方法
3. 举例——只取两个平面波
4. 平面波方法评论
5. 赝势方法

# 1、能带计算方法的物理思想



# 能带计算方法分类

- 各种能带计算方法基本上可分为
  - \* 对晶体势场 $V(\mathbf{r})$ 的不同近似
  - \* 对组成晶体电子波函数的基函数的不同选取
- 1. 根据不同的研究对象、计算条件对势场和基函数作不同的近似处理→不同的物理思想
  - \* 全电子势(Muffin-tin势, 真正全电子势很少用)
  - \* 赝势
- 2. 能带计算方法从构成晶体波函数的基函数上可分成两大类:
  - \* 紧束缚近似
  - \* 近自由电子近似



# 能带如何形成——近自由电子观点



- 近自由电子近似认为晶体电子仅受晶体势场很弱的作用， $E(k)$ 是连续的能级
  - \* 由于受周期性势场的微扰， $E(k)$ 在Brillouin区边界产生分裂、突变→禁带，连续的能级形成能带
- 这时晶体电子行为与自由电子相差不大
  - \* 因此，可以用自由电子波函数(平面波)的线形组合来构成晶体电子波函数，描写晶体电子行为
- 微扰观点：空晶格的解是零级近似，都把它当作简并微扰的方式用零级解组成晶体波函数

# 能带如何形成——紧束缚观点



- 紧束缚近似认为晶体电子好象孤立原子的电子一样紧紧束缚在该原子周围
  - \* 孤立原子的分裂能级由于孤立原子互相靠拢，有相互作用，孤立原子能级从而扩展成能带
- 由于与周围的束缚在其他原子上的电子仅有很小的相互作用
  - \* 因此，可以用孤立原子的电子波函数构成晶体波函数，并且只考虑与紧邻原子的相互作用
- 微扰观点：孤立原子解是零级近似解；组成晶体波函数时周期性条件使成Bloch函数形式

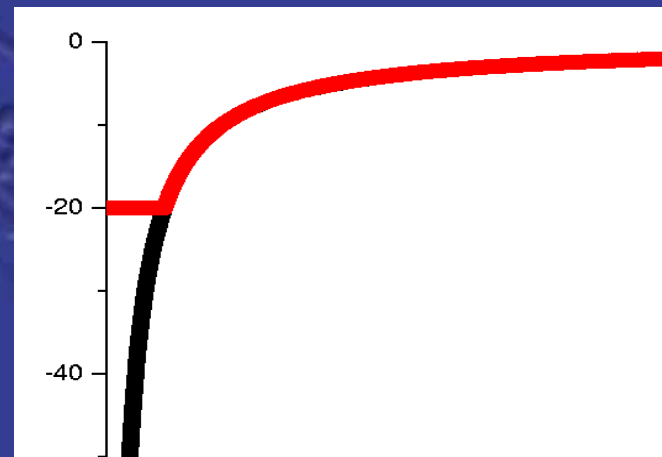
# 质疑：晶体电子共有化与紧束缚思想矛盾？晶体电子共有化在紧束缚方法中如何体现？

- 近自由电子近似无这个问题：平面波本身就是非局域的！平面波本身就是调幅函数为常数的Bloch函数！
- ✓ • 紧束缚方法的局域波函数和周期性的相因子来构成满足Bloch函数的基函数



## 2、近自由电子近似——平面波方法

- 真实的势， $-Ze^2/r$ ，特点：
  - \* 靠近原子核区，势变化剧烈
  - \* 远离原子核区，势变化平缓
- 近自由电子(平面波)→动量空间
  - \* 平面波不同的波矢对应大小不同的动量
- 对应的晶体波函数的性质？
  - \* 靠近核区波函数振荡→对应平面波波矢大的成分
  - \* 远离核区波函数平滑→对应平面波波矢小的成分
- 因此，如果用平面波作基函数，为很好地描写这种特点，所需要的基函数数量特别大



# 平面波方法

- 数学上，看Bloch波函数

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

$$u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R})$$

- $u$ 既然是 $\mathbf{R}$ 的周期函数，也可以作Fourier展开

$$u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{K}} c(\mathbf{k}, \mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}$$

- $c(\mathbf{k}, \mathbf{K})$ 是展开系数

- Bloch波函数现为

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{K}} c(\mathbf{k}, \mathbf{K}) e^{i(\mathbf{K} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}}$$

- 这是平面波的线性组合——自由电子的本征解的线性组合，注意 $\mathbf{K}$
- 问题：求和取多少？或，取多少倒格矢？
- 将弱周期性势场问题看作是自由电子的微扰
- 弱势场的解应该是自由电子解的组合→近自由电子近似

# 本征值方程

- 将用平面波展开的晶体电子波函数代入 Schroedinger 方程(原子单位)

$$[-\nabla^2 + V(r)]\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(k)\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

- 得到

$$\{[-\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r})] - E(\mathbf{k})\} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum c(\mathbf{k}, \mathbf{K}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} = 0$$



- 乘以

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{K}') \cdot \mathbf{r}}$$

- 对整个晶体积分后，利用平面波的正交归一关系

$$\frac{1}{\sqrt{V}} \int_V e^{i(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'}$$

- 可得本征值方程组

$$\sum_{\mathbf{K}} \left\{ [(\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 - E(\mathbf{k})] \delta_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} + \mathcal{V}(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \right\} c(\mathbf{k}, \mathbf{K}) = 0$$

- 其中势的Fourier展开系数为

$$\mathcal{V}(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) = \frac{1}{V} \int_V V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$$\sum_{\mathbf{K}} \left\{ [(\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 - E(\mathbf{k})] \delta_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} + \mathcal{V}(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \right\} c(\mathbf{k}, \mathbf{K}) = 0$$

- 这是个齐次线性方程组，写成矩阵形式

$$(\mathbf{H} - E)\mathbf{C} = 0 \quad E \text{ 单位矩阵}$$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_1 & \mathcal{V}_{12} & \mathcal{V}_{13} & \dots & \mathcal{V}_{1n} \\ \mathcal{V}_{21} & \mathcal{H}_2 & \mathcal{V}_{23} & \dots & \mathcal{V}_{2n} \\ \dots & & & & \\ \mathcal{V}_{n1} & \mathcal{V}_{n2} & \mathcal{V}_{n3} & \dots & \mathcal{H}_n \end{pmatrix} \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_n \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{H}_i = (\mathbf{K}_i + \mathbf{k})^2 \quad \mathcal{V}_{ij} = \mathcal{V}(\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j)$$

- 方程有非平凡解的条件是其系数行列式为零

$$\begin{vmatrix} \epsilon_1 - E & v_{12} & v_{13} & \dots & v_{1n} \\ v_{21} & \epsilon_2 - E & v_{23} & \dots & v_{2n} \\ \dots & & & & \\ v_{n1} & v_{n2} & v_{n3} & \dots & \epsilon_n - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\det \left| \left[ (\mathbf{K} + \mathbf{k})^2 - E(\mathbf{k}) \right] \delta_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} + v(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \right| = 0$$

- 有专门的线性代数方法解这类方程

### 3、举例——只取两个平面波

- 前面那么多数学可能不太熟悉

\* 我们将平面波方法只用到二阶，即只用 $|\mathbf{k}\rangle$ 和 $|\mathbf{k}+\mathbf{K}\rangle$ 作展开晶体电子波函数，看看能够得到什么结果？

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} [c_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + c_1 e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}]$$

- 代入Schroedinger方程

$$\{[-\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r})] - E(\mathbf{k})\} \frac{1}{\sqrt{V}} [c_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + c_1 e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}] = 0$$

- 以  $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ ， $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}$  分别左乘后积分，得到二阶连立方程，已设  $V(0)=0$

$$[\mathbf{k}^2 - E(\mathbf{k})]c_0 + \mathcal{V}(-\mathbf{K})c_1 = 0$$

$$\mathcal{V}(\mathbf{K})c_0 + [(\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 - E(\mathbf{k})]c_1 = 0$$



- $c_0$ 和 $c_1$ 有非平凡解的条件是其系数行列式为零

$$\begin{vmatrix} \mathbf{k}^2 - E(\mathbf{k}) & \mathcal{V}(-\mathbf{K}) \\ \mathcal{V}(\mathbf{K}) & (\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 - E(\mathbf{k}) \end{vmatrix} = 0$$

- 可以解得

$$E(\mathbf{k}) = \left\{ \mathbf{k}^2 + (\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 \pm \sqrt{[\mathbf{k}^2 + (\mathbf{k} + \mathbf{K})^2]^2 + 4|\mathcal{V}(\mathbf{K})|^2} \right\} / 2$$

- 根据Bloch定理，当 $\mathbf{k}$ 处在Brillouin区边界时， $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ 是同一状态；这时，上式为

$$E(\mathbf{k}) = \mathbf{k}^2 \pm |\mathcal{V}(\mathbf{K})|$$

- 能量差就是能隙宽度，正是简并微扰的结果

$$E_g = 2|\mathcal{V}(\mathbf{K})|$$

注意，这时， $\mathbf{k}$ 在布里渊区的边界

## 4、平面波方法的优劣

- 二阶当然不够，完备的平面波函数集是无限的，前面行列式的阶数是无限的！？
- 那么，取多少平面波才是合适的？
- 由势场傅立叶分量的大小决定
  - \*  $K$ 小时，傅立叶展开系数 $V(K)$ 较大， $K$ 大时， $V(K)$ 较小，因此，一定 $K$ 以后， $V(K)$ 小到可以忽略
- 截断：动能小于某个值的所有平面波
  - \* 平面波的个数决定了其方程的维数

$$(\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 < E_{\text{截断}}$$

## 评论：平面波方法的特点？

- 较好的解析形式——傅立叶展开系数基本都可以解析表达(矩阵元)
- 理论上可以无限制地改善基函数集的完备性——使解收敛
- 基函数是非局域的，不依赖于原子位置——有好处也有坏处——视所描写的晶体电子的性质而定

## 评论：平面波方法的困难？

- 收敛很慢：在靠近原子核区域，电子有很大的动量；而在~~原~~<sup>远</sup>离原子核区域，动量较小
  - \* 因此，即需要小的也需要大的动量的平面波。即用来展开晶体波函数的平面波基函数需要很多！
- 比如Al晶体，估计即使用上 $10^{16}$ 个平面波，也仅能保证 $1s$ 态收敛，而感兴趣的是靠近费米能级的价态： $3s$ 态和 $3p$ 态
  - \* 平面波作基函数很好，因为它是本征解；
  - \* 但没有用平面波在全电子势作用下来计算能带的
  - \* 想办法修正或对相互作用势作某种程度上的近似
    - # 虽然近似，但又要保证和全电子势有同样的解
    - #  $\rightarrow$ 赝势方法！其物理思想真可称得上是一绝



思考：什么情况下，可以只需较少平面波？

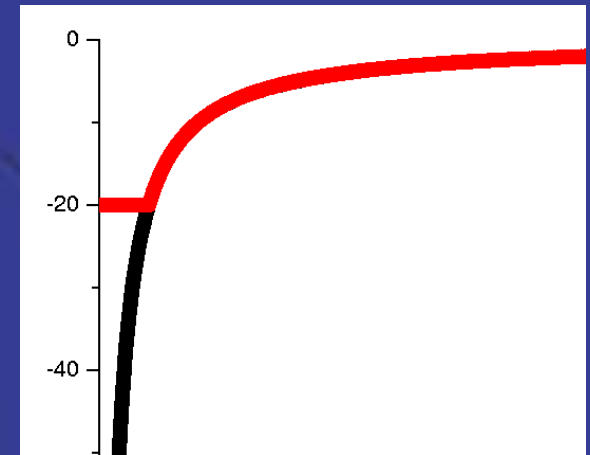
- 假如势是常数，一个就够了，即自由电子情况
  - \* 所以，如果势能变化平缓，则所需平面波较少

→ 赝势方法的想法由此而来

## 5、赝势方法

- 芯态和价态的能谱可以明显地区分：一般芯态在深能级区域构成非常狭窄的，几乎没有色散的能带
- 化学环境对芯态只有很小的影响，使芯态能带位置有些微移动
- 固体电子性质主要是由Fermi能级附近的电子决定的！
- 计入芯态的全电子势方法代价：能带数量增加；收敛很慢；总能量计算相对精度低
- 理想的选择——只计入价态

## 思考：不考虑芯态，只考虑价态就解决问题了？



- 这样得到的价态是否真正的价态？
- 真正的价态波函数应与芯态正交，在芯区变化很大。因此，即使用平面波展开这种波函数，也需要很多平面波
- 但是，价态波函数在芯区以外确实很平滑；而同时，我们却只关心芯区外的性质，→

# 思路：修改势，但从波函数入手

- 假定晶体芯态、价态都是已知的

$$\hat{\mathbf{H}}|\phi_c\rangle = E_c|\phi_c\rangle$$

$$\hat{\mathbf{H}}|\phi_v\rangle = E_v|\phi_v\rangle$$

- 困难在于，真正的价态波函数与芯态正交，在芯区附近振荡——变化很大；因此，用平面波去展开价态波函数，也需要很多平面波
- 思路：构造赝波函数，芯区以外保留价态成分，但在芯区去掉芯态成分而使波函数平滑

$$|\phi^{\text{ps}}\rangle = |\phi_v\rangle - \sum_c \mu_{cv} |\phi_c\rangle$$

赝波

价态

芯态



- 这里芯态和价态都已假定是真正的晶体的芯态和价态，所以它们是正交的

$$\mu_{CV} = -\langle \phi_C | \phi^{\text{ps}} \rangle$$

- 现在以  $\hat{H} - E_V$  作用于赝波函数上，可得

$$(\hat{H} - E_V) |\phi^{\text{ps}}\rangle = (\hat{H} - E_V) \left( |\phi_V\rangle + \sum_C |\phi_C\rangle \langle \phi_C | \phi^{\text{ps}} \rangle \right) =$$

$$= (\hat{H} - E_V) \sum_C |\phi_C\rangle \langle \phi_C | \phi^{\text{ps}} \rangle =$$

$$= \sum_C (E_C - E_V) |\phi_C\rangle \langle \phi_C | \phi^{\text{ps}} \rangle$$

- 就有 
$$\left( \hat{H} + \sum_C (E_C - E_V) |\phi_C\rangle \langle \phi_C | - E_V \right) |\phi^{\text{ps}}\rangle = 0$$

- 现将H写成

$$\hat{H} = \hat{T} + V$$

- 方程现在成

$$(\hat{T} + V^{\text{ps}}) |\phi^{\text{ps}}\rangle = E_V |\phi^{\text{ps}}\rangle$$

- 其中

$$V^{\text{ps}} = V + \sum_C (E_C - E_V) |\phi_C\rangle \langle \phi_C|$$

- $V^{\text{ps}}$ 就是赝势

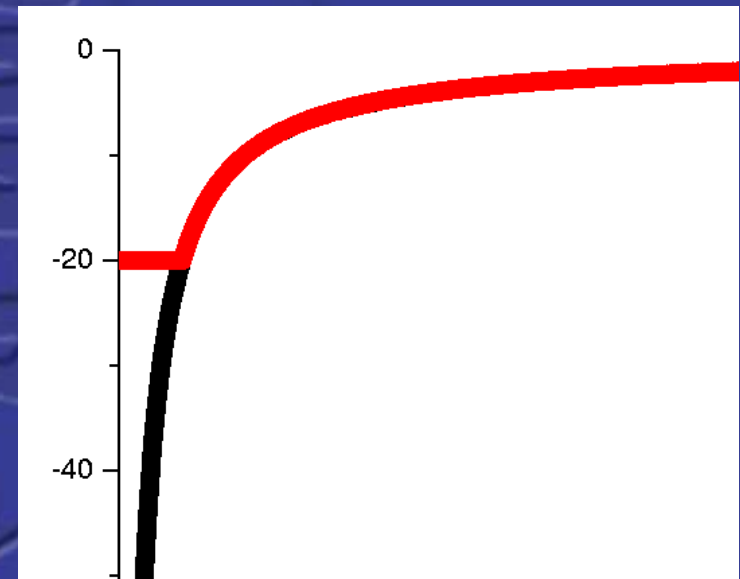
- ✓ 赝势是库仑吸引势加上一项短程的非Hermit的排斥势，两项之和使总的势变化比较平缓，用平面波可以很快收敛

- 注意，赝势方程得到的价态能级并非赝能级，而是晶体价态的本征能级

# 原子赝势

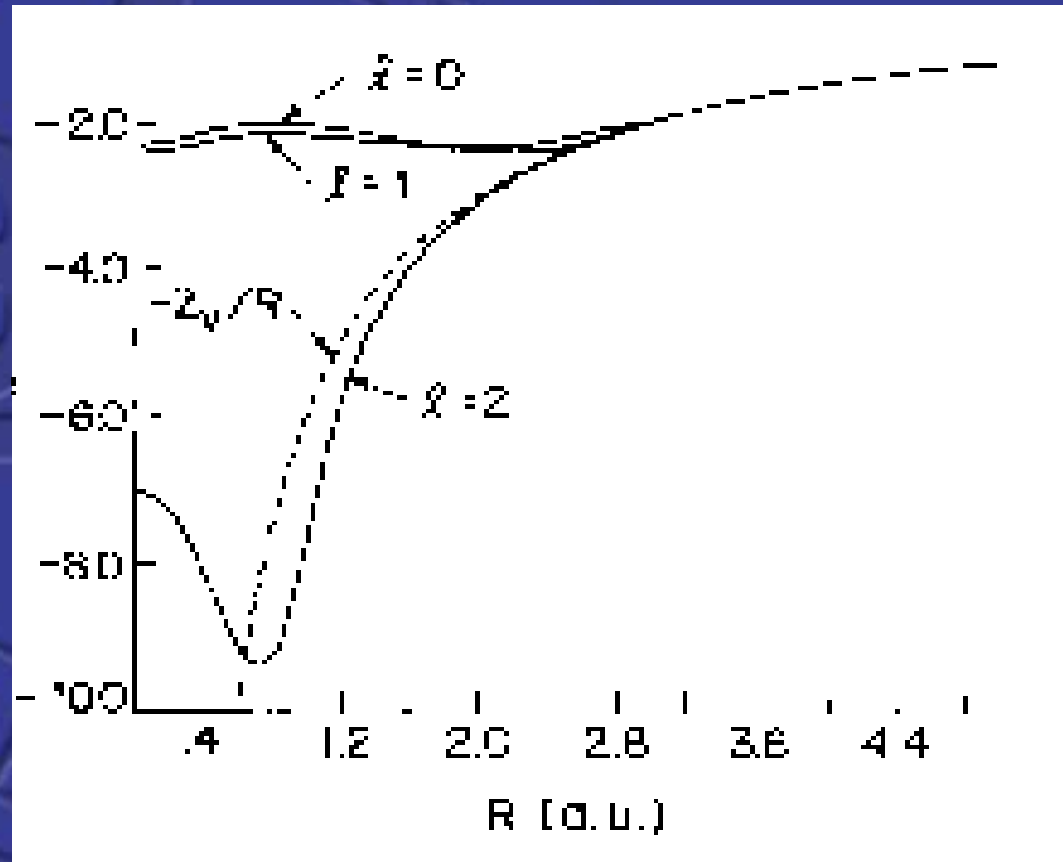
- 真正的晶体赝势难以得到，难以考虑复杂问题
- 现代赝势已脱离原来晶体赝势出发点——改从原子直接构造赝势
- 定性分析
  - \* 屏蔽势变化比较平缓
- 但问题是：平缓变化的离子屏蔽势得到的价态必须与用全电子势得到的价态相同，否则没有意义——赝势

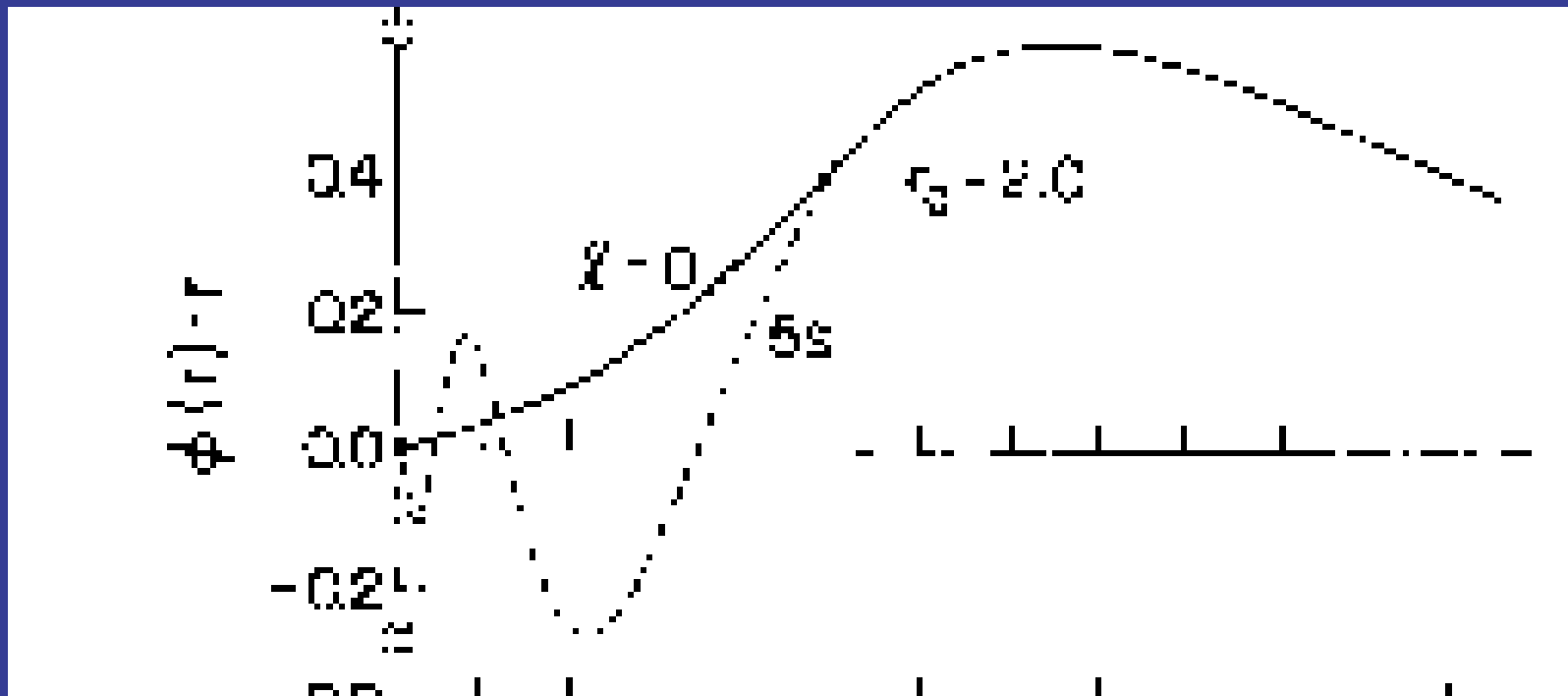
$$V_{\text{原子}}(r) = -\frac{Ze}{r}$$



# 原子从头计算赝势

- ✓ 在芯区，赝势的变化比较平缓，而在芯区以外，与全电子势完全重合
- 使得到的价态赝势与全电子势相同





引自 Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979)

- 原子赝波函数在芯区 $r_c$ 外与全电子势波函数除一个常数因子外一致。再加一短程项，使波函数模守恒(norm conserving)→意味着不但价态能级相同，而且电子分布在芯区以外也相同



The logo of the Surface Physics Lab at Fudan University is a circular emblem. It features the Chinese characters '表面物理' (Surface Physics) at the top and '復旦大學' (Fudan University) in the center. The English text 'SURFACE LAB' and 'FUDAN UNIV' are also present around the central design.

赝势的物理思想来自近自由电子近似，但是现在紧束缚方法也用赝势

# 常用的原子赝势——超软赝势

- 模守恒的条件太苛刻，使得这样得到的模守恒赝势太硬，计算量还是太大。
- 因此，后来就提出所谓的超软赝势ultra-soft pseudopotential (USPS)，放弃模守恒条件，只保持原子一定半径 $r_c$ 以外波函数全等； $r_c$ 以内，附加计算超软赝势与全电子势的差，在固体电子结构计算中再加进去
- 这样由于放宽了拟合条件，可以得到很软的赝势，使计算量大大减少。

# 常用的原子赝势——投影缀加平面波赝势

不是都考虑电子？不然为什么 $r_c$ 以外电子是赝势

- 以前这些赝势（模守恒和超软）都有一个主要的缺点，就是完全不考虑 $r_c$ 以内芯电子对外层价电子的影响，使得所得到的过渡金属原子（或者 $d$ 壳层不满的原子）的价电子性质很差
- 结合全电子势方法，借助USPS思想，提出了projector augmented plane wave method (paw) 赝势。区别在 $r_c$ 以内：保留了原子全电子势paw解的芯电子的分布形式，以势形式出现，但是这种势(电荷分布)形式在晶体计算中不变
- 与超软赝势的差别：相减的是用原子全电子的paw方法计算的解，但最重要的是以势的形式出现，而不仅仅是波函数相减

# 本讲要点

- 能带计算近似方法的物理思想
  - \* 对相互作用的合理地截断与近似
  - \* 对基函数的合理地取舍与近似
- 平面波方法
  - \* 波矢与动量的关系
- 赝势
  - \* 芯电子对核电荷屏蔽后的势作为对价电子的作用
    - # 使价电子能级与全电子势的结果相等
    - # 使价电子波函数在芯区以外与全电子势电子波函数重合，芯区内模守恒



# 新引入的概念

- ✓ 基函数(平面波)

- \* 平面波为基函数的方法可统称为近自由电子近似

- 赝势

- 模守恒

哪里有哦???



## 习题

17. (书中3.4题)考虑晶格常数为 $a$ 和 $c$ 的简单六角晶体的第一布里渊区, 令 $G_c$ 为平行于晶格 $c$ 轴的最短倒格矢。

1. 证明 六角密堆积结构, 晶体势场 $V(\mathbf{r})$ 的傅立叶分量 $V(G_c)$ 为零;
2.  $V(2G_c)$ 是否也为零?
3. 为什么二价原子构成的简单六角晶格在原则上有可能是绝缘体?
4. 为什么不可能得到由单价原子六角密堆积形成的绝缘体?

## →视野拓展→基于能带计算的研究

- 不仅是计算能带→实际是用计算机做实验
  - \* 确定基态的总能，相对精度很高
    - # 常用来确定原子构型，及其电子结构
    - # 微观层次研究：相变、形貌、扩散、吸附、反应、浸润、生长、输运、缺陷、堆叠、...等
- 本人研究领域
  - \* 表面、界面的原子构型和电子结构
- 举例
  - \*  $\text{CrO}_2(001)$ 的研究
  - \* Pt/graphene

# graphene和氧化物

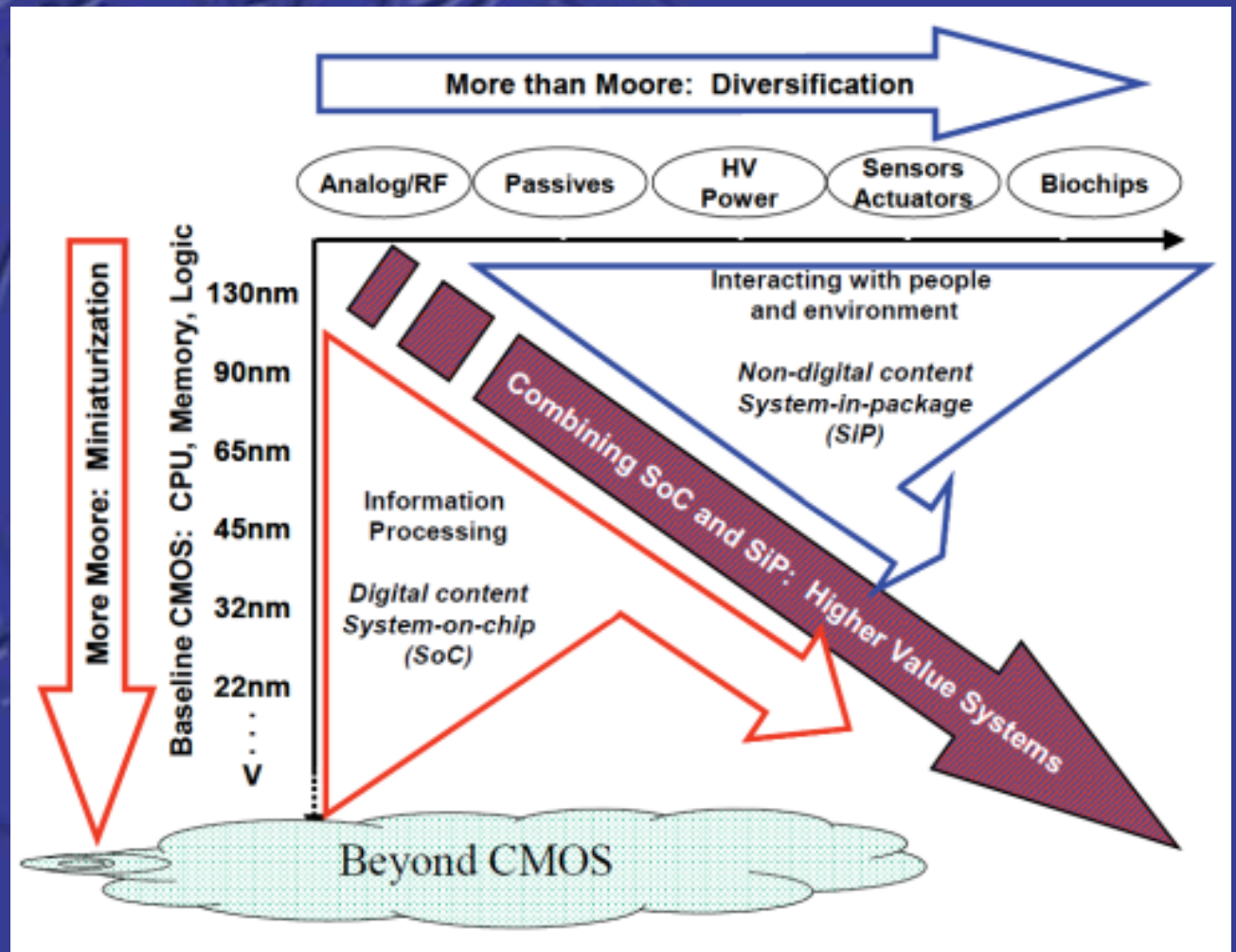
- 背景

- \* 电子器件尺度日益减小，很快将达极限

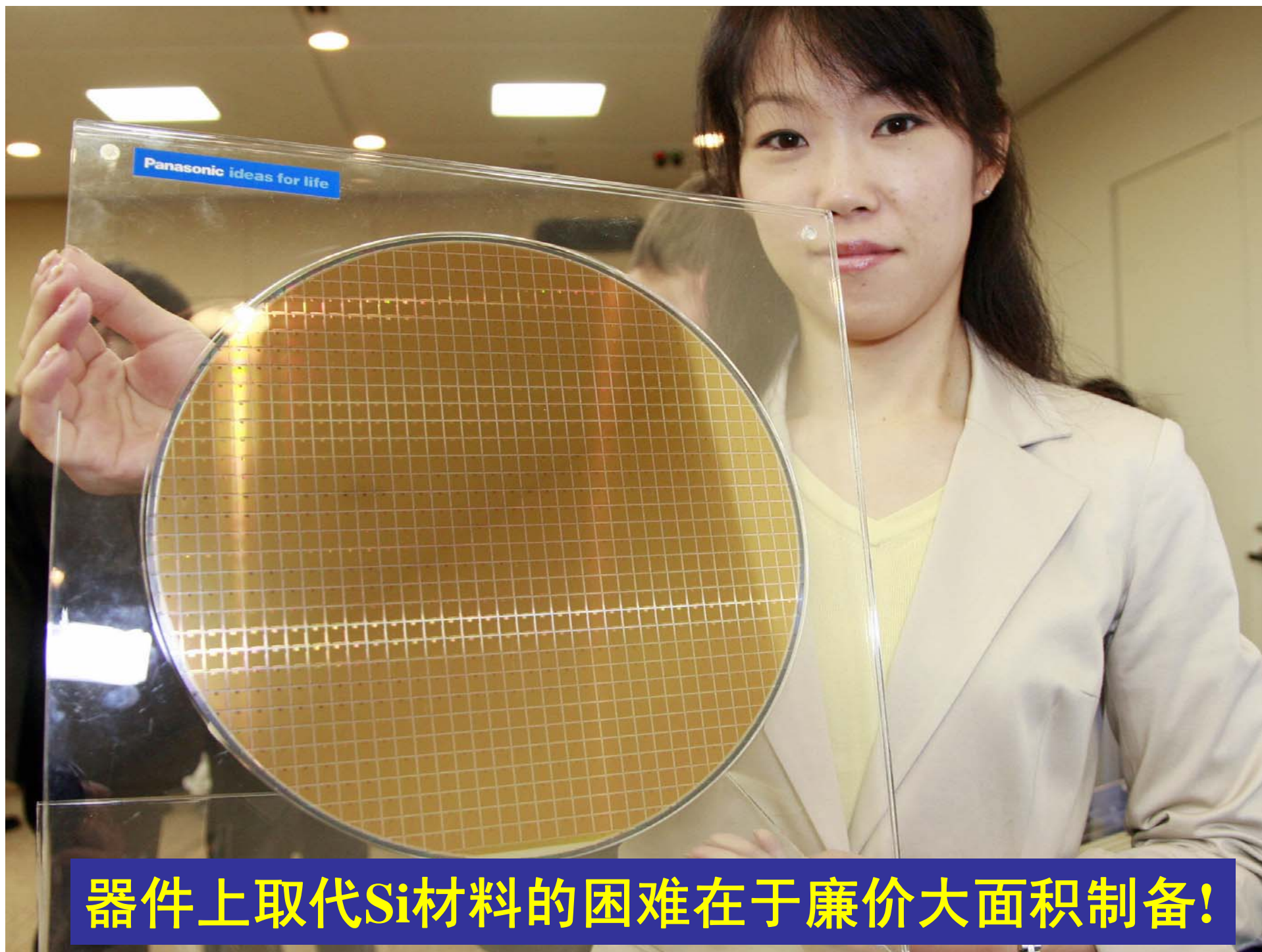
- # 何去何从？

- 两条途径

- \* 微型化
  - \* 多样化





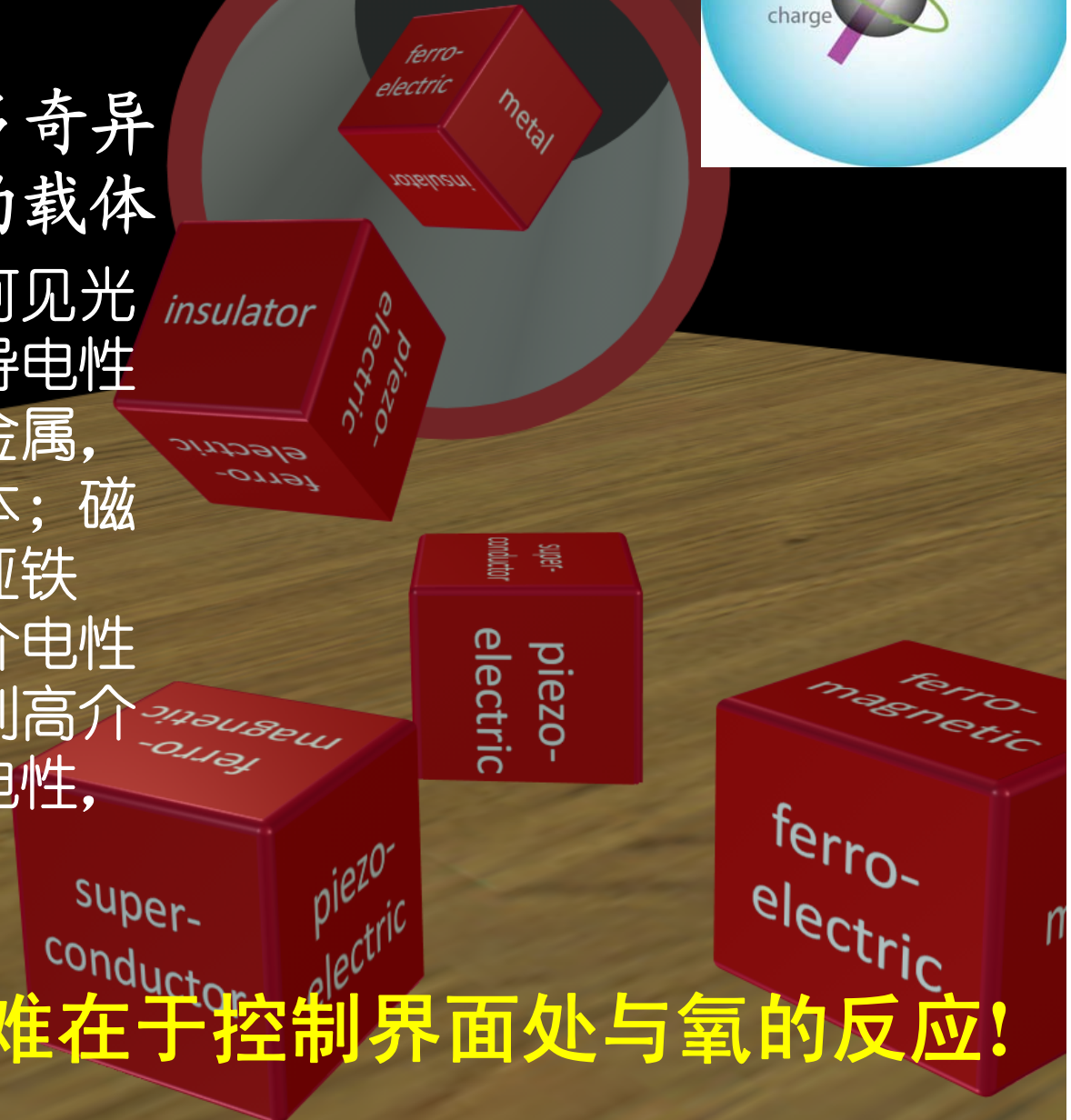
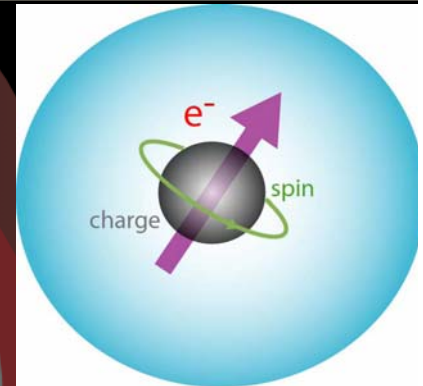


器件上取代Si材料的困难在于廉价大面积制备!

# 多样化→利用电子自旋→氧化物

- 复杂氧化物有很多奇异的物理功能性质的载体

\* 能隙可以覆盖从可见光到紫外光波段；导电性可跨越从超导，金属，半导体，到绝缘体；磁性可以从铁磁，亚铁磁，到反铁磁；介电性可从低介电常数到高介电常数，再到铁电性，压电性



集成到Si上的困难在于控制界面处与氧的反应!



## Low Photoemission Intensity near $E_F$ Induced by the Surface Relaxed Structure of $\text{CrO}_2(001)$

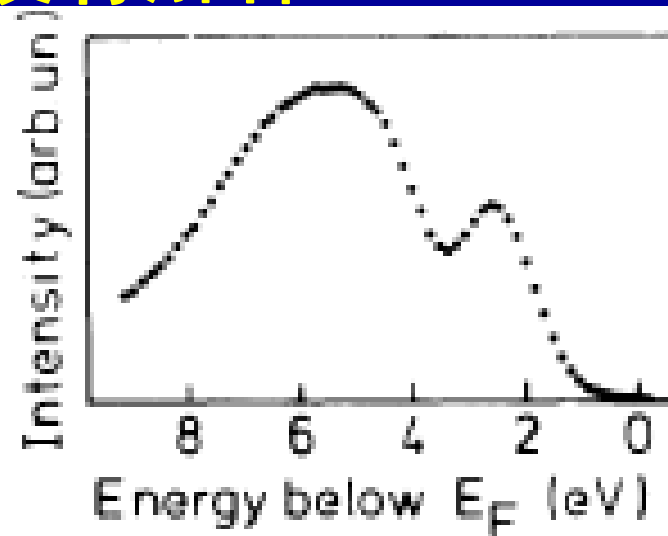
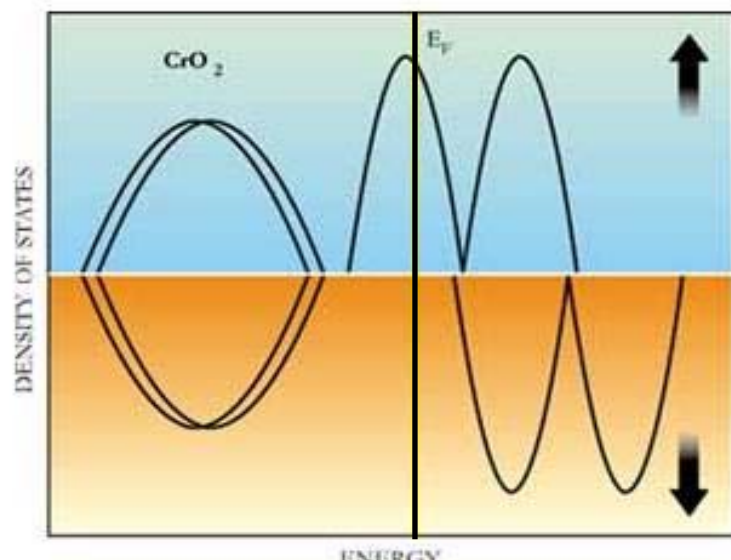
Feng Hong and J. G. Che\*

*Surface Physics Laboratory and Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, People's Republic of China*

(Received 16 November 2005; published 27 April 2006)

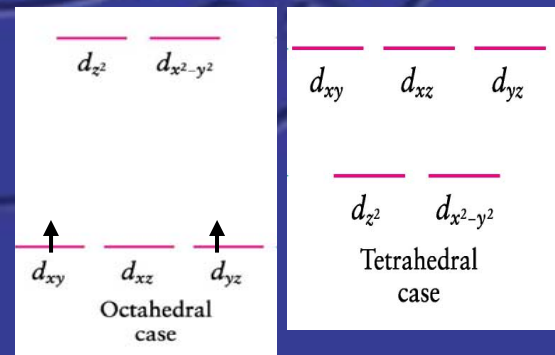
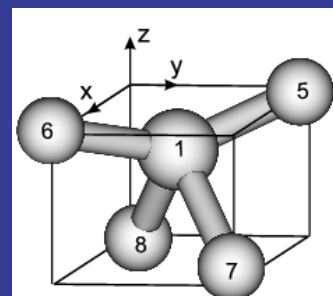
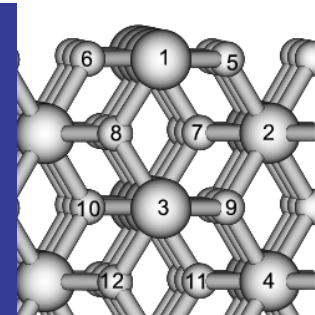
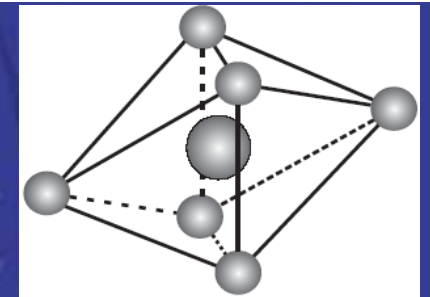
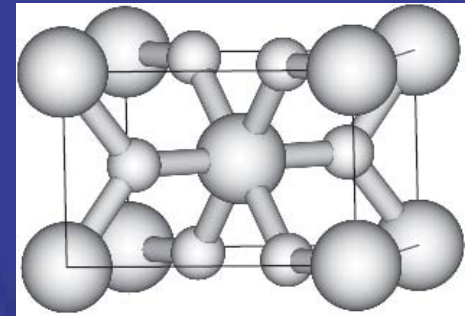
Based on first principles calculations we find that  $\text{CrO}_2(001)$  will form a relaxed structure at its surface, at which each surface Cr atom is surrounded by four oxygen atoms in a distorted tetrahedral configuration. This tetrahedral environment has important effects on the electronic structure, leading to an inversion of the  $t_{2g}$ - $e_g$  splitting of Cr 3d orbitals. Two 3d electrons of the surface Cr ion will fully occupy the doublet  $e_g$ , which becomes lower in energy than the  $t_{2g}$ , leaving the  $t_{2g}$  orbitals empty. The consequence is that the Fermi level lies in a gap between the  $e_g$  and  $t_{2g}$  for a local electronic structure at the surface. This finding is consistent with and explains the extremely low photoemission intensity near  $E_F$  at  $\text{CrO}_2(001)$  [Kämper *et al.*, Phys. Rev. Lett. **59**, 2788 (1987)].

**CrO<sub>2</sub>是绝缘体还是铁磁性半金属，20多年过去了，这个问题一直没有解释**



# CrO<sub>2</sub>(001)表面弛豫结构引起的局域能隙

- CrO<sub>2</sub>晶体的基本结构单元的特征：
  - \* 体结构：Cr位于由O构成的八面体中心
  - \* 晶胞由这样的八面体互相垂直堆叠而成
- CrO<sub>2</sub>(001)表面层的结构特征：
  - \* 在沿(001)方向解理后，1号Cr原子向体内弛豫，5、6号O原子向表面外弛豫，寻求稳定结构→表面层Cr处于O构成的四面体中间
- Cr的5个d轨道分裂成不同结构
  - \* 八面体： $t_{2g} < e_g$ ,
  - \* 四面体： $e_g > t_{2g}$
  - \* 2个价电子正好填满 $e_g$
  - # 与 $t_{2g}$ 间留下局域能隙



## Origins of Distinctly Different Behaviors of Pd and Pt Contacts on Graphene

Q. J. Wang and J. G. Che\*

*Surface Physics Laboratory (National Key Laboratory) and Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, People's Republic of China*

(Received 9 February 2009; published 6 August 2009)

Based on first-principles calculations, we propose an exchange-transfer mechanism to understand the distinctively different behaviors of Pd and Pt contacts on graphene. The feature of the mechanism is that the  $\pi$  electrons on the graphene transferring to the Pd  $d_{xz} + d_{yz}$  orbital are largely compensated by the electrons from the Pd  $d_{z^2}$  orbital. This mechanism causes more interaction states and transmission channels between the Pd and graphene. Most importantly, the mechanism keeps enough  $\pi$  electrons on the graphene. We show that a tensile strain in the Pd layer, necessary to match the graphene lattice, plays a key role in stimulating this exchange transfer when Pd covers on graphene, while a similar strain in the Pt layer does not cause such a mechanism.

**Pd做碳管电极没有接触势垒，但为何其他金属，连与Pd同构的Pt金属做电极都不行**

by nanomaterials such as carbon nanotubes (CNT) [1]. It can be neither side contact nor end contact: rather, CNTs



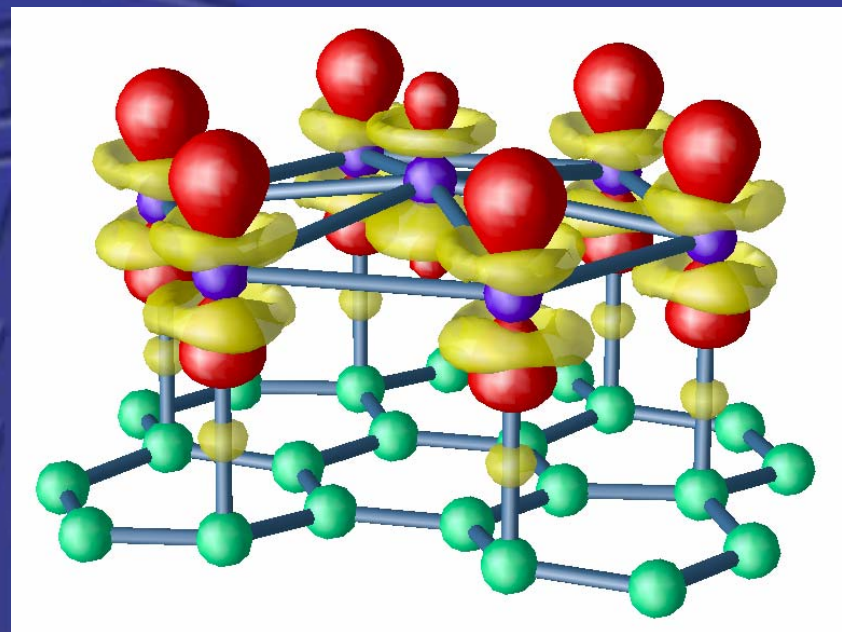
other hand, as an unrolled CNT, the graphene itself is also a rapidly rising star of the family of carbon nanomaterials



# Pd与graphene之间的“交换转移”机制

- 界面电荷转移的情况

- \* 黄色区域得到电子  
→  $dxz+dyz$  分布特征
- \* 红色区域失去电子  
→  $dz^2$  分布特征



- 电子交换转移机制

- \* C上的 $\pi$ 电子向Pd的 $dxz+dyz$ 轨道转移；同时，又从Pd的 $dz^2$ 轨道得到补偿
- \* 这样的“交换转移机制”对电流至少有两个好处
  - # 更多的相互作用意味着更多的输运通道
  - # 电子的交换转移意味着graphene上赖以导电的 $\pi$ 电子又得以保留