

# Gitterschwingungen, Elastizität und Faltung in Graphen

JULIAN KALB

Seminar Graphen, Universität Konstanz, 10. Juni 2009

## Abstract

*The vibrational properties of graphene are related to the electronic properties of this kind of carbon allotrope. Thus, a theoretical model describing the vibrational properties of graphene is of great interest to science. In finding such a model, one gets to the problem that graphene is not a real two-dimensional system, but a two-dimensional plane embedded in three-dimensional space. This leads to a higher number of acoustic and optical modes than it is expected in a two-dimensional crystal lattice. These additional modes, the so called flexural modes, describe the out-of-plane vibrations of the graphene sheet or single carbon atoms. To get the dispersion relation of the flexural modes, one assumes that displacements perpendicular to the lattice-plane cost a certain amount of elastic energy. For small displacements this elastic energy leads to the potential energy of a harmonic oscillator. Such a simple linear problem can be solved by using a well-known Hamiltonian, which leads to the dispersion relation of a free floating graphene-sheet. To take tension or the presence of a substrate into account one has to adjust the potential of the harmonic oscillator according to the circumstances. Based on the dispersion relations one can calculate the number of phonons being in a graphene-sheet under prevailing circumstances. This gives an idea of the roughness and vibrational structure of a graphene sheet.*

## 1 Einleitung

Die zweidimensionale Form von Kohlenstoff - Graphen - gilt als sehr gut erforschte Erscheinungsart von Kohlenstoff in der theoretischen Physik. Die ebene, hexagonale Anordnung von Kohlenstoffatomen ist Ausgangspunkt für die Berechnung der Eigenschaften anderer Anordnungen von Kohlenstoff wie Graphit, Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Fullereene. In der Praxis ist es bisher kaum gelungen Graphen-Kristalle zu erzeugen, deren Größe den Nanometer-Bereich überschreiten<sup>7</sup>. Dies verwundert nicht, da es theoretisch gar keine echt zweidimensionalen Systeme geben kann. Bei Graphen handelt es sich vielmehr um ein quasis-zweidimensionales System<sup>11</sup>.

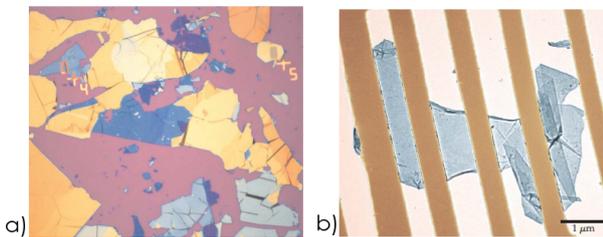


Abbildung 1.1: a) Von einem Graphit-Kristall abgeriebene Graphit-Cluster auf einem Siliziumoxid-Substrat. Die verschiedenen Farben markieren unterschiedliche Dicken der Cluster. Die Bildbreite entspricht etwa  $300\mu\text{m}$ <sup>7</sup>; b) Frei schwebendes Graphen (Monolage) auf einem Gerüst aus Golddrähten, aufgenommen durch ein Transmissions-Elektronenmikroskop<sup>7</sup>; Abbildung a) und b):<sup>7</sup>

Da die Schwingungseigenschaften von Graphen direkten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften nehmen, ist deren Beschreibung Ziel aktueller Forschung. Es werden dazu verschiedene Modelle verwendet, die zum einen frei schwebendes Graphen und zum anderen Graphen unter gewissen Umgebungsbedingungen wie Spannung oder Substratpotentiale beschreiben. Solange die Umgebungseinflüsse auf das Graphen klein sind, basieren die Phononen-Modelle auf einer harmonischen Näherung. Diese ist allerdings unter gewissen Umständen nicht mehr anwendbar und es kommt zu nicht-linearen Effekten<sup>18</sup>.

### 1.1 Kann Graphen als rein zweidimensionales System existieren?

Aus dem MERMIN-WAGNER-Theorem<sup>12</sup> lässt sich ableiten, dass es in zweidimensionalen Systemen bei endlichen Temperaturen keine langreichweitige Ordnung geben kann. Daher verwundert die Tatsache, dass es zweidimensionale Kristalle wie Graphen gibt und diese darüber hinaus noch sehr stabil sind.

Ausgehend von den Standardmodellen der Festkörperphysik<sup>2</sup> sind die Amplituden der thermisch bedingten Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage klein im Vergleich zum Atomabstand. Gemäß dem empirischen LINDEMANN-Kriterium schmelzen die Kristalle ab einer kritischen Amplitude, welche ungefähr einem Zehntel des Atomabstandes entspricht. Wegen dieses kleinen Wertes lässt sich die Thermodynamik von Festkörpern in der Regel durch ein ideales Gas aus Phononen beschreiben. Ein möglicher Ansatz ist die Verwendung atomarer Verschiebungswellen (harmonische Näherung). In dreidimensionalen Systemen liefert die harmonische Näherung in der Tat kleine Schwin-

gungsamplituden - zumindest bei ausreichend geringen Temperaturen. Dies sieht in einem zweidimensionalen Festkörper anders aus. Wie bereits durch LANDAU und PEIERLS vor etwa 70 Jahren beschrieben, divergiert in der harmonischen Näherung die Anzahl der langwelligen Phononen bei kleinen Temperaturen in zweidimensionalen Kristallen. Dies führt auch zum Divergieren der Amplitude atomarer Auslenkungen<sup>11</sup> und schließlich zur Zerstörung des Kristalls<sup>8</sup>. Dieser Vorgang wird in Kapitel 3 quantitativ beschrieben.

Ganz ähnlich ist die Diskussion über die Form von Membranen, welche sich im dreidimensionalen Raum befinden. Diese sollten aufgrund der langwelligen Verbiegungsfuktuationen eine ständige Faltung besitzen<sup>17</sup>. Darüber hinaus können langwellige Fluktuationen den Kristall zerstören oder zumindest instabil machen. Allerdings geht aus theoretischen Überlegungen hervor, dass langwellige Verbiegungsfuktuationen anharmonisch (nicht linear) an die Schwingungsmoden in der Kristallebene koppeln und somit stark gedämpft werden. Eine einschichtige Kristallmembran existiert daher, ist aber gewellt, was auch bei Graphen beobachtet wurde<sup>11</sup>. Wie später gezeigt, skaliert die Höhe dieser Verbiegungsfuktuationen mit der Größe des Systems und trägt wesentlich zu den elektronischen Eigenschaften bei<sup>15</sup>. Trotz aller bisheriger Überlegungen und Untersuchungen (zum Beispiel durch RAMAN-Spektroskopie<sup>6</sup>) sind die phononischen Eigenschaften von Graphen noch wenig verstanden.

Bei der thermodynamischen Stabilität spielen neben den Fluktuationen auch Gitterdefekte eine Rolle. Eine gewisse Anzahl von Punkt- und Versetzungsdefekten sowie Disklinationen (Verdrehungen) zerstört sowohl die translatorische Ordnung als auch die homogene Kristallausrichtung über größere Kristallbereiche hinweg. Jedem Defekt kann eine gewisse Energie zugeordnet werden, da nur das perfekte Gitter den energetisch niedrigsten Zustand einnimmt. Für Punkt- und Versetzungsdefekte findet man, dass diese Energie in flexiblen Membranen wegen der Abschirmung durch Verbiegungen begrenzt ist und ungefähr der Kohäsionsenergie entspricht<sup>17</sup>. Im Gegensatz dazu divergiert die durch Disklinationen hervorgerufene Energie logarithmisch mit der Kristallgröße. Dies bedeutet, dass lediglich die translatorische Ordnung über längere Distanzen im Kristall zerstört ist, nicht aber die Kristallausrichtung. Allerdings ist in Graphen aufgrund der stabilen kovalenten Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen die Kohärenzenergie so groß, dass auch translatorische Symmetriebrüche nur eine untergeordnete Rolle spielen.

## 1.2 Phononen in drei- und zweidimensionalen Festkörpern

Ausgehend von einer einatomigen Basis können für einen Wellenvektor  $\mathbf{k}$  im Dreidimensionalen drei unabhängige Schwingungsmoden auftreten, welche sich durch ihre Polarisierung voneinander unterscheiden. Eine davon schwingt parallel zum Wellenvektor (longitudinale Mode), die anderen beiden senkrecht dazu

(transversale Moden). In der Regel sind die Energien aller drei Moden unterschiedlich groß, was zu drei Dispersionszweigen führt. Im Fall der einatomigen Basis sind alle drei Zweige akustisch, d.h. für  $k \rightarrow 0$  geht  $\omega(\mathbf{k})$  gegen Null. Die Frequenz des longitudinalen Zweiges ist im Allgemeinen größer als die der transversalen Zweige; die Moden können aber auch energetisch entartet sein. Für die Dispersionsrelationen gilt folgende Periodizität

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (1)$$

und Symmetrie

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega(-\mathbf{k}), \quad (2)$$

wobei  $\mathbf{G}$  der reziproke Gittervektor ist. Damit enthält die Betrachtung eines Oktanten der ersten BRILLOUIN-Zone die komplette Information der Dispersionsrelation. Überlicherweise werden die Dispersionsrelationen entlang bestimmter Richtungen im reziproken Raum dargestellt. Dafür werden die Richtungen durch die Punkte  $\Gamma, X, K$  und  $L$  (Bezeichnung je nach Literatur unterschiedlich) in der BRILLOUIN-Zone definiert. Dabei ist  $\Gamma$  das Zentrum der BRILLOUIN-Zone und es entsprechen beispielsweise  $\Gamma X$  der  $[100]$ -Richtung,  $\Gamma K$  der  $[110]$ -Richtung und  $\Gamma L$   $[111]$ -Richtung<sup>22</sup>.

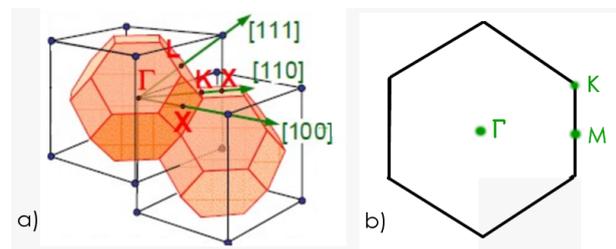


Abbildung 1.2: Darstellung der Punkte  $\Gamma, X, K, M$  und  $L$  in der BRILLOUIN-Zone eines a) dreidimensionalen fcc-Gitters<sup>22</sup> und eines b) hexagonalen zweidimensionalen Gitters; Abbildung a):<sup>22</sup>, Abbildung b): eigene Abbildung

Ausgehend von einer mehratomigen Base treten

$$N_Z = D \cdot r \quad (3)$$

Zweige auf, wobei  $D$  die Dimensionalität und  $r$  die Anzahl der Atome in der Einheitszelle ist. Allgemein gilt für die Aufspaltung in akustische und optische Zweige:

$$D \quad \text{akustische Zweige} \quad (4)$$

$$D \cdot r - D \quad \text{optische Zweige} \quad (5)$$

Die auftretenden Zweige können allerdings entartet sein, sodass die Anzahl sichtbarer Zweige kleiner als die zu erwartende Anzahl ist.

## 2 Phononen in Graphen

Die Einheitszelle von Graphen besitzt zwei Atome. Würde man Graphen als rein zweidimensionales System ansehen, ergäben sich zwei akustische und zwei optische Moden, welche aus den Bewegungen und Streckungen innerhalb der Graphen-Gitterebene resultieren. Für  $k \rightarrow 0$  ist die Dispersionsrelation der akustischen Moden linear in  $k$ , für die der optischen Moden konstant. Allerdings existiert Graphen im dreidimensionalen Raum, was dazu führt, dass die Kohlenstoffatome auch senkrecht zur Gitterebene schwingen können. Daraus ergeben sich eine weitere akustische und eine weitere optische Schwingungsmode. Diese weiteren Schwingungsmoden werden als Biegeschwingungen (engl. 'flexural modes'<sup>18</sup>) bezeichnet. Die akustische Mode beinhaltet die Bewegung der ganzen Graphen-Schicht senkrecht zur Gitterebene, vergleichbar mit den Schwingungen einer klassischen Membran. Die optische Mode umfasst die Schwingungen einzelner Atome gegeneinander und senkrecht zur Gitterebene.

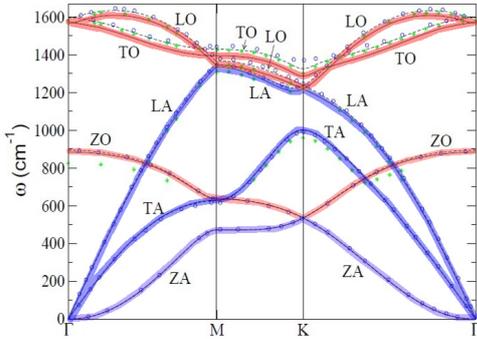


Abbildung 2.1: Dispersionsrelation von Graphen. Zu erkennen sind die in der Ebene schwingenden Moden, zu denen die longitudinale optische Mode (LO), die transversale optische Mode (TO), die longitudinale akustische Mode (LA) und die transversale akustische Mode (TA) gehören. Hinzukommen die senkrecht zur Ebene schwingende optische (ZO) und akustische (ZA) Mode<sup>25</sup>; Abbildung:<sup>25</sup>

Graphit und zweilagiges Graphen besitzt vier Atome in der Einheitszelle. In einem dreidimensionalen Kristall mit kovalenten Bindungen in allen Raumrichtungen würden die Biegeschwingungen in gewöhnliche akustische und optische Schwingungsmoden übergehen.

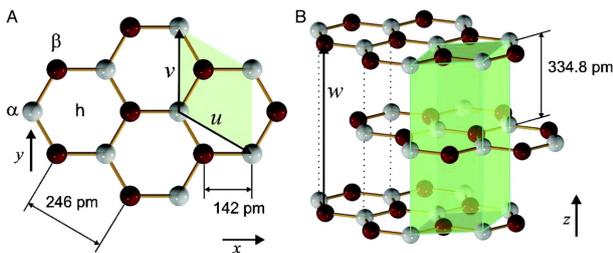


Abbildung 2.2: Die zweiatomige Einheitszelle von Graphen (links) und die vieratomige Einheitszelle von Graphit (rechts)<sup>9</sup>; Abbildung:<sup>9</sup>

Man würde im Fall des Graphit 12 Zweige erwarten. Da die Schichten in einem Graphit-Kristall (BERNAL-Stapelung) lediglich durch schwache VAN-DER-WAALS-Kräfte miteinander wechselwirken, bleiben die Biegeschwingungen in Graphit erhalten, wodurch die Dispersionsrelation der von Graphen sehr ähnelt.

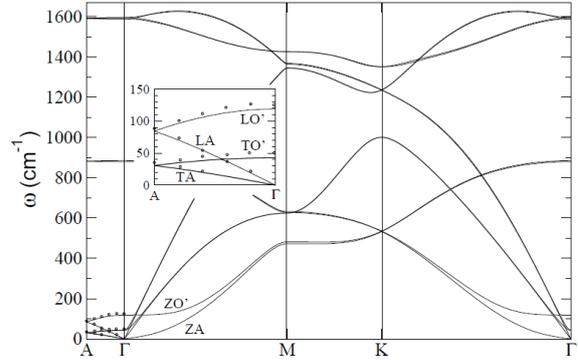


Abbildung 2.3: Dispersionsrelation eines Graphit-Kristalle. Die Schwingungsmoden des Graphens sind hier nahezu unverändert wiederzufinden.  $\Gamma A$  stellt die Richtung senkrecht zu den Graphit-Schichten dar<sup>25</sup>; Abbildung:<sup>25</sup>

### 2.1 Modelle von Schwingungspotentialen in Graphen

Die Dispersionsrelation wird in 2.2 über das Lösen von Bewegungsgleichungen eines harmonischen Oszillators bestimmt. Dazu ist es notwendig den HAMILTON-Operator für dieses lineare Problem aufzustellen. Die im Folgenden ermittelten Schwingungspotentiale entsprechen später dem Term der potentiellen Energie in diesem HAMILTON-Operator.

Ausgangspunkt ist die Annahme, dass eine Verbiegung des Graphen-Gitters elastische Energie kostet. Geht man von kleinen Verbiegungen aus, findet man in guter Näherung, dass die Energie quadratisch mit der Verbiegung wächst. Der Verbiegungsgrad wird über den Betrag des Vektors  $\nabla h$  bestimmt, der wie in Abbildung 2.4 dargestellt mit dem Normalenvektor der Graphen-Schicht zusammenhängt:

$$\mathbf{N} = \frac{1}{\sqrt{1 + (\nabla h)^2}} \cdot (\mathbf{z} - \nabla h), \quad (6)$$

wobei  $\nabla = (\partial x, \partial y)$  und  $h = h(r)$  ortsabhängig ist. Für flaches (nicht gefaltetes) Graphen ist  $\nabla h = 0$  und damit  $\nabla \mathbf{N} = 0$ .

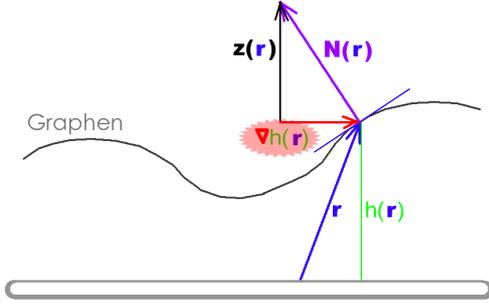


Abbildung 2.4: Bestimmung von  $\nabla h$ , dessen Betrag ein Maß für die Verbiegung der Graphen-Schicht ist; Abbildung: eigene Zeichnung

Im einfachsten Fall liegt Graphen ohne Einflüsse durch Spannungen und von Substraten vor. Tritt in diesem Fall eine Faltung auf, ist die Verformungsenergie  $E_0$  allein von der Stärke der Verformung  $(\nabla h)^2$  und von der Steifigkeit  $\kappa$  des Graphens abhängig.

$$E_0 = \frac{\kappa}{2} \int d^2\mathbf{r} (\nabla N)^2 \quad (7)$$

Die Proportionalitätskonstante  $\kappa$  ist dabei mit der Federkonstante aus der klassischen Mechanik vergleichbar. Geht man durchweg von kleinen Auslenkungen aus, d.h.  $(\nabla h)^2 \ll 1$ , wird der Normierungsfaktor aus Gleichung (6) eins und man erhält

$$E_0 = \frac{\kappa}{2} \int d^2\mathbf{r} (\nabla^2 h)^2. \quad (8)$$

Dies ist vergleichbar mit der potentiellen Energie  $E = \frac{1}{2} D x^2$  einer klassischen Feder. Befindet sich das Graphen unter Spannung, so wird Energie für Verdrehungen im Kristallgitter aufgewandt, welche sich mit

$$E_T = \frac{\gamma}{2} \int d^2\mathbf{r} (\nabla h)^2 \quad (9)$$

beschreiben lässt, wobei  $\gamma$  eine Konstante der Verdrehungssteifigkeit darstellt.

Liegt Graphen auf einem Substrat vor, befindet es sich in dessen elektrostatischen Potential (z.B. durch VAN-DER-WAALS-Kräfte erzeugt). Damit versucht die Graphen-Schicht der Substratoberfläche zu folgen. Abweichungen vom Verlauf des Substrats kosten wiederum Energie, welche durch das harmonische Potential<sup>24</sup>

$$E_S = \frac{\nu}{2} \int d^2\mathbf{r} [s(r) - h(r)]^2 \quad (10)$$

angenähert werden kann, wobei  $s(\mathbf{r})$  den Verlauf der Substratoberfläche beschreibt und  $\nu$  die Stärke der Wechselwirkung zwischen Graphen und Substrat wiedergibt.

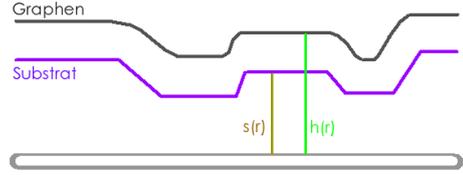


Abbildung 2.5: Skizze zur Darstellung einer Graphen-Schicht auf einem Substrat für die Berechnung der entsprechenden potentiellen Energie  $E_S$ ; Abbildung: eigene Zeichnung

## Frei schwebendes Graphen

Zunächst wird das Potential von frei schwebendem Graphen (Gleichung (8)) berechnet. Da die Bewegungsgleichungen, welche zur Dispersionsrelation führen, im Impulsraum gelöst werden, wird das Potential über eine FOURIER-Transformation in den Impulsraum überführt. Für die FOURIER-Transformation verwenden wir

$$h(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi} \int d^2\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} h_{\mathbf{k}}. \quad (11)$$

Zur Vereinfachung wird die  $r$ -Abhängigkeit von  $h$  nicht mehr explizit erwähnt. Weiter berechnet man

$$\begin{aligned} \nabla^2 h &= (\partial_x^2 + \partial_y^2) \frac{1}{2\pi} \int d^2\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} h_{\mathbf{k}} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int d^2\mathbf{k} [(ik_x)^2 + (ik_y)^2] e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} h_{\mathbf{k}} \\ &= -\frac{1}{2\pi} \int d^2\mathbf{k} \mathbf{k}^2 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} h_{\mathbf{k}}. \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} (\nabla^2 h)^2 &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2\mathbf{k} \mathbf{k}^2 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} h_{\mathbf{k}} \cdot \int d^2\mathbf{k}' \mathbf{k}'^2 e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} h_{\mathbf{k}'}, \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \underbrace{\left( \int d^2\mathbf{k} \mathbf{k}^2 h_{\mathbf{k}} \int d^2\mathbf{k}' \mathbf{k}'^2 h_{\mathbf{k}'} \right)}_{\equiv \alpha} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \int d^2\mathbf{r} (\nabla^2 h)^2 &= \alpha \int d^2\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}} \\ &= \alpha \int dx \int dy e^{i(k_x+k'_x)x} e^{i(k_y+k'_y)y} \\ &= \alpha \cdot 2\pi \delta(k_x+k'_x) \cdot 2\pi \delta(k_y+k'_y) \\ &= \alpha (2\pi)^2 \delta(\mathbf{k}+\mathbf{k}') \end{aligned}$$

Mit  $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$  ergibt sich

$$E_0 = \frac{\kappa}{2} \int d^2\mathbf{k} k^4 h_{\mathbf{k}} h_{-\mathbf{k}}. \quad (12)$$

Es wird eine diskrete Anzahl von  $\mathbf{k}$ -Werten<sup>18</sup> betrachtet:

$$E_0 = \frac{\kappa}{2} \sum_{\mathbf{k}} k^4 h_{\mathbf{k}} h_{-\mathbf{k}}. \quad (13)$$

Nun lässt sich das Potential in den HAMILTON-Operator des harmonischen Oszillators einsetzen.

### Graphen unter Spannung

Als nächstes wird das Potential für eine Graphen-Schicht berechnet, welche sich unter Spannung befindet. Ausgehend von Gleichung (9) wird zunächst  $(\nabla h)^2$  berechnet. Aus

$$\nabla h = \frac{1}{2\pi} \int d^2\mathbf{k} (i\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} h_{\mathbf{k}}$$

erhält man

$$\begin{aligned} (\nabla h)^2 &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2\mathbf{k} (i\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} h_{\mathbf{k}} \cdot \int d^2\mathbf{k}' (i\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} h_{\mathbf{k}'} \\ &= - \underbrace{\frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2\mathbf{k} \int d^2\mathbf{k}' h_{\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}'} \cdot \mathbf{k}\mathbf{k}'}_{\equiv \beta} \cdot e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}} \end{aligned}$$

und somit gilt

$$\begin{aligned} \int d^2\mathbf{r} (\nabla h)^2 &= \beta \int d^2\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}} \\ &= \beta (2\pi)^2 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \end{aligned}$$

Mit  $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$  ergibt sich für die elastische Energie

$$E_T = \frac{\gamma}{2} \int d^2\mathbf{k} k^2 h_{\mathbf{k}} h_{-\mathbf{k}}. \quad (14)$$

Für diskrete Werte bedeutet dies

$$E_T = \frac{\gamma}{2} \sum_{\mathbf{k}} k^2 h_{\mathbf{k}} h_{-\mathbf{k}}. \quad (15)$$

Das aus der Spannung resultierende Potential tritt additiv zu dem des frei schwebenden Graphens auf.

### Graphen auf einem Substrat

Befindet sich die Graphen-Schicht auf einem Substrat, ergibt sich ein von der Verbiegung unabhängiger Term für die elastische Energie. Zur Vereinfachung wird der Parameter  $d(\mathbf{r}) \equiv h(\mathbf{r}) - s(\mathbf{r})$  eingeführt. Aus Gleichung (10) ergibt sich damit

$$\begin{aligned} E_S &= \frac{\nu}{2} \int d^2\mathbf{r} (d(\mathbf{r}))^2 \\ &= \frac{\nu}{2} \int d^2\mathbf{r} \left( \frac{1}{2\pi} \int d^2\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d_{\mathbf{k}} \right)^2 \\ &= \frac{\nu}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2\mathbf{r} \int d^2\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d_{\mathbf{k}} \int d^2\mathbf{k}' e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} d_{\mathbf{k}'}, \\ &= \frac{\nu}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2\mathbf{k} \int d^2\mathbf{k}' d_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}'} \int d^2\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}} \\ &= \frac{\nu}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2\mathbf{k} \int d^2\mathbf{k}' d_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}'} (2\pi)^2 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \end{aligned}$$

Mit  $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$  folgt für die elastische Energie

$$E_S = \frac{\nu}{2} \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}} d_{-\mathbf{k}} \quad (16)$$

Die elastische Energie ist in diesem Fall nicht von  $k$  abhängig.

## 2.2 Dispersionsrelationen von Phononen in Graphen

Ausgangspunkt für die Berechnung der Dispersionsrelation von Phononen in Graphen ist der HAMILTON-Operator des harmonischen Oszillators. Die jeweilige potentielle Energie für frei schwebendes Graphen, Graphen unter Spannung und Graphen auf einem Substrat wurden in 2.1 bestimmt. Um auch für den Term der kinetischen Energie eine quantisierte Darstellung im Impulsraum zu erlangen, wird ein Impulsoperator  $P_{\mathbf{k}}$  eingeführt, der durch den Kommutator

$$[h_{\mathbf{k}}, P_{\mathbf{k}'}] = i\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \quad (17)$$

definiert ist. Somit lautet der HAMILTON-Operator

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{1}{2\sigma} P_{\mathbf{k}} P_{-\mathbf{k}} + E \right\}, \quad (18)$$

wobei  $\sigma$  die zweidimensionale Massendichte von Graphen ist. Natürlich kann man nun durch Lösen der HEISENBERG'schen Bewegungsgleichungen für Operatoren die Dispersionsrelation ermitteln. Einfacher ist es jedoch Gleichung (18) mit dem bekannten Problem eines klassischen Federpendels zu vergleichen, für dessen HAMILTON-Operator gilt

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2, \quad (19)$$

wobei  $m$  die Masse der Feder,  $\omega$  die Frequenz und  $x$  die Auslenkung von der Ruheposition ist. Setzt man  $m$  mit der zweidimensionalen Massendichte  $\sigma$  gleich, lässt sich die Dispersionrelation direkt aus Gleichung (19) ablesen. Die Lösungen werden im Folgenden aufgeführt.

## Frei schwebendes Graphen

Gemäß Gleichung (18) gilt für den HAMILTON-Operator für frei schwebendes Graphen

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{1}{2\sigma} P_{-\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}} + \frac{\kappa k^4}{2} h_{\mathbf{k}} h_{-\mathbf{k}} \right\}, \quad (20)$$

Durch Vergleichen der Terme für die potentielle Energie aus Gleichung (19) und (20) findet man

$$\sigma \omega^2 = \kappa k^4 \quad (21)$$

und damit die Dispersionsrelation für langwellige Phononen

$$\omega_{flex}(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\kappa}{\sigma}} k^2 \quad (22)$$

Für spätere Betrachtungen wird es von Bedeutung sein, dass diese quadratisch von  $k$  abhängt.

An dieser Stelle soll eine einfache Methode gezeigt werden, wie sich die Steifigkeit  $\kappa$  des Graphens aus den mechanischen Eigenschaften von Graphit bestimmen lässt. Dazu wird angenommen, dass die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung zwischen einzelnen Graphit-Schichten sehr schwach ist. Wenn sich aber die Schichten kaum beeinflussen, kann man in guter Näherung davon ausgehen, dass die Verformungseigenschaften des gesamten Schicht-Systems denen einzelner Schichten sehr ähnlich sind<sup>3</sup>. Die Verformungseigenschaft wird in Graphit durch den Elastizitätsmodul  $Y$  (YOUNG'scher Modul) und in Graphene durch die Steifigkeit  $\kappa$  beschrieben. Der Elastizitätsmodul kann mithilfe einer Resonanzfrequenzmessung bestimmt werden<sup>3</sup>. Die Dispersionsrelation in Graphit ergibt sich dabei zu

$$\nu(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{Y}{\rho}} t k^2 \quad (23)$$

wobei  $\rho = \frac{\sigma}{t}$  die Massendichte im Dreidimensionalen ist<sup>18</sup>. Ausgehend von der Überlegung, dass Graphit und Graphene vergleichbare Verformungseigenschaften haben, werden Gleichung (22) und (23) gleich gesetzt, woraus folgt

$$\kappa = Y t^3 \quad (24)$$

$t$  ist der Abstand zwischen den einzelnen Graphit-Schichten. Mit Gleichung (24) ist es möglich aus Messungen an einer makroskopischen Graphit-Probe die Steifigkeit  $\kappa$  von Graphen zu bestimmen. Für  $Y \approx 10^{10}$  N/m und  $t \approx 3,4$  Å erhält man  $\kappa \approx 1$  eV<sup>18</sup>. Dieser Werte wurde auch experimentell bestätigt<sup>3</sup>. Die Größenordnung von  $\kappa$  wird in Kapitel 3 für Abschätzungen zur Phononenzahl benötigt.

## Graphen unter Spannung

Befindet sich Graphen unter Spannung, ist der Term für die potentielle Energie durch die Summe von  $E_0$  und  $E_T$  gegeben. Gemäß Gleichung (13) und (15) ist der HAMILTON-Operator dieses Problems gegeben durch

$$H_T = \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{1}{2\sigma} P_{-\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}} + \frac{\kappa k^4}{2} h_{-\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}} + \frac{\gamma k^2}{2} h_{\mathbf{k}} h_{-\mathbf{k}} \right\} \quad (25)$$

Nun wird in Analogie zum frei schwebenden Graphen die Dispersionsrelation durch Vergleichen mit Gleichung (19) ermittelt, wobei man zunächst den Zusammenhang

$$\sigma \omega^2 = \kappa k^4 + \gamma k^2 \quad (26)$$

abliest und diesen zur Dispersionsrelation

$$\omega(\mathbf{k}) = k \sqrt{\frac{\kappa}{\sigma} k^2 + \frac{\gamma}{\sigma}}. \quad (27)$$

umformt.

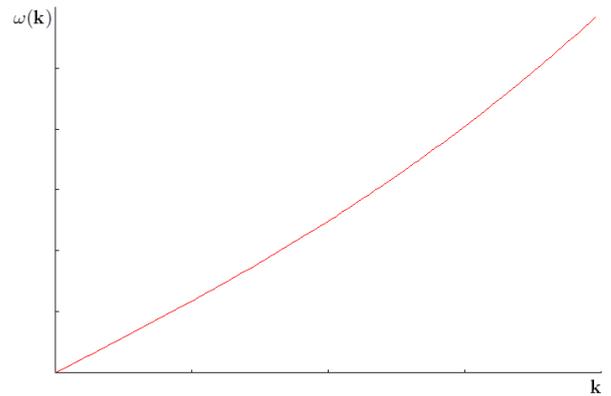


Abbildung 2.6: Qualitativer Verlauf von  $\omega(\mathbf{k})$  gemäß Gleichung (27). Es ist zu erkennen, dass der Graph für kleine  $k$ -Werte linear verläuft; Abbildung: eigene Zeichnung

Wesentliche Aussage dieses Ergebnisses ist, dass im Gegensatz zum frei schwebenden Graphen die Dispersionsrelation hier für kleine  $k$ -Vektoren linear ist.

## Graphen auf einem Substrat

Die gesamte potentielle Energie von Graphen auf einem Substrat ist durch die Summe von  $E_0$  und  $E_S$  gegeben. Gemäß Gleichung (13) und (16) ist der HAMILTON-Operator dieses Problems gegeben durch

$$H_S = \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{1}{2\sigma} P_{-\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}} + \frac{\kappa k^4}{2} h_{-\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}} + \frac{\nu}{2} d_{\mathbf{k}} d_{-\mathbf{k}} \right\} \quad (28)$$

Da der Term  $d_{\mathbf{k}} d_{-\mathbf{k}}$  aus Mischtermen von  $h_{\mathbf{k}}$  und  $s_{\mathbf{k}}$  besteht ist die Dispersionsrelation im Gegensatz zu den zuvor betrachteten Fällen nicht mehr einfach ablesbar. Auf eine analytische Auswertung soll an dieser Stelle verzichtet und eine rein qualitative Aussage gemacht werden. Am Ort  $\mathbf{r}$  erhöht sich durch die Anwesenheit der Substrat-Graphen-Wechselwirkung die Rückstellkraft der Kohlenstoffatome im Graphen. Verglichen mit dem klassischen Federproblem erwartet man bei einer höheren Rückstellkraft eine höhere Frequenz  $\omega(\mathbf{k})$ . Es ist daher zu erwarten, dass der Zusatzterm in  $H_S$  zu einer Erhöhung der Frequenz zumindest um einen von  $\mathbf{k}$  unabhängigen Betrag führt. Dieser Betrag ist im Allgemeinen von den Eigenschaften der Wechselwirkung abhängig.

### 3 Faltung von Graphen

Die Struktur von Graphen ist auf die Existenz der Biegeschwingungs-Phononen zurückzuführen und wird durch deren Anzahl  $N_{ph}$  charakterisiert. Dabei lassen sich im Wesentlichen drei Fälle voneinander unterscheiden.

$$N_{ph} \rightarrow 0 \quad (29)$$

$$0 < N_{ph} < \infty \quad (30)$$

$$N_{ph} \rightarrow \infty \quad (31)$$

Sind auf der Graphen-Schicht keine Biegeschwingungs-Phononen vorhanden, ist Graphen flach, also es liegt ein rein zweidimensionales Gitter vor. Ist die Phononenzahl größer als Null kommt es zur Faltung von Graphen. Da sich Amplituden von überlagernden Wellen addieren, kann eine unendliche hohe Anzahl von insbesondere langwelligen Phononen zu einer lokal sehr großen Amplitude führen, was die Graphen-Schicht zerstört. Die kritische Amplitude, ab der ein Kristall schmilzt, ist bereits bei endlichen Werten von  $N$  erreicht. Nachdem LINDEMANN-Kriterium liegt die kritische Amplitude bei ungefähr einem Zehntel des interatomaren Abstandes<sup>11</sup>. Graphen ist aber auch noch bei Amplituden bis mindestens 10 nm stabil<sup>21</sup>, sodass das LINDEMANN-Kriterium hier nicht erfüllt ist. Da die kritische Amplitude aus statistischen Gründen nicht überall gleichzeitig auftritt und die Häufigkeit ihres Auftretens von der Temperatur abhängt, geht eine Graphen-Schicht mit steigender Phononenzahl allmählich von wenigen großen Clustern (langreichweitige Ordnung) in immer kleinere Cluster (keine langreichweitige Ordnung) über<sup>21</sup>. Schließlich verschwindet die Ordnung und Graphen schmilzt.

Im Folgenden soll das Verhalten der Phononenzahl bei unterschiedlichen Rahmenbedingungen betrachtet werden. Die Anzahl der Phononen ergibt sich durch Integration über die BOSE-EINSTEIN-Besetzungszahl:

$$N_{ph} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2\mathbf{k} n_{\mathbf{k}}, \quad (32)$$

wobei

$$n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta E} - 1} \quad (33)$$

die BOSE-EINSTEIN-Besetzungszahl mit  $\beta = 1/k_B T$  und  $E = \hbar\omega$  ist.  $\omega = \omega(\mathbf{k})$  entspricht der Dispersionsrelation für die jeweilige Rahmenbedingung (frei schwebend, Spannung, ...). Um das Integral besser berechnen zu können, geht man in Polarkoordinaten über und erhält

$$N_{ph} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty k dk \int_0^{2\pi} d\theta \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (34)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dk \frac{k}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (35)$$

#### Frei schwebendes Graphen

Setzt man Gleichung (22) in (35) ein, erhält man mit  $q = \sqrt{\beta\hbar} \left(\frac{\sigma}{\kappa}\right)^{1/4} k$

$$\begin{aligned} N_{ph} &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dk \frac{k}{e^{\beta\hbar\sqrt{\frac{\sigma}{\kappa}}k^2} - 1} \\ &= \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{1}{\sqrt{\beta\hbar}} \left(\frac{\sigma}{\kappa}\right)^{1/4} \right]^2 \int_0^\infty dq \frac{q}{e^{q^2} - 1} \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\beta\hbar} \left(\frac{\sigma}{\kappa}\right)^{1/2} \int_0^\infty dq \frac{q \cdot e^{-q^2}}{1 - e^{-q^2}} \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\beta\hbar} \left(\frac{\sigma}{\kappa}\right)^{1/2} \int_0^\infty dq \frac{1}{2} \frac{\frac{d}{dq} (1 - e^{-q^2})}{1 - e^{-q^2}} \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\beta\hbar} \left(\frac{\sigma}{\kappa}\right)^{1/2} \frac{1}{2} \left| \ln [1 - e^{-q^2}] \right|_0^\infty \end{aligned}$$

Bei endlichen Temperaturen divergiert das Integral für  $k \rightarrow 0$  logarithmisch. Dies führt zu einer unendlichen Phononenanzahl im thermodynamischen Limes. Nach den bisher angestellten Überlegungen kann Graphen unter diesen Umständen nicht existieren. Bisher wurde allerdings von einer unendlich ausgedehnten Graphen-Schicht ausgegangen. Betrachtet man Systeme mit endlicher Ausdehnung  $L$ , so kann man unter Berücksichtigung periodischer Randbedingungen in guter Näherung davon ausgehen, dass es eine größte Phononen-Wellenlänge  $\lambda_{max}$  gibt, welche in der Größenordnung von  $L$  liegt. Dies führt zu einem minimalen Wellenvektor von  $k_{min} \approx 2\pi/L$ , bei dem der divergierende Teil des Integrals abgeschnitten werden kann, sodass  $q_{min} \approx \sqrt{\beta\hbar} \left(\frac{\sigma}{\kappa}\right)^{1/4} \frac{2\pi}{L}$  und damit

$$N_{ph} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\beta\hbar} \sqrt{\frac{\sigma}{\kappa}} \frac{1}{2} \ln \left[ 1 - e^{-(2\pi)^2 \beta\hbar \left(\frac{\sigma}{\kappa}\right)^{1/2} \frac{2\pi}{L}} \right] \quad (36)$$

ist. Mit Einführung der thermischen Wellenlänge

$$L_T = 2\pi \sqrt{\frac{\hbar}{k_B T}} \left(\frac{\kappa}{\sigma}\right)^{1/4} \quad (37)$$

erhält man schließlich

$$N_{ph} = \frac{\pi}{L_T^2} \ln \left( \frac{1}{1 - e^{-\frac{L_T^2}{L^2}}} \right). \quad (38)$$

Die Anzahl der Biegeschwingungs-Phononen ist damit abhängig von der Größe des Systems und der Temperatur. Für die Diskussion der Phononenzahl betrachten wir zwei Grenzfälle:

- $L \ll L_T$ : In diesem Fall gilt  $N_{ph} \approx \frac{2\pi}{L_T^2} \ln \frac{L}{L_T}$ , d.h. die Phononenzahl divergiert logarithmisch mit der Größe des Systems. Aber auch für höher werdende Temperaturen nimmt die Phononenzahl stetig zu, was intuitiv nachvollziehbar ist.

Dies bedeutet, dass das System bei endlichen Temperaturen keine strukturelle Ordnung besitzen kann<sup>18</sup>.

- $L \gg L_T$ : In diesem Fall geht der Term im Logarithmus gegen eins, wodurch der Logarithmus durch sein Argument angenähert werden kann. Man erkennt nun, dass die Phononenzahl exponentiell mit der Größe des Systems auf Null abfällt. Dies führt zu dem Schluss, dass bei ausreichend geringer Temperatur das System völlig flach werden kann<sup>18</sup>.

Anhand von Zahlenbeispielen soll nun gezeigt werden, dass unter Normalbedingungen und Ausdehnungen der Graphen-Schicht von wenigen Mikrometern der Fall  $L \ll L_T$  überwiegt:

1. Frei schwebendes Graphen bei Raumtemperatur: Typische Werte sind  $\kappa \approx 1 \text{ eV}$ ,  $\rho \approx 2200 \text{ kg/m}^3$ ,  $t = 3,4 \text{ \AA}$  ( $\sigma \approx 7,5 \times 10^{-7} \text{ kg/m}^2$ ) und  $T \approx 300 \text{ K}$ . Damit ergibt sich eine thermische Wellenlänge von  $L_T \approx 1 \text{ \AA}$ , die damit um vier Größenordnungen kleiner als  $L \approx 10^{-6} \text{ m}$  ist.
2. Frei schwebendes Graphen bei 0,01 K: Damit ergibt sich eine thermische Wellenlänge von  $L_T \approx 1000 \text{ \AA}$ , die damit immernoch um eine Größenordnung kleiner als  $L \approx 10^{-6} \text{ m}$  ist.

Man sieht, dass sich frei schwebendes Graphen in diesem Modell selbst bei extrem niedrigen Temperaturen nahe des absoluten Nullpunktes immer noch faltet.

<sup>1</sup>zum Beispiel bei einer Rh(111)-Oberfläche

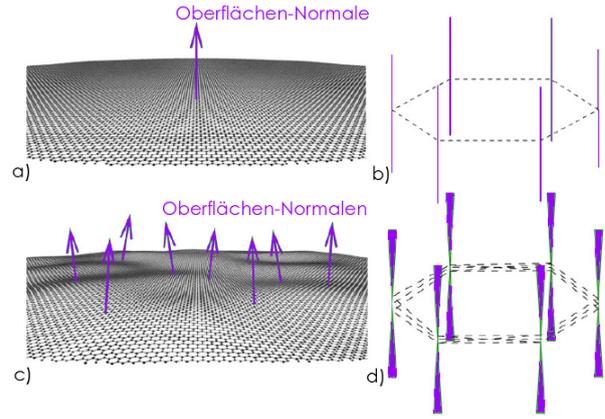


Abbildung 3.1: Die Biegeschwingungen lassen sich mit dem LEED-Verfahren beobachten. In einem flachen Graphen-Kristall (a) sind die BRAGG-Stäbe (LAUE-Bedingung für zweidimensionale Kristalle<sup>5</sup>), welche parallel zu den Oberflächen-Normalen sind, scharf ausgebildet (b). Bei einem gewellten Kristall (c) ergeben sich die Reflexe aus der Überlagerung von leicht zueinander verdrehten BRAGG-Stäben (d). Dies führt zu einer Verbreiterung der Reflexe, was ein Maß für die Unebenheit des Graphen-Kristalls darstellt<sup>14</sup>; Abbildung:<sup>14</sup>

Bisher wurde ausschließlich ein ungestörtes, perfektes Graphengitter mit kleinen Verbiegungen betrachtet. Treten nichtlineare Effekte aufgrund von Gitterdefekten<sup>20</sup>, Phonon-Phonon-Wechselwirkung<sup>19</sup> (zwischen Biegeschwingungen und innerplanaren Schwingungen) oder großen Auslenkungen<sup>20</sup> auf, kommt es zur Veränderung der Gitter-Steifigkeit. In numerischen Simulationen<sup>1</sup> wurde gezeigt, dass durch nichtlineare Effekte frei schwebendes Graphen bei niedrigen Temperaturen<sup>4</sup> durchaus flach werden kann.

## Graphen unter Spannung

Wie bereits in 2.1 erwähnt, ändern sich die Verformungseigenschaften von Graphen, wenn es sich unter Spannung oder auf einem Substrat befindet. So kann ein- oder zweilagiges Graphen, das auf einem Gerüst liegt, eine statische Faltung aufweisen<sup>13;14</sup>. Gemäß Gleichung (27) ist die Dispersion in diesem Fall für kleine  $k$ -Werte linear. Das Integral in Gleichung (32) konvergiert damit im Infraroten ( $k \rightarrow 0$ ), sodass sich - unabhängig von der Größe des Systems - eine endliche Phononenzahl einstellt. Bei endlichen Temperaturen ist das Graphen auch hier gefaltet. Allerdings kann für  $T \rightarrow 0$  eine sehr kleine Phononenzahl erhalten werden, d.h. Graphen ist unter diesen Umständen annähernd flach. Bei frei schwebendem Graphen ist das unter Normalbedingungen nur bei sehr kleinen Clustergrößen von höchstens wenigen Nanometern Durchmesser möglich.

## Graphen auf einem Substrat

Liegt Graphen auf einem Substrat vor, wechselwirkt es mit dem Potential des Substrats und nimmt die energetisch günstigste Struktur ein. Diese Struktur kann je nach Substrat<sup>1</sup> periodisch sein, wobei dem Graphengitter ein Übergitter auferzungen wird. Auf diesem Übergitter können sich wiederum Cluster periodisch anlagern, was interessante technische Anwendungen<sup>16</sup> in Aussicht stellt.

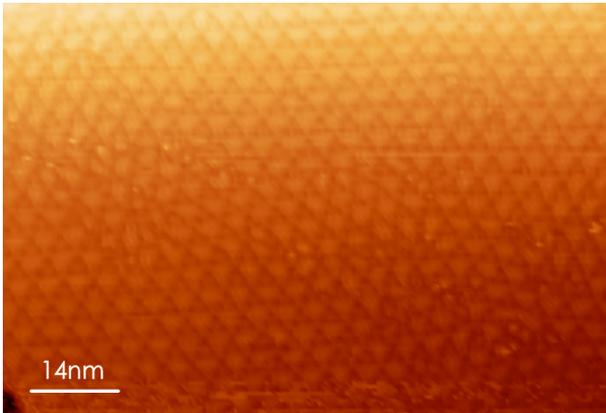


Abbildung 3.2: Graphen auf einer Rh(111)-Oberfläche. Die Graphen-Schicht faltet sich periodisch über dem Substrat, sodass ein Gitter entsteht, dessen Gitterkonstante etwa eine Größenordnung größer als die von Graphen selbst ist; Abbildung:<sup>10</sup>

Ist die Graphenschicht von einer dünnen metallischen Sperre durchzogen kommt es zur Elektron-Phonon-Wechselwirkung, welche für eine Dämpfung der Biegeschwingungen aufgrund von Streueffekten verantwortlich ist<sup>23</sup>. Dieses Phänomen wurde bereits in Graphen-Resonatoren beobachtet<sup>3</sup>.

## 4 Zusammenfassung

Die Stabilität und Struktur von Graphen ist auf die Existenz und das Verhalten der Biegeschwingungen zurückzuführen. Wegen dieser senkrecht zur Graphenschicht auftretenden Schwingungen ist Graphen kein rein zweidimensionales System mehr, sondern wird als quasi-zweidimensional bezeichnet. Die Dispersionsrelation der Biegeschwingungen für kleine Wellenvektoren  $k$  hängt bei frei schwebendem Graphen quadratisch von  $k$  ab. Dies hat zur Folge, dass die Phononenanzahl für  $k \rightarrow 0$  divergiert und Graphen nicht frei schwebend existieren könnte. Allerdings sind die Phononenwellenlängen aufgrund periodischer Randbedingungen in einer endlich ausgedehnten Probe nicht größer als diese selbst. Damit tritt nur eine endliche Anzahl an Phononen auf, welche von der Größe der Graphen-Schicht und von der Temperatur abhängt. Dies führt dazu, dass frei schwebendes Graphen unter Normalbedingungen immer gefaltet ist. Es wurde gezeigt, dass nur für sehr kleine Probengrößen und Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt frei schwebendes Graphen in annähernd flacher Form vorkommen kann. Befindet sich

Graphen unter Spannung ist die Dispersionsrelation linear in  $k$ . Als Konsequenz hängt die Faltung nicht mehr von der Probengröße ab, sondern nur noch von der Temperatur. Um annähernd flaches Graphen vorfinden zu können, reicht es in diesem Fall aus, lediglich die Temperatur weit genug abzusenken. Liegt Graphen auf einem Substrat vor, wird die Struktur von der des Substrats beeinflusst. Störungen im Gitter und Elektron-Phonon-Wechselwirkungen mit angrenzenden Metallschichten dämpfen die Biegeschwingungen, sodass mit Zunahme dieser Effekte die Existenz von flachem Graphen begünstigt wird.

## Literatur

- [1] ABEDPOUR, N., NEEK-AMAL, M., ASGARI, R., SHAHBAZI, F., NAFARI, N., AND TABAR, M. R. R. Roughness of undoped graphene and its short-range induced gauge field. *Physical Review B* 76 (2007), 195407.
- [2] BORN, M., AND HUANG, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, 1998.
- [3] BUNCH, J. S., VAN DER ZANDE, A. M., VERBRIDGE, S. S., FRANK, I. W., TANENBAUM, D. M., PARPIA, J. M., CRAIGHEAD, H. G., AND MCEUEN, P. L. Electromechanical resonators from graphene sheets. *Science* 315 no. 5811 (2007), 490–493.
- [4] CHAIKIN, P. M., AND LUBENSKY, T. C. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press; 1st edition, 2000.
- [5] DES INTERFACES ET SURFACES D'OXYDES (LISO), L. Diffraction d'électrons (leed et rheed). Tech. rep., IRAMIS, 2005.
- [6] FERRARI, A. C., MEYER, J. C., SCARDACI, V., CASIRAGHI, C., LAZZERI, M., MAURI, F., PISCANEC, S., JIANG, D., NOVOSELOV, K. S., ROTH, S., AND GEIM, A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters* 97 (1997), 187401.
- [7] GEIM, A., AND MACDONALD, A. Graphene - exploring carbon flatland. *Physics Today August 2007* (2007), 35–41.
- [8] GEIM, A., AND NOVOSELOV, K. The rise of graphene. *Nature Materials* 6 (2007), 183–191.
- [9] HEMBACHER, S., GIESSIBL, F. J., MANNHART, J., AND QUATE, C. F. Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy. *PNAS* 100, no.22 (2003), 12539–12542.
- [10] KALB, J. Herstellung und charakterisierung von nanostrukturen auf festkörperoberflächen. Tech. rep., Universität Konstanz, Fachbereich Physik, Fortgeschrittenpraktikum, 2009.
- [11] KATSNELSON, M. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials today* 10, no. 1-2 (2007), 20–27.
- [12] MERMIN, N., AND WAGNER, H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models. *Physical Review Letters* 17 (1966), 1133–1136.

- [13] MEYER, J., GEIM, A., KATSNELSON, M., NOVOSELOV, K., BOOTH, T., AND ROTH, S. The structure of suspended graphene sheets. *Nature* *446* (2007), 60–63.
- [14] MEYER, J., GEIM, A., M.I.KATSNELSON, NOVOSELOV, K., OBERGFELL, D., ROTH, S., GIRIT, C., AND ZETTL, A. On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes. *Solid State Communications* *143* (2007), 101–109.
- [15] MOROZOV, S. V., NOVOSELOV, K. S., KATSNELSON, M. I., SCHEDIN, F., PONOMARENKO, L. A., JIANG, D., AND GEIM, A. K. Strong suppression of weak localization in graphene. *Physical Review Letters* *97* (2006), 016801.
- [16] N'DIAYE, A., BLEIKAMP, S., FEIBELMAN, P., AND MICHELY, T. Two-dimensional ir cluster lattice on a graphene moiré in ir(111). *Physical Review Letters* *97* (2006), 215501(1–4).
- [17] NELSON, D., WEINBERG, S., AND PIRAN, T. *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*. World Scientific Publishing Company; 2 edition, 2004.
- [18] NETO, A. C., GUINEA, F., PERES, N., NOVOSELOV, K., AND GEIM, A. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics* *81* (2009), 109–162.
- [19] P, P. L. D., AND RADZIHOVSKY, L. Self-consistent theory of polymerized membranes. *Physical Review Letters* *69* (1992), 1209 – 1212.
- [20] PELITI, L., AND LEIBLER, S. Effects of thermal fluctuations on systems with small surface tension. *Physical Review Letters* *54* (1985), 1690 – 1693.
- [21] PU, L. Graphene stands up with frozen waves. *Scidea Sketch* *1* (2007), ss20070301a1.
- [22] R. GROSS, A. M. Festkörperphysik - vorlesungsskript zur vorlesung im ws 2004/2005. Walther-Meissner-Institut, Lehrstuhl für Technische Physik, Walter-Meissner-Straße 8, D-85748 Garching, October 2004.
- [23] SEOÁNEZ, C., GUINEA, F., AND NETO, A. H. C. Dissipation in graphene and nanotube resonators. *Physical Review B* *76* (2007), 125427.
- [24] SWAIN, P. S., AND ANDELMAN, D. Supported membranes on chemically structured and rough surfaces. *Physical Review E* *63* (2001), 051911.
- [25] WIRTZ, L., AND RUBIO, A. The phonon dispersion of graphite revisited. Tech. rep., Department of Material Physics, University of the Basque Country, Centro Mixto CSIC-UPV, and Donostia International Physics Center (DIPC), Po. Manuel de Lardizabal 4, 20018 Donostia-San Sebastián, Spain, 2008.