



UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA



**UNIVERSITA' DELLA CALABRIA**

Dipartimento di Fisica

**Scuola di Dottorato "Archimede" in Scienze Comunicazione e Tecnologie**

**Indirizzo Fisica e Tecnologie Quantistiche**

*Con il contributo della* **Commissione Europea, Fondo Sociale Europeo e della Regione Calabria**

**CICLO XXVII**

**TITOLO TESI**

*"Proprietà elettroniche collettive del grafene supportato: influenza del substrato"*

**Settore Scientifico Disciplinare FIS/01**

**Direttore:**

Ch.mo Prof. Pietro Pantano

Firma

Pietro Pantano

**Supervisore/Tutor:**

Ch.mo Prof. Lorenzo Caputi

Firma

Lorenzo Caputi

Ch.ma Dott.ssa Anna Cupolillo

Firma

Anna Cupolillo

**Dottorando:** Dott.ssa Nadia Ligato

Firma

Nadia Ligato

# **Influenza del substrato nelle proprietà plasmoniche del grafene supportato**

*La presente tesi è cofinanziata con il sostegno della Commissione Europea, Fondo Sociale Europeo e della Regione Calabria. L'autore è il solo responsabile di questa tesi e la Commissione Europea e la Regione Calabria declinano ogni responsabilità sull'uso che potrà essere fatto delle informazioni in essa contenute.*

*Tra vent'anni sarai più infastidito dalle cose  
che non hai fatto da quelle che hai fatto.  
Perciò molla gli ormeggi, esci dal porto sicuro  
e lascia che il vento gonfi le tue vele.  
Esplora. Sogna. Scopri.*

*(Mark Twain)*

# Indice

## Capitolo 1 Grafene: “miracle material”

*sono presentate le principali peculiarità del grafene, descritti gli approcci più utilizzati per la sua produzione ed esaminate le sue attuali applicazioni e le possibilità di utilizzo nel futuro.*

1.1	Introduzione	6
1.2	Il materiale che non doveva esistere	6
1.3	Il grafene e le sue applicazioni	9
1.4	Metodi di produzione	15
1.4.1	Esfoliazione meccanica	16
1.4.2	Esfoliazione chimica	17
1.4.3	Sintesi sul carburo di silicio (SiC)	18
1.4.4	Deposizione chimica da vapore (CVD)	19
1.5	Verso il futuro	21
	References	23

## Capitolo 2 Influenza del match e mismatch reticolare nelle proprietà plamoniche del grafene sul Ni

*è riportato un confronto realizzato mediante spettroscopia di perdita di energia degli elettroni risolta in angolo (AREEL) del grafene/Ni(110) e grafene/Ni(111), con lo scopo di comprendere come il match/mismatch reticolare influenzi le proprietà elettroniche collettive e, dunque, l'interazione all'interfaccia del sistema grafene/metallo.*

2.1	Introduzione	27
2.2	Interazione grafene/TMs	28
2.3	L'importanza della curva di dispersione del plasmone $\pi$	33
2.4	Sistema grafene/Ni(110)	35
2.5	Evidenze del legame C-H sul grafene epitassiale	41
	References	44

## Capitolo 3 Grafene/Ni(111) intercalato con atomi di O: inibizione dell'interazione con formazione di isole di NiO all'interfaccia

*è riportato uno studio sulla cinetica di formazione e sulla caratterizzazione elettronica e vibrazionale del primo e del secondo strato di NiO (100) ottenuto a 520K sul Ni(111); segue un'analisi comparativa delle proprietà elettroniche dei film ultra-sottili di NiO(100) e del grafene/O/Ni(111), per indagare sull'avvenuta ossidazione del substrato metallico in seguito all'intercalazione di atomi di ossigeno. Infine, è riportato lo studio del plasmon  $\pi$  e della sua curva di dispersione per il sistema grafene/O/Ni(111).*

3.1	Introduzione	47
3.2	Intercalazione di ossigeno: “transfer free-method”	48
3.3	Dettagli sperimentali	50
3.4	Formazione di strati ultrasottili di NiO(100)	50
3.5	Intercalazione di ossigeno all'interfaccia grafene/Ni(111)	55
3.6	Evidenze EELS della formazione di isole di NiO all'interfaccia grafene/Ni(111)	59
3.7	Da grafene interagente a grafene quasi-libero: evidenze plasmoniche	60
	References	66

## Appendice 1 Crescita di film sottili di Ru(0001)

*è presentata una sintesi della principale tematica di ricerca di cui mi sono occupata nel periodo semestrale svolto presso il Center for Functional Nanomaterials del Brookhaven National Laboratory, Upton, New York (USA).*

A.1.1	Introduzione	68
A.1.2	Magnetron Sputtering	69
A.1.3	Il Ru come materiale “temporaneo” di supporto	70
A.1.4	Crescita e caratterizzazione di film sottili di Ru(0001)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71
	References	77

## **Appendice 2 Spettroscopia di perdita di energia degli elettroni (EELS)**

*sono presentati gli aspetti teorici fondamentali dell'EELS, l'assetto sperimentale nel caso della geometria in riflessione, per poi passare al caso dei plasmoni di superficie bidimensionali, in modo da poter comprendere come uno studio di questo tipo possa dare una completa indicazione sulla natura delle oscillazioni elettroniche del sistema investigato.*

A.2.1	Introduzione	78
A.2.2	Aspetti teorici	79
A.2.3	La funzione dielettrica	80
A.2.4	Geometria sperimentale nell'EELS in riflessione	84
A.2.5	Curve di dispersione plasmoniche nei sistemi 2D	85
	References	86

<b>Conclusione</b>	87
--------------------	----

<b>Pubblicazioni</b>	89
----------------------	----

# Capitolo 1

## Grafene: “miracle material”

Alla domanda a cosa servirà il grafene, Geim rispose “Non lo so, è come presentare un pezzo di plastica a un uomo di un secolo fa e chiedergli cosa ci si può fare. Un po’ di tutto, penso”. E’ proprio questo l’aspetto più affascinante.

### 1.1 Introduzione

E’ entusiasmante, ed allo stesso tempo sorprendente, pensare come un singolo strato di atomi di carbonio disposti in geometria esagonale sia destinato inequivocabilmente a dare origine ad una nuova rivoluzione tecnologica ed industriale. Se in un futuro sempre meno lontano non si parlerà propriamente di “era del grafene”, di certo le implicazioni di questo nuovo materiale in molti aspetti della vita quotidiana saranno notevoli.

Le proprietà del grafene dimostrate in laboratorio sono elevatissime: eccellente resistenza, straordinaria conducibilità termica ed elettrica, ottima elasticità e flessibilità, estrema densità e trasparenza<sup>1,2</sup>. Da qui è facile comprendere come il grafene possa sostituire altri materiali in esistenti applicazioni ed essere utilizzato in maniera eccellente in numerosi ed eterogenei settori, dall’industria dei semiconduttori alla medicina, dall’elettronica alle biotecnologie, dalle costruzioni alla implementazione in polimeri per la nascita di una nuova classe di materiali compositi.

Nonostante tanto studio sia stato fatto, il grafene ancora oggi è ricco di misteri. Le sue potenzialità sono così tante che siamo ancora lontani dalla loro totale comprensione e, dunque, da tutte le possibili applicazioni.

### 1.2 Il materiale che non doveva esistere

Eppure per molti anni il grafene è stato lontano dai laboratori, in quanto considerato un materiale puramente “teorico”<sup>3-5</sup>, una “piattaforma virtuale” con una struttura ideale per affinare modelli fisico-matematici atti alla descrizione della struttura della materia condensata e dello stato solido, ma non riproducibile nella realtà. Più di 70 anni fa Landau

e Peierls<sup>6,7</sup>, dimostrarono come i cristalli strettamente bi-dimensionali siano instabili e non possano esistere a causa delle fluttuazioni termiche che nei sistemi 2D determinano mancanza di ordine cristallino a lungo raggio, a qualsiasi temperatura finita. Tali argomentazioni furono, in seguito, confermate ed ampliate da Mermin<sup>8</sup> e comprovate da osservazioni sperimentali in cui si mostra come campioni di film sottili diventino termodinamicamente instabili al diminuire del loro spessore. Per queste ragioni, singoli strati di grafite, layer solitamente cresciuti epitassialmente su superfici di monocristalli, erano considerati solo come parti integranti di strutture di bulk.

Solo nel 2004, con l'isolamento di strati ultrasottili di grafite e singoli fogli di grafene attraverso la ormai enfatizzata, ma estremamente efficace, tecnica dello Scotch tape<sup>9,10</sup>, il singolo strato di grafite non fu più considerato come parte di un sistema tridimensionale, ma realizzabile in una fase "free-standing". Inoltre, cosa ancora più importante, la realizzazione del primo transistor in grafene rese possibile, per la prima volta, osservarne empiricamente le peculiari proprietà elettriche e le straordinarie caratteristiche dei suoi portatori di carica.

L'esistenza di strati cristallini di spessore monoatomico può essere conciliata con la teoria ammettendo che i sistemi bidimensionali siano intrinsecamente stabili grazie ad una leggera corrugazione che nella terza dimensione raggiunge valori di circa 10 nm. Tale rugosità 3D, osservata sperimentalmente<sup>11</sup>, comporta un guadagno di energia elastica, ma sopprime considerevolmente le fluttuazioni termiche rilevanti nei sistemi bidimensionali ideali, ritenute responsabili della formazione di strutture curve quali fullerene e nanotubi.

Alla sua scoperta, il background teorico sul grafene era già notevolmente corposo, anche se tuttora la ricerca di base è molto vivace, rivolta a studi sempre più complessi ed eterogenei. Il passo successivo al raggiungimento del singolo strato isolato fu capire come poterne sfruttare le eccezionali proprietà, processo che è attualmente in continua crescita.

Una delle ragioni per le quali la ricerca sul grafene ha avuto una così rapida ascesa è data dalle procedure relativamente semplici, utilizzate nelle strutture di ricerca, che permettono di ottenere campioni di alta qualità a costi relativamente bassi. Molte delle caratteristiche misurate nei laboratori superano quelle osservate per gli altri materiali raggiungendo, in taluni casi, i limiti previsti teoricamente: la mobilità degli elettroni a temperatura ambiente di  $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (ref. 12) (limite teorico di circa  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (ref. 13)), l'alta conducibilità termica<sup>14</sup>, la completa impermeabilità ai gas<sup>15</sup>, la capacità di sostenere alte densità di corrente elettrica (un milione di volte superiore al rame)<sup>16</sup>, la facile funzionalizzazione chimica<sup>17,18</sup>, e l'elenco potrebbe continuare. Tali eccellenti proprietà,



riunite tutte in un unico materiale, motivano la ragione per la quale al grafene viene dato l'epiteto di "materiale miracoloso". Tuttavia, alcune di queste caratteristiche sono state osservate solo per campioni di altissima qualità (grafene esfoliato meccanicamente) e per grafene depositato su substrati specifici come il nitruro di boro esagonale<sup>19</sup>. Da qui si intuisce come la ricerca, sia accademica che industriale, stia indirizzando i propri sforzi verso l'ottimizzazione delle tecniche di produzione, già in continuo miglioramento, in modo da poter produrre in serie grafene con prestazioni simili a quelle dei migliori campioni ottenuti nelle strutture di ricerca. Lo scopo è l'implementazione del grafene in sistemi macroscopici che sfruttino le sue eccezionali potenzialità per il miglioramento della vita quotidiana.

Il grafene è, dunque, al momento uno dei principali protagonisti della scienza della materia condensata e dei nuovi materiali. Per dare una idea di ciò, in fig.1 è riportato il numero di pubblicazioni che negli ultimi 20 anni lo vedono come oggetto principale di ricerca; è immediato notare un aumento evidente dopo il 2004, anno in cui fu identificato per la prima volta.

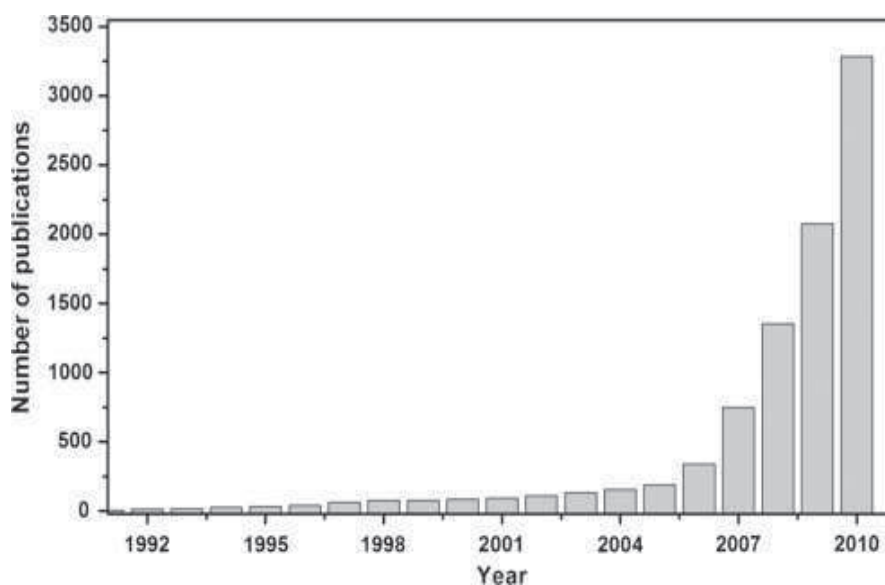


Fig.1: numero di pubblicazioni sul grafene (secondo ISI Web of KnowledgeSM) negli ultimi 20 anni.

### 1.3 Il grafene e le sue applicazioni

Elencare tutte gli attuali studi e le possibili applicazioni sarebbe dunque un lavoro enorme in quanto in quotidiana e quasi inarrestabile evoluzione.

Un primo approccio efficace e vantaggioso potrebbe essere quello di correlare i diversi “punti di vista” con cui può essere descritto il grafene (superficie, molecola, materiale) alle sue diverse funzionalità.

Descrivere il grafene come una **superficie** è quasi istintivo, in quanto qualsiasi film “privo di spessore” può essere considerato come un oggetto bidimensionale. Secondo questa visione il grafene è un materiale ideale per i rivestimenti: è inerte e nelle giuste condizioni può essere ottenuto sulla superficie di qualsiasi metallo e formare uno strato protettivo anche per superfici “complesse”. Innumerevoli potrebbero essere le applicazioni in questo senso, ad esempio il grafene potrebbe essere utilizzato come barriera contro la corrosione dell’acqua o la diffusione dell’ossigeno o anche per modulare le caratteristiche delle giunzioni elettroniche (le interfacce tra semiconduttori, fondamentali per i componenti elettronici) senza aumentarne le dimensioni. Uno dei campi più attivi e promettenti della ricerca sul grafene è quello dell’elettronica flessibile. I rivestimenti trasparenti conduttivi sono ampiamente utilizzati nei prodotti elettronici come i display touch-screen, la “carta elettronica” (e-paper)<sup>20</sup>, i diodi luminosi organici (OLED)<sup>21</sup>, i display a cristalli liquidi (LCD). Affinché un materiale possa essere utilizzato in applicazioni optoelettroniche, deve esibire un’alta trasmittanza, essere cioè in grado di trasmettere più del 90% della luce, ed offrire anche buone proprietà conduttrici, quindi bassa resistenza elettrica. Il grafene soddisfa questi requisiti, essendo un materiale quasi completamente trasparente, in grado di trasmettere otticamente fino al 97.7% della luce<sup>19</sup>, ed anche altamente conduttivo. Attualmente il materiale prevalentemente utilizzato per i dispositivi optoelettronici è l’ossido di indio-stagno (ITO) che esibisce caratteristiche leggermente migliori rispetto al grafene. Tuttavia, considerando che la qualità del grafene è in costante miglioramento, mentre l’ITO diventerà nel prossimo futuro sempre meno reperibile (le riserve sono stimate sufficienti solo per i prossimi 20 anni) e tenendo conto anche del costo abbastanza elevato per la sua deposizione, il grafene avrà in futuro la possibilità di soddisfare una grande parte del mercato. Inoltre, il grafene mostra proprietà aggiuntive, quali la flessibilità meccanica e la durezza chimica, fondamentali per lo sviluppo di dispositivi elettronici flessibili ed arrotolabili, in cui l’ITO fallirebbe<sup>22</sup>.

Si può pensare al grafene, oltre che in termini di superficie, anche come ad un **materiale** che può essere modificato e miscelato per la realizzazione selettiva di materiali compositi idonei per specifici utilizzi. Una procedura comunemente utilizzata per migliorare le proprietà di materiali polimerici o ceramici consiste nell'incorporare particelle o fibre di un altro materiale nella matrice principale per potenziarne o cambiarne le proprietà. In questa visione il grafene potrebbe essere utilizzato, ad esempio, per migliorare la conduttività e la stabilità termica dei polimeri, aumentarne la conducibilità elettrica, come additivo ad una matrice polimerica per accrescerne la resistenza meccanica od indurre un carattere antistatico nel composito<sup>23</sup>. Si intuisce come le possibili applicazioni nel campo dei materiali compositi siano numerose: dal settore dei trasporti (compositi leggeri per parti di automezzi, lubrificanti con migliori proprietà anti-usura) allo sport (materiali compositi leggeri, rivestimenti con alta resistenza agli impatti), dalle infrastrutture (cemento super-forte per impalcature, rivestimenti per riparazione superficiale di tubi per il gas naturale e petroli) alla difesa (maggiore resistenza per veicoli e navi).

Il grafene può essere considerato anche da un punto di vista più strettamente chimico, secondo un approccio quasi **molecolare**: modificando i legami degli atomi di carbonio ed incorporando atomi e gruppi chimici (quali ad esempio idrossili e carbossili) lo si può funzionalizzare permettendo una vasta ed interessante area di possibili applicazioni. La funzionalizzazione chimica potrebbe, ad esempio, portare alla produzione di dispositivi bioelettrici di misurazione a base di grafene, veloci ed ultrasensibili, capaci di rilevare un'ampia gamma di molecole biologiche come il glucosio, il colesterolo, l'emoglobina ed il DNA<sup>24</sup>. Considerando la combinazione di estrema sottigliezza, conducibilità e resistenza meccanica, il grafene può essere utilizzato anche come supporto (setaccio molecolare) per la visualizzazione di biomolecole in microscopia elettronica a trasmissione<sup>25</sup>. O ancora, lo si potrebbe adottare nell'ingegnerizzazione dei tessuti biologici, settore emergente con grande potenziale per un significativo apporto al miglioramento nei trattamenti del paziente, sebbene ancora solo un piccolo numero di prodotti abbiano subito sperimentazione clinica. Il grafene potrebbe essere incorporato nei materiali utilizzati a tale scopo per migliorarne le qualità meccaniche, resistenza ed elasticità, e le proprietà di barriera selettiva<sup>26</sup>. Funzionalizzandolo, lo si potrebbe sfruttare per modulare le prestazioni biologiche in settori come l'adesione cellulare, la proliferazione e la differenziazione<sup>27</sup>. E' stato recentemente osservato che le cellule mesenchimali si uniscono ai substrati grafenici;

ciò permetterebbe la produzione di impalcature cellulari a base di grafene per la ricostruzione accelerata dell'osso<sup>28</sup>. La possibilità di una facile funzionalizzazione fornisce valide opportunità dell'utilizzo del grafene anche per il "drug delivery", per lo sviluppo cioè di sistemi alternativi atti all'indirizzamento dei farmaci nell'organismo, con lo scopo di circoscrivere l'effetto biologico della terapia ad una determinata tipologia di cellule, riducendo così la tossicità della cura. I derivati del grafene, a causa della delocalizzazione degli elettroni  $\pi$  e della vasta superficie, possono solubilizzare e legarsi alle molecole del farmaco, mostrandosi potenzialmente promettenti come veicoli di consegna ed idonei per il loro rilascio. In quest'ambito, ad oggi la ricerca si è limitata allo studio del comportamento in vitro di farmaci antitumorali aromatici come la dioxorubicina<sup>29</sup>. La ricerca nutre grandi ambizioni nel grafene in applicazioni biomedicali, anche se sono necessari molti più studi per comprendere meglio la biocompatibilità, la biodistribuzione, i comportamenti in vivo e la tossicità a lungo termine di questo nuovo tipo di nanomateriali.

Nanomateriali a base di grafene hanno molteplici e promettenti applicazioni anche in settori legati all'**energia**. In questo senso attualmente le quattro principali aree di ricerca sono: le celle solari<sup>30</sup>, le batterie a ioni di litio<sup>31</sup>, i supercondensatori ("grafene attivato" migliora l'immagazzinamento dell'energia), le celle a combustibile.

Un approccio promettente per la realizzazione di **celle solari** leggere, flessibili e meno costose di quelle attuali, prevede l'utilizzo di composti organici in sostituzione al silicio. Il problema che finora ha rallentato lo sviluppo delle celle OPV (Organic Photovoltaic Devices) è la difficoltà di coniugare tali esigenze con costi relativamente bassi. Le tradizionali celle organiche utilizzano generalmente l'ossido di indio stagno in quanto esibisce una resistività estremamente bassa ed un'alta trasparenza. L'ITO, tuttavia, presenta alcune problematiche come precedentemente discusso. Recentemente è stata mostrata<sup>30</sup> la possibilità di poter utilizzare elettrodi a base di grafene come sostitutivi agli elettrodi attualmente in uso. Film di grafene sono altamente conduttivi ( $1 \times 10^8 / \Omega m$ ), estremamente trasparenti (98% per il singolo foglio, non bloccano quindi la luce entrante), flessibili, e relativamente economici. Le celle solari organiche con elettrodi al grafene aprirebbero una varietà di nuove e diverse applicazioni, non possibili con i pannelli tradizionali. Ad esempio, grazie all'elevata trasparenza, potrebbero essere applicate direttamente alle finestre senza bloccare la vista o sulle pareti e sui tetti irregolari seguendo i contorni della struttura, o ancora essere arrotolate e piegate per un facile trasporto, al contrario delle celle all'ITO che sono rigide e fragili. Oltre al potenziale di agire come

elettrodi conduttivi trasparenti, il grafene esibisce ulteriori attrattive proprietà per i dispositivi fotovoltaici. Ad esempio, il grafene è stato incorporato in polimeri con la funzione di interfaccia accettore/donore per migliorare la separazione delle cariche ed il loro trasporto attraverso il materiale<sup>32</sup>. Inoltre, il grafene ha la grande potenzialità di essere usato come materiale fotoattivo<sup>33</sup>, in quanto la sua bandgap può essere modulata per mezzo di funzionalizzazione chimica<sup>32</sup> o attraverso il controllo della dimensione degli strati<sup>34-36</sup>.

Per quanto riguarda le possibili applicazioni del grafene nelle **batterie al litio** ricaricabili<sup>31</sup>, bisogna innanzitutto osservare che nella tecnologia corrente le prestazioni di questi elementi sono limitate dalla capacità di immagazzinamento degli ioni di Li e dalla velocità di ricarica. Nelle batterie attuali, l'anodo costituito per la maggior parte da grafite, può solo accogliere un atomo di Li ogni sei atomi di carbonio. Per aumentarne la capacità si è pensato di sostituire il carbonio con il silicio, dal momento che quest'ultimo può ospitare più ioni di litio (quattro ioni di litio per ogni atomo di Si). Tuttavia, il silicio si espande e si contrae notevolmente durante il processo di carica, frammentandosi e perdendo molto rapidamente la sua capacità di immagazzinamento. Recentemente, per mantenere la capacità di carica del Si superandone però i limiti strutturali, si è scelto di racchiuderlo dentro due strati di grafene; questo permetterebbe di ottenere il migliore rendimento del silicio nell'immagazzinare ioni di Li e di sfruttare l'elasticità del grafene per contenere le variazioni di volume del silicio durante il suo uso. In questo modo si ottiene una maggiore densità di energia, mentre la struttura a sandwich riduce le perdite causate dall'espansione e contrazione del Si stesso. Queste ricerche sono incentrate sull'anodo, ma nel prossimo futuro i ricercatori concentreranno i loro studi sul catodo, in modo da poter aumentare ulteriormente l'efficienza delle batterie.

Un'attenzione particolare viene rivolta all'impiego del grafene nel campo della **catalisi**. Vari sono i materiali nanostrutturati a base di carbonio studiati come possibili catalizzatori per le reazioni elettrocatalitiche delle celle a combustibile<sup>37,38</sup>. In quest'ambito il grafene sembra essere un materiale promettente sia nel suo impiego come catalizzatore che come matrice di contenimento per i materiali con attività catalitica. Il suo utilizzo, come materiale di supporto per la dispersione dei catalizzatori, apre nuove possibilità per lo sviluppo di materiali elettrocatalitici avanzati con eccellente conducibilità elettrica ed un'elevata superficie attiva. Un esempio tra questi è la realizzazione di elettrodi mediante nanoparticelle di platino supportate in una matrice a base di carbonio. Il vantaggio evidente è quello di avere a disposizione un contenitore altamente poroso a base di carbonio, entro cui le nanoparticelle possono disperdersi senza aggregarsi. Il grafene, con la sua natura 2D,

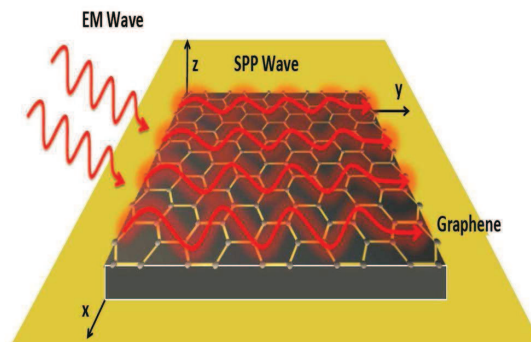
è un materiale con un eccellente rapporto superficie-volume, in grado di esporre una superficie di  $2600\text{m}^2$  per grammo. Pertanto, la sua superficie estesa diventa un supporto ideale per l'ancoraggio di nanoparticelle di catalizzatore. Fogli di grafene ossidato, ottenuti dall'esfoliazione chimica della grafite, sono già stati impiegati come supporto per nanoparticelle di oro o di platino<sup>39</sup>. Tuttavia, è stato dimostrato che l'ossido di grafene presenta una notevole perdita di conducibilità rispetto al grafene puro, problema che viene mitigato da una parziale riduzione dei suoi gruppi funzionalizzanti. Ad oggi, tuttavia, sono ancora pochi gli studi volti all'impiego di ossido di grafene ridotto come substrato per sistemi catalitici. Il campo di applicazione della catalisi a base di grafene si è esteso anche alle reazioni fotocatalitiche. Usando ossido di grafene ridotto, è stato dimostrato come sia possibile un ancoraggio selettivo di nanoparticelle semiconduttori ( $\text{TiO}_2$ ) e metalliche. Gli elettroni foto-generati nel biossido di titanio dalla radiazione UV vengono trasportati attraverso il grafene ridotto per trasformare ioni di Ag in nanoparticelle di  $\text{Ag}^{40}$ . La capacità dell'ossido di grafene ridotto, sia nel conservare gli elettroni che nel permetterne la loro migrazione attraverso il foglio stesso, dimostra l'abilità di questo materiale nel servire sia come nanomateriale catalizzatore che come veicolo per il trasporto delle cariche.

Un recente articolo di review<sup>41</sup> fornisce una breve panoramica sulle attuali ricerche riguardanti approcci chimici e termici rivolti alla produzione ed alle applicazioni di nanomateriali a base di grafene in aree legate all'energia. Gli autori sottolineano, tuttavia, come debbano essere risolti ancora due problemi rilevanti prima che tali applicazioni riescano a trovare ampio uso commerciale: la preparazione di nanomateriali a base di grafene con strutture ben definite e loro produzione controllata in dispositivi funzionali.

**L'elettronica** rappresenta uno dei campi di applicazione più promettenti di questo straordinario materiale. Ad esempio, i transistor a base di grafene, vista l'elevata mobilità degli elettroni a temperatura ambiente<sup>42</sup>, sono considerati i potenziali sostituti di alcuni componenti in silicio attualmente in uso. Tuttavia, il grafene è un semiconduttore a gap zero, mentre la presenza di una gap è un prerequisito fondamentale per i transistor, caratteristica che limita fortemente l'uso del grafene nelle applicazioni in nanoelettronica. Tra le varie tecniche sviluppate atte ad introdurre una bandgap, l'idrogenazione può efficacemente risolvere questo problema in quanto rende possibile l'apertura di una notevole differenza di energia nella struttura a bande del grafene. Tuttavia, per il grafene

idrogenato, “grafane”, sperimentalmente si osserva l’apertura di una grande gap di energia ( $> 3\text{eV}$ ) che ne limita fortemente il campo delle sue applicazioni. Oggi, dunque, “l’idrogenazione selettiva”, ovvero poter ridurre la gap del grafane in modo controllabile, è un campo di ricerca molto attivo.

Un campo di applicazione, non meno importante è quello della **plasmonica**. La possibilità del grafene di essere un materiale alternativo ai convenzionali metalli plasmonici, (Au, Ag, Cu, Al) deriva dalle sue proprietà di flessibilità, perdite relativamente basse nelle frequenze dei THz ed infrarosso e buon controllo della sua densità di portatori di carica. I plasmoni polaritoni di superficie (Surface Plasmon Polaritons - SPP) (fig.2) sono onde elettromagnetiche bidimensionali che nascono dall’accoppiamento tra le onde elettromagnetiche e le oscillazioni elettroniche collettive di superficie (plasmoni di superficie) del materiale e che si propagano, nei metalli plasmonici convenzionali, all’interfaccia dielettrico/metallo alle frequenze ottiche. A causa della sua natura bidimensionale, gli SSP che il grafene supporta sono più fortemente confinati rispetto a quelli dei metalli plasmonici tradizionali.



*Fig.2: interazione onda EM/plasmoni di superficie nel grafene.*

Il grande interesse che suscita la plasmonica del grafene è essenzialmente dovuto alla possibilità di trovare in questo materiale una soluzione alla cosiddetta “gap terahertz”, grazie alle frequenze nella regione dei THz dei suoi plasmoni a bassa energia (plasmoni di intrabanda) ed alla modulabilità possibile attraverso il doping esterno (doping elettrico) o interno (doping chimico) ed applicabile sia al grafene free-standing che al grafene epitassiale. La radiazione terahertz, corrispondente alla regione dello spettro elettromagnetico compresa tra le microonde e l’infrarosso, estendendosi convenzionalmente dai 0.1 ai 10 THz (lunghezze d’onda comprese tra 3 mm e 30  $\mu\text{m}$ )

(fig.3), presenta caratteristiche applicative estremamente interessanti, ma fino ad ora poco esplorate a causa dell'impossibilità di disporre di tecnologie idonee.

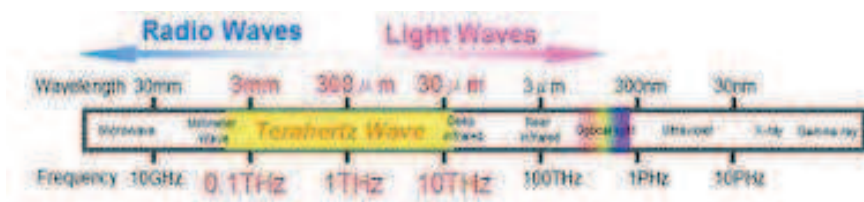


Fig.3: Banda Terahertz nello spettro della Radiazione Elettromagnetica

Ad esempio può penetrare una grande varietà di materiali dielettrici (plastica, ceramica, legno, carta) e sottili strati cutanei senza provocare deterioramenti, poiché presenta un carattere non ionizzante (a differenza dei Rx) dovuto alla bassa energia dei fotoni (minore di 0.05 eV). Inoltre, la radiazione THz non può penetrare l'acqua, caratteristica che può essere utilizzata per identificare materiali che contengono acqua rispetto a quelli che ne sono privi. E ancora, i raggi THz sono riflessi dai metalli, qualità che potrebbe trovare ampia applicazione nel campo della sicurezza. Altra peculiarità di tale radiazione è che può svelare il carattere chimico di molti materiali, permettendo l'individuazione di molecole e composti in quanto interagisce con loro in maniera diversa. Nonostante queste ampie possibilità di applicazione, poche di queste sono state ad oggi realizzate, fondamentalmente per la mancanza di sorgenti e rivelatori che operano in questo range dello spettro elettromagnetico. Ad esempio, gli attuali rilevatori THz o lavorano a temperature estremamente basse (-452° F) o operano a temperatura ambiente, ma risultano lenti, oltre che ingombranti e costosi. Da tutto ciò si intuisce il perché del grande interesse suscitato dall'applicazione del grafene nella Terahertz Band<sup>43-45</sup>.

## 1.4 Metodi di produzione

A fronte delle innumerevoli applicazioni, è sempre più evidente la necessità di ottimizzare i processi di produzione del grafene, allo scopo di ottenere campioni di elevata qualità, in maniera riproducibile e controllata, su grande scala. Attualmente le tecniche di produzione del grafene sono molteplici ed ognuna, per qualche ragione, finalizzata a produrre campioni adatti alle diverse applicazioni. Di seguito riassumiamo alcuni tra i metodi più diffusi, evidenziando i loro vantaggi e svantaggi.



#### 1.4.1 ESFOLIAZIONE MECCANICA

Con l'esfoliazione della grafite pirolitica altamente orientata (Highly Ordered Graphite, HOPG) è possibile produrre singoli strati di grafene tramite l'applicazione di una forza alla superficie del campione atta a staccarne i primi strati. Inizialmente si tentò di ottenere l'esfoliazione e l'isolamento degli strati utilizzando le punte impiegate nella microscopia a forza atomica (AFM) o ad effetto tunnel (STM). Successivamente, il gruppo di Geim sviluppò il cosiddetto metodo dello scotch-tape<sup>9,10</sup> che probabilmente rappresenta ancora oggi il procedimento più semplice e popolare per produrre grafene. Questa tecnica utilizza un semplice nastro adesivo per "strappare" gli strati da un campione di HOPG, operazione resa possibile dalla debole forza di Van der Waals che fa da coesione tra uno strato e l'altro. Inizialmente si procede alla rimozione del primo strato del campione, solitamente ossidato e contaminato, proseguendo poi con l'esfoliazione. Ottenuti i primi strati di grafite, il nastro adesivo viene ripiegato ripetutamente su se stesso al fine di produrre quelli successivi sempre più sottili fino a divenire invisibili ad occhio nudo (fig.4).



Fig.4: tecnica Scotch-tape (V. Singh et al. *Prog. Mater. Sci.*, **56** (2011)).

I campioni ottenuti vengono quindi trasferiti sul supporto desiderato, solitamente SiO<sub>2</sub> su Si, a cui segue una fase di pulizia ottenuta tramite lavaggi in acetone ed isopropanolo, processo necessario per eliminare le tracce collose. Infine, gli strati prodotti possono essere osservati attraverso il semplice impiego di un microscopio ottico: Geim e Novoselov sono stati in grado di individuare al microscopio ottico alcuni "fiocchi" di grafene grazie all'utilizzo di substrati di SiO<sub>2</sub> dallo spessore "magico" di 300 nm. L'estrema semplicità della procedura appena descritta e la qualità dei campioni prodotti hanno immediatamente catturato l'attenzione, anche se sin da subito è stato evidenziato come questo metodo sia inadatto per essere impiegato nella produzione di massa di grafene. Ciò è dovuto fondamentalmente allo scarso controllo dello spessore degli strati prodotti: i campioni

ottenuti da esfoliazione sono spesso formati da multistrati di grafene, e grafite costituita da più di 10 strati ha già le stesse proprietà della grafite di bulk, sistema fisico fondamentalmente diverso dal grafene. Inoltre, le dimensioni dei campioni ottenuti (alcune decine di micrometri) sono decisamente piccole per le possibili applicazioni. Dunque, sebbene tramite questo metodo top-down sia possibile produrre i campioni di grafene di più alta qualità, essa è adatta per scopi strettamente connessi alle attività di laboratorio o di divulgazione, ma completamente inadeguata per la produzione su larga scala.

#### 1.4.2 ESFOLIAZIONE CHIMICA

L'**esfoliazione chimica in fase liquida** permette l'isolamento di singoli strati di grafene da polvere di grafite in sospensione in un solvente, attraverso processi chimici. Il solvente penetra tra i piani di grafite, gonfiandola ed aumentando la distanza tra i vari piani. Una fase di ultrasonificazione permette poi la loro separazione, mentre un successivo processo, possibile con vari metodi (tra cui la density ultracentrifugation), risulta necessario per separare i costituenti della soluzione<sup>46</sup>. Questa tecnica è adatta alla produzione di grafene su larga scala e presenta elevata scalabilità. Tuttavia, i campioni prodotti esibiscono scarsa qualità, essendo spesso imperfetti e contaminati.

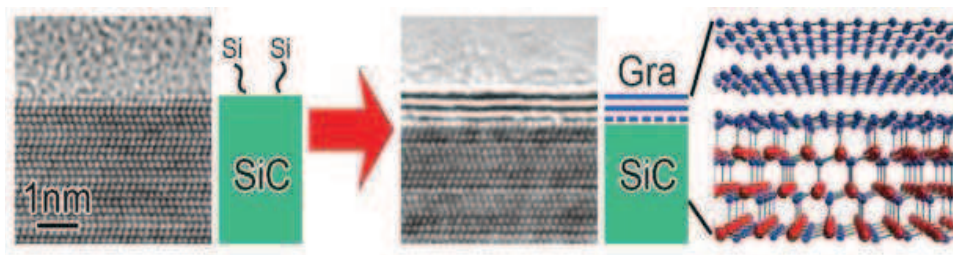
L'**esfoliazione dell'ossido di grafite** è un'altra tecnica di esfoliazione chimica, in principio molto simile all'esfoliazione in fase liquida<sup>47</sup>. L'ossido di grafite, ottenuto dall'ossidazione chimica della grafite presenta, similmente alla grafite, un struttura lamellare, ma in cui alcuni atomi di carbonio presentano legami con l'ossigeno (in forma di ossidrilici (-OH) o carbonili (C=O)) e con una distanza tra gli strati maggiore, a causa proprio della presenza dell'ossigeno. Il processo di esfoliazione sfrutta la natura altamente idrofilica dell'ossido di grafite e permette di ottenere, attraverso una fase di sonicazione, l'interposizione delle molecole di acqua tra i piani dell'ossido, determinando la sua quasi totale esfoliazione (~90%) in strati monoatomici di ossido di grafene (GO). Il GO, a causa dei legami con l'ossigeno, è un forte isolante, al contrario del grafene che è altamente conduttivo. Per ottenere grafene dal GO è necessario sottoporre l'ossido a riduzione, rompendo i legami con l'ossigeno per via chimica, termica o per esposizione a radiazione. Il vantaggio di questa tecnica è la possibilità di produrre materiale in grande quantità, ma a discapito del controllo nel processo di sintesi dal quale non sempre si ottengono monolayer di buona qualità. Isolare il singolo strato comporta l'uso di ulteriori tecniche molto

complesse e sofisticate. I campioni di grafene prodotti sono caratterizzati da un'alta percentuale di difetti che limitano notevolmente le proprietà elettriche ed ottiche del materiale.

Un approccio completamente differente per produrre grafene è la sintesi per crescita epitassiale su carburo di silicio (SiC) o attraverso l'utilizzo di catalizzatori metallici

#### 1.4.3 SINTESI SUL CARBURO DI SILICIO (SiC)

La sintesi di grafene sul carburo di silicio (SiC) prevede il suo trattamento termico ad alta temperatura (>1300°C in vuoto e >1500°C in ambiente di Ar a pressione atmosferica), processo che porta alla sublimazione solo degli atomi di silicio a causa della differenza di pressione di vapore tra il silicio ed il carbonio, mentre la superficie arricchita di carbonio subisce una riorganizzazione con la formazione spontanea, a causa dell'elevata temperatura, di grafene epitassiale<sup>48</sup> (fig.5)



*Fig.5: crescita di grafene per decomposizione termica del SiC (sinistra) e modello strutturale del doppio strato di grafene sul substrato (destra). La linea blu tratteggiata rappresenta lo “strato tampone”: l’interfaccia grafene/SiC consiste di uno strato ricco di atomi di C (simmetria  $\sqrt{6} \times \sqrt{6}$ -R30°, quasi uguale a quella del grafene), legati in modo covalente al SiC (struttura elettronica differente rispetto al grafene). Questa interfaccia agisce come un “tampone” elettronico tra i film di grafene ed il substrato di SiC e fornisce un template per la successiva formazione del grafene<sup>48</sup>.*

Il controllo attento del processo di sublimazione ha recentemente portato alla formazione di rivestimenti di grafene su ampie aree della superficie del wafer di SiC<sup>49</sup>. Il vantaggio di questo metodo è, ovviamente, il poter sintetizzare il grafene sulla superficie di un semiconduttore/semi-isolante usualmente utilizzato nell’elettronica ad alta potenza. Tuttavia, i costi proibitivi del substrato di carburo di silicio e l’alta temperatura necessaria per la sublimazione del Si dal SiC e per la formazione del grafene, non sono compatibili con l’applicazione di massa nella tecnologia elettronica e limitano fortemente le sue future applicazioni.

#### 1.4.4 DEPOSIZIONE CHIMICA DA VAPORE (Chemical Vapor Deposition)

La tecnica di chemical vapor deposition (CVD) su superfici di metalli di transizione ( $\text{Ni}^{50}$ ,  $\text{Pd}^{51}$ ,  $\text{Ru}^{52}$ ,  $\text{Ir}^{53}$ ,  $\text{Cu}^{54}$ ) sfrutta la decomposizione ad alta temperatura di idrocarburi in fase gassosa su substrati catalitici come sorgente di carbonio per la formazione del grafene. Questo approccio permette di produrre grafene a costi non eccessivi, di elevata qualità, con bassa presenza di difetti ed adsorbati contaminanti, di grandi dimensioni (diversi centimetri quadrati) e con un buon controllo sul numero degli strati prodotti.

L'idea di sfruttare la dissoluzione di carbonio in materiali e la successiva dissociazione per la formazione di strati di grafite fu proposto nel 1896, quando Acheson scoprì il carborundum o carburo di silicio<sup>55</sup>. Strati di grafite sono stati ottenuti per la prima volta sulla superficie di Ni esposta a fonti di carbonio sotto forma di idrocarburi o carbone evaporato<sup>56,57</sup> ed in esperimenti di catalisi su singoli substrati di platino<sup>58</sup>. Fu ipotizzato che la formazione di grafite fosse la conseguenza della diffusione e separazione delle impurità di carbonio dal bulk alla superficie durante le fasi di annealing e raffreddamento. Il grande interesse nei confronti del grafene ha portato alla rivalutazione di queste metodologie per deposizioni controllate: strati di grafene prodotti per CVD furono riportati per la prima volta nel 2008-2009 in lavori in cui i substrati utilizzati erano il  $\text{Ni}^{59}$  ed il  $\text{Cu}^{54}$ . Da allora è seguita una esplosione delle attività di ricerca focalizzate all'impiego di differenti metalli di transizione come substrati.

La solubilità del carbonio nel metallo e le condizioni di crescita determinano il meccanismo di deposizione che definisce la morfologia e lo spessore dei film di grafene. Il grafene può essere cresciuto su superfici (111) di cristalli cubici fcc, ma anche su altre superfici cristallografiche. La sintesi su superfici con simmetria esagonali è spesso indicata come crescita epitassiale anche nel caso di assenza di un significativo match reticolare tra grafene e substrato. Per mismatch reticolare minore dell'1% come nel caso del  $\text{Co}(0001)^{60}$  e del  $\text{Ni}(111)^{61}$ , il grafene sintetizzato è commensurato con il reticolo della superficie, mentre se il mismatch reticolare è maggiore dell'1%, come nel caso del Pt, del Pd, del Ru e dell'Ir, la crescita è incommensurata.

Nel processo di CVD per la preparazione di grafene su substrati metallici sono due i differenti meccanismi che possono avvenire. Entrambi includono la reazione della superficie con gli idrocarburi.

Nel primo caso il substrato metallico viene mantenuto a temperatura elevata ( $T_{sgr}$ ), l'idrocarburo si decompone e gli atomi di carbonio dissolvono nel metallo formando una

soluzione solida. Il raffreddamento del substrato metallico porta alla segregazione degli atomi di carbonio sulla superficie con la conseguente formazione del grafene (Fig.6).



Fig.6: segregazione in superficie degli atomi di carbonio dissolti nel bulk ad alta temperatura  $T_{segr}$  (Y. Dedkov et al. "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope" Springer)

Il Ni è il tipico esempio di metallo per il quale questo meccanismo è attivato avendo alta solubilità per alte temperature (solubilità che decresce al diminuire della temperatura). Poiché la crescita di grafene in questo caso è dato un processo di segregazione e precipitazione, il controllo della temperatura, della pressione e della velocità di raffreddamento sono fondamentali per la qualità e lo spessore dei layer prodotti. Precisiamo che, sebbene il Ni cristallino sia un buon substrato per la crescita di grafene, la percentuale e l'area della regione di grafene sono limitate dalla qualità del substrato. Al fine di ottenere grafene uniforme è, dunque, preferibile utilizzare substrati di Ni(111), piuttosto che Ni policristallino il quale comporta la nucleazione di multistrati dovuti ai bordi di grani che agiscono come difetti per la crescita del grafene.

Il secondo meccanismo per cui si ha la crescita di grafene per CVD utilizza l'elevata attività catalitica di substrati metallici a basso indice di solubilità del carbonio. Il Cu è l'esempio più chiaro di questo processo: anche se la concentrazione di idrocarburo è alta ed il tempo di crescita lungo, solo una piccola quantità di carbonio dissolve nel rame. La maggior parte della sorgente di carbonio per la formazione di grafene deriva dall'idrocarburo che è cataliticamente decomposto sulla superficie (fig.7).



Fig.7: decomposizione (cracking) delle molecole di idrocarburo alla superficie dei metalli di transizione alla temperatura  $T_{crack}$  (Y. Dedkov et al. "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope" Springer).

E' stato mostrato da studi comparativi come il grafene cresciuto sul Ni policristallino ad alta temperatura (che sfrutta dunque il processo di segregazione) presenti multistrati rispetto a quello cresciuto sul Cu policristallino, uniforme e regolare (fig.8).

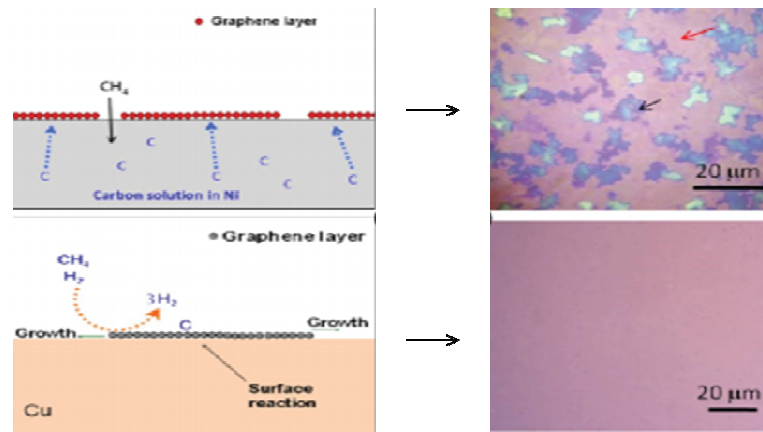


Fig.8: crescita di grafene sulla superficie di Ni(111) e di policristallo di Ni, per alte temperature (sinistra) con le rispettive osservazioni ottiche (destra)<sup>61</sup>.

La tecnica CVD permette, come detto, di produrre ampie aree di grafene di elevata qualità, ma lo svantaggio principale di questo approccio è la necessità di passaggi successivi indispensabili per il trasferimento del layer di grafene dal substrato metallico al supporto isolante (tipicamente SiO<sub>2</sub>) essenziale per le applicazioni, senza introdurre difetti che andrebbero a compromettere le peculiari prestazioni elettriche del film di grafite<sup>62</sup>.

## 1.5 Verso il futuro

Ad oggi, come abbiamo visto, sono varie le tecniche di produzione che permettono di ottenere grafene con un diverso grado di purezza e dimensione.

Si può dire che non esista un metodo “migliore”, in quanto ciascun approccio (meccanico, di crescita, di deposizione, in liquido, in alto-vuoto) permette di ottenere grafene adatto ad applicazioni diverse.

Method	Crystallite size( $\mu\text{m}$ )	Sample size (mm)	Applications
Mechanical exfoliation	>1,000	>1	Research
Chemical exfoliation	$\leq 0.1$	Infinite as a layer of overlapping flakes	Coatings, paint/ink, composites, transparent conductive layers, energy storage, bioapplications
Chemical exfoliation via graphene oxide	$\sim 100$	Infinite as a layer of overlapping flakes	Coatings, paint/ink, composites, transparent conductive layers, energy storage, bioapplications
CVD	1,000	$\sim 1,000$	Photonics, nanoelectronics, transparent conductive layers, sensors, bioapplications
SiC	50	100	High-frequency transistors and other electronic devices

Attualmente il problema principale non è tanto, dunque, il perfezionare le metodologie di laboratorio, ma rendere tali approcci adatti alla produzione industriale. E' evidente come sia necessaria un'ampia cooperazione che convogli le conoscenze e le coordini in maniera da sfruttarle al meglio, così da soddisfare le grandi aspettative e sfruttare le sorprendenti potenzialità del grafene. Ed è questo, attualmente, l'obiettivo principale della politica della ricerca e non devono quindi sorprendere i grandi finanziamenti economici stanziati ed i piani strategici mirati messi in campo dall'Unione Europea; esempio lampante è il progetto decennale Flagship Graphene, annunciato il 28 gennaio 2013, con un finanziamento complessivo di 1 miliardo di euro, progetto che coinvolge 17 paesi europei, inclusa l'Italia.

E' sorprendente come il grafene sia passato dall'essere un materiale che non poteva esistere nella realtà a protagonista dei sogni della ricerca e dei processi applicativi dell'industria.

## References

1. A.K. Geim, K.S. Novoselov “The rise of graphene” *Nature Material* **6**, 183–191 (2007).
2. A.K. Geim “Graphene: status and prospects” *Science* **324**, 1530–1534 (2009).
3. G.W. Semenoff “Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly” *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2449-2452 (1984).
4. E. Fradkin “Critical behavior of disordered degenerate semiconductors” *Phys. Rev. B* **33**, 3263-3268 (1986).
5. F.D.M. Haldane “Model for a quantum Hall effect without Landau levels: Condensed-matter realization of the ‘parity anomaly’”. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2015-2018 (1988).
6. R.E. Peierls “Quelques proprietes typiques des corps solides” *Ann. I. H. Poincare* **5**, 177-222 (1935).
7. L.D. Landau “Zur Theorie der phasenumwandlungen II” *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 26-35 (1937).
8. N.D. Mermin “Crystalline order in two dimensions” *Phys. Rev.* **176**, 250-254 (1968).
9. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos et al. “Electric field effect in atomically thin carbon films” *Science* **306**, 666-669 (2004).
10. K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov et al. “Two-dimensional atomic crystals” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 10451-10453, (2005).
11. K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov et al. “Two-dimensional atomic crystals” *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **102**, 10451-10453 (2005).
12. A.S. Mayorov, R.V. Gorbachev, S.V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L.A. Ponomarenko et al. “Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature” *Nano Lett.* **11**, 2396–2399 (2011).
13. S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak et al. “Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer” *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016602 (2008).
14. A.A. Balandin “Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials” *Nature Materials* **10**, 569–581 (2011).
15. J.S. Bunch, S.S. Verbridge, J.S. Alden, A.M. van der Zande, J.M. Parpia, H.G. Craighead et al. “Impermeable atomic membranes from graphene sheets” *Nano Lett.* **8**, 2458–2462 (2008).
16. J. Moser, A. Barreiro, A. Bachtold “Current-induced cleaning of graphene” *Appl. Phys. Lett.* **91**, 163513 (2007).
17. D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, et al. “Control of graphene’s properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane” *Science* **323**, 610–613 (2009).
18. K.P. Loh, Q.L. Bao, P.K. Ang, J.X. Yang “The chemistry of grapheme” *J. Mater. Chem.* **20**, 2277–2289 (2010).
19. C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe et al. “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics” *Nature Nanotechnology* **5**, 722–726 (2010).



20. R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, et al. “Fine structure constant defines visual transparency of graphene” *Science* **320**, 1308 (2008).
21. T.-H. Han, Y. Lee, M.-R. Choi, S.-H. Woo, S.-H. Bae, B.H. Hong, J.H. Ahn, T.-W Lee “Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode” *Nature Photon.* **6**, 105–110 (2012).
22. S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. Park, Y. Zheng et al “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes” *Nature Nanotechnol.* **5**, 574–578 (2010).
23. J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff “Graphene-based polymer nanocomposites”, *Polymer* **52**, 15–25, (2011).
24. T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A.K. Mishra, N.H. Kim, J.H. Lee “Recent advances in graphene-based biosensors” *Biosens. Bioelectron.* **26**, 4637–4648 (2011).
25. R.R. Nair, P. Blake, J.R. Blake, R. Zan, S. Anissimova, U. Bangert et al. “Graphene as a transparent conductive support for studying biological molecules by transmission electron microscopy” *Appl. Phys. Lett.* **97**, 153102 (2010).
26. R. Nair, H.A. Wu, P.N. Jayaram, I.V. Grigorieva, A.K. Geim “Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes” *Science* **335**, 442–444 (2012).
27. V.C. Sanchez, A. Jachak, R.H. Hurt, A.B. Kane, “Biological interactions of graphene-family nanomaterials: an interdisciplinary review” *Chem. Res. Toxicol.* **25**, 15–34 (2012).
28. T.R. Nayak, H. Andersen, V.S. Makam, C. Khaw, S. Bae, X. Xu et al. “Graphene for controlled and accelerated osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells” *ACS Nano* **5**, 4670–4678 (2011).
29. V.C. Sanchez, A. Jachak, R.H. Hurt, A.B. Kane “Biological interactions of graphene-family nanomaterials: an interdisciplinary review” *Chem. Res. Toxicol.* **25**, 15–34 (2012).
30. H. Park, J.A. Rowehl, K.K. Kim, V. Bulovic, J. Kong “Doped graphene electrodes for organic solar cells” *Nanotechnology* **21**, 505204 (2010).
31. X. Zhao, C.M. Hayner, M.C. Kung, H.H. Kung “In-plane vacancy-enabled high-power Si–graphene composite electrode for lithium-ion batteries” *Advanced Energy Materials* **1** (6), 1079–1084, (2011).
32. Z.F. Liu, Q. Liu, Y. Huang, Y. Ma, S. Yin, X. Zhang et al. “Organic Photovoltaic Devices Based on a Novel Acceptor Material: Graphene” *Adv. Mat.* **20**, 3924–3930 (2008).
33. V.Yong, J.M. Tour “Theoretical efficiency of nanostructured graphene-based photovoltaics” *Small* **6**(2), 313-318 (2010).
34. X.L. Li, X.R. Wang, L. Zhang, S.W. Lee, H.J. Dai “Highly Conducting Graphene Sheets and Langmuir-Blodgett Films” *Science* **319**, 1229 (2008).
35. X. Yan, X. Cui, L.S. Li “Synthesis of large, stable colloidal graphene quantum dots with tunable size” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 5944 (2010).
36. J. Sakamoto, J.van Heijst, O. Lukin, A.D. Schluter, “Two-dimensional polymers: just a dream of synthetic chemists?” *Angew Chem. Int. Ed.* **48**, 1030-1069 (2009).
37. C. Wang, M. Waje, X. Wang, J. M. Tang, R. C. Haddon, Y.S. Yan “Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon Nanotube Based Electrodes” *Nano Lett.* **4**, 345-348 (2004).

38. H. Tang , J.H. Chen , L.H. Nie , D.Y. Liu , W. Deng , Y.F. Kuang et al. “High dispersion and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on graphitic carbon nanofibers (GCNFs)” *J. Colloid. Interf. Sci.* **269**, 26-31 (2004).
39. E. Yoo, T. Okata, T. Akita, M. Kohyama, J. Nakamura, I. Honma “Enhanced electrocatalytic activity of Pt subnanoclusters on graphene nanosheet surface” *Nano Lett.* **9**, 2255-2259 (2009).
40. S. Krishnamurthy, P.V. Kamat “Galvanic Exchange on Reduced Graphene Oxide: Designing a Multifunctional Two-Dimensional Catalyst Assembly” *J. Phys. Chem. C* **117**, 571-577 (2013).
41. B. Luo, S.Liu, L. Zhi “Chemical approaches toward graphene-based nanomaterials and their applications in energy-related areas” *Small* **8**, (5), 630–646, (2012).
42. C. Smith, R. Qaisi, Z. Liu, Q. Yu, M.M. Hussain “Low-Voltage Back-Gated Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Based Graphene-Striped Channel Transistor with High- $\kappa$  Dielectric Showing Room-Temperature Mobility  $> 11\,000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ” *ACS Nano* **7**, 5818–5823 (2013).
43. T. Low, P. Avouris “Graphene Plasmonics for Terahertz to Mid-Infrared Applications” *ACS Nano* **8**, 1086–1101 (2014)
44. X. Cai, A.B. Sushkov, R.J. Suess, M.M. Jadidi, G.S. Jenkins, L.O. Nyakiti et al. “Sensitive room-temperature terahertz detection via the photothermoelectric effect in graphene” *Nat. Nanotec.* **9**, 814–819 (2014).
45. P. Tassin, T. Koschny, C.M. Soukoulis “Graphene for Terahertz Applications” *Science* **341**, 620-621 (2013).
46. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De et al. “High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite” *Nature Nanotechnol.* **3**, 563–568 (2008).
47. D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski , R.S. Ruoff “The chemistry of graphene oxide” *Chem Soc Rev.* **39** (2010).
48. W. Norimatsu, M. Kusunoki “Epitaxial graphene on SiC{0001}: advances and perspectives” *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 3501-3511 (2014).
49. X. Wu, Y. Hu, M. Ruan, N.K. Madiomanana, J. Hankinson, M. Sprinkle et al. “Half integer quantum Hall effect in high mobility single layer epitaxial graphene” *Appl. Phys. Lett.* **95**, 223108 (2009).
50. K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim et al. “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes” *Nature* **457**, 706-710 (2009).
51. S.-Y. Kwon, C.V. Ciobanu, V. Petrova, V.B. Shenoy, J. Bareño , V. Gambin “Growth of semiconducting graphene on palladium” *Nano Lett.* **9**, 3985-3990 (2009).
52. P. W. Sutter, J.-I. Flege, E. A. Sutter “Epitaxial graphene on ruthenium” *Nat. Mater.* **7**, 406-411, (2008).
53. J. Coraux, A. T. N’Diaye, C. Busse, T. Michely “Structural Coherency of Graphene on Ir(111)” *Nano Lett.* **8** (2), 565–570 (2008).
54. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang et al. “Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils” *Science* **324**, 1312-1314 (2009).
55. E.G. Acheson. *United States Patent* **568323**, (1896).
56. B.C. Banerjee, T.J. Hirt, P.L. Walker “Pyrolytic Carbon Formation from Carbon Suboxide” *Nature* **192**, 450-451 (1961).

57. S.D. Robertson “Graphite Formation from Low Temperature Pyrolysis of Methane over some Transition Metal Surfaces” *Nature* **221**, 1044-1046 (1969).
58. A.E. Morgan, G.A. Somorjai “Low energy electron diffraction studies of gas adsorption on the platinum (100) single crystal surface” *Surf. Sci.* **12**, 405-425 (1968).
59. Q.K. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y.P. Chen, S.S. Pei “Graphene Segregated on Ni Surfaces and Transferred to Insulators” *Appl. Phys. Lett.* **93**, 113103 (2008).
60. J.C. Hamilton, J.M. Blakely “Carbon segregation to single crystal surfaces of Pt, Pd and Co” *Surf. Sci.* **91**, 199-217 (1980).
61. M. Eizenberg, J.M. Blakely “Carbon monolayer phase condensation on Ni(111)” *Surf. Sci.* **82**, 228-236 (1979).
62. J. Chan, A. Venugopal, A. Pirkle, S. McDonnell, D. Hinojos, C.W. Magnuson et al. “Reducing extrinsic performance-limiting factors in graphene grown by chemical vapor deposition” *ACS Nano* **6**, 3224-3229 (2012).

## Capitolo 2

# Influenza del match e mismatch reticolare nelle proprietà plasmoniche del grafene sul Ni

Di seguito riporto uno studio del sistema grafene/Ni(110) realizzato mediante spettroscopia di perdita di energia degli elettroni risolta in angolo (AREEL) con lo scopo di confrontare le sue proprietà elettroniche collettive con quelle da noi precedentemente osservate nel caso di grafene/Ni(111). E' interessante comprendere come, sebbene il Ni appartenga al gruppo 3d dei metalli di transizione per il quale l'interazione con il grafene è estremamente forte, nel caso del grafene cresciuto sul Ni(110) la mancanza di match reticolare tra ad-layer e substrato influenzi le proprietà elettroniche collettive e, dunque, l'interazione all'interfaccia del sistema.

### 2.1 Introduzione

Lo studio della chimica e della fisica del singolo strato di grafene cresciuto su superfici di metalli di transizione (TMs) è diventato negli ultimi anni un importante settore della ricerca<sup>1</sup> sia applicativa che accademica per ragioni dissimili tra loro, ma entrambe fondamentali nei due diversi campi di indagine.

Da un punto di vista più strettamente connesso alle applicazioni del grafene, la crescita di monostrati di grafite su substrati metallici (sia per segregazione alla superficie degli atomi di carbonio dissolti nel bulk che per decomposizione di molecole di idrocarburo) permette di ottenere, come ampiamente discusso nel primo capitolo, campioni eccellenti, ampi ed uniformi, con un buon controllo sullo spessore e sulla qualità cristallina<sup>2</sup>. Ciò, unito alla possibilità di poter trasferire lo strato ottenuto dalla superficie di crescita ad un desiderato supporto di destinazione, isolante o polimerico<sup>3-5</sup>, rende la sintesi di grafene su substrati metallici un approccio più che promettente per la produzione di campioni con caratteristiche eccellenti ed idonee allo sviluppo della cosiddetta "industria del grafene". Inoltre, poiché in una qualsiasi applicazione tecnica i contatti metallici con lo strato di grafene possono indurre cambiamenti nelle proprietà elettroniche dell'ad-layer di carbonio,

è di fondamentale importanza lo studio e la comprensione di ciò che accade all'interfaccia tra il monostrato di grafite e le TMs<sup>6,7</sup>.

Da un punto di vista più strettamente connesso alla ricerca accademica, la natura dei legami all'interfaccia del sistema grafene/substrato è oggetto di ampio studio, in quanto è ancora lontana una sua totale comprensione.

La crescita di grafene su TMs è già da diversi decenni oggetto di studio nell'ambito delle reazioni catalitiche eterogenee che coinvolgono idrocarburi, in cui la passivazione del catalizzatore è dovuta alla deposizione di strutture di grafite sulla superficie<sup>8</sup>. L'enorme interesse rivolto alle eccezionali proprietà del grafene ha recentemente portato ad una rinnovata attenzione per il grafene epitassiale su TMs. La sintesi di grafene è stata ottenuta con successo su un grande numero di superfici di metalli di transizione, incluse il Ni<sup>9,10</sup>, il Ru<sup>11</sup>, il Cu<sup>13</sup> ed il Pt<sup>14</sup>.

## 2.2 Interazione grafene/TMs

Il grafene free-standing ha una struttura elettronica peculiare con le bande  $\pi$  e  $\pi^*$  che, in corrispondenza ai punti ad alta simmetria K e K' della zona di Brillouin (BZ), si toccano in un singolo punto al livello di Fermi (*punto di Dirac*). Tali bande hanno la peculiarità di esibire una dispersione lineare (Fig.1), carattere che dà origine alle speciali proprietà di trasporto elettronico nel grafene, con i portatori di carica che si comportano come particelle relativistiche prive di massa, responsabili di fenomeni quali effetto Hall quantistico anomalo e trasporto balistico<sup>15,16</sup>.

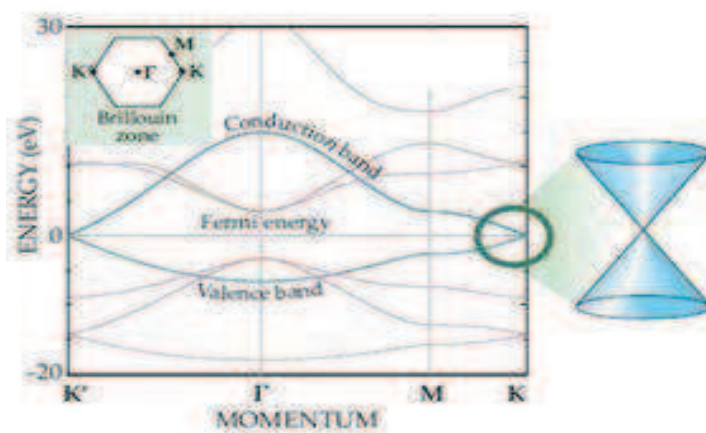


Fig.1: banda di valenza e di conduzione nel grafene e loro linearità in corrispondenza ai punti K, K' della BZ.

Considerando il sistema grafene/TMs, in alcuni casi la forte ibridizzazione (l'ibridizzazione è data dal simultaneo verificarsi della condizione di sovrapposizione energetica e spaziale degli orbitali) tra gli stati elettronici  $\pi$  del grafene e gli orbitali  $d$  della superficie, modifica la struttura a bande del singolo strato di grafite ed induce un trasferimento di carica tra ad-layer e substrato all'interfaccia del sistema. Un differente comportamento è stato osservato per superfici di metalli di transizione appartenenti a gruppi e periodi diversi della tavola periodica. Ad esempio, si riscontra una correlazione tra la forza di interazione tra grafene e TMs ed il riempimento della shell  $d$  del substrato metallico. Un esempio rappresentativo è dato dal grafene cresciuto sul Ni(111) e sul Cu(111) (*periodo 4*). L'interfaccia grafene/Ni(111) è il tipico esempio della cosiddetta interazione “*forte*” tra grafene e substrato, con significativa ibridizzazione tra gli stati  $\pi$  dell'ad-layer di carbonio e  $3d$  del Ni e con conseguente completa distruzione dei coni di Dirac tipici del grafene free-standing<sup>17,18</sup>. Nel caso della “*debole*” interazione all'interfaccia grafene/Cu(111), la descrizione teorica di tale sistema mostra invece che il cono di Dirac è preservato nella struttura elettronica<sup>19</sup> e la sua posizione rispetto al livello di Fermi è definita dal livello di doping, comportamenti spiegati dall'assenza di ibridizzazione intorno ad  $E_F$  tra gli stati  $3d$  del Cu e  $\pi$  del grafene. Un simile approccio può essere utilizzato per una comprensione qualitativa del legame grafene/TMs anche nel caso dei metalli di transizione  $4d$  e  $5d$ . Possiamo infatti generalizzare, quanto detto precedentemente, affermando che solitamente la forza dell'interazione tra grafene e metalli di transizione appartenenti allo stesso periodo aumenta con la riduzione dell'occupazione della shell  $d$ , a causa di una graduale depopolazione degli stati di antilegame; detto in altre parole, la forza di interazione decresce da sinistra a destra lungo il periodo dei TMs che si sta valutando.

Se si considerano invece elementi con uguale numero di occupazione della shell  $d$  ed appartenenti a periodi diversi, l'interazione grafene-metallo risulta essere similmente forte per gli elementi  $3d$  e  $4d$ , ma considerevolmente più debole per quelli  $5d$ , andamento che può essere compreso in termini di sovrapposizione orbitale, essendo le bande  $5d$  più profonde e delocalizzate, dunque meno favorita la sovrapposizione con gli orbitali del grafene. In una visione generalizzata, valutiamo l'interazione del grafene con i metalli  $d$  appartenenti allo stesso gruppo della tavola periodica; consideriamo a questo scopo le sequenze Co-Rh-Ir (*gruppo 9*) e Ni-Pd-Pt (*gruppo 10*): in entrambe la forza di interazione del grafene con il substrato metallico va a decrescere lungo la sequenza.

In fig.2 mostro in maniera qualitativa gli andamenti appena descritti (il verso delle frecce è puntato nella direzione in cui l'interazione grafene/TMs diminuisce):

	gruppo 8	gruppo 9	gruppo 10	gruppo 11
	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB
4 periodo	<b>ferro</b> 26 1555 Fe 1,83 55,85 +2+3 [Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>cobalto</b> 27 1495 Co 1,88 58,93 +2+3 [Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>nicel</b> 28 1455 Ni 1,91 58,69 +2+3 [Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>rame</b> 29 1084 Cu 1,9 63,55 +1+2 [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
5 periodo	<b>rutenio</b> 44 2334 Ru 2,2 101,1 +2+3+4+5+6+7 [Kr]4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	<b>rodio</b> 45 1966 Rh 2,28 102,9 +3 [Kr]4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	<b>palladio</b> 46 1553 Pd 2,2 106,4 +2+4 [Kr]4d <sup>10</sup>	<b>argento</b> 47 962 Ag 1,93 107,9 +1 [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>
6 periodo	<b>osmio</b> 76 3033 Os 2,2 190,2 +2+3+4+6+8 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>iridio</b> 77 2446 Ir 2,2 192,2 +3+4 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>platino</b> 78 1768 Pt 2,28 195,1 +2+4 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	<b>oro</b> 79 1064 Au 2,54 197 +1+3 [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>

Fig.2: Interazione grafene/TMs; il verso delle frecce, lungo i periodi ed i gruppi della tavola periodica, è puntato nella direzione in cui l'interazione diminuisce.

L'interfaccia tra grafene e le diverse superfici di metalli di transizione differisce non solo in relazione all'interazione grafene/substrato, ma anche rispetto al match/mismatch reticolare.

In termini di commensurabilità reticolare, l'interfaccia grafene/Ni(111) è quella maggiormente investigata tra i vari sistemi grafene/TMs. Il Ni(111) ha la peculiarità di avere un parametro reticolare simile a quello del grafene (2.47Å vs 2.46Å). Studi di diffrazione di elettroni a bassa energia (LEED) rivolti alla determinazione della struttura atomica all'interno della cella unitaria (curve I(V)) hanno individuato per il grafene sul nickel (111) una struttura di adsorbimento per la quale la metà degli atomi di carbonio sono situati atop rispetto agli atomi di Ni, mentre l'altra metà si colloca in siti threefold-fcc, con distanze tra atomo di C e di Ni rispettivamente di 2.11Å e 2.16Å nei due siti di adsorbimento<sup>20</sup>. Calcoli di Density Functional Theory (DFT) mostrano, tuttavia, che la configurazione di adsorbimento in cui la metà degli atomi di carbonio è disposta in siti hcp invece che fcc è solo leggermente meno favorevole; ciò indica la possibilità che, sotto determinate condizioni di crescita, entrambe le geometrie di adsorbimento, atop/fcc e atop/hcp, possano essere presenti in differenti domini (fig. 3)<sup>21</sup>

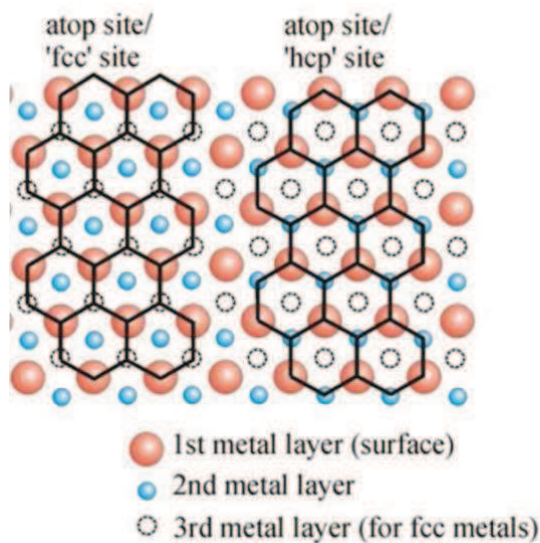


Fig.3: configurazioni di adsorbimento atop/fcc e atop/hcp<sup>21</sup>.

Nel caso del Ni(111) il grafene è commensurato rispetto alla superficie di crescita, il reticolo a nido d'ape è in registro con il substrato e, generalmente, il carbonio è adsorbito, per quanto appena detto, in una sola orientazione preferenziale. L'osservazione LEED del sistema mostra esclusivamente la formazione di una struttura ordinata, con il pattern di diffrazione del grafene completamente sovrapponibile a quello del substrato. La superficie di nickel con simmetria (111) è ritenuta, dunque, essere ideale per la crescita epitassiale di strati di grafene. Per tutti gli altri sistemi grafene/TMs esiste un'incommensurabilità reticolare, dovuta alla mancata corrispondenza reticolare tra ad-layer di carbonio e substrato che costringe gli atomi di carbonio del singolo strato di grafite ad occupare vari siti di adsorbimento rispetto alla superficie metallica. Ciò spesso determina l'osservazione di una superstruttura di Moiré ovvero un'estesa corrugazione dello strato di grafene con una deformazione su larga scala. Spesso alla corrugazione dell'ad-layer di grafene fortemente interagente corrispondono grandi variazioni nell'interazione carbonio-metallo a seconda della posizione degli atomi di carbonio relativamente agli atomi del substrato. L'interazione tra grafene e superficie può essere correlata anche alla separazione ad-layer/substrato ed alla posizione della banda  $d$  della superficie metallica rispetto al livello di Fermi, in quanto sono proprio gli elettroni di tale banda i principali responsabili del legame con il grafene.

In tab.1 sono riportati i valori della separazione grafene-metallo misurati e/o calcolati e la posizione della banda  $d$  della superficie rispetto al livello di Fermi<sup>21</sup>.

:



	Graphene-metal separation [nm]	d-band center relative to Fermi-level according
Co (0001)	0.21	-1.17
Ni (111)	0.21	-1.29
Cu (111)	0.33	-2.67
Ru (0001)	0.21	-1.41
Rh (111)	0.22	-1.73
Pd (111)	0.25	-1.83
Ag (111)	0.33	-4.30
Re (0001)	0.21	-0.51
Ir (111)	0.34	-2.11
Pt (111)	0.33	-2.25
Au (111)	0.33	-3.56

Tab.1: separazione grafene-metallo e distanza del centro della banda  $d$  rispetto al livello di Fermi<sup>21</sup>

Dalla tabella è evidente come i valori della distanza grafene - TMs siano essenzialmente due: per metalli che interagiscono fortemente la separazione è  $\sim 0.21$  nm, mentre nel caso di interazione debole si ha un valore di 0.33 nm, simile alla distanza tra i vari strati di grafene nella HOPG.

Inoltre, dal confronto tra la separazione ad-layer/substrato e la distanza del centro della banda  $d$  rispetto ad  $E_F$ , si può trarre un'ulteriore indicazione sul carattere dell'interazione all'interfaccia tra grafene e TMs: (i) i metalli il cui centro della banda  $d$  dista fino ad un massimo di 2 eV dal livello di Fermi, interagiscono fortemente con il grafene, mentre (ii) i metalli il cui centro della banda  $d$  si colloca ad un'energia maggiore di 2 eV rispetto a  $E_F$ , sono metalli di transizione che interagiscono debolmente con il singolo strato di grafite (fig.4)<sup>21</sup>.

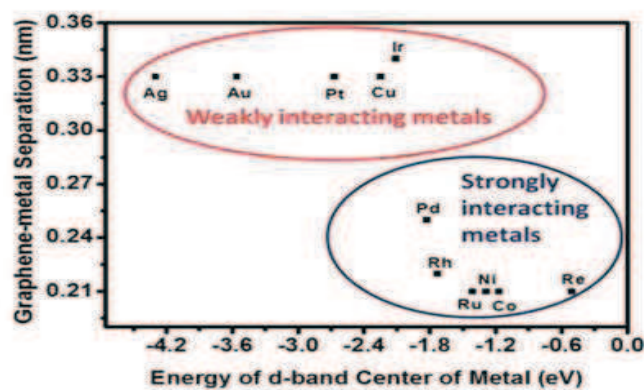


Fig.4: correlazione tra la separazione grafene-metallo e l'energia del centro della banda- $d$  del metallo di transizione<sup>21</sup>

Nel caso di forte interazione tra banda  $d$  del metallo ed ad-layer di grafene si verifica un significativo cambiamento della struttura elettronica dello strato di carbonio, con conseguente shift rispetto al livello di Fermi della bande  $\pi$ - $\pi^*$  ed apertura di una gap energetica tra le due. In seguito vedremo, in particolare, il caso del grafene cresciuto sul Ni. Diversamente, nel caso dei metalli debolmente interagenti la struttura elettronica del grafene rimane quasi inalterata rispetto a quella del grafene free-standing.

Un altro interessante aspetto relativo all'interfaccia grafene-metallo è l'esistenza o meno della gap di energia per gli stati  $\pi$  del grafene in corrispondenza ai punti ad alta simmetria  $K$ ,  $K'$  della BZ. Generalmente, l'esistenza di tale gap energetica è collegata alla rottura della simmetria del sottoreticolo nello strato di grafene: gli atomi di carbonio della cella elementare del singolo strato di grafite occupano posizioni non equivalenti in tutti i casi di adsorbimento su un substrato metallico. Ci si dovrebbe dunque aspettare la violazione della simmetria del sottoreticolo e di conseguenza la comparsa di una gap di energia nello spettro elettronico del grafene. La situazione non è così inequivocabilmente chiara: per il grafene "fortemente" legato al substrato, a causa della forte ibridizzazione tra la banda di valenza degli stati elettronici del grafene e la superficie dei TMs, la presenza di tale gap è più o meno evidente (è stata osservata sperimentalmente e confermata teoricamente per il grafene sul Ni(111), Co(0001) e Ru(0001)<sup>22-24</sup>). Per il grafene "debolmente" interagente le conclusioni, invece, non sono univoche. Ad esempio, alcuni risultati sperimentali di grafene su Ag(111) e Cu(111)<sup>25,26</sup> indicano l'esistenza della gap, mentre dati sperimentali relativi al sistema grafene/Al(111) mostrano la sua assenza<sup>27</sup>. Inoltre, calcoli teorici prevedono la totale mancanza di gap per grafene debolmente interagente con la superficie metallica.

### **2.3 L'importanza della curva di dispersione del plasmone $\pi$**

Lo studio dell'energia del plasmone  $\pi$ , in funzione della componente parallela alla superficie del suo momento  $\mathbf{q}$ , è di notevole importanza per la comprensione della natura della densità di carica oscillante all'interfaccia del sistema grafene/substrato. Il carattere della curva di dispersione di tale plasmone è, infatti, strettamente connesso al grado di isolamento dello strato di carbonio. Nella ref. 28 gli autori presentano il primo studio sperimentale, effettuato attraverso misure EELS in trasmissione, del plasmone  $\pi$  nel caso

del grafene free-standing, mostrando come la curva di dispersione esibisca un carattere di tipo lineare, in accordo con le predizioni teoriche e con quanto mostrato per il nanotubo di carbonio a parete singola (SWCNT)<sup>29</sup> e da Lu et al.<sup>30</sup> per il grafene epitassiale ottenuto sul SiC(0001). Tale andamento è in netto contrasto con il tipico carattere parabolico osservato invece nel caso della grafite<sup>31-33</sup>, in cui la probabilità di eccitazione di questo modo è massima per transizioni di interbanda al punto M della BZ e la sua dispersione parabolica può essere descritta all'interno del modello degli elettroni "quasi-liberi". Inoltre, dal fit lineare dei dati sperimentali acquisiti per il grafene autosostenuto e per il SWCNT è stato ottenuto un valore di energia del plasmone  $\pi$ , nel limite ottico ( $|\mathbf{q}| \sim 0 \text{ \AA}^{-1}$ ), di 4,7 eV e 4.61 eV rispettivamente, valori nettamente minori dei 7 eV osservati nella grafite. Risulta chiaro quindi come il carattere della curva di dispersione di questo plasmone sia identificativo del grado di isolamento dello strato di carbonio.

Per quel che riguarda la struttura elettronica del sistema grafene/Ni(111) è stato dimostrato, sia sperimentalmente<sup>34,35</sup> che teoricamente<sup>36,37</sup>, che il singolo strato di carbonio cresciuto su questa superficie ha una struttura elettronica molto differente rispetto a quella del grafene free-standing. Misure di fotoemissione risolte in angolo rivelano infatti per tale sistema una grande sovrapposizione tra gli orbitali 3d del Ni e 2p<sub>z</sub> del C<sup>38</sup>; come conseguenza della forte ibridizzazione di questi stati elettronici, gli stati  $\pi/\pi^*$  perdono il tipico carattere lineare al punto K della BZ e risultano essere separate da un'ampia gap energetica, con gli stati  $\pi^*$  al di sotto del livello di Fermi<sup>39,40</sup>. Nella ref. 36 quattro nuovi stati di interfaccia (tre occupati ed uno non occupato) sono trovati intorno al punto K. Tali mutamenti nella struttura elettronica del sistema si riflettono nelle proprietà elettroniche collettive del grafene/Ni(111) rispetto al grafene autosostenuto o debolmente interagente. In un nostro precedente lavoro EEL sul sistema grafene/Ni(111)<sup>41</sup> noi proponiamo che il plasmone a circa 7 eV sia correlato alle transizioni che coinvolgono i nuovi stati intorno a K, in prossimità del livello di Fermi, dove l'ibridizzazione distrugge i coni di Dirac: per questa ragione noi ci riferiamo a questo plasmone come *plasmone- $\pi$  di interfaccia*. Nella nostra indagine sperimentale l'energia del plasmone  $\pi$  del grafene epitassiale sul Ni(111) esibisce una dipendenza dalla radice del suo vettore d'onda, indicando che la densità di carica eccitazione manifesta proprietà collettive strettamente bidimensionali. Una trattazione teorica riguardante la risposta dielettrica di un gas di elettroni bidimensionale fu discussa nel 1967 per la prima volta da Stern<sup>42</sup>, trovando che l'energia del plasmone 2D è proporzionale alla radice quadrata del vettore d'onda  $\mathbf{q}$ . Simili risultati sono stati riportati per grafene interagente ottenuto sul TiC(111), dove anche in questo caso è stata osservata

una curva di dispersione 2D per il plasmone di interbanda<sup>43,44</sup>. Tuttavia, la dispersione “radice” ottenuta per il grafene epitassiale non è un risultato per nulla scontato o atteso, in quanto in letteratura è riportata per taluni altri sistemi una relazione di dispersione quadratica.

Pertanto, nel caso del grafene cresciuto sulla superficie di Ni(111), questo plasmone risente dunque della forte interazione con il substrato e la sua energia, misurata nel limite ottico, è  $\sim 7$  eV, strettamente confrontabile con l'appena citato valore dell'energia del plasmone  $\pi$  della grafite. Tuttavia, la dispersione del plasmone  $\pi$  per il sistema grafene/Ni(111) cambia drasticamente, come da noi osservato, in seguito ad intercalazione di atomi di Cs all'interfaccia del sistema. Nel caso del sistema grafene/Cs/Ni(111) la sua curva di dispersione esibisce un andamento lineare (la linearità della dispersione di questo modo è visibile solo per strati di grafene isolati in cui la linearità dei coni di Dirac è preservata), ed il suo valore di energia, sempre nel limite ottico, risulta essere confrontabile con quello del plasmone  $\pi$  nel grafene quasi non interagente<sup>45,46</sup>. Assumiamo questo andamento come una evidenza della transizione dello strato di carbonio da un regime interagente a quasi libero.

Possiamo dunque affermare che investigare le proprietà di questo plasmone e l'andamento della sua curva di dispersione siano un valido strumento che può essere usato per trarre informazioni sulla natura e sulla forza di interazione tra lo strato di grafene ed il substrato metallico.

## 2.4 Sistema grafene/Ni(110)

Di seguito riporto uno studio del sistema grafene/Ni(110) realizzato mediante spettroscopia di perdita di energia degli elettroni risolta in angolo (AREEL).

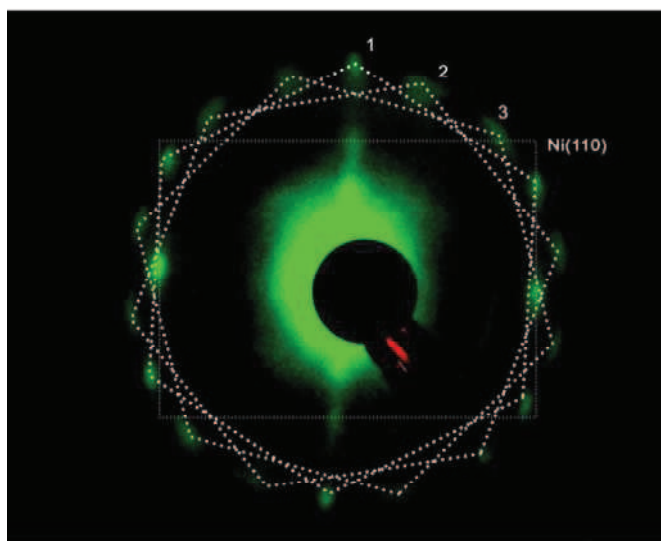
E' interessante indagare quale sia il ruolo del solo mismatch reticolare nella forza di interazione tra l'ad-layer di carbonio e la superficie di crescita del metallo di transizione. Uno studio di questo tipo è possibile con il nickel in quanto, in questo “speciale” caso, rimanendo nello stesso ambito chimico e fissando quelle “variabili” che, come abbiamo visto, entrano in gioco considerando elementi chimici diversi, possiamo confrontare un grafene in quasi perfetto registro con il substrato (grafene/Ni(111)) con un sistema in cui è presente invece un mismatch reticolare (grafene/Ni(110)).

Occupiamoci ora delle proprietà elettroniche collettive del grafene cresciuto sul Ni(110) allo scopo di investigare quali cambiamenti induce una diversa simmetria della superficie nel carattere del plasmone  $\pi$ .

Le misure di seguito riportate sono state effettuate a temperatura ambiente, con una pressione ordinaria in camera di circa  $2 \times 10^{-10}$  mbar. La superficie di Ni(110) è stata pulita mediante ripetuti cicli di sputtering, con ioni di Ar di 2 keV, ed annealing a 1200K allo scopo di ripristinare l'ordine della struttura cristallina. Tale procedura è stata ripetuta finché gli spettri Auger e le osservazioni LEED non hanno indicato una superficie di Ni(110) pulita e ben ordinata.

Lo strato di grafene è stato preparato esponendo il substrato, mantenuto ad una temperatura di 750K, a 9000L (1L= $10^{-6}$  Torr sec) di etilene.

La fig.6 mostra il pattern di diffrazione degli elettroni a bassa energia osservato per il sistema grafene/Ni(110), utilizzando un'energia del primario di 75 eV.

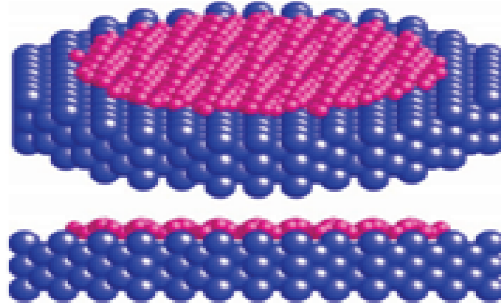


*Fig.6: immagine LEED del sistema grafene/Ni(110) acquisita ad un primario di 75 eV. Le linee continue mostrano il reticolo reciproco del nickel, mentre le linee tratteggiate connettono gli spot del pattern di diffrazione dei tre diversi domini del grafene.*

Un tipico pattern LEED osservato per questo sistema evidenzia la presenza di tre orientazioni preferenziali del grafene, rispetto alla superficie di crescita<sup>47</sup>, sovrapposto al pattern rettangolare del substrato di Ni(110). Gli angoli corrispondenti alle orientazioni osservate sono  $0^\circ$  e  $\pm 13^\circ$  tra la direzione (110) nel nickel ed (1000) nella grafite.

Immagini STM mostrano che il film di grafene cresciuto sul Ni(110) è caratterizzato da una corrugazione che segue la geometria del substrato riproducendo il profilo della superficie metallica (fig.7) e da un complesso pattern di Moirè che dipende fortemente

dall'orientazione del grafene rispetto al substrato e che ha periodicità ben più grande della costante reticolare del nickel<sup>47,48</sup>.



*Fig.7: struttura atomica del layer di grafite sulla superficie di nickel (110) come derivata da calcoli teorici<sup>49</sup>.*

Le misure AREEL del sistema grafene/Ni(110) sono state acquisite utilizzando un fascio elettronico con energia di 50 eV, ad un angolo di incidenza fisso di 45°. Si è ottenuto il migliore rapporto segnale-rumore per una risoluzione energetica del fascio elettronico di 20meV.

La geometria di scattering permette di determinare con buona precisione sia l'angolo di incidenza  $\theta_i$  che quello di diffusione  $\theta_s$  rispetto alla normale alla superficie del campione. In questa configurazione sperimentale è possibile ottenere il valore della componente parallela alla superficie del momento trasferito attraverso l'espressione:

$$q_{||} = [\sin \theta_i - (1 - E_l/E_p)^{1/2} \sin \theta_s] (2mE_p/\hbar^2)^{1/2}$$

dove  $E_l$  è l'energia di perdita ed  $m$  la massa dell'elettrone libero.

La fig.8 mostra gli spettri EEL acquisiti variando l'angolo di analisi degli elettroni retrodiffusi dal campione. Un picco prominente, associato ad un'eccitazione elettronica collettiva e collocato nel range di perdita di 6.7-7.7 eV, domina tutti gli spettri, cambiando la sua posizione e la sua intensità al variare dell'angolo di analisi  $\theta_s$ .

Similmente al grafene sul Ni(111), l'origine della perdita osservata in tutti gli spettri è riconducibile al plasmone  $\pi$  di interbanda.

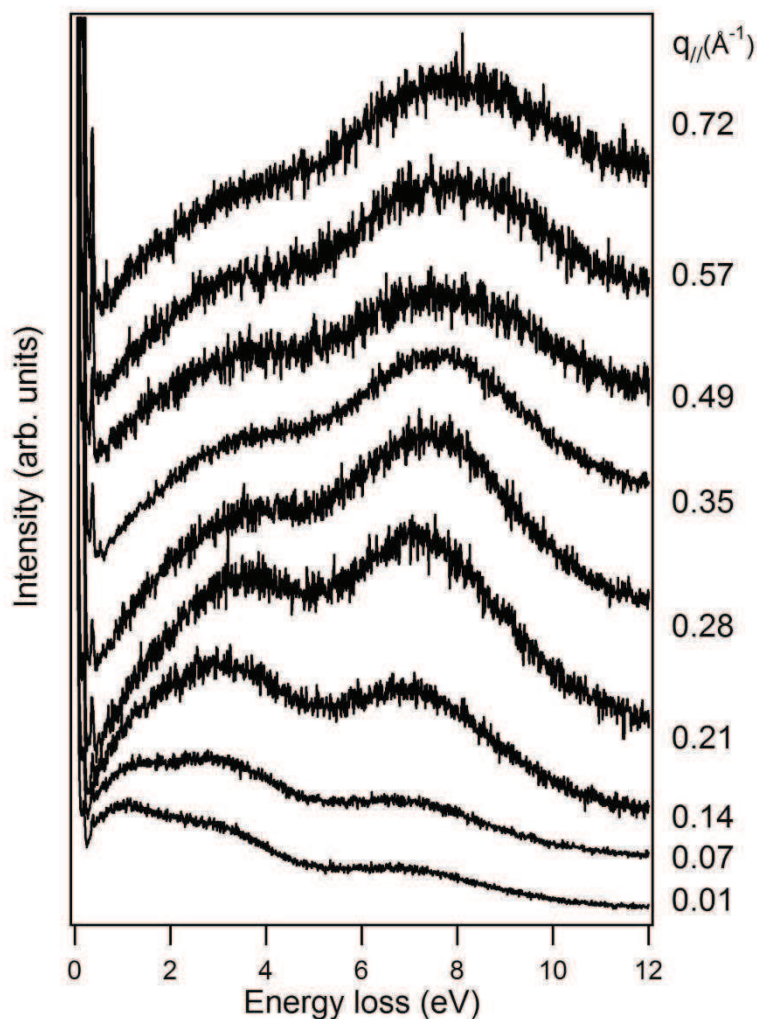


Fig.8: spettri EEL ottenuti per il sistema grafene/Ni(110) per differenti angoli di analisi. I valori di  $q_{||}$  calcolati per ciascun valore dell'energia del plasmone sono riportati sul lato destro di ogni curva.

La posizione in energia e la sua larghezza di riga sono state ottenute dopo la sottrazione di un background ed un fit gaussiano, mentre la componente del vettore d'onda parallelo alla superficie è stato calcolato per ogni picco di perdita usando l'espressione prima riportata. L'errore nella determinazione di  $E_l$ , risultato dal fit gaussiano, rientra nell'intervallo  $\pm 0.08-0.1$  eV è nel range, mentre l'errore in  $q_{||}$ , prevalentemente determinato dall'accettanza angolare dell'analizzatore, è compreso nell'intervallo  $\pm 0.05-0.07 \text{ \AA}^{-1}$ .

Abbiamo prima visto come le osservazioni LEED del sistema mostrano che il grafene sulla superficie di Ni(110) forma tre domini coesistenti e ruotati. Il segnale raccolto nelle misure EEL si prevede provenga da tali domini, essendo ogni spettro ad un dato valore di  $q_{||}$  la somma dei contributi lungo le differenti direzioni cristallografiche della zona di Brillouin. Tuttavia, è stato dimostrato, sia teoricamente che sperimentalmente, che per differenti orientazioni di  $\mathbf{q}$  nel piano la forma di riga del plasmone e la sua dispersione

sono molto e solo per  $q$  maggiori di  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  effetti di anisotropia diventano rilevanti nella funzione dielettrica ed in quella di perdita di energia<sup>32,49</sup> Questo è il motivo per il quale riteniamo che la presenza di disordine azimutale nel grafene non influenzi significativamente l'andamento delle curve di dispersione misurate.

La fig.9 mostra l'andamento dell'energia del plasmone in funzione della componente parallela alla superficie del vettore d'onda; nella stessa figura è anche riportato un fit dei dati sperimentali

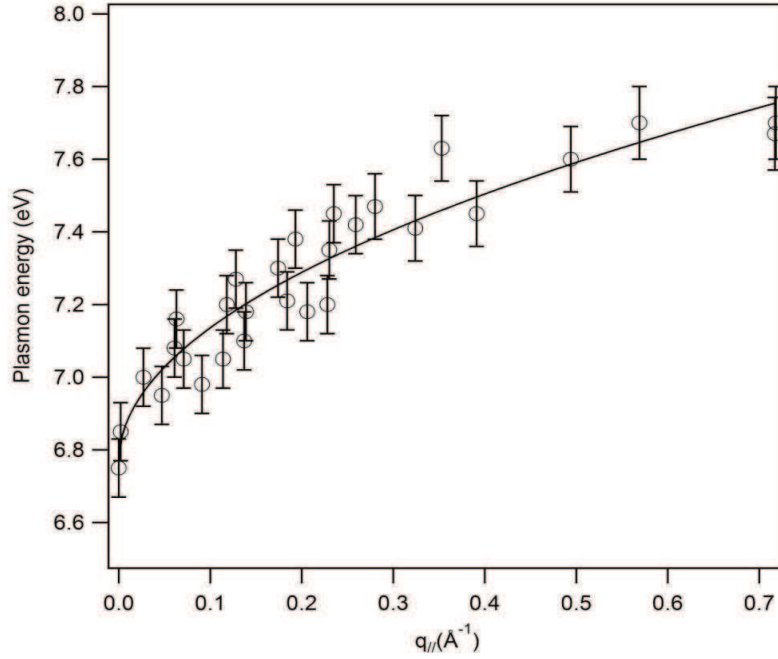


Fig. 9: curva di dispersione e fit dei dati sperimentali del sistema grafene/Ni(110).

Similmente al sistema grafene/Ni(111), l'energia dell'eccitazione mostra un andamento che va come la radice del vettore d'onda, tipico di una fluttuazione di densità di carica strettamente bidimensionale.

Nel caso dei plasmoni 2D di interbanda, la frequenza del plasmone può essere espressa come<sup>47</sup>

$$\omega_p^2 = \beta + \gamma q,$$

dove il termine  $\beta$ , il valore dell'energia nel punto  $\Gamma$ , è caratteristico dell'energia di transizione tra le bande  $\pi$  occupate e non occupate, influenzato da un termine di depolarizzazione. Il termine  $\gamma$  che compare nell'espressione esprime invece il termine di polarizzazione del modo collettivo, assumendo un valore maggiore di zero nel caso in cui la polarizzazione avvenga lungo il piano, un valore negativo nel caso in cui la polarizzazione avviene perpendicolarmente al piano.



Dal fit dei dati sperimentali (la linea continua in Fig.9), otteniamo l'equazione fenomenologica della curva di dispersione

$$\hbar\omega = A + B\sqrt{q}.$$

Questa equazione contiene un termine costante,  $A = 6.77 \pm 0.03$  eV, che rappresenta l'energia del plasmone di interfaccia con momento zero, ed un coefficiente moltiplicativo  $B = 1.16 \pm 0.08$  eV  $\text{\AA}^{1/2}$  che è proporzionale alla radice del vettore d'onda, ed il cui segno determina la pendenza della curva di dispersione assegnando un carattere longitudinale ai plasmoni con pendenza positiva. Possiamo pertanto affermare che il ramo osservato si riferisce a un plasmone longitudinale bidimensionale dovuto a transizioni di interbanda.

Il valore della frequenza di plasma di 6.77 eV, misurata nel limite ottico per il sistema grafene/Ni(110), è inequivocabilmente più bassa di quella misurata nel caso del sistema grafene/Ni(111). In fig.10 è riportato il confronto fra le due curve di dispersione del plasmone  $\pi$  per i due sistemi da noi investigati:

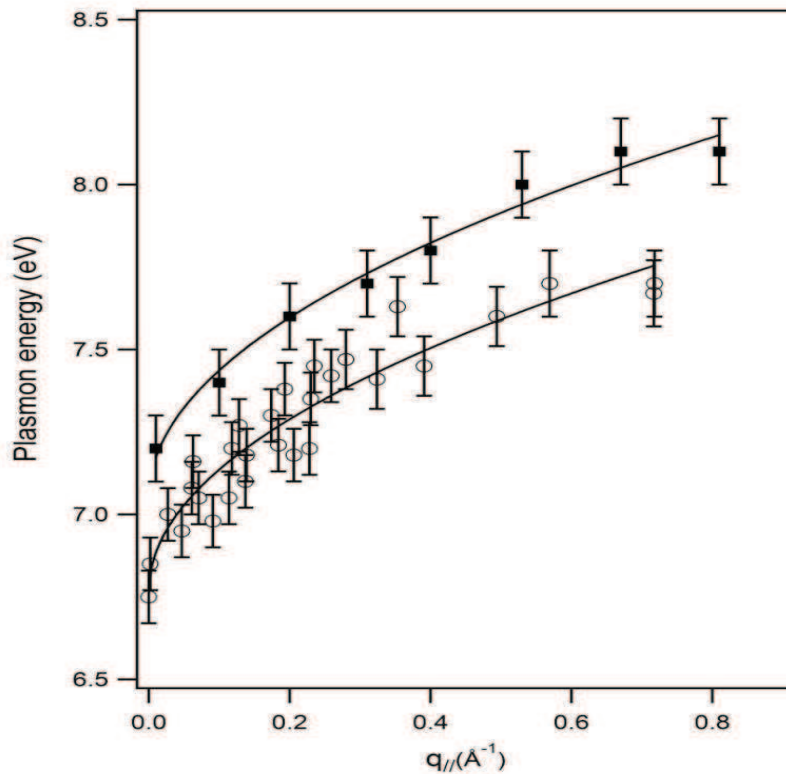


Fig.10: curve di dispersione e fit dei dati sperimentali per il sistema grafene/Ni(111) (quadrati) e per il sistema grafene/Ni(110) (cerchi).

Entrambe le curve dispersione del plasmone di interbanda per i due sistemi mostrano una chiara dipendenza dalla radice di  $q$ , identificativo della natura bi-dimensionale

associata. Tuttavia, la curva di dispersione grafene/Ni(110) è rigidamente traslata verso il basso, indicando una minore densità di carica coinvolta rispetto al caso grafene/Ni(111). Noi attribuiamo tale differenza ad una diversa interazione tra lo strato di carbonio cresciuto sul substrato di Ni(110) ed il grafene ottenuto sulla superficie di Ni(111). Questo comportamento può essere attribuito ad una più debole ibridizzazione tra gli orbitali  $\pi$  del grafene e gli elettroni 3d del nickel, a causa del completo mismatch tra il grafene ed il Ni(110) rispetto al perfetto match tra grafene e Ni(111).

## 2.5 Evidenze del legame C-H sul grafene epitassiale

Molte proprietà interessanti dei sistemi a base di carbonio sono il risultato dell'interazione carbonio/idrogeno. A questo riguardo, tra le possibili applicazioni quelle rivolte ai nanomateriali a base di carbonio suscitano grande interesse in quanto promettenti nell'ambito dell'immagazzinamento di idrogeno, area di ricerca in crescente sviluppo. Ultimamente, infatti, molti sforzi della ricerca accademica ed applicativa sono stati indirizzati allo studio dell'interazione tra l'idrogeno e il grafene, per comprenderne l'energia ed i siti di adsorbimento. L'interazione tra  $H_2$  e grafene è simile a quella tra  $H_2$  e grafite, essendo la molecola di idrogeno fisicamente adsorbita sul grafene attraverso interazioni di tipo van der Waals. Per quanto concerne il fisisorbimento dell'idrogeno sul grafene planare, è stato riscontrato che la curvatura del layer di carbonio gioca un ruolo determinante nell'interazione, essendo l'energia di fisisorbimento di  $H_2$  sul grafene curvo fino a circa tre volte maggiore di quella ottenuta sul graphene planare<sup>50</sup>. D'altra parte, fino ad ora, non è stato riportato in letteratura alcun lavoro sulla dissociazione diretta di molecole di idrogeno su superfici di grafene o grafite (0001) in assenza di catalizzatori, a causa dell'elevata barriera di attivazione. Calcoli teorici hanno previsto una barriera di attivazione di 4.3 eV per la dissociazione di  $H_2$  su grafene non corrugato, valore che può essere ridotto fino a 0.63 eV in presenza di posti vacanti di carbonio nel layer di grafene. Si è trovato, infatti, che il chemisorbimento di idrogeno atomico sugli atomi di carbonio intorno ad una vacanza reticolare è energeticamente più favorito. L'ulteriore adsorbimento di atomi di idrogeno chemisorbiti porta ad una stabilizzazione collettiva mediata da increspature nel foglio di carbonio sottostante. Una volta che atomi di idrogeno vengono adsorbiti sulla superficie, le barriere di adsorbimento di altro idrogeno nelle vicinanze degli atomi già presenti sul grafene sono molto ridotte, portando così alla crescita dei cluster. Si parla di

formazione di “grafano” quando i cluster di idrogeno adsorbito sul grafene diventano di dimensioni rilevanti o addirittura quando tutti gli atomi di carbonio del grafene sono legati all'idrogeno<sup>51</sup>. L'adsorbimento di idrogeno permette, inoltre, di controllare la struttura elettronica dello strato di grafene, in quanto l'idrogenazione permette la transizione dei sistemi di grafene da metallici a semiconduttore o da non magnetici a magnetici.

Ulteriore studi in questa tematica di ricerca sono importanti e necessari sia per la comprensione dei meccanismi che sono alla base dei processi di idrogenazione che per trovare un approccio efficace per controllare le strutture elettroniche dei sistemi a base di grafene.

Recentemente, in alcuni sistemi di grafene supportato su Pt e Ru<sup>52</sup> è stata riportata la presenza di idrogeno atomico adsorbito in superficie, giustificata come il prodotto della dissociazione della molecola di H<sub>2</sub>O. Gli autori, infatti, escludono che il rilascio di idrogeno in fase atomica sul grafene possa essere riconducibile alla dissociazione della molecola di H<sub>2</sub>, riscontrando la presenza di idrogeno atomico sulla superficie di grafene solo in seguito ad esposizioni controllate di H<sub>2</sub>O.

Il nostro studio sperimentale è stato eseguito sui sistemi grafene/Ni(111) e grafene/Ni(110), tramite spettroscopia HREEL. I nostri risultati mostrano la presenza di un picco nell'intervallo delle basse energie di perdita (0.36 eV) riconducibile alla frequenza vibrazionale di stretching della molecola di C-H. Nel nostro caso, l'idrogeno è un prodotto che imputiamo a contaminazione dello strato di carbonio accumulata nei tempi di acquisizione.

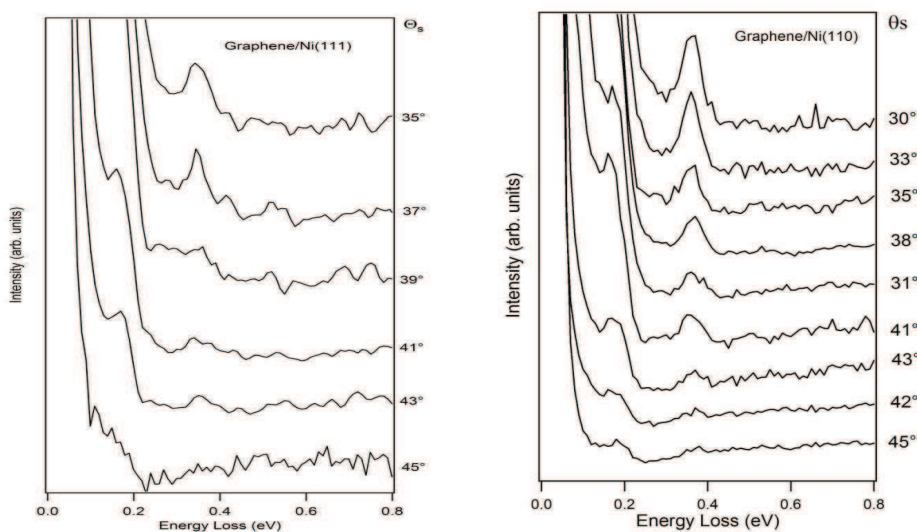


Fig.11: Spettri EEL nell'intervallo di perdita di energia 0-0.8 eV acquisiti a diversi angoli di analisi per i due sistemi Grafene/Ni(111) (sinistra) e Grafene/Ni(110) (destra).

L'idrogeno rilevato nelle nostre misure può provenire sia dalla dissociazione di molecole di acqua che di  $H_2$ , entrambe presenti come gas residuo nelle camere sperimentali da vuoto. Non possiamo attribuire in modo selettivo a quale delle due molecole sia dovuta la dissociazione e, sebbene l'energia di dissociazione dell'idrogeno molecolare risulti molto alta nel caso di grafene free-standing, non è escluso che nei nostri sistemi il substrato di Ni o i difetti stessi dell'ad-layer di grafene abbiano un ruolo determinante nell'attivazione della sua dissociazione. Tuttavia, occorre fare una distinzione tra i due substrati di metallo di transizione. E' stato infatti dimostrato che la corrugazione superficiale ha un ruolo determinante nella dinamica di dissociazione<sup>53,54</sup>. La dissociazione delle molecole di idrogeno è attivata sulla superficie di Ni(111) e non lo è sulla superficie di Ni(110). Sulla superficie di Ni(111) il coefficiente di sticking iniziale è zero ed aumenta solo all'aumentare dell'energia del fascio. L'aumento della probabilità di adesione in funzione dell'energia delle molecole è giustificata come una maggiore apertura di canali di dissociazione che aumentano con l'energia traslazionale. Secondo questi risultati, il chemisorbimento di idrogeno su questa superficie è completamente inibito se la molecola viene dosata, come nel nostro caso, senza ricorrere all'utilizzo di un fascio molecolare.

Possiamo concludere pertanto che, similmente a quanto riportato in letteratura per i sistemi grafene/Ru e grafene/Pt, le tracce di idrogeno atomico presenti nel nostro sistema grafene/Ni(111) siano ragionevolmente riconducibili alla dissociazione delle molecole di  $H_2O$ , essendo energeticamente sfavorita la dissociazione di idrogeno molecolare sia sul grafene che sul substrato. Viceversa, nel caso di grafene sintetizzato sul Ni(110), la dissociazione dell'idrogeno molecolare non può essere esclusa ne sulla superficie ne sui difetti del grafene. Per questa ragione la presenza dell'idrogeno atomico può essere imputabile sia all'acqua che all'idrogeno molecolare presenti come gas residui nel nostro apparato da ultra alto vuoto.

## References

1. M. Batzill “The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects” *Surf. Sci. Rep.* **67**, 83–115 (2012).
2. J. Wintterlin, M.L. Bocquet “Graphene on metal surfaces” *Surf. Sci.* **603**, 1841-1852 (2009).
3. Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, S.-S. Pei “Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators” *Appl. Phys. Lett.* **93**, 113103 (2008).
4. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang et al. “Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils” *Science* **324**, 1312 (2009).
5. S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zhenget al. “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes” *Nature Nanotech.* **5**, 574 (2010).
6. E.J.H. Lee, K. Balasubramanian, R.T. Weitz, M. Burghard, K. Kern “Contact and edge effects in graphene devices” *Nature Nanotech.* **3**, 486 (2008).
7. P.A. Khomyakov, G. Giovannetti, P.C. Rusu, G. Brocks, J.v.d. Brink, P.J. Kelly “First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals” *Phys. Rev. B* **79**, 195425 (2009).
8. R. Schlögl “Carbons” in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Eds. Ertl, G. Knözinger, H.J. Weitkamp) **1**, Wiley-VCH, Weinheim 138-191 (1997).
9. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic et al. “Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition” *Nano Lett.* **9** (1), 30 (2009).
10. Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y.P. Chen, S.S. Pei “Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators” *Appl. Phys. Lett.* **93**, 113103 (2008).
11. P.W. Sutter, J.-I. Flege, E.A. Sutter “Epitaxial graphene on ruthenium” *Nat. Mater.* **7**, 406-411 (2008).
12. E. Loginova, S. Nie, K. Thurmer, N.C. Bartelt, K.F. McCarty “Defects of graphene on Ir(111): Rotational domains and ridges” *Phys. Rev. B* **80**, 085430 (2009).
13. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang et al. “Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils” *Science* **324**, 1312 (2009).
14. P. Sutter, J.T. Sadowski, E. Sutter “Graphene on Pt(111): growth and substrate interaction” *Phys. Rev. B* **80**, 245411 (2009).
15. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva et al. “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene” *Nature* **438**, 197-200 (2005).
16. Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim “Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene” *Nature* **438**, 201-204 (2005).
17. P.A. Khomyakov, A.A. Starikov, G. Brocks, P.J. Kelly “Nonlinear screening of charges induced in graphene by metal contacts” *Phys. Rev. B* **82**, 115437 (2010).
18. M. Weser, E.N. Voloshina, K. Horn, Y.S. Dedkov “First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7534 (2011).
19. P.A. Khomyakov, G. Giovannetti, P.C. Rusu, G. Brocks, J.v.d. Brink, P.J. Kelly “First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals” *Phys. Rev. B* **79**, 195425 (2009).
20. Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi, M. Terai, C. Oshima “Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni(111)” *Surf. Sci.* **374**, 61-64 (1997).

21. A. Dahal, M. Batzill “Graphene–nickel interfaces: a review” *Nanoscale* **6**, 2548 (2014).
22. A. Gruneis, D. Vyalikh, *Phys. Rev. B* **77**, 193401 (2008).
23. Y.S. Dedkov, M. Fonin “Electronic and magnetic properties of the graphene–ferromagnet interface” *New J. Phys.* **12**, 125004 (2010).
24. T. Brugger, S. Guenther, B. Wang, J.H. Dil, M.-L. Bocquet, J. Osterwalder et al. “Comparison of electronic structure and template function of single-layer graphene and a hexagonal boron nitride nanomesh on Ru(0001)” *Phys. Rev. B* **79**, 045407 (2009).
25. C. Enderlein, Y.S. Kim, A. Bostwick, E. Rotenberg, K. Horn, “The formation of an energy gap in graphene on ruthenium by controlling the interface” *New J. Phys.* **12**, 033014 (2010).
26. A. Varykhalov, M. Scholz, T. Kim, O. Rader “Effect of noble-metal contacts on doping and band gap of graphene” *Phys. Rev. B* **82**, 121101 (2010).
27. G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, V.M. Karpan, J.v.d. Brink, P.J. Kelly “Doping Graphene with Metal Contact” *Phys. Rev. Lett* **101**, 026809 (2008).
28. M.K. Kinyanjui, C. Kramberger, T. Pichler, J.C. Meyer, P. Wachsmuth et al. “Direct probe of linearly dispersing 2D interband plasmons in a free-standing graphene monolayer” *EPL* **97** 57005 (2012).
29. C. Kramberger, R. Hambach, C. Giorgetti, M.H. Rummeli, M. Knupfer, J. Fink et al. “Linear Plasmon Dispersion in Single-Wall Carbon Nanotubes and the Collective Excitation Spectrum of Graphene” *Phys. Rev. Lett.* **100**, 196803 (2008).
30. J. Lu, K.P. Loh, H. Huang, W. Chen, A.T.S. Wee “Plasmon dispersion on epitaxial graphene studied using high-resolution electron energy-loss spectroscopy” *Phys. Rev. B* **80**, 113410 (2009).
31. K. Zeppenfeld “Nichtsenkrechte Interbandübergänge in Graphit durch unelastische Elektronenstreuung” *Z. Phys.* **243**, 229-243 (1971).
32. A.G. Marinopoulos, L. Reining, A. Rubio, V. Olevano “*Ab initio* study of the optical absorption and wave-vector-dependent dielectric response of graphite” *Phys. Rev. B* **69**, 245419 (2004).
33. J. Yan, K.S. Thygesen, K.W. Jacobse “Nonlocal Screening of Plasmons in Graphene by Semiconducting and Metallic Substrates: First-Principles Calculations” *Phys. Rev. Lett.* **106**, 146803 (2011).
34. A. Nagashima, N. Tejima, C. Oshima, “Electronic states of the pristine and alkali-metal-intercalated monolayer graphite/Ni(111) systems” *Phys. Rev. B* **50**, 17487 (1994).
35. A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, F.Moresco, K.H. Rieder “Surface intercalation of gold underneath a graphite monolayer on Ni(111) studied by angle-resolved photoemission and high-resolution electron-energy-loss spectroscopy” *Phys. Rev. B* **62**, 13202 (2000).
36. G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, V. Serin “First-principles calculation of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni(111) interface” *Phys. Rev. B* **71**, 075402 (2005).
37. M. Weser, E.N. Voloshina, K. Horn, Yu.S. Dedkov “Electronic structure and magnetic properties of the graphene/Fe/Ni(111) intercalation-like” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7534 (2011).
38. Yu.S. Dedkov, M. Fonin “Electronic and magnetic properties of the graphene–ferromagnet interface” *New J. Phys.* **12**, 125004 (2010).

39. A. Varykhalov, J. Sanchez-Barriga, A.M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin et al. "Electronic and Magnetic Properties of Quasifreestanding Graphene on Ni" *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157601 (2008).
40. A.A. Popova, A.M. Shikin, A.G. Rybkin, D.E. Marchenko, O.Yu. Vilkov, A.A. Makarova et al. "The role of the covalent interaction in the formation of the electronic structure of Au- and Cu-intercalated graphene on Ni(111)" *Phys. Solid State* **53**, 2539 (2011).
41. A. Cupolillo, N. Ligato, L.S. Caputi "Two-dimensional character of the interface- $\pi$  plasmon in epitaxial graphene on Ni(111)" *Carbon* **50**, 2588-2592 (2012).
42. F. Stern "Polarizability of a Two-Dimensional Electron Gas" *Phys. Rev. Lett.* **18**, 546 (1967).
43. Nagashima, K. Nuka, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima "Two-dimensional plasmons in monolayer graphite" *Solid State Commun.* **83**, 581 (1992).
44. Nagashima, K. Nuka, K. Satoh, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima et al. "Electronic structure of monolayer graphite on some transition metal carbide surfaces" *Surf. Sci.* **609**, 287-288, (1993).
45. N. Ligato, A. Cupolillo, L.S. Caputi "Study of the intercalation of graphene on Ni(111) with Cs atoms: Towards the quasi-free graphene" *Thin Solid Films* **543**, 59-62 (2013).
46. A. Cupolillo, N. Ligato, L.S. Caputi "Plasmon dispersion in quasi-freestanding graphene on Ni(111)" *Appl. Phys. Lett.* **102**, 111609 (2013).
47. D. Usachov, A.M. Dobrotvorskii, A. Varykhalov, O. Rader, W. Gudat, A.M. Shikin et al "Experimental and theoretical study of the morphology of commensurate and incommensurate graphene layers on Ni single-crystal surfaces" *Phys. Rev. B* **78**, 085403 (2008).
48. A.V. Fedorov, A.Yu. Varykhalov, A.M. Dobrotvorskii, A.G. Chikina, V.K. Adamchuk, D.Yu. Usachov "Structure of Graphene on the Ni(110) Surface" *Physics of the Solid State* **53**, 1952-1956 (2011).
49. P. Wachsmuth, R. Hambach, M.K. Kinyanjui, M. Guzzo, G. Benner, U. Kaiser "High-energy collective electronic excitations in free-standing single-layer graphene" *Phys. Rev. B* **88**, 075433 (2013).
50. Y. Okamoto, Y. Miyamoto "Ab initio investigation of physisorption of molecular hydrogen on planar and curved graphene" *J. Phys. Chem. B* **105**, 3470 (2001).
51. D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall et al. "Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane" *Science* **323**, 610 (2009).
52. Politano, G. Chiarello "Periodically rippled graphene on Ru(0001): A template for site-selective adsorption of hydrogen dimers via water splitting and hydrogen-spillover at room temperature" *Carbon* **61**, 412 (2013).
53. K.D. Rendulic, G. Anger, A. Winkler "Wide range nozzle beam adsorption data for the systems H<sub>2</sub>/nickel and H<sub>2</sub>/Pd(100)" *Surf. Sci.* **208**, 404 (1989).
54. G. Kresse "Dissociation and sticking of H<sub>2</sub> on the Ni(111), (100), and (110) substrate" *Phys. Rev. B* **62**, 8295 (2000).

## Capitolo 3

# Grafene/Ni(111) intercalato con atomi di O: inibizione dell'interazione con formazione di isole di NiO all'interfaccia

Di seguito riporto uno studio sulla cinetica di formazione dell'ossido di nickel (100) ottenuto a 520K attraverso esposizioni controllate della superficie di Ni(111) ad ossigeno molecolare. La caratterizzazione elettronica e vibrazionale del primo e del secondo strato di NiO è stata effettuata attraverso la spettroscopia di perdita di energia degli elettroni (EELS). Questo studio preliminare ci ha permesso di identificare, mediante un'analisi comparativa delle proprietà elettroniche dei film ultra-sottili di NiO(100) e del sistema grafene/O/Ni(111), l'avvenuta ossidazione del substrato metallico in seguito all'intercalazione di atomi di ossigeno al di sotto dello strato di grafene. Inoltre, lo studio del plasmone  $\pi$  e della sua curva di dispersione hanno chiaramente indicato come il processo di intercalazione sia stato un approccio efficace per il raggiungimento di uno strato di carbonio isolato, come evidenziato dalle proprietà elettroniche collettive, tipiche del grafene free-standing.

### 3.1 Introduzione

Come ampiamente mostrato nei capitoli precedenti, la crescita di grafene su superfici di TM tramite CVD consente di ottenere monostrati di carbonio di ottima qualità e dimensioni, ma con un'indesiderata ibridizzazione tra gli stati elettronici  $\pi$  del C e  $d$  del metallo, che modifica la struttura a bande del grafene ed induce un trasferimento di carica tra ad-layer e substrato. Un modo per coniugare un'elevata qualità del grafene prodotto con una ridotta, in taluni casi soppressa, interazione di interfaccia, si può realizzare inserendo specie atomiche sotto lo strato di carbonio, processo a cui ci si riferisce come "intercalazione"<sup>1,2</sup>. In letteratura sono numerosi i risultati sperimentali e teorici che provano come l'intercalazione di metalli, quali ad esempio Ag, Au, Cu, induca un aumento nelle frequenze di vibrazione dei modi fononici del grafene ed un ripristino delle proprietà elettroniche tipiche dei fermioni di Dirac<sup>3-8</sup>. A tale riguardo, l'introduzione di atomi all'interfaccia grafene/Ni(111) offre un'interessante possibilità per controllare il grado di



ibridizzazione tra gli orbitali 3d del nickel e 2p<sub>z</sub> del carbonio<sup>9,10</sup>. Nella ref. 9 gli autori mostrano, attraverso misure di fotoemissione risolte in angolo, come la struttura elettronica del singolo strato di grafene sulla superficie di Ni(111) cambi in seguito all'intercalazione di atomi di Au (fig. 1). In particolare, per il sistema intercalato è mostrato come la banda  $\pi$  subisca uno spostamento, con conseguente chiusura della gap al punto K, e come essa recuperi la tipica dispersione lineare del grafene autosostenuto.

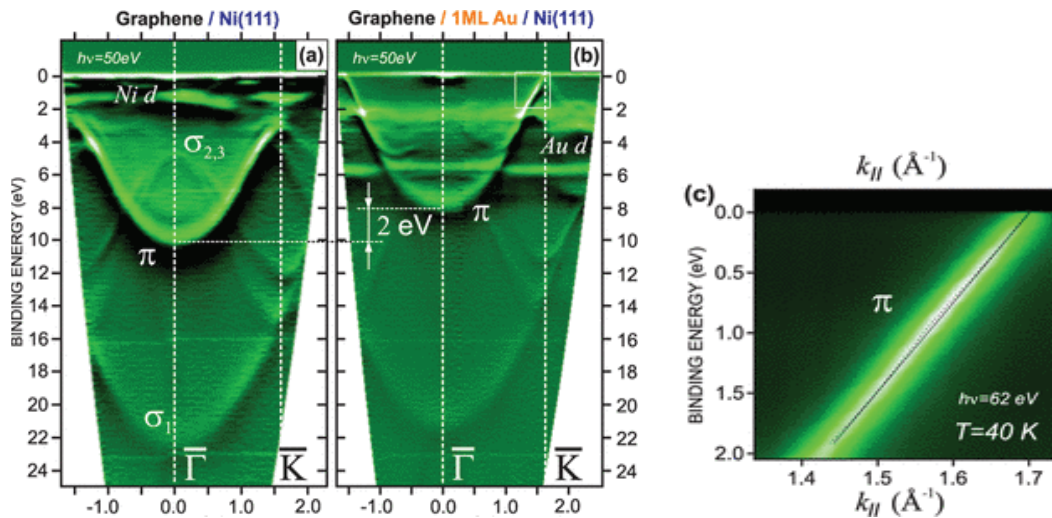


Fig.1: struttura elettronica del grafene sul Ni(111) lungo la direzione  $\Gamma K$  prima (a) e dopo (b) l'intercalazione di 1 monolayer (ML) di Au; tale processo comporta uno spostamento della banda  $\pi$  di 2eV e la chiusura della gap al punto K. In (c) è mostrata la dispersione degli stati  $\pi$  vicino ad  $E_F$  misurata (linea punteggiata) vs la struttura a banda calcolata (linea solida)<sup>9</sup>.

Similmente a quanto appena visto nel caso degli atomi metallici, anche l'inserimento di atomi di ossigeno consente un controllo sull'interazione ad-layer/substrato.

Inoltre, in alcune condizioni, l'intercalazione di atomi di ossigeno permette anche l'ossidazione del substrato metallico ed il raggiungimento di uno strato isolante al di sotto del monostrato di carbonio, risultato fondamentale, come vedremo, per l'implementazione del grafene in future applicazioni elevandolo da semplice materiale da "laboratorio" a realtà industriale.

### 3.2 Intercalazione di ossigeno: "transfer free-method"

Le applicazioni che vedono il grafene come protagonista di una nuova generazione di dispositivi post-silicio richiedono che il layer di carbonio venga supportato da un substrato isolante. Molti metodi sono stati proposti per raggiungere tale scopo, come ad esempio il

trasferimento su substrati di  $\text{SiO}_2$  dei fogli di grafene ottenuti da esfoliazione micromeccanica di grafite naturale o altamente pirolitica (HOPG), attraverso il metodo dello Scotch tape<sup>11</sup>. La qualità del grafene ottenuto con questo approccio è elevata ed è ideale per la ricerca fondamentale, ma lo scarso controllo sullo spessore e le dimensioni ridotte dei fiocchi ottenuti, rendono tale approccio non adatto alla produzione su larga scala di grafene da utilizzare nelle possibili applicazioni<sup>12</sup>.

Il grafene cresciuto su metalli di transizione per CVD rende invece possibile la produzione di ampie aree di grafene di ottima qualità e con bassa presenza di adsorbati contaminanti e difetti. Lo svantaggio di questo approccio è la necessità di passaggi successivi a quello di crescita per trasferire lo strato di carbonio dal substrato metallico al supporto isolante<sup>13</sup>, tipicamente ossido di silicio o altri substrati adatti per la produzione di dispositivi, senza introdurre difetti che comprometterebbero le peculiarità elettriche dello strato di carbonio. La tecnica più comunemente utilizzata per rimuovere il grafene cresciuto per CVD dal suo substrato e trasferirlo su un supporto desiderato coinvolge l'uso di sottili film polimerici, tipicamente polimetilmetacrilato (PMMA) (più raramente polidimetilsilossano (PDMS))<sup>14,15</sup>, come indispensabili ricoprimenti durante l'attacco del substrato metallico e per evitare stress meccanico dello strato di grafene nel processo di trasferimento. Un punto critico di questo approccio è la tensione indotta nel grafene durante la fase di trasferimento ed il processo di polimerizzazione. Inoltre, i vari risciacqui chimici, gli annealing o spesso una combinazione dei due, necessari per sciogliere il film protettivo, danneggiano lo strato grafiteo e comunque in ogni caso i residui di polimero, che inevitabilmente rimangono sul foglio di grafene<sup>16</sup>, sono responsabili di un suo forte drogaggio di tipo n. Da qui è evidente come siano necessari metodi alternativi per ottenere grafene di ottima qualità, ma su un appropriato supporto, approcci che possano rendere superabili gli ostacoli che attualmente impediscono l'utilizzo effettivo del grafene nelle potenziali applicazioni. L'attitudine di specie atomiche di intercalare all'interfaccia grafene/superficie metallica è un metodo efficace per isolare il grafene dal suo substrato di crescita<sup>17-19</sup>. Questa tendenza può essere finalizzata per indurre reazioni chimiche di materiali sotto lo strato di grafene e può essere usato per ingegnerizzare le sue proprietà. Questo approccio rappresenta, inoltre, un promettente metodo alternativo per ottenere il sistema grafene/isolante senza la necessità dei passaggi di trasferimento.

In riferimento a ciò nella ref. 20 Lizzit et al. mostrano come sia possibile isolare il grafene epitassiale cresciuto sul Ru(0001) tramite graduali intercalazioni, di silicio ed ossigeno, con un'eventuale formazione dello strato di  $\text{SiO}_2$  tra il grafene ed il substrato metallico. A

tale proposito, un recente lavoro sull'intercalazione di ossigeno sotto lo strato di grafene ottenuto sul Ru(0001) ha mostrato che esposizioni ad O<sub>2</sub> del sistema danno origine all'intercalazione dell'ossigeno ed a un'ossidazione selettiva della superficie di Ru sotto il foglio di grafene<sup>21</sup>.

Una procedura simile è stata impiegata nel tentativo di ottenere l'ossidazione dello strato di Al intercalato all'interfaccia grafene/Ni(111), ma senza successo: infatti, attraverso i difetti dello strato di grafene, l'Al è "attratto fuori" dal sistema grafene/Al/Ni(111) con conseguente formazione di uno strato di AlOx al di sopra del sistema grafene/Ni(111)<sup>22</sup>.

In un altro recente lavoro<sup>23</sup> l'intercalazione, eseguita a temperature ambiente ed in condizioni di pressione atmosferica, consente la formazione di "strisce" di ossido mediante la diffusione di molecole, processo favorito dalla presenza di increspature nel foglio di grafene. In questo caso le curvature nello strato di carbonio agiscono come tunnel permettendo alle molecole di ossigeno di entrare dalle loro estremità libere.

Tutti questi approcci mostrano come l'ossidazione del substrato metallico tramite intercalazione di ossigeno costituisca un metodo alternativo al processo di trasferimento ed efficace per ottenere il sistema grafene/isolante.

### **3.3 Dettagli sperimentali**

Le procedure sperimentali per ottenere una superficie pulita ed ordinata di Ni(111) sono analoghe a quelle riportate nel paragrafo 2.3 del capitolo 2.

Lo strato di grafene sulla superficie di Ni(111) è stato preparato esponendo il substrato, mantenuto ad una temperatura di 750K, a 200L (1L=10<sup>-6</sup> Torr sec) di etilene. Il pattern LEED del sistema grafene/Ni(111) ha rivelato un sovrastruttura ben ordinata p(1x1), mentre lo spettro Auger del C ha mostrato la tipica forma di riga grafitea.

### **3.4 Formazione di stati ultrasottili di NiO(100)**

Per lungo tempo lo studio dell'ossido di nickel ha focalizzato l'attenzione della scienza delle superfici a causa dell'importanza degli ossidi nell'ambito dei processi catalitici. In particolare, lo studio della superficie è fondamentale in quanto interagisce con gli adsorbati ed è importante studiare le sue proprietà elettroniche per comprendere i processi catalitici

che la coinvolgono. L'ossido di nickel può essere ottenuto sulla superficie di Ni(111) tramite esposizioni controllate ad ossigeno molecolare per due differenti temperature del substrato: temperatura ambiente e 520K. La crescita a temperatura ambiente porta alla formazione di ossido di nickel con simmetria (111), composto polare e termodinamicamente instabile, mentre la crescita effettuata a 520K produce NiO con simmetria (100), superficie non polare e dunque termodinamicamente stabile<sup>24</sup>. Noi scegliamo di studiare l'ossido di nickel ad alta temperatura per la sua regolarità e stabilità.

Abbiamo effettuato uno studio sulla cinetica di formazione di film sottili di NiO(100) esponendo la superficie pulita di Ni(111), mantenuta ad una temperatura di 520K, ad O<sub>2</sub> e monitorando l'adsorbimento di ossigeno attraverso l'acquisizione del segnale Auger O(KLL) ed osservazioni LEED.

La fig.1 mostra l'andamento dell'intensità normalizzata della transizione Auger O(KLL) in funzione della dose di ossigeno, nell'intervallo di basse esposizioni (< 5L). L'inflessione della curva che si osserva indica una momentanea riduzione del coefficiente di sticking degli atomi di ossigeno; l'osservazione LEED in corrispondenza a tale ricoprimento rivela un pattern p(2x2), indicando il raggiungimento di una struttura ordinata e termodinamicamente stabile.

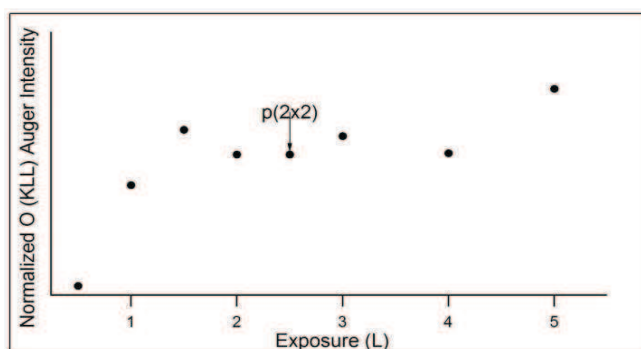


Fig.1: intensità normalizzata del picco Auger O(KLL) in funzione delle dosi di esposizione.

Continuando a dosare, la curva ricomincia lentamente ad aumentare come previsto durante la formazione di una nuova fase di saturazione. La concentrazione di ossigeno sulla superficie raggiunge un secondo valore di saturazione per una esposizione di circa 100L (regione amplificata della fig.2). In corrispondenza di tale ricoprimento l'osservazione LEED rivela una chiara transizione dalla simmetria esagonale del Ni(111) verso quella quadrata dell'ossido di nickel (100).

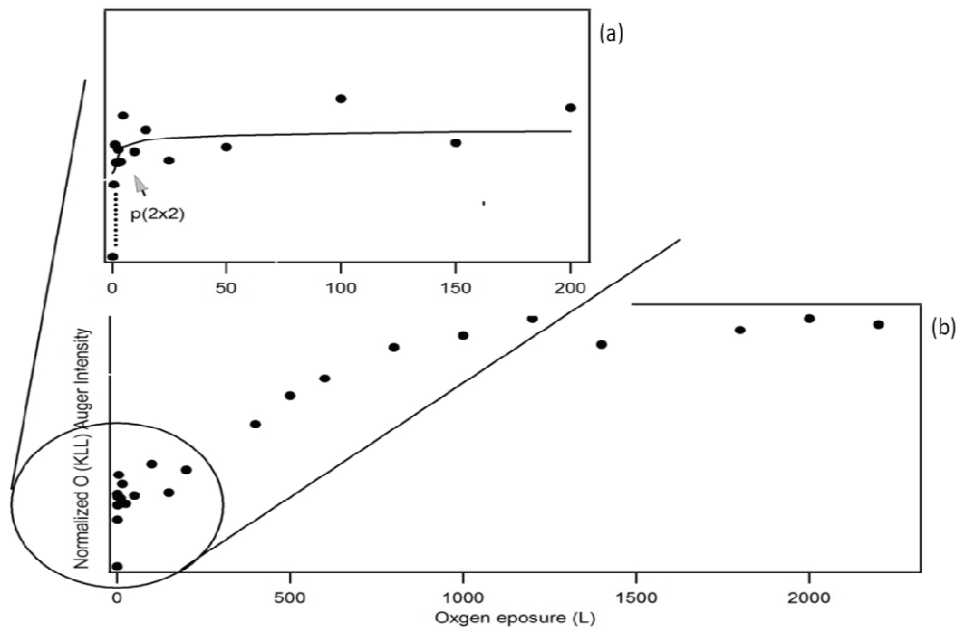


Fig.2: intensità normalizzata dei picchi Auger O(KLL) in funzione delle dosi di esposizione.

Nell'immagine LEED mostrata in fig. 3 si distingue il pattern di diffrazione esagonale del substrato di Ni(111) e quello a simmetria quadrata, riconducibile al reticolo del NiO(100). Queste osservazioni sperimentali sono, dunque, un'inequivocabile evidenza della formazione del singolo strato del NiO(100) ad alta temperatura.

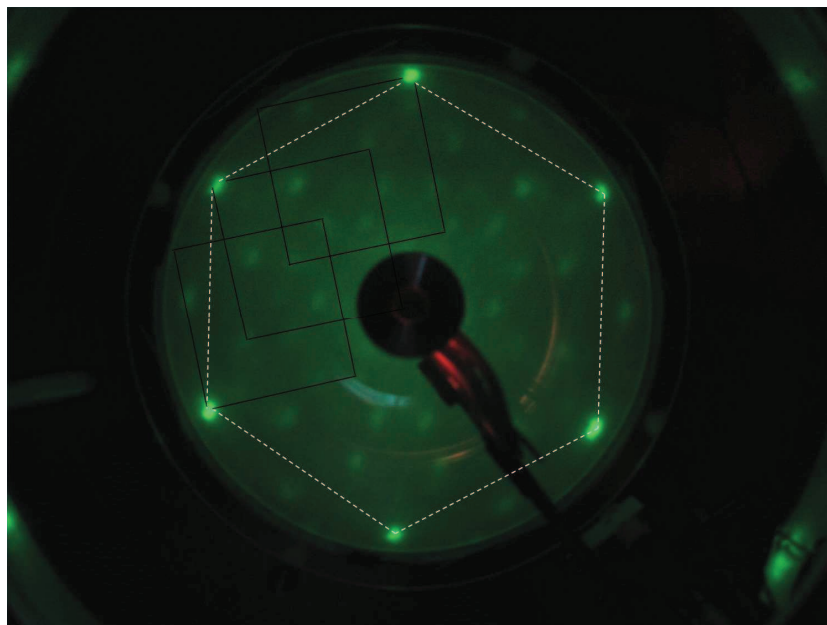


Fig.3: immagine LEED del sistema NiO(100)/Ni(111) acquisita ad un' energia del fascio elettronico di 65 eV.

Come mostrato in fig.2, per esposizioni successive ad ossigeno molecolare l'intensità Auger O(KLL) riprende ad aumentare come conseguenza dell'inizio della formazione del secondo strato di NiO(100) il cui completamento viene raggiunto per esposizioni maggiori di 1000L.

Ad ulteriore conferma dell'avvenuta formazione del primo e secondo strato dell'ossido di nickel, abbiamo effettuato misure vibrazionali del sistema. E' ben noto, infatti, che lo spettro vibrazionale del NiO sia dominato da fononi Fuchs-Kliewer (FK), caratteristici degli ossidi di metalli e dovuti al forte accoppiamento dipolare degli ioni reticolari con il fascio elettronico<sup>25</sup>.

In fig. 4 riporto due spettri EEL, acquisiti nel range di perdita 0-0.8 eV con un fascio elettronico incidente di 20 eV e ad un angolo di incidenza di 45° rispetto alla superficie, per il primo (a) ed il secondo (b) monolayer di NiO(100).

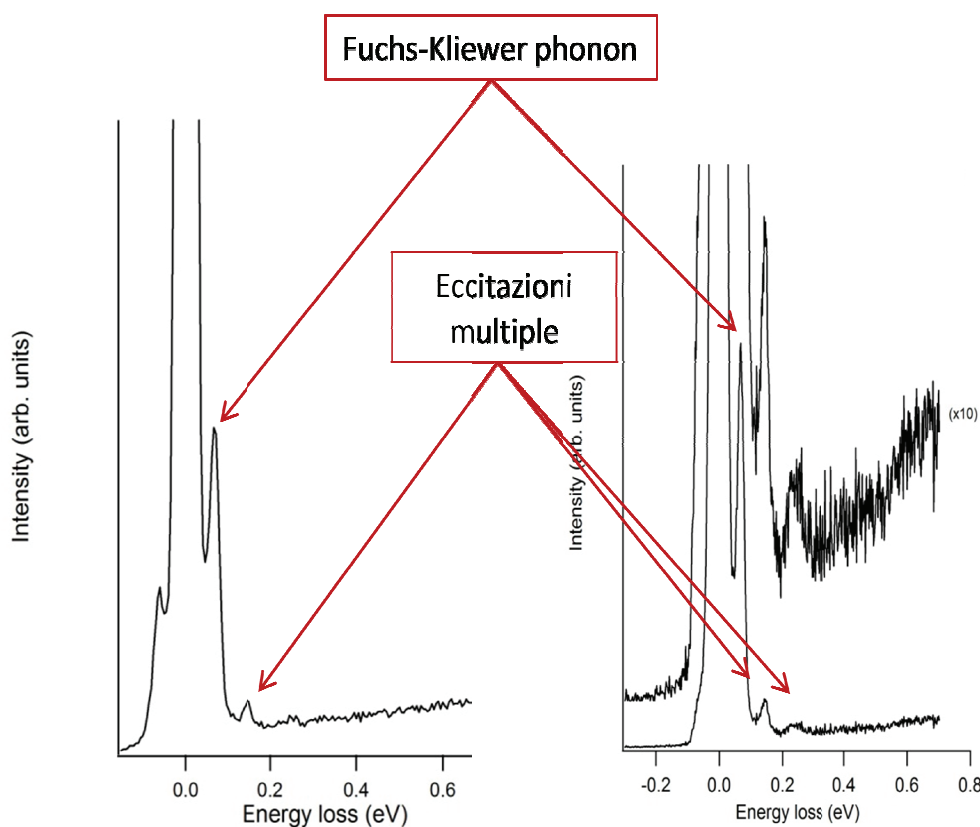


Fig. 4: spettro EEL nel range di perdita 0-0.8 eV, ottenuto sul primo (a) e sul secondo (b) strato di NiO, acquisiti nella geometria speculare.

In entrambe le curve sperimentali è chiaramente visibile il tipico spettro fononico FK del NiO(100), l'intenso picco a 70 meV di perdita, e le sue multiple eccitazioni associate.

Di seguito riporto (fig.5) gli spettri elettronici nell'intervallo di perdita di energia di 0-8 eV, ottenuti per la superficie pulita di Ni(111) (curva in basso) e per il primo e secondo strato di NiO(100)/Ni(111) (curve superiori).

Gli spettri EEL sono stati acquisiti usando un fascio elettronico incidente di 40 eV ed un angolo fisso di 45° rispetto alla superficie.

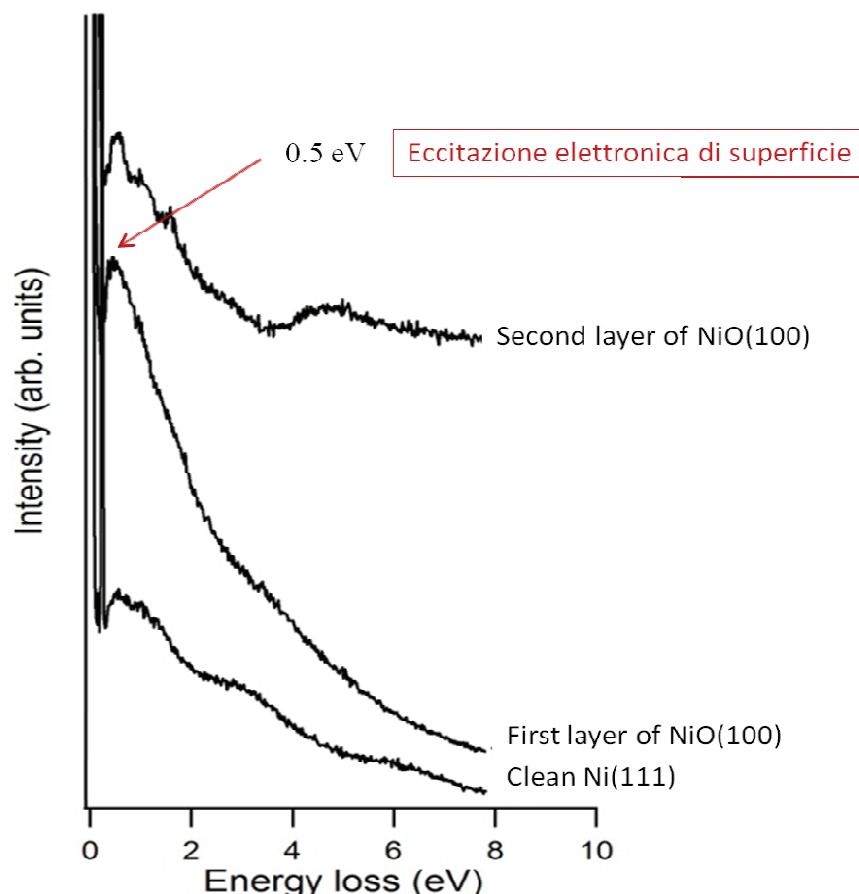


Fig.5: spettri EEL nel range di perdita 0-8 eV, ottenuti sul primo e secondo strato di NiO (curve superiori) e sulla superficie di Ni(111) pulita (curva inferiore), acquisiti nella geometria speculare.

Come appare evidente le eccitazioni elettroniche della superficie di Ni(111) subiscono un drammatico cambiamento in seguito alla crescita del primo strato dell'ossido di NiO.

Lo spettro EEL corrispondente, esibisce un picco di perdita ben visibile intorno a 0.5 eV, mentre altri quattro picchi sono osservati per il secondo strato alle energie di 0.5, 1.1, 1.6 e 4.6 eV.

Lavori sperimentali hanno determinato per l'ossido di nickel una varietà di energie di eccitazione d-d, la maggior parte delle quali sono identificate come transizioni di volume. Tra loro solo la transizione a circa 0.57 eV è stata inequivocabilmente attribuita ad una eccitazione di superficie, assegnata alla componente di superficie  ${}^3E$  (transizione  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3E$ ) e fortemente dipendente dalla sensibilità di superficie delle tecniche di misura<sup>26-28</sup>.

Il picco a circa 0.5 eV presente nei nostri spettri EEL relativi al primo ed al secondo strato di NiO (il solo picco nello spettro del primo layer) è senz'altro riconducibile ad un'eccitazione elettronica di superficie, sebbene il suo valore in energia sia di poco inferiore a quello riportato in letteratura per l'analogia eccitazione. Il piccolo spostamento in energia è ragionevolmente dovuto alla presenza del substrato che può influenzare le proprietà di superficie.

Il picco visibile a 1.1 eV nello spettro EEL del secondo layer di NiO è teoricamente attribuito alla sovrapposizione di un'eccitazione di volume  $^3T_{2g}$  e della componente  $^3B_2$  di superficie. L'intensità di questo picco è indipendente dalla sensibilità di superficie delle misure, così le transizioni a stati di superficie  $^3B_2$  sembrano avere una probabilità di eccitazione più debole rispetto alle altre<sup>28</sup>.

Misure di spettroscopia di perdita di energia degli elettroni risolte in spin attribuiscono alla transizione a 1.6 eV un carattere di volume<sup>26</sup>.

Contrariamente al film ultrasottile, l'ossido di nichel di volume è un isolante con una gap fondamentale di circa 4eV. Attribuiamo il picco di perdita a 4.6 eV nello spettro EEL del secondo strato di NiO ad una transizione elettronica che coinvolge l'iniziale configurarsi della regione di energia proibita<sup>29</sup>.

Possiamo affermare che le nostre evidenze EEL indicano chiaramente come al passare da un singolo monostrato di NiO ottenuto sulla superficie di Ni(111) al doppio monostrato si verifichi un transizione da un comportamento elettronico puramente di superficie verso la comparsa di eccitazioni tipiche di una struttura elettronica di volume, già evidente sin dal completamento del secondo strato di ossido.

### **3.5 Intercalazione di ossigeno all'interfaccia grafene/Ni(111)**

L'intercalazione di atomi di ossigeno sotto l'ad-layer di grafene è stata ottenuta esponendo il sistema grafene/Ni(111), mantenuto ad una temperatura costante di circa 520K, a  $1 \times 10^4$  L di ossigeno molecolare.

Solitamente il processo di intercalazione è formato da due fasi: la dissociazione delle molecole di ossigeno seguita dall'intercalazione degli atomi attraverso i difetti o i contorni dei grani dell'ad-layer di carbonio. Nel nostro lavoro il processo di intercalazione è stato evidenziato dalla presenza della riga Auger (KLL) dell'O e dall'intensità del picco Auger (KLL) del C che è rimasta invariata rispetto al suo valore misurato in assenza di ossigeno.



Ciò ci ha permesso di poter ragionevolmente supporre che per tali condizioni sperimentali l'intercalazione di ossigeno è stata raggiunta al di sotto dello strato di grafene.

Uno studio sulla cinetica di reazione, effettuato tramite osservazioni LEEM in modalità real-time durante esposizioni ad ossigeno molecolare del sistema grafene/Ru(0001) per diverse temperature, mostra come ci sia una competizione tra il processo di intercalazione – che porta all'ossidazione selettiva del substrato di rutenio - ed un processo di “etching” dell'ad-layer di carbonio<sup>21</sup>. Il grafene è generalmente inerte quando è esposto a temperatura ambiente a gas come l'ossigeno. Misure della struttura a bande provano un evidente cambiamento nell'accoppiamento all'interfaccia tra il grafene ed il substrato metallico causato dal processo di intercalazione; per il grafene cresciuto sul Ru(0001), gli stati  $d$  del metallo ibridizzano con gli orbitali  $\pi$  del grafene non occupati. Questa forte interazione elettronica è riflessa in un pronunciato spostamento verso il basso delle bande  $\pi$  e dall'apertura di una  $gap$  tra gli stati  $\pi/\pi^*$  vicino al livello di Fermi. Esposizioni ad  $O_2$  a temperature di circa 550K alterano fortemente la struttura a bande. Nei domini di grafene modificati, l'ibridizzazione  $\pi-d$  viene “sollevata”, portando alla comparsa di ben definite bande  $\pi$  del grafene che attraversano il livello di Fermi con dispersione lineare ai punti  $K, K'$  della zona di Brillouin. Le bande  $\pi$  osservate e le più deboli bande  $\sigma$  sono molto simili alle corrispondenti strutture a bande del grafene free-standing<sup>30</sup>. Le esposizioni ad ossigeno inducono cambiamenti anche nella struttura a bande del Ru, in particolare nella zona centrale, dove la banda occupata a  $-2eV$  è fortemente modificata, coerentemente con il chemisorbimento di O sulla superficie del metallo sotto il foglio del grafene. La formazione di un forte legame provoca l'accoppiamento degli stati  $4d$  del Ru con gli stati  $2p$  dell'O; ciò satura gli stati  $d$  del metallo ed indebolisce l'interazione con il grafene.

Ad elevate temperature le esposizioni ad ossigeno molecolare causano preferenzialmente una rimozione del grafene, ai difetti ed ai bordi dello strato di carbonio, effetti che risultano essere più pronunciati per il grafene sui metalli in quanto questi facilitano la dissociazione dell' $O_2$ , portando ad una elevata reattività degli atomi di ossigeno. La competizione tra i due differenti meccanismi al variare della temperatura del substrato è riportata in fig. 6 per il sistema grafene/Ru<sup>21</sup>:

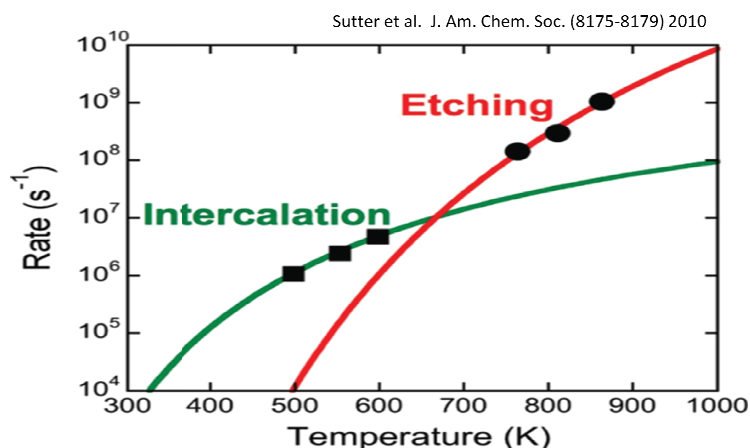


Fig.6: Rapidità di reazione nei due processi di intercalazione/etching durante l'esposizione ad ossigeno del sistema grafene/Ru(0001), in funzione della temperatura di annealing.

Nelle nostre osservazioni sperimentali questi due differenti comportamenti sono stati rilevati in seguito all'esposizione ad ossigeno del sistema grafene/substrato per due diverse temperature. In fig.7 sono riportati gli spettri Auger acquisiti sul sistema grafene/Ni(111) (curve blu) e sullo stesso in seguito ad un'esposizione di circa  $10^4$ L di  $O_2$  alla temperatura di 520K (curve rosse). La riga Auger O(KLL) mette in evidenza la presenza di ossigeno in seguito all'esposizione, mentre l'invarianza dell'intensità del segnale Auger (KLL) del carbonio indica come l'ad-layer di grafene rimanga inalterato durante il processo. Ciò ci ha permesso di concludere che per tali condizioni sperimentali il processo di erosione del carbonio è fortemente inibito, mentre è favorita l'intercalazione di ossigeno al di sotto dello strato di grafene.

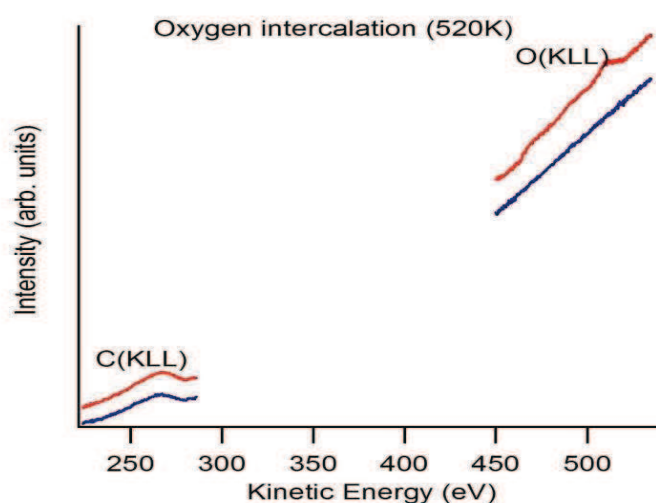


Fig.7: Spettro Auger del sistema grafene/Ni(111) (curva blu) e dello stesso in seguito all'esposizione di  $10^4$ L di  $O_2$  a 520K (curva rossa).

In fig.8 è riportata l'intensità del picco Auger (KLL) del carbonio acquisito su grafene/Ni(111) ed in seguito a due successive esposizioni del sistema ad ossigeno molecolare per una temperatura di 780K. La sensibile riduzione dell'intensità nel segnale Auger raccolto dimostra come a temperature più alte sia favorito il processo di erosione del carbonio ad opera dell'ossigeno.

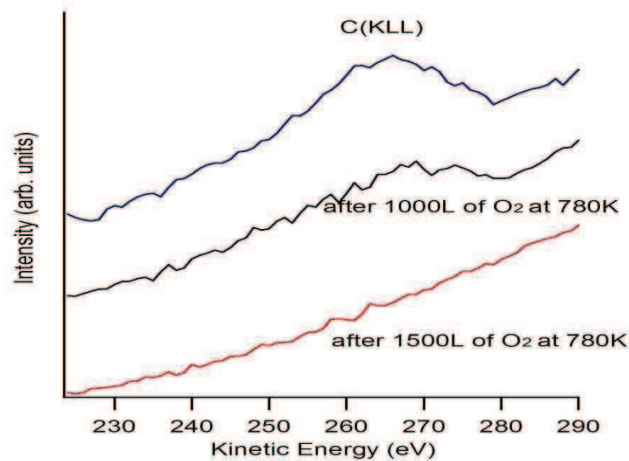


Fig.8: Riga Auger KLL del Carbonio per grafene/Ni(111) (curva blu) ed in seguito all'esposizione di 1000L/1500L di O<sub>2</sub> a 780K (curva nera)/(curva rossa).

In fig. 9 è mostrata un'evoluzione significativa del segnale Auger dell'ossigeno per successive dosi di O<sub>2</sub> sulla superficie di grafene/Ni(111) alla temperatura di intercalazione. Si può osservare il raggiungimento della saturazione per un'esposizione di 10<sup>4</sup>L.

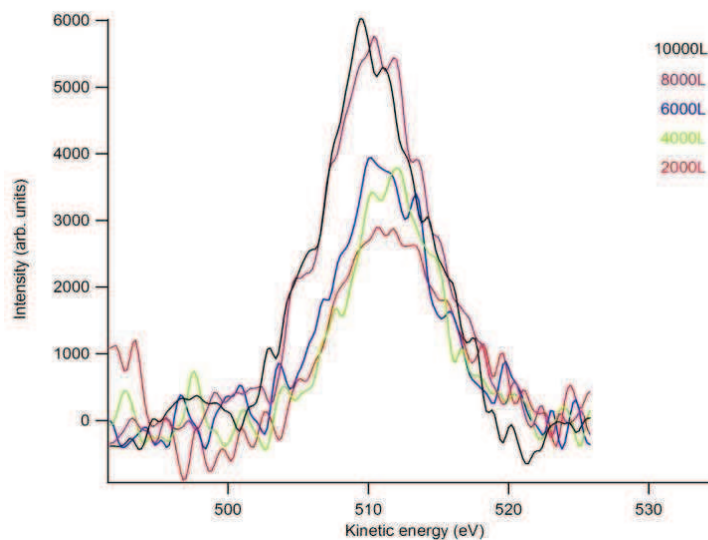


Fig.9: riga Auger KLL dell'ossigeno durante il processo di intercalazione.

### 3.6 Evidenze EELS della formazione di isole di NiO all'interfaccia Grafene/Ni(111)

La caratterizzazione elettronica del sistema intercalato è stata realizzata attraverso misure di perdita di energia degli elettroni nell'intervallo di 0-9 eV.

La fig. 10 mostra gli spettri ELL riferiti al sistema grafene/Ni(111), al primo strato di NiO/Ni(111) ed al sistema grafene/O/Ni(111). Le curve sperimentali sono state acquisite nella stessa geometria di analisi.

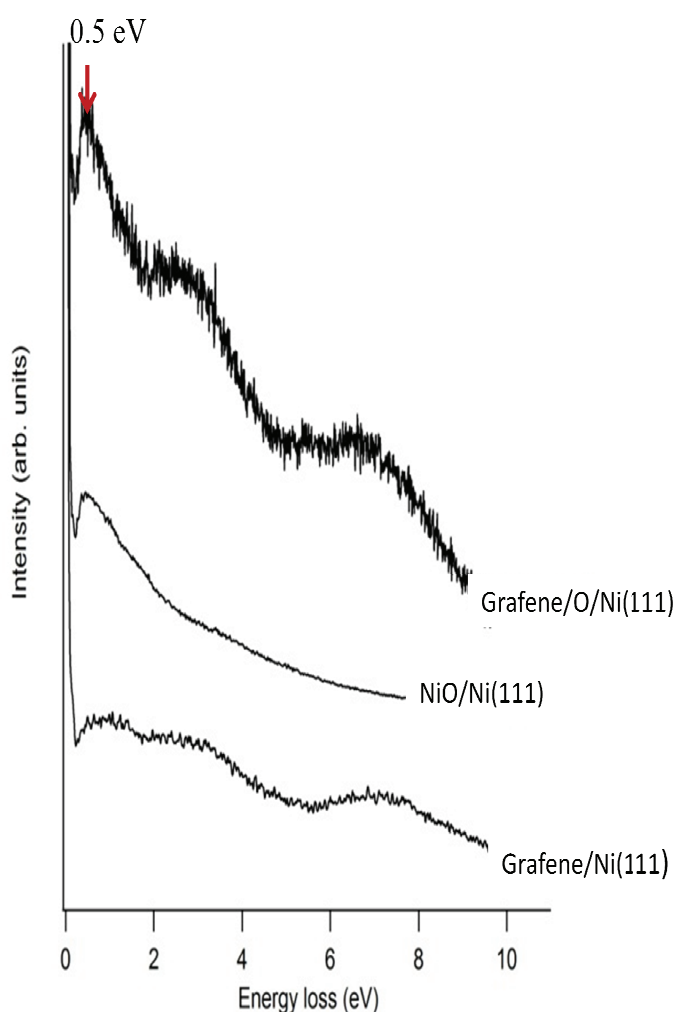


Fig.10: spettri ELL riferiti (dal basso verso l'alto) al sistema grafene/Ni(111), al primo strato di NiO/Ni(111) ed al sistema grafene/O/Ni(111). Le curve sperimentali sono state acquisite nella stessa geometria di analisi (45° speculare).

Lo spettro EEL del sistema grafene/Ni(111) esibisce le strutture elettroniche caratteristiche del substrato ed un picco di perdita ad alta energia  $\sim 7$  eV, la cui natura è

riconducibile al plasmone  $\pi$  di interbanda dello strato di grafene. La curva centrale, riferita al singolo strato di NiO/Ni(111), è riportata per confronto ed esibisce un'unica transizione a 0.5 eV attribuita, come già discusso in precedenza, ad uno stato elettronico di superficie tipico dell'ossido di nickel. Similmente, lo spettro EEL del sistema grafene/O/Ni(111) mostra, per basse perdite di energia, un picco con analoga forma di riga e centrato allo stesso valore di energia di 0.5 eV, caratterizzanti l'eccitazione di superficie dello strato di NiO(100). Ciò è un'evidenza della formazione di isole di ossido di nickel al di sotto dello strato di grafene. E' visibile, inoltre, per il sistema prima e dopo l'intercalazione una sostanziale differenza nel valore dell'energia del plasmone  $\pi$  che subisce una diminuzione dal valore di 7 eV a 6.6 eV. Tale spostamento può essere attribuito ai cambiamenti negli stati elettronici in prossimità del livello di Fermi e dimostra come la presenza di O all'interfaccia grafene/Ni(111) causi un indebolimento dell'interazione tra l'ad-layer di carbonio ed il substrato.

### **3.7 Da grafene interagente a grafene quasi libero: evidenze plasmoniche**

Occupiamoci ora dello studio del plasmone  $\pi$  di interbanda per il sistema intercalato grafene/O/Ni(111), allo scopo di investigare i cambiamenti subiti dalle proprietà elettroniche collettive in seguito all'intercalazione di ossigeno. Tale modo collettivo trae origine dalla transizione tra le bande  $\pi/\pi^*$  nell'intorno del punto M della zona di Brillouin dei sistemi grafatici. D'altra parte, abbiamo visto come le eccitazioni elettroniche del grafene siano modificate all'interfaccia ad-layer/substrato a causa della forte ibridizzazione tra gli stati  $\pi$  del grafene e d del metallo.

Le misure EEL riportate in fig.11 sono state acquisite a differenti angoli di analisi, dunque per differenti valori della componente del momento trasferito  $q_{\parallel}$ .

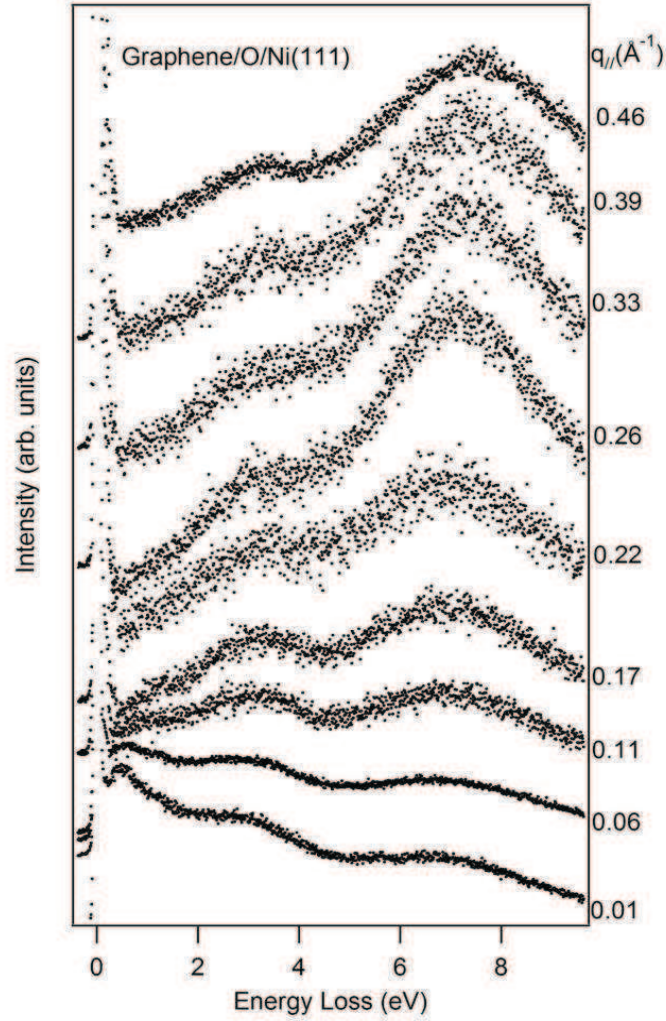


Fig.11: spettri EEL ottenuti per il sistema grafene/O/Ni(111) per differenti angoli di analisi. I valori di  $q_{||}$  calcolati per ogni spettro sono riportati sul lato destro di ogni curva.

Un picco intenso, localizzato nel range di perdita di 6.6-7.6 eV, domina tutti gli spettri, cambiando la sua posizione e la sua intensità al variare dell'angolo di raccolta. L'energia e la larghezza di tale picco sono stati ottenuti dopo la sottrazione di un background ed un fit gaussiano.

Il valore del momento trasferito parallelo alla superficie è stato calcolato per ogni spettro EEL tramite la relazione già menzionata:

$$q_{||} = [\sin \theta_i - (1 - E_l/E_p)^{1/2} \sin \theta_s] (2mE_p/\hbar^2)^{1/2} .$$

L'errore nella determinazione di  $E_l$ , risultato dal fit gaussiano, è nel range di  $\pm 80$ -100 meV, mentre l'errore in  $q_{||}$ , principalmente dovuto all'accettanza angolare dell'analizzatore, è nel range  $\pm 0.05$ -0.07  $\text{\AA}^{-1}$ .

Similmente al grafene/Ni(111), anche per il sistema grafene/O/Ni(111), il picco dispersivo osservato in tutti gli spettri è dovuto all'eccitazione del plasmone  $\pi$  di interbanda; tuttavia, osserviamo una chiara diminuzione nei valori dell'energia misurati in seguito al processo di intercalazione.

In fig.12 è riportata la curva di dispersione di tale eccitazione insieme al fit dei punti sperimentali.

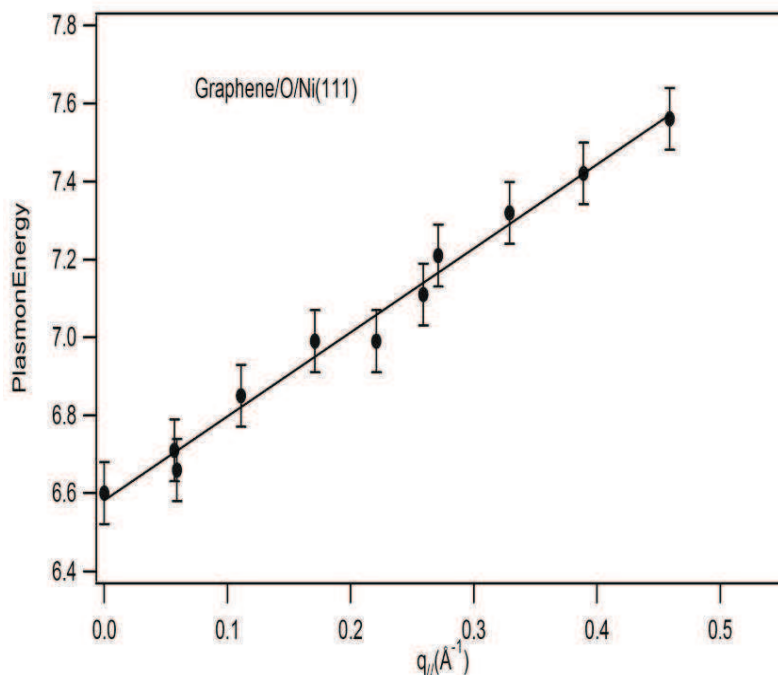


Fig.12: curva di dispersione e fit dei dati sperimentali del plasmone  $\pi$  di interbanda per il sistema grafene/O/Ni(111).

Prima di commentare questo risultato sperimentale è necessaria una breve discussione riguardante analoghe osservazioni presenti in letteratura.

In fig.13 è riportato un confronto<sup>31</sup> tra la curva di dispersione del plasmone  $\pi$  per il grafene free-standing ottenuta attraverso misure TEM/EELS (quadrati), e quella osservata<sup>32</sup> nel caso dei nanotubi di carbonio a parete singola (VA-SWCNT) (sfere blu) e per la grafite (triangoli rossi)<sup>33</sup>:

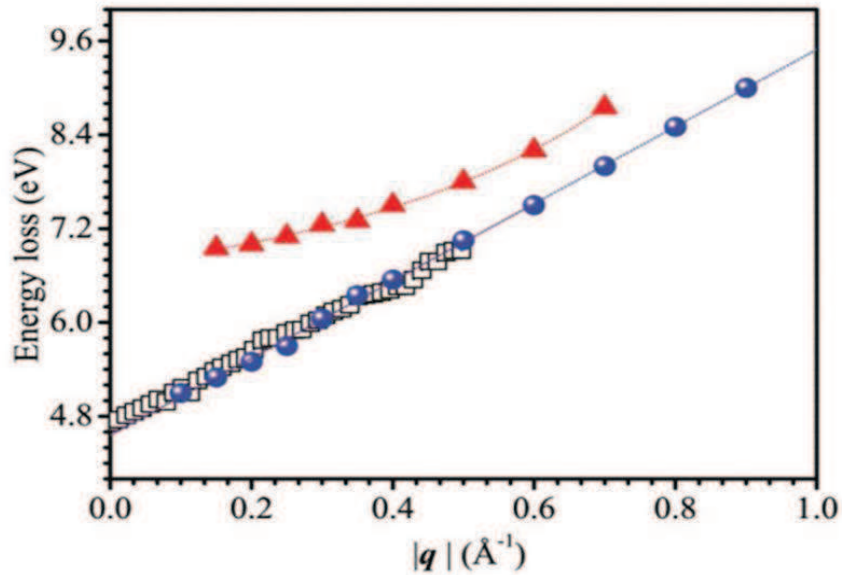


Fig.13: curve di dispersione e fit dei dati sperimentali per il grafene free-standing(quadrati), i VA-SWCNT (sfere blu) e la grafite (sfere rosse)<sup>31</sup>.

Nel caso della grafite il plasmone  $\pi$  esibisce un curva di dispersione parabolica, come ci si aspetta da una tipica oscillazione di carica 3D.

Sensibilmente diversa è la risposta dielettrica ottenuta per il grafene free-standing e per i nanotubi di carbonio che manifestano una dispersione lineare dell'energia di eccitazione dell'analogo plasmone di interbanda.

Una possibile spiegazione del comportamento lineare osservato nel grafene free-standing è stata mostrata da Kramberger et al. sulla base del calcolo teorico della funzione di perdita di energia (*energy-loss function* – ELF) per il grafene autosostenuto ed i SWCNT, all'interno della *random phase approximation* (RPA), in un primo caso includendo effetti di campo locale ed in un secondo non considerandoli<sup>32</sup>. Nei sistemi a bassa dimensionalità, come nel caso del grafene free-standing o dei nanotubi, la densità degli elettroni di valenza non è omogenea. Non includere gli effetti di campo vuol dire non tenere conto delle variazioni della risposta dielettrica come risultato della non omogeneità nella densità elettronica su scala atomica. Kramberger et al. mostrano come con l'inclusione di effetti locali, le transizioni di interbanda a bassa energia sono completamente soppresse e le transizioni oltre il cono di Dirac esibiscono una dispersione lineare. Ciò comporta nel calcolo una mistura delle transizioni nella BZ del grafene. La dispersione lineare delle transizioni  $\pi \rightarrow \pi^*$  è allora spiegata come risultato di una sovrapposizione delle transizioni elettroniche che avvengono sia al punto K che al punto M della BZ. Pertanto, la linearità della curva di dispersione del plasmone  $\pi$  nel grafene free-



standing è riconducibile al peculiare carattere delle bande  $\pi$  e  $\pi^*$  nel cono di Dirac che, avendo un peso spettrale rilevante, finiscono per influenzare in modo determinante l'intero andamento della curva di dispersione. In sintesi, l'integrità dei coni nella struttura a bande del grafene è alla base del comportamento lineare nella dispersione del plasmone  $\pi$  di interbanda.

Dai nostri risultati è evidente come il grafene epitassiale cresciuto sul Ni(111) ed intercalato da atomi di ossigeno esibisca una dispersione lineare del plasmone  $\pi$ , similmente ai risultati appena mostrati relativi al grafene autosostenuto ed ai nanotubi di carbonio a parete singola.

Nei dati riportati in fig.11, il plasmone  $\pi$  disperde da 6.6 eV a  $q_{\parallel}=0.01 \text{ \AA}^{-1}$  fino a 7.6 eV a  $q_{\parallel}= \text{ \AA}^{-1}$ . L'equazione fenomenologica della curva di fit dei dati sperimentali è una retta definita come:

$$\hbar\omega = A + Bq$$

Dove il parametro  $A = (6.58 \pm 0.02) \text{ eV}$ , calcolato dal fit dei dati sperimentali, rappresenta l'estrapolazione dell'energia del plasmone  $\pi$  nel limite ottico.

Considerando la risposta plasmonica corretta dagli effetti di campo locale, noi attribuiamo la dispersione lineare osservata alla sovrapposizione di contributi rilevanti derivanti dal cono di Dirac. Ciò è prova di come la presenza di ossigeno all'interfaccia abbia indebolito l'interazione con il substrato permettendo il ripristino della struttura elettronica tipica del grafene pristine.

Pertanto, da un'analisi comparativa dei nostri risultati sperimentali, abbiamo osservato come la curva di dispersione del plasmone  $\pi$  del grafene epitassiale sul Ni(111) cambi drasticamente in seguito all'intercalazione degli atomi di ossigeno, passando da un comportamento "radice" ad una dipendenza lineare nel sistema intercalato, con una sensibile diminuzione dell'energia (da 7.0 eV a 6.6 eV) nel limite ottico (fig.14).

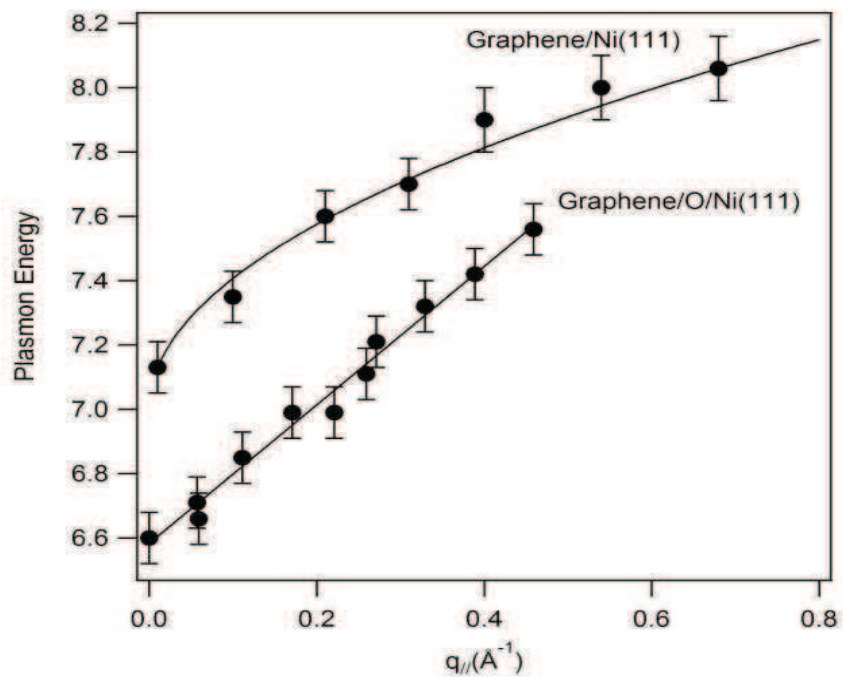


Fig.14: curve di dispersione e fit dei dati sperimentali per i sistemi grafene/Ni(111) e grafene/O/Ni(111).

Assumiamo questo andamento come una evidente transizione da un sistema interagente ad un regime quasi-svincolato. La dispersione del plasmon  $\pi$  si conferma come una chiara indicazione distintiva del grado di isolamento dell'ad-layer di grafene dal suo substrato, manifestando un carattere lineare solo nel caso in cui venga ripristinata la struttura a bande dei coni di Dirac tipica del grafene isolato.

## References

1. G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, V.M. Karpan, J. Van den Brink, P.J. Kelly “Doping Graphene with Metal Contacts” *Phys. Rev. Lett.* **101**,026803 (2008).
2. C. Riedl C. Coletti, T. Iwasaki, A.A. Zakharov, U. Starke “Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation” *Phys.Rev. Lett.* **103**, 246804 (2009).
3. A.M. Shikin, D. Farias, K.H. Rieder “Phonon stiffening induced by copper intercalation in monolayer graphite on Ni(111)” *Europhys. Lett.* **44**, 44 (1998).
4. A.M. Shikin, D. Farias, V.K. Adamchuk, K.H. Rieder “Surface phonon dispersion of a graphite monolayer adsorbed on Ni(111) and its modification caused by intercalation of Yb, La and Cu layers” *Surf. Sci.* **424**, 155-167 (1999).
5. D. Farias, A.M. Shikin, K.H. Rieder, Yu.S. Dedkov “Synthesis of a weakly bonded graphite monolayer on Ni(111) by intercalation of silver” *J. Phys.:Condens. Matter* **11**, 8453 (1999).
6. D. Farias, K.H. Rieder, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, T. Tanaka, C.Oshima “Modification of the surface phonon dispersion of a graphite monolayer adsorbed on Ni(111) caused by intercalation of Yb, Cu and Ag” *Surf. Sci.* **454/456**, 437-441 (2000).
7. A. Varykhalov, J. Sanchez-Barriga, A.M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A.Rybkin et al. “Electronic and Magnetic Properties of Quasifreestanding Graphene on Ni” *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157601 (2008).
8. A.Gruneis, D.V. Vyalikh “Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface” *Phys. Rev. B* **77**, 193401 (2008).
9. A.Varykhalov, J. Sanchez-Barriga, A.M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin et al.“Electronic and Magnetic Properties of Quasifreestanding Graphene on Ni” *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157601 (2008).
10. A.Gruneis, D.V. Vyalikh “Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface” *Phys. Rev. B* **77**, 193401 (2008).
11. K.S. Novoselov , A.K. Geim , S.V. Morozov, D. Jiang , Y. Zhang , S.V. Dubonos et al. “Electric field effect in atomically thin carbon films” *Science* **306**, 666-669 (2004).
12. G.Sh Shmavonyan, G.G Sevoyan, V.M. Aroutiounian “Enlarging the surface area of monolayer of graphene synthesized by mechanical exfoliation” *Armenian Journal of Physics* **6** (1), 1-6 (2013).
13. J. Chan, A. Venugopal, A. Pirkle, S. McDonnell, D. Hinojos, C.W. Magnuson, et al.“Reducing extrinsic performance-limiting factors in graphene grown by chemical vapor deposition” *ACS Nano* **6**(4), 3224-3229 (2012).
14. X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, et al.“Transfer of large-area graphene film for high-performance transparent conductive electrodes” *Nano Letters* **9**, 4359-4363, (2009).
15. W. Regan, N. Alem, B. Alemán, B. Geng, Ç. Girit, L. Maserati et al. “A direct transfer of layer-area graphene” *Applied Physics Letters* **96**, 113102 (2010).
16. V. Geringer, D. Subramaniam, A.K. Michel, B. Szafranek, D. Schall, A. Georgi et al.“Electrical transport and low-temperature scanning tunneling microscopy of microsoldered graphene” *Appl. Phys. Lett.* **96**, 082114 (2010).
17. N. Ligato, A. Cupolillo, L.S. Caputi “Study of the intercalation of graphene on Ni(111) with Cs atoms: towards the quasi-free graphene” *Thin Solid Films* **543**, 59-62 (2013).

18. A. Cupolillo, N. Ligato, L.S. Caputi “Plasmon dispersion in quasi-freestanding graphene on Ni(111)” *Appl. Phys. Lett.* **102**, 111609 (2013).
19. A. M. Shikin, V. K. Adamchuk, K.-H. Rieder “Formation of quasi-free graphene on the Ni(111) surface with intercalated Cu, Ag, and Au layers” *Physics of the Solid State* **51** (11), 2390-2400 (2009).
20. S. Lizzit, R. Larciprete, P. Lacovig, M. Dalmiglio, F. Orlando, A. Baraldi, et al. “Transfer-free electrical insulation of epitaxial graphene from its metal substrate” *Nano Lett.* **12**, 4503–4507 (2012).
21. P. Sutter, J.T. Sadowski, E.A. Sutter “Chemistry under Cover: Tuning Metal-Graphene Interaction by Reactive Intercalation”, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (23), 8175–8179 (2010).
22. E.N. Voloshina, A. Generalov, M. Weser, S. Böttcher, K. Horn, Yu.S. Dedkov “Structural and electronic properties of the graphene/Al/Ni(111) intercalation-like system”, *New Journal of Physics* **13**, 113028 (2011).
23. A. Kimouche, O. Renault, S. Samaddar, C. Winkelmann, H. Courtois, O. Fruchart et al. “Modulating charge density and inelastic optical response in graphene by atmospheric pressure localized intercalation through wrinkles” *Carbon* **68**, 73-79 (2014)
24. N. Kitakatsu, V. Maurice, C. Hinnen, P. Marcus “Surface hydroxylation and local structure of NiO thin films formed on Ni(111)” *Surface Science* **407**, 36-58 (1998).
25. K.W. Wulser, M.A. Langell “Temporary negative-ion resonances in the NiO(100) high-resolution electron-energy-loss spectrum” *Phys Rev B Condens Matter* **48** (12), 9006-9012 (1993).
26. B. Fromme, M. Möller, Th. Anschutz, C. Bethke, E. Kisker “Electron-Exchange Processes in the Excitations of NiO(100) Surface d States” *Phys. Rev. B* **77**, 1548 (1996).
27. A. Freitag, V. Staemmler, D. Cappus, C.A. Ventrice Jr., K. Al Shamery et al. “Electronic surface state of NiO(100)” *Chemical Physics Letters* **210**, 10-14 (1993).
28. A. Gorschlüter, H. Merz “Localized *d-d* excitations in NiO(100) and CoO(100)” *Phys. Rev. B* **49**, 17293 (1994).
29. Q. Guo, C. Xu, D.W. Goodman “Ultrathin Films of NiO on MgO (100): Studies of the Oxide-Oxide Interface” *Langmuir* **14**, 1371-1374, (1998).
30. C. Heske, R. Treusch, F.J. Himpsel, S. Kakar, L.J. Terminello, H. J. Weyer et al. “Band widening in graphite” *Phys. Rev. B* **59**, 4680 (1999).
31. M.K. Kinyanjui, C. Kramberger, T. Pichler, J.C. Meyer, P. Wachsmuth et al. “Direct probe of linearly dispersing 2D interband plasmons in a free-standing graphene monolayer” *EPL* **97** 57005 (2012).
32. C. Kramberger, R. Hambach, C. Giorgetti, M.H. Rummeli, M. Knupfer, J. Fink et al. “Linear Plasmon Dispersion in Single-Wall Carbon Nanotubes and the Collective Excitation Spectrum of Graphene” *Phys. Rev. Lett.* **100**, 196803 (2008).
33. K. Zeppenfeld *Z. Phys. A* **211**, 391 (1968).

# Appendice 1

## Crescita di film sottili di Ru(0001)

Di seguito riporto una sintesi della principale tematica di ricerca di cui mi sono occupata per un periodo di sei mesi presso il Center for Functional Nanomaterials del Brookhaven National Laboratory, Upton – New York (USA), come previsto dalla borsa di dottorato cofinanziata dalla Commissione Europea, Fondo Sociale Europeo e dalla Regione Calabria.

### A.1.1 Introduzione

Dopo un periodo iniziale di formazione, la mia attività di ricerca è stata rivolta principalmente alla crescita di film sottili di Ru(0001) su  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , attraverso “deposizione fisica da vapore” (Physical Vapour Deposition – PVD), più precisamente mediante la tecnica di sintesi *magnetron sputtering*, uno degli approcci più accreditati per il raggiungimento di film sottili su substrati. Le diverse fasi di crescita sono state monitorate attraverso spettroscopia fotoelettronica a raggi X (X-ray photoelectron spectroscopy – XPS) e microscopia a forza atomica (Atomic Force Microscopy – AFM) allo scopo di stabilire i processi di sintesi e migliorare le proprietà e la rugosità dei campioni ottenuti.

Crescere substrati ultra-sottili, monocristallini e di elevata qualità è fondamentale per la produzione di superfici da utilizzare come substrati “sacrificali”. La loro regolarità è necessaria per il raggiungimento di una buona qualità degli strati di grafene ottenuti al di sopra della loro superficie, mentre il loro esiguo spessore deve permettere una successiva rimozione del substrato e la realizzazione di grafene free-standing. Nella fattispecie, film sottili monocristallini di Ru(0001) sono stati ottenuti attraverso magnetron sputtering su substrati di zaffiro, al fine di ottenere superfici adatte per la sintesi di grafene, di buone dimensioni e con spessore monoatomico uniforme. La successiva rimozione del materiale di supporto attraverso processi di etching, permette di produrre strati di grafene di buona qualità cristallografica su un supporto isolante.

## A.1.2 Magnetron Sputtering

Il processo di *sputtering* è una delle tecniche di PVD più ampiamente utilizzata per la produzione di film sottili su substrati, attraverso l'estrazione di atomi da un materiale usato come sorgente (detto "target") e la loro condensazione sulla superficie di destinazione.

I fattori che influenzano il processo di erosione e deposizione sono diversi e complessi.

Il principio base di funzionamento prevede l'introduzione di atomi di un gas inerte – solitamente Argon, ad elevata purezza ed a bassa pressione - in camera da alto vuoto; una tensione continua tra target e substrato ionizza il gas inerte creando un plasma chiamato "glow discharge", a causa della tipica luce emessa. Gli ioni accelerati bombardano il target (catodo), provocando l'espulsione di atomi dalla superficie che vanno a depositarsi sul substrato di destinazione (anodo). Le collisioni che gli atomi espulsi dal target hanno con gli atomi del gas inerte, provocano la produzione di altri ioni ed elettroni, garantendo la continuazione del processo.

Diversi sono i metodi atti al miglioramento del processo di sputtering deposition; il sistema di *magnetron sputtering* è tra questi il più efficiente sotto l'aspetto prestazionale.

Nella tecnica di magnetron sputtering si ha, rispetto al sistema prima descritto, la sovrapposizione sul catodo di un campo magnetico. Come conseguenza di tale introduzione, gli elettroni del "glow discharge" avranno una traiettoria elicoidale lungo le linee di flusso magnetico in prossimità del target. In queste condizioni il plasma sarà maggiormente confinato in prossimità del target-catodo, in quanto gli elettroni risentiranno l'influenza del campo introdotto. Ciò comporta una sostanziale diminuzione della probabilità di possibili danni causati da elettroni e ioni di Argon casuali durante la formazione del film sulla superficie di destinazione.

Inoltre, gli elettroni viaggiano all'interno della camera per una distanza maggiore, con conseguente aumento della probabilità di ionizzare gli atomi del gas inerte e di bombardamento del target, con una maggiore efficienza del processo di sputtering.

E' importante sottolineare che in una fase successiva al bombardamento del target vengono emessi anche elettroni secondari, che determinano un aumento del numero di collisioni e, dunque, consentono l'utilizzo di tensioni di scarica e pressioni meno elevate.

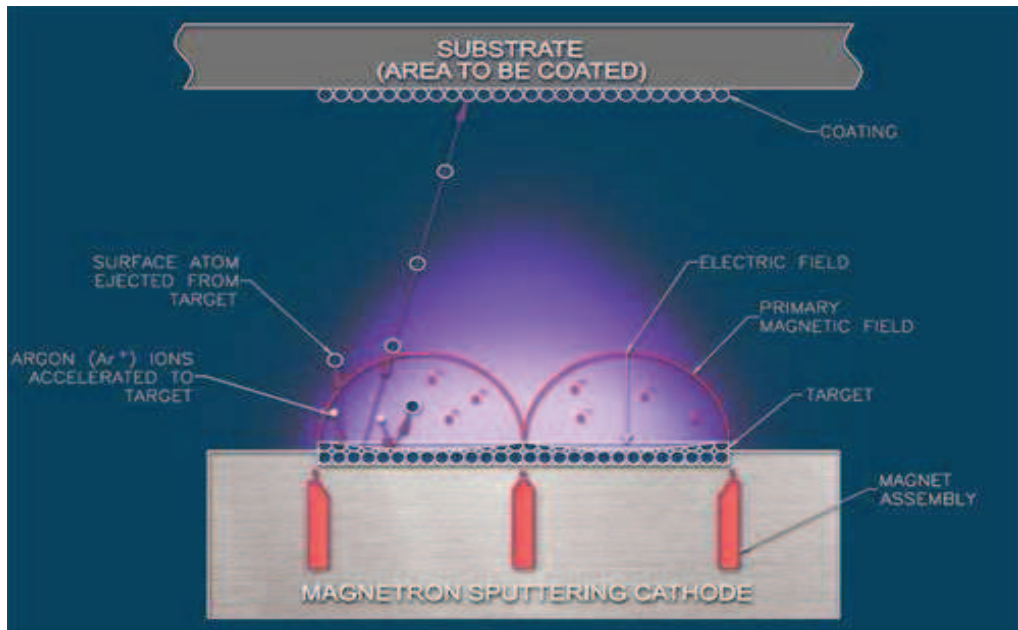


Fig.1: processo di magnetron sputtering; ioni energetici bombardano, erodendola, la superficie di un materiale bersaglio, causando l'emissione di atomi che vanno a depositarsi sul substrato di destinazione.

### A.1.3 Il Ru come materiale “temporaneo” di supporto.

Nelle ref. 1 è mostrato come i film di rutenio cresciuti sullo zaffiro siano ideali substrati per la sintesi scalabile di grafene adatto a numerose applicazioni.

Come discusso nel precedente capitolo, in molte applicazioni è richiesto che lo strato grafene sia supportato su materiali isolanti ed attualmente il metodo più diffuso prevede il trasferimento del grafene dal substrato di crescita al supporto di destinazione. Generalmente la crescita di grafene avviene su film sottili policristallini di metalli di transizione, comunemente Ni<sup>2,3</sup> e Cu<sup>4,5</sup>, sintesi seguita dal trasferimento del grafene su un supporto di destinazione. Nonostante la facilità del processo di trasferimento, tale approccio, come ampiamente detto, presenta alcune considerevoli problematiche, senza tenere presente che, nel caso del Cu la debole interazione causa la nucleazione del grafene con la produzione di nuclei multipli che determinano la crescita di “platelets” di grafene con diverse orientazioni<sup>6</sup>.

Il Ru(0001) presenta alcuni vantaggi rispetto all'utilizzo di altri TMs per la crescita epitassiale di grafene; consente, infatti, la formazione di ampi domini monocristallini di singoli strati di carbonio (centinaia di micrometri), con una presenza di difetti molto bassa. Inoltre, la forte interazione di interfaccia grafene/substrato, induce una “robusta” crescita

strato per strato con buon controllo sullo spessore<sup>7,8</sup>. Film di rutenio policristallino su SiO<sub>2</sub>/Si sono stati utilizzati come “templates” per la sintesi di grafene: sebbene i bordi di grano non limitino la grandezza dei domini dello strato di grafene<sup>1</sup>, la morfologia del substrato policristallino interferisce con l’isolamento degli strati planari di grafene. Da qui l’importanza di metodi atti alla crescita di film monocristallini di ampia area e di spessore “trascurabile”.

Nella ref.1 gli autori riportano la sintesi di Ru(0001) su substrati di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), dimostrando come la formazione di monostrati di grafene sul metallo di supporto e la successiva completa eliminazione di tale “temporaneo substrato” possa rendere possibile la produzione di grafene/zaffiro evitando il processo di trasferimento meccanico dell’ad-layer di grafene. Si può pensare di estendere tale approccio a schemi più complicati di crescita per ottenere la sintesi di grafene su supporti desiderati.

#### **A.1.4 Crescita e caratterizzazione di film sottili di Ru(0001)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

I film di rutenio sono stati cresciuti su substrati di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) attraverso la tecnica di magnetron sputtering, utilizzando un target di Ru di elevata purezza.

I parametri intervenuti nella produzione dei film sottili di rutenio sono stati diversi: la pulizia dei substrati di zaffiro, il tempo e la temperatura di anneal/degas, la pressione della camera da alto vuoto, il tempo di deposizione, la temperatura ed il tempo di riscaldamento del film prodotto. Inoltre, per il raggiungimento di film di elevata qualità è stato di fondamentale importanza introdurre continui miglioramenti all’intero sistema di sintesi.

Tali variabili sono fondamentali per la realizzazione di film monocristallini, di buona dimensione, con la minima rugosità possibile, i più adatti alla crescita di grafene di elevata qualità.

Possedere un efficace e ripetibile processo di sintesi è fondamentale in quanto la formazione del film/substrato è un passaggio intermedio nella crescita di grafene. Estrarre il substrato dalla camera da alto vuoto, per caratterizzarne le proprietà, ne comprometterebbe la qualità stessa. E’ importante dunque precedentemente poter caratterizzare e riprodurre con estrema affidabilità il processo di sintesi del film in quanto la sua qualità non potrà più essere verificata durante l’intero processo di produzione del grafene.



Di seguito riporto alcune immagini AFM relative a campioni di film di Ru(0001) di diversa qualità e rugosità.

Come si può osservare, nei primi processi di crescita sono stati ottenuti substrati di Ru policristallino ad elevata rugosità; perfezionando la tecnica di sintesi, intervenendo di volta in volta sui parametri di controllo dell'intero processo, sono stati ottenuti film monocristallini sebbene ancora con una superficie altamente rugosa. Un continuo e paziente lavoro di perfezionamento mi ha consentito di ottenere substrati di Ru monocristallini di elevata qualità come dimostrato dalle ultimi immagini AFM nelle quali la rugosità del film è inferiore a 2nm.

Fig.1: Immagini AFM di film di Ru policristallino per diverse dimensioni delle regioni analizzate

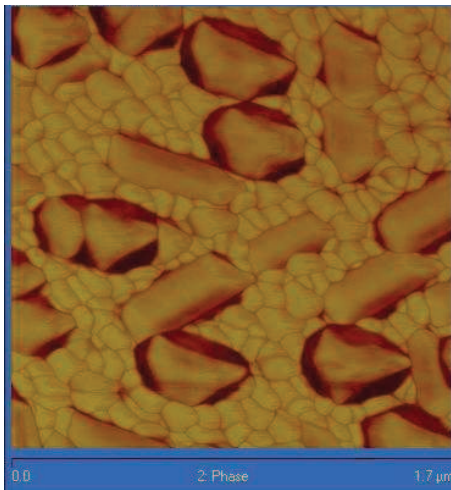
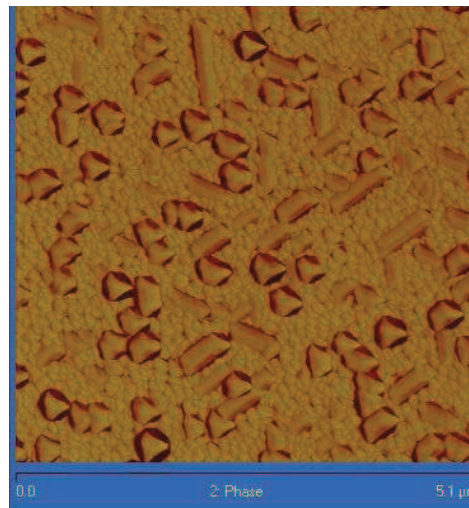
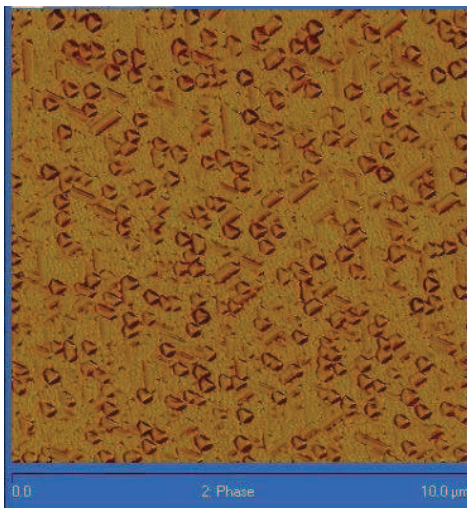
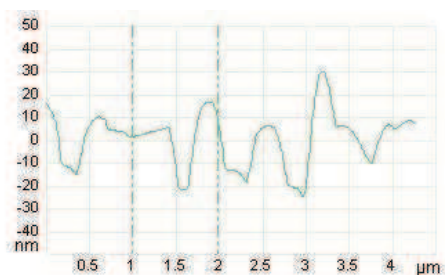
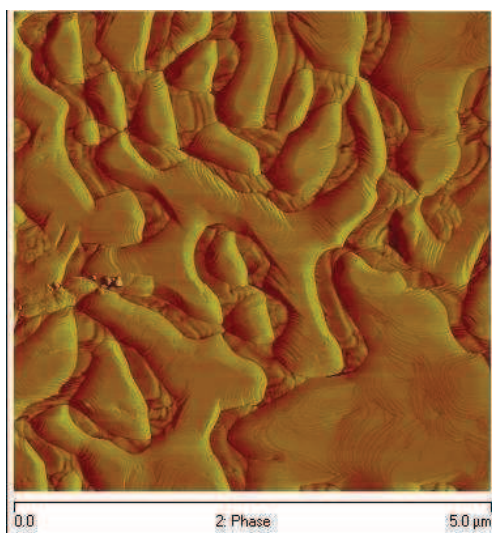
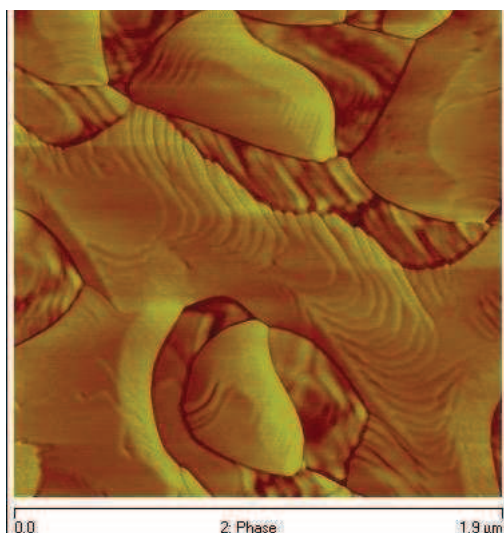
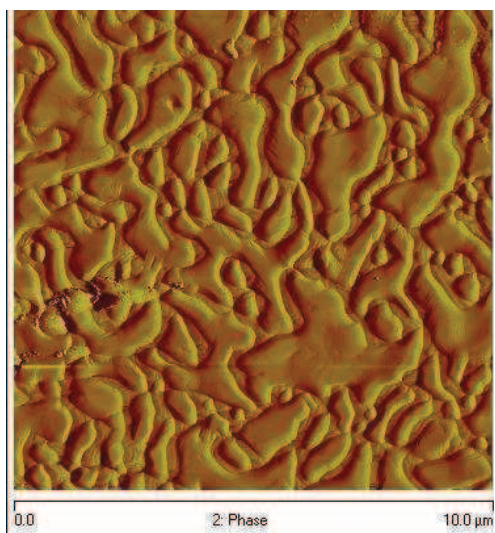
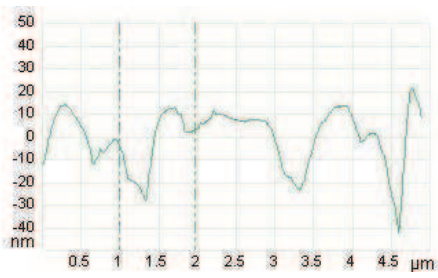
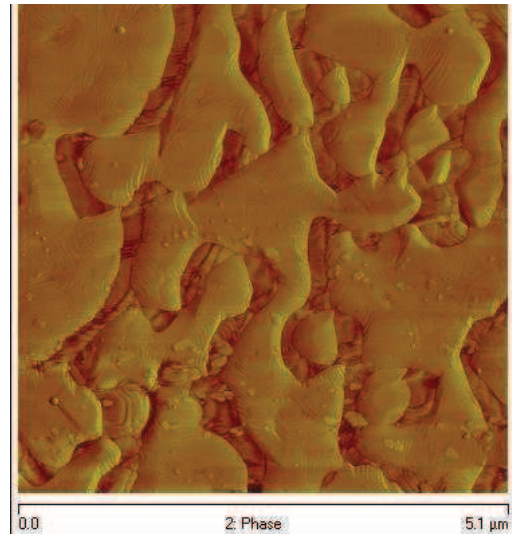
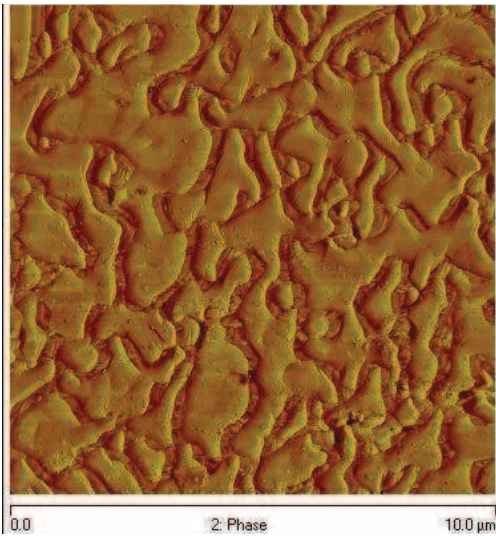
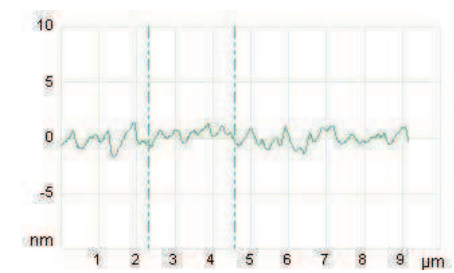
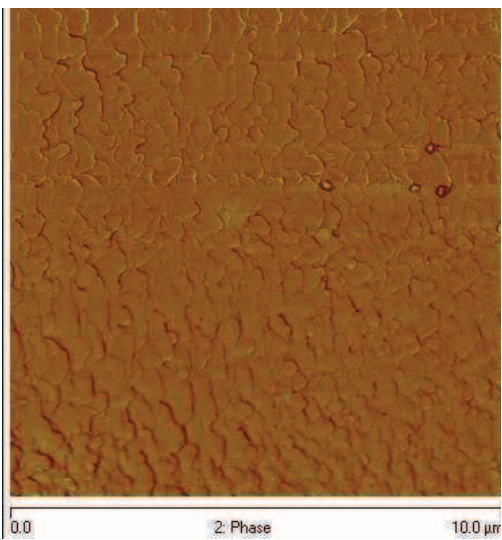
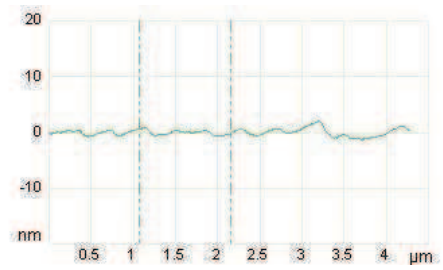
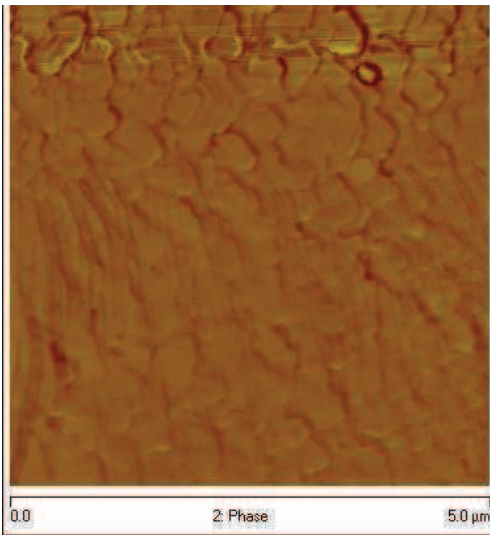
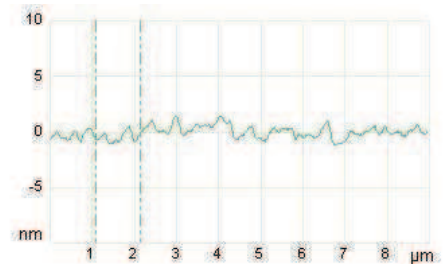
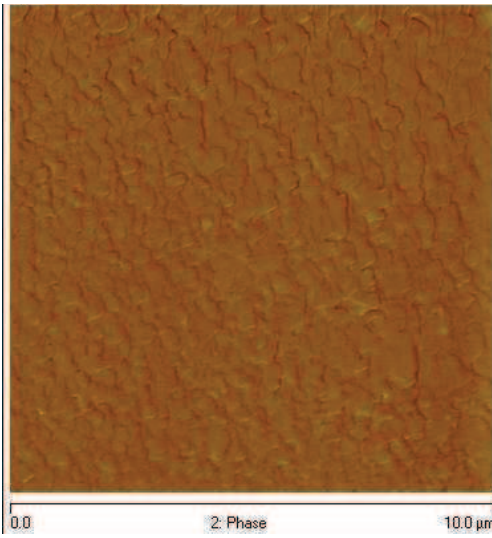


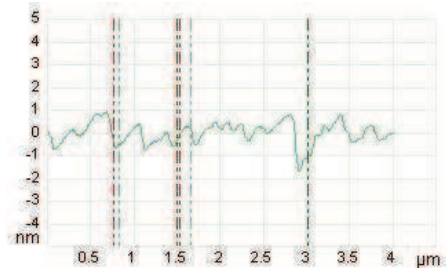
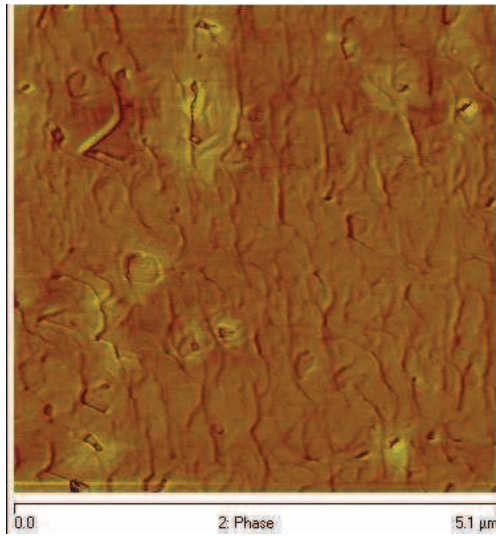
Fig.2: Immagini AFM di film di Ru monocristallino per diverse dimensioni delle regioni analizzate. Nell'immagine in basso a destra è riportato un profilo di rugosità su una dimensione di 5  $\mu\text{m}$





Immagini AFM di film di Ru monocristallino per diverse dimensioni delle regioni analizzate. Accanto ad ogni immagine è riportato il corrispondente profilo di rugosità.





Cresciuti i film di rutenio, ultra-sottili, monocristallini e con la più bassa rugosità possibile, si è proceduto alla crescita epitassiale di monolayer di graphene sui campioni sintetizzati, attività ancora in corso quando è terminato il mio periodo di ricerca all'estero.

## References

1. E. Sutter, P. Albrecht, P. Sutter “Graphene growth on polycrystalline Ru thin films” *Appl. Phys. Lett.* **95**, 133109 (2009).
2. A. Reina, S. Thiele, X.T. Jia, S. Bhaviripudi, M.S. Dresselhaus, J.A. Schaefer et al. “Growth of large-area single- and Bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces” *Nano Res.* **2**, 509-516 (2009).
3. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim et al. “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes” *Nature* **457**, 706-710 (2009).
4. X.S. Li, W.W. Cai, J.H. An, S. Kim, J. Nah, D.X. Yang, et al. “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils” *Science* **324**, 1312 (2009).
5. S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X.F. Xu, J S. Park, Y. Zheng et al. “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes” *Nat. Nanotechnol.* **5**, 574 (2010).
6. L. Gao, J.R. Guest, N.P. Guisinger “Epitaxial Graphene on Cu(111)” *Nano Lett.* **10**, 3512 (2010).
7. P. W. Sutter, J.I. Flege, E.A. Sutter “Epitaxial graphene on ruthenium” *Nature Mater.* **7**, 406 (2008).
8. P. Sutter, M.S. Hybertsen, J.T. Sadowski, E. Sutter “Electronic Structure of Few-Layer Epitaxial Graphene on Ru(0001)” *Nano Lett.* **9**, 2654 (2009).

## Appendice 2

# Spettroscopia di perdita di energia degli elettroni (Electron Energy-Loss Spectroscopy – EELS)

Nello studio dei sistemi a bassa dimensionalità è fondamentale una completa e puntuale comprensione dei plasmoni e del carattere della loro curva di dispersione. La spettroscopia di perdita di energia degli elettroni (EELS) è la tecnica di indagine più appropriata per ottenere tali informazioni. In questo capitolo presento gli aspetti teorici fondamentali dell'EELS, l'assetto sperimentale nel caso della geometria in riflessione, per poi passare al caso dei plasmoni di superficie bidimensionali, in modo da poter comprendere come uno studio di questo tipo possa dare una completa indicazione sulla natura delle oscillazioni elettroniche del sistema investigato.

### A.2.1 Introduzione

Nello studio delle proprietà elettroniche di un solido possono essere utilizzate differenti particelle sonda, tra cui gli elettroni. La spettroscopia EEL si basa sull'analisi delle perdite subite da un fascio primario di elettroni in seguito alla sua interazione con il campione, perdite che sono dovute sostanzialmente a tre diversi processi:

- eccitazioni vibrazionali reticolari di atomi appartenenti alla superficie pulita e/o specie atomiche e molecolari adsorbite;
- eccitazioni dovute a transizioni elettroniche che coinvolgono la banda di valenza, a singola particella (transizioni di interbanda o intrabanda) o collettive (plasmoni di superficie o di volume);
- eccitazioni che interessano gli stati elettronici profondi .

L'insieme di queste possibili eccitazioni si estende su un ampio intervallo energetico, da poche decine di meV (fononi o vibrazioni atomiche) fino a diverse centinaia di eV di perdita (energie necessarie per eccitare gli elettroni di core).

Da un punto di vista sperimentale, la spettroscopia di perdita di energia degli elettroni presenta alcuni vantaggi rispetto alla spettroscopia che impiega radiazione

elettromagnetica. Ad esempio l'EELS consente di poter variare in modo semplice l'energia del fascio primario, permettendo così l'accesso ad un ampio intervallo energetico attraverso l'utilizzo dello stesso apparato sperimentale. Inoltre, la scarsa penetrazione degli elettroni nel campione rende l'EELS nella geometria in riflessione molto più sensibile alla superficie rispetto alla spettroscopia ottica.

Le prime trattazioni sulla spettroscopia di perdita di energia degli elettroni si riferiscono alla geometria in trasmissione, in cui fasci elettronici ad elevata energia (50-200 keV) attraversano campioni sottili autosostenuti<sup>1-4</sup>. In questo tipo di assetto sperimentale, le informazioni ottenute riguardano le proprietà di volume del solido.

La spettroscopia EEL nella geometria in riflessione è invece utilizzata per investigare i modi di superficie. Le prime trattazioni di questo secondo approccio si devono allo studio di Lucas e Šunjić<sup>5</sup> ed ai successivi lavori di Evans e Mills<sup>6,7</sup>.

### **A.2.2 Aspetti teorici**

La risposta di un mezzo materiale continuo ed omogeneo ad un campo esterno può essere descritta attraverso la teoria dielettrica.

Un elettrone che si avvicina ad un mezzo dielettrico genera un campo coulombiano la cui azione è a lungo raggio e, conseguentemente, all'interno del materiale la carica si ridistribuisce in modo da schermarlo. Le fluttuazioni di carica indotte nel mezzo dalla perturbazione esterna saranno dunque collegate alla risposta dielettrica del mezzo (funzione della frequenza e del vettore d'onda della perturbazione esterna), mentre l'energia trasferita durante l'interazione dipenderà dalla variazione della densità di energia del campo elettrico all'interno del solido.

A causa di fenomeni di interazione anelastica, un elettrone in un solido guadagna energia  $\hbar\omega$  ed impulso  $\hbar\mathbf{q}$ , laddove un elettrone incidente subisca una corrispondente perdita di energia  $\Delta E$  ed impulso  $\Delta\mathbf{K}$ . Se definiamo  $P(\mathbf{q}, \omega)$  la probabilità di assorbimento per unità di lunghezza in funzione del momento  $\mathbf{q}$  scambiato e della frequenza  $\omega$ , si può dimostrare come essa dipenda dalla funzione dielettrica del solido investigato.

Più precisamente, l'elettrone sonda può essere descritto da una distribuzione di carica assimilabile ad una delta di Dirac, responsabile di un potenziale di interazione dato dalla sovrapposizione del potenziale associato all'elettrone sonda e di quello generato dalla ridistribuzione di carica indotta nel mezzo:



$$\rho(\mathbf{r},t) = -e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{vt}).$$

L'equazione di Poisson mette in relazione la costante dielettrica del materiale con tale potenziale totale di interazione, secondo questa espressione:

$$\epsilon(\mathbf{q},\omega) \nabla^2 \varphi(\mathbf{r},t) = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{vt}).$$

Nello spazio di Fourier, la trasformata della funzione  $\varphi(\mathbf{r},t)$  diventa

$$\varphi(\mathbf{q},\omega) = 8\pi^2 e / [q^2 \epsilon(\mathbf{q},\omega)].$$

La perdita di energia che l'elettrone subisce, per unità di lunghezza nel mezzo, è data da  $eE_x/r=vt$  dove  $E_x$  è la componente del campo elettrico rispetto alla direzione  $x$ , perpendicolare alla superficie.

Sapendo che

$$E(\mathbf{r},t) = -\nabla\varphi(\mathbf{r},t) = -i \int \mathbf{q} d\mathbf{q} \int d\omega \varphi(\mathbf{q},\omega) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

e usando per  $\varphi(\mathbf{q},\omega)$  l'espressione trovata precedentemente, otteniamo la probabilità di perdita di energia per unità di lunghezza in funzione del momento  $\mathbf{q}$  scambiato e della frequenza  $\omega$  :

$$P(\mathbf{q},\omega) = (e^2 / q^2 \pi^2 \hbar \omega) \{- \text{Im}[1/ \epsilon(\mathbf{q},\omega)]\},$$

dove

$$- \text{Im}(1/ \epsilon) = - \text{Im}[ 1/ (\epsilon_1 + i\epsilon_2)] = -\text{Im}[(\epsilon_1 - i\epsilon_2)/ (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)] = \epsilon_2/ (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2).$$

La quantità  $-\text{Im}[1/\epsilon(\mathbf{q},\omega)]$  è chiamata *funzione di perdita di volume* e descrive le interazioni anelastiche di elettroni molto energetici che attraversano il campione.

Notiamo come un massimo della funzione di perdita si ha ogni volta in cui  $\epsilon_1 = 0$  ed  $\epsilon_2 \approx 0$ .

Questo tipo di trattazione è utilizzata nella spettroscopia EELS in trasmissione per la quale, sfruttando il libero cammino libero degli elettroni con energia compresa tra 50 e 200 keV, è possibile studiare le proprietà di volume del campione investigato analizzando l'intensità degli elettroni trasmessi in funzione della loro energia persa.

### A.2.3 La funzione dielettrica

Classicamente, il comportamento degli elettroni in un solido è descritto dal modello di Drude o da quello di Lorentz<sup>8</sup>.

Nel primo si considerano gli elettroni del solido come un gas di elettroni liberi non soggetto al potenziale atomico. Questo tipo di approssimazione descrive bene i materiali che presentano banda di valenza semipiena, quindi buoni conduttori.

In questo caso la funzione dielettrica, nel limite di  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ , è scritta come

$$\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + i\omega/\tau)$$

dove  $\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m_e$  è la *frequenza di plasma* e  $\tau$  è il *tempo di rilassamento* che tiene conto delle interazioni tra gli elettroni. Notiamo come  $\omega_p$  sia legata alla densità degli elettroni coinvolti.

In Fig.1 sono riportati gli andamenti della parte reale ed immaginaria di  $\epsilon(\omega)$  e della funzione di perdita nel modello ad elettrone libero

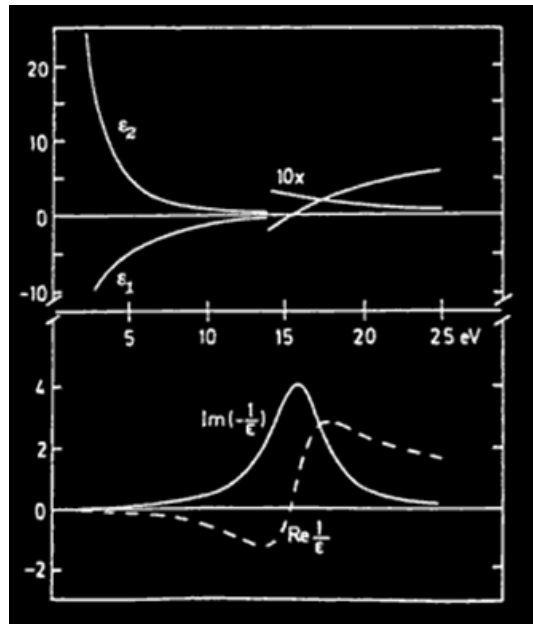


Fig.1: nella figura in alto vengono riportati gli andamenti della parte reale ed immaginaria della funzione dielettrica secondo il modello ad elettrone libero, mentre nella figura in basso sono riportati gli andamenti della parte reale ed immaginaria della funzione di perdita (ref. 9).

Notiamo come la parte immaginaria della costante dielettrica,  $\epsilon_2$ , non mostri alcuna struttura, indicando come un gas di elettroni liberi non dia luogo ad alcun fenomeno di assorbimento ottico. L'andamento di  $\text{Im}(-1/\epsilon)$  esibisce invece un massimo in corrispondenza della frequenza di plasma  $\omega_p$ , la cui natura è riconducibile a quella di un modo plasmonico (*plasmon di intrabanda*) con energia  $\hbar\omega_p$  compresa fra qualche eV e poche decine di eV.

La presenza di elettroni legati in un solido è meglio descritta dal modello dell'oscillatore di Lorentz; tale approccio è in generale una buona approssimazione per i semiconduttori, gli isolanti e per tutti quei metalli in cui siano presenti elettroni legati (ad esempio elettroni  $d$ ). In questo caso l'espressione della funzione dielettrica, nel limite di  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ , è data da

$$\epsilon(\omega) = 1 + \omega_p^2 / (\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega/\tau).$$

In Fig.2 sono riportati l'andamento della parte reale ed immaginaria di  $\epsilon(\omega)$  e della funzione di perdita:

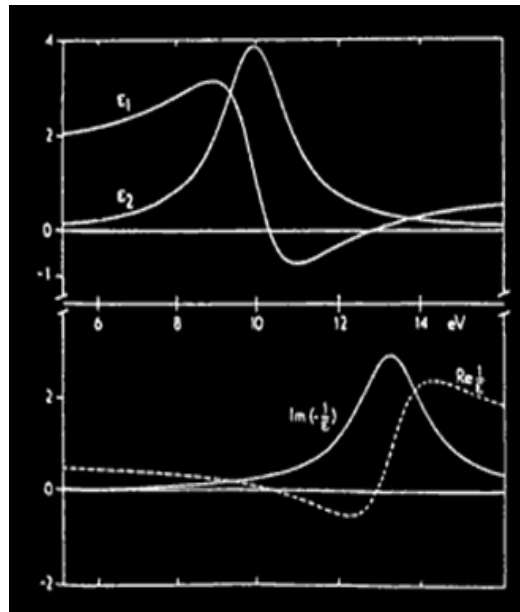


Fig.2: nella figura in alto vengono riportati gli andamenti della parte reale ed immaginaria della funzione dielettrica secondo il modello di Lorentz, mentre nella figura in basso sono riportati gli andamenti della parte reale ed immaginaria della funzione di perdita (ref. 9).

Come si può notare la  $\epsilon_2$  esibisce un massimo ad una frequenza  $\omega_0$ , indicando come la presenza di elettroni legati dia luogo a massimi della funzione di assorbimento in un esperimento ottico. Per  $\omega > \omega_0$  ed in corrispondenza ad  $\epsilon_1 \sim 0$ , è evidente invece un massimo nella funzione di perdita la cui natura è riconducibile a quella di un modo plasmonico (*plasmone di interbanda*). Si deduce che i massimi della funzione di perdita non coincidono con i massimi di  $\epsilon_2$ . Ciò che si osserva in un esperimento condotto con radiazione elettromagnetica è l'assorbimento di un fotone in corrispondenza ad una transizione elettronica a singola particella, da uno stato occupato della banda di valenza ad uno vuoto; nel caso dell'EELS invece la transizione a singola particella è seguita dalla risposta collettiva del mezzo, determinando così una energia di perdita a frequenze più alte rispetto alla frequenza di assorbimento ottico.

La funzione di perdita

$$- \operatorname{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) = \left(\frac{1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}\right) = \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}\right)$$

ricavata per la trattazione dell'EELS in trasmissione, non è in grado di descrivere le eccitazioni collettive che si propagano sulla superficie, ben trattate dalla teoria di Mills<sup>10</sup> che descrive i processi di diffusione anelastica in superficie come dovuti a fluttuazioni di densità di carica indotti da un elettrone incidente in un mezzo semi-infinito. In questo caso, dal momento che il processo ha luogo in superficie, occorre tenere in considerazione sia la costante dielettrica del mezzo che quella del vuoto, da qui l'origine del termine +1 al denominatore. In questo caso la funzione di perdita è proporzionale a

$$- \operatorname{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon + 1}\right) = - \operatorname{Im}\left(\frac{1}{(\varepsilon_1 + 1) + \varepsilon_2}\right) = \left(\frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 1)^2 + \varepsilon_2^2}\right)$$

chiamata *funzione di perdita di superficie*.

Un polo nel denominatore, corrispondente alle condizioni per cui  $\varepsilon_1 + 1 = 0$  e  $\varepsilon_2 \approx 0$ , dà luogo ad un massimo nell'intensità degli elettroni retrodiffusi anelasticamente. Questo andamento può essere spiegato con le stesse considerazioni riportate per la funzione di perdita di volume.

#### **A.2.4 Geometria sperimentale nell'EELS in riflessione**

Le eccitazioni elettroniche confinate ai primi strati superficie del campione, vengono meglio rilevate attraverso la spettroscopia EEL in riflessione dal momento che l'elettrone incidente "sperimenta" due volte la superficie ed il suo libero cammino medio è così breve da poter trascurare lo scattering di volume.

Nell'assetto sperimentale dell'EELS in riflessione, un fascio elettronico con energia  $E_i$  incide sulla superficie del campione ad un angolo  $\theta_i$  rispetto alla normale alla superficie e viene riflesso ad un angolo  $\theta_s$  con energia  $E_s = E_i - \Delta E$  (Fig.3).

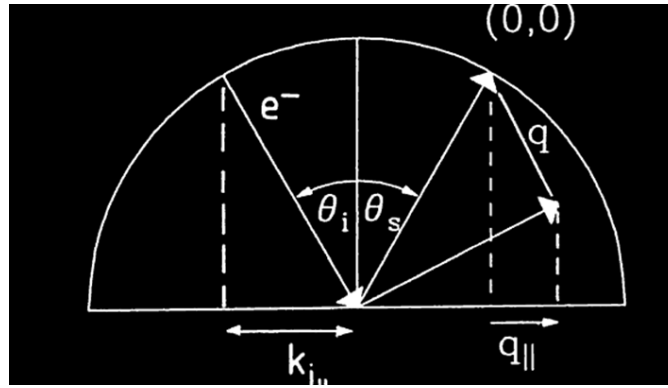


Fig.3: geometria di un esperimento EELS in riflessione. La direzione speculare, corrispondente all'evento elastico di Bragg (0,0), è presa come riferimento rispetto alla quale vengono calcolati i vettori d'onda, paralleli alla superficie ( $\mathbf{q}_{\parallel}$ ), scambiati con il cristallo (ref. 9).

Dalle leggi di conservazione dell'energia e del momento riferita alla superficie

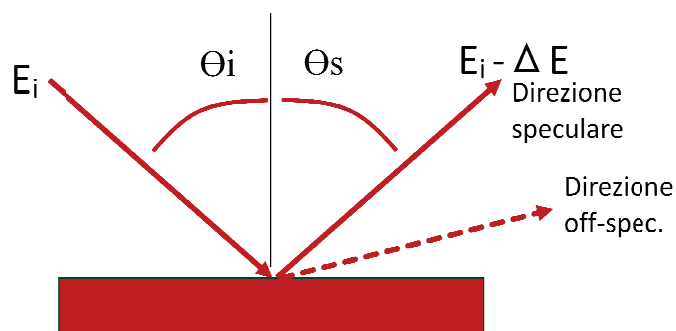
$$E_s = E_i - \Delta E$$

$$\mathbf{k}_{s\parallel} = \mathbf{k}_{i\parallel} - \mathbf{q}_{\parallel},$$

possiamo risalire a  $\Delta E$ , energia persa dall'elettrone nella sua interazione con il campione e, se la geometria di scattering consente di determinare con buona precisione sia l'angolo di incidenza che quello di diffusione, possiamo determinare  $\mathbf{q}_{\parallel}$ , componente parallela alla superficie del momento scambiato

$$\mathbf{q}_{\parallel} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m} \left[ \sqrt{E_i} \sin \vartheta_i - \sqrt{E_i - \Delta E} \sin \vartheta_s \right].$$

Variando l'angolo di analisi rileviamo l'energia del fascio in seguito alla interazione con il campione:



Pertanto, attraverso esperimenti realizzati utilizzando fasci elettronici monocromatizzati ed analizzatori risolti in angolo, è possibile derivare informazioni sulle curve di dispersione  $\omega$  vs  $\mathbf{q}_{\parallel}$  di quelle eccitazioni collettive che si propagano sulla superficie del campione.

### A.2.5 Curve di dispersione plasmoniche nei sistemi 2D

Un gas di elettroni strettamente bidimensionale è definito come un sistema di particelle interagenti e confinate a muoversi in un piano. Tra gli aspetti più studiati della fisica dei sistemi bidimensionale rientrano il calcolo della densità degli stati e della funzione dielettrica<sup>11</sup>.

Nel 1967 Stern<sup>12</sup> discusse per la prima volta la risposta dielettrica di un gas di elettroni bidimensionale, trovando che l'energia del plasmon di intrabanda 2D è proporzionale alla radice quadrata del vettore d'onda  $\mathbf{q}$  parallelo al piano. Questo andamento si discosta decisamente da quello quadratico ottenuto per plasmoni di superficie in sistemi tridimensionali, permettendo così di fare una distinzione tra la natura delle eccitazioni elettroniche collettive in sistemi puramente bidimensionali e quella delle eccitazioni elettroniche collettive di superficie appartenenti a sistemi di volume. La dipendenza funzionale che mette in relazione la frequenza dell'eccitazione con il suo vettore d'onda riportata nella trattazione teorica di Stern<sup>12</sup> è la seguente:

$$\omega_{2D} = \left[ \frac{4\pi n e^2}{m(1 + \epsilon_0)} |q| + \frac{3}{4} v_F^2 q^2 + \dots \right]^{\frac{1}{2}}$$

come si può notare la curva di dispersione ha inizio nell'origine dello spazio  $(\omega, q)$ , ovvero, la frequenza dell'eccitazione si riduce a zero nel limite di  $q \rightarrow 0$ .

In analogia ai plasmoni bidimensionali di intrabanda, nel caso di plasmoni 2D dovuti a transizioni di interbanda, la relazione di dispersione riportata in letteratura<sup>13</sup> è la seguente:

$$\omega_p^2 = \beta + \gamma q,$$

dove nel termine  $\beta$ , l'energia del plasmon per  $q = 0$ , confluisce un primo contributo dovuto alla transizione elettronica a singola particella tra la banda di valenza e quella di conduzione ed un secondo che tiene conto della risposta dielettrica collettiva. Il termine  $\gamma$  che compare nell'espressione esprime invece il termine di polarizzazione del modo collettivo, assumendo un valore maggiore di zero nel caso in cui la polarizzazione avvenga lungo il piano, un valore negativo nel caso in cui la polarizzazione avviene perpendicolarmente al piano. Notiamo come in questo caso la frequenza dell'eccitazione abbia un valore finito nel limite di  $q \rightarrow 0$ .

## References

1. H. Raether "Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons" *Springer Tracts in Modern Physics*, (1980).
2. D. Pines "Collective Energy Losses in Solids" *Rev. Mod. Phys.* **28**, 184 (1956).
3. D. Bohm and D. Pines "A collective description of electron interactions: III. Coulomb interactions in a degenerate electron gas" *Phys. Rev.* **92**, 609 (1953).
4. R.H. Ritchie "Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films" *Phys. Rev.* **106**, 874 (1957).
5. A.A. Lucas and M. Šunjić "Fast-Electron Spectroscopy of Surface Excitations" *Phys. Rev. Lett.* **26**, 229 (1971).
6. E. Evans and D.L. Mills, "Theory of Inelastic Scattering of Slow Electrons by Long-Wavelength Surface Optical Phonons" *Phys. Rev. B* **5**, 4126 (1972).
7. E. Evans and D.L. Mills "Theory of Inelastic Scattering of Slow Electrons by Long-Wavelength Surface of Optical Phonons: Multiphonon Processes" *Phys. Rev. B* **7**, 853 (1973).
8. F. Wooten "Optical Properties of Solids" *Acc. Press*, (1972).
9. M. De Crescenzi, M.N. Piancastelli "Electron Scattering and Related Spectroscopies" *World Scientific* (1997).
10. D.L. Mills, *Surf. Sci.* **48**, 59 (1975).
11. T. Ando, A.B. Fowler, F. Stern "Electronic properties of two-dimensional systems" *Rev. Mod. Phys.* **54**, 437-452 (1982).
12. F. Stern "Polarizability of a Two-Dimensional Electron Gas" *Phys. Rev. Lett.* **18**, 546 (1967).
13. M. Nakayama, T. Kato, K. Ohtomi "Theory of the intersurfacedband plasmon" *Solid State Communi.* **50**, 409 (1984).

# Conclusioni

E' sorprendente come il grafene sia passato dall'essere considerato una sorta di oggetto matematico non realizzabile nella realtà, a rappresentare un materiale che racchiude in sé talmente tante proprietà che i possibili campi di applicazioni sono innumerevoli e disparati. Se, infatti, anche solo alcune delle promesse fatte sul grafene saranno mantenute, questo singolo strato di atomi di carbonio entrerà di diritto nella storia di fianco a materiali come la plastica o il silicio e la nostra vita sarà, in un certo senso, più piatta.

Eppure, nonostante il grafene entusiasmi da tempo il mondo della ricerca sia accademica che industriale, ancora deve essere creato un ponte tra ricerca ed industria.

Da un punto di vista connesso alle applicazioni, la crescita di monostrati di grafite su substrati metallici permette di ottenere campioni eccellenti, ampi ed uniformi, con un buon controllo sullo spessore e sulla qualità cristallina. Ciò, unito alla possibilità di poter trasferire lo strato ottenuto dalla superficie di crescita ad un desiderato supporto di destinazione, isolante o polimerico, rende la sintesi di grafene su substrati metallici un approccio più che promettente per la produzione di campioni con caratteristiche eccellenti ed idonee allo sviluppo della cosiddetta "industria del grafene". Trovare metodi che coniughino una buona qualità dello strato ottenuto con una ridotta o mancata interazione rispetto alla superficie di crescita è, pertanto, un passaggio importante per le possibili applicazioni.

In questo lavoro di dottorato ho presentato alcuni studi sul grafene ottenuto sulla superficie di Ni; mediante lo studio delle proprietà collettive è stato possibile trarre importanti informazioni sulla forza di interazione grafene-substrato e su come questa possa essere opportunamente controllata e, addirittura, soppressa.

Lo studio del grafene su superfici di nickel con diversa simmetria ha evidenziato come l'incommensurabilità reticolare comporti una minore forza d'interazione tra l'ad-layer di carbonio ed il metallo sottostante. Numerose applicazioni richiedono la presenza di un substrato isolante al di sotto dello strato di carbonio, attualmente i metodi più utilizzati per ottenere tale scopo prevedono un trasferimento del grafene dalla superficie di sintesi al substrato desiderato; tuttavia, tali processi di trasferimento inducono spesso un indesiderato deterioramento nella qualità del singolo strato grafiteo, che finisce per comprometterne le straordinarie proprietà. In questo lavoro è stato riportato uno studio del grafene cresciuto sul



Ni(111), in seguito al processo di intercalazione di atomi di ossigeno all'interfaccia del sistema. Tramite un'investigazione sulle proprietà elettroniche collettive, è stato possibile verificare come un approccio di questo tipo determini la transizione da un grafene di ottima qualità, ma fortemente interagente con il substrato di crescita, ad uno strato di carbonio che mostra le peculiari caratteristiche del grafene free-standing. Inoltre, dal confronto delle proprietà elettroniche del NiO cresciuto sul Ni(111) a 520K con quelle del sistema grafene/O/Ni(111), è stato possibile affermare come l'inserimento di atomi di ossigeno sotto l'ad-layer di grafene abbia determinato la formazione di isole di ossido sotto lo strato di carbonio e l'ottenimento del sistema grafene/ossido, fondamentale nel campo applicativo.

Questo lavoro di tesi si colloca, così, a metà strada tra la ricerca strettamente accademica ed i problemi pratici che vincolano il grafene a materiale da laboratorio; solo se gli sforzi della ricerca accademica saranno finalizzati alla loro risoluzione, le straordinarie peculiarità del grafene potranno essere sfruttate per migliorare la vita di tutti noi.

# **Pubblicazioni**

Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/carbon](http://www.elsevier.com/locate/carbon)

# Two-dimensional character of the interface- $\pi$ plasmon in epitaxial graphene on Ni(111)

A. Cupolillo, N. Ligato, L.S. Caputi \*

Department of Physics, University of Calabria, Ponte P. Bucci Cubo 33C, 87036 Rende, Cosenza, Italy

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 2 November 2011

Accepted 5 February 2012

Available online 14 February 2012

## ABSTRACT

The graphene/Ni(111) system has been studied by angle-resolved electron-energy-loss spectroscopy. The interface- $\pi$  plasmon, related to interband transitions involving hybridized states at the K point of the hexagonal Brillouin zone, has been measured at different scattering geometries. The resulting dispersion curve exhibits a square root behavior, indicating the Two-dimensional (2D) character of the interface collective excitation.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Since his isolation in 2007 [1], graphene is one of the most investigated systems mainly because of the peculiar behavior of its  $\pi$  bands, which at the K point of the hexagonal Brillouin zone (BZ) give rise to the so-called Dirac cones [2]. Among the different methods used to synthesize graphene layers, the decomposition of hydrocarbons on transition metal surfaces has been shown to be the most suitable to obtain large area samples [3,4]. The similarity between the graphene nearest neighbor distance and the distance between atop and fcc sites on Ni(111) (1.42 vs. 1.44 Å), makes it possible to obtain on this surface a graphene layer in nearly perfect register with the substrate [4]. LEED *I*-V experiments allowed to conclude that in the favorable adsorption model of graphene on Ni(111), half of the carbon atoms are located atop surface Ni atoms, and the other half in threefold fcc sites [5]. Such a model, with a graphene-Ni interlayer distance of 2.13 Å, has been confirmed by first-principles calculations, in which it is also shown that the strong hybridization between carbon  $p_z$  and Ni 3d electrons leads to the appearance of interface states at the K and M points of the BZ and to the loss of the Dirac cones at K [6]. Moreover, a shift of the  $\pi$  band towards higher binding energies was predicted. These findings are in good agreement with ARUPS investigations [7,8]. The appearance of interface states above the Fermi level is strictly connected

to a loss of the  $\pi$  character of the typical empty band of graphene between the K and M points of the BZ. Such modifications would reflect itself in the collective electronic properties of the graphene/Ni(111) with respect to suspended or weakly interacting graphene.

The surface-sensitive electron-energy-loss spectroscopy (EELS) is the more suitable technique to study the collective properties of surfaces [9]. EEL spectra made on graphene strongly interacting with the Ni substrate are expected to be related to the band structure and to the dielectric screening at the interface [10]. The aim of this work was to investigate by EELS the interband plasmon of the graphene/Ni(111) system.

## 2. Experimental

The measurements were made at 300 K using an apparatus for high-resolution electron-energy-loss spectroscopy (HREELS) made of a fixed monochromator and a rotating analyzer, both 50 mm electrostatic hemispherical. The angular acceptance of the analyzer was 2°. The incident electron beam was at an angle of incidence of 45° with respect to the surface normal, with 100 eV kinetic energy. By rotating the analyzer, for each loss energy relative to a plasmon peak, the component parallel to the surface of the momentum transfer was calculated as  $q_{||} = [\sin \theta_i - (1 - E_i/E_p)^{1/2} \sin \theta_s]$

\* Corresponding author. Fax: +39 0984 494401.

E-mail address: [lorenzo.caputi@fis.unical.it](mailto:lorenzo.caputi@fis.unical.it) (L.S. Caputi).

0008-6223/\$ - see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.carbon.2012.02.017

$(2mE_p/\hbar^2)^{1/2}$ , where  $\theta_i$  and  $\theta_s$  are the incident and scattering angles with respect to the surface normal,  $E_p$  the primary beam energy and  $E_l$  the loss energy. The azimuthal orientation of the sample was fixed in order to obtain  $q_{||}$ 's along the  $\Gamma K$  direction of the surface BZ. All experiments were made in a base pressure  $<2 \times 10^{-10}$  mbar. The full width at half maximum of the elastic peak was about 40 meV in all of the energy loss spectra.

The disc-shape Ni sample, about 8 mm diameter, was cleaned by repeated cycles of sputtering with 2 keV Ar ions and annealing at 1200 K, until a sharp LEED pattern and the Auger spectrum showed the achievement of a clean and ordered (111) surface.

The graphene layer was obtained by exposing the sample to 200 L (1 Langmuir =  $10^{-6}$  torr s) ethylene at 750 K. After the exposure, the LEED pattern was still hexagonal without noticeable differences with respect to clean Ni(111), and the Auger spectrum showed an intense carbon peak with the typical graphitic lineshape.

### 3. Results and discussion

Fig. 1 shows a series of EEL spectra collected at different analysis angles with respect to the surface normal in the 0–12 eV loss range.

The lower spectrum refers to clean Ni(111), while the other spectra have been obtained on the graphene-covered Ni(111) sample. The clean Ni(111) spectrum and the lower of the graphene/Ni(111) spectra, have been obtained in the

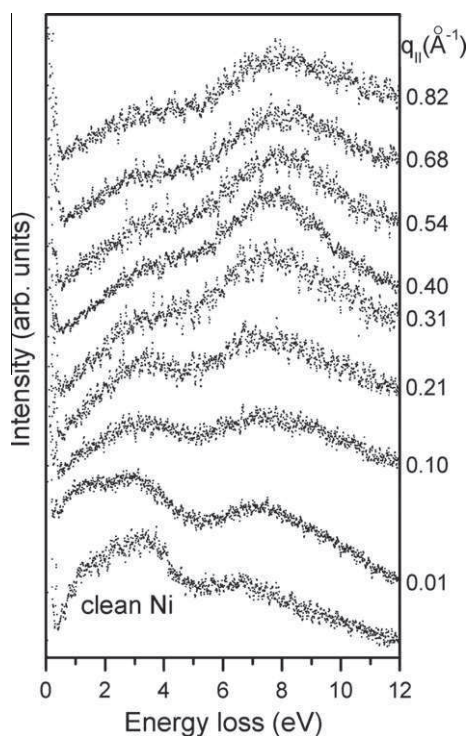


Fig. 1 – EEL spectra obtained on clean Ni(111) (lower curve) and graphene-covered Ni(111) for different experimental geometries. The  $q_{||}$  values calculated for each of the dispersing interface- $\pi$  plasmon peaks, are shown on the right side.

same experimental geometry. The EEL spectrum of the clean sample shows structures due to collective excitations involving Ni electronic states. Once the graphene layer is formed, a peak appears centered at about 7 eV, whose energy changes with changing analysis angle with respect to the surface normal. After polynomial background subtraction, the position and width of such peak were determined by Gaussian fitting. The  $q_{||}$  for each EEL spectrum was calculated as mentioned above, and the results are shown on the right side of Fig. 1. The error in the determination of  $E_l$  resulting from the Gaussian fit is in the range of  $\pm 80$ –100 meV, while the error in  $q_{||}$ , mainly determined by the detector angular acceptance, is in the  $\pm 0.05$ – $0.07 \text{ \AA}^{-1}$  range. Fig. 2 shows a plot of the energy loss values associated to the interband plasmon, as a function of  $q_{||}$ . For increasing  $q_{||}$ , the signal-to-noise ratio in related energy loss spectra decreases, thus causing an increase of the uncertainty in the plasmon energy determination.

The plasmon at about 7 eV in graphite is known as the  $\pi$  plasmon, arising from  $\pi$ - $\pi^*$  interband transitions at the M point of the BZ [11,12]. The dispersion of such plasmon shows the parabolic behavior typical of the fluctuation of a three-dimensional charge density [10]. In free-standing graphene, a loss at 4.8 eV in transmission electron energy loss experiments ( $q \sim 0$ ) is attributed to the  $\pi$  plasmon excitation [13]. Electron energy loss experiments made on single wall carbon nanotubes give almost the same result for  $q \sim 0$ , and show a linear dispersion of the  $\pi$  plasmon, which is attributed to local field effects which mix transitions at K and M points of the BZ [14]. For graphene weakly bound on SiC(0001) a similar linearity of the  $\pi$  plasmon dispersion is found, also in this case attributed to local field effects [15].

The collective properties of graphene on strongly interacting transition metal surfaces are expected to be very different with respect to suspended graphene or graphene on weakly interacting surfaces. In an early paper, Nagashima et al. [16] found a nearly square root dispersion curve of the  $\pi$  plasmon for a “monolayer graphite” on TiC(111). Very recently, electron energy loss experiments performed on the graphene/Ni(111) system have shown a “reduced” parabolic dispersion of the same interband plasmon [17].

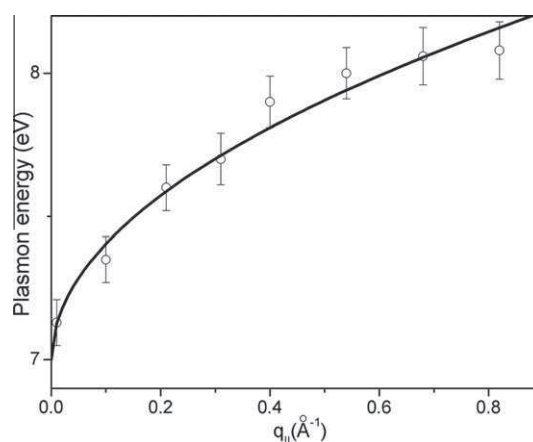


Fig. 2 – Energy loss values of the interface- $\pi$  plasmon peak plotted vs.  $q_{||}$ . The line represents the dispersion curve obtained by a square-root fit of the experimental points, whose equation is given in the text.

In view of the band structure calculations for graphene on Ni(111) [6], the origin of the dispersing plasmon located at about 7 eV has to be reconsidered.  $\pi \rightarrow \pi$  transitions take place in graphene and in graphite between the K and M points of the BZ (with the main contribution coming from the high density-of-states region around M), giving rise to the so-called  $\pi$  plasmon. Such plasmon is found at around 4.8 and 7 eV in graphene and graphite respectively [13], quite close to the  $\pi \rightarrow \pi$  excitation range (0–5 eV in graphite and 0–4 eV in graphene), due to the abrupt increase with energy of the real part of the dielectric function, caused by  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  transitions [12]. The  $\pi + \sigma$  plasmon, on the contrary, does not suffer of a similar effect: in graphite it is peaked at 28 eV, a position considerably displaced with respect to the  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  peak in the imaginary part of the dielectric function, located at about 14 eV [12].

For graphene on Ni(111), the strong hybridization involving Ni 3d and carbon  $p_z$  states, causes a dramatic change in the band structure with respect to free-standing graphene and graphite. The occupied  $\pi$  band at point M is shifted to an higher binding energy of  $\sim 4.8$  eV, and the  $\pi$  band present in graphene above the Fermi level between K and M points disappears, leaving an hybridized state at M at  $\sim 3.2$  eV [6]. This means that the plasmon we observe at about 7 eV cannot be explained as in graphite or in graphene as related to  $\pi \rightarrow \pi$  transitions. In ref. [6], four more interface states (three occupied and one unoccupied) are found around point K as a consequence of hybridization. These states, whose wave functions are located at the interface, correspond to bonding between the two inequivalent C atoms of graphene and topmost Ni atoms. In particular, the unoccupied interface state, located very close to the Fermi level at point K, corresponds to antibonding between carbon and topmost nickel atoms, for carbon atoms in ontop geometry [6]. We propose the plasmon at about 7 eV to be related to transitions involving these states: for this reason we call it interface- $\pi$  plasmon. The final states of the interband transitions giving rise to the interface plasmon are not anymore states located 2–3 eV above the Fermi level at the M point of the BZ, as in graphite and weakly interacting graphene, but states around K just above the Fermi level, where hybridization destroys the Dirac cones. The interband transitions at M, involving the interface state located at  $\sim 3.2$  eV above the Fermi level, have an onset of about 8 eV, and have to be considered to contribute to the high energy  $\pi + \sigma$  plasmon, located at about 25 eV loss energy, rather than to the 7 eV plasmon.

Whether the character of the charge fluctuation involving these states is 2- or 3-dimensional is of great importance especially in view of possible applications in graphene-based devices. The frequency of a fluctuation in a strictly 2-dimensional charge density exhibits a square root dispersion [18]. In the case of Two-dimensional (2D) plasmons due to interband transitions in general bands localized at solid surfaces, the frequency can be expressed as  $\omega_p^2 = \beta + \eta q$  [19]. The term  $\beta$  contains the transition energy between occupied and unoccupied bands and a depolarization term, while  $\eta q$  expresses the energy of interaction between induced electric dipoles.

The line in Fig. 2 is a fit of the dispersion points with the square-root equation  $\hbar\omega = A + Bq^{1/2}$ , where  $A = 7.00 \pm 0.05$  eV represents the interface plasmon energy for  $q_{\parallel} \sim 0$ , and the positivity of the parameter  $B = 1.28 \pm 0.08$  eV  $\text{\AA}^{1/2}$  indicates

that the excitation is a longitudinal mode propagating along the surface [19]. In our energy loss measurements, the interface plasmon peak broadens with increasing  $q$ , and is not anymore present as a distinct feature for  $q \sim 0.9 \text{\AA}^{-1}$ . The interface plasmon decay is mainly due to its proximity with strong interband transitions. Such a damping could also affect the magnitude of the oscillator strength, giving rise to a deviation from the ideal square root dispersion for increasing  $q$ . In fact, a slight deviation seems to be present in our dispersion curve in Fig. 2, where the plasmon energy shows some convergence to a value located around 8 eV. To address this point, we are performing calculations of the real and imaginary part of the dielectric function of the graphene/Ni(111) system. Nonetheless, apart from the slight deviation mentioned, the simple analytical expression which better fits our dispersion curve is clearly of the square root type.

The square root behavior indicates that the interface- $\pi$  longitudinal mode is related to the fluctuation of a strictly 2D charge density, associated to hybridized electronic states at point K of the BZ. An interband plasmon showing a 2D dispersion curve has also been observed for graphene formed on TiC(111), where XPS, UPS and EELS show a strong graphene/substrate hybridization [16,20]. Thus, on both Ni(111) and TiC(111) transition metal surfaces, where hybridization between carbon and nickel states takes place, the interband plasmon exhibits a 2D behavior. These findings are very different with respect to SWCNT and to graphene weakly interacting with SiC: in these cases, the linearity of the plasmon dispersion is attributed to local field effects [14].

Our findings are very different from those found recently on the same system on the basis of results obtained with a conventional EELS system, where a “reduced parabolic” dispersion of the interband plasmon is hypothesized [17]. In fact, the experimental points shown in ref. 17 in the 0–1  $\text{\AA}^{-1}$   $q$ -range could be fitted by different analytical behaviors, whose validity could be estimated on the basis of the experimental error bars, which however are absent in their dispersion curve.

#### 4. Conclusions

Angle-resolved EELS experiments allowed us to study in detail the electronic collective properties of the graphene/Ni(111) system in the low range of the interband transitions. We reassign the “ $\pi$ ” plasmon to transitions between interface states around K resulting from the graphene/Ni hybridization. Although the interface states responsible of such excitation are the consequence of a strong interaction with the substrate, the charge density associated to these states exhibits strictly 2D collective properties.

#### REFERENCES

- [1] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mat* 2007;6:183–91.
- [2] Neto AC, Guinea F, Peres N, Novoselov KS, Geim A. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys* 2009;81(1):109–62.

- [3] Sutter PW, Flege J-I, Sutter EA. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat Mat* 2008;7:406–11.
- [4] Wintterlin J, Bocquet M-L. Graphene on metal surfaces. *Surf Sci* 2009;603:1841–52.
- [5] Gamo Y, Nagashima A, Wakabayashi M, Terai M, Oshima C. Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni(111). *Surf Sci* 1997;374:61–4.
- [6] Bertoni G, Camels L, Altibelli A, Serin V. First-principles calculation of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni(111) interface. *Phys Rev B* 2004;71(075402):1–8.
- [7] Nagashima A, Tejima N, Oshima C. Electronic states of the pristine and alkali-metal-intercalated monolayer graphite/Ni(111) systems. *Phys Rev B* 1994;50:17487–95.
- [8] Varykhalov A, Sánchez-Barriga J, Shikin AM, Biswas C, Vescovo E, Rybkin A, et al. Electronic and magnetic properties of quasifreestanding graphene on Ni. *Phys Rev Lett* 2008;101(157601):1–4.
- [9] Rocca M. Low-energy EELS investigation of surface electronic excitations on metals. *Surf Sci Rep* 1995;22:1–71.
- [10] Yan J, Thygesen KS, Jacobsen KW. Nonlocal screening of plasmons in graphene by semiconducting and metallic substrates: first-principles calculations. *Phys Rev Lett* 2011;106(146803):1–4.
- [11] Zeppenfeld K. Nonvertical interband transitions in graphite by inelastic electron scattering. *Z Phys* 1971;243:229–43.
- [12] Marinopoulos AG, Reining L, Rubio A, Olevano V. *Ab initio* study of the optical absorption and wave-vector-dependent dielectric response of graphite. *Phys Rev B* 2004;69(245419):1–12.
- [13] Eberlein T, Bangert U, Nair RR, Jones R, Gass M, Bleloch AL, et al. Plasmon spectroscopy of free-standing graphene films. *Phys Rev B* 2008;77(233406):1–4.
- [14] Kramberger C, Hambach R, Giorgetti C, Rummeli MH, Knupfer M, Fink J, et al. Linear plasmon dispersion in single-wall carbon nanotubes and the collective excitation spectrum of graphene. *Phys Rev Lett* 2008;100(196803):1–4.
- [15] Lu J, Loh KP, Huang H, Chen W, Wee ATS. Plasmon dispersion on epitaxial graphene studied using high-resolution electron energy-loss spectroscopy. *Phys Rev B* 2009;80(113410):1–4.
- [16] Nagashima A, Nuka K, Itoh H, Ichinokawa T, Oshima C. Two-dimensional plasmons in monolayer graphite. *Solid State Comm* 1992;83:581–5.
- [17] Generalov AV, Dedkov Yu.S. EELS study of the epitaxial graphene/Ni(111) and graphene/Au/Ni(111) systems. *Carbon* 2012;50:183–91.
- [18] Stern F. Polarizability of a two-dimensional electron gas. *Phys Rev Lett* 1967;18:546–8.
- [19] Nakayama M, Kato T, Ohtomi K. Theory of the intersurface band plasmon. *Solid State Comm* 1984;50:409–12.
- [20] Nagashima A, Nuka K, Satoh K, Itoh H, Ichinokawa T, Oshima C, et al. Electronic structure of monolayer graphite on some transition-metal carbide surfaces. *Surf Sci* 1993;287:609–13.



## Low energy two-dimensional plasmon in epitaxial graphene on Ni (111)

Anna Cupolillo\*, Nadia Ligato, Lorenzo Caputi

Surface Nanoscience Group, Department of Physics, University of Calabria, P. Bucci cubo 31C, 87036 Rende, Cosenza, Italy

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 3 July 2012

Accepted 27 September 2012

Available online 4 October 2012

#### Keywords:

Epitaxial graphene

Two-dimensional plasmon

Electron energy loss spectroscopy

Ni (111)

### ABSTRACT

Single layer graphene has been obtained on Ni (111) by dissociation of ethylene. Angle-resolved electron-energy-loss spectra show a low energy plasmon dispersing up to about 2 eV, resulting from fluctuation of a charge density located around the Fermi energy, due to hybridization between Ni and graphene states. The dispersion is typical of a two-dimensional charge layer, and the calculated Fermi velocity is a factor of  $\sim 0.5$  lower than in isolated graphene.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Much attention has been given in recent years to the electronic properties of graphene, both theoretically and experimentally [1–3]. This is due to the unique dispersion of its  $\pi$  bands, which meet at the corner (K point) of the hexagonal Brillouin zone, making graphene a zero-gap semiconductor with remarkable transport properties [4]. Because of the characteristic conical Dirac bands, the charge carriers around the K point in graphene behave like relativistic particles with no rest mass and velocity of the order of  $c/300$ . Such a behavior is very different from what happens in graphite and in all other conventional 2D electron gas-systems, in which charge is trapped in semiconductor inversion layers [5], heterostructure [6], or surface states [7], where the electron energy  $E(k)$  depends quadratically on the momentum  $k$  at the Fermi energy,  $E_F$ .

Graphene is nowadays one of the most interesting and promising materials in almost every fields of applied science and technology. Among the different methods to obtain graphene, exfoliation of natural graphite is not a scalable technique, giving only small single layer graphene flakes [3]. Graphene synthesis by silicon desorption from SiC single crystals does not allow a perfect control of the thickness, often giving multilayered structures [8]. Decomposition of hydrocarbons on metal surfaces (a procedure often called chemical vapor deposition, CVD) makes it possible to grow excellent graphene sheets, large and uniform, with a good control of the thickness and crystalline quality [9]. However, in most cases the strong hybridization of the electronic states and the charge transfer between epitaxial graphene and the metal substrates modify the intrinsic band structure of the graphene

sheet [10]. In this regard, it has been established both experimentally [11,12] and theoretically [13,14] that graphene epitaxially grown on Ni (111) has an electronic structure quite different from pristine graphene. Low energy electron diffraction (LEED) measurements carried out on this system suggest that half of the carbon atoms are atop surface Ni atoms and the other half in threefold fcc sites [15]. Such structural assignment, with an interplane distance between the graphene layer and the Ni (111) surface of 2.13 Å, is consistent with first-principles calculations [13,14,16,17] in which it is also shown that the strong hybridization between the Ni-3d and C-2p<sub>z</sub> orbitals leads to the appearance of interface states at the K and M points of the BZ and to the loss of the Dirac cones at K. Moreover, a non-rigid downshift of the occupied graphene bands was predicted. According to these findings, the resulting electronic structure of interacting graphene shows a  $\pi$ -band gap opening, with a considerable density of states within the hybridization region, which extends over the metal d-states distribution energy region (from  $\sim -4$  eV to  $\sim 0$  eV). Such electronic structure makes graphene metallic rather than “semimetallic” at the interface. Theoretical results were confirmed by angle resolved ultraviolet photoemission spectroscopy (ARUPS) investigations, which reported electronic binding energies in graphene on Ni largely different ( $\sim 2$  eV) from those in bulk graphite, with the disappearance of the linear  $\pi$ -states dispersion near K [12,18,19].

The dispersion relations suggest that the  $\pi$ -states for this system do not reach the Fermi level, with the curves acquiring parabolic character at the K point. The  $\pi$  and  $\pi^*$  bands are separated by a large gap, with all of the  $\pi^*$  states rising above the Fermi level [20]. In addition, secondary electron emission from graphene layer epitaxially grown on Ni (111) was also discussed in relation to the possibility of mapping out the empty bands of the overlayer [21].

Such modifications would reflect itself in the collective electronic properties of the graphene/Ni (111) with respect to suspended or weakly interacting graphene.

\* Corresponding author at: Department of Physics, University of Calabria, P. Bucci Cubo 31C, 87036 Rende, CS, Italy. Tel.: +39 0984 496174; fax: +39 0984 494401.

E-mail address: [Anna.Cupolillo@fis.unical.it](mailto:Anna.Cupolillo@fis.unical.it) (A. Cupolillo).

Very recently, the electronic collective properties of the graphene/Ni (111) system, in the range of the interband transitions, have been studied by angle-resolved electron energy loss spectroscopy (AREELS). The  $\pi$  plasmon excitation for the graphene/Ni (111) system was compared to that for bulk pristine graphite and to free graphene [22,23].

In this work we report on AREELS investigation of the low-energy plasmon (the so-called sheet plasmon) in the same system, arising from the collective excitation of the hybridized charge density around the Fermi level at K.

## 2. Experimental

AREELS measurements were performed at room temperature in an ultrahigh vacuum chamber ( $2 \times 10^{-10}$  Torr base pressure), using an high-resolution electron energy loss (EEL) spectrometer with two 50 mm hemispherical deflectors for both monochromator and analyzer. The incident electron beam was at a fixed angle of incidence of  $45^\circ$  with respect to the surface normal, along the  $\Gamma$ K surface azimuth, with 20 eV kinetic energy. A medium energy resolution of 20 meV was set to achieve the best signal-to-noise ratio. The angular acceptance of the analyzer was  $2^\circ$ .

The momentum transfer component parallel to the surface  $q_{\parallel}$  was changed by rotating the analyzer, always along the  $\Gamma$ K azimuthal direction; its value was calculated by the following equation, which reflects the conservation of energy and of in-plane momentum:

$$q_{\parallel} = \left[ \sin \theta_i - (1 - E_l/E_p)^{1/2} \sin \theta_s \right] (2mE_p/\hbar^2)^{1/2} \quad (1)$$

where  $E_p$  is the energy of the primary electron beam,  $E_l$  the loss energy,  $m$  is the mass of the free electron,  $\theta_i$  and  $\theta_s$  are the angles with respect to the surface normal of the sample for incident and scattered electrons, respectively.

Ni substrate was prepared by a well established cleaning procedure. Several cycles of sputtering with 2 KeV  $\text{Ar}^+$  ions and annealing at 1200 K were repeated until a sharp LEED pattern and the Auger spectrum showed the achievement of a clean and ordered Ni (111) surface.

Graphene layer was prepared by exposing the Ni sample to 200 L (1 Langmuir =  $10^{-6}$  Torr s) ethylene at 750 K. The LEED spots of the graphene/Ni (111) system revealed a well-ordered  $p(1 \times 1)$  overstructure, as expected from the small lattice mismatch, while the Auger spectrum showed the typical graphitic lineshape (Fig. 1).

## 3. Results and discussion

Fig. 2 shows the AREEL spectra in the 0–6 eV loss range, obtained on the graphene-covered Ni (111) sample, for different values of the scattering angle  $\theta_s$ .

The prominent feature, a plasmon located in the 0–2 eV loss range, dominates all the spectra, changing its position and intensity with changing  $\theta_s$ .

In order to extract the energy and width of the peak, each spectrum has been fitted with a polynomial background and a Gaussian lineshape for the plasmon. Then, the  $q_{\parallel}$  value has been calculated as mentioned above. The relative loss intensity rapidly drops and the peak nearly disappears at around  $q_{\parallel} = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  (upper curve in Fig. 2). The  $q_{\parallel}$  dependence of the loss intensity reflects the sharp angular distribution of the dipole lobe being rapidly dropped within a small  $q_{\parallel}$  range. Further, at around  $q_{\parallel} = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  the intensity of the plasmon rapidly disappears, this additional drop suggests the onset of Landau damping where the plasmon branch enters the single-particle excitation regime and decays into electron–hole pairs.

The error in the determination of the loss energy has been estimated by considering the errors in determining peak position in the fitting process, while the error in  $q_{\parallel}$ , mainly due to the detector

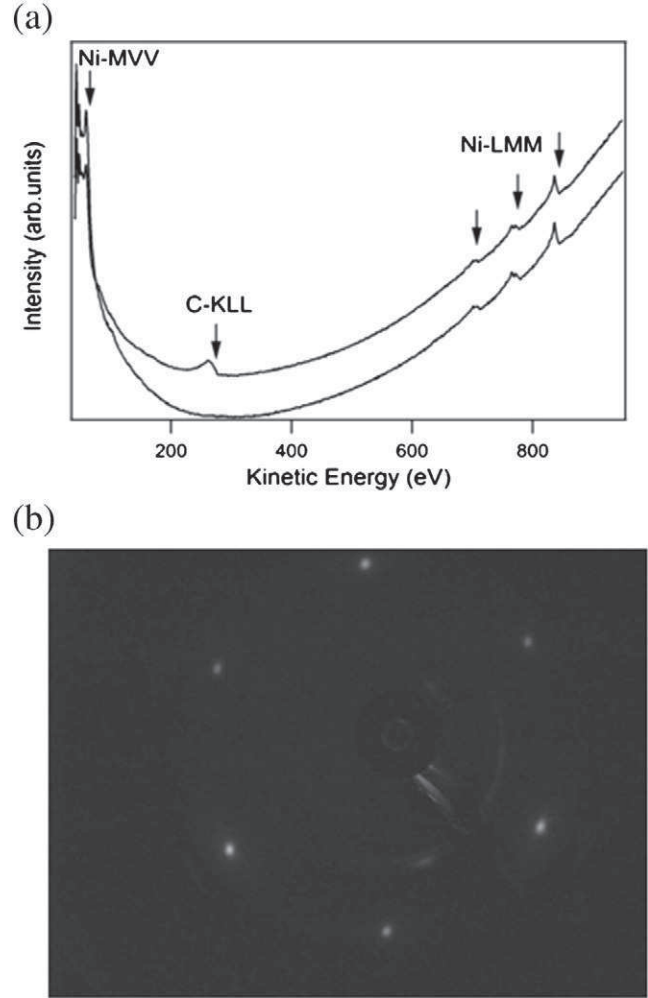


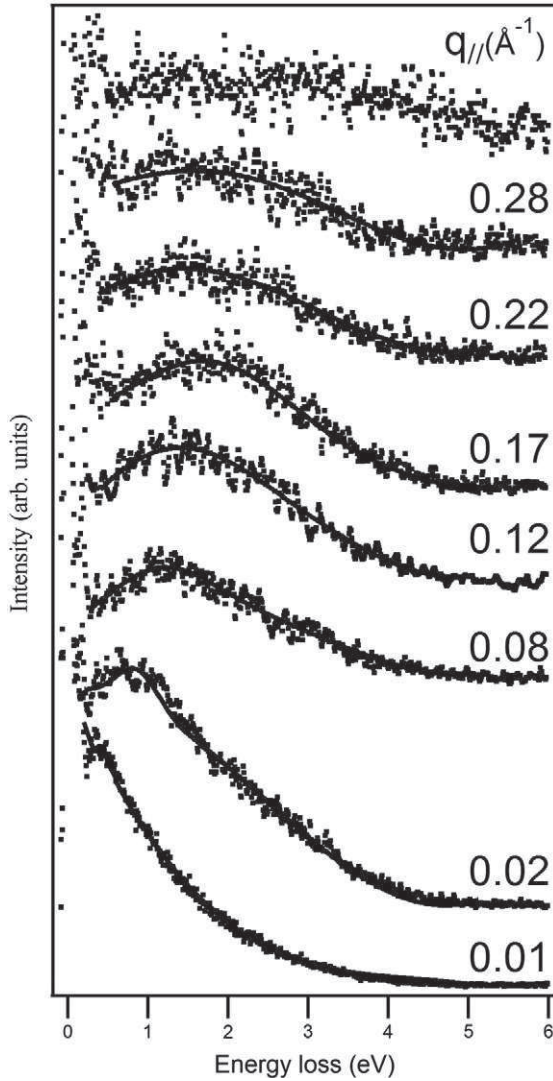
Fig. 1. (a) AES spectra of clean Ni surface (bottom curve) and graphene/Ni (111) system; (b) LEED image of the graphene/Ni (111) system collected at a primary electron energy of 65 eV.

angular acceptance, is in the range of  $\pm 0.02$ – $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ . The energy dispersion curve of the observed loss peak has been obtained along the  $\Gamma$ K direction of the hexagonal BZ, and is shown in Fig. 3.

In the same figure, a fitting curve is also shown, which will be discussed ahead.

As discussed by Hwang and Das Sarma [24], because of the different energy band dispersions, screening properties in doped graphene exhibit significantly different behavior with respect to conventional 2D systems [25]. Although plasmons in both graphene and conventional 2D charge densities commonly show the  $\sqrt{q_{\parallel}}$  dependence in the long wavelength limit, the dispersions calculated including the finite wavevector nonlocal effects, within the random phase approximation (RPA), appear to be quite different for the two cases. Liu et al. [26] made a comparative High Resolution EEL study of the plasmon excitations in both an Ag layer on a Si substrate and epitaxial graphene grown on a SiC substrate, finding intriguing differences. As predicted, the two systems, which both can be considered as one-atom thick two dimensional electron gas, behave in different ways, with graphene/SiC showing a screening behavior very different from that of an ideal 2D system. In fact, non local corrections for finite  $q$  cause a linearly decreasing  $\omega(q)$  for graphene with increasing  $q$  while produce an opposite trend for typical 2D systems. Furthermore, very recently the measured dispersion of the intraband plasmon in single layer graphene (SLG) with no multilayer effects showed distinct features in the plasmon damping and its decay mechanism [27].

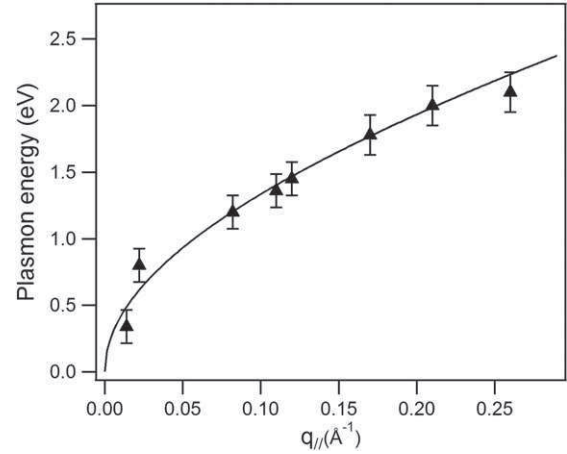




**Fig. 2.** EEL spectra obtained on graphene-covered Ni (111) for different values of the scattering angle  $\theta_s$ . The fitting curve (Gaussian + polynomial background) was superimposed on each experimental curve. The position of the main peak in the spectrum has been used to calculate the indicated  $q_{\parallel}$  value.

The collective properties of graphene on strongly interacting transition metal surfaces are expected to be very different with respect to suspended graphene or weakly interacting surfaces. In an early paper, Nagashima et al. [28] observed two-dimensional plasmons in monolayer graphite on TiC (111) surface; they ascribed the origin of the low energy collective excitation to new electronic states at the Fermi level due to the hybridization between  $\pi$  states of graphite and substrate d electrons. At chemisorption interfaces, according to recent theoretical results for graphene/Ni electronic structure [13,14], graphene's intrinsic  $\pi$ -band structure is significantly changed. Due to a large wave function overlap between metal's d-electrons and graphene's  $\pi$ -electrons, a new distinctive density of states appears at the Fermi level. X-ray absorption spectroscopy (XAS) and angle resolved photoemission investigations [29,30] demonstrate the existence of such interface bands. The comparison of the experimental obtained electronic structure with available band structure calculations allowed the clear assignment of spectral features in the XAS and ARPES data.

Among these states, those partially occupied by electrons contribute to form an interface charge density  $n$ . We assign the dispersing plasmon measured in our AREEL spectra to a collective excitation of this interface charge density.



**Fig. 3.** Energy dispersion relation of the observed loss peak. The solid curve represents the best fit of our experimental result according to full RPA dispersion.

Calculated dispersions of the intraband plasmon are inherent to doped graphene sheet, where the Dirac cone structure is preserved, or to 2D nearly free electron gas [24,25]. However, graphene/nickel interface is a more realistic complex interface and it was demonstrated how the strong graphene-metal interaction significantly influences the Dirac cone structure [13]. An inspection of our data indicates that the dispersion curve is similar to the plasmon dispersion of a 2D-confined electron gas which sustains a surface plasmon. Within the framework of the non local response theory using RPA, the plasmon dispersion of a 2D nearly free-electron gas is the following [25]:

$$\omega_{2D}(q_{\parallel}) = \left[ 4\pi N_{2D} e^2 m^{*-1} (1 + \epsilon_s)^{-1} |q_{\parallel}| + 6N_{2D} h^2 \pi (2 m^*)^{-2} |q_{\parallel}|^2 + O(|q_{\parallel}|^3) \right]^{1/2} \quad (2)$$

where  $\omega_{2D}(q_{\parallel})$  is the 2D plasma frequency,  $N_{2D}$  is the areal density of electrons,  $m^*$  is the effective electron mass,  $e$  is the elementary electric charge and  $\epsilon_s$  is the dielectric constant of the substrate. The first term is identical to the  $\sqrt{q_{\parallel}}$  dispersion from the classical local response theory for a very thin film [31].

The second and higher-order term originates from non local effects and can be rewritten as  $3/4v_F^2 q_{\parallel}^2$ , where  $v_F$  is the Fermi velocity [25].

The solid curve in Fig. 2 is the best fit of our experimental data according to Stern's full RPA dispersion. It has to be noted that non local effects cause a linearly increasing  $\omega(q)$  with increasing  $q$ . This means that the screening properties of the graphene/Ni system associated to the interface charge density are very different from what happens in the weakly interacting graphene/SiC system [26], showing instead a greater similarity with normal 2D electron gas. The fitting procedure allowed us to obtain quantitative information. From the fitting procedure including the second-order term in  $q_{\parallel}$ , we obtain  $v_F = 5 \cdot 10^5$  m/s, which then is only a factor  $\sim 0.5$  smaller with respect to that of isolated graphene. Due to the indeterminateness on the dielectric constant of the Ni substrate, only the ratio between  $N_{2D}$  and  $m^*(1 + \epsilon_s)$  is obtained. If we report  $m^*$  in units of electron mass, the data have the best fit parameter  $N_{2D} m^{*-1} (1 + \epsilon_s)^{-1} = 1.5 \cdot 10^{15}$  cm $^{-2}$ , which is comparable to the electron density reported in Ref. [28] for a low energy 2D plasmon in monolayer graphite on TiC (111).

#### 4. Conclusion

The electronic structure of the graphene/Ni (111) system has been studied by AREELS. We found that the interaction between graphene and Ni substrate contributes to form a new distinctive density of

states at the Fermi level. We assign the low energy loss peak measured in our AREEL spectra to a collective excitation of the charge density associated to these states. The plasmon square-root dispersion shows that the character of the charge fluctuation is strictly 2D. Then, the screening properties of the strongly interacting graphene/Ni (111), as revealed by the sheet plasmon behavior, can be interpreted as due to strictly two-dimensional charge densities. The Fermi velocity is just a factor of 0.5 lower than in isolated graphene, making strongly interacting graphene an unexpectedly good candidate for ultrafast applications in the nanoelectronics and nanoplasmonics fields.

### Acknowledgments

This work was supported by European Commission, European Social Fund and Regione Calabria.

### References

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, *Nature* 438 (2005) 197.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666.
- [3] Y. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, *Nature* 438 (2005) 201.
- [4] B. Partoens, F.M. Peeters, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 075404.
- [5] S.J. Allen Jr., D.C. Tsui, R.A. Logan, *Phys. Rev. Lett.* 38 (1977) 980.
- [6] C.F. Hirjibehedin, A. Pinczuk, B.S. Dennis, L.N. Pfeiffer, K.W. West, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 161309.
- [7] T. Nagao, T. Hildebrandt, M. Henzler, S. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 5747.
- [8] K.V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, *Nat. Mater.* 8 (2009) 203.
- [9] J. Wintterlin, M.L. Bocquet, *Surf. Sci.* 603 (2009) 1841.
- [10] C. Oshima, A. Nagashima, *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1) (1997) 1.
- [11] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, F. Moresco, K.H. Rieder, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 13202.
- [12] A. Grüneis, D.V. Vyalikh, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 193401.
- [13] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, V. Serin, *Phys. Rev. B* 71 (2005) (075402).
- [14] M. Weser, E.N. Voloshina, K. Horn, Yu.S. Dedkov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 7534.
- [15] Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi, M. Terai, C. Oshima, *Surf. Sci.* 374 (1997) 61.
- [16] L. Adamska, Y. Lin, A.J. Ross, M. Batzill, I.I. Oleynik, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 195443.
- [17] C. Gong, B. Shan Lee, E.M. Vogel, R.M. Wallace, K. Cho, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 123711.
- [18] A. Nagashima, N. Tejima, C. Oshima, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17487.
- [19] A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, A.M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, D. Marchenko, O. Rader, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 157601.
- [20] A.A. Popova, A.M. Shikin, A.G. Rybkin, D.E. Marchenko, O.Yu. Vilkov, A.A. Makarova, A.Yu. Varykhalov, O. Rader, *Phys. Solid State* 53 (2011) 2539.
- [21] M. Pisarra, P. Riccardi, A. Cupolillo, A. Sindona, L.S. Caputi, *Nanoscience and Nanotechnology Letters* (in press).
- [22] A. Cupolillo, N. Ligato, L.S. Caputi, *Carbon* 50 (7) (2012) 2588.
- [23] A.V. Generalov, Yu.S. Dedkov, *Carbon* 50 (2012) 183.
- [24] E.H. Hwang, S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 205418.
- [25] T. Ando, A.B. Fowler, F. Stern, *Rev. Mod. Phys.* 54 (1982) 437; *F. Stern, Phys. Rev. Lett.* 18 (1967) 546.
- [26] Y. Liu, R.F. Willis, K.V. Emtsev, Th. Seyller, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 201403.
- [27] S.Y. Shin, C.G. Hwang, S.J. Sung, N.D. Kim, H.S. Kim, J.W. Chung, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 161403.
- [28] A. Nagashima, K. Nuka, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima, S. Otani, Y. Ishizawa, *Solid State Commun.* 83 (1992) 581.
- [29] Yu S. Dedkov, M. Fonin, *New J. Phys.* 12 (2010) 125004.
- [30] E.N. Voloshina, A. Generalov, M. Weser, S. Böttcher, K. Horn, Yu.S. Dedkov, *New J. Phys.* 13 (2011) 113028.
- [31] R.H. Ritchie, *Phys. Rev.* 106 (1957) 874.

Core-hole effects in fullerene molecules and small-diameter conducting nanotubes: a density functional theory study

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 160.97.1.151

This content was downloaded on 24/11/2014 at 11:22

Please note that [terms and conditions apply](#).

# Core–hole effects in fullerene molecules and small-diameter conducting nanotubes: a density functional theory study

A Sindona<sup>1,2</sup>, M Pisarra<sup>1,2</sup>, F Naccarato<sup>1</sup>, P Riccardi<sup>1,2</sup>, F Plastina<sup>1,2</sup>,  
A Cupolillo<sup>1,2</sup>, N Ligato<sup>1,2</sup>, L S Caputi<sup>1</sup> and G Falcone<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Dipartimento di Fisica dell'Università della Calabria, Via P. Bucci 31C, I-87036 Rende (CS), Italy

<sup>2</sup> Gruppo collegato di Cosenza dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN), Via P. Bucci 30C, I-87036 Rende (CS), Italy

E-mail: [antonello.sindona@fis.unical.it](mailto:antonello.sindona@fis.unical.it)

Received 15 October 2012, in final form 19 January 2013

Published 12 February 2013

Online at [stacks.iop.org/JPhysCM/25/115301](http://stacks.iop.org/JPhysCM/25/115301)

## Abstract

Core–hole induced electron excitations in fullerene molecules, and small-diameter conducting carbon nanotubes, are studied using density functional theory with minimal, split-valence, and triply-split-valence basis sets plus the generalized gradient approximation by Perdew–Burke–Ernzerhof for exchange and correlation. Finite-size computations are performed on the carbon atoms of a C<sub>60</sub> Bucky ball and a piece of (3, 3) armchair cylindrical network, terminated by hydrogen atoms, while periodically boundary conditions are imposed on a (3, 3) nanotube unit cell. Sudden creation of the core state is simulated by replacing a 1s electron pair, localized at a central site of the structures, with the effective pseudo-potentials of both neutral and ionized atomic carbon. Excited states are obtained from the ground-state (occupied and empty) electronic structure of the ionized systems, and their overlaps with the ground state of the neutral systems are computed. These overlaps enter Fermi's golden rule, which is corrected with lifetime and finite-temperature effects to simulate the many-electron response of the nanoobjects. A model based on the linked cluster expansion of the vacuum persistence amplitude of the neutral systems, in a parametric core–hole perturbation, is developed and found to be reasonably consistent with the density functional theory method. The simulated spectrum of the fullerene molecule is found to be in good agreement with x-ray photoemission experiments on thick C<sub>60</sub> films, reproducing the low energy satellites at excitation energies below 4 eV within a peak position error of ca. 0.3 eV. The nanotube spectra show some common features within the same experiments and describe well the measured x-ray photoelectron lineshape from nanotube bundles with an average diameter of 1.2 nm.

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

## 1. Introduction

Ionization or excitation of core states often leads to strong modifications of the electronic properties of molecules and solids affecting outer-shell/valence electrons, which tend to

relax and compensate for the presence of a positive charge. For sufficiently high absorption energies, core–hole creation is so fast that these electrons are not capable of following adiabatically its perturbation thus producing permanent distortions in the system via a collective phenomenon

called *shake-up*. In core-ionized molecules, such a dynamic screening of the valence electrons is observed in the fine structure of the associated photoelectron spectra. Of particular interest, on the biological and chemical fronts, are carbon compounds [1] where the creation of a 1s hole, and its effect on outer-shell electrons, are crucial in interpreting the different photo-peaks originating from chemically inequivalent carbon atoms [2]. The shake-up has critical consequences in metals because they have wide valence bands and large densities of states (DOS) at the Fermi level ( $\varepsilon_F$ ). Here, the core-hole activates a sudden attractive potential generating low lying electron excitations of large relative momenta right at  $\varepsilon_F$ , which in turns produce significant modifications in the band structure of the investigated materials. Accordingly, the absorption spectra of the systems exhibit a power-law anomaly known as *Fermi edge singularity*, which is explained by the Mahan–Nozières–De Dominicis (MND) theory [3, 4] and observed in the distinctly asymmetric lineshape of the energy distribution of electrons ejected via photon absorption, or electron bombardment [5]. Similar patterns are detected in other fundamental processes, such as electron emission via Auger neutralization of positive ions colliding at metal surfaces [6–9]. A sort of enhanced metal-like screening of the C1s hole is also observed in several carbon-based nanomaterials, e.g., in C<sub>60</sub> [10, 11], graphite [12] and carbon nanotubes (CNTs) [13].

In particular, the way a 1s ionized carbon atom affects the one-dimensional electronic structure of CNTs depends on their unique metal or semiconducting characters [14]. In the basic model of [15], a C1s-hole potential of the Yukawa form, with adjustable screening length, was considered and many-electron excitations between the bonding and antibonding band states close to  $\varepsilon_F$  were calculated within a tight binding scheme [14], which included only the contribution of  $\pi$  and  $\pi^*$  electrons. A similar approach was used to compute the fraction of shake-up electrons contributing to Auger core-valence-valence processes in conducting CNTs [16–18]. A more self-consistent study was proposed in [19], in which density functional theory (DFT) calculations were performed within the equivalent core-hole approximation, and only one-electron transitions between the molecular orbitals of some small-diameter CNTs were included in the shake-up spectrum. Other *ab initio* methods, involving periodic DFT calculations and time-dependent (TD) DFT, have been used to accurately reproduce the x-ray absorption spectra of the carbon K-edge, from several carbon nanoobjects [20, 21]. More recent developments have been based on real-time calculations of the core level propagator in the heavy-hole limit, by using a Crank–Nicolson time-evolution algorithm [22] applied to an extension of a periodic DFT code [23].

In this paper, we present cluster DFT calculations of the sudden response of a C<sub>60</sub> fullerene molecule and of a single walled conducting CNT, with the smallest observed diameter [24], to a C1s hole whose creation at a specific atomic site is simulated under the equivalent core approximation. This approximation is improved with the

use of distinct effective core potentials (ECPs) for neutral and ionized carbon (section 2). The advantage of such an approach is that all electron pairs are explicitly taken into account apart from the one related to the ionized core. Based on the MND theory, we develop a model expressing the system excitation spectrum in terms of the inverse Fourier transform (FT) of a time-correlation function, denoting the full core-hole propagator in the local potential, suddenly activated by the variation between the ionized and neutral system Hamiltonians (section 3). The same model is also tested with periodic DFT computations on a (3, 3) CNT. We find that the two approaches yield close results. The simulated photoelectron spectrum of C<sub>60</sub> reproduces the satellite structures of some x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements from thick C<sub>60</sub> films [10, 11] at binding energies below 4 eV from the C1s threshold, within a peak position error of about 0.3 eV (section 4). On the other hand, the CNT photoelectron spectrum shows some common trends with the experimental C<sub>60</sub> satellites and is found to be in good to excellent agreement with XPS experiments on Bucky papers [15], depending on the approach used.

## 2. DFT approach

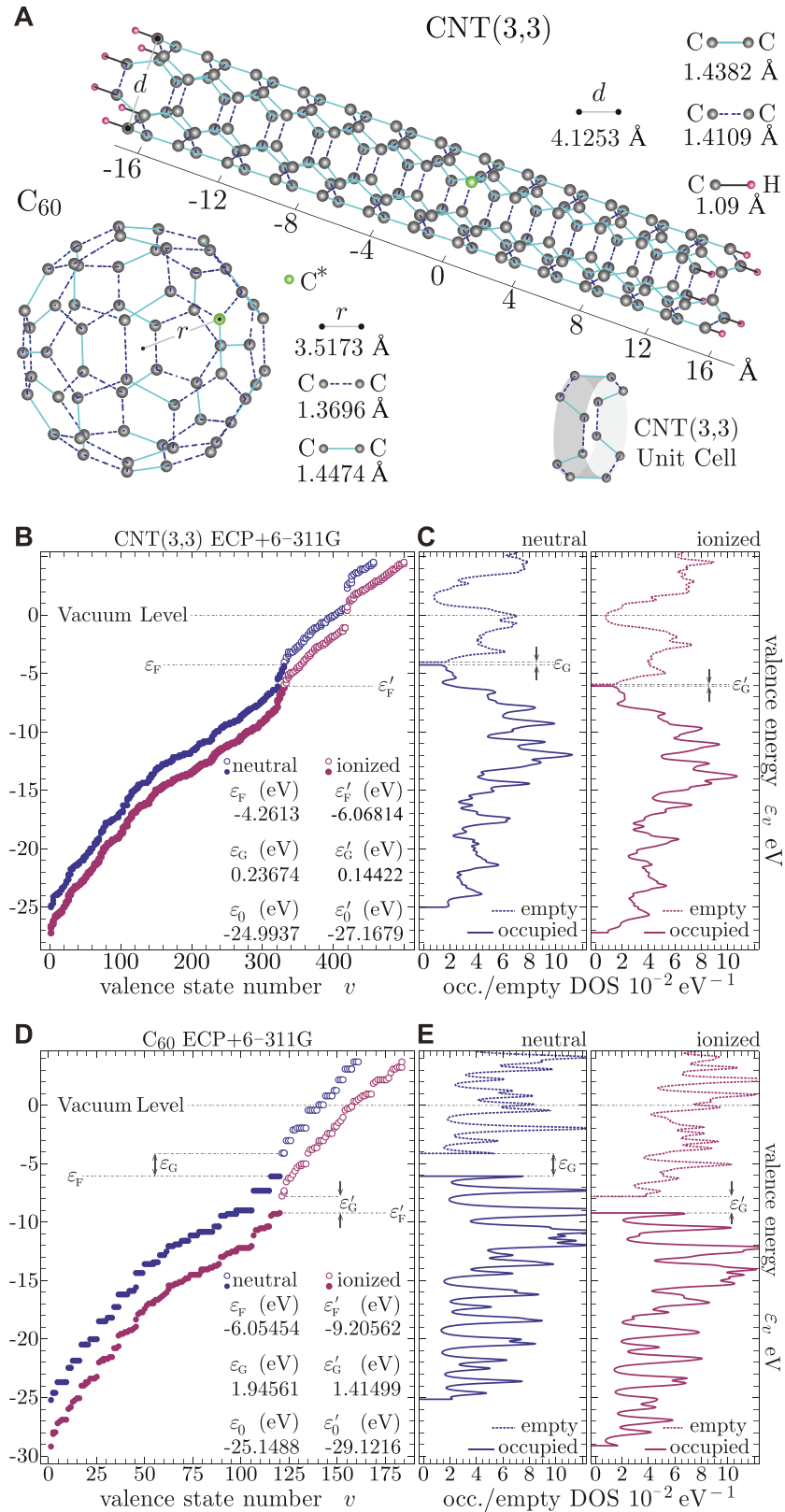
We consider two clusters of 60 and 162 carbon atoms, respectively: one is arranged on a fullerene molecule of radius 3.1573 Å and the other on a (3, 3) CNT of radius 2.062 65 Å and length 34.604 Å, with its dangling bonds being passivated by hydrogen atoms at the typical distance of the C–H bond (1.09 Å). All other information concerning geometry and bond lengths are displayed in figure 1(A).

We apply restricted Hartree–Fock (RHF) and DFT computations [25]<sup>3</sup>, using the exchange–correlation functional by Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [26], to determine the ground state (GS) of each of the systems expressed in terms of the minimal (STO-3G), split-valence (3-21G) and triply-split-valence (6-311G) basis sets by Pople [27]. We further account for polarization effects following C1s ionization in C<sub>60</sub> by adding a d-type polarization function [27] to the triply-split-valence basis (6-311G\*).

We replace the core electrons of one C-atom, at a reference site  $\mathbf{R}_0$ , with the compact ECP form and energy-optimized pseudo-basis by Stevens–Basch–Krauss (SBK), to simulate the valence orbitals of the neutral atom [28]<sup>4</sup>. We

<sup>3</sup> Self-consistent iterations are run on coarse and fine Lebedev grids, made of  $24 \times 110$  and  $96 \times 302$  points, respectively. The atomic orbital integral technology algorithm implemented in the GAMESS code [25] is used for the electron repulsion integrals. Energy and density convergence criteria are reached using a self-consistent method based on direct inversion of the iterative subspace (DIIS). As a first step, pure RHF iterations are performed, starting from a Huckel guess for the one-electron wavefunctions, to determine the HF density matrix on the coarse grid within a convergence threshold of  $5 \times 10^{-3}$ . Then, the converged HF density matrix enters as input in DFT calculations with the PBE functional, which are performed on the coarse grid with a tolerance of  $3 \times 10^{-5}$ . Finally fine grid DFT computations are run with a density matrix convergence threshold of  $2 \times 10^{-5}$ .

<sup>4</sup> ECP parameters for atomic carbon with the notation of the present paper:  $A_p = -0.89371$ ,  $B_p = 8.56468 \text{ Bohr}^{-2}$ ,  $A_{s-p} = 14.88199$ ,  $B_{s-p} = 8.11296 \text{ Bohr}^{-2}$ ,  $A'_{s-p} = 1.92926$ ,  $B'_{s-p} = 2.81497 \text{ Bohr}^{-2}$  [28].



**Figure 1.** (A) Fixed geometry of a C<sub>60</sub> molecule and a piece of armchair CNT, generated by repeated translation of the (3, 3) unit cell and terminated by 6 H atoms at each end. The green spot denotes the reference site  $\mathbf{R}_0$  where the core-hole is created. Valence energies (B, D) and occupied/empty valence DOS (C, E) are computed for the atomic clusters of panel A, using RHF + DFT with the ECP + 6-311G basis set. Values for the Fermi energy ( $\epsilon_F$ ,  $\epsilon'_F$ ), the energy gap ( $\epsilon_G$ ,  $\epsilon'_G$ ), and the lowest occupied valence energy ( $\epsilon_0$ ,  $\epsilon'_0$ ) are reported for both neutral and ionized systems.

**Table 1.** Significant values in the electronic spectra of a  $C_{60}$  molecule and a (3, 3) CNT. Fermi energy (referred to as the highest occupied valence level,  $\varepsilon_F$ ,  $\varepsilon'_F$ ), energy gap at the Fermi level ( $\varepsilon_G$ ,  $\varepsilon'_G$ ), energy of the lowest occupied valence state ( $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon'_0$ ), mean separation between two contiguous, occupied valence levels (including degeneracies,  $\delta\varepsilon_v$ ,  $\delta\varepsilon'_v$ ), mean value ( $\varepsilon_c$ ,  $\varepsilon'_c$ ) and standard deviation ( $\sigma_c$ ,  $\sigma'_c$ ) for the core level energies, as computed with the RHF + PBE + ECP and LCE methods outlined in the text. Primed quantities are referred to the core-ionized systems. STO-3G, 3-21G, 6-311G, and 6-311G\* basis sets are employed in finite-size calculations, which allow us to determine the no-shake intensity  $|\langle\Phi'_0|\Phi_0\rangle|^2$  while the double- $\zeta$  basis is used in periodic calculations.

Basis set	(3, 3) CNT				$C_{60}$		
	STO-3G	3-21G	6-311G	Double- $\zeta$	STO-3G	6-311G	6-311G*
$\varepsilon_F$ (eV)	-1.711 60	-4.152 46	-4.261 30	-3.393 35	-3.994 63	-6.054 54	-5.839 57
$\varepsilon'_F$ (eV)	-3.706 19	-6.002 83	-6.068 14		-7.409 66	-9.205 62	-8.971 60
$\varepsilon_G$ (eV)	0.269 39	0.242 18	0.236 74	0.091 44	2.263 99	1.945 61	1.823 16
$\varepsilon'_G$ (eV)	0.220 41	0.149 66	0.144 22		1.572 82	1.414 99	1.336 08
$\varepsilon_0$ (eV)	-22.9691	-24.9392	-24.9937	-23.8223	-23.3828	-25.1488	-24.6971
$\varepsilon'_0$ (eV)	-25.2903	-27.1706	-27.1679		-27.7747	-29.1216	-28.6073
$\delta\varepsilon_v$ (eV)	0.074 46	0.073 16	0.073 76	0.016 70	0.217 02	0.215 51	0.212 87
$\delta\varepsilon'_v$ (eV)	0.076 69	0.075 41	0.075 93		0.225 05	0.220 72	0.218 76
$\varepsilon_c$ (eV)	-265.243	-269.312	-270.548		-265.596	-270.531	-270.343
$\varepsilon'_c$ (eV)	-267.211	-271.178	-272.374		-269.259	-273.859	-273.645
$\sigma_c$ (eV)	0.219	0.116	0.120		0.035	0.007	0.009
$\sigma'_c$ (eV)	0.308	0.240	0.243		0.456	0.410	0.388
$ \langle\Phi'_0 \Phi_0\rangle ^2$ (%)	66.0877	69.7822	69.6138		81.6848	81.0605	80.8991

include a d-type polarization function in the ECP basis when the rest of the system is described by the 6-311G\* basis. In its analytical representation, the SBK potential for carbon contains an attractive Gaussian screened Coulomb term  $V_p = A_p e^{-B_p r^2}/r$ , operating on all orbitals and accounting for the shielded nuclear charge due to the core electron density, and a repulsive barrier  $V_{s-p} = A_{s-p} e^{B_{s-p} r^2} + A'_{s-p} e^{-B'_{s-p} r^2}/r^2$ , perturbing only the s-orbitals and preventing the 2s electrons from collapsing into the 1s region. Values of the coupling constants  $A_p, A_{s-p}, A'_{s-p}$  and exponents  $B_p, B_{s-p}, B'_{s-p}$  are reported in [28].

As for the ionized system, we follow the equivalent core method, in which the core-ionized C-atom is replaced by the isovalent  $N^+$ -atom and all exponents of the basis (including the polarization functions) are scaled by a common factor  $\sim 0.90$  (obtained by minimizing the calculated energy of the core-ionized systems). Such an approximation contains inherent errors, since it cannot accurately describe the interaction of the valence electrons with the neutral and ionized atomic core. As an improvement, we model the effect of ionization using a modified version of the ECP for neutral carbon [29], where  $V_p$  is halved to account for an unpaired core electron, whereas the  $V_{s-p}$  term is kept at its original value. Bond lengths and angles obtained in this way have been proven to be accurate in most molecular carbon compounds [29].

Convergence for neutral and ionized  $C_{60}$  and (3, 3) CNT clusters leads to optimized GS wavefunctions made of 179 and 491 pairs of occupied molecular orbitals (MOs), respectively, whose energies are referred to the vacuum level as reported in figures 1(B)–(D) and table 1.

Regardless of their spins, the systems' electrons occupy 59 and 161 core orbitals, e.g. one core orbital per C-atom minus the ionized atom. The core MOs are mainly given by linear combinations of s contracted Gaussian orbitals localized at all atomic sites but the core-hole site (see figure 1(A)). Their eigenvalues are nearly degenerate around a

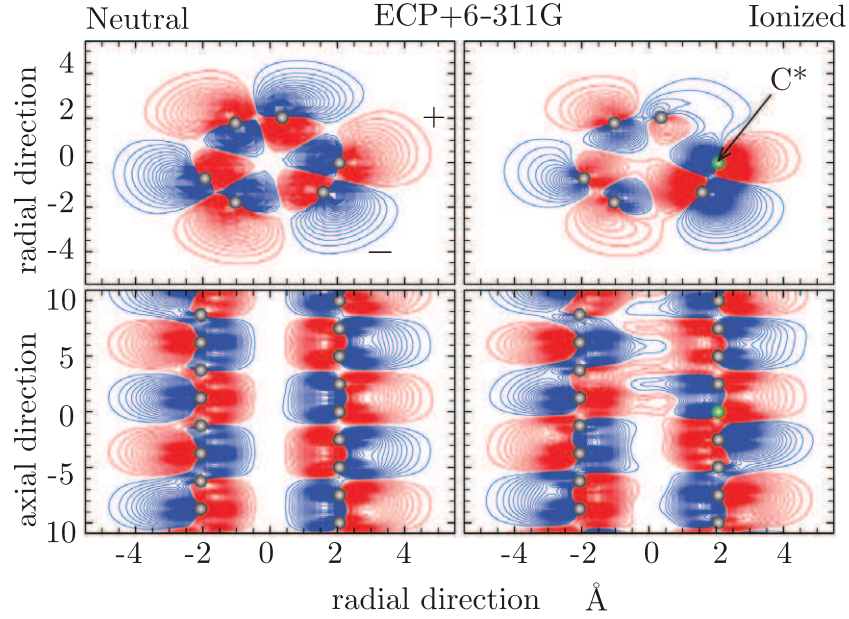
mean value  $\varepsilon_c$  that overestimates the experimental C1s energy of both systems (being about  $-290$  eV) by a percentage error of 5.5–8.5%, depending on the cluster type, net charge and basis set used. This disagreement arises primarily because of the neglect of relaxation and correlation effects, which are mostly taken into account by delta self-consistent field calculations involving post HF methods or DFT with suitable basis sets and correlation functionals [30, 31]. However, explicit elimination of the ionized core orbital in the equivalent core plus ECP approach precludes the calculation of absolute ionization energies [32]. Interestingly, the percentage error between the experimental and theoretical core binding energies is of the same order of the inaccuracy of DFT calculations in predicting the occupied valence band width of most carbon nanomaterials [33].

Valence MOs, including 120 and 330 occupied states of the two clusters, respectively, may be expressed as

$$\langle\mathbf{r}|v\rangle = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{i=s,p_x,p_y,p_z} v_{i\mathbf{R}} \langle\mathbf{r}|i_{\mathbf{R}}\rangle. \quad (1)$$

Here,  $\{\langle\mathbf{r}|i_{\mathbf{R}}\rangle\}$  are s and p contracted Gaussian orbitals of the considered basis set, centered at the atomic positions  $\mathbf{R}$  of the clusters, and the corresponding (real) coefficients  $\{v_{i\mathbf{R}}\}$  are obtained from the secular equations following RHF + PBE energy minimization (see footnote 3). The atomic index summation in (1) is extended to d-type orbitals when the ECP + 6-311G\* basis set is considered.

The valence states of the CNT form a quasi-continuous electronic structure whose occupied energy spectrum  $\{\varepsilon_v\}$ , shown in figure 1(B) for the ECP + 6-311G basis, has a width of 20.7–21.6 eV. The highest occupied valence energy is denoted  $\varepsilon_F$ , according to the definition of Fermi level in conducting materials. We notice that the value of  $\varepsilon_F$  for the neutral nanotube, as computed with either the ECP + 3-21G or the ECP + 6-311G basis sets, is consistent with work-function measurements on CNT bundles [34]. Also, the piece of tube understudy, in its neutral state, has a



**Figure 2.** Contour plots (with a maximum contour value of 0.05) of the Fermi MO for the neutral (left) and ionized (right) nanotubes of figure 1(A), as computed with the RHF + PBE + ECP approach using the ECP + 6-311G basis. The perfect  $\pi$ -symmetry of the neutral orbital is manifestly broken by core-hole creation in the neighborhood of the reference site  $\mathbf{R}_0$ , highlighted as a green spot.

non-negligible ‘band gap’ of 0.24–0.27 eV, which is 3.2–3.6 times larger than the mean separation  $\delta\varepsilon_v$  between two contiguous occupied valence levels. As pointed out in [35], this is a finite-size effect since the band gap amplitude decreases with the increasing length-to-diameter ratio of the tube. Indeed, we have verified that variations in the band gap values for both neutral and ionized clusters of 150–200 C atoms are within 5%. We also notice that the band gap width is significantly reduced by C1s ionization. Considering that  $\delta\varepsilon_v$  is of the order of 0.07 eV, we may determine a sort of valence DOS by superimposing Lorentzian functions of width 0.2 eV, centered at the occupied/empty MO energy values. The normalized profiles of such distributions are reported in figure 1(C).

The valence energy spectrum and DOS for the fullerene molecule offer a discrete electronic structure with an average splitting  $\sim 0.2$  eV (figures 1(D)–(E)) and the characteristic band gap of 1.82–2.26 eV [36], which is reduced by 0.5 eV after C1s ionization (table 1).

To determine the C1s photoelectron lineshape, we refer to the differential cross-section for absorption of an x-ray photon with incident energy  $\hbar\omega$  and emission of a core electron with final energy  $\varepsilon$ . We denote by  $|\Phi_0\rangle$  and  $|\Phi'_f\rangle$  the initial (ground) and final (excited) many-electron states of the valence band of the neutral and ionized systems, having total energies  $E_0$  and  $E'_f$ , respectively. Then, using Fermi’s golden rule, we express the photoemission cross-section in terms of the transition rate from the unperturbed initial state  $|\Phi_0\rangle|1s\rangle$ , with the neutral C-atom at  $\mathbf{R}_0$ , to all possible final states  $|\Phi'_f\rangle|\varepsilon\rangle$ , with the core-ionized C-atom and the ejected electron. Such a quantity may be factored as  $I_{\hbar\omega \varepsilon_c} S_{\varepsilon_c + \hbar\omega - \varepsilon}$ , where  $I_{\hbar\omega \varepsilon_c}$  is the current density coupling to the x-ray field, involving the core orbital and a free electron state of energy  $\hbar\omega + \varepsilon_c$ , and  $S_{\varepsilon_c + \hbar\omega - \varepsilon}$  represents the probability density that the energy difference

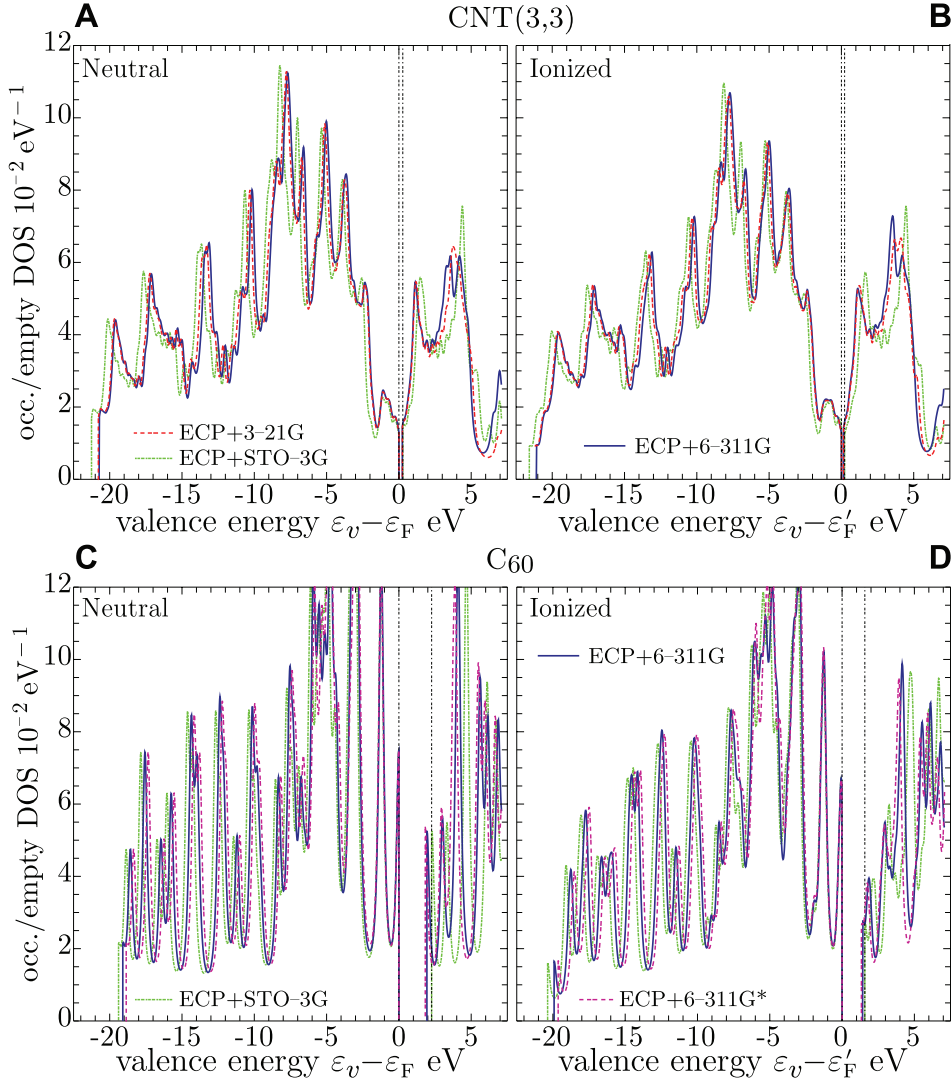
$E = \varepsilon_c + \hbar\omega - \varepsilon$  is used to excite valence electrons above  $\varepsilon_F$  at the expense of the photoelectron kinetic energy. Accordingly,

$$S_E = \sum_f \left| \langle \Phi'_f | \Phi_0 \rangle \right|^2 \delta(E - E'_f + E_0) \quad (2)$$

may be interpreted as the excited spectrum of the many-valence-electron system due to C1s ionization [15]. In equation (2), the  $\delta$  function, ensuring energy conservation, needs to be replaced with a broadening function to account for processes that are outside the theory, such as the natural width (lifetime) of the core level, and the electron–phonon interaction at nonzero temperature. Other sources of symmetric broadening concern experimental uncertainties. Then, the response of the system with an infinite lifetime ionized ground state in a frozen lattice is turned into the measured spectrum by changing the  $\delta$  lines into Voigt distributions of Gaussian standard deviation  $\sigma$  and Lorentzian width  $\gamma$ .

To have a visual idea of how core-hole creation affects the valence electronic structure, in figure 2 we show the spatial behavior of the Fermi state for the neutral and ionized CNT clusters. In the neutral ground state, the MO displays a perfect  $\pi$  symmetry with localized p-orbitals oriented perpendicularly to the tube axis. In the ionized ground state, a sharp symmetry breaking appears at the core site. Similar local changes significantly affect the one-electron states of both the ionized  $C_{60}$  molecule and the CNT cluster with energy close to  $\varepsilon_F$ , causing the ground-state persistence probability  $|\langle \Phi'_0 | \Phi_0 \rangle|^2$  to be nonunitary (table 1) and the final excited states to play a significant role in photoemission. A quantitative measure of the extent of these shake up processes is provided by the shake intensity  $1 - |\langle \Phi'_0 | \Phi_0 \rangle|^2$ , taking percentage values of 18.3–19.1% in  $C_{60}$  and 30.4–33.9% in the CNT cluster.





**Figure 3.** Normalized DOS, for the occupied and empty valence levels of the carbon clusters of figure 1, as calculated with the RHF + PBE + ECP approach using the ECP + STO-3G, ECP + 3-21G, ECP + 6-311G, and ECP + 6-311G\* basis sets.

We now focus on  $S_E$  and decompose it according to the number of excited electrons in the final states. The no-shake line

$$S_E^{(0)} = |\langle \Phi'_0 | \Phi_0 \rangle|^2 \delta(E - E'_0 + E_0) \quad (3)$$

is directly accessible within the above outlined DFT approach, hereinafter referred to as RHF + PBE + ECP (see footnote 3). As for the final excited states, we should keep in mind that GS calculations are known to be inaccurate in predicting quasi-particle excitations in material systems, meaning that the  $|\Phi'_f\rangle$ 's in equation (2) may not be simply obtained from the empty valence state structure resulting from energy minimization. In other words, generating excited states by removing electrons from occupied GS valence levels and placing them into empty GS valence levels may be highly unreliable. However, low lying excited states of most carbon compounds spanned in such a way seem to be sufficiently accurate, especially for the case of core-ionized and core-excited state calculations [30]. Indeed, the occupied/empty DOS for the two clusters, as obtained

with the ECP + STO-3G, ECP + 3-21G and ECP + 6-311G basis sets, are almost identical apart from the Fermi level shift (see figure 3). On the other hand, slight differences between the three basis sets begin to appear in the empty part of the electronic structure at about 6–8 eV from  $\epsilon_F$ . Such discrepancies become quite significant with the increase of the valence energy, which makes the empty DOS more and more dependent on the chosen basis set. We may therefore assume that the computed low lying empty valence states are sufficiently close to the *true* excited states. Measurements of secondary electron spectroscopy from carbon compounds adsorbed on metals have confirmed that accurate knowledge of excited states are required when dealing with high valence energy empty levels [37–42]. Similar considerations hold for strong perturbations produced by ion collisions at material surfaces [43–45] and in general for tightly correlated systems [46]. TDDFT approaches, within the local density approximation, seem to be promising for these applications, although they still suffer from large computational times.

Based on the above considerations, we compute the shake-up spectra for one- and two-electron processes leading to excitations at energies below 15 eV from the no-shake peak. Using the formalism of creation and annihilation operators on the ionized GS, denoted  $c_v^\dagger$  and  $c_v$ , respectively, we introduce the spectral functions

$$S_E^{(1)} = \sum_{\varepsilon_v \leq \varepsilon_F} \sum_{\varepsilon_{v'} > \varepsilon_F} \left| \langle \Phi'_0 | c_{v'}^\dagger c_v | \Phi_0 \rangle \right|^2 \times \delta(E - \varepsilon_{v'} + \varepsilon_v - E'_0 + E_0) \quad (4)$$

and

$$S_E^{(2)} = \sum_{\substack{\varepsilon_{v_1} \leq \varepsilon_F \\ \varepsilon_{v_2} \leq \varepsilon_F}} \sum_{\substack{\varepsilon_{v'_1} > \varepsilon_F \\ \varepsilon_{v'_2} > \varepsilon_F}} \left| \langle \Phi'_0 | c_{v'_1}^\dagger c_{v'_2}^\dagger c_{v_2} c_{v_1} | \Phi_0 \rangle \right|^2 \times \delta(E - \varepsilon_{v'_1} + \varepsilon_{v_1} - \varepsilon_{v'_2} + \varepsilon_{v_2} - E'_0 + E_0), \quad (5)$$

which allow us to approximate

$$S_E \approx S_E^{(0)} + S_E^{(1)} + S_E^{(2)}, \quad (6)$$

neglecting the contribution of final states involving more than two excited electrons. Indeed, the unitarity sum-rule  $\sum_f |\langle \Phi'_f | \Phi_0 \rangle|^2 = 1$  is verified within  $\sim 98\%$  in  $C_{60}$  and  $\sim 95\%$  in the CNT cluster, by restricting the  $f$ -summation to final states involving not more than two electrons excited at the considered energies.  $S_E^{(1)}$  is computed with  $\sim 4 \times 10^3$  and  $\sim 10^4$  transitions from the  $C_{60}$  and CNT occupied levels, respectively, to the unoccupied levels within the sampled energy range.  $S_E^{(2)}$  includes up to  $\sim 2 \times 10^5$  and  $\sim 2 \times 10^6$  transitions, respectively, being generally one–two orders of magnitudes less intense than  $S_E^{(1)}$ . This feature is shown in figure 4 where we also notice that although negligible changes affect  $S_E^{(1)}$  and  $S_E^{(2)}$ , as calculated with the ECP + 3-21G and ECP + 6-311G (polarized/unpolarized) basis sets, their associated satellite structures appear to be shifted by 0.01–0.1 eV. Such sensitivity is canceled in CNTs when the data are broadened to fit with experiments.

### 3. Linked cluster expansion (LCE) model

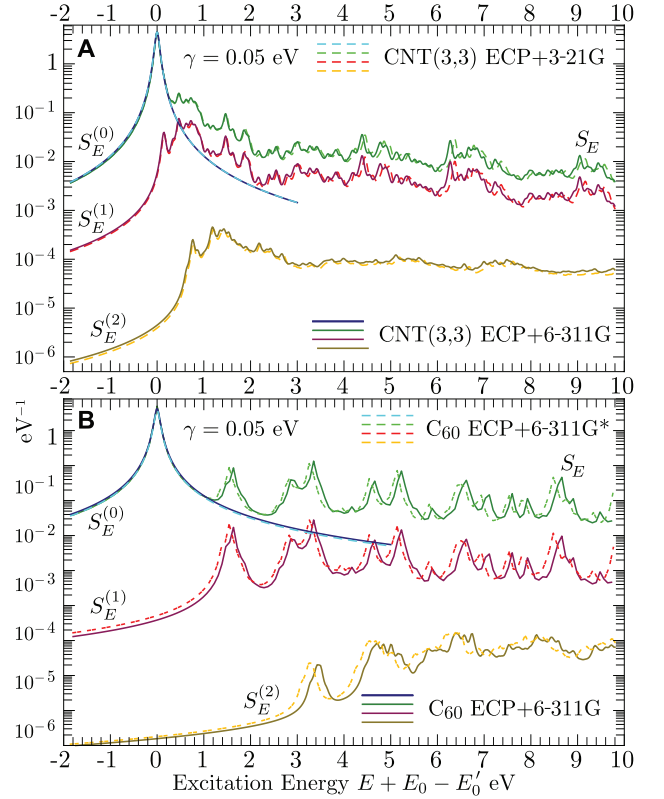
To validate the results of the RHF + PBE + ECP approach, we follow the basic leads of the MND theory, working on the FT of the energy distribution of the shake-up electrons (2) that we express in atomic units as

$$S(t) = \sum_f \left| \langle \Phi'_f | \Phi_0 \rangle \right|^2 e^{-i(E'_f - E_0)t}. \quad (7)$$

When the final state summation is carried out, we may re-write equation (7) in the form

$$S(t) = \langle \Phi_0 | e^{iE_0 t} \sum_f |\Phi'_f\rangle e^{-iE'_f t} \langle \Phi'_f | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | e^{-i\hat{H}_0 t} e^{i(\hat{H}_0 + \Delta\hat{H})t} | \Phi_0 \rangle. \quad (8)$$

This relation defines the core–hole propagator in the heavy-hole limit [47], or the vacuum persistence amplitude



**Figure 4.** C1s excitation spectra  $S_E$  from the (3, 3) CNT cluster and the  $C_{60}$  molecule for figure 1(A). With the approximation (6), the only components included in  $S_E$ , i.e.,  $S_E^{(0)}$  (no-shake line of intensity  $|\langle \Phi'_0 | \Phi_0 \rangle|^2$ , table 1),  $S_E^{(1)}$  (one-electron shake line), and  $S_E^{(2)}$  (two-electron shake line), are computed using the RHF + PBE + ECP approach outlined in section 2. Each  $S_E$  is normalized to  $\sum_f |\langle \Phi'_f | \Phi_0 \rangle|^2$ , where  $f$  includes the core-ionized GS and runs over the one- and two-electron excited states, obtained from the GS empty electronic levels, at excitation energies  $E + E'_0 - E_0 < 15$  eV. In panel A, calculations performed with the ECP + 3-21G and ECP + 6-311G basis sets are normalized to  $\sum_f |\langle \Phi'_f | \Phi_0 \rangle|^2 \sim 0.95$ . In panel B, calculations performed with the ECP + 6-311G and ECP + 6-311G\* basis sets are normalized to  $\sum_f |\langle \Phi'_f | \Phi_0 \rangle|^2 \sim 0.98$ . A lifetime Lorentzian broadening of 0.05 eV is included in all curves.

for the neutral system governed by the Hamiltonian  $\hat{H}_0$  and distorted by the sudden perturbation  $\Delta\hat{H}$ .

Switching to the interaction picture, we transform equation (8) into the time ordered integral

$$S(t) = \langle \Phi_0 | T e^{-i \int_0^t dt' \Delta\hat{H}(t')} | \Phi_0 \rangle, \quad (9a)$$

characterized by the kernel-operator

$$\Delta\tilde{H}(t) = e^{i\hat{H}_0 t} \Delta\hat{H} e^{-i\hat{H}_0 t}. \quad (9b)$$

Equation (9a) allows us to use the linked cluster theorem, which lets us reduce  $S(t)$  to an exponential sum,  $S(t) = e^{\Lambda(t)}$ , of connected Feynman diagrams:

$$\Lambda(t) = \text{[diagram with two loops]} + \text{[diagram with one loop]} + \dots$$

Introducing the unperturbed propagator for a spinless valence electron in the neutral system

$$G_v(t) = -i e^{-i\varepsilon_v t} [\theta(t) \bar{f}_v - \theta(-t) f_v], \quad (10)$$

where  $\theta$  denotes the step-function and  $\bar{f}_v, f_v$  are the zero temperature Fermi factors, we can apply Wick's theorem and determine the loops with one and two vertices, namely,

$$\Lambda_1(t) = -2 \sum_v \int_0^t dt_1 G_v(0_-) = -2it \sum_v \Delta_{vv} f_v, \quad (11a)$$

and

$$\begin{aligned} \Lambda_2(t) &= - \sum_{v,v'} |\Delta_{vv'}|^2 \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 G_v(t_1 - t_2) G_{v'}(t_2 - t_1) \\ &= -2 \sum_{v,v'} \bar{f}_v f_{v'} \left| \frac{\Delta_{vv'}}{\varepsilon_{v'} - \varepsilon_v} \right|^2 \\ &\quad \times \left[ 1 - e^{it(\varepsilon_{v'} - \varepsilon_v)} + it(\varepsilon_{v'} - \varepsilon_v) \right]. \end{aligned} \quad (11b)$$

Here, spin degeneracy factors are included and the matrix elements of the sudden core-hole potential, between two unperturbed valence states, are denoted  $\Delta_{vv'}$ .

Terms proportional to  $it$ , in (11a) and (11b), bring a simple energy shift to the shake-up spectrum, which is just  $E'_0 - E_0$  as given by second-order Rayleigh-Schrödinger perturbation theory. The nontrivial part of the two-vertex diagram

$$\tilde{\Lambda}(t) = -2 \sum_{v,v'} \bar{f}_v f_{v'} \left| \frac{\Delta_{vv'}}{\varepsilon_{v'} - \varepsilon_v} \right|^2 \left[ 1 - e^{it(\varepsilon_{v'} - \varepsilon_v)} \right] \quad (12)$$

allows us to compute the reduced core-hole propagator  $\tilde{S}(t) = e^{\tilde{\Lambda}(t)}$ , whose inverse FT approximates the energy distribution (2) shifted by  $E'_0 - E_0$ . Indeed, neglecting higher order contributions to (12) is not a completely safe assumption, since core ionization leads to strong rearrangements of the valence states close to the Fermi level (figure 2). However, the main information on the many-electron response to the core-hole, yielding the MND critical behavior for a free electron metal [4], should originate from (11b).

To complete the model, we need to specify the one-electron potential, activated by core neutralization at  $\mathbf{R}_0$ , that accounts for the difference between the ECPs of the ionized and the neutral systems, as taken from [28, 29], and the extra proton in the equivalent core approximation. These two effects have a short-range Coulomb behavior, thus, we may adopt the analytical parametrization

$$\Delta_{vv'} = \Delta_p \langle v | \frac{e^{-B_p |\mathbf{r}-\mathbf{R}_0|^2}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_0|} | v' \rangle e^{-\frac{(\varepsilon_{v'} - \varepsilon_v)^2}{2\xi^2}}, \quad (13)$$

including a Gaussian screening factor and a Gaussian cut-off on excitation energies to confine the interaction at  $\varepsilon_F$  and compensate for the poor knowledge of high-energy excited states.

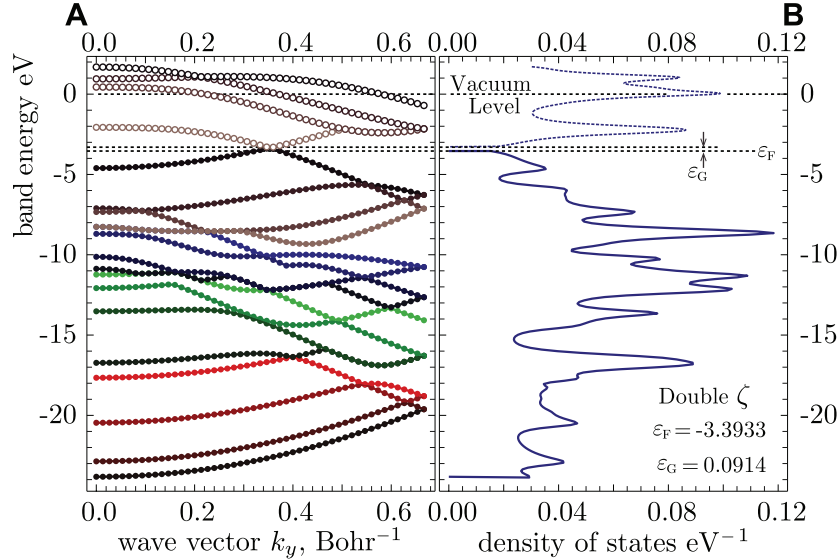
We focus on the neutral CNT cluster of figure 1(A), for which the matrix elements (13) are analytical<sup>5</sup>, and compute equation (12) from the  $\sim 1.86 \times 10^5$  one-electron excitations involved in the whole (occupied and empty) valence spectrum of figure 1(B). We take the exponent  $B_p = 8.56468 \text{ Bohr}^{-2}$  from [28] and fix the Gaussian cut-off parameter  $\xi$  to a value larger than 2 eV, while we keep the coupling constant  $\Delta_p$  as an adjustable parameter. Finally, we obtain the excitation spectrum  $S_E$  by numerically computing the inverse FT of the correlation function  $\tilde{S}(t)$ .

To enhance our study, we perform periodic DFT + PBE computations on the primitive cell of the (3, 3) tube (figure 1(A)). We adopt the SIESTA method [23] and consider an unpolarized basis of double- $\zeta$  pseudoatomic-orbitals (PAOs) for the s and p valence states. The PAOs are numerically generated with norm-conserving pseudopotentials of the Troullier and Martins type [48], which replace all core orbitals. The nonlocal parts of these pseudopotentials are transformed into separable Kleinman-Bylander operators with a maximum angular momentum  $l_{\max} = 2$ . As in the finite-size approach, the one-electron orbitals can still be expressed by equation (1) in which  $\mathbf{R}$  runs over the primitive cell position vectors and  $v$  is given by a band index and a wavevector index  $k$ . Then,  $\{\langle \mathbf{r} | i_{\mathbf{R}} \rangle\}$  include the primitive cell PAOs while  $\{v_{\mathbf{R}}\}$  contain the plane-wave factors of the Bloch-state expansion. We select a real-space grid of  $320 \times 320 \times 16$  points, corresponding to a mesh cut off of 100 Ryd, and choose a sampling of 51  $k$ -points over the Brillouin zone associated with the considered nanotube. In this way, the 24 occupied bands are represented by 1224 wavefunctions whose eigenvalues range from  $-23.82$  eV to  $\varepsilon_F = -3.39$  eV. The band structure of the periodic system, shown in figure 5, exhibits a small energy separation of  $\delta\varepsilon_v = 0.091$  eV between the highest occupied and the lowest unoccupied states (table 1). The latter is an artifact of the Brillouin zone sampling, since the highest occupied  $\pi$ -band and the lowest unoccupied  $\pi^*$ -band clearly intersect at a  $k$  value of  $\sim 0.34$ – $0.36 \text{ Bohr}^{-1}$ . Comparing figures 1(B)–(C), 3(A)–(B) and 5(A)–(B), we observe that the occupied valence energy widths are similar, and the occupied band DOS have almost identical profiles and peak positions. On the other hand, significant differences between finite-size and periodic calculations appear in the empty band structure even at a few eV from  $\varepsilon_F$ . In the periodic model, the reduced diagram

<sup>5</sup> The matrix elements (13) in cluster calculations have the form of a linear combination of three center integrals of contracted Gaussian orbitals in a Coulomb potential with a Gaussian screening function. These may be generated, by parameter differentiation, from the basic integral

$$\begin{aligned} \Delta_{ss}^{12} &= \Delta_p \int d^3r e^{-\zeta_1 |\mathbf{r}-\mathbf{R}_1|^2} \frac{e^{-B_p |\mathbf{r}-\mathbf{R}_0|^2}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_0|} e^{-\zeta_2 |\mathbf{r}-\mathbf{R}_2|^2} \\ &= \frac{\pi^{3/2} \Delta_p}{\zeta_1^{3/2} R_t} e^{-|\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_0|^2 \frac{B_p \zeta_1}{\zeta_1}} e^{-|\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_0|^2 \frac{B_p \zeta_2}{\zeta_1}} \\ &\quad \times e^{-|\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1|^2 \frac{\zeta_1 \zeta_2}{\zeta_1}} \text{erf}(R_t \zeta_1^{1/2}), \end{aligned}$$

which involves Gaussian orbitals of the s-type, and is parametrized in terms of the total exponent  $\zeta_t = B_p + \zeta_1 + \zeta_2$ , and the position vector  $\mathbf{R}_t = \left(1 + \frac{B_p}{\zeta_1}\right) \mathbf{R}_0 + \mathbf{R}_1 \frac{\zeta_1}{\zeta_t} + \mathbf{R}_2 \frac{\zeta_2}{\zeta_t}$ .



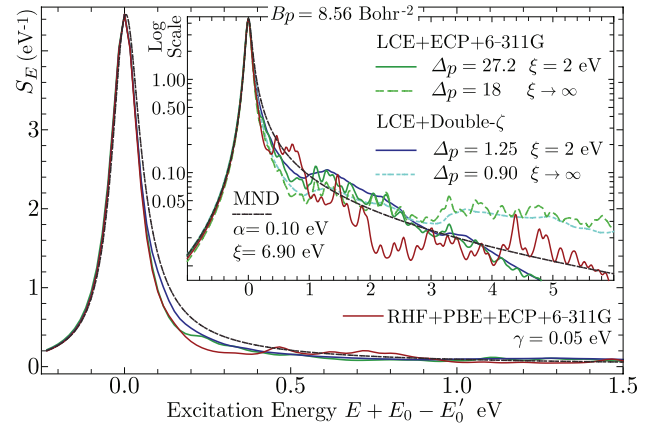
**Figure 5.** Band energies (A) and valence DOS (B) of a (3, 3) CNT (whose geometry is generated by periodic translation of the primitive cell in figure 1(A)) with the unpolarized double- $\zeta$  basis implemented in the SIESTA code [23].

(12) includes  $\sim 2.25 \times 10^6$  one-electron excitations that we compute by using the same values for  $B_p$  and  $\xi$ , as in cluster calculations, and evaluating equation (13) numerically with a Gaussian interpolation algorithm for the PAOs.

The results from the cluster and periodic GS structures, denoted LCE + ECP + 6-311G and LCE + Double- $\zeta$ , respectively, are shown in figure 6. These spectra are compared with the numerical calculations leading to equation (6), also shown in figure 4(A), and the shake-up spectrum of a three-dimensional, free electron gas as obtained from the MND theory [4]. The MND distribution, originally derived from a window potential of width  $\xi$  around the Fermi level, depends on a critical index  $\alpha < 1$ , related to the height of the window potential, which accounts for the *orthogonality catastrophe* of initial and final ground states as the number of electrons tends to infinity. It is generally presented in a convoluted form with a Lorentzian of width  $\gamma$ ,

$$S_{\alpha\xi\gamma}^{\text{MND}}(E) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left\{ e^{\frac{i\gamma-E}{\xi}} (iE + \gamma)^{-1+\alpha} (-i\xi)^{-\alpha} \times \Gamma \left( 1 - \alpha, \frac{i\gamma - E}{\xi} \right) \right\}, \quad (14)$$

in which  $\Gamma$  denotes the incomplete Gamma function, and tends to the Doniach–Sunjic distribution [47] as  $\xi \rightarrow \infty$ . The comparison of figure 6 shows that treating core–hole effects in CNTs, within the framework of the MND theory, leads to a smearing of the peculiar satellite structures of the excitation spectrum. Nevertheless, the singularity index for the simulated cluster has a value typical of ordinary metals ( $\alpha \sim 0.1$ ). A more satisfactory agreement is offered by the comparison between the RHF + PBE + ECP and LCE approaches, although there are some discrepancies between the satellite structures of the computed spectra. The optimized values for  $\Delta_p$ , in LCE + ECP + 6-311G and LCE + Double- $\zeta$  spectra, scale with the number of one-electron processes in the two-vertex loop (12), while the high-energy features of the



**Figure 6.** Shake-up spectrum of a (3, 3) CNT as obtained using the RHF + PBE + ECP + 6-311G approach of section 2, via the approximation (6), the LCE model of section 3, based on cluster (LCE + ECP + 6-311G) and periodic (LCE + Double- $\zeta$ ) DFT calculations of the GS of the neutral system, and the MND response function (14). LCE spectra are computed either with or without the Gaussian cut-off function in equation (13), which affects their high-excitation energy features. A lifetime Lorentzian broadening of 0.05 eV is included in all curves and data.

LCE spectra away from the C1s resonance are influenced by the Gaussian cut-off introduced in equation (13).

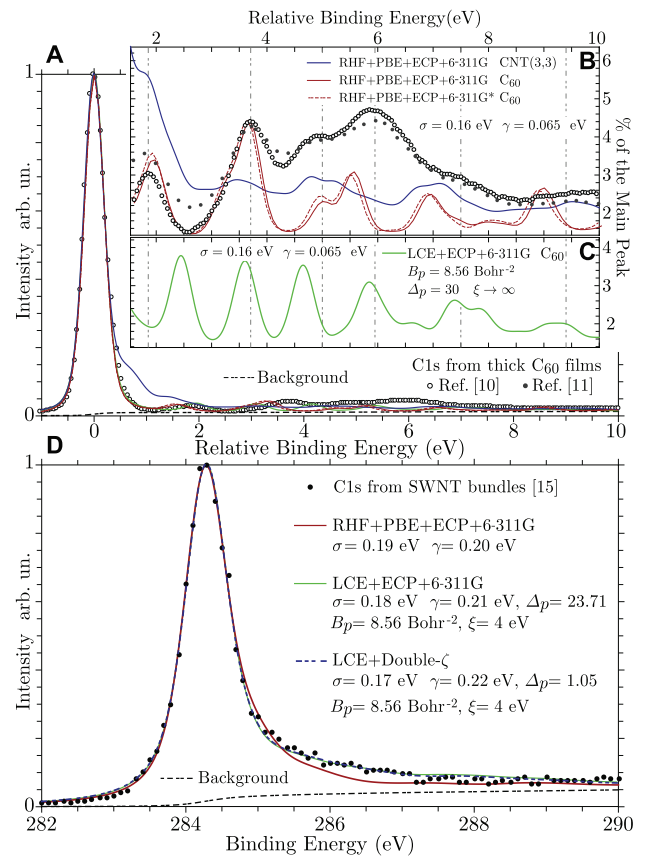
#### 4. Applications

As a first application, we consider some XPS measurements available from the literature on thick  $C_{60}$  films. Figures 7(A) and (B) show the numerical response for  $C_{60}$ , calculated with the RHF + PBE + ECP approach of section 2, and the C1s lineshapes taken from [10, 11] and adjusted to the same arbitrary unit scale. The match with both experiments is significant. In particular, the low energy satellites at excitation

energies below  $\sim 4$  eV are well reproduced within a peak position shift of 0.31 eV. This result is consistent with the calculations of [19], which included only the no-shake peak  $S_E^{(0)}$  and the one-electron spectrum  $S_E^{(1)}$  of equation (6). Indeed, based on the unitarity sum-rule, we may infer that the two-electron spectrum  $S_E^{(2)}$  has a relative weight of 1%–2% with respect to  $S_E^{(1)}$  in the fullerene molecule. Furthermore, by comparing the C1s spectra obtained with the ECP + 6-311G and EPC + 6-311G\* basis sets (figure 7(B)), we may conclude that polarization effects here play a minor role. The LCE model of section 3, computed without the Gaussian cut-off, yields a spectrum having similar peak positions and intensities to the considered data, apart from the first satellite structure (figure 7(C)). Interestingly, the shake-up spectrum for the small CNT has some common patterns with the same experiments reproducing the satellite positions of the C<sub>60</sub> films within an error of 0.37 eV. In this case, two-electron excitations have a relative weight  $\sim 4\%$  with respect to one-electron processes. Nevertheless, the experimental satellite intensities do not fit with the theoretical ones and in particular the first satellite peak at excitation energies around 1.9 eV is overestimated by a factor of two, which we consider a consequence of the length difference between the experimental and theoretical systems.

The small diameters involved in the (3, 3) CNT allow for fast computations with clusters of large length-to-diameter ratios and high quality bases, however XPS experiments on such a model system are still lacking. As a close experiment, we take the C1s photoelectron spectrum of single walled CNT bundles [15] containing twisted tubes of a different conducting and semiconducting nature and an average diameter which is  $\sim 4$  times larger than that of our simulated tube. We find good to excellent agreement with the measurements by letting the spectra computed with the RHF + PBE + ECP and LCE approaches, respectively, take a Gaussian broadening of the order of 0.2 eV and a Lorentzian broadening of 0.17–0.19 eV. The former parameter may be justified as a combined effect of the electron–phonon interaction at finite temperatures and experimental uncertainties, as reported in several XPS analyses on both metal [5] and carbon nanostructures [10–12, 15]. In contrast, the C1s lifetime width should be less than  $\sim 0.1$  eV [49]. We are thus led to think that many-electron excitations from each component of the bundle may produce slightly different responses, which *average* out the peculiar electronic structures of the samples. In this sense, the XPS spectrum can be reproduced as a mean shake-up lineshape, weakly depending on the tube diameter, i.e., similar to that of our simulated tube, with a further Lorentzian broadening that enhances the core–hole lifetime width. The idea is supported by previous studies [15] that have recognized a form of shake-up in both metallic and semiconducting tubes, and have modeled such phenomena in terms of MND distributions.

In conclusion, we have presented two DFT based approaches to study the effect C1s ionization has in the valence electronic structure of a C<sub>60</sub> fullerene molecule and a (3, 3) CNT. The first approach (RHF + PBE + ECP) is a finite-size method that explicitly includes all electrons from



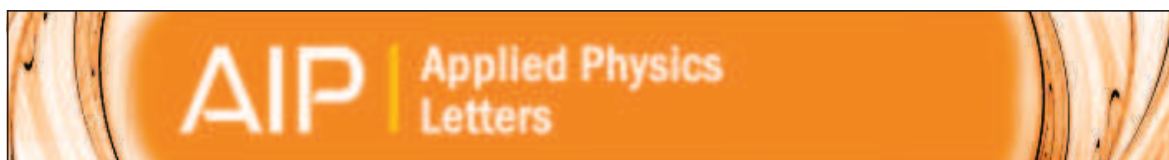
**Figure 7.** C1s photoelectron spectra from C<sub>60</sub> and (3, 3) CNT, as computed using the RHF + PBE + ECP approach of section 2 and the LCE model of section 3. Theoretical curves are adjusted in intensity (A–D), shifted (B, C) and broadened (A–D) to match the XPS experiments of [10, 11, 15]. Suitable choices for the Lorentzian ( $\gamma$ ) and Gaussian ( $\sigma$ ) convolution widths lead to a good agreement between C<sub>60</sub> calculations and measurements on thick C<sub>60</sub> films [10, 11] at binding energies below  $\sim 4$  eV from the C1s threshold (A–C). (3, 3) CNT cluster calculations show some common trends with the C<sub>60</sub> experiments (A, B) although the satellite peak intensities do not fit well. The numerical spectra of panel B are shifted by 0.3–0.4 eV, whereas the spectrum of panel C is shifted by 0.5 eV. An enhanced Lorentzian width is applied to the (3, 3) CNT cluster and to the periodic spectra, being in good and excellent agreement with the experiments of [15], respectively (D). A background subtraction of the Shirley type [50] is applied to all data.

the considered cluster apart from a 1s pair on a reference atom where core ionization is simulated via suitable ECPs and the equivalent core approximation [28, 29]. The second approach (LCE) requires knowledge of the Kohn–Sham orbitals and eigenvalues of the neutral systems. It focuses on the full propagator for the core–hole in a local, parametric potential originating from the sudden variation between the ionized and neutral systems’ Hamiltonians. We have tested several basis sets ranging from minimal, via split-valence to polarized/unpolarized triply-split-valence, to represent the ground states of the neutral/ionized systems, and their low lying excited states. We have found the photoelectron spectra, simulated with the RHF + PBE + ECP approach, to be in good agreement with XPS experiments on thick C<sub>60</sub> films [10, 11] and Bucky papers of 1.2 nm average diameter [8]. By

adjusting the coupling constant of the sudden core–hole potential, and fixing its Gaussian cut-off width, we have obtained excellent agreement between the nanotube spectrum, simulated with the LCE model, and the measured XPS lineshape from Bucky papers.

## References

- [1] Persson P, Lunell S, Szöke A, Ziaja B and Hajdu J 2001 *Prot. Sci.* **10** 2480
- [2] Olstedal V M, Børve K J, Sæthre L J, Thomas T D, Bozek J D and Kukk E 2004 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** 4254
- [3] Mahan G D 1967 *Phys. Rev.* **163** 612
- [4] Nozières P and De Dominicis C T 1969 *Phys. Rev.* **178** 1097
- [5] Citrin P H, Wertheim G K and Baer Y 1975 *Phys. Rev. B* **16** 4256
- [6] Sindona A, Baragiola R A, Falcone G, Oliva A and Riccardi P 2005 *Phys. Rev. A* **71** 052903
- [7] Sindona A, Baragiola R A, Maletta S, Falcone G, Oliva A and Riccardi P 2005 *Nucl. Instrum. Methods B* **230** 298
- [8] Sindona A, Rudi S A, Maletta S, Baragiola R A, Falcone G and Riccardi P 2007 *Surf. Sci.* **601** 1205
- [9] Sindona A, Rudi S A, Maletta S, Baragiola R A, Falcone G and Riccardi P 2007 *Nucl. Instrum. Methods B* **257** 438
- [10] Enkvist C, Lunell S, Sjögren B, Svensson S, Brühwiler P A, Nilsson A, Maxwell A J and Mårtensson N 1993 *Phys. Rev. B* **48** 14629
- [11] Leiro J A, Heinonen M H, Laihoa T and Batirev I G 2003 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **128** 205
- [12] Sette F, Wertheim G K, Ma Y, Meigs G, Modesti S and Chen C T 1990 *Phys. Rev. B* **41** 9766
- [13] Petaccia L, Goldoni A, Lizzit S and Larciprete R 2005 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144** 793
- [14] Saito R, Dresselhaus G and Dresselhaus M S 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press)
- [15] Sindona A, Plastina F, Cupolillo A, Giallombardo C, Falcone G and Papagno L 2007 *Surf. Sci.* **601** 2805
- [16] Sindona A, Pisarra M, Riccardi P and Falcone G 2012 *Nanosci. Nanotechnology Lett.* **4** 1050
- [17] Sindona A, Pisarra M, Riccardi P and Falcone G 2011 *Nanosci. Nanotechnology Lett.* **3** 835
- [18] Sindona A, Pisarra M, Maletta S, Commisso M, Riccardi P, Bonanno A, Barone P and Falcone G 2011 *J. Nanosci. Nanotechnology* **11** 9143
- [19] Gao B, Wu Z and Luo Y 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 234704
- [20] Wessely O, Eriksson O and Katsnelson M I 2006 *Phys. Rev. B* **73** 075402
- [21] Mowbray D, Ayala P, Pichler T and Rubio A 2011 *Mater. Express* **1** 225
- [22] Lee A J, Villa F D and Rehr J J 2012 *Phys. Rev. B* **86** 115107
- [23] Soler J M, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P and Sánchez-Portal D 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2745
- [24] Wang N, Tang Z K, Li G D and Chen J S 2000 *Nature* **408** 50
- [25] Hayashi T, Ahm Kim Y, Matoba T, Esaka M, Nishimura K, Tsukada T, Endo M and Dresselhaus M S 2003 *Nano Lett.* **3** 887
- [25] Schmidt M W et al 1993 *J. Comput. Chem.* **14** 1347
- Gordon M S and Schmidt M W 2005 Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later *Theory and Applications of Computational Chemistry, the First Forty Years* ed C E Dykstra, G Frenking, K S Kim and G E Scuseria (Amsterdam: Elsevier) chapter 41, pp 1167–89 (GAMESS version: aug 11 2011)
- [26] Perdew J, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- Perdew J, Burke K and Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
- [27] Hehre W J, Stewart R F and Pople J A 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 2657
- Binkley J S, Pople J A and Hehre W J 1980 *J. Am. Chem. Soc.* **102** 939
- Krishnan R, Binkley J S, Seeger R and Pople J A 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 650
- [28] Stevens W J, Basch H and Krauss K 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 6026
- [29] Karlsten T and Børve K J 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 7979
- [30] Cavigliasso G and Chong D P 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 9485
- [31] Takahata Y, dos Santos Marques A and Custodio R 2010 *J. Mol. Struct.-Theochem.* **959** 106
- [32] Holme A, Børve K J, Sæthre L J and Thomas T D 2011 *J. Chem. Theory Comput.* **7** 4104
- [33] Ohta T, Bostwick A, McChesney J L, Seyller T, Horn K and Rotenberg E 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206802
- [34] Zhang W, Xi Z H, Zhang G M, Wang S and Wang M S 2007 *Appl. Phys. A* **86** 171
- [35] Rochefort A, Salahub D R and Avouris P 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 641
- [36] Pradhan N A, Liu N, Silien C and Ho W 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 076801
- [37] Pisarra M, Cupolillo A, Caputi L S, Sindona A and Riccardi P 2011 *J. Nanosci. Nanotechnology* **11** 9256
- [38] Pisarra M, Sindona A and Riccardi P 2011 *Nucl. Instrum. Methods B* **269** 981
- [39] Riccardi P, Cupolillo A, Pisarra M, Sindona A and Caputi L S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 221909
- Riccardi P, Cupolillo A, Pisarra M, Sindona A and Caputi L S 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 183102
- [40] Riccardi P, Pisarra M, Cupolillo A, Commisso M, Sindona A, Baragiola R A and Dukes C A 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 305004
- [41] Cupolillo A, Pisarra M, Sindona A, Commisso M, P and Riccardi P 2010 *Vacuum* **84** 1029
- [42] Minniti M, Commisso M, Sindona A, Sicilia E, Bonanno A, Barone P, Baragiola R A and Riccardi P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 045424
- [43] Sindona A, Pisarra M, Maletta S, Riccardi P, Cupolillo A and Falcone G 2011 *Nucl. Instrum. Methods B* **269** 938
- [44] Sindona A, Pisarra M, Maletta S, Riccardi P and Falcone G 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 475004
- [45] Sindona A, Riccardi P, Maletta S, Pisarra M and Cupolillo A 2010 *Vacuum* **84** 1038
- [46] Giuliano D, Sindona A, Falcone G, Plastina F and Amico L 2010 *New J. Phys.* **12** 025022
- [47] Doniach S and Sunjic M 1970 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **3** 285
- [48] Troullier N and Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [49] Mele E J and Ritsko J J 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 68
- [50] Shirley D A 1972 *Phys. Rev. B* **5** 4709



## Plasmon dispersion in quasi-freestanding graphene on Ni(111)

A. Cupolillo, N. Ligato, and L. S. Caputi

Citation: *Applied Physics Letters* **102**, 111609 (2013); doi: 10.1063/1.4798331

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4798331>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/102/11?ver=pdfcov>

Published by the AIP Publishing

---

### Articles you may be interested in

Charge transfer in the fullerene C<sub>60</sub>-few layer graphene system and the existence of negative photoconductivity  
*Appl. Phys. Lett.* **105**, 191116 (2014); 10.1063/1.4902055

Step-edge-induced resistance anisotropy in quasi-free-standing bilayer chemical vapor deposition graphene on SiC

*J. Appl. Phys.* **116**, 123708 (2014); 10.1063/1.4896581

On the charge transfer between single-walled carbon nanotubes and graphene

*Appl. Phys. Lett.* **105**, 073115 (2014); 10.1063/1.4893698

Communication: Influence of graphene interlayers on the interaction between cobalt phthalocyanine and Ni(111)

*J. Chem. Phys.* **138**, 081101 (2013); 10.1063/1.4793523

Precise control of single- and bi-layer graphene growths on epitaxial Ni(111) thin film

*J. Appl. Phys.* **111**, 064324 (2012); 10.1063/1.3694662

---



## Plasmon dispersion in quasi-freestanding graphene on Ni(111)

A. Cupolillo,<sup>a)</sup> N. Ligato, and L. S. Caputi

Surface Nanoscience Group, Department of Physics, University of Calabria, 87036 Rende, Cosenza, Italy

(Received 17 January 2013; accepted 12 March 2013; published online 22 March 2013)

The electronic properties of graphene formed on Ni(111) by chemical vapor deposition and intercalated with Cs atoms have been studied by angle-resolved electron-energy-loss spectroscopy. The dispersion curve of  $\pi$  plasmon, in comparison with the analogous dispersion curve obtained in the absence of intercalated Cs, shows that alkali metal atoms make graphene to be quasi-free, with a much lowered charge transfer, and with the recovery of the  $\pi$  band linearity at Dirac points.

© 2013 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4798331>]

Since its isolation by exfoliation from graphite samples,<sup>1</sup> graphene has been among the most promising materials for electronic devices. This is due to the band structure of the material and its unique electronic structure which consists of two bands which touch each other at a single symmetry point where the density of states vanishes. The energy dispersion in the vicinity of the Fermi level at the Brillouin zone edge is linear and can be approximated by Dirac cones.<sup>2</sup> In graphene, many unusual transport properties originate from the effectively massless Dirac Fermion character of the charge carriers which propagate in  $\pi$  states with an extremely high Fermi velocity  $v_F \sim 1/300 c$  ( $c$  = speed of light) and shows a quasirelativistic behaviour near the Dirac point.

However, techniques for fabrication graphene specimens are limited. At present, the main approaches are exfoliation of graphite crystals<sup>1</sup> and dissociation of SiC,<sup>3,4</sup> neither of which is reliably reproducible. Often, the characterization of the sheets has been limited by macroscopic technique and by the difficulty to obtain large and uniform graphene flakes. Chemical vapor deposition (CVD) makes it possible to grow excellent and continuous single layers which can be synthesized by decomposition of hydrocarbons on transition metal surfaces.<sup>5</sup> However, in most cases, the strong hybridization of the electronic states and the charge transfer between epitaxial graphene and the metal substrates modify the intrinsic band structure of the graphene sheet.<sup>6</sup> In this regard, it has been established, both experimentally<sup>7,8</sup> and theoretically,<sup>9</sup> that electronic binding energies in graphene epitaxially grown on Ni(111) differ largely ( $\sim 2$  eV) from those in bulk graphite with the disappearance of the linear  $\pi$ -states dispersion near K. Low energy electron diffraction (LEED) measurements carried out on this system suggest that half of the carbon atoms are atop surface Ni atoms and the other half in threefold fcc sites.<sup>10</sup> Such structural assignment, with an interplane distance between the graphene layer and the Ni(111) surface of 2.13 Å, is consistent with first-principles calculations,<sup>9</sup> in which it is also shown that the strong hybridization between the Ni-3d and C-2p<sub>z</sub> orbitals leads to the appearance of interface states at the K and M points of the BZ and to the loss of the Dirac cones at K.

The chemical interaction between the graphene adlayer and its substrate also leads to a significant “softening” of the

graphite derived phonon modes in comparison with those of bulk graphite as revealed by high resolution electron energy loss measurements.<sup>11</sup>

For the purpose of recovering the intriguing electronic properties of freestanding graphene at a solid surface, the way of producing a single epitaxial graphene layer and decoupling it from substrate has been studied in recent years.<sup>7,8,11–14</sup> In these experimental investigations, it has been observed that the intercalation of metals underneath a graphite monolayer results in a weakening of the interaction between graphene adlayer and the substrate. As a consequence, a reversal of the energetic shift of the graphite derived electronic states in the valence band and of the phonon modes toward the positions characteristic for pristine graphite was indeed measured.

In this respect, intercalation of foreign atoms into the graphene/Ni(111) interface offers an appealing possibility to control the degree of hybridization between the Ni-3d and C-2p<sub>z</sub> orbitals.

Some recent investigations have shown that important physical properties characterize such system.<sup>15,16</sup> In Ref. 15, authors investigated the electronic structure in the vicinity of the Fermi energy of the graphene monolayer on Ni(111) intercalated with Au, by angle resolved photoemission. They demonstrated that this preparation takes the system close to ideal freestanding graphene; in particular, no gap is observed and the  $\pi$  band recovered the typical linear dispersion with the Dirac point exactly at the Fermi energy. Therefore, one would expect that the influence of intercalated atoms on the electronic structure of the monolayer graphene/Ni(111) would reflect itself in the collective electronic properties of the intercalated system with respect to freestanding or weakly interacting graphene.

In this work, we have studied the process of intercalation of Cs atoms underneath a graphite monolayer formed on Ni(111). Here, we present the comparative study of the graphene/Ni(111) and the graphene/Cs/Ni(111) systems by means of angle resolved electron energy loss spectroscopy (AREELS), in order to investigate modifications of the collective electronic properties caused by Cs intercalation.

All the measurements were performed using a high-resolution EELS spectrometer with two 50 mm hemispherical deflectors for both monochromator and analyzer mounted in an ultrahigh vacuum chamber ( $2 \times 10^{-10}$  Torr base pressure). The incident electron beam was at a fixed angle of

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: [anna.cupolillo@fis.unical.it](mailto:anna.cupolillo@fis.unical.it).



incidence  $\theta_i = 45^\circ$  with respect to the surface normal, along the  $\Gamma K$  direction of the surface Brillouin zone. The energy resolution of the elastic peak was set at 40 meV to maximize the signal-to-noise ratio. The angular acceptance of the analyzer was  $2^\circ$ . The momentum transfer component parallel to the surface  $q_{\parallel}$  was calculated from kinematic expression (1), which reflects the conservation of energy and of in-plane momentum,

$$q_{\parallel} = [\sin \theta_i - (1 - E_l/E_p)^{1/2} \sin \theta_s] (2mE_p/\hbar^2)^{1/2}, \quad (1)$$

where  $E_p = 100$  eV is the energy of the primary electron beam,  $E_l$  the loss energy,  $m$  is the mass of the free electron,  $\theta_i$  and  $\theta_s$  is the different scattering angle with respect to the surface normal of the sample.

Ni substrate was prepared by a well established cleaning procedure. Several cycles of sputtering with 2 KeV  $\text{Ar}^+$  ions and annealing at 1200 K were repeated until a sharp LEED pattern and the Auger spectrum showed the achievement of a clean and ordered Ni(111) surface.

Graphene layer was grown epitaxially on top of Ni(111) by dissociation of ethylene gas with the substrate kept at 750 K. The Ni(111) surface was found to saturate after exposure to 200 L (1 Langmuir =  $10^{-6}$  Torr s). The LEED spots of the graphene/Ni(111) system revealed a well-ordered  $p(1 \times 1)$  overstructure, as expected from the small lattice mismatch, while the Auger spectrum showed the typical graphitic lineshape.

Cs atoms were dosed onto the clean and graphite-covered Ni(111) surface at room temperatures from a commercial SAES getter sources which had been carefully outgassed. For alkali adsorption onto Ni(111), only a  $(2 \times 2)$  LEED pattern was observed as an ordered adsorbate structure, the amount of adsorbed atoms was obtained from the measurement of the Cs (MNN) Auger peak intensity normalized to its background in the integral mode, assuming an absolute Cs coverage of 0.25 ML for the  $p(2 \times 2)$  phase (one monolayer here is defined as the number of Cs atoms that equal those of the Ni(111) surface). After the formation of this ordered structure, the sticking probability of alkali atoms onto the sample surface became small, as expected by the achievement of a saturation coverage. Hereafter, we refer to the coverage of adsorbed atoms necessary to form the  $p(2 \times 2)$  phase as the completion of a single layer of Cs.

The intercalation of the graphene layer with alkali atoms was performed by adsorbing at room temperature 0.75 ML of Cs on top of the graphene-covered Ni(111), next the surface was annealed in steps of 50 K at a time until a complete intercalation of alkali atoms occurred at 570 K. The proof for a complete intercalation of cesium to the graphene/nickel interface was obtained from the analysis of C (KLL) Auger peak intensity which, only after the last annealing at 570 K, recovered the same intensity it had before the deposition of alkali atoms. Once intercalated, the coverage of Cs atoms has been estimated to be about 0.17 ML.

Reasonably, this value is underestimated because of the attenuation of the Cs Auger intensity due to the carbon atoms above.

We reported in Fig. 1 Auger spectra acquired on the graphene/Ni(111) and on the same system after intercalation of

Cs atoms; the inset to the figure shows a LEED image of the graphene/Ni(111) system collected at a primary electron energy of 65 eV.

Additional details regarding the intercalation of Cs in the graphene/Ni(111) system will be provided in our forthcoming work.<sup>17</sup>

As discussed above for graphene on Ni(111), the strong hybridization involving Ni 3d and carbon  $p_z$  states, causes a dramatic change in the band structure with respect to free-standing graphene and graphite.<sup>18–20</sup> In Ref. 9, four more interface states (three occupied and one unoccupied) are found around point K as a consequence of hybridization. In our previous EEL investigation of the graphene/Ni(111) system,<sup>21,22</sup> we proposed the plasmon at about 7 eV to be related to transitions involving these states around K, just above the Fermi level, where hybridization destroys the Dirac cones: for this reason, we called it interface- $\pi$  plasmon.

Although the interface states responsible of such excitation are the consequence of a strong interaction with the substrate, in our experimental investigation, the  $\pi$  plasmon dispersion of epitaxial graphene on Ni(111) exhibits a square root behavior, indicating that the charge density associated to these states exhibits strictly 2D collective properties. Similar findings have been reported for interacting graphene formed on TiC(111), where an interband plasmon showing a 2D dispersion curve has also been observed.<sup>23,24</sup>

However, the square root dispersion obtained for epitaxial graphene is a not expected result, whereas a quadratic dispersion relation is commonly reported in the literature.<sup>25,26</sup>

The EEL spectra measured after preparing the graphene/Cs/Ni(111) system are shown in Fig. 2. The measurements were performed at different scattering angles, i.e., for different values of parallel momentum transfer  $q_{\parallel}$ . The azimuthal orientation of the sample was fixed in order to obtain  $q_{\parallel}$ 's along the  $\Gamma K$  direction of the surface BZ.

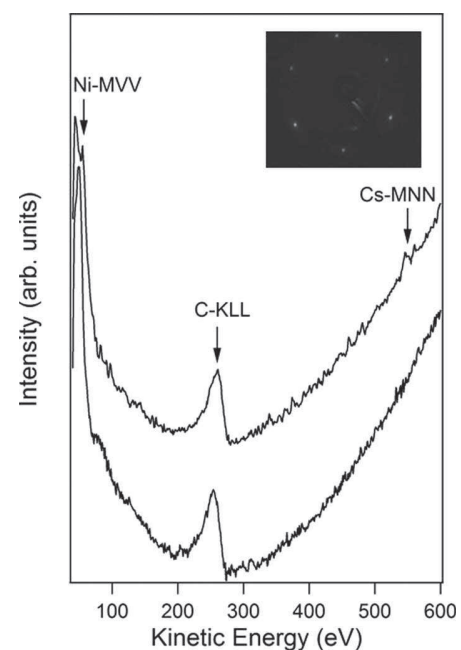


FIG. 1. AES spectra of graphene/Ni(111) (bottom curve) and graphene/Cs/Ni(111) system; the inset to the figure shows a LEED image of the graphene/Ni(111) system collected at a primary electron energy of 65 eV.

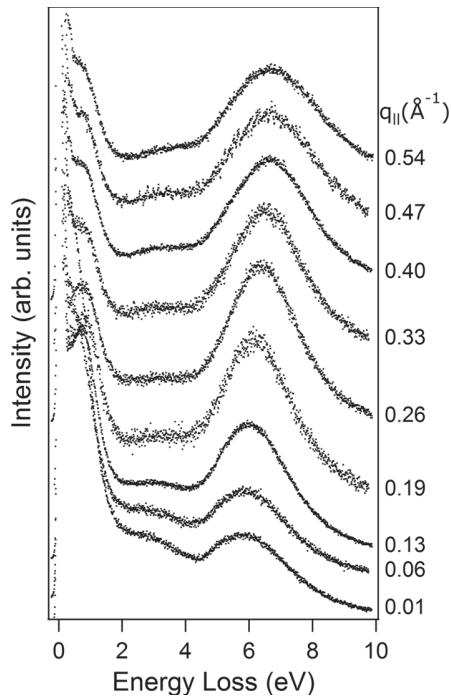


FIG. 2. EEL spectra for the graphene/Cs/Ni(111) system measured for different values of the parallel momentum transfer  $q_{||}$ .

A prominent feature, a plasmon located in the 5.8–6.6 eV loss range, dominates all the spectra, changing its position and intensity with changing  $\theta_s$ . The energy and width of such peak were obtained after background subtraction and Gaussian fitting of the loss feature. The  $q_{||}$  for each EEL spectrum was calculated as mentioned above. The error in the determination of  $E_l$ , resulting from the Gaussian fit, is in the range of  $\pm 80$ – $100$  meV, while the error in  $q_{||}$ , mainly determined by the detector angular acceptance, is in the  $\pm 0.05$ – $0.07 \text{ \AA}^{-1}$  range.

Similarly to the graphene/Ni(111) system, the main dispersing feature observed in all spectra is due to the interband  $\pi$  plasmon, however, we observe a clear difference in the measured energies, being the  $\pi$  plasmon peak shifted toward lower energy upon the Cs intercalation.

The energy dispersion curve of the observed loss peak is shown in Fig. 3. In the same figure, a linear fit of the experimental points is also reported.

Previous calculation by Kramberger *et al.*<sup>27</sup> revealed that the linear  $\pi$  plasmon dispersion along the vertically aligned single wall carbon nanotube axis is related to the unique band structure of graphene near the K point. Upon the inclusion of crystal local field effects, the quadratic dispersion arising from the transitions near the edge of the Brillouin zone was transformed into a near linear dispersion as the plasmon response is corrected by considerable contributions from vertical transitions in the Dirac cone.

According to these findings, in single layer graphene epitaxially grown on SiC, a linear dispersion of the plasmon mode is observed, in contrast to the parabolic dispersion in multilayer epitaxial graphene. Also in this case, the overall linear plasmon dispersion is attributed by the authors to the mixing of the electronic transitions caused by local field effects, which includes the linear dispersion features

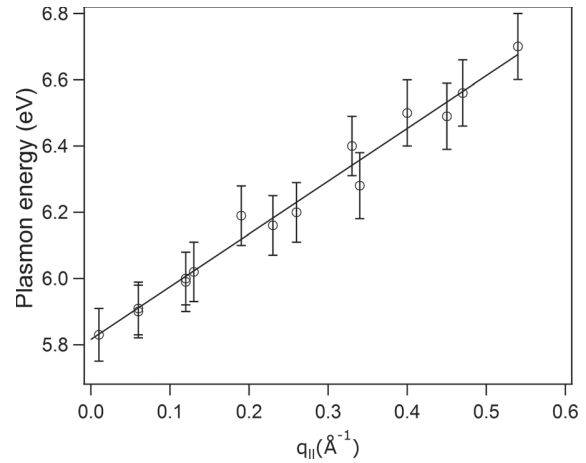


FIG. 3. Energy dispersion curve of the  $\pi$  plasmon peak for the graphene/Cs/Ni(111) system. The linear fit of the experimental points is shown by the solid line.

resulting from transitions within the “Dirac cone.”<sup>28</sup> A further characteristic, which is unique to the  $\pi$  plasmon behavior of free-standing graphene in the optical limit ( $q \rightarrow 0$ ), is a substantial redshift to about 4.7 eV from the 7 eV value observed in graphite.<sup>29</sup> The absence of interlayer Coulomb interactions is the main reason for this frequency reduction, the redshifts decrease as the number of close-by layers increases. This result agrees with the extrapolation of the  $\pi$  plasmon to the optical limit (which approaches the value around 4.82 eV) both in single layer graphene epitaxially grown on SiC and in single wall carbon nanotube.<sup>27,28</sup>

In our data shown in Fig. 2, the  $\pi$  plasmon disperses strongly from 5.83 eV at  $q = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  to 6.70 eV at  $q = 0.54 \text{ \AA}^{-1}$ . The line in Fig. 3 is a fit of the dispersion points which exhibits the linear equation  $\hbar\omega = A + Bq$ , where  $A = 5.81 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$  represents the extrapolation of the corresponding  $\pi$  plasmon position to the optical limit.

From our results, it can be seen that epitaxial graphene on Ni(111) intercalated by atoms of Cs exhibits a linear dispersion of the  $\pi$  plasmon energies in agreement with the previous EELS data of Single Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs) and freestanding graphene films;<sup>27–29</sup> furthermore, the energy of the mode in the  $q \rightarrow 0$  limit is also consistent with the theoretical spectra which find the  $\pi$  in-plane mode of a single layer of graphite at 5.0 eV.<sup>30</sup> Taking into account the plasmon response corrected by local field effects, we ascribe the observed linear dispersion to a superposition of considerable contributions resulting from the Dirac cone.

To facilitate the understanding of the effects induced by cesium atoms, Figure 4 provides a comparison between the  $\pi$  plasmon dispersion curves measured recently on the graphene/Ni(111) system<sup>21</sup> and on the same after the intercalation of Cs atoms.

In our experimental investigation, the  $\pi$  plasmon dispersion of epitaxial graphene on Ni(111) changes drastically as a result of Cs intercalation: we measure a square-root behavior in absence of Cesium atoms and a linear dependence in the intercalated system, with a substantial redshift to about 5.8 eV from the 7.0 eV in the optical limit ( $q \rightarrow 0$ ). We assume this trend as an evidence of a transition from an interacting to a quasi non-interacting regime, therefore, we

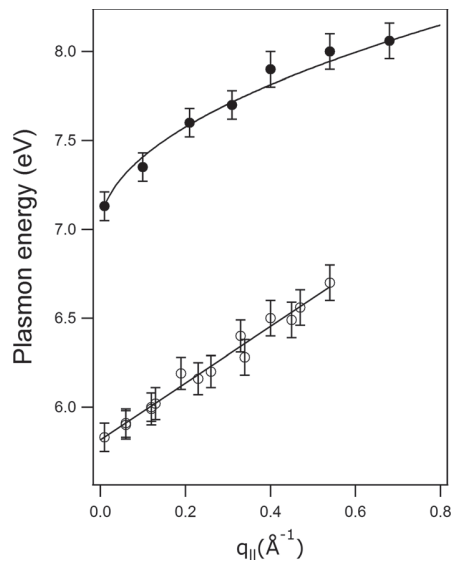


FIG. 4. Energy loss values of the interface- $\pi$  plasmon peak plotted vs  $q_{||}$  for the graphene/Ni(111) (filled circle) and for the graphene/Cs/Ni(111) system (open circle). Both fitting curves to the experimental data are shown by the solid line.

consider the  $\pi$  plasmon dispersion as a fingerprint for the degree of isolation, indeed the strictly linear dispersion of this mode is only visible in isolated graphene sheet where the recovery of Dirac cones occurs.

Previous works exploited the modifications of the electronic structure of the valence band and of the phonon spectra caused by different metal atoms intercalation. They demonstrated how this intercalation takes the system closer to ideal freestanding graphene, with the “stiffening” of the phonon modes,<sup>11–14</sup> and with the recovery of the  $\pi$  band linearity at Dirac points.<sup>15</sup>

In relation to electronic properties, for the first time we also demonstrated that graphene collective excitations can be tailored by intercalation of alkali metal atoms.

Currently, plasmon excitations in metallic structures are a subject of nanoplasmonics, a field which has emerged at the confluence of optics and condensed matter physics. However, perspective of graphene for nanoplasmonics is largely unexplored since plasmon modes of graphene flakes have not been addressed so far. As our results indicate, a great amount of control over graphene plasmon properties makes it a very promising material for applications.

In summary, angle-resolved electron-energy-loss spectroscopy has been used to study the momentum-space-dependent behaviour of  $\pi$  plasmon on epitaxial graphene on Ni(111) and on the same system intercalated by atoms of cesium. The dispersion curves were found to be significantly different: a square-root behavior of the plasmon mode is observed in epitaxial graphene, allowing us to conclude that the fluctuating charge density is strictly two-dimensional; a linear  $\pi$  plasmon dispersion is observed in the

same system intercalated by Cs atoms; the combine between the linearity of dispersion curve with the  $\pi$  band linearity at Dirac points shows how alkali metal atoms makes graphene to be quasi-free with the recovery of the typical Dirac cones observed in free standing flakes.

This work is supported by European Commission, European Social Fund, and Regione Calabria.

- <sup>1</sup>K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- <sup>2</sup>A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- <sup>3</sup>I. Forbeaux, J. M. Themlin, and J. M. Debever, *Phys. Rev. B* **58**, 16396 (1998).
- <sup>4</sup>A. Bostwick, O. Taisuke, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Nat. Phys.* **3**, 36 (2007).
- <sup>5</sup>J. Wintterlin and M. L. Bocquet, *Surf. Sci.* **603**, 1841 (2009).
- <sup>6</sup>C. Oshima and A. Nagashima, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 1 (1997).
- <sup>7</sup>A. Nagashima, N. Tejima, and C. Oshima, *Phys. Rev. B* **50**, 17487 (1994).
- <sup>8</sup>A. M. Shikin, G. V. Prudnikova, V. K. Adamchuk, F. Moresco, and K. H. Rieder, *Phys. Rev. B* **62**, 13202 (2000).
- <sup>9</sup>G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, and V. Serin, *Phys. Rev. B* **71**, 075402 (2005).
- <sup>10</sup>Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi, M. Terai, and C. Oshima, *Surf. Sci.* **374**, 61 (1997).
- <sup>11</sup>A. M. Shikin, D. Farias, and K. H. Rieder, *Europhys. Lett.* **44**, 44 (1998).
- <sup>12</sup>A. M. Shikin, D. Farias, V. K. Adamchuk, and K. H. Rieder, *Surf. Sci.* **424**, 155 (1999).
- <sup>13</sup>D. Farias, A. M. Shikin, K. H. Rieder, and Yu. S. Dedkov, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 8453 (1999).
- <sup>14</sup>D. Farias, K. H. Rieder, A. M. Shikin, V. K. Adamchuk, T. Tanaka, and C. Oshima, *Surf. Sci.* **454/456**, 437 (2000).
- <sup>15</sup>A. Varykhalov, J. Sanchez-Barriga, A. M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, D. Machenko, and O. Rader, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157601 (2008).
- <sup>16</sup>A. Gruneis and D. V. Vyalikh, *Phys. Rev. B* **77**, 193401 (2008).
- <sup>17</sup>N. Ligato, A. Cupolillo, and L. S. Caputi, *Thin Solid Films* (published online).
- <sup>18</sup>P. Riccardi, A. Cupolillo, M. Pisarra, A. Sindona, and L. S. Caputi, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 221909 (2010).
- <sup>19</sup>P. Riccardi, A. Cupolillo, M. Pisarra, A. Sindona, and L. S. Caputi, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 183102 (2012).
- <sup>20</sup>M. Pisarra, P. Riccardi, A. Cupolillo, A. Sindona, and L. S. Caputi, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **4**, 1100 (2012).
- <sup>21</sup>A. Cupolillo, N. Ligato, and L. S. Caputi, *Carbon* **50**, 2588 (2012).
- <sup>22</sup>A. Cupolillo, N. Ligato, and L. S. Caputi, *Surf. Sci.* **608**, 88 (2013).
- <sup>23</sup>A. Nagashima, K. Nuka, H. Itoh, T. Ichinokawa, and C. Oshima, *Solid State Commun.* **83**, 581 (1992).
- <sup>24</sup>A. Nagashima, K. Nuka, K. Satoh, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima, and S. Otani, *Surf. Sci.* **287/288**, 609 (1993).
- <sup>25</sup>A. Politano, A. R. Marino, V. Formoso, D. Farias, R. Miranda, and G. Chiarello, *Plasmonics* **7**, 369 (2012).
- <sup>26</sup>A. V. Generalov and Yu. S. Dedkov, *Carbon* **50**, 183 (2012).
- <sup>27</sup>C. Kramberger, R. Hambach, C. Giorgetti, M. H. Rummeli, M. Knupfer, J. Fink, B. Büchner, L. Reining, E. Einarsson, S. Maruyama, F. Sottile, K. Hannewald, V. Olevano, A. G. Marinopoulos, and T. Pichler, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 196803 (2008).
- <sup>28</sup>J. Lu, K. P. Loh, H. Huang, W. Chen, and A. T. S. Wee, *Phys. Rev. B* **80**, 113410 (2009).
- <sup>29</sup>T. Eberlein, U. Bangert, R. R. Nair, R. Jones, M. Gass, A. L. Bleloch, K. S. Novoselov, A. Geim, and P. R. Briddon, *Phys. Rev. B* **77**, 233406 (2008).
- <sup>30</sup>M. F. Lin, C. S. Huang, and D. S. Chuu, *Phys. Rev. B* **55**, 13961 (1997).



# Study of the intercalation of graphene on Ni(111) with Cs atoms: Towards the quasi-free graphene



N. Ligato<sup>\*</sup>, A. Cupolillo, L.S. Caputi

Surface Nanoscience Group, Department of Physics, University of Calabria, 87036 Rende (Cosenza), Italy

## ARTICLE INFO

Available online 5 March 2013

### Keywords:

Epitaxial graphene  
Graphene/Ni(111) system  
Intercalation  
Alkali atom  
Angle-resolved electron-energy-loss spectroscopy  
 $\pi$  plasmon  
Phonon modes

## ABSTRACT

In this work we present an experimental study of the intercalation of the graphene/Ni(111) system by cesium atoms. The evidence of a complete alkali intercalation has been obtained by Auger and angle-resolved electron-energy-loss measurements. The changes in the electronic and vibrational properties demonstrate that a weakly bonded graphene layer can be synthesized on Ni(111) by means of Cs intercalation.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Graphene, a two-dimensional layer of carbon atoms arranged in a honeycomb lattice, offers many opportunities for the study of the physical properties of low-dimensional systems, and for a new generation of electronic devices. Since 2004, when graphene films were isolated by micromechanical cleavage of bulk graphite [1], a large amount of experimental and theoretical studies have been devoted to its exceptional electronic properties [2,3]. This technique allows to obtain high quality graphene layers, appropriate for some experimental investigations, but too small for most common applications. So far, the only suitable method for the graphene production on a large scale, is the epitaxial growth on a substrate, easily obtained by silicon desorption from SiC single crystals [4] or by decomposition of hydrocarbons on metal surfaces [5]. However, in the second case, the presence of the substrate, induces strong changes in the graphene intrinsic band structure, by modifying the electronic properties and reducing the mobility of the charge carriers. The graphene epitaxially grown on Ni(111), forms a well-ordered overstructure, as expected from the small lattice mismatch; scanning tunneling microscopy observations of this system reveal a distance of 2.01 Å between the overlayer of carbon atoms and the Ni surface, significantly smaller than the distance of interlayer bulk graphite [6]. In this regard, it has been established both experimentally [7–9] and theoretically [10,11] that graphene grown on Ni(111) has an electronic structure quite different from pristine graphene. Angle resolved photoemission measurements on this system revealed a large overlap between the Ni-3d and C-2p<sub>z</sub>

orbitals; as a consequence of the strong hybridization of the electronic states, the dispersion relations suggest that the  $\pi$ -states for this system do not reach the Fermi level, with the curves losing linear character at the K point. The  $\pi$  and  $\pi^*$  bands are separated by a large gap, with all of the  $\pi^*$  states rising above the Fermi level [12,13]. Such modifications would reflect itself in the collective electronic properties of the graphene/Ni(111) with respect to the suspended or weakly interacting graphene. A characteristic, which is unique to the  $\pi$  plasmon behavior of free-standing graphene in the optical limit ( $q \rightarrow 0$ ), is a substantial redshift to about 4.7 eV from the 7 eV value observed in graphite [14]. The absence of interlayer Coulomb interactions is the main reason for this frequency reduction; the redshifts decrease as the number of close-by layers increases. This result agrees with the extrapolation of the  $\pi$  plasmon to the optical limit (which approaches the value around 4.82 eV) both in single layer graphene epitaxially grown on SiC and in single wall carbon nanotube [15,16]. Very recently, the electronic collective properties of the graphene/Ni(111) system, in the range of the interband transitions, have been studied by angle-resolved electron energy loss spectroscopy. The  $\pi$  plasmon excitation for the graphene/Ni(111) system was compared with that of bulk pristine graphite and free graphene [17,18]. In our previous work, we reassigned the “ $\pi$ ” plasmon to transitions between interface states around K resulting from the graphene/Ni hybridization. Although the interface states responsible of such excitation are the consequence of a strong interaction with the substrate [10], the plasmon energy measured in the optical limit is 7 eV, strictly comparable to the value observed for bulk graphite. Recently, for the purpose of decoupling the graphene overlayer from the metal substrate, a great interest has been devoted to the intercalation of metals underneath a graphite monolayer [7,8,19–22]. In particular, this technique has been applied also to the graphene/Ni(111) system. In ref.

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +39 0 984 496174; fax: +39 0 984 494401.  
E-mail address: [nadia.ligato@fis.unical.it](mailto:nadia.ligato@fis.unical.it) (N. Ligato).

[7] the authors reported photoemission measurements obtained for this system intercalated by alkali metal atoms; they showed how the electronic structure of the single layer of graphite is progressively less perturbed from the substrate, with the increase of the atomic radius of the intercalated alkali atom. Consequently, both the binding energy of the  $\pi$  band and the width of the gap at K point decrease, making the electronic structure of the epitaxial graphene layer more similar to that of bulk graphite. In similar photoemission measurements for the graphene/Ni(111) system intercalated by Au atoms [12], the authors show how  $\pi$  bands recover the typical linear dispersion near the K point, rising of about 2 eV in binding energy and crossing the Fermi level exactly at the Dirac point. This result is a significant evidence as to how the intercalation of metal atoms makes it possible to obtain a graphene layer epitaxially grown on Ni(111) strongly resembling a nearly-free graphene. According to these results, the intercalation of graphene/Ni(111) by Ag or Cu atoms results in a weakening of the interaction between graphene adlayer and the substrate as evidenced by an energetic shift of the phonon modes towards typical bulk graphite modes [19–22]. Several works have been paid to the study of phonon modes of graphene epitaxially grown on metal substrates and to their changes as a result of the intercalation of metal atoms. The chemical interaction between the graphene adlayer and its substrate leads to a significant “softening” of the graphite derived phonon modes in comparison with those of bulk graphite as revealed by high resolution electron energy loss measurements. As a consequence of the intercalation of metal atoms, a reversal of the energetic shift of the graphite derived phonon modes towards the characteristic positions for pristine graphite was indeed measured.

Therefore, one would expect that the influence of intercalated atoms on the electronic structure of the monolayer graphene/Ni(111) would reflect itself in the collective electronic properties of the intercalated system with respect to the freestanding or weakly interacting graphene.

In this work we present the kinetics of the intercalation of Cs atoms at the graphene/Ni(111) interface. The proof of a complete intercalation has been obtained by electronic and vibrational measurements performed by electron energy loss (EEL) spectroscopy.

## 2. Experimental details

All measurements were made at room temperature in an ultrahigh vacuum chamber ( $2 \times 10^{-8}$  Pa base pressure). In order to calibrate the amount of adsorbed atoms and their ordered phases, we have performed Auger and low energy electron diffraction (LEED) measurements respectively. Auger data were collected using a hemispherical electron energy analyzer SPECS PHOIBOS 100.

EEL measurements were made using a high-resolution electron energy loss spectrometer with two 50 mm hemispherical deflectors for both monochromator and analyzer. The incident electron beam was at a fixed incidence angle of  $45^\circ$  with respect to the surface normal. A medium energy resolution of 20 meV was set to achieve the best signal-to-noise ratio. The angular acceptance of the analyzer was  $2^\circ$ .

The momentum transfer component parallel to the surface was calculated by the following equation, which reflects the conservation of energy and of in-plane momentum:

$$q_{\parallel} = \left[ \sin\theta_i - (1 - E_l/E_p)^{1/2} \sin\theta_s \right] (2mE_p/h^2)^{1/2},$$

where  $E_p = 100$  eV is the energy of the primary electron beam,  $E_l$  is the loss energy,  $m$  is the mass of the free electron, and  $\theta_i$  and  $\theta_s$  are the angles with respect to the surface normal of the sample for incident and scattered electrons, respectively.

The substrate used for the experimental observations is a nickel disk (diameter of 8 mm) with exposed surface (111). The sample was prepared by consecutive cycles of sputtering with 2 keV  $\text{Ar}^+$  ions and annealing at 1200 K, until a sharp LEED pattern and the Auger spectrum

showed the achievement of a clean and ordered Ni(111) surface. The graphene/Ni(111) system was obtained exposing the surface to 200 L ( $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr s}$ ) ethylene with the surface kept at 750 K. After the formation of the first graphitic layer, the surface is inert, therefore, the possibility of depositing additional layers [23] unless the surface is not exposed to massive doses of hydrocarbon is ruled out [24]. The LEED spots of the graphene/Ni(111) system revealed a well-ordered  $p(1 \times 1)$  overstructure, as expected from the small lattice mismatch, while the Auger spectrum showed the typical graphitic lineshape. Cs atoms were dosed onto the clean and graphite-covered Ni(111) surface at room temperature from a commercial getter source which had been carefully outgassed.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Cs/Ni(111)

To determine the amount of alkaline coverage, we have carried out controlled depositions on the clean nickel surface. The Cs coverage and ordered phases on Ni(111) have been monitored, after each deposition, by means of Auger and LEED measurements. For alkali adsorption onto Ni(111) only a  $(2 \times 2)$  LEED pattern was observed, the amount of adsorbed atoms was obtained from the measurement of the Cs (MNN) Auger peak intensity normalized to its background in the integral mode, assuming an absolute Cs coverage of 0.25 monolayer (ML) for the  $p(2 \times 2)$  phase (one monolayer here is defined as the number of Cs atoms that equal those of the Ni(111) surface). Fig. 1 shows the trend of the normalized intensity of the Cs Auger transition as function of the evaporation time. The presence of the inflection in the curve denotes a momentary reduction of the sticking coefficient of alkali atoms as expected to occur in coincidence of the formation of the  $p(2 \times 2)$  phase. Above this coverage, the curve takes to increase as a result from the beginning of the second layer. Hereafter, we refer to the coverage of adsorbed atoms necessary to form the  $p(2 \times 2)$  phase as the completion of a single layer of Cs.

### 3.2. Graphene/Cs/Ni(111)

The intercalation of the graphene/Ni(111) system by cesium atoms has been obtained by dosing 0.75 ML of Cs on top of the carbon layer and proceeding to a controlled annealing of this system, in steps of 50 K until a complete intercalation of alkali atoms occurred at 570 K. In Fig. 2(a) the bottom curve shows the Auger spectrum acquired for the single layer of epitaxial graphene on Ni(111). Other curves, starting from below, report the Auger spectra for the graphene/Ni(111) system covered by 0.75 ML of Cs at room temperature and for subsequent increments of temperature.

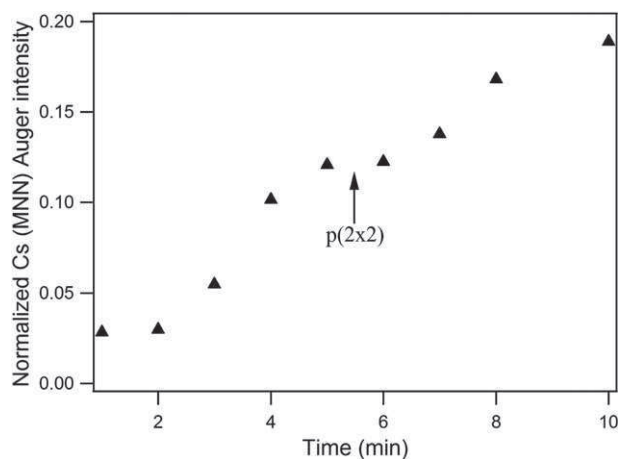
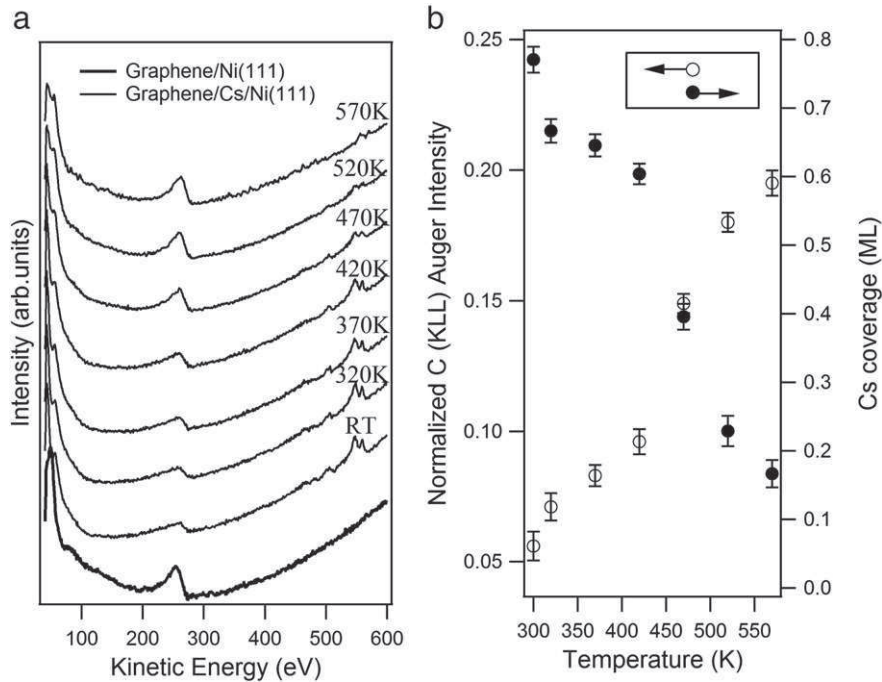


Fig. 1. Normalized intensity of the Cs (MNN) Auger peak as a function of the time of dosing.



**Fig. 2.** (a) Auger spectra acquired on the graphene/Ni (111) system (bottom curve), and for the same system covered by 0.75 ML of Cs, at room temperature and for subsequent annealing (starting from below). (b) C (KLL) Auger peak intensity normalized to its background in the integral mode (open circle; left axis) and coverages of Cs in ML (filled circle; right axis) as a function of the temperature of annealing.

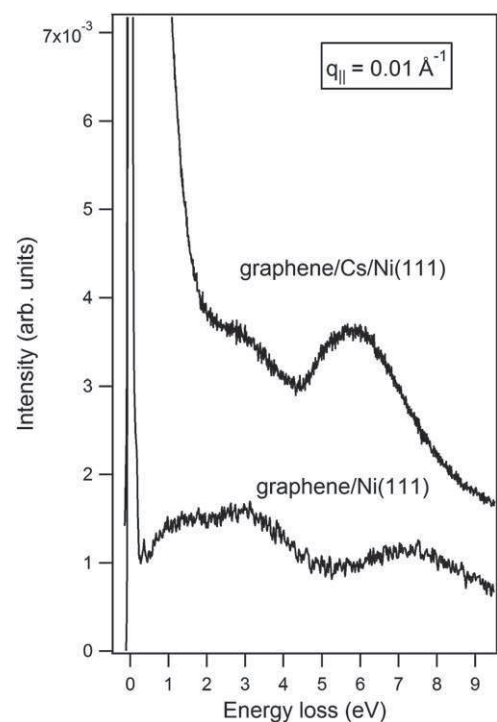
As evidenced by our results, when the carbon layer is covered by cesium atoms, the intensity of the C (KLL) Auger signal is considerably reduced by the presence of alkali atoms above. As the temperature increases, the normalized intensities of the C and Cs Auger peaks have opposite trend, as expected when the alkali atoms desorb or intercalate and the graphene layer is gradually uncovered (Fig. 2(b)). The temperature was increased until 570 K, when the normalized intensity of the carbon Auger peak recovered the same value measured in the absence of alkali. At this temperature, a coverage of Cs at least equal to 0.17 ML, is still present as revealed by the quantitative analysis of the Cs Auger peak. Therefore, we can reasonably suppose that a complete intercalation of cesium to the graphene/nickel interface was obtained, as evidenced by the recovery of C Auger peak intensity, though in presence of alkali atoms. Once intercalated, the coverage of Cs atoms has been estimated to be about 0.17 ML. Reasonably, this value is underestimated because of the attenuation of the Cs Auger intensity due to the carbon atoms above.

### 3.3. From graphene/Ni(111) to graphene/Cs/Ni(111): EELS evidences

As discussed above, for graphene on Ni(111), the strong hybridization, involving Ni-3d and C-2p<sub>z</sub> states, causes a dramatic change in the band structure with respect to the free-standing graphene and graphite. Due to a large wave function overlap between metal's d-electrons and graphene's  $\pi$ -electrons, a new distinctive density of states appears at the Fermi level [10]. Among these states, those partially occupied by electrons contribute to form an interface charge density  $n$ . In our previously published work we assigned the dispersing feature measured at low energy loss in our angle resolved EEL spectra to a collective excitation of this interface charge density [25]. According to this result, the screening properties of graphene on strongly interacting transition metal surfaces are expected to be very different with respect to the suspended graphene or weakly interacting surfaces.

Regarding a more interacting graphene overlayer, in this work we want to exploit the modifications of the collective electronic excitations caused by the intercalation of metal atoms. Our recent EELS

investigation of the graphene/Ni(111) system revealed the occurrence of a plasmonic excitation at about 7 eV, which we proposed to be related to transitions involving interface states around K: for this reason we called it interface- $\pi$  plasmon. Fig. 3 shows two EEL spectra in the 0–9 eV loss range, obtained on the graphene/Ni(111) and graphene/Cs/Ni(111) system, for a value of the momentum transfer parallel to the surface  $q_{\parallel} = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Fig. 3.** EEL spectra in the 0–9 eV loss range, obtained on the graphene/Ni(111) and graphene/Cs/Ni(111) system for  $q_{\parallel} = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ .

A prominent feature, which we assign to the interband  $\pi$  plasmon, dominates both the spectra in the range of the highest energy losses; however, we observe a clear difference in the measured energies, being the  $\pi$  plasmon peak, in the  $q \rightarrow 0$  limit, shifted from 7 eV for the graphene/Ni(111) system to 5.83 eV after the Cs intercalation. The additional losses present in the lower spectrum of Fig. 3 originate from collective excitations involving Ni electronic states. These structures are also present in the EEL spectrum (not shown) obtained on clean Ni(111), while the broadening of the specular peak upon Cs intercalation can be ascribed to changes in the electronic states in the vicinity of the Fermi level. From our results, it can be seen that epitaxial graphene on Ni(111) intercalated by Cs atoms exhibits a value of the  $\pi$  plasmon energy in the optical limit in agreement with the previous EELS data of single wall carbon nanotubes and freestanding graphene films [14–16]. Therefore, our EEL measurements demonstrate that the deposited Cs layers have been intercalated underneath the monolayer of graphite causing a weakening of the carbon layer/metal substrate interaction.

For what concern the vibrational properties of a graphene interacting overlayer, previous works exploited the modifications of the phonon spectra caused by the intercalation of different metal atoms. They demonstrated how this method takes the system closer to the ideal freestanding graphene, with the “stiffening” of the phonon modes [19–22]. According to these results, we report in Fig. 4 a comparison between two EEL spectra in the 0–0.5 eV loss range obtained in the optical limit for the graphene/Ni(111) and graphene/Cs/Ni(111) systems.

The feature, clearly visible in both the experimental curves, is due to the excitation of a longitudinal optical mode associated with vibrations of carbon atoms parallel to the surface. In our spectra this peak is centered at about 180 meV for the graphene/Ni(111) system and at 200 meV for the same intercalated. In comparison with the phonon mode of graphene/Ni(111), the mode in the graphene/Cs/Ni(111) system is noticeably shifted towards higher energies and practically coincide with the characteristic mode of bulk graphite. This experimental finding is similar to previous results reported for Ag and Cu intercalation [19–22] and represents a further evidence that a weakly

bonded graphene layer can be synthesized on Ni(111) by means of Cs intercalation.

#### 4. Conclusions

In summary, we demonstrated by Auger measurements that a complete intercalation of the epitaxial graphene on Ni(111) by Cs atoms occurred. EELS measurements performed on graphene/Ni(111) and graphene/Cs/Ni(111) system, showed changes in the electronic and vibrational modes, as a result of the intercalation of alkali atoms. Our data indicated that Cs atoms lead to a decoupling of the electronic states between carbon overlayer and substrate, making the epitaxial graphene almost free.

#### Acknowledgments

Work supported by the European Commission, the European Social Fund and the Regione Calabria.

#### References

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, *Nature* 438 (2005) 197.
- [3] Y. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, *Nature* 438 (2005) 201.
- [4] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Nat. Phys.* 3 (2007) 36.
- [5] J. Wintterlin, M.L. Bocquet, *Surf. Sci.* 603 (2009) 1841.
- [6] M. Gao, Y. Pan, C. Zhang, H. Hu, R. Yang, H. Lu, J. Cai, S. Du, F. Liu, H.-J. Gao, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 053109.
- [7] A. Nagashima, N. Tejima, C. Oshima, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17487.
- [8] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, F. Moresco, K.H. Rieder, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 13202.
- [9] A. Grüneis, D.V. Vyalikh, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 193401.
- [10] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, V. Serin, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 075402.
- [11] M. Weser, E.N. Voloshina, K. Horn, Yu.S. Dedkov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 7534.
- [12] A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, A.M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, D. Marchenko, O. Rader, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 157601.
- [13] A.A. Popova, A.M. Shikin, A.G. Rybkin, D.E. Marchenko, O.Yu. Vilkov, A.A. Makarova, A.Yu. Varykhalov, O. Rader, *Phys. Solid State* 53 (2011) 2539.
- [14] T. Eberlein, U. Bangert, R.R. Nair, R. Jones, M. Gass, A.L. Bleloch, K.S. Novoselov, A. Geim, P.R. Briddon, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 233406.
- [15] C. Kramberger, R. Hambach, C. Giorgietti, M.H. Rummeli, M. Knupfer, J. Fink, B. Büchner, L. Reining, E. Einarsson, S. Maruyama, F. Sottile, K. Hannewald, V. Olevano, A.G. Marinopoulos, T. Pichler, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 196803.
- [16] J. Lu, K.P. Loh, H. Huang, W. Chen, A.T.S. Wee, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 113410.
- [17] A. Cupolillo, N. Ligato, L.S. Caputi, *Carbon* 50 (2012) 2588.
- [18] A.V. Generalov, Yu.S. Dedkov, *Carbon* 50 (2012) 183.
- [19] A.M. Shikin, D. Farias, K.H. Rieder, *Europhys. Lett.* 44 (1998) 44.
- [20] A.M. Shikin, D. Farias, V.K. Adamchuk, K.H. Rieder, *Surf. Sci.* 424 (1999) 155.
- [21] D. Farias, A.M. Shikin, K.H. Rieder, Yu.S. Dedkov, *J. Phys. Condens. Matter* 11 (1999) 8453.
- [22] D. Farias, K.H. Rieder, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, T. Tanaka, C. Oshima, *Surf. Sci.* 454 (2000) 437.
- [23] A. Nagashima, K. Nuka, K. Satoh, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima, *Surf. Sci.* 287–288 (1993) 609.
- [24] A. Nagashima, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima, S. Otani, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 4756.
- [25] A. Cupolillo, N. Ligato, L.S. Caputi, *Surf. Sci.* 608 (2013) 88.

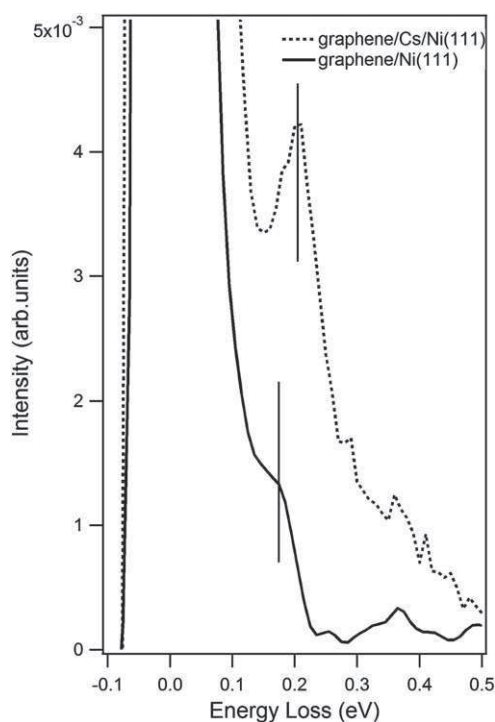


Fig. 4. EEL spectra in the 0–0.5 eV loss range obtained in the optical limit for the graphene/Ni(111) and graphene/Cs/Ni(111) systems.



## High Energy Excited States of Graphene Adsorbed on Ni(111)

P. Riccardi<sup>1,2</sup>, M. Pisarra<sup>1,2,\*</sup>, A. Sindona<sup>1,2</sup>, A. Cupolillo<sup>1,2</sup>,  
N. Ligato<sup>1,2</sup>, and L. Caputi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Dipartimento di Fisica, Università della Calabria*

<sup>2</sup>*INFN—Gruppo Collegato di Cosenza via P. Bucci cubo 31C, 87036—Arcavacata di Rende, Cosenza, Italy*

We report on measurements of energy distributions of secondary electrons emitted by graphene adsorbed on a Ni(111) surface. The spectra allow extracting the dispersions of the unoccupied electronic bands of the system along a specific high symmetry direction of the Brillouin zone. These dispersions are compared and shown to be consistent with previous investigations on graphite samples. Some nickel derived features, which can be detected in the same spectra, call for more detailed band structure calculations.

**Keywords:** Graphene, Graphite, Secondary Electron Emission, Scanning Electron Microscopy.

Secondary electron emission (SEE) is a fundamental consequence of the impact of electrons at the surface of solids, and is of crucial importance in a broad range of research areas and applications, such as electrical discharges, plasma display panels, particle accelerators, microscopy, and extreme ultraviolet lithography.<sup>1–4</sup> The physics of electron emission is usually described by a three step model: electron excitation, electron transport, and escape through the surface. Electrons excited in depth inside the solid are transported to the surface through a series of multiple elastic and inelastic scattering events. Electron emission occurs when this collision cascade is interrupted at the surface. Electron escape involves energy loss through the surface barrier and change of momentum perpendicular to the surface.

Experiments of electron emission are performed by measuring the electron emission yield  $\delta$ , i.e., the number of electrons emitted per incident particle, and/or the energy distributions of emitted electrons. The knowledge of  $\delta$  is usually an important requirement for many applications and devices. Energy spectra are generally more informative on specific emission processes, such as Plasmon excitation and decay or Auger de-excitation of inner shell holes.<sup>5–10</sup> These processes are revealed by characteristic spectral features, which appear superimposed to the continuum background of cascade electrons.

The small electron mean free path at low energy makes SEE particularly suitable to study surface like nano-objects,

in particular Graphene. Interestingly, SEE experiments on Graphene have been undertaken only recently,<sup>11–13</sup> even though measurements on both graphite and graphene adsorbed on different surfaces proved to be suitable for the study of the empty states of the system.<sup>14,15</sup> In this work we analyze the SEE properties of Graphene adsorbed on Nickel(111), reporting on measurements of electron emission induced by electron bombardment. The main features observed in the emission spectra are a series of peaks superimposed to the cascade peak. The fine structure reflects features in the density of unoccupied electronic states at corresponding energies above the vacuum level, populated by the inelastic scattering of cascading electrons. The analysis of the spectral fine structure allows us to derive the dispersion relation for the observed energy bands. Accurate predictions of these high energy excited states are still lacking, although some ground state calculations, based on density functional theory codes, have been proved to give reasonable results for low lying excited states of most carbon compounds.<sup>16–18</sup> With the poor experimental data available in the literature, the measured dispersions will be compared with those previously measured on graphite samples.<sup>14,15</sup> Our results put in evidence previously unresolved differences between graphene layers and bulk graphite.<sup>11,14,15</sup> The same results also suggest an important role of the graphene-substrate interaction that call for further investigations and indicate angle resolved secondary electron spectroscopy as a powerful tool to catch the electronic properties of graphene based interfaces.

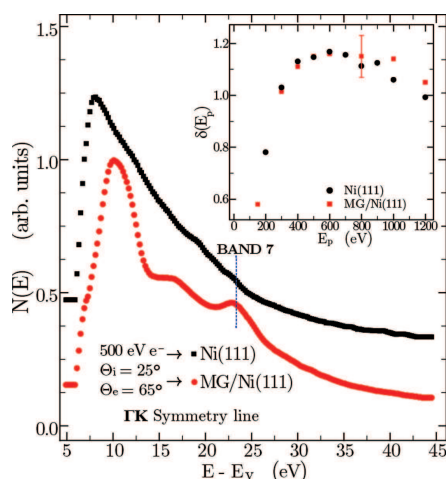
\*Author to whom correspondence should be addressed.



The experiments have been conducted in a set-up described elsewhere.<sup>12,19</sup> Briefly, spectra of emitted electrons were collected by a SPECS Phoibos 100 hemispherical electron analyzer, operating with a constant pass-energy ( $\Delta E = 30$  eV) and an angular acceptance of  $2^\circ$ . The electron beam, generated by a thermionic source, lied at  $90^\circ$  from the axis of the spectrometer. Our experience shows that the spectrometer is capable of measuring reliable electron energy distributions for energies as low as 4 eV. The Ni(111) surface was prepared by repeated cycles of sputtering with 2.5 keV  $\text{Ar}^+$  ions followed by annealing at 1000 K. Graphene layers were grown following well established recipes, by cracking under vacuum ethylene (600 L at 750 K) on Ni(111) single crystal surfaces.<sup>20</sup> The formation of the layer was monitored by Auger electron spectroscopy, LEED, angle resolved and high resolution electron energy loss spectroscopy and SEE.

Figure 1 summarizes our recent results on secondary electron emission from graphene adsorbed on Ni(111). The inset in Figure 1 reports the electron emission yields  $\delta$  as a function of  $E_p$ , the energy of primary electrons. The yields are estimated as  $\delta = 1 - I_t/I_0$ , where  $I_t$  is the current measured on the sample and  $I_0$  the primary beam current measured by a faraday cup placed in the target position.

The shape of the yield curve and the value of  $E_{\text{max}}$  measured in this work for the bare Nickel surface are consistent with the data reported in the literature.<sup>21</sup> A comparison of the electron emission yields with the values reported in the literature is usually difficult, as these values are scattered throughout about 50%. The value of  $\delta_{\text{max}}$  measured in this work for the Ni(111) surface is somewhat higher than those reported in Refs. [21 and 22] for polycrystalline

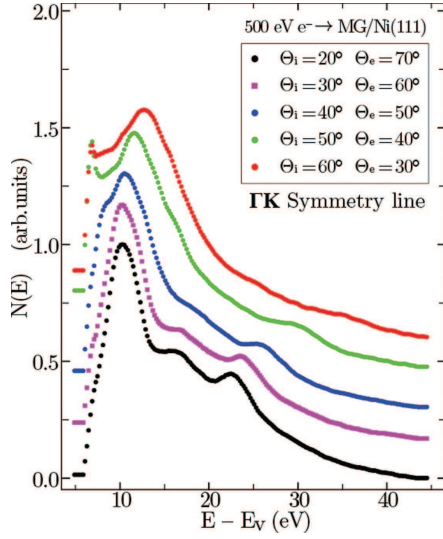


**Fig. 1.** Comparison of the energy spectrum emitted by the graphene-covered and the clean Ni(111) surface bombarded by 500 eV electrons. The spectra have been normalized to the same height and arbitrarily vertically displaced for clarity. The energy scale is calibrated to refer to the vacuum level  $E_v$  (work function  $\Phi = 3.9$  eV). The inset shows the total electron yield  $\delta$  as function of the primary electron beam energy for the clean and the graphene covered Ni(111) surface.

samples. Our measurements were performed on surfaces that showed a sharp LEED pattern. In many cases, after annealing the AES spectrum showed traces of carbon that may be indicative of the presence of carbon dissolved into the bulk of the sample. We haven't investigated if these are the conditions for the cleanest Ni surface but only if they ensured the production of the single layer of graphene. It has to be mentioned that a reduction of about 10% of the measured yields is observed after the sample has been left for about eight hours in UHV, probably due to surface contamination.

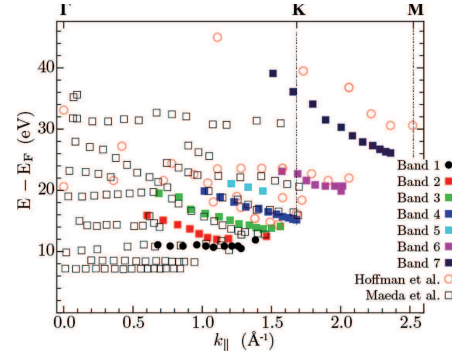
Figure 1 reports the interesting observation that the yields measured for the graphene covered surface are very similar to that measured on the clean metal surface. We would like to emphasize that this result can have impact in many other fields and applications, where secondary electron emission appears as a side effect that needs to be controlled. An important aspect of this recent research is related to the evolution of the electron emission properties of contaminated metal surfaces under irradiation with electrons or photons.<sup>3,4</sup> Secondary electrons play a major role in the dissociation and reaction of molecules adsorbed on contaminated metal surfaces.<sup>4</sup> Surface contaminations evolve under electron or photon irradiation that, ultimately, can lead to the graphitization of the surface contaminant layer.<sup>3</sup> In this context, it has to be mentioned that a graphene monolayer efficiently protects metal surfaces from being contaminated.<sup>23</sup> Thus, our result suggest graphene on metal surfaces as a potential candidate in many research areas where the stability of the electron emission yields of surfaces is an important requirement, such as for example extreme ultraviolet (EUV) lithography or electron multipactor effects in rf discharges and in particle accelerators.

Whereas the emission yield appears to be related to the bulk properties of the sample, the energy distributions of emitted electrons are strongly affected by the adsorption of graphene. To illustrate this point, Figure 1 reports the energy spectrum of electrons emitted by the graphene sample under the impact of electrons with kinetic energy of 500 eV. Such spectrum is compared with that obtained with the clean Ni(111) surface in the same experimental geometry. Both spectra have been smoothed using a Sawitzky-Golay algorithm and are shown normalized to the same height and arbitrarily displaced on the vertical scale for clarity. The spectra show a series of peaks superimposed to the cascade peak background. This fine structure is weak in the spectra of the bare Ni(111) surface, and changes dramatically upon the adsorption of graphene. The fine structure is related to the empty states of the system. During the collision cascade electrons are excited into unoccupied electronic states above the vacuum level. From these states the excited electrons emerge into vacuum creating the series of peaks that constitutes the fine structure, reflecting the maxima of the density of unoccupied states. Our previous experiments demonstrated that



**Fig. 2.** Energy spectra of electrons emitted by graphene/Ni(111) by 500 eV electron impact for different configurations of the incidence and emission angles. The spectra have been normalized to the same height and arbitrarily displaced for clarity; the energy scale is calibrated to refer to the vacuum level  $E_v$  (work function  $\Phi = 3.9$  eV).

these peaks are very sensitive to the crystallographic order of the surface,<sup>12</sup> suggesting that secondary electron emission can be used also to monitor the quality of the growth process. We also observed that the fine structure is independent on the primary beam energy,<sup>24</sup> while it exhibits a strong dependence on the experimental geometry. This last point suggested us to carry out a study of the dependence of the fine structure on the experimental geometry. In Figure 2 we show some results of our observations. We can see that changing the experimental geometry results in very different spectral fine structures. Some of these peaks are difficult to resolve from the cascade peak and a detailed account of the analysis of the spectra will be given elsewhere. The spectral structures show a remarkable dispersion with the emission angle. The shift of the spectral features with the observation angle  $\Theta_e$  is due to the dispersion  $E(k_{\parallel})$  of the populated conduction bands, where  $k_{\parallel}$  is the surface parallel component of the electron momentum, conserved in the emission process. Therefore, we can conclude that Angle Resolved Secondary Electron Emission (ARSEE) is capable of map out the empty bands of Graphene. Observing that  $k_{\parallel} = (2mE/\hbar^2)^{1/2} \sin \Theta_2$  for an emitted free electron, where  $E$  is the energy of the emitted electron with respect to the vacuum level (kinetic energy) and  $m$  is the electron mass, we can calculate the dispersion of the structures observed in Figure 2 that is the dispersion of the excited states of the system graphene/Ni(111); such dispersion is shown in Figure 3. To apply the procedure, however, we need to measure carefully the energy and to reference it to the Vacuum level. We can do it by measuring the energy of one of the Nickel or Carbon Auger lines;



**Fig. 3.** Measured band dispersions for graphene/Ni(111) obtained from the spectra of Figure 2. The results are compared with available measurements on bulk graphite by Hoffman et al.<sup>14</sup> and Maeda et al.<sup>13</sup>

this procedure results in an uncertainty on the measured energy of about 1 eV. The energy of the peak is referenced to the Vacuum level, using a work function  $\phi = 3.9$  eV for graphene/Ni(111),<sup>12,20</sup> while the vertical axis in Figure 3 has its origin on the Fermi level. As anticipated before, in Figure 3 we can see some structures that exhibit an important dispersion with  $k_{\parallel}$  and other nearly flat bands. Our results are compared with some ARSEE measurements on Graphite samples by Maeda et al.<sup>14</sup> and Hoffman et al.<sup>15</sup> We can see a good agreement between the sets of experimental data that are taken from similar materials. In our experimental spectra we identified seven bands, highlighted by different symbols and colors in the figure; such a distinction is artificial and is made with the only aim of guiding the eye in the comparison. The bands 1, 3–6 find correspondence in the experiments performed on graphite samples. Band 3 is the most prominent feature in the spectra. It has been reported as a prominent feature also in graphite<sup>15</sup> and has been previously observed also in UPS experiments on graphene adsorbed on several substrates.<sup>20</sup> The remaining band 2 and 7 don't find correspondence in the data for graphite and are tentatively ascribed to Ni derived features. Band 7 has been previously discussed in relation to high energy features reported in the experiments on HOPG performed by Hoffmann et al.<sup>25</sup> As shown in Figure 3, our ARSEES measurements show that these two bands are actually different. The assignment to Ni is supported by the observation reported in Figure 1, that show the correspondence of spectral features in the spectra acquired on the bare and on the graphene covered surfaces. We notice that this band is significantly enhanced by the adsorption of the overlayer. This fact cannot be understood by the present analysis of experimental data and calls for detailed band structure calculations for the graphene/Ni(111) system.

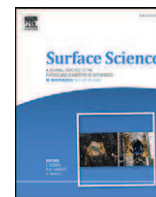
In conclusion, angle resolved secondary electron emission spectroscopy is a powerful tool to investigate the unoccupied electronic structure of graphene based materials. Our experimental results highlight similarities and

previously unresolved differences between graphene samples and bulk graphite. Substrate derived features can be also individuated. These observations, though still somewhat preliminary, strongly support an extensive investigation of the electron emission properties of graphene interfaces. The experimental data call for detailed theoretical investigation by means of band structure calculation that will allow a full identification of the observed spectral features. This research is currently in progress.

## References and Notes

1. R. A. Baragiola and P. Riccardi, *Reactive Sputter Deposition*, edited by D. Depla and S. Mahieu, Springer Series in Material Science (2008), Chap. 2, Vol. 109.
2. P. Riccardi, M. Ishimoto, P. Barone, and R. A. Baragiola, *Surf. Sci.* 571, L305 (2004).
3. R. Cimino, M. Commisso, D. R. Grosso, T. Demma, V. Baglin, R. Flammini, and R. Larciprete, *Phys. Rev. Lett.* 109, 064801 (2012).
4. T. E. Madey, N. S. Faradzhev, B. V. Yakshinskiy, and N. V. Edwards, *Appl. Surf. Sci.* 253, 1691 (2006).
5. P. Riccardi, M. Pisarra, A. Cupolillo, M. Commisso, A. Sindona, R. A. Baragiola, and C. A. Dukes, *J. Phys.: Condens. Matt.* 22, 305004 (2010).
6. M. Minniti, M. Commisso, A. Sindona, E. Sicilia, A. Bonanno, P. Barone, R. A. Baragiola, and P. Riccardi, *Phys. Rev. B* 75, 045424 (2007).
7. P. Riccardi, A. Sindona, P. Barone, A. Bonanno, A. Oliva, and R. A. Baragiola, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 212, 339 (2003).
8. M. Commisso, A. Bonanno, A. Oliva, M. Camarca, F. Xu, P. Riccardi, and R. A. Baragiola, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 230, 438 (2005).
9. M. Commisso, M. Minniti, A. Sindona, A. Bonanno, A. Oliva, R. A. Baragiola, and P. Riccardi, *Phys. Rev. B* 72, 165419 (2005).
10. R. F. Willis, B. Fitton, and G. S. Painter, *Phys. Rev. B* 9, 1926 (1974).
11. H. Hibino, H. Kageshima, F.-Z. Guo, F. Maeda, M. Kotsugi, and Y. Watanabe, *Appl. Surf. Sci.* 254, 7596 (2008).
12. P. Riccardi, A. Cupolillo, M. Pisarra, A. Sindona, and L. S. Caputi, *Appl. Phys. Letters* 97, 221909 (2010).
13. A. Cupolillo, M. Pisarra, A. Sindona, M. Commisso, and P. Riccardi, *Vacuum* 84, 1029 (2010).
14. F. Maeda, T. Takahashi, H. Ohsawa, S. Suzuki, and H. Suematsu, *Phys. Rev. B* 37, 4482 (1988).
15. H. Hoffman, G. L. Nyberg, and S. Praver, *J. Phys.: Condens. Matt.* 2, 8099 (1990).
16. A. Sindona, M. Pisarra, P. Riccardi, and G. Falcone, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 4, 1050 (2012).
17. A. Sindona, M. Pisarra, F. Naccarato, P. Riccardi, F. Plastina, A. Cupolillo, N. Ligato, L. S. Caputi, and G. Falcone, *J. Phys.: Condens. Matt.* 25, 115301 (2013).
18. A. Sindona, F. Naccarato, M. Pisarra, P. Riccardi, and G. Falcone, *Thin Solid Films*, in press.
19. A. Cupolillo, N. Ligato, and L. S. Caputi, *Carbon* 50, 2588 (2012).
20. A. Nagashima, N. Tejima, and C. Oshima, *Phys. Rev. B* 50, 17487 (1994).
21. C. G. H. Walker, M. M. El-Gomati, A. M. D. Assa'd, and M. Zdražil, *Scanning* 30, 365 (2008).
22. I. M. Bronstein and B. S. Fraiman, *Vtorichnaya Elektronnaya Emis-siya*, Nauka, Moskva (1969), p. 340.
23. E. Sutter, P. Albrecht, F. E. Camino, and P. Sutter, *Carbon* 48, 4414 (2010).
24. P. Riccardi, A. Cupolillo, M. Pisarra, A. Sindona, and L. S. Caputi, *Appl. Phys. Lett.* 101, 183102 (2012).
25. M. Pisarra, P. Riccardi, A. Cupolillo, A. Sindona, and L. S. Caputi, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 4, 1100 (2012).

Received: 11 February 2013. Accepted: 22 April 2013.



# A comparative study of the plasmonic properties of graphene on lattice-matched and lattice-mismatched Ni surfaces



N. Ligato, A. Cupolillo, A. Sindona, P. Riccardi, M. Pisarra, L.S. Caputi\*

Surface Nanoscience Group, Department of Physics, University of Calabria, Ponte P. Bucci cubo 31C, 87036 Rende, Cosenza, Italy

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 23 January 2014

Accepted 8 March 2014

Available online 14 March 2014

### Keywords:

Graphene

Nickel single crystals

Interband plasmon

## ABSTRACT

We present an angle-resolved electron-energy-loss study of the graphene/Ni(110) system. The dispersion curve of the  $\pi$  plasmon, compared with that obtained for graphene synthesized on the Ni(111) surface, shows that in both systems the nature of the oscillating charge at the interface is confined in a two-dimensional layer, but in the case of graphene grown on Ni(110) the interaction with the substrate is weaker. We assign this behavior to a weaker graphene–nickel hybridization in the case of Ni(110), due to the lack of long range matching between the two-dimensional lattices of graphene and nickel.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The successful isolation of a single layer of graphene in 2004 [1] has attracted the interest of theoretical and experimental researchers, which focused much effort to investigate its exceptional structural, physical and chemical properties. Furthermore, applied science and technology have shown great interest in the enormous potential that graphene has in the production of future devices, due to the unusual peculiarity of its electronic bands [2].

Mechanical exfoliation of graphite samples makes it possible to obtain high quality graphene films, but it is not a scalable technique due to the difficulty to control the number and size of the layers. Therefore, there is a growing interest in developing high-throughput alternative procedures for the production of graphene flakes that meet industrial requirements. Silicon desorption from SiC single crystals [3,4] and thermal decomposition of hydrocarbons on metal surfaces [5] are today the most widely used techniques to obtain high quality graphene films on a large-scale. The growth of graphene on metal substrates (transition metals and carbides) has attracted much interest for several decades for applications in the field of heterogeneous catalytic reactions involving hydrocarbons, where the catalyst deactivation is due to the deposition of graphitic structures on surfaces [6]. Recently, the enormous attention paid to the exceptional properties of graphene has led to a renewed interest in the study of epitaxial graphene.

Decomposition of hydrocarbons on metal surfaces makes it possible to grow excellent graphene sheets, large and uniform, with a good control of the thickness and crystalline quality.

The synthesis of graphene was obtained successfully on a large number of transition metal (TM) surfaces including Ni [7,8], Ru [9], Ir [10], Cu [11] and Pt [12]. In some cases the strong hybridization of the d-orbitals of the transition metal substrate with the  $\pi$  electronic states of the graphene layer modifies the intrinsic band structure of the graphene sheet and induces a charge transfer between epitaxial graphene and the metal substrates. As regards the degree of interfacial hybridization between graphene  $\pi$  and transition metal d states, a different behavior has been found for surfaces belonging to different groups of TMs.

The lattice matched interface between graphene and Ni(111) is among the most extensively studied graphene/metal systems. Ni(111) has a lattice parameter similar to that of graphene (2.47 Å vs 2.46 Å), which makes it an ideal candidate for epitaxial growth of excellent graphene layers in nearly perfect register with the substrate. The electronic structure of graphene on Ni(111) surface was investigated by means of several spectroscopic methods [13–16]. These works showed that the strong hybridization of the valence band states of graphene with the substrate d states leads to a considerable interaction between C and Ni atoms, resulting in a substantial modification of graphene's electronic structure. The intercalation of alkali or noble metals into the graphene/substrate interface leads to a weakening of the graphene–substrate bonding and to the formation of almost isolated graphene layers [17–22].

Usually, the strength of interaction between graphene and TMs belonging to the same row increases with decreasing occupancy of the d shell and for the same occupation numbers it is similarly strong for 3d and 4d shells but considerably weaker for the 5d shell. It is believed that the former trend is due to the gradual depopulation of the anti-bonding states with reducing the d shell occupation while the latter effect can be understood in terms of orbital overlap [23]. Possibly, in

\* Corresponding author. Tel.: +39 0984 496154; fax: +39 0984 494401.  
E-mail address: [lorenzo.caputi@fis.unical.it](mailto:lorenzo.caputi@fis.unical.it) (L.S. Caputi).

going from 4d to 5d elements, the overlap between the graphene  $\pi$  states with more diffuse 5d orbitals is not as good as more localized 4d orbitals.

Therefore, the degree of the interfacial hybridization between graphene  $\pi$  and TM d states decreases in the series Ru–Rh–Ir–Pt. In the case of graphene on 5d metals Au and Ir, although Dirac cones are preserved, it has been shown that the electronic hybridization between graphene p electrons and metal 5d states causes a pronounced spin-orbit splitting of the graphene  $\pi$ -band [24,25].

Recently we have investigated, by Angle-Resolved Electron-Energy-Loss measurements (AREELS), the  $\pi$  interband plasmon of the system graphene/Ni(111) [26] and its changes due to the intercalation of cesium atoms into the graphene/Ni interface [27,28]. The  $\pi$  plasmon is an electronic excitation involving the electrons in the valence band. The study of the energy of the plasmon as a function of its wave vector  $q_{\parallel}$  is of fundamental importance for understanding the nature of the oscillating charge density. The dispersion curve of the  $\pi$  plasmon has been found to change as a function of the isolation degree of the graphene from the substrate, showing a parabolic trend in the case of bulk graphite [29–31] and a linear dispersion in weakly interacting systems and free-standing graphene [32–34]. In the case of graphene grown on Ni(111) surface, the dispersion curve shows a  $\sqrt{q_{\parallel}}$  dependence, typical of a two dimensional charge density [35]. Although the interface states responsible of such excitation are the consequence of a strong interaction with the substrate, the square root behavior of the  $\pi$  plasmon dispersion indicates that the charge density associated to these states retains strictly 2D collective properties [26]. The  $\pi$  plasmon dispersion of epitaxial graphene on Ni(111) changes drastically as a result of Cs intercalation, exhibiting a linear dependence upon Cs intercalation [27,28]. We assume this trend as an evidence of the transition from an interacting to a quasi non-interacting regime, indeed the strictly linear dispersion of this mode is visible in the isolated graphene sheet, where the recovery of Dirac cones occurs [33]. For this reason, we consider the  $\pi$  plasmon dispersion as a fingerprint of the degree of isolation of the epitaxial graphene layer. So far it has been possible to obtain information on the nature and strength of the interaction between the graphene layer and the underlying metal surface by means of the study of the interband  $\pi$  plasmon. Here, we present an angle resolved electron energy loss investigation of the  $\pi$ -plasmon of the graphene/Ni(110) system in order to compare the dispersion curve obtained in this system with that measured for graphene/Ni(111). The aim of this study is to investigate the modifications of the collective electronic properties caused by a different matching between the epitaxial graphene and the Ni surfaces. We want to verify how a worse lattice matching can affect the bond between graphene and the Ni(110) substrate, although the Ni belongs to the group of 3d transition metals for which the interaction with graphene is strong.

## 2. Experimental

The measurements presented in this work were performed at room temperature in an ultra-high vacuum chamber, in which the ordinary pressure is about  $2 \times 10^{-8}$  Pa. Ni(110) surface was cleaned by repeated cycles of sputtering with 2 keV  $\text{Ar}^+$  ions and annealing at 1200 K to restore the crystal structure. This procedure was repeated until the Auger spectrum and Low Energy Electron Diffraction (LEED) observations showed a clean and ordered (110) surface.

The graphene layer was prepared by exposing the substrate to 9000 L ( $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr s}$ ) ethylene at 750 K.

AREELS measurements were performed using a high-resolution electron spectrometer with two 50 mm hemispherical deflectors for both monochromator and analyzer. We used an impinging electron beam with  $E_p = 50 \text{ eV}$  at a fixed angle of incidence of  $45^\circ$  with respect to the surface normal. A medium energy resolution of 20 meV was set to achieve the best signal-to-noise ratio. The angular acceptance of the analyzer was  $2^\circ$ . The scattering geometry allows to determine with

good precision both the angles of incidence  $\theta_i$  and the diffusion  $\theta_s$  with respect to the surface normal of the sample, then the component parallel to the surface of the momentum transfer is obtained as:

$$q_{\parallel} = \left[ \sin\theta_i - \sin\theta_s \sqrt{1 - \frac{E_l}{E_p}} \right] \sqrt{\frac{2mE_p}{\hbar^2}}$$

where  $E_l$  is the loss energy and  $m$  is the mass of the free electron.

## 3. Results and discussion

Fig. 1 shows a LEED pattern of the graphene/Ni(110) system collected at a primary electron energy of 75 eV.

The graphene layer is incommensurate with respect to the Ni(110) substrate and a typical LEED pattern obtained for this system evidences three preferred orientations of graphene with respect to the substrate. The angles corresponding to the observed orientations are  $0^\circ$  and  $\pm 13^\circ$  between the  $(\bar{1}\bar{1}0)$  direction in nickel and  $(1000)$  in graphite [36]. In our LEED observation, the diffraction pattern of graphene in the three preferred orientations is superimposed on the Ni(110) substrate pattern.

The atomic structure of graphene adsorbed on Ni(110) is still not well known. STM measurements [37] show that the graphene film grown on the Ni(110) is characterized by corrugations, which follow the geometry of the substrate, and a complex Moire pattern which depends strongly on graphene orientation relative to the substrate.

Fig. 2 shows the EEL spectra acquired by varying the analysis angle of electrons backscattered from the sample. The presence of a prominent peak in all of the spectra is evident, in the 6.7–7.7 eV loss range, which moves in energy with changing the analysis angle. We assign this dispersing feature to the interband  $\pi$  plasmon of graphene grown on Ni(110).

The position in energy and the width of each peak were determined, after a polynomial background subtraction, by a Gaussian fit of the loss feature. The  $q_{\parallel}$  for each EEL spectrum was calculated using the expression shown above and its error, mainly determined by the detector angular acceptance, is in the  $\pm 0.05$ – $0.07 \text{ \AA}^{-1}$  range. LEED observations in this work prove that graphene on Ni(110) surface forms three co-existing rotated domains. The signal collected in EEL measurements is expected to come from these different domains, being each spectrum at a given value of  $q_{\parallel}$ , the sum of the contributions along different crystallographic directions of the surface Brillouin zone. Nevertheless, it has been shown both theoretically and experimentally that for different in-plane  $q$  orientations the plasmon line shape and its dispersion are very

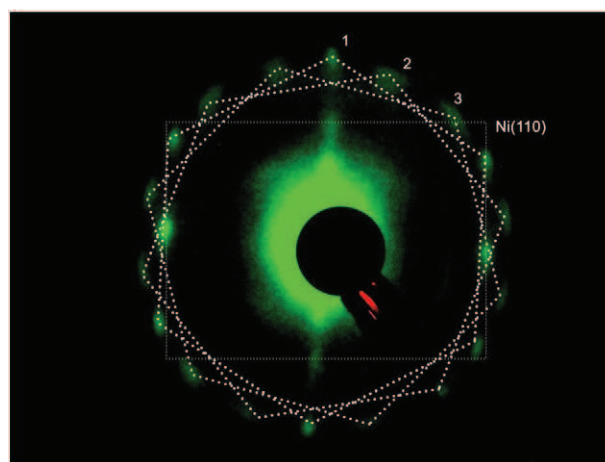
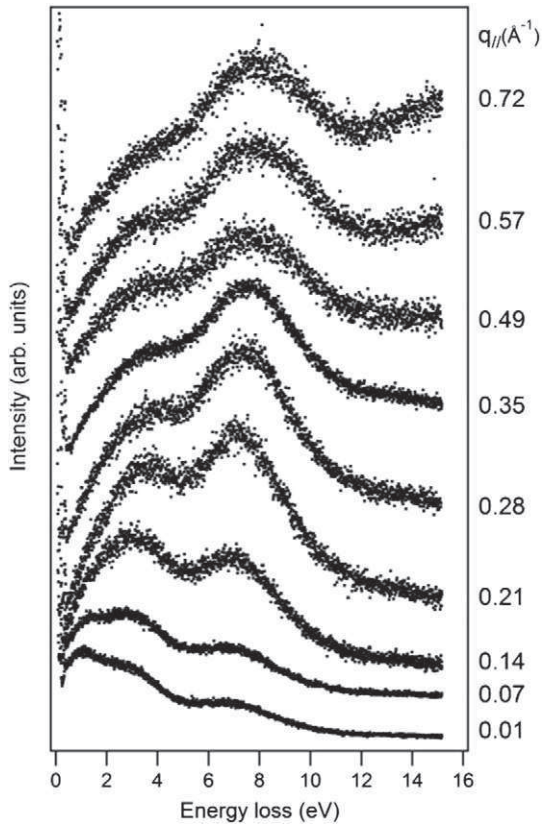


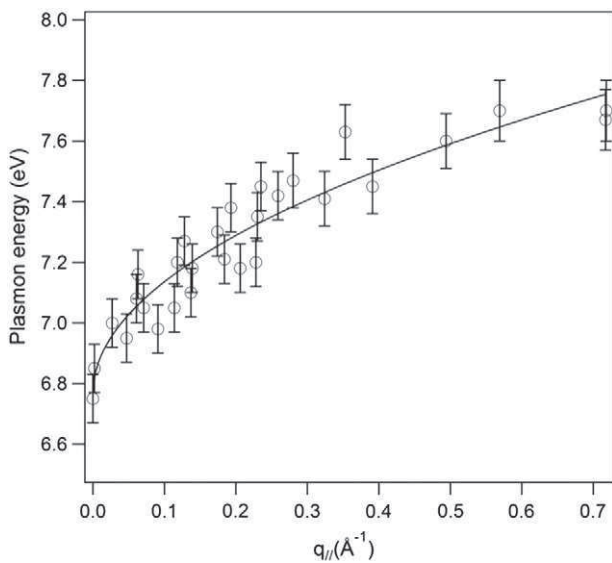
Fig. 1. LEED image of the graphene/Ni(110) system collected at a primary electron energy of 75 eV. The dashed lines show the reciprocal lattice of nickel, while the dotted lines connect the spots produced by graphene domains with three orientations.



**Fig. 2.** EEL spectra obtained on graphene-covered Ni(110) for different experimental geometries. The  $q_{||}$  values calculated for each of the dispersing interface- $\pi$  plasmon peaks are shown on the right side.

similar for small  $q$  values. Only for  $q$  greater than  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ , anisotropy effects become relevant in the dielectric and energy-loss functions [30, 38]. This is why we believe that the presence of azimuthal disorder in graphene does not significantly affect the trend of the measured dispersion curves.

**Fig. 3** shows the trend of the energy values of the observed loss peak as a function of the exchanged wave vector parallel to the surface  $q_{||}$ . In



**Fig. 3.** Energy loss values of the interface- $\pi$  plasmon peak plotted vs.  $q_{||}$  for graphene/Ni(110). The line represents the dispersion curve obtained by a square-root fit to the experimental points.

the same figure a fit of the experimental points is also reported. Similar to the graphene/Ni(111) system, the energy of the excitation shows a square root dependence on the wave vector  $q_{||}$ , a trend typical of a fluctuation in a strictly two-dimensional charge density.

In the case of two-dimensional (2D) plasmons due to interband transitions, the plasmon frequency can be expressed as  $\omega_p^2 = \beta + \eta q$  [39]. The term  $\beta$  contains the transition energy between occupied and unoccupied bands and a depolarization term, while  $\eta q$  expresses the energy of interaction between induced electric dipoles.

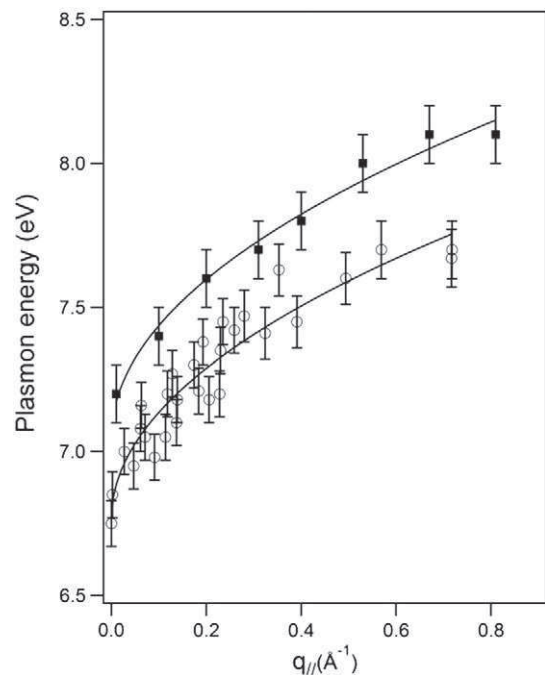
Using the fitting curve of the data (the line in **Fig. 3**), we obtain the phenomenological equation of the dispersion curve:

$$\hbar\omega = A + B\sqrt{q}. \quad (2)$$

This equation contains a constant term,  $A = 6.77 \pm 0.03 \text{ eV}$ , which represents the energy of the interface plasmon with zero momentum, and a multiplicative coefficient  $B = 1.16 \pm 0.08 \text{ eV \AA}^{1/2}$  which is proportional to the root of the wave vector, and whose sign determines the slope of the dispersion curve by assigning a longitudinal character to those plasmons with a positive gradient [39]. Therefore, we can say that the observed branch is referred to a two-dimensional longitudinal plasmon due to interband transitions; the value of the energy, at the  $\Gamma$  point, is characteristic of the transition energy between the occupied and unoccupied  $\pi$  bands affected by a depolarization term. The energy of the  $\pi$  plasmon at  $q_{||} = 0$  is different in free-standing graphene and in graphite, passing from a value of 4.7 eV to a value of 7.0 eV. This behavior has been attributed to a decrease of interlayer Coulomb interaction present in the graphite and completely absent in the single graphene layer [29–33].

From the fit of our experimental curve, we obtain the value of the plasma frequency for  $q_{||} = 0$  of 6.77 eV, significantly lower than that measured for the MG/Ni(111) system. In **Fig. 4** we report a comparison between the  $\pi$  plasmon dispersion curve measured recently on the graphene/Ni(111) system [26] and that reported in this work for graphene/Ni(110).

Note also how the trend of the whole  $\pi$  plasmon dispersion curve measured for graphene/Ni(110) system is completely below the one



**Fig. 4.** Energy dispersion curves of the interface- $\pi$  plasmon for the graphene/Ni(111) (filled squares) and for the graphene/Ni(110) system (empty circles). Fitting curves to the experimental data are shown by solid lines.

obtained for graphene grown on Ni(111). We claim that the difference in the dispersion curves measured for both systems is an indication of the different interaction between the carbon layer grown on the Ni(110) substrate compared to epitaxial graphene on the Ni(111) surface. This is attributable to a reduced overlap between the C orbitals and the Ni 3d bands, probably due to the lattice mismatch. Moreover, rotation-induced weakening of the chemical interaction between graphene and Ni(110), is fully in line with recent observations of the weak coupling between graphene and Ir(111) in the  $R\epsilon$  phase [25]. Actually, the spin-resolved spectrum acquired from the  $R\epsilon$  phase of graphene/Ir reveals that the splitting is about half that of the aligned phase. Since the origin of the spin splitting in graphene is attributed to the hybridization with Ir d states, such a significant reduction in spin splitting indicates a weaker chemical coupling between graphene and the Ir(111) substrate in the rotated phase. In addition, our analysis of the degree of interaction between graphene and Ni substrates with different crystalline structure correlates well with photoemission measurements of a graphite monolayer adsorbed on different Ni surfaces [40]. In this work the authors demonstrate how graphite  $\pi$ -band energy depends on crystallographic Ni faces, the larger the number of substrate atoms that are in contact with the adsorbate, the stronger the interaction between substrate atoms and the graphite coating. In particular, according to our results, a weaker interaction has been found for graphene/Ni(110) with respect to graphene/Ni(111).

#### 4. Conclusions

The interband plasmon dispersion for graphene on Ni(110) clearly shows a  $\sqrt{q_{\parallel}}$  behavior, which, as it happens for graphene on Ni(111), is indicative of a two-dimensional charge density associated to the hybridization between graphene  $\pi$  orbitals and nickel 3d electrons. The graphene/Ni(110) dispersion curve is quasi-rigidly downshifted, which means that the oscillating charge density is lower with respect to the graphene/Ni(111) case. This behavior can be attributed to a weaker hybridization between graphene  $\pi$  orbitals and Ni 3d electrons, due to the complete mismatch between graphene and Ni(110) as compared to the perfect matching between graphene and Ni(111).

#### Acknowledgments

This work was partly supported by the European Commission, European Social Fund and Regione Calabria.

#### References

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666.
- [2] P. Avouris, *Nano Lett.* 10 (2010) 4285.
- [3] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, J.-M. Debever, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 16396.
- [4] A. Bostwick, O. Taisuke, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Nat. Phys.* 3 (1) (2007) 36.
- [5] J. Winterlin, M.L. Bocquet, *Surf. Sci.* 603 (2009) 1841.
- [6] R. Schlögl, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 537.
- [7] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.* 9 (1) (2009) 30.
- [8] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y.P. Chen, S.S. Pei, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 113103.
- [9] P.W. Sutter, J.-I. Flege, E.A. Sutter, *Nat. Mater.* 7 (2008) 406.
- [10] E. Loginova, S. Nie, K. Thurmer, N.C. Bartelt, K.F. Mc Carty, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 085430.
- [11] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, *Science* 324 (2009) 1312.
- [12] P. Sutter, J.T. Sadowski, E. Sutter, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 245411.
- [13] C. Oshima, A. Nagashima, *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 1.
- [14] A. Nagashima, N. Tejima, C. Oshima, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17487.
- [15] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, F. Moresco, K.H. Rieder, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 13202.
- [16] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, V. Serin, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 075402.
- [17] A.M. Shikin, D. Farias, K.H. Rieder, *Europhys. Lett.* 44 (1998) 44.
- [18] A.M. Shikin, D. Farias, V.K. Adamchuk, K.H. Rieder, *Surf. Sci.* 424 (1999) 155.
- [19] D. Farias, A.M. Shikin, K.H. Rieder, Yu.S. Dedkov, *J. Phys. Condens. Matter* 11 (1999) 8453.
- [20] D. Farias, K.H. Rieder, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, T. Tanaka, C. Oshima, *Surf. Sci.* 454/456 (2000) 437.
- [21] A. Varykhalov, J. Sanchez-Barriga, A.M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, D. Machenko, O. Rader, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 157601.
- [22] A. Gruneis, D.V. Vyalikh, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 193401.
- [23] Hassan Raza (Ed.), *Springer, Heidelberg Dordrecht London New York*, 2012.
- [24] D. Marchenko, A. Varykhalov, M.R. Scholz, G. Bihlmayer, E.I. Rashba, A. Rybkin, A.M. Shikin, O. Rader, *Nat. Commun.* 3 (2012) 1232.
- [25] D. Marchenko, J. Sanchez-Barriga, M.R. Scholz, O. Rader, A. Varykhalov, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 115426.
- [26] A. Cupolillo, N. Ligato, L.S. Caputi, *Carbon* 50 (2012) 2588.
- [27] N. Ligato, A. Cupolillo, L.S. Caputi, *Thin Solid Films* 543 (2013) 59.
- [28] A. Cupolillo, N. Ligato, L.S. Caputi, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 111609.
- [29] K. Zeppenfeld, *Z. Phys.* 243 (1971) 229.
- [30] A.G. Marinopoulos, L. Reining, A. Rubio, V. Olevano, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 245419.
- [31] J. Yan, K.S. Thygesen, K.W. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 146803.
- [32] T. Eberlein, U. Bangert, R.R. Nair, R. Jones, M. Gass, A.L. Bleloch, K.S. Novoselov, A. Geim, P.R. Briddon, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 233406.
- [33] C. Kramberger, R. Hambach, C. Giorgetti, M.H. Rummeli, M. Knupfer, J. Fink, B. Buchner, L. Reining, E. Einarsson, S. Maruyama, F. Sottile, K. Hannewald, V. Olevano, A.G. Marinopoulos, T. Pichler, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 196803.
- [34] J. Lu, K.P. Loh, H. Huang, W. Chen, A.T.S. Wee, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 113410.
- [35] F. Stern, *Phys. Rev. Lett.* 18 (14) (1967) 546.
- [36] D. Usachov, A.M. Dobrotvorskii, A. Varykhalov, O. Rader, W. Gudat, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, *Phys. Rev. B* 78 (8) (2008) 085403.
- [37] A.V. Fedorov, A. Yu Varykhalov, A.M. Dobrotvorskii, A.G. Chikina, V.K. Adamchuk, D. Yu, *Phys. Solid State* 53 (9) (2011) 1952.
- [38] P. Wachsmuth, R. Hambach, M.K. Kinyanjui, M. Guzzo, G. Benner, U. Kaiser, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 075433.
- [39] M. Nakayama, T. Kato, K. Ohtomi, *Solid State Commun.* 50 (1984) 409.
- [40] D.Yu. Usachev, A.M. Shikin, A.Yu. Varykhalov, V.K. Adamchuk, O. Rader, *Phys. Solid State* 49 (2007) 949.

Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/carbon](http://www.elsevier.com/locate/carbon)

# Probing graphene interfaces with secondary electrons



M. Pisarra <sup>a,b,\*</sup>, P. Riccardi <sup>a,b,\*</sup>, A. Sindona <sup>a,b</sup>, A. Cupolillo <sup>a,b</sup>, N. Ligato <sup>a,b</sup>,  
C. Giallombardo <sup>a,b</sup>, L. Caputi <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Dipartimento di Fisica, Università della Calabria, Arcavacata di Rende, Cosenza, Italy

<sup>b</sup> INFN – Gruppo collegato di Cosenza, Via P. Bucci, Arcavacata di Rende, Cosenza, Italy

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 27 January 2014

Accepted 30 May 2014

Available online 11 June 2014

## ABSTRACT

The empty states of graphene and graphene adsorbed on nickel (111) are studied using a plane-wave pseudo-potential method based on local density functional theory. The analysis is used to assign spectroscopic features observed in secondary electron emission experiments either to the graphene sheet or to the nickel substrate. The calculations provide insights into the key role of the graphene–substrate interaction, through the hybridization between carbon and nickel states, and indicate secondary electron emission as an efficient probe for interfaces made of two dimensional crystals.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The understanding of the electronic properties of a solid is incomplete without the knowledge of its unoccupied energy bands. This knowledge is still largely lacking for graphene, and appears important for the understanding of the interfacial properties of graphene on substrates [1–4]. Indeed, previous investigations in graphene and graphene-derived materials have been mostly concerned with the occupied energy levels, or have covered a limited energy range above the Fermi level ( $E_F$ ), say, of the order of a few eV [1–6]. In particular, the electronic structure of free-standing graphene has been intensively inspected by countless approaches, ranging from tight-binding methods to density functional theory (DFT) codes, and it has been recently classified using group theory algebra [5,6]. At energies above the vacuum level some studies [6] have proved the existence of two-dimensional (2D) discrete states embedded in the three-dimensional (3D)

continuum, showing that electrons in these confined 2D states have a non-negligible probability to escape into the vacuum, thus turning the states into resonances. Far less is known about the unoccupied states of supported graphene at energies above the vacuum level, and therefore an interesting question is to which extent they are affected by the interaction with a substrate. A tool to study the unoccupied bands of crystalline solids is angle resolved (AR) secondary electron emission (SEE) [7,8]. Electrons excited in empty states coupled to the vacuum are emitted conserving the surface parallel component  $k_{\parallel}$  of their quasi wave-vector  $k$ . This emission produces a fine structure in ARSEE spectra, which allows the absolute mapping of the dispersion of the bulk unoccupied bands of the solid sample. Surprisingly, ARSEE has never been fully tested with ultrathin interfaces. Experimental observations of SEE fine structures have been reported for ultrathin graphene grown on silicon carbide (SiC) and nickel crystals [9–12]. The dispersions extracted from the experiments

\* Corresponding authors at: Dipartimento di Fisica, Università della Calabria, via P. Bucci cubo 33C, Arcavacata di Rende, Cosenza, Italy. Fax: +39 0984 494401.

E-mail addresses: [michele.pisarra@fis.unical.it](mailto:michele.pisarra@fis.unical.it) (M. Pisarra), [pierfrancesco.riccardi@fis.unical.it](mailto:pierfrancesco.riccardi@fis.unical.it) (P. Riccardi).

URL: <http://www.fis.unical.it> (P. Riccardi).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.084>

0008-6223/© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.



[12–14] have been found to be consistent with earlier experiments on bulk graphite [8]. Nevertheless, the role of the interaction with the substrate has not been fully clarified. In particular the graphene/Ni(111) interface has shown interesting electron emission properties [10], which led us to focus our analysis on this system. In fact the energy distributions of electrons emitted by Ni(111) are remarkably altered by the adsorption of graphene [10]. To study how the peculiar 2D properties of a graphene overlayer are reflected in 3D derived systems, we consider the local density DFT band structure of graphene and graphene/Ni(111), hereinafter referred to as MG/Ni(111). We focus on the unoccupied energy levels up to 50 eV above  $E_F$ , and compare their energy–momentum dispersions with available ARSEE observations. We show how the dispersions obtained in ARSEE experiments on MG/Ni(111) can be related to hybridized energy states found in DFT calculations, and at the same time we discuss the capability of SEE to probe the interfacial coupling of 2D materials with a substrate. Our results provide a first evidence of the scattering resonance predicted in Ref. [6], showing that its dispersion is only slightly modified by the interaction with the substrate.

## 2. Methods

### 2.1. Experiments

SEE spectra of MG/Ni(111) were acquired in an experimental set-up described previously [9–11]. Emitted electrons were collected by a SPECS Phoibos 100 hemispherical electron analyzer, operating with a constant pass-energy ( $\Delta E = 30$  eV) and an angular acceptance of  $2^\circ$ . The electron beam, generated by a thermionic source, lied at  $90^\circ$  from the fixed axis of the spectrometer. The set-up therefore did not allow for independent variations of the incidence and the emission angles (denoted  $\Theta_i$  and  $\Theta_e$ , respectively). Other geometrical constraints limited the observations in the range  $30^\circ \leq \Theta_e \leq 80^\circ$ . Nevertheless, the considered data are well suited to display the capability of the ARSEE technique, coupled with band structure calculations, to map the empty states of ultrathin interfaces. Furthermore, we should mention that the low energy electrons are difficult to measure since various instrumental effects may produce large uncertainties in the experimental data. With respect to previous studies [13], the spectra reported in this work were acquired with the sample grounded. Our experience shows that the spectrometer is capable of measuring reliable electron energy distributions for kinetic energies above  $\sim 4$  eV. The Ni(111) single crystal surface was prepared by repeated cycles of sputtering with 2.5 keV Ar<sup>+</sup> ions, followed by annealing at 1000 K. The cleanliness of the sample was checked by Auger electron spectroscopy (AES) and low energy electron diffraction (LEED). After the cleaning procedure the surface presented a sharp LEED pattern and no oxygen in AES spectra. In some cases, after annealing, the AES spectrum showed traces of carbon, suggesting that the bulk of the sample contained some carbon dissolved therein. Graphene was grown following a well-established recipe, i.e., by cracking under vacuum ethylene on the Ni(111) surfaces [15]. The formation of the layer was verified by AES, LEED, SEE, angle resolved (AR) and high

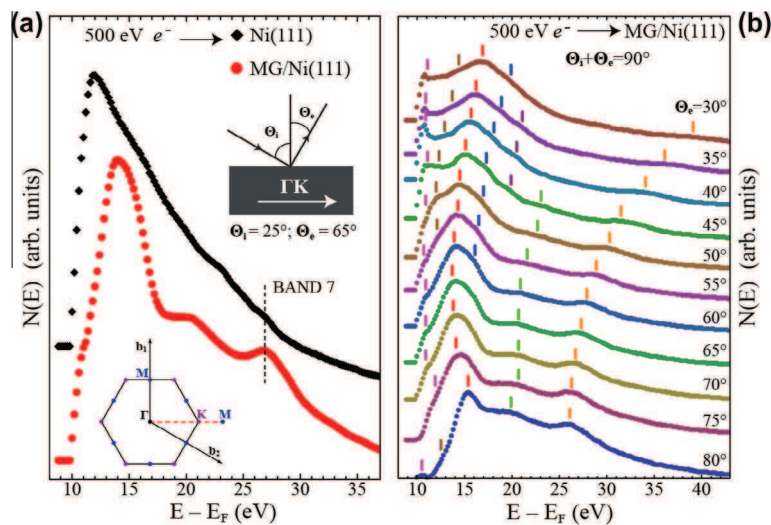
resolution (HR) electron energy loss spectroscopy (EELS). The growth temperature was kept at 750 K, and the resulting graphene layer presented no significant differences with previous works [10], where the growth process was performed at 800 K. Indeed, the layer formed at temperatures lower than 750 K had a worse crystalline quality, in agreement with recent studies where the MG formation was monitored as a function of the temperature [16,17].

Fig. 1a reports the kinetic energy distributions of electrons emitted by the MG/Ni(111) and Ni(111) samples under the impact of primary electrons with kinetic energy of 500 eV. Both spectra, smoothed with the Sawitzky–Golay filter [18], are shown normalized to the same height, and arbitrarily displaced on the vertical scale for clarity. The peaks superimposed to the typical cascade background are due to the emission of electrons occupying the empty conduction states [7,8]. As discussed in Ref. [10], this fine structure is weak in the spectra of the bare Ni(111) surface, and changes dramatically upon the growth of graphene. The shifts of the peaks in Fig. 1b are directly related to the energy–momentum dispersions of the excited band states mapped to emitted electron states of kinetic energy  $E$  and parallel momentum  $\hbar k_{\parallel} = \sqrt{2mE} \sin \Theta_e$  (with  $m$  being the electron mass and  $\Theta_e$  the emission angle). In the experimental spectra we identified seven bands. The dispersion of the structures is indicated in Fig. 1b by vertical bars, placed at the energies where the second derivatives of the spectra have a local minimum [8]. In the following we will compare the dispersions of the band extracted from the spectra of Fig. 1b with our band structure calculations.

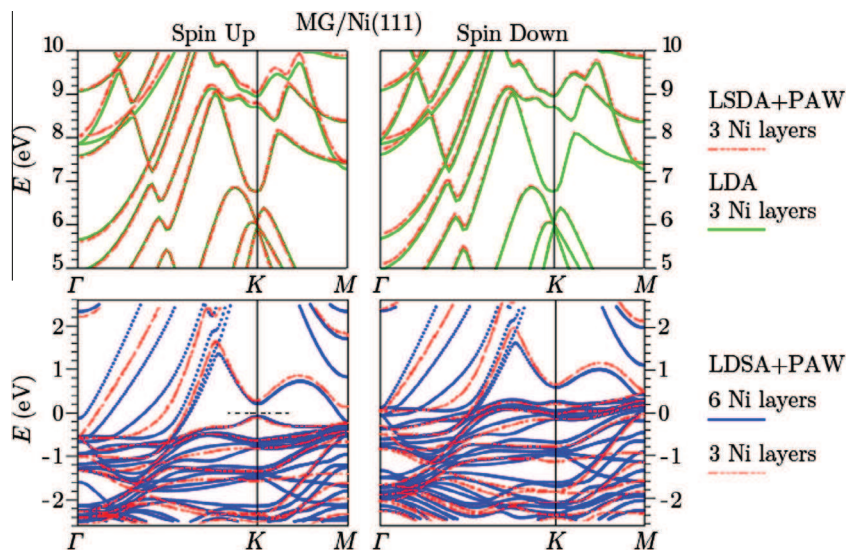
### 2.2. Theory

The computations were based on periodic DFT within the local density approximation (LDA) [19] for the exchange and correlation, as implemented in the ABINIT code [20,21]. We used the plane-wave basis set (with a cut-off energy of 25 Hartree) and some norm conserving pseudo-potentials of the Troullier and Martins type for C and Ni species [22]. We performed ground state calculations on free standing graphene and the MG/Ni(111) interface. To define the unit-cell of the interface, we used the geometric parameters by Bertoni et al. [1]. Then, we considered Ni(111) slabs of different thicknesses (up to 7 layer), and placed the two inequivalent C atoms on top and in the fcc hollow sites of the outmost Ni layer; such a choice gives a commensurate two dimensional  $1 \times 1$  graphene lattice above the nickel slab. The systems were then periodically repeated in the out of plane direction as required by plane-wave codes. The separation distance between the repeated systems was large enough to exclude interaction between the replicas. We therefore adopted a vacuum distance larger than  $d = 30$  Å, keeping the same total volume in all calculations. We restricted Brillouin Zone (BZ) integrations to unshifted  $50 \times 50 \times 1$  Monkhorst–Pack grids [23]. With the converged electron density, we obtained the Kohn–Sham (KS) wave-functions and energies on the selected  $k$ -points of the BZ.

Output of our calculations are reported in Figs. 2 and 3a. We verified that the ferromagnetic character of nickel has a negligible effect on the high-energy excited states of the



**Fig. 1** – Kinetic energy distributions of electrons emitted from the MG/Ni(111) and the bare Ni(111) surfaces bombarded by 500 eV primary electrons. All the spectra are normalized to the same height and vertically displaced for clarity. The energy scale is referenced to the Fermi level, obtained by measuring the MVV Auger line of nickel. The insets in (a) show the 2D BZ, including the high symmetry points  $\Gamma$ , K, M, and the experimental geometry. In (b) different set-ups of the incidence and emission angles are considered; the vertical bars indicate the minima in the second derivatives of the spectra, the colors of the ticks reflect the structure labeling given in Fig. 4a. (A colour version of this figure can be viewed online.)



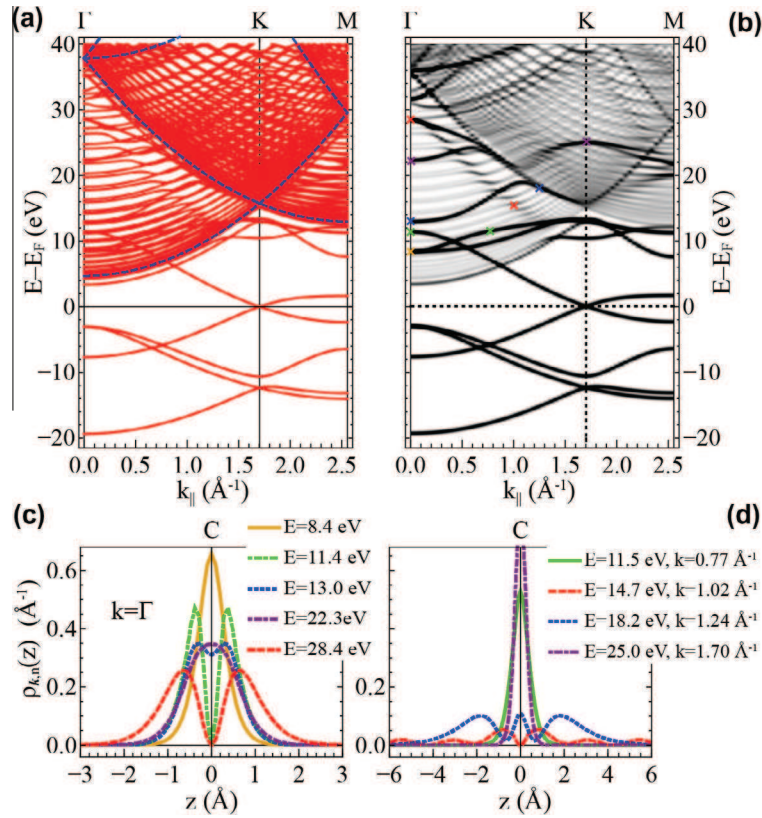
**Fig. 2** – Majority and minority spin band structure of MG/Ni(111) obtained with the spin averaged LDA approach (green lines) and the LSDA + PAW method used in Ref. [26] for 3 and 6 layer Ni slabs (red and blue lines, respectively). (A colour version of this figure can be viewed online.)

MG/Ni(111) interface. In particular, we performed some DFT simulations explicitly including the spin degrees of freedom via: (i) the local spin density approximation (LSDA) [24], in conjunction with the projector augmented wave (PAW) [25] formalism, and (ii) the generalized gradient approximation (GGA) [26]. Both calculations were run with an initial polarization of two spin-up electrons per Ni atom, and confirmed that the majority and minority spin bands differ from the LDA bands near the Fermi level [1,27]. These corrections, of the order 0.1 eV, are however small with respect to the width of the SEE fine structure observed in our experiments. We thus

preferred to work with the spin-averaged LDA approach, which allows a reduced computational cost without compromising the data analysis (presented in the following section).

### 3. Results and discussion

The calculated band structure of graphene in Fig. 3a is in agreement with other calculations found in literature (see for example Refs. [1,6]). We can identify the Dirac cone at the K point, formed by the  $\pi$  and  $\pi^*$  bands that touch at  $E_F = 0$ . The empty part is composed by a quasi-continuum of



**Fig. 3** – (a) Energy bands of freestanding graphene (red solid lines), and 2D free-electron bands (blue dashed lines) along the  $\Gamma$ KM path; (b) projected  $k$ -DOS of graphene: the darker regions indicate states with a larger localization onto the graphene plane; the cross-marks indicate the  $(E, k_{\parallel})$ -positions of the states whose probability densities  $\rho_{k,n}(z)$  are reported in panels (c) and (d). (A colour version of this figure can be viewed online.)

states (which extrapolates to a continuum in the  $d \rightarrow \infty$ -limit) starting at about 4 eV with a parabolic-like dispersion vs  $k_{\parallel}$ . The quasi-continuum visible in Fig. 3a produces 5 high density regions (dashed blue lines), dispersing as:  $\frac{\hbar^2 |k_{\parallel} + G_{\parallel}|^2}{2m} + \varphi$ . These are 2D free electron bands typical of the hexagonal honeycomb lattice, where  $G_{\parallel}$  is a surface reciprocal lattice vector and  $\varphi = 4.6$  eV is the energy of the vacuum level relative to  $E_F$ . Similar parabolic dispersions have been observed experimentally as intensity patterns in SEE from graphene layers grown on SiC [12]. Superimposed to the continuum there are discrete states typical of the graphene sheet [5,6]. The lowest lying of these states enter the continuum from below and are clearly seen to retain their individuality. At higher energies the discrete states are fully immersed into the continuum and some of them are no longer visible. To detect them with sufficient accuracy, we focused on the localization of the KS wave-function  $\psi_{n,k}(x, y, z)$  on the graphene plane, for the sampled wave-vectors  $\mathbf{k}$  and band-energies  $E_n(\mathbf{k})$ . Accordingly we considered the probability densities  $\rho_{k,n}(z) = \int_{UC_{2D}} dx dy |\psi_{k,n}(x, y, z)|^2$  associated to the KS-states along the out of plane direction  $\hat{z}$ , where the in-plane integration was performed over the 2D unit cell of the graphene layer ( $UC_{2D}$ ). In the attempt to improve the visualization as a whole of the band structure of graphene, we further integrated the  $\rho_{k,n}(z)$  over an interval  $\delta z = 4$  Å centered at the graphene plane. The resulting energy distributions were convoluted with a

Gaussian function  $G_{\sigma}$  of standard deviation  $\sigma = 0.5$  eV. In this way, we could introduce a  $k$ -resolved density of states projected onto the C atoms:

$$k\text{-DOS}(E) = \sum_n G_{\sigma}(E - E_n(\mathbf{k})) \int_{-\delta z/2}^{\delta z/2} \rho_{k,n}(z) dz. \quad (1)$$

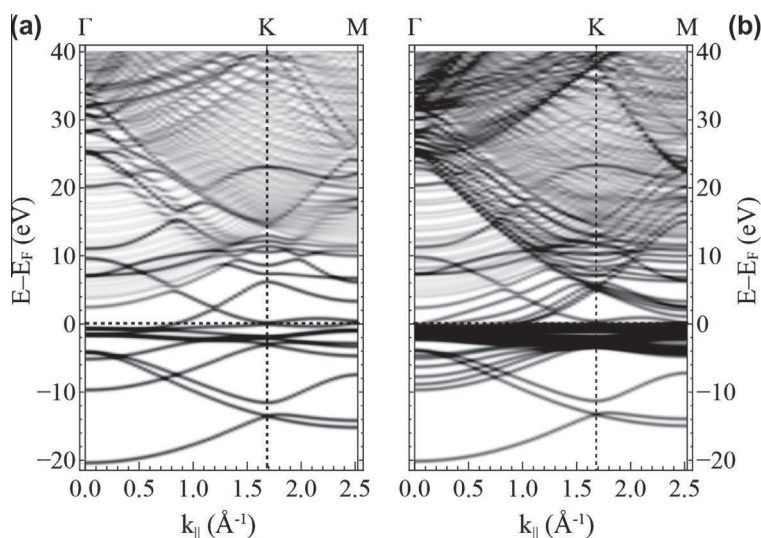
In Fig. 3b we report a false color plot of the projected  $k$ -DOS obtained by sampling the  $\Gamma$ KM path in the BZ (see the inset in Fig. 1a). This representation improves the visualization of discrete states according to their localization on the graphene plane. The darker regions correspond to states with larger localization integrals. The probability densities for some selected unoccupied states with different degrees of localization are reported in Fig. 3c and d. The energy momentum positions of these states are indicated by cross-marks in Fig. 3b. Some wave functions are found to be strongly concentrated near the graphene plane, whereas others show a more extended tailing into the vacuum. In particular some states at the  $\Gamma$  point possess a dominant  $\pi$  character, with their associated probability densities having the shape of a  $p_z$  orbital centered at the graphene plane. Some other states along  $\Gamma$ KM path have a clear  $\sigma$ -behavior, with their associated probability densities exhibiting a sharp maximum at the graphene plane and a relatively small symmetric tailing in the out-of-plane directions. Other probability density profiles appearing in Fig. 3c and d involve more complicated combinations of s/p states and states with higher angular momentum quantum

numbers ( $l > 1$ ). Of particular interest in this respect is a strongly dispersive feature extending from about 28 eV at the  $\Gamma$  point to about 13 eV at the K point (Fig. 3a and b). Its associated probability density is reported for two different choices of  $k_{\parallel}$  as a red curve in Fig. 3c and d. The dispersion of this feature corresponds to the narrow line of maximum probability of electron transmission, associated to the lowest lying dispersing branch of the scattering resonance of graphene (see Fig. 4 of Ref. [6]).

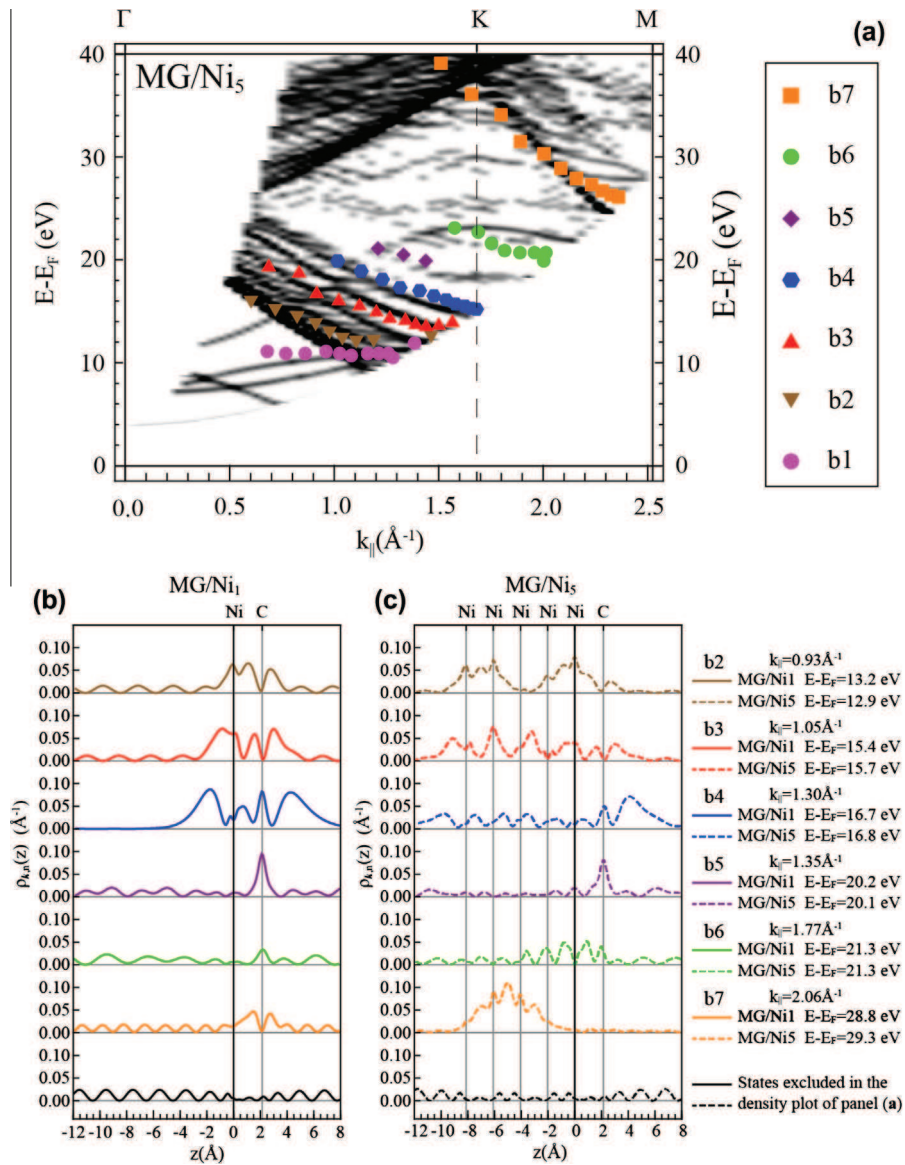
The effect on the high energy unoccupied states of the interaction of the graphene layer with the supporting Ni-substrate is illustrated in Figs. 4 and 5, reporting the band structures of slab models of MG/Ni(111) with one (MG/Ni<sub>1</sub>) and five (MG/Ni<sub>5</sub>) Ni layers, respectively. The projected  $k$ -DOS are obtained by integrating the probability densities over the entire slab; this choice allows us to highlight the interface states derived from both nickel and graphene, making the  $k$ -DOS comparable to the SEE fine structure that reflect the interface empty states. Fig. 4 shows that the interaction with the substrate results in a significant deformation and non-rigid shift of the discrete state energies of graphene. For example we notice a downward shift by more than two eV at  $\Gamma$  of the  $\pi^*$  band, similar to the shift observed for the occupied bands [1,15]. These modifications are already established with only one Ni layer (see for example the opening of the energy gap at the K-point for the  $\pi$  bands in Fig. 4a) and are only slightly influenced by the increase of the number of Ni layers, as shown in Fig. 4b. The probability densities  $\rho_{k,n}(z)$  allow us to identify the spectral features observed in the spectra of Fig. 1b. This is shown in Fig. 5a where the energies of the peaks revealed in the ARSEE spectra are superimposed to a projected  $k$ -DOS for MG/Ni<sub>5</sub>, which was filtered to exclude states with a high degree of delocalization outside the slabs, that showed probability densities like those reported at the bottom of Fig. 5b and c. The experimentally observed features can be thus associated to states whose probability densities are localized inside the slab. Some of these profiles are shown in the upper panels of Fig. 5b and c. The  $k$ -DOS plot in Fig. 5a

has been clipped to include the energy momentum region sampled by the ARSEE measurements.

The assignment of the spectral features experimentally revealed is discussed in the following. The flat dispersion of the low energy feature labeled b1 does not have a clear correspondence with any of the calculated states. This flat band is likely to be an artifact, as it appears close to the low energy cut-off of the spectra and seems to be related to the emission threshold, that our analyzer does not follow reliably. Interestingly enough, it shows some correspondence with a similar pattern observed in graphite [8], thus calling for further investigation. As for the other features, the probability densities in Fig. 5b and c allow us to detect the hybridization between the graphene and Ni states as function of the number of substrate layers. Increasing the number of layers leads to an increased contribution of the Ni states, and an increased delocalization of the  $\rho_{k,n}(z)$  into the slab. More specifically the probability densities associated to the b2 and b7 bands are prominent in the nickel region of the slab, while their contribution is rather weak on the graphene part; thus the corresponding experimental peaks can be assigned to the Ni substrate. In the case of the states associated to the spectral peaks labeled b3 and b4 the contribution of graphene orbitals is stronger. Moreover these states are clearly visible in freestanding graphene (Fig. 3); accordingly, b3 and b4 can be assigned to the graphene sheet; the graphene-substrate interaction here plays the role of distorting both the dispersion and the shape of the probability densities. Finally, the weak spectral features denoted b5 and b6 can be related to graphene derived states whose probability densities are localized closer to the graphene/Ni interface. The b3 dispersion in Fig. 5a deserves closer attention as it is the most intense peak of the experimental spectra. A similar feature has been observed in graphene on SiC [12] and on other substrates [15]. Looking at this dispersion and considering the associated probability densities  $\rho_{k,n}(z)$  (Fig. 5b) we recognize the hybridized graphene scattering resonance [6]. This band is clearly visible in both freestanding graphene (Fig. 3) and MG/Ni<sub>1</sub> (Fig. 4a), whereas it is



**Fig. 4** – Projected  $k$ -DOS for the MG/Ni<sub>1</sub> (a) and MG/Ni<sub>5</sub> (b) systems, obtained from Eq. (1) with the probability densities over the entire slab.



**Fig. 5 – (a)  $(E, k_{||})$ -positions of the SEE fine structures (see Fig. 1b), and projected  $k$ -DOS for MG/Ni<sub>5</sub> (see Fig. 4b). The latter was filtered to exclude plane wave-like states and clipped to the region sampled by the ARSEE measurements. (b) and (c) Probability density  $\rho_{k,n}(z)$  for some representative points near features of the observed fine structure, for MG/Ni<sub>1</sub> (solid lines, b) and MG/Ni<sub>5</sub> (dashed lines, c). (A colour version of this figure can be viewed online.)**

somewhat hidden in Mg/Ni<sub>5</sub> (Fig. 4b) by the appearance of nickel derived bands that depend on the numbers of substrate layers included in the slab model [28]. However, in both cases the b3 dispersion is only slightly modified with respect to that of free-standing graphene. Thus, the local DFT band structure of graphene over a few layers of nickel reproduces the dispersions experimentally observed on the MG/Ni(111) interface and allows us to separate the Ni derived features from those of graphene. The calculations show the hybridization of the states that are experimentally revealed, implying that secondary electron emission is a way to probe the graphene–substrate interaction. In particular, as secondary electrons are also present in photoemission spectra, our results indicate the possibility of mapping both the occupied and the unoccupied states above the vacuum level of ultrathin interfaces of

2D crystals in a single ARPES experiment, by collecting the whole spectrum of emitted electrons, including the low energy secondary electrons.

#### 4. Conclusion

Spectral features observed in ARSEE experiments on the MG/Ni(111) interface are associated to hybridized states found in DFT band structure calculations and reveal states peculiar of graphene as a 2D crystal. We expect further electron emission experiments and band structure calculations to give insight into electronic properties of graphene based interfaces and intercalation systems. More generally, our findings open the prospect for a complete characterization of the electronic structure of ultrathin interfaces derived from 2D crystals.

## Acknowledgements

M.P. and C.G. acknowledge financial support by the European Commission, European Social Fund, and Regione Calabria, (POR) Calabria – FSE 2007/2013.

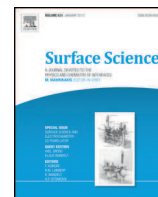
## REFERENCES

- [1] Bertoni G, Calmels L, Altibelli A, Serin V. First-principle calculations of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni(111) interface. *Phys Rev B* 2005;71:075402–75408.
- [2] Bose S, Silkin VM, Ohmann R, Brihuega I, Vitali L, Michaelis CH, et al. Image potential states as quantum probe of graphene interfaces. *New J Phys* 2010;12: 023028-10.
- [3] Armbrust N, Gudde J, Jakob P, Hofer U. Time-resolved two-photon photoemission of unoccupied electronic states of periodically ripped graphene on Ru(0001). *Phys Rev Lett* 2012;108:056801–56805.
- [4] Craes F, Runte S, Klinkhammer J, Kralj M, Michely T, Busse C. Mapping image potential states on graphene quantum dots. *Phys Rev Lett* 2013;111:056804–56805.
- [5] Kogan E, Nazarov VU. Symmetry classification of energy bands in graphene. *Phys Rev B* 2012;85: 115418-5.
- [6] Nazarov VU, Krasovskii EE, Silkin VM. Scattering resonances in two-dimensional crystals with application to graphene. *Phys Rev B* 2013;87: 041405(R)-5.
- [7] Bovet M, Strocov VN, Clerc F, Koitzsch C, Naumovic D, Aebi P. Excited states mapped by secondary photoemission. *Phys Rev Lett* 2004;93:107601-4.
- [8] Maeda F, Takahashi T, Ohsawa H, Suzuki S, Suematsu H. Unoccupied-electronic-band structure of graphite studied by angle-resolved secondary-electron emission and inverse photoemission. *Phys Rev B* 1988;37:4482–8.
- [9] Riccardi P, Cupolillo A, Pisarra M, Sindona A, Caputi LS. Observation of excited states of graphene on Ni(111) by secondary electron spectroscopy. *Appl Phys Lett* 2010;97: 221909-3.
- [10] Riccardi P, Cupolillo A, Pisarra M, Sindona A, Caputi LS. Primary energy dependence of secondary electron emission from graphene adsorbed on Ni(111). *Appl Phys Lett* 2012;101:183102–4.
- [11] Cupolillo A, Pisarra M, Sindona A, Commisso M, Riccardi P. Electron excitation in the interaction of slow ions and electrons with metals and with monolayer graphite on Ni(111) surfaces. *Vacuum* 2010;84:1029–32.
- [12] Hibino H, Kageshima H, Guo F-Z, Maeda F, Kotsugi M, Watanabe Y. Two-dimensional emission patterns of secondary electrons from graphene layers formed on SiC(0001). *Appl Surf Sci* 2008;254:7596–9.
- [13] Pisarra M, Riccardi P, Sindona A, Cupolillo A, Caputi L. Studies of electron emission in the interaction of electrons with graphene on Ni(111). *Nanosci Nanotechnol Lett* 2012;4:1100–3.
- [14] Riccardi P, Pisarra M, Sindona A, Cupolillo A, Ligato N, Caputi L. High energy excited states of graphene adsorbed on Ni(111). *Nanosci Nanotechnol Lett* 2013;5:1191–4.
- [15] Nagashima A, Tejima N, Oshima C. Electronic states of the pristine and alkali-metal-intercalated monolayer graphite/ Ni(111) systems. *Phys Rev B* 1994;50:17487–95.
- [16] Gruneis A, Kummer K, Vyalikh DV. Dynamics of graphene growth at metal surfaces: a time-dependent photoemission study. *New J Phys* 2009;11:073050–73059.
- [17] Lahiri J, Miller TS, Ross AJ, Adamska L, Olenykh II, Batzill M. Graphene growth and stability at nickel surfaces. *New J Phys* 2011;13:025001–25019.
- [18] Savitzky A, Golay MJE. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Anal Chem* 1964;36:1627–39.
- [19] Ceperley DM, Adler BJ. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys Rev Lett* 1980;45:566–9.
- [20] Gonze X, Amadon B, Anglade P-M, Beuken J-M, Bottin F, Boulanger P, et al. ABINIT: first-principles approach of materials and nanosystem properties. *Comput Phys Commun* 2009;180:2582–615.
- [21] Gonze X, Rignanese G-M, Verstraete M, Beuken J-M, Pouillon Y, Caracas R, et al. A brief introduction to the ABINIT software package. *Zeitschrift für Kristallographie – Cryst Mater* 2005;220:558–62.
- [22] Troullier N, Martins JL. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys Rev B* 1991;43:1993–2006.
- [23] Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 1976;13:5188–92.
- [24] Perdew JP, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys Rev B* 1981;23:5048–79.
- [25] Blochl PE. Projector augmented-wave method. *Phys Rev B* 1994;50:17953–79.
- [26] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 1996;77:3865–8.
- [27] Khomyakov PA, Giovannetti G, Rusu PC, Brocks G, van den Brink J, Kelly PJ. First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals. *Phys Rev B* 2009;79:195425.
- [28] Topwal D, Manju U, Pacilè D, Papagno M, Wortmann D, Bihlmayer G, et al. Quantum electron confinement in closely matched metals: Au films on Ag(111). *Phys Rev B* 2012;86: 085419-5.



Contents lists available at ScienceDirect

Surface Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/susc](http://www.elsevier.com/locate/susc)

# Substrate-dependent plasmonic properties of supported graphene

Q1 A. Cupolillo, A. Politano, N. Ligato, D.M. Cid Perez, G. Chiarello, L.S. Caputi\*

3 Dipartimento di Fisica, Università della Calabria, 87036 Cosenza, Rende, Italy

## ARTICLE INFO

Available online xxx

### Keywords:

Graphene  
Plasmonic properties  
Ni(111)  
Pt(111)

## ABSTRACT

Plasmon dispersion in epitaxial graphene systems has been studied by angle-resolved electron-energy-loss spectroscopy. In quasi-freestanding graphene/Pt(111), characterized by the survival of the Dirac cone of pristine graphene, the screening by the underlying substrate changes the dispersion of the intraband plasmon from square-root-like to an acoustic-like behavior. Likewise, the interband plasmon assumes a quadratic dispersion instead of the linear dispersion expected for free-standing graphene. By contrast, two-dimensional plasmon modes in graphene/Ni(111) are supported by interface states due to the strong hybridization between Ni *d* bands and  $\pi$  states of graphene. Both the intraband and the interband plasmon in graphene/Ni(111) show a square-root-like behavior dispersion, typical of a two-dimensional electron gas (2DEG). The intercalation of Cs atoms restores the linear plasmon dispersion of free-standing graphene.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Plasmons of two-dimensional massless Dirac fermions in graphene (GR) show several unusual properties: long propagation distances [1], plasmon confinement [2] and long lifetime [3]. These peculiarities can be exploited in innovative optical devices working in different frequency ranges—from terahertz to the visible—with extremely high speed, low driving voltage, low power consumption and compact sizes.

The plasmonic properties of GR interfaced with substrates of different nature (oxides, semiconductors or metals) are mandatory for technological applications. GR–metal contacts [4–13] are unavoidable components of each GR-based device. Therefore, the investigation of the nature and dispersion of plasmon modes at GR/metal interfaces is a critical step toward engineering plasmonic applications of GR. Moreover, interfacing GR with a metal may also lead to novel properties, such as magnetism [14–17] or superconductivity by proximity effects [18–20].

The GR/metal interaction may be tuned by changing the substrate. For GR epitaxially grown on Pt(111), the interaction is weak [21], in contrast with GR grown on other transition-metal substrates [22–24]. The GR–Pt interlayer distance (3.30 Å) lies close to the *c*-axis spacing in graphite. The electronic structure of GR on Pt(111) resembles that of isolated GR [25]. In particular, the linear dispersion of  $\pi$  bands is preserved. In fact, angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) experiments [25] do not show any remarkable hybridization of GR  $\pi$  states with metal *d* states. They just represent a superposition of GR and metal-derived states, with minimal interaction between them. The GR sheet is hole-doped by charge transfer toward the Pt substrate (Fermi

level below Dirac point) [26], and the Fermi energy of the GR layer shifts  $0.30 \pm 0.15$  eV below the Dirac-energy crossing point of the  $\pi$  bands.

By contrast, GR/Ni(111) is commonly thought as the prototype of GR strongly interacting with the metal substrate [27,28] since this system is characterized by significant hybridization between GR  $\pi$  orbitals and Ni  $d_{z^2}$  states, with a binding distance of 2.17 Å.

Such hybridization leads to the appearance of interface states at the K and M points of the Brillouin zone and to the loss of the Dirac cones at K. Moreover, a non-rigid downshift of the occupied GR bands occurs. A band gap appears between  $\pi$  and  $\pi^*$  states, with a considerable density of states within the hybridization region, which extends over the metal *d*-states energy region (from  $\sim -4$  eV up to  $\sim 0$  eV).

Herein, we want to compare the nature and the dispersion of intraband and interband plasmons in GR grown on different metal substrates by means of angle-resolved electron energy loss spectroscopy (AREELS). The intraband plasmon is an excitation arising from the intrinsic doping of the GR sheet supported by a metal substrate, since in doped GR intraband transitions, not allowed in undoped GR, are possible.

On the other hand, the interband  $\pi$  plasmon arises from electric dipole transitions between the  $\pi$  energy bands ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) mainly in the region of the M point of the Brillouin zone of graphitic systems [29]. Therefore, it can be taken as a sensitive probe of the GR band structure near the Fermi level [30].

## 2. Experimental

Experiments were carried out in two ultra-high vacuum (UHV) chambers operating at a base pressure of  $5 \times 10^{-9}$  Pa. The samples were single crystals of Pt(111) and Ni(111). The substrates were cleaned by repeated cycles of ion sputtering and annealing at 1000 K.

\* Corresponding author. Tel.: +39 0984 496154.  
E-mail address: [lorenzo.caputi@fis.unical.it](mailto:lorenzo.caputi@fis.unical.it) (L.S. Caputi).

Surface cleanliness and order were checked using Auger electron spectroscopy (AES) and low-energy electron diffraction (LEED) measurements, respectively.

GR was obtained by dosing ethylene onto the clean substrate held at 1150 K for Pt(111) and 750 K for Ni(111). In the case of GR/Pt(111), Raman spectroscopy unambiguously indicates the formation of a single layer of GR, as we reported elsewhere [31]. Moreover, the characterization of GR/Pt(111) has been also carried out by identifying phonon modes which are fingerprints of GR formation [32–35].

AREELS experiments were performed by using two different electron energy loss spectrometers (Delta 0.5, SPECS). GR/Pt(111) experiments were made by a SPECS Delta 0.5 system, while GR/Ni(111) was studied by a VSW AREELS apparatus. In both cases, the dispersion of the loss peaks, i.e.,  $E_{\text{loss}}(q_{\parallel})$ , was measured by moving the analyzer while keeping the sample and the monochromator in a fixed position. To measure the dispersion relation, values for the incident energy  $E_p$  and incident angle  $\theta_i$  were chosen, so as to obtain the highest signal-to-noise ratio.

As

$$\hbar \vec{q}_{\parallel} = \hbar (\vec{k}_i \sin \theta_i - \vec{k}_s \sin \theta_s),$$

the parallel momentum transferred,  $q_{\parallel}$  depends on  $E_p$ ,  $E_{\text{loss}}$ ,  $\theta_i$  and  $\theta_s$  according to:

$$q_{\parallel} = \frac{\sqrt{2mE_p}}{\hbar} \left( \sin \theta_i - \sqrt{1 - \frac{E_{\text{loss}}}{E_p}} \sin \theta_s \right)$$

where  $E_{\text{loss}}$  is the energy loss and  $\theta_s$  is the electron scattering angle [36].

Accordingly, the integration window in reciprocal space [37] is

$$\Delta q_{\parallel} \approx \frac{\sqrt{2mE_p}}{\hbar} \left( \cos \theta_i + \sqrt{1 - \frac{E_{\text{loss}}}{E_p}} \cos \theta_s \right) \alpha$$

where  $\alpha$  is the angular acceptance of the apparatus ( $\pm 0.5^\circ$  in our case). To obtain the energies of loss peaks, a polynomial background was subtracted from each spectrum. The resulting spectra were fitted by a Gaussian line shape (not shown herein).

All measurements were made at room temperature.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Intraband and interband plasmons in quasi-freestanding GR on Pt(111)

AREEL measurements of GR/Pt(111) recorded as a function of the scattering angle  $\theta_s$  are reported in Fig. 1. Spectra show a peak which disperses up to about 3 eV and approaches zero in the long-wavelength limit. We assign it to the intraband plasmon of GR, in agreement with theoretical [38–42] and other experimental [43–45] results.

The experimental dispersion is well described by a linear relationship between the energy and the component parallel to the surface of the momentum transferred:

$$\hbar \omega_{2D} = A q_{\parallel}$$

where  $A = (7.2 \pm 0.5) \text{ eV \AA}$ . This result is similar to that achieved by some of us in the past, which was obtained from energy loss spectra obtained with different primary energy and worse resolution and signal to noise ratio [46].

While a square-root-like dispersion of the intraband plasmon has been reported for free-standing GR [46–48] and GR/SiC [43,50], a linearly dispersing intraband plasmon is found for GR weakly interacting with the substrate, as also confirmed by the nearly identical dispersion relation reported for quasi-freestanding GR on Ir(111) [51] (Fig. 2).

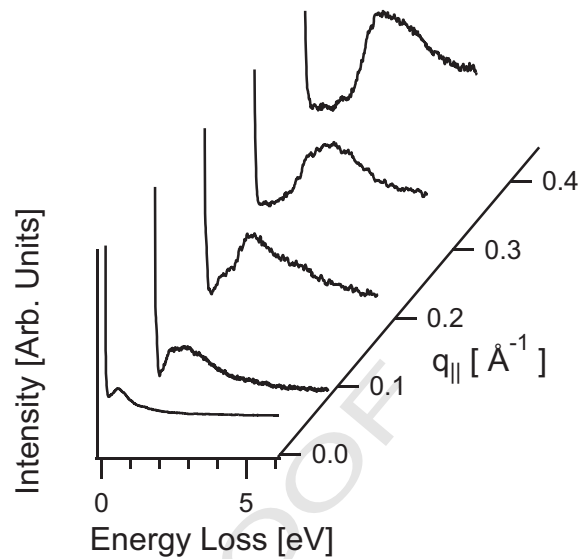


Fig. 1. AREELS spectra of GR/Pt(111) acquired as a function of the scattering angle, with a primary energy  $E_p = 11 \text{ eV}$ . The figure shows the value of  $q_{\parallel}$  associated to the intraband plasmon in the different spectra.

The linear dispersion of the intraband plasmon in both GR/Pt(111) and GR/Ir(111) is a consequence of the coexistence of the metal electron gas with the  $\pi$ -charge density of GR in the same spatial region. It resembles the acoustic surface plasmon (ASP) in metal surfaces with a partially occupied surface state band within a wide bulk energy gap [52,53]. The non-local character of the dielectric function [38] and of the screening processes in GR [54] prevents the sheet plasmon from being screened out by the 3D bulk states of the metal substrate.

The group velocity of intraband plasmon in quasi-freestanding GR/metals ( $\approx 10^6 \text{ m/s}$ ), extracted from the slope of the dispersion

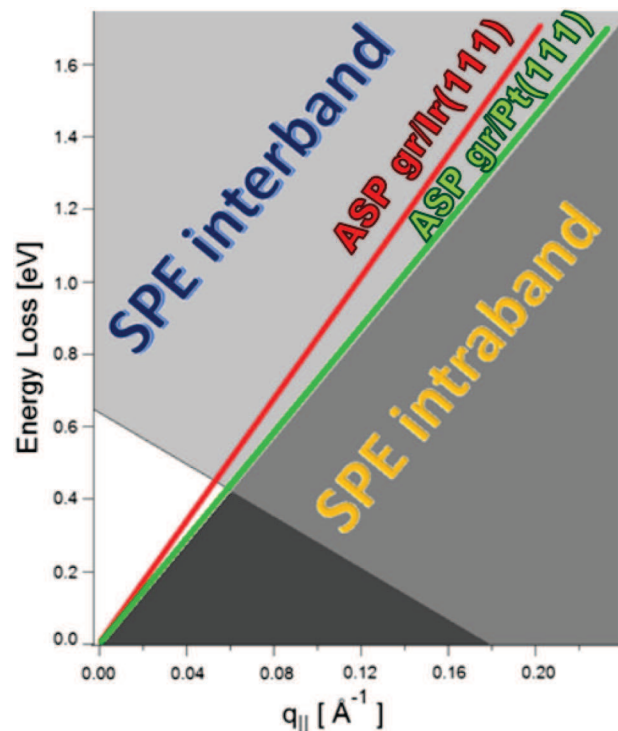


Fig. 2. Dispersion relation of the "acoustic surface plasmon" (ASP) in GR/Pt(111) and GR/Ir(111) (data taken from Ref. [51]).



relation in Fig. 2, is similar to the ones calculated for ASP, thus indicating a similar nature of the two collective excitations.

We notice that the group velocity of the sheet plasmon is about two orders of magnitude lower than the speed of light. Thus, its excitation by light can occur only in the case of nanometer-sized objects, such as surfaces with nanostructures and atomic steps. The linear dispersion of the sheet plasmon implies that both phase and group velocities of the collective excitation are the same, so signals can be transmitted undistorted along the surface, which makes graphene an attractive material for nano-optical and plasmonic devices.

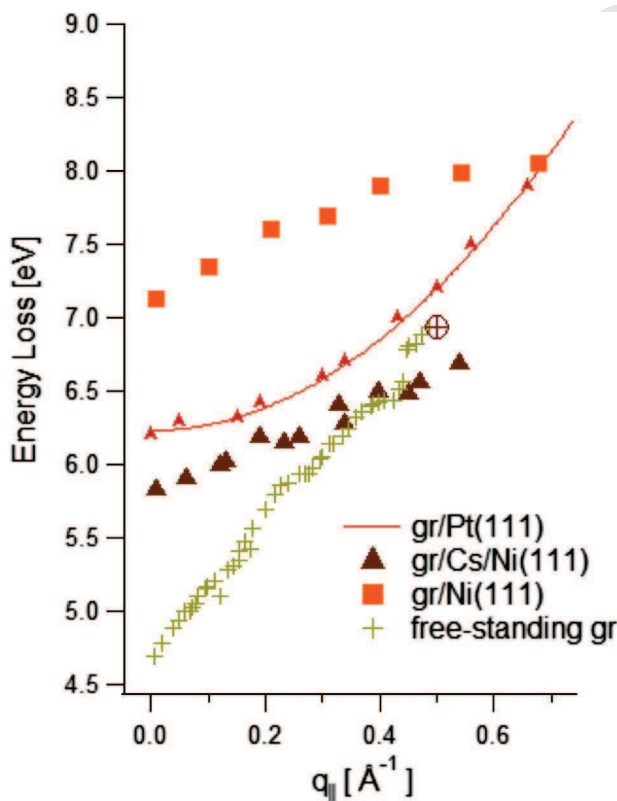
Important information on GR systems is given by the analysis of the energy of the  $\pi$  plasmon in the long-wavelength limit ( $q_{\parallel} \approx 0$ ). It ranges between 4.7 eV (free-standing GR) [55] and 6.5–7.0 eV (graphite) [56].

We measured the dispersion of the interband plasmon for GR/Pt(111), and we fitted the values of  $E_p$  vs  $q_{\parallel}$  vs by a second-order polynomial, shown in Fig. 3:

$$E_{\text{loss}}(q_{\parallel}) = E_{\text{loss}}(0) + Aq_{\parallel}^2$$

where  $E_{\text{loss}}(0) = (6.2 \pm 0.1)$  eV and  $A = (4.1 \pm 0.2)$  eV  $\text{\AA}^2$ .

In the past we published similar results, obtained with primary energies ranging from 30 to 70 eV [57], while here all spectra were obtained with a primary energy of 50 eV. This avoids the possible systematic error present in [57], due to the different dispersion behavior at the different depths reached by primary electrons with different energies. The red-shift of the plasmon energy (at small momenta) when going from bulk graphite to free-standing GR is caused by a decrease of the screening and of the interlayer coupling. This also influences the dispersion relation. A linear dispersion was found for free-standing GR [58], VASWCNT [54] and GR on 6H-SiC(0001) [59]. On the other hand, a quadratic dispersion has been recorded for bulk graphite [56], stage-1 ferric-chloride-intercalated graphite [60] and few-layer GR on 6H-



**Fig. 3.** Plasmon dispersion for free-standing GR (green crosses, data taken from Ref. [58]), GR/Ni(111) (orange squares) [71], GR/Cs/Ni(111) (brown triangles) [73], and GR/Pt(111) (solid curve). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

SiC(0001) [59]. For the latter case, it is clear that the realistic band structure of the system changes the dispersion of the  $\pi$  plasmon from linear to quadratic as a function of the number of GR layers.

The quadratic dispersion of the  $\pi$  plasmon is a consequence of the screening of the collective mode by the metal substrate. We also remind that the plasmon dispersion in the long-wavelength limit is predicted to be quadratic with respect to momentum for the interacting electron gas [61], although in the case of GR/Pt(111) a negligible hybridization between Pt and GR states has been observed by angle-resolved photoemission spectroscopy measurements [25]. The value of the quadratic coefficient  $A$  for GR/Pt(111) well agrees with those reported for stage-1 FeCl<sub>3</sub>-intercalated graphite [60] and graphite [56].

It should be noticed that the screening by the underlying Pt(111) substrate is also responsible for the emergence of the acoustic-like dispersion of the intraband plasmon (Fig. 2).

### 3.2. Plasmons in GR/Ni(111)

#### 3.2.1. Intraband plasmon

The collective electronic excitations of GR are expected to be modified in GR/metal interfaces characterized by hybridization between GR  $\pi$  states and substrate  $d$  bands. Different studies have investigated interface states in GR/Ni(111) [62,63], whose influence on the electron energy loss spectra has been evaluated by Bertoni et al. [64]. The strong hybridization between Ni 3d and GR  $p_z$  states induces notable changes in the band structure with respect to free-standing GR and graphite. The occupied  $\pi$  band at point M is shifted to higher binding energy of 4.8 eV, and the  $\pi$  band of GR above the Fermi level between K and M points disappears, leaving a hybridized state at M at 3.2 eV [64].

The existing hybridization causes the emergence of four interface states (three occupied and one unoccupied) around K [64]. These states, whose wave functions are located at the interface, correspond to bonding between the two inequivalent C atoms of GR and topmost Ni atoms. In particular, the unoccupied interface state, located very close to the Fermi level at K, corresponds to antibonding between carbon and topmost nickel atoms, for carbon atoms in atop sites.

An interface charge density  $n$  is formed by partially occupied interface states. Then, we ascribe the dispersing plasmon measured in our AREELS spectra [65] to a collective excitation of this interface charge density.

Within the framework of the non local response theory using random phase approximation (RPA), the plasmon dispersion of a 2DEG has the following behavior [66]:

$$\omega_{2D} = \left[ \frac{4\pi n e^2}{m^* (1 + \epsilon_0)} |q| + \frac{3}{4} v_F^2 q^2 + \dots \right]^{1/2}$$

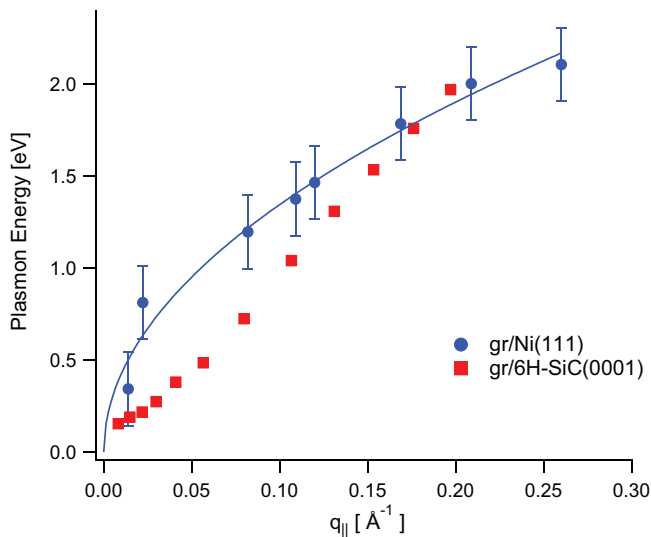
where  $\omega_{2D}(q_{\parallel})$  is the 2D plasma frequency,  $N_{2D}$  is the areal density of electrons,  $m^*$  is the effective electron mass,  $e$  is the elementary electric charge,  $v_F$  is the Fermi velocity, and  $\epsilon_0$  is the dielectric constant of the substrate. The first term is identical to the  $\sqrt{|q|}$  dispersion from the classical local response theory for a very thin film [67].

The second and higher-order term originates from non local effects.

The solid curve in Fig. 4 is the best square-root fit of our experimental data according to Stern's full RPA dispersion for a two-dimensional electron gas (2DEG):

$$\omega_{2D} = (A|q| + Bq^2)^{1/2}$$

From the fitting procedure including the second-order term in  $q$ , we obtain  $v_F = 5 \times 10^5$  m/s, which then is only a factor  $\sim 0.5$  smaller with respect to that of isolated graphene. As discussed by Hwang and Das Sarma [68], because of the different energy band dispersions, screening properties in doped graphene exhibit significantly different behavior with respect to conventional 2D systems [69]. Although plasmons in



**Fig. 4.** Dispersion of the intraband plasmon in GR/Ni(111) (blue circles) [65] and monolayer GR on 6H-SiC(0001) (red squares, data taken from Ref. [45]). The solid curve represents a square-root fit of experimental data. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

both graphene and conventional 2D charge densities commonly show the  $\sqrt{q}$  dependence in the long wavelength limit, the dispersions calculated including the finite wavevector nonlocal effects, within the random phase approximation (RPA), appear to be quite different for the two cases. In fact, non local corrections for finite  $q$  cause a linearly decreasing  $\omega(q)$  with increasing  $q$  in graphene, while they produce an opposite trend for typical 2D systems. In the fitting curve of our experimental data, the coefficient  $B$  of the linear term determines the quasi-linear behavior of the dispersion in the high- $q$  range. The positivity of  $B$  means that the screening properties of the graphene/Ni system associated to the interface charge density are very different from what happens in the weakly interacting graphene systems [70], showing instead a greater similarity with normal 2D electron gas.

The same figure shows for comparison the dispersion of the intraband plasmon of GR/6H-SiC(0001), for which non local effects cause a linearly increasing  $\omega(q)$  with increasing  $q_{||}$  [59].

### 3.2.2. Interband plasmon

The transitions involving interface states are expected to have a significant influence on interband plasmons in GR/Ni(111). In fact, the final states of the interband transitions giving rise to the interband plasmon are not anymore states located 2–3 eV above the Fermi level at the M point of the BZ, as in graphite and weakly interacting GR, but states around K just above the Fermi level, where hybridization destroys the Dirac cones.

The interband transitions at M, involving the interface state located at 3.2 eV above the Fermi level, have an onset of about 8 eV, and have to be considered to contribute to the high energy  $\sigma + \pi$  plasmon, located at about 25 eV loss energy, rather than to the 7 eV plasmon.

Thus, we propose that the plasmon mode observed at about 7 eV (orange squares in Fig. 3) is related to transitions involving interface states: for this reason we call it *interface plasmon* [71].

As previously reported for plasmons in graphene/TiC(111) [72], the frequency can be expressed as

$$\hbar\omega = A + B\sqrt{q_{||}}$$

The term  $A$  (in our case  $7.00 \pm 0.05$  eV) contains the transition energy between occupied and unoccupied bands and a depolarization term, while  $B\sqrt{q_{||}}$  expresses the energy of interaction between induced electric dipoles (where in our case  $B$  is  $1.28 \pm 0.08$  eV  $\text{\AA}^{1/2}$ ).

The square root behavior indicates that the interface longitudinal mode is related to the fluctuation of a strictly 2D charge density, associated to hybridized electronic states at point K of the BZ. Similar results have been reported for GR/TiC(111) [72], in which also a strong GR/substrate hybridization occurs. Thus, for GR sheets epitaxially grown on both Ni(111) and TiC(111), where hybridization between graphene and substrate states takes place, the interband plasmon exhibits a 2D behavior.

However, the linear dispersion of the interband plasmon, typical of free-standing graphene (green crosses in Fig. 3), can be restored by intercalating Cs atoms (brown triangles in Fig. 3) [73]. Cs atoms lead to a decoupling of the GR sheet from the Ni substrate, as we previously reported in Ref. [28]. The recovered linearity of the dispersion curve can be associated to the restoration of the  $\pi$  band linearity at K [74,75].

## 4. Conclusions

We have demonstrated that collective electronic excitations in supported GR are strongly affected by the underlying substrate. In GR/Pt(111), in spite of the weak interaction, the screening by the Pt substrate changes the dispersion relation of plasmonic modes, which do not behave as plasmons in free-standing GR. The intraband plasmon assumes an acoustic dispersion, as usual ASP originated by 2DEG spatially coexisting with 3D bulk states. By contrast, interface states in GR/Ni(111) constitute an ideal 2DEG supporting a 2D plasmon. Concerning interband plasmon, a quadratic behavior of the dispersion relation is found in GR/Pt(111), while in GR/Ni(111) the presence of interface states causes the appearance of an interface plasmon. In the latter system, intercalation of Cs atoms restores the linearity of the interband plasmon of free-standing GR, which indicates a recovering of the Dirac cones.

## 5. Uncited reference

[49]

## References

- [1] J. Christensen, A. Manjavacas, S. Thongrattanasiri, F.H.L. Koppens, F.J. García de Abajo, *ACS Nano* 6 (2011) 431.
- [2] W. Gao, J. Shu, C. Qiu, Q. Xu, *ACS Nano* 6 (2012) 7806.
- [3] H. Yan, T. Low, W. Zhu, Y. Wu, M. Freitag, X. Li, F. Guinea, P. Avouris, F. Xia, *Nat. Photonics* 7 (2013) 394.
- [4] G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, V.M. Karpan, J. van den Brink, P.J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 026803.
- [5] C. Gong, D. Hinojos, W. Wang, N. Nijem, B. Shan, R.M. Wallace, K. Cho, Y.J. Chabal, *ACS Nano* 6 (2012) 5381.
- [6] K.L. Grosse, M.-H. Bae, F. Lian, E. Pop, W.P. King, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 287.
- [7] A. Politano, G. Chiarello, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 201608.
- [8] C. Gong, S. McDonnell, X. Qin, A. Azcatl, H. Dong, Y.J. Chabal, K. Cho, R.M. Wallace, *ACS Nano* 8 (2013) 642.
- [9] J.T. Smith, A.D. Franklin, D.B. Farmer, C.D. Dimitrakopoulos, *ACS Nano* 7 (2013) 3661.
- [10] C. Archambault, A. Rochefort, *ACS Nano* 7 (2013) 5414.
- [11] P. Janthon, F. Vines, S.M. Kozlov, J. Limtrakul, F. Illas, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 244701.
- [12] F. Menges, H. Riel, A. Stemmer, C. Dimitrakopoulos, B. Gotsmann, *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013) 205901.
- [13] A. Politano, G. Chiarello, *Nanoscale* 5 (2013) 8215.
- [14] M. Weser, Y. Rehder, K. Horn, M. Sicot, M. Foin, A.B. Preobrajenski, E.N. Voloshina, E. Goering, Y.S. Dedkov, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 012504.
- [15] M. Seopiani, R.R. Nair, S. Rablen, J. Narayanan, F. Tuna, R. Winpenny, A.K. Geim, I.V. Grigorieva, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 207205.
- [16] E.J.G. Santos, S. Riikonen, D. Sánchez-Portal, A. Ayuela, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 7602.
- [17] M. Suzuki, I.S. Suzuki, J. Walter, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 944061.
- [18] P. Bursert, A.L. Yeyati, A. Martín-Rodero, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 205425.
- [19] H.B. Heersche, P. Jarillo-Herrero, J.B. Oostinga, L.M.K. Vandersypen, A.F. Morpurgo, *Nature* 446 (2007) 56.
- [20] C. Ojeda-Aristizabal, M. Ferrer, S. Guéron, H. Bouchiat, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 165436.
- [21] A.B. Preobrajenski, M.L. Ng, A.S. Vinogradov, N. Mårtensson, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 073401.
- [22] B. Borca, S. Barja, M. Garnica, M. Minniti, A. Politano, J.M. Rodríguez-García, J.J. Hinarejos, D. Fariás, A.L. Vázquez de Parga, R. Miranda, *New J. Phys.* 12 (2010) 093018.

- 333 [23] D. Fariás, A.M. Shikin, K.H. Rieder, Y.S. Dedkov, J. Phys. Condens. Matter 11 (1999) 8453.
- 334
- 335 [24] A.L. Vázquez de Parga, F. Calleja, B. Borca, M.C.G. Passeggi, J.J. Hinarejos, F. Guinea, R.
- 336 Miranda, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 056807.
- 337 [25] P. Sutter, J.T. Sadowski, E. Sutter, Phys. Rev. B 80 (2009) 245411.
- 338 [26] M. Gao, Y. Pan, C. Zhang, H. Hu, R. Yang, H. Lu, J. Cai, S. Du, F. Liu, H.J. Gao, Appl. Phys.
- 339 Lett. 96 (2010) 053109.
- 340 [27] A.V. Generalov, Y.S. Dedkov, Carbon 50 (2012) 183.
- 341 [28] N. Ligato, A. Cupolillo, L.S. Caputi, Thin Solid Films 543 (2013) 59.
- 342 [29] A.G. Marinopoulos, L. Reining, A. Rubio, V. Olevano, Phys. Rev. B 69 (2004) 245419.
- 343 [30] J. Sun, J.B. Hannon, R.M. Tromp, P. Johari, A.A. Bol, V.B. Shenoy, K. Pohl, ACS Nano 4
- 344 (2010) 7073.
- 345 [31] E. Cazzanelli, T. Caruso, M. Castriota, A.R. Marino, A. Politano, G. Chiarello, M. Giarola,
- 346 G. Mariotto, J. Raman Spectrosc. 44 (2013) 1393.
- 347 [32] A. Politano, A.R. Marino, D. Campi, D. Fariás, R. Miranda, G. Chiarello, Carbon 50
- 348 (2012) 4903.
- 349 [33] A. Politano, A.R. Marino, G. Chiarello, J. Phys. Condens. Matter 24 (2012) 104025.
- 350 [34] A. Politano, A.R. Marino, V. Formoso, G. Chiarello, Carbon 50 (2012) 734.
- 351 [35] G. Benedek, G. Onida, Phys. Rev. B 47 (1993) 16471.
- 352 [36] M. Rocca, Surf. Sci. Rep. 22 (1995) 1.
- 353 [37] A. Politano, V. Formoso, E. Colavita, G. Chiarello, Phys. Rev. B 79 (2009) 045426.
- 354 [38] N.J.M. Horing, Philos. Trans. R. Soc. A 368 (2010) 5525.
- 355 [39] N.J.M. Horing, IEEE Trans. Nanotechnol. 9 (2010) 679.
- 356 [40] N.J.M. Horing, Phys. Rev. B 80 (2009) 193401.
- 357 [41] R. Sensarma, E.H. Hwang, S. Das Sarma, Phys. Rev. B 82 (2010) 195428.
- 358 [42] E.H. Hwang, R. Sensarma, S. Das Sarma, Phys. Rev. B 82 (2010) 195406.
- 359 [43] C. Tegenkamp, H. Pfnür, T. Langer, J. Baringhaus, H.W. Schumacher, J. Phys. Condens.
- 360 Matter 23 (2011) 012001.
- 361 [44] T. Langer, J. Baringhaus, H. Pfnür, H.W. Schumacher, C. Tegenkamp, New J. Phys. 12
- 362 (2010) 033017.
- 363 [45] Y. Liu, R.F. Willis, K.V. Emtsev, T. Seyller, Phys. Rev. B 78 (2008) 201403.
- 364 [46] A. Politano, A.R. Marino, V. Formoso, D. Fariás, R. Miranda, G. Chiarello, Phys. Rev. B
- 365 84 (2011) 033401.
- 366 [47] Y. Gao, Z. Yuan, Solid State Commun. 151 (2011) 1009.
- 367 [48] A. Hill, S.A. Mikhailov, K. Ziegler, Europhys. Lett. 87 (2009) 27005.
- 368 [49] T. Stauber, J. Phys. Condens. Matter 26 (2014) 123201.
- 369 [50] T. Langer, H. Pfnür, C. Tegenkamp, S. Forti, K. Emtsev, U. Starke, New J. Phys. 14
- 370 (2012) 103045.
- 371 [51] T. Langer, D.F. Förster, C. Busse, T. Michely, H. Pfnür, C. Tegenkamp, New J. Phys. 13
- 372 (2011) 053006.
- 373 [52] V.M. Silkin, A. Garcia-Lekue, J.M. Pitarke, E.V. Chulkov, E. Zaremba, P.M. Echenique,
- 374 Europhys. Lett. 66 (2004) 260.
- 375 [53] V.M. Silkin, J.M. Pitarke, E.V. Chulkov, P.M. Echenique, Phys. Rev. B 72 (2005)
- 376 115435.
- 377 [54] M. van Schilfgaarde, M.I. Katsnelson, Phys. Rev. B 83 (2011) 081409.
- 378 [55] C. Kramberger, R. Hambach, C. Giorgetti, M.H. Rummeli, M. Knupfer, J. Fink, B.
- 379 Büchner, L. Reining, E. Einarsson, S. Maruyama, F. Sottile, K. Hannewald, V.
- 380 Olevano, A.G. Marinopoulos, T. Pichler, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 196803.
- 381 [56] N. Papageorgiou, M. Portail, J.M. Layet, Surf. Sci. 454–456 (2000) 462.
- 382 [57] A. Politano, A.R. Marino, V. Formoso, D. Fariás, R. Miranda, G. Chiarello, Plasmonics 7
- 383 (2011) 369.
- 384 [58] M.K. Kinyanjui, C. Kramberger, T. Pichler, J.C. Meyer, P. Wachsmuth, G. Benner, U.
- 385 Kaiser, Europhys. Lett. 97 (2012) 57005.
- 386 [59] J. Lu, K.P. Loh, H. Huang, W. Chen, A.T.S. Wee, Phys. Rev. B 80 (2009) 113410.
- 387 [60] J.J. Ritsko, M.J. Rice, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 666.
- 388 [61] D. Pines, Elementary Excitations in Solids, Benjamin, New York, 1964.
- 389 [62] E.N. Voloshina, A. Generalov, M. Weser, S. Böttcher, K. Horn, S.D. Yu, New J. Phys. 13
- 390 (2011) 113028.
- 391 [63] S.D. Yu, M. Fonin, New J. Phys. 12 (2010) 125004.
- 392 [64] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, V. Serin, Phys. Rev. B 71 (2005) 075402.
- 393 [65] A. Cupolillo, N. Ligato, L.S. Caputi, Surf. Sci. 608 (2013) 88.
- 394 [66] F. Stern, Phys. Rev. Lett. 18 (1967) 546.
- 395 [67] R.H. Ritchie, Phys. Rev. 106 (1957) 874.
- 396 [68] E.H. Hwang, S. Das Sarma, Phys. Rev. B 75 (2007) 205418.
- 397 [69] T. Ando, A.B. Fowler, F. Stern, Rev. Mod. Phys. 54 (1982) 437.
- 398 [70] Y. Liu, R.F. Willis, K.V. Emtsev, Th. Seyller, Phys. Rev. B 78 (2008) 201403.
- 399 [71] A. Cupolillo, N. Ligato, L.S. Caputi, Carbon 50 (2012) 2588.
- 400 [72] A. Nagashima, K. Nuka, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima, S. Otani, Y. Ishizawa, Solid
- 401 State Commun. 83 (1992) 581.
- 402 [73] A. Cupolillo, N. Ligato, L.S. Caputi, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 111609.
- 403 [74] Y.S. Park, J.H. Park, H.N. Hwang, T.S. Laishram, K.S. Kim, M.H. Kang, C.C. Hwang, Phys.
- 404 Rev. X 4 (2014) 031016.
- 405 [75] C. Kramberger, R. Hambach, C. Giorgetti, M.H. Rummeli, M. Knupfer, J. Fink, B.
- 406 Büchner, L. Reining, E. Einarsson, S. Maruyama, F. Sottile, K. Hannewald, V.
- 407 Olevano, A.G. Marinopoulos, T. Pichler, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 196803.