



ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 48, No. 4, 2015.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2015.48.4.163>

<연구논문>

암모니아 플라즈마 표면처리를 통한 그래핀의 질소도핑

이병주^a, 정구환^{ab*}

^a강원대학교 대학원 신소재공학과, ^b강원대학교 공과대학 나노응용공학과

Graphene Doping by Ammonia Plasma Surface Treatment

Byeong-Joo Lee^a, Goo-Hwan Jeong^{ab*}

^aAdvanced Materials Science and Engineering, Graduate School of Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea

^bDepartment of Nano Applied Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea

(Received August 21, 2015 ; revised August 22, 2015 ; accepted August 26, 2015)

Abstract

Graphene has attracted much attention due to its remarkable physical properties and potential applications in many fields. In special, the electronic properties of graphene are influenced by the number of layer, stacking sequence, edge state, and doping of foreign elements. Recently, many efforts have been dedicated to alter the electronic properties by doping of various species, such as hydrogen, oxygen, nitrogen, ammonia and etc. Here, we report our recent results of plasma doping on graphene. We prepared mechanically exfoliated graphene, and performed the plasma treatment using ammonia gas for nitrogen doping. The direct-current plasma system was used for plasma ignition. The doping level was estimated from the number of peak shift of G-band in Raman spectra. The upshift of G-band was observed after ammonia plasma treatment, which implies electron doping to graphene.

Keywords : Graphene, Nitrogen doping, Ammonia plasma, Surface treatment, Raman scattering spectroscopy

1. 서 론

2차원 탄소나노재료인 그래핀은 높은 비표면적, 전하 이동도, Young's modulus 등의 우수한 특성으로 인하여 많은 주목을 받아왔다^{1,2)}. 이러한 우수한 특성들로 인하여 센서, 에너지 저장매체, 전자소자 등의 다양한 분야로 그래핀의 응용 가능성이 제기되었다^{3,4)}. 그러나 그래핀의 실질적 응용을 위해서는 전자 또는 홀도핑, 전하 이동도 향상, 에너지 갭의 제어 등 그래핀의 전기적 특성을 향상시키거나 제어하는 것이 요구되는 실정이다. 이를 위하여 기존에는 그래핀의 구조를 제어하여 전기적 특성을

제어하려는 연구결과들이 보고되었다. 예를 들면, 1차원구조인 그래핀 나노리본(Graphene nanoribbon, GNR)을 제작하고, 층수, 종횡비, 모서리구조를 제어하여 에너지 갭을 제어한 결과들이 보고되었다⁵⁾. 그러나 이러한 방법은 나노미터수준으로 구조를 제어해야 한다는 점에서 매우 어렵고 복잡한 공정이 요구되는 단점이 제기되었다. 한편 화학적 도핑의 경우 구조제어방법과 비교하여 보다 간단한 방법으로 그래핀의 특성을 제어할 수 있는 효과적인 접근법으로, 도핑의 방법으로는 특정 가스분위기에서 고온의 열처리를 통하여 도핑하는 방법과 플라즈마를 방전하여 도핑하는 방법이 제기되었다. 예를 들어, Xiaolin Li *et al.*은 암모니아 분위기에서 그래핀 산화물을 열처리하여 5% 질소 도핑된 그래핀을 얻었다⁶⁾. 그러나 열처리의 경우 산업적인 응용측면에서 고온의 공정이 요구됨에 따라 사용이 제한적인 반

*Corresponding Author : Goo-Hwan Jeong

Department of Nano Applied Engineering, Kangwon National University
E-mail : ghjeong@kangwon.ac.kr

면에 플라즈마의 경우 상온에서 단시간의 처리가 가능할 뿐만 아니라 인가전력, 공정압력, 처리시간 등의 플라즈마 변수를 조정하여 도핑레벨의 제어가 용이하다는 장점이 있다. 라디오파주파수(Radio-frequency; 13.56 MHz)의 교류전원 플라즈마장치를 이용한 도핑에 대한 연구는 Yung-Chang Lin *et al.*, Ying Wang *et al.*에 의하여 암모니아 및 질소가스를 사용하여 질소 도핑 결과가 보고되었다^{7,8}. 이처럼 RF-플라즈마는 고밀도 플라즈마로 높은 도핑레벨을 기대하기 용이하다. 그러나 플라즈마 내부의 전자와 이온의 질량차이로 인하여 부유된(floating) 기판에 전하가 축적되고 이로 인하여 자기바이어스(self bias)가 형성되어 이온조사효과에 의한 그래핀의 손상이 야기되기 때문에 이를 반드시 고려해야만 한다. 한편 직류방전 플라즈마는 시스템이 비교적 간단하고 자기바이어스의 형성이 없다는 장점이 있으며, 이러한 직류방전 플라즈마를 이용한 도핑에서 플라즈마 변수가 도핑에 미치는 영향을 고찰하는 연구가 요구되는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 직류방전 플라즈마를 이용하여 암모니아(NH_3) 플라즈마를 방전하여 처리함으로써 그래핀의 질소도핑을 도모하고 그 거동을 살펴보았다. 이온조사효과를 줄이기 위하여 기판을 접지상태로 설정하였으며, 인가전력과 처리시간을 변수로 이들이 도핑에 미치는 영향을 고찰하였다. 도핑된 그래핀의 특성평가는 라만 분광법(Raman spectroscopy, Horiba Aramis)과 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ThermoVG, Sigma Probe)을 이용하여 수행하였다.

2. 실험방법

그래핀은 Raman 분석을 위하여 물리적 박리방법으로 제작한 박리 그래핀과 XPS 분석을 위해 열화기상증착법(Thermal chemical vapor deposition, T-CVD)을 통해 합성된 CVD-그래핀을 사용하였다.

박리 그래핀의 경우 kish 흑연으로부터 물리적으로 분리하여 300 nm 두께의 산화막 실리콘(SiO_2)이 존재하는 실리콘 웨이퍼 위에 제작하였다. CVD-그래핀의 경우 200 nm 두께로 Ni 박막이 증착된 200 μm 두께의 Mo sheet을 기판으로 사용하였으며, 원료가스로는 메탄(CH_4)을 사용하여 1000°C에서 합성하였다⁹. 제작된 그래핀의 층수 및 크기는 광학현미경(Nikon, Epiphot200)과 라만분광기를 이용하여 확인하였다^{10,11}. 제작된 그래핀은 단층이며, 평균사이즈는 약 20 μm^2 으로 측정되었다. 그래핀의 질소도핑은 직류 플라즈마 장치를 이용하여 암모니아 플라즈마를 방전하여 처리하였다. 플라즈마 장치 내부에 위, 아래로 스테인리스 스틸로 제작된 각각 직경 5 cm와 6 cm의 평행 평판형 전극이 2개 존재하며, 전극간의 거리는 2 cm로 설정하였다. 상부전극에 음의 바이어스 전압을 인가하여 음극(cathode)으로 이용하였으며, 하부전극은 접지하여 양극(anode)으로 이용하였다. 제작된 그래핀 샘플을 하부전극에 위치시키고 기저압력 10^{-3} Torr의 진공상태를 만든 뒤 암모니아가스를 흘려주어 챔버 내의 압력을 공정압력인 0.3 Torr로 설정 후 유량을 차단하였다. 이후 상부전극에 -450, -500, -550, -600 V의 바이어스 전압을 인가하여 인가전력 0.45, 1, 1.65, 2.4 W으로 플라즈마를 방전시킨 뒤 3, 5, 10, 30, 60초 동안 그래핀을 플라즈마에 노출시킴으로써 질소도핑을 수행하였다.

그래핀의 특성평가를 위한 라만분석의 경우 입사, 레이저의 파장은 532 nm, 직경은 1 μm 로 조절하였고 측정 시 그래핀의 손상을 배제하기 위하여 파워는 3 mW이하로 조절하였다. 또한 동일 위치에서 3회 측정된 데이터의 평균값을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)와 1(b)는 음극이 각각 하부전극과 상부

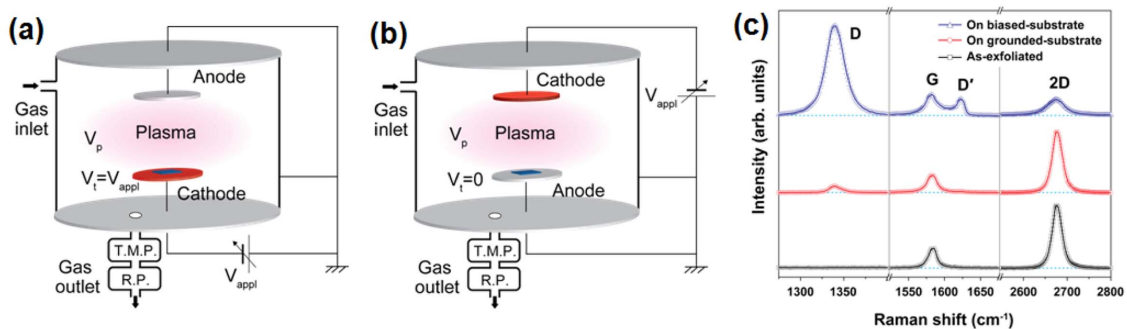


Fig. 1. Schematic diagrams of (a) down-cathode and (b) up-cathode. (c) Raman spectrum of as-exfoliated and plasma-treated graphene with down- and up-cathode.

전극일 때의 직류 플라즈마 시스템의 모식도이며, 그림 1(c)는 음극위치의 영향을 확인하고자 플라즈마 처리 전과 각각 상부와 하부전극에 바이어스 전압을 인가하여 플라즈마 처리한 그래핀의 라만 스펙트럼이다. 플라즈마 방전 조건은 공정압력 0.3 Torr, 인가전압 -450 V, 인가전력 0.45 W이며 3초간 플라즈마 처리하였다. 일반적으로 그래핀의 구조적인 결함이나 층수 등의 구조적인 특성은 라만 분광법을 통하여 확인이 가능하다고 알려져 있다. 그래핀의 라만 스펙트럼에는 각각 D-, G-, D'-, 2D-band 라고 명명된 1350 , 1580 , 1620 , 2700 cm^{-1} 근처의 주요 피크들이 존재한다. 그래핀의 결함의 정도는 D-와 G-band의 강도비(I_D/I_G), D'-과 G-band의 강도비($I_{D'}/I_G$)로부터 정성적으로 확인이 가능하며, 그래핀의 층수는 G-와 2D-band의 강도비(I_G/I_{2D}) 뿐만 아니라 2D-band의 형태와 위치를 통하여 확인이 가능하다고 알려져 있다^{10,11}. 제작 직후의 그래핀은 D-와 D'-band가 존재하지 않으며, I_G/I_{2D} 가 0.18 이며, 2D-band가 2700 cm^{-1} 이하인 2677.3 cm^{-1} 에 위치하고 Single Lorentzian 형태로 이로부터 제작된 그래핀이 결정성이 매우 우수한 단층 그래핀임을 알 수 있다. 한편 플라즈마 처리 이후에는 D-와 D'-band가 나타나며 2D-band의 강도가 감소한다. 이것은 그래핀이 플라즈마에 노출됨에 따라 도핑효과 뿐만 아니라 플라즈마 내부의 양이온들은 전기장에 의하여 음극 쪽으로 가속되어 이온조사 효과에 의한 그래핀의 손상이 야기되기 때문이다. 하부전극이 음극일 경우 상부전극이 음극일 때보다 D-와 D'-band의 강도 증가폭과 2D-band의 강도 감소폭이 더욱 크며, 이는 샘플이 위치한 하부전극이 음극일 경우 이온조사에너지(E_i)가 크기 때문이다. 이온조사에너지는 다음의 식을 따른다¹².

$$E_i = e(V_p - V_t) \quad (1)$$

여기서 e 는 전하량, V_p 와 V_t 는 각각 플라즈마 전위와 타겟 기관의 전위이다. 상부음극의 경우 그래핀이 놓이는 하부전극은 접지상태가 되어 $V_t = 0$ 이고 하부음극의 경우 V_t 는 인가전압인 -450 V이므로 상부음극일 때 이온조사에너지가 작다. 따라서 상부음극이 이온조사에 의한 그래핀의 구조적인 결함형성을 최소화하며, 효율적인 도핑에 적합함을 알 수 있다. 이러한 이유로 본 연구에서는 상부음극 시스템을 사용하여 그래핀의 질소도핑을 도모하였다.

그래핀의 질소도핑에 대한 인가전력의 영향을 확인하기 위하여 인가전압을 -450 V부터 -650 V로

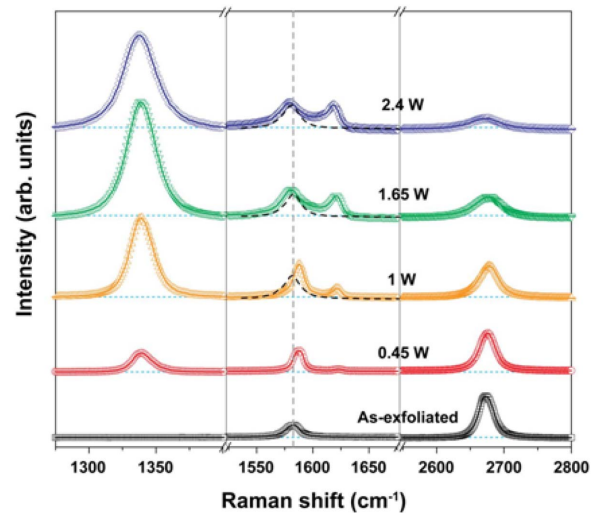


Fig. 2. Raman spectra of as-exfoliated and plasma-treated graphenes with various plasma power from 0.45 W to 2.4 W for 10 sec.

변경하여 0.45 , 1 , 1.65 , 2.4 W의 전력으로 플라즈마를 방전하고 10 초간 그래핀을 처리하였다. 그림 2는 플라즈마 처리전과 다양한 인가전력으로 플라즈마 처리한 그래핀의 라만 스펙트럼이며, 그림 3(a)와 3(b)는 그림 2로부터 측정된 인가전력의 변화에 따른 I_D/I_G , $I_{D'}/I_G$, I_G/I_{2D} 를 나타낸 그래프이다. 인가전력이 증가함에 따라 D-와 D'-band의 강도는 증가하고 2D-band의 강도는 감소하여, 2.4 W의 높은 전력을 인가하여 플라즈마 처리한 경우에는 I_D/I_G 와 $I_{D'}/I_G$ 가 0에서 각각 4.7 과 0.55 로 크게 증가하고 I_G/I_{2D} 의 경우에도 0.18 에서 1.03 으로 급증함을 확인할 수 있다(그림 3(a), (b)).

이러한 결과는 플라즈마 처리된 그래핀의 구조적인 손상이 야기되었기 때문이며, 그 원인으로는 높은 인가전력은 플라즈마 내부에 존재하는 이온의 에너지와 밀도가 높기 때문에 낮은 전력과 비교하여 이온조사효과가 크기 때문이다. 더욱이 상부음극 시스템을 사용하여 이온조사효과를 낮추었음에도 불구하고 높은 전력의 플라즈마처리는 그래핀의 도핑과 함께 그래핀의 구조적인 손상도 야기됨을 알 수 있다. 따라서 적합한 전력을 인가하여 그래핀의 구조적인 손상을 최소화하며 효율적인 도핑을 도출하는 것이 요구된다. 한편 0.45 W와 1 W의 낮은 전력을 인가하여 플라즈마 처리한 경우에는 I_D/I_G , $I_{D'}/I_G$, I_G/I_{2D} 의 증가량이 작은 것을 확인할 수 있다(그림 3(a), 3(b)). 이러한 결과는 소수의 높은 에너지를 갖는 이온의 조사효과와 함께 질소도핑에 의한 치환 및 흡착에 의하여 그래핀의 sp^2 결함의 길이가 변화하여 나타난 결과로 사료된다.

한편 라만 분광법은 그래핀의 구조적인 특징뿐만

아니라 도핑효과를 확인할 수 있는 매우 유용한 분석기법이다. J. Yan *et al.*와 A. Das *et al.*은 그래핀의 전기적 도핑과정에서 도핑된 그래핀의 G-band 위치(ω_G)의 up-shift와 반치폭($FWHM_G$ Full width at half maximum, FWHM)의 감소를 보고하였다^{13,14}. 본 연구에서도 플라즈마 처리된 그래핀의 도핑정도를 ω_G 와 $FWHM_G$ 의 변화를 통하여 확인하였다. 그림 3(c)에 플라즈마 처리전과 다양한 인가전력으로 플라즈마 처리한 그래핀의 라만스펙트럼으로부터 측정된 G-band의 ω_G 와 $FWHM_G$ 를 나타낸 그래프이다. 1.65 W와 2.4 W의 전력을 인가하여 플라즈마 처리한 경우 ω_G 는 단파장 쪽으로 2 cm^{-1} 정도 소폭

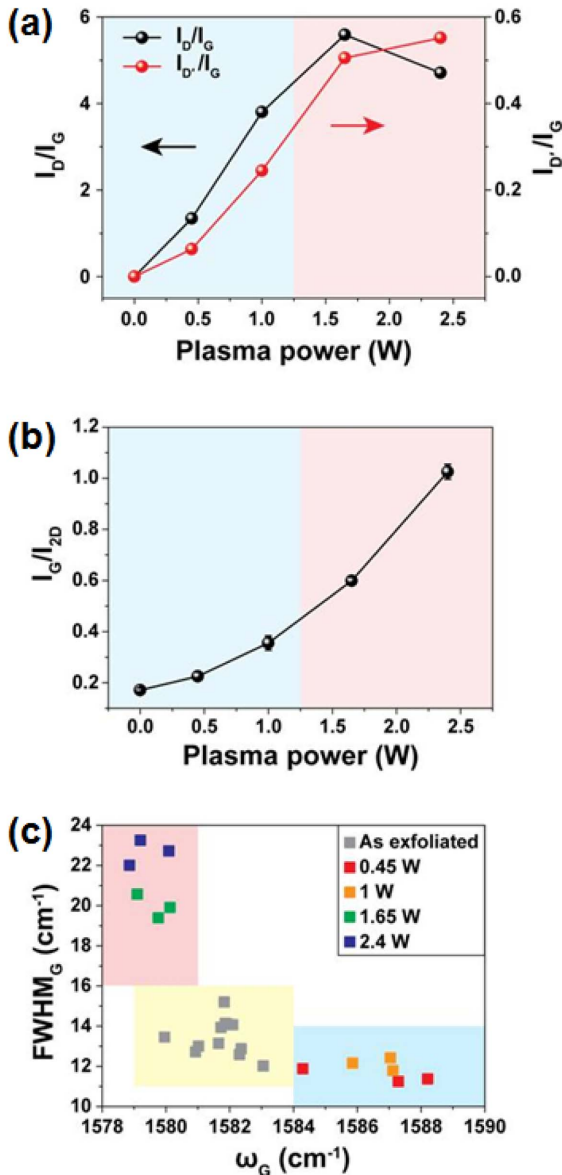


Fig. 3. (a) I_D/I_G and $I_{D'}/I_G$ (b) I_G/I_{2D} , and (c) ω_G and $FWHM_G$ of as-exfoliated and plasma-treated graphene with various plasma power from 0.45 W to 2.4 W.

down-shift하며, $FWHM_G$ 는 7.5 cm^{-1} 가량 급증함을 확인할 수 있다. 이는 라만 결과와 같이 높은 이온 에너지와 밀도에 의해 그래핀에 구조적인 결함이 형성되어 나타난 결과로 사료된다. 반면에 0.45 W와 1 W의 전력을 인가하여 플라즈마 처리한 경우 ω_G 는 장파장 쪽으로 5 cm^{-1} 정도 up-shift하며, $FWHM_G$ 는 2 cm^{-1} 가량 감소함을 확인할 수 있다. 이는 전형적으로 그래핀이 도핑되었을 때 나타나는 결과이며 플라즈마 처리를 통하여 질소원자, 이온, 라디칼들의 치환 및 흡착에 의하여 그래핀이 도핑되어 나타난 결과로 사료된다. 한편 그래핀의 도핑레벨은 ω_G 의 변화량을 통하여 계산이 가능하다고 알려져 있으며¹⁵, 이를 통해 계산된 최적조건에서 도핑된 그래핀의 도핑 레벨은 $1.8 - 2.1 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ 임을 확인하였다. 이러한 결과로부터 그래핀의 효율적인 도핑을 위해서는 1 W이하의 낮은 인가전력이 요구됨을 확인할 수 있었다. 더욱이 0.45 W의 경우 1 W와 비교하여 G-band의 ω_G 와 $FWHM_G$ 는 유사하지만 I_D/I_G , $I_{D'}/I_G$ 가 낮아 그래핀의 손상을 최소화하는 동시에 효율적으로 도핑이 가능하여, 최적의 도핑을 위한 인가전력은 0.45 W임을 확인하였다.

그림 4는 -450 V의 전압을 인가하여 0.45 W의 전력으로 플라즈마를 방전하여 각각 3, 5, 10, 30, 60초 동안 플라즈마 처리한 그래핀의 라만스펙트럼이며, 그림 5(a), 5(b), 5(c)는 각각 그림 4의 라만 스펙트럼으로부터 얻어진 플라즈마 처리시간별 I_D/I_G , $I_{D'}/I_G$, I_G/I_{2D} 그리고 ω_G 와 $FWHM_G$ 를 나타낸 그래프이다. 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 D-와 D'-band의 강도가 증가하여 I_D/I_G 와 $I_{D'}/I_G$ 이 초기의 0에서 각각 5.17과 0.34로 증가함을 확인하였다(그림 5(a)). 반면에

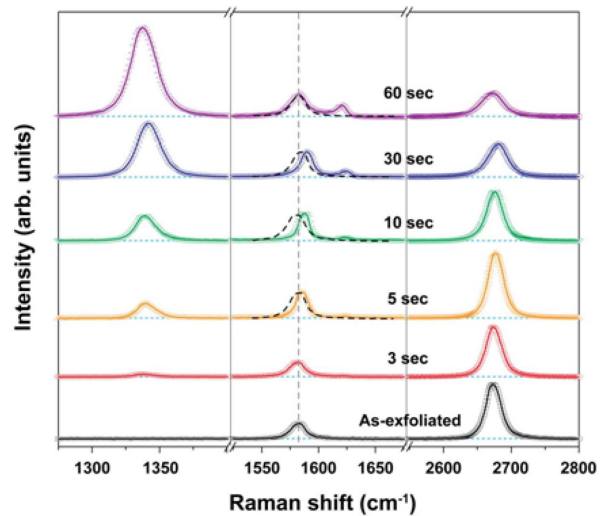


Fig. 4. Raman spectra of as-exfoliated and plasma-treated graphenes with various treatment time from 3 sec to 60 sec at plasma power of 0.45 W.

2D-band의 강도는 처리시간이 증가함에 따라 점차 감소하여 I_G/I_{2D} 값이 0.18에서 0.35로 증가함을 확인하였다(그림 5(b)). 이러한 결과는 처리시간이 길어짐에 따라 이온 플럭스(flux)의 증가로 이중원소인 질소원자의 도핑 및 이온조사효과에 의해 그래핀의 결함이 증가하여 나타난 결과로 사료된다. 3초의 플라즈마처리 후 ω_G 와 $FWHM_G$ 의 변화가 거의 없는 반면 처리시간이 5, 10초로 증가할수록 ω_G 가 3-4 cm^{-1} 가량 up-shift하고 $FWHM_G$ 는 2 cm^{-1} 정도 감소한 것을 확인하였다(그림 5(c)). 이는 처리시간이 증가함에 따라 도핑의 효과가 증가하여 나타난 결과

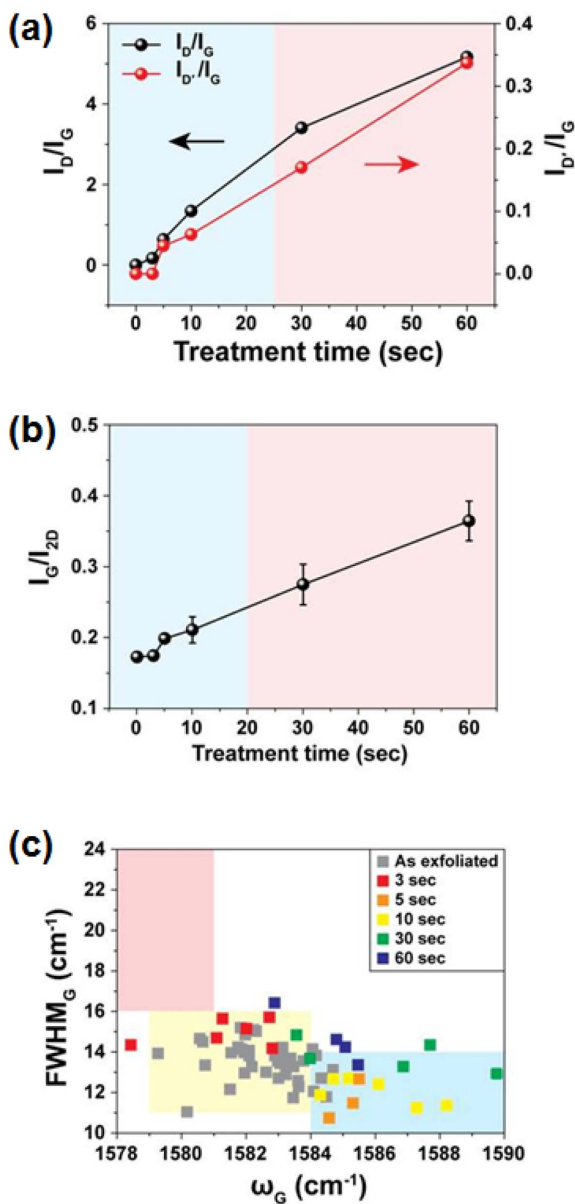


Fig. 5. (a) I_D/I_G and $I_{D'}/I_G$ (b) I_G/I_{2D} , and (c) ω_G and $FWHM_G$ of as-exfoliated and plasma-treated graphene with various treatment time from 3 sec to 60 sec.

이다. 하지만 30, 60초의 장시간 플라즈마 처리는 오히려 그래핀의 구조적인 손상이 증가하여 I_D/I_G , $I_{D'}/I_G$ 와 I_G/I_{2D} 가 급격히 증가하며, ω_G 의 변화량은 매우 작고 $FWHM_G$ 은 소폭 증가한 것을 확인할 수 있다(그림 5(a), 5(b), 5(c)). 이러한 결과로부터 그래핀이 플라즈마에 노출되는 시간의 증가는 도핑효과뿐만 아니라 이온플럭스의 증가로 인하여 이온조사에 의한 그래핀의 구조적인 손상을 유발할 수 있어, 효율적인 그래핀 도핑을 위해서는 적합한 처리시간이 존재함을 확인하였다. 본 연구에서는 0.45 W의 전력으로 플라즈마를 방전하여 10초간 처리한 경우가 그래핀의 구조적인 결함을 최소화하며 효율적으로 질소 도핑할 수 있는 최적조건임을 확인하였다.

최적조건에서 플라즈마 처리된 그래핀의 도핑효과를 확인하기 위하여 XPS분석을 수행하였다. 그래핀은 T-CVD법을 이용하여 합성 하였으며, 최적 조건인 상부음극 시스템을 이용하여 0.45 W의 전력을 인가하여 10초간 플라즈마 처리한 뒤 분석하였다. 플라즈마 처리 전과 후의 C 1s와 N 1s 피크를 그림 6에 나타내었다. 플라즈마 처리 후 amine (NH_2), hydroxyl(OH), carboxyl(COOH)등 친수성을 부여하는 표면작용기의 형성으로 인하여 그래핀의 표면이 친수처리 되어 접촉각이 71° 에서 61.5° 로 감소하였으며, 287.3 eV에 존재하는 C-N 결합에 의한 피크의 강도가 증가함을 확인할 수 있다(그림 6(a), 6(b)). 또한 N 1s피크의 강도가 플라즈마 처리 후 3배가량 증가한 것을 통해 그래핀의 질소 도핑을 확인하였다(그림 6(c), 6(d)). 매우 낮은 강도이지만 플라즈마 처리되지 않은 그래핀의 N 1s피크는 전사과정에서 기인한 것으로 사료된다. 한편 플라즈마 처리 후 형성되는 C-N결합의 종류들로는 Pyridinic N (398 eV), amine group (399.1 eV), Pyrrolic N (400.2 eV),

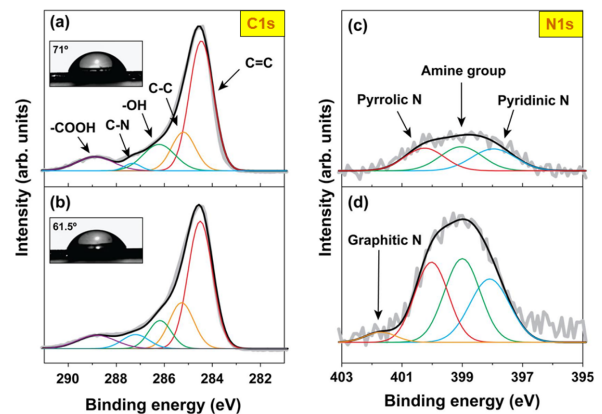


Fig. 6. XPS spectra of C 1s peak and N 1s peak. (a) and (c) as-exfoliated and (b) and (d) plasma-treated graphene at 0.45 W for 10 sec.

Graphitic N (401.7 eV)가 존재하며¹⁶⁾, 플라즈마 처리 후 Graphitic N결합보다는 Pyridinic N, amine group, Pyrrolic N결합에 의한 그래핀의 도핑이 우세한 것을 확인하였다. 도핑의 정도는 N 1s피크와 C 1s피크의 강도비(N 1s/C 1s)를 통하여 확인하였으며, 플라즈마 처리 전 2%에서 처리이후 6%로 질소 도핑됨을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 직류방전 플라즈마를 이용하여 암모니아 플라즈마를 방전하여 처리함으로써 그래핀의 질소도핑을 도모하였다. 이온조사 에너지를 줄이기 위하여 상부음극구조를 사용하였으며, 기판을 접지상태로 설정하였다. 인가전력과, 처리시간을 변수로 이들이 도핑에 미치는 영향을 고찰하고 그래핀의 구조적인 손상을 최소화하는 최적의 도핑조건을 도출하였다. 실험 결과, 상부음극, 인가전력 0.45 W, 처리시간 10초의 조건에서 그래핀의 효율적인 도핑이 가능하였다. 라만결과로부터 계산된 도핑레벨은 $1.8 - 2.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 이며, XPS결과로부터 6%의 도핑 정도임을 알 수 있었다.

Acknowledgment

본 연구는 2014년도 강원대학교 학술연구구성비로 연구하였음. 본 연구의 분석은 강원대학교 공동실험실습관에서 진행되었음.

References

1. M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* 8 (2008) 3498.
2. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* 321 (2008) 385.
3. F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6 (2007) 652.
4. W. H. Shin, H. M. Jeong, B. G. Kim, J.K. Kang, J. W. Choi, *Nano Lett.* 12 (2012) 2283.
5. L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* 458 (2009) 877.
6. X. Li, H. Wang, J. T. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 15939.
7. Y. C. Lin, C. Y. Lin, P. W. Chiu, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 133110.
8. Y. Wang, Y. Shao, D. W. Matson, J. Li, Y. Lin, *ACS Nano* 4 (2010) 1790.
9. B. J. Lee, G. H. Jeong, *Appl. Phys. A* 116 (2014) 15.
10. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401.
11. L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.* 473 (2009) 51.
12. M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Wiley Interscience (1994).
13. J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, A. Pinczuk, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 166802.
14. A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. K. Sood, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 210.
15. C. Stampfer, F. Molitor, D. Graf, K. Ensslin, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 241907.
16. Y. Nakayama, F. Soeda, A. Ishitani, *Carbon* 28 (1990) 21.