

그래핀 산화물 소자에서의 산소 작용기 이동 연구

기은희¹ · Mohd Musaib Haidari¹ · 전지훈¹ · 최진식¹ · 박배호^{1,+}

Investigation of Oxygen Functional Group Movement in Graphene Oxide Devices

Eun Hee Kee¹, Mohd Musaib Haidari¹, Ji Hoon Jeon¹, Jin Sik Choi¹, and Bae Ho Park^{1,+}

Abstract

In this study, a device was fabricated to check the possibility of a memory device by controlling the oxygen functional groups in graphene oxide formed with a 45-second exposure time. We discovered that graphene oxide can be formed using the ultraviolet (UV) light treatment method with different exposure times. Moreover, Raman spectroscopy measurement revealed that the oxygen functional groups can be moved by controlling the voltage. We further studied the change in the local graphene oxide region, which was found to be related to the modulation of the electrical properties of the device. Therefore, the fabricated graphene oxide device can be used as a wettability switching membrane and graphene-based ion transport device.

Keywords: Graphene-based ion transport devices., Semiconductors, Wettability switching membranes

1. 서 론

그래핀은 투명하며 유연하고 높은 전자 이동도와 같은 우수한 물리적 특성들로 2004년부터 많은 연구가 되고 있다[1]. 그 중에서도 뛰어난 열전도도와 전자이동도, 화학적으로 안정된 특성은 다양한 물질에 접합하여 센서[2], 메모리[3], 스핀-밸브 소자[4] 등과 같은 응용에 대한 연구를 가능하게 하였다. 이와 같이, sp^2 결합으로 이루어진 2차원 단일층 재료로 그래핀은 다양한 소자로서의 개발이 연구되었으나, 그래핀과 다른 물질 사이의 계면에서 발생하는 효과들로 효율이 감소하는 문제가 발생되고 공정과정에서의 복잡성으로 소자로 이용되는 것에 대한 한계가 드러나고 있다 [5].

따라서, 다양한 응용 소자에 그래핀을 사용하기 위해 간단한 공정으로 제작가능한 그래핀 기반의 재료를 그래핀과 함께 사용하여 응용하는 연구가 진행되고 있다 [6-8]. 이러한 그래핀 기반의 재료를 사용하기 위해, 그래핀을 말아서 탄소 나노 튜브[9]를 제작하거나, 원자간력 현미경(AFM)을 이용하여 수소화/산소

화[10] 하는 등의 방법을 사용하여 재료특성을 변경하고 이용하는 연구가 진행되었다. 그러나, 이러한 방법들은 국소적으로 그래핀의 특성을 변형시키기 때문에 대면적으로 이용할 수 없다. 따라서, 대면적인 그래핀 기반의 물질을 제작하는 것 역시 중요한 과제로 대두되고 있다.

그래핀 산화물 필름을 얻기 위해서 사용할 수 있는 방법 중 가장 흔한 방법은 여과된 산화 흑연 플레이크를 여러 화학 처리를 거쳐 분산시키는 것이다 [11]. 이 방법은 그래핀 산화물 단일 필름을 얻기 위해서 몇 시간이 걸릴 뿐만 아니라, 화학처리로 인한 오염물과 불균일한 작용기가 표면에 달라붙어 있어 하전된 불순물로 물질의 전하수송 특성을 제어하기 어렵다. 그러나, 자외선을 조사하여 얻은 그래핀 산화물 필름은 오염의 가능성을 최소화하여 깨끗하고 작용기 제어가 용이하기 때문에 다양한 그래핀 기반 소자 제작에 응용될 수 있다.

본 연구에서는 172 nm의 엑시머 자외선 램프로 그래핀을 조사하여 그래핀 산화물을 제작하였다. 그래핀이 자외선에 노출된 시간을 조정하여 에폭시 그룹만 균일하게 그래핀 윗면에 전체적으로 달라붙게 제어할 수 있다 [12]. 이렇게 제작된 그래핀 산화물은 공정진행과정에서 형성된 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 잔여물들이 제거되므로 불가피하게 그래핀 표면에 남은 불순물들이 p도핑 시키는 것을 막아준다 [13]. 이렇게 형성된 그래핀 산화물을 기반으로 소자로 제작하였고, 전압을 인가함에 따른 라만 스펙트럼과 전하 수송을 관찰하였다. 그래핀 산화물에서 산소 작용기의 이동과 그로인한 물리적/전기적 특성 변화는 습윤성 스위칭 멤브레인, 촉매 및 자가 세척 표면의 개발에 큰 이점이 될 것으로 기대된다.

¹ 건국대학교 물리학과 (Department of Physics, Konkuk University) Konkuk University, 120 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 05029, Korea
⁺Corresponding author: baehpark@konkuk.ac.kr
(Received: Feb. 27, 2023, Revised: Mar. 13, Mar. 20, 2023, Accepted: Mar. 22, 2023)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

2. 연구 방법

2.1 그래핀 산화물 제작

본 연구에서는 대면적으로 제작하기 위하여 화학 기상 증착법 (CVD)을 사용하여 Cu foil 위에 그래핀을 형성하고, PMMA 용액(MicroChem, 950 A6)을 사용하여 제작된 그래핀을 SiO₂(300 nm)/Si 기판 위에 습식 전사하였다 [14]. Cu foil을 아크릴 판에 캡톤 테이프를 사용하여 고정시킨 후 PMMA 용액을 스핀 코터(1000 rpm, 60초)를 사용하여 코팅한다. 그 후 Cu foil 뒷면에 성장된 그래핀은 반응 이온 식각(RIE) 장비를 사용하여 O₂ 플라즈마(50 W, 20 mTorr, 20 초)로 제거되었다. Ammonium persulfate를 deionized(DI) water와 섞어 0.1 M로 희석시킨 수용액에 Cu foil을 띄운 후 Cu를 완전히 제거하였다. Cu가 제거된 PMMA/그래핀은 슬라이드 글라스를 이용하여 DI water에 옮겨 rinsing 과정을 거치며 오염물을 제거하였다. 그래핀은 충분히 오염물을 제거한 후 SiO₂(300 nm)/Si 기판 위에 전사되었고, 물기가 완전히 제거될 때까지 건조하였다. 그 후 PMMA는 아세톤에 1분, 3분, 5분 동안 비커에 넣어 제거하였으며 isopropyl alcohol(IPA)에 1분 동안 세척 후 N₂ blowing이 진행되었다. 그래핀 산화물의 제작을 위해 얻은 그래핀은 172 nm의 파장대와 30 mW/cm²의 강도를 갖는 엑시머 자외선 램프 장비를 사용하여 자외선에 조사되었다. 일반적으로 그래핀 산화물을 제작할 때와 달리, 자외선 조사에 의해서 그래핀 산화물은 습식 화학 처리 없이 제작되며 1분 이내에 형성된 오존에서 생성된 산소라디칼이 그래핀 내 탄소 원자와 반응하여 그래핀 표면에 에폭사이드기를 형성시키며 달라붙으며 산화된다 [15]. Fig. 1(a)는 이러한 제작 과정을 모식도로 나타낸 것이다.

2.2 그래핀 산화물 소자 제작

전압을 인가함에 따라 그래핀 산화물에서 작용기의 이동을 관찰하기 위하여, 그래핀 산화물 전계효과 트랜지스터 소자를 제작하였다. 먼저, 제작된 그래핀 산화물은 스핀 코터를 사용하여 PMMA(MicroChem, 950 C4) 코팅(4500 rpm, 45 초)되었고 전자 빔 리소그래피 공정 과정을 거쳐 RIE를 사용하여 O₂ 플라즈마로 그래핀 산화물의 원하는 부분만 제거하여 홀-바(Hall-bar) 구조와 2단자 소자 구조로 제작하였다. 그 후 전자 빔 리소그래피 공정을 반복하여 전극을 패터닝하고 Cr/Au(10/40 nm)를 전자 빔 증착기를 사용하여 증착하였다.

2.3 전기적 특성 측정

본 연구에서는 오염 가능성을 최소화하고, 전기화학적 산화환원 반응을 일으킬 수 있는 샘플 표면의 습기를 피하기 위해 그래핀 산화물 소자의 전기적 특성을 진공환경(~10⁻² Torr)의 프로

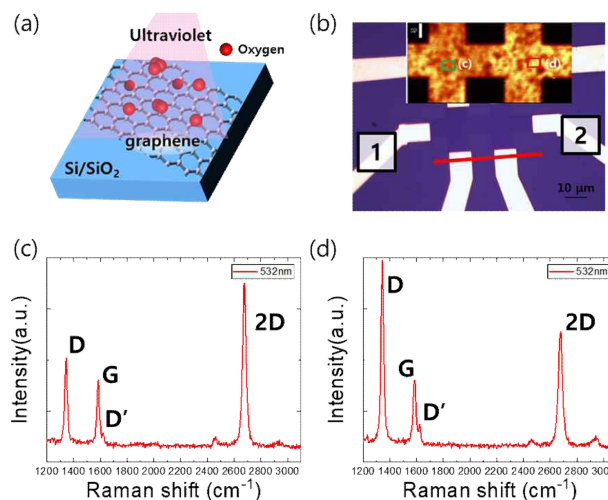


Fig. 1. (a) Schematic of the fabrication of graphene oxide using a 172 nm excimer laser treatment method. (b) Optical image of the graphene oxide device with the Hall-bar structure. The inset shows D peak Raman mapping image of the graphene oxide region. Raman spectra in the (c) dark area (green square) and (d) bright area (red square) in the Raman mapping image (inset of (b)).

브 스테이션(MSTECH M6VC, South Korea)과 반도체 특성 분석기(Keithley 4200, USA)에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 라만 스펙트럼을 이용한 그래핀 산화물의 작용기 이동 변화 관찰

45초 동안 자외선에 노출되어 형성된 그래핀 산화물 소자에 Fig. 1(b)의 광학 이미지를 기준으로 2번 전극에서 1번 전극으로 5분 동안 2V의 전압을 15회 반복 측정했을 때, 산화된 영역의 변화를 확인하기 위하여 라만 분광 측정을 진행하였다. 홀-바 구조의 소자에서 양단의 전극에 전압을 2V 걸어준 후 라만 스펙트럼을 측정하였을 때, 광학 이미지상에는 그래핀과 그래핀 산화물이 구분되지 않지만, D 피크 맵핑 이미지에서는 오른쪽이 더 밝은 명암을 보였다(Fig. 1b의 inset). 맵핑 이미지의 어두운 영역(녹색 사각형)과 밝은 영역(붉은색 사각형)의 라만 스펙트럼을 통하여 그래핀 산화물과 그래핀 영역이 혼재해 있다는 것을 확인할 수 있다(Fig. 1c와 1d). 라만 스펙트럼의 ~1340 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 D 피크와 ~1650 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 D' 피크를 통하여 그래핀이 sp² 혼성 결합이 깨진 무질서한 구조임을 확인하고 G와 2D 피크의 비율로 그래핀이 단일 층임을 확인하였다 [16]. 어두운 영역에서도 그래핀의 D와 D' 피크가 나타나는 현상으로부터 산소 결합으로 인한 무질서한 구조가 시료 전반적으로 분포하고 있으며, 외부 전압에 의해 그 농도가

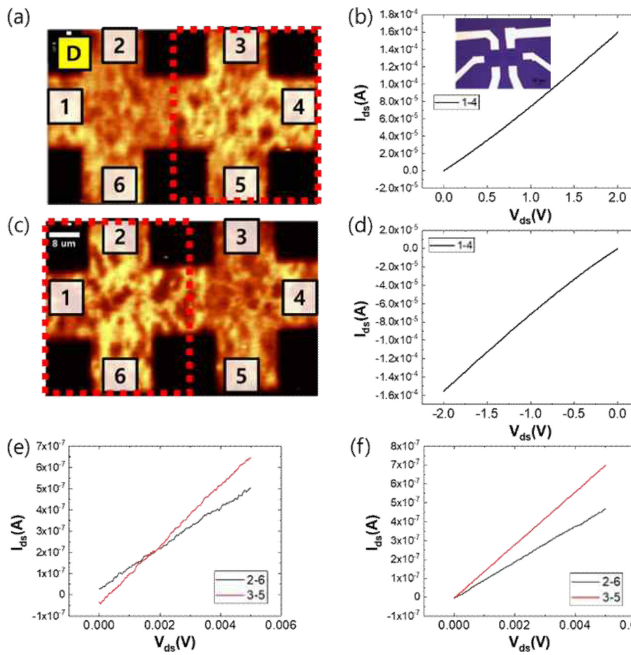


Fig. 2. (a, c) Raman mapping images and (b, d) current-voltage graphs obtained when (a, b) +2 V and (c, d) -2 V is applied between 1 and 4 electrodes. (e, f) show the current-voltage graphs at electrodes 2-6 and 3-5, respectively, when a voltage of 0.005 V was applied.

부분적으로 변하는 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 2는 45초 동안 자외선에 노출되어 형성된 그래핀 산화물 소자에 5분 동안 2V의 전압을 15회 반복 인가할 때, 측정된 D' 피크 라만 맵핑 이미지와 2 단자 측정법을 사용한 I-V 특성 결과를 보여준다. 전극 1과 4 사이에 +2 V를 걸어준 후 D' 피크 라만 맵핑 이미지를 측정하였을 때, 오른쪽이 더 밝은 명암을 보이며 산화된 정도가 큰 것을 알 수 있다(Fig. 2a). 반면, 전극 1과 4 사이에 -2 V 걸어준 후 측정하였을 때, 왼쪽 영역이 더 밝은 명암을 보였다(Fig. 2c). 또한, 전압에 따른 전류 변화가 없어 산소 작용기의 이동과는 관계없이 그래핀 채널이 부분적으로 형성되어 저항이 약 2700 Ω/square, 2800 Ω/square으로 측정되었다(Fig. 2b와 2d). 이는 일반적인 그래핀 산화물의 저항 (약 10¹⁰ Ω/square 이상)과 비교하여 저항이 현저히 작은 것을 확인할 수 있다[17]. 전극 2와 6 사이의 저항이 약 1800 Ω/square에서 약 2200 Ω/square로 증가하였고, 3과 5 사이는 약 1900 Ω/square에서 약 1500 Ω/square로 감소한 것으로 확인되었다. 따라서, 맵핑 이미지에서 산소 작용기의 이동 변화로 인해 sp³ 혼성화 영역이 증가함에 따라 저항이 변화한 것으로 예상된다 (Fig. 2e, f). Fig. 3은 그래핀 산화물 소자에서 산화된 영역의 이동 변화에 따른 전기적 특성 변화를 확인하고, 메모리 소자로의 응용 가능성을 확인하기 위하여 제작된 2 단자 소자에서 측정된 라만 맵핑 이미지와 I-V 특성 결과이다. Fig. 2에서 보였던 것과 같이 Fig. 3(a),(c)의 그래핀 산화물 영역은 그래핀 영역보다 라

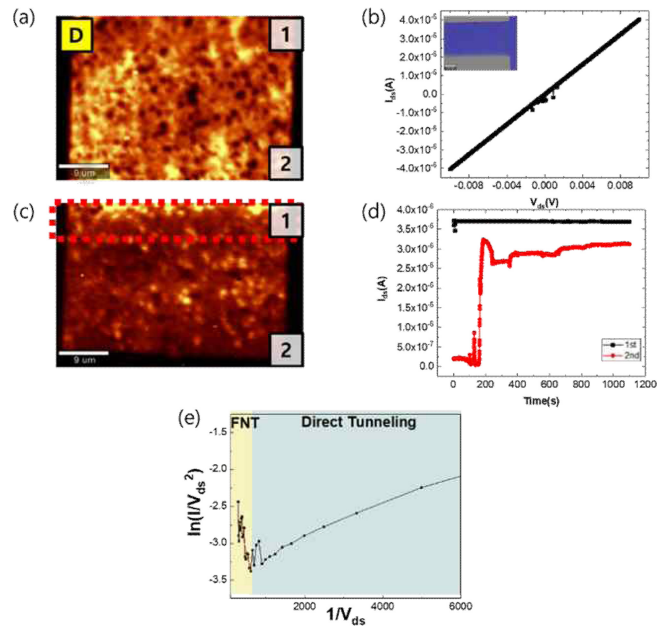


Fig. 3. Raman mapping images obtained (a) before and (c) after repeatedly applying 0.005 V between 1 and 2 electrodes. (b) Current-voltage curve obtained before applying 0.005 V for a constant time. (d) Current evolution when 0.005 V is applied twice for about 15 minutes between 1 and 2 electrodes. (e) The $\ln(I/V^2)$ versus $1/V_{ds}$ graph obtained after applying 0.005 V twice for about 15 minutes and its fitting result using Fowler-Nordheim tunneling equation.

만 맵핑 이미지에서 D' 피크가 더 밝은 명암을 보였다. 또한, 홀-바 구조의 소자보다 산소 작용기가 작게 붙은 것을 라만 맵핑 이미지의 명암 대비를 통해 확인하였다(Fig. 3a). 따라서 짧은 채널 길이와 그래핀 채널을 고려하여 0.005 V의 전압을 가해주었다. Fig. 3(a)에서와 같이 그래핀 산화물 영역이 시료에 전체적으로 형성할 때는 Fig. 3(b)와 같이 부분적인 그래핀 채널로 전하가 이동하면서 그래핀의 전기적 특성이 나타나는 것을 확인하였다. 따라서 Fig. 3(d)의 첫번째 측정(검은색 선)이 이루어진 시간동안 시료에 전압을 계속해서 인가하면, 전류가 산소작용기가 부분적으로 붙은 부분으로 인해 불안정하게 움직이다가 그래핀 채널로 인하여 안정적으로 전류가 측정되었다. 이후 Fig. 3(c)에서와 같이 그래핀 산화물이 폭이 좁은 영역을 형성할 때는 Fig. 3(d)의 두번째 측정(빨간색 선)에서 보인 바와 같이 시간이 지남에 따라 전류가 다시 상승되는 것을 확인할 수 있다. 그 이유로는 외부 전압에 의해 산소 작용기가 이동되어 터널링 될 수 있을 만큼 폭이 좁은 그래핀 산화물이 형성되어 있기 때문으로 보인다.

인가된 전압이 그래핀 산화물 배리어 높이보다 작을 때, 전자는 사다리꼴 배리어를 통해 direct tunneling이 발생되며 이후 인가된 전압이 증가하면 배리어 모양이 급격히 변하면서 Fowler-Nordheim(FN) tunneling이 발생한다 [18]. 다음과 같이 표현되는 관계식을 사용하여 I-V 데이터를 분석할 수 있다.

$$I \propto \begin{cases} V \exp\left(-\frac{2d\sqrt{2m^*\phi}}{h}\right) (V < V_{Trans}): \text{Direct tunneling} \\ V^2 \exp\left(-\frac{4d\sqrt{2m^*\phi}}{3hqV}\right) (V > V_{Trans}): \text{FN tunneling} \end{cases} \quad (1)$$

여기서 ϕ , q , m^* , d , h 는 각각 장벽 높이(barrier height), 전자 전하, 유효 전자 질량, 장벽 폭, 플랑크 상수이다. V_{trans} 는 direct tunneling에서 FN tunneling으로의 transition voltage $V_{trans} = \phi/q$ 로 정의된다. V_{trans} 는 $\ln(I/V^2)$ vs $1/V$ 의 그래프의 FN plot으로 결정될 수 있으며 식 (1)을 아래와 같이 다시 작성할 수 있다.

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) \propto \begin{cases} \ln\left(\frac{1}{V}\right) (V < V_{trans}): \text{Direct tunneling} \\ -\left(\frac{1}{V}\right) (V > V_{trans}): \text{cFN tunneling} \end{cases} \quad (2)$$

Fig. 3 (e)의 그래프는 FN plot을 보여주며 $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)$ 에 $-\left(\frac{1}{V}\right)$ 값이 비례하다는 것을 보여준다. 따라서 식 (2)와 대조하면 FN tunneling이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

결론적으로 전압을 각기 다른 방향으로 걸어 줌으로써 그래핀 산화물의 산소 작용기를 이동시켜 이에 따른 라만 측정 이미징에서의 명암을 비교하고 전기적 특성을 확인하면서, 작용기가 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 그래핀의 소수성 및 친수성 특성의 제어 가능한 스위칭의 제작으로 멤브레인[19], 그래핀 기반 이온 장치[20]와 같은 다양한 연구에 응용할 수 있는 가능성을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 그래핀 산화물을 소자로 활용할 때 문제가 되었던 불순물과 작용기의 제어의 어려움을 자외선 조사를 통해 해결하고 깨끗한 그래핀 산화물 소자를 제작하였다. 소자 제작 후 그래핀 산화물의 산소 작용기의 이동과 그 효과를 확인하기 위해 라만 스펙트럼과 전하 수송 특성을 관찰하였다. 전압을 인가하면서 확인된 라만 맵핑 이미징에서 위치에 따라 D' 피크가 변하는 것을 시각적으로 확인할 수 있었다. 시간에 따른 전류의 변화를 측정함으로써 에폭시 그룹이 모두 이동하면 전류가 감소하다가 다시 전류값이 상승하는 것을 확인하였다. 이것은 폭이 좁은 그래핀 산화물 영역을 통해 전자가 터널링 되어 전류가 다시 상승한 것으로 보인다. 명확한 증명과 산소작용기의 정확한 제어로 메모리로서의 활용 가능성을 확인하기 위해 획득한 데이터를 체계화하여 추가 실험을 진행할 계획이다. 이러한 전기적 특성 변화는 그래핀 특성의 시공간적 제어에 대한 통찰력을 제공하며, 이는 미래 그래핀 기반 이온 이동 장치의 실현에

적용할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구는 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었다(No. 2022R1A2C3004135).

REFERENCES

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, Vol. 306, No. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [2] M. K. Filippidou, E. Tegou, V. Tsouti, and S. Chatzandroulis, "A flexible strain sensor made of graphene nanoplatelets/polydimethylsiloxane nanocomposite", *Microelectron. Eng.*, Vol. 142, pp. 7-11, 2015.
- [3] J. Wang, L. Sun, M. Zou, W. Gao, C. Liu, L. Shang, Z. Gu, and Y. Zhao, "Bioinspired shape-memory graphene film with tunable wettability", *Sci. Adv.*, Vol. 3, No. 6, p. e1700004, 2017.
- [4] E. W. Hill, A. K. Geim, K. Novoselov, F. Schedin, and P. Blake "Graphene spin valve devices", *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 42, No. 10, pp. 2694-2696, 2006.
- [5] J. Wintterlin, M-L. Bocquet, "Graphene on metal surfaces", *Surf. Sci.*, Vol. 603, No. 10-12, pp. 1841-1852, 2009.
- [6] M. Liu, X. Yin, E. Ulin-Avila, B. Geng, T. Zentgraf, L. Ju, F. Wang, and X. Zhang, "A graphene-based broadband optical modulator", *Nature*, Vol. 474, No. 7349, pp. 64-67, 2011.
- [7] M. E. Abbassi, S. Sangtarash, X. Liu, M. L. Perrin, O. Braun, C. Lambert, H. S. J. van der Zant, S. Yitzchaik, S. Decurtins, S.-X. Liu, H. Sadeghi, and M. Calame, "Robust graphene-based molecular devices", *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 14, No. 10, pp. 957-961, 2019.
- [8] J. Son, J. Kwon, S. P. Kim, Y. Lv, J. Yu, J.-Y. Lee, H. Ryu, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. Garrido-Menacho, N. Mason, E. Ertekin, P. Y. Huang, G.-H. Lee, and A. M. van der Zande "Atomically precise graphene etch stops for three dimensional integrated systems from two dimensional material heterostructures", *Nat. Commun.*, Vol. 9, No. 1, p. 3988, 2018.
- [9] S. H. Lee, D. H. Lee, W. J. Lee, and S. O. Kim, "Tailored assembly of carbon nanotubes and graphene", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 21, No. 8, pp. 1338-1354, 2011
- [10] D. H. Lee, C. K. Kim, J.-H. Lee, H.-J. Chung, and B. H. Park, "Fabricating in-plane transistor and memory using atomic force microscope lithography towards graphene system on chip", *Carbon*, Vol. 96, pp. 223-228, 2016.
- [11] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. M. Alonso, and J. M. D. Tascon, "Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents", *Langmuir*, Vol. 24, pp. 10560-10564, 2008.
- [12] M. M. Haidari, H. Kim, J. H. Kim, M. Park, H. Lee, and J. S. Choi, "Doping effect in graphene-graphene oxide inter-

- layer”, *Sci. Rep.*, Vol. 10, No. 1, pp. 8258, 2020.
- [13] J. H. Kim, M. M. Haidari, J. S. Choi, H. Kim, Y.-J. Yu, and J. Park, “Facile dry surface cleaning of graphene by UV treatment”, *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 72, No. 9, pp. 1045-1051, 2018.
- [14] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, and R. S. Ruoff, “Transport of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes”, *Nano Lett.*, Vol. 9, No. 12, pp. 4359-4363, 2009.
- [15] Y. Mulyana, M. Uenuma, Y. Ishikawa, and Y. Uraoka, “Reversible Oxidation of Graphene Through Ultraviolet/Ozone Treatment and Its Nonthermal Reduction through Ultraviolet Irradiation”, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 118, No. 47, pp. 27372-27381, 2014.
- [16] K. Vijayarangamuthu, S. Ahn, H. Seo, S.-H. Yoon, C.- M. Park, and K.- J. Jeon, “Temporospatial control of graphene wettability”, *Adv. Mater.*, Vol. 28, No. 4, pp. 661-667, 2016.
- [17] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, “Large-area ultra-thin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material”, *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 3, No. 5, pp. 270-274, 2008.
- [18] T. Ikuno, H. Okamoto, Y. Sugiyama, H. Nakano, F. Yamada, and I. Kamiya, “Electron transport properties of Si nanosheets: Transition from direct tunneling to Fowler-Nordheim tunneling”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 99, No. 2, p. 023107, 2011.
- [19] Y. You, X. H. Jin, X. Y. Wen, V. Sahajwalla, V. Chen, H. Bustamante, and R. K. Joshi, “Application of graphene oxide membranes for removal of natural organic matter from water”, *Carbon*, Vol. 129, pp. 415-419, 2018.
- [20] E. J. Lee, S. Y. Choi, H. Jeong, N. H. Park, W. Yim, M. H. Kim, J.-K. Park, S. Son, S. Bae, S. J. Kim, K. Lee, Y. H. Ahn, K. J. Ahn, B. H. Hong, J.-Y. Park, F. Rotermund, and D.-I. Yeom, “Active control of all-fibre graphene devices with electrical gating”, *Nat. Commun.*, Vol. 6, No. 1, p. 6851, 2015.