

# 각 분해능 광전자 분광기법을 활용한 그래핀 물성 연구

<https://doi.org/10.5757/vacmac.5.2.4>

황춘규, 강민희 | 부산대학교 물리학과

## Angle-resolved photoemission study on novel properties of graphene

Choongyu Hwang, Minhee Kang

The research field of graphene has been rapidly expanded ever since its first experimental realization of Dirac fermions in 2005, due to the fundamental importance in physics as a new paradigm for relativistic condensed matter physics as well as a potential building block for next generation device applications. Most of the intriguing physics observed so far in graphene can be traced to its peculiar electron band structure, which is in analogy with relativistic Dirac fermions. This article reviews recent progress in graphene research that has been done using angle-resolved photoemission technique, the most direct probing tool of the electron band structure. In particular, we discuss a few examples of novel properties so far explored ranging from the basic electron band structure to complicated many-body interactions.

### 서론

그래핀은 탄소 원자 한층이  $sp_2$  형태의 혼성결합을 통해 벌집 모양을 이루고 있는 물질이다. 1940년대에 이론적으로 예측된 이 물질은 지난 수십년간 다른 탄소 동소체인 3차원계의 흑연(graphite), 1차원계의 탄소 나노튜브(carbon nanotube), 그리고 0차원계인 풀러린(fullerene)을 구성하는 기본 물질이지만, 2차원계가 가지는 열적 불안정성으로 인해 실제 존재하지는 않는 물질로 알려져왔다 [1,2]. 이러한 관점은 2004년 흑연으로

부터 그래핀이 처음 박리됨으로써 바뀌기 시작하였고, 2005년 그래핀에 존재하는 전자가 디랙 페르미온(Dirac fermion) 입자의 성질을 가지고 비정상적인 양자 홀 효과(abnormal quantum Hall effect)를 보인다는 것이 증명됨에 따라 그래핀에 대한 연구는 폭발적으로 증가하였다 [3,4].

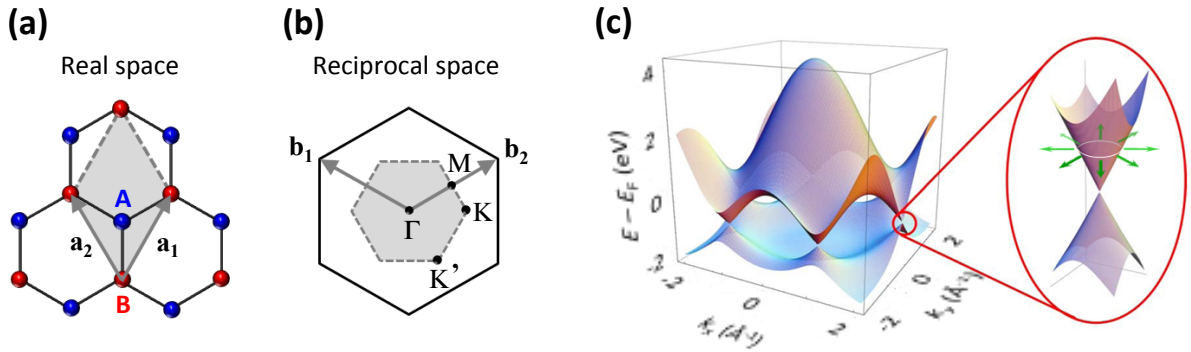
그래핀의 단위 격자(unit cell)는 2개의 탄소 원자로 구성되어 있으며, 각 탄소 원자는 4개의 최외각 전자를 가지고 있다. 이들 중 3개의 전자는 강한 공유 결합인  $\sigma$  결합에 참여하여 그래핀에 강한 기계적 성질을 부여한다. 나머지 1개의 전자는 비교적 약한 반데르발스 결합인  $\pi$  결합에 참여하며, 그래핀에 다양한 놀라운 물성을 부여한다. 후자에 대해서는 1950년대에 이미 밀접 결합 모델(tight-binding model)을 토대로 연구되었으며 다음과 같은 에너지와 파수(또는 운동량)의 상관관계를 가진다.

$$E(k) = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3} k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right)}$$

여기에서  $\pm$  부호는 각각 그래핀의 전도 전자대(conduction band)와 원자가 전자대(valence band) 혹은  $\pi$  와  $\pi^{*}$  전자대 나타내고,  $\gamma \approx 3 \text{ eV}$  는 최근접 이웃에 대한 깁스 튀기 적분(nearest neighbor hopping integral)이며,  $a = 2.46 \text{ \AA}$  는 그림 1(a)에서 보는 바와 같은 그래핀 단위 셀의 기준 벡터(basis of the unit cell)인  $a_1$ 과  $a_2$ 의 크기이다. 이러한 전자의 에너지와 운동량

### 〈저자 약력〉

- 황춘규 교수는 2008년 포항공과대학교에서 박사학위를 받았다. 미국 로렌스 버클리 국립 연구소의 박사 후 연구원을 거쳐, 2013년부터 부산대학교 물리학과에서 교수로 재직 중이다. (ckhwang@pusan.ac.kr)
- 강민희 연구원은 부산대학교 물리학과에 재학 중이다. (lilly9486@naver.com)



[Fig. 1] (a-b) Graphene unit cell in (a) real and (b) reciprocal lattice space. (c) Graphene  $\pi$  and  $\pi^*$  bands obtained within the tight-binding formalism [5]. Inset shows almost linear energy-momentum dispersion near charge neutral point and the green arrows denote pseudo spin nature of charge carriers in graphene.

의 상관관계는 그림 1(b)에서 볼 수 있는 역격자 공간에서 정의되며, 전도 전자대와 원자가 전자대는 그림 1(c)과 같다. 각 탄소 원자는 1개의 전자를 가지고 있기 때문에, 외부 영향이 없는 그래핀은 원자가 전자대가 완전히 채워지고 전도 전자대는 완전히 비워진 채로 존재하며, 이 때 페르미 면(Fermi surface)은 그림 1(c)에서와 같이 두 밴드가 브릴루앙 존 모서리(Brillouin zone corner)에서 만나는 여섯 개의 점으로 이루어진다. 이 여섯 개의 점은 이상적으로 상태밀도(density of states)가 0인 지점으로, 이것이 그래핀을 에너지 갭이 없는 반도체 혹은 반금속(semimetal)이라고 부르는 이유이다. 페르미 준위(Fermi energy) 근처에서 전자의 에너지와 운동량의 상관관계는 거의 선형에 가깝다. 즉, 위의 밀접 결합 모델에 의한 전자 구조는 다음과 같이 근사되며

$$E(k) = \pm \frac{\sqrt{3}a}{2} \gamma |k| = \pm \hbar v_F k$$

이때 그래핀에 속하는 전자의 페르미 속도는  $10^6$  m/s에 달한다. 이러한 근사식은 아인슈타인의 상대론,  $E(k) = \pm \sqrt{m^2 c^4 + \hbar^2 c^2 p^2}$ , 에 기반한 디랙 페르미온(Dirac fermion)에 대한 수식과 유사하며 빛의 속도  $c$ 가 그의 1/300에 해당하는 그래핀의 페르미 속도로 바뀐 경우로 이해될 수 있다. 이것이 그래핀에 존재하는 전자를 디랙 페르미온, 상태 밀도가 0인 지점을 디랙 에너지(Dirac energy)라고 부르는 이유이다.

### 각 분해능 광전자 분광법

벌집모양의 구조에 기인하는 독특한 그래핀의 전자 구조는 그림 1(c)의 연두색 화살표로 표시된 가상 스핀

(pseudo spin)의 특성과 더불어 그래핀에 놀라운 물성을 유도한다. 전자가 가지는 이러한 특성을 확인할 수 있는 가장 강력한 방법론은 각 분해능 광전자 분광법(angle-resolved photoemission spectroscopy: ARPES)이다. ARPES는 아인슈타인의 광전 효과를 이용하는 방법으로 물질에 입사된 빛에 의해 방출되는 전자의 에너지와 방출 각을 측정한다. 에너지와 운동량 보존을 고려하면, 이러한 정보는 물질 내에서 전자가 가지고 있던 에너지와 운동량의 상관관계를 직접적으로 측정하는 것을 가능케하고, 이 결과를 토대로 전자 구조 뿐만 아니라, 전하 밀도(charge carrier density), 페르미 면, 페르미 속도 등과 같은 물질의 기본적인 정보를 측정할 수 있다. 또한, 광전 효과에 의해 전자가 방출됨에 따라 정공(hole)이 물질 내부에 생성되고, 이 정공이 다시금 전자로 채워지는 과정에서 전자는 주변의 또 다른 전자나 격자 혹은 다른 저에너지 들뜸현상(low energy excitations)과 상호작용을 한다. 이 상호작용에 의해 전자가 얻는 에너지를 자체 에너지(self-energy)라고 하며, 이에 따라 전자의 에너지-운동량 상관관계가 변화되고, 또 이 상호작용의 수명(lifetime)에 따라 에너지 스펙트럼의 반치폭이 변화한다. 즉, ARPES로 관찰되는 전자의 에너지-운동량 상관관계를 분석함으로써, 물질 내부에서 전자가 겪게되는 다체운동(many-body effects)에 대한 정보 또한 직접적으로 이해할 수 있게 된다.

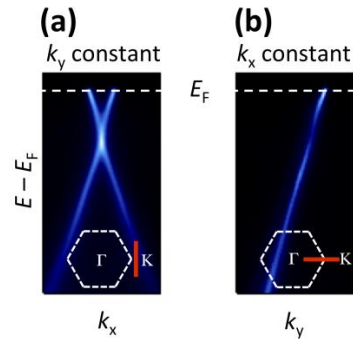
### ARPES로 측정된 그래핀의 전자 구조

그래핀 시료는 주로 세 가지 방법으로 준비되며, 이는 (⊖) 기계적 박리법, (⊔) Cu, Ir, Ni, Rh, Pt, Pd, Co 등

과 같은 금속 기판 혹은 TiC, TaC, WC와 같은 탄소계 기판 위에서 탄소를 포함하는 기체(hydrocarbon gas)를 이용하는 성장법, (c) Ru과 같은 탄소 불순물을 포함하는 금속 기판에서 열처리에 의한 분리 (segregation)를 이용하는 방법, 그리고 (iv) SiC에서 열적 분할(thermal decomposition)에 의한 성장법이 포함된다. 이들 중 네 번째 방법으로 SiC 위에 제작된 그래핀을 ARPES 기법을 이용하여 측정한 결과는 그림 2와 같다. 하얀 점선으로 표시된 그래핀 단위 격자에서  $\Gamma$ K방향에 대해 수직 방향과 평행 방향(빨간 실선)으로 측정한 결과는 각각 그림 2(a)와 2(b)이다. 이들 데이터에서 밝기는 측정된 광전자(photo-emitted electron)의 세기를 나타내며, 어두운 부분은 해당 에너지와 운동량을 가진 전자가 그래핀 내부에 존재하지 않거나 혹은 측정되지 않는다는 것을 의미한다. 페르미 에너지  $E_F$  이상의 영역 역시 페르미-디랙 분포(Fermi-Dirac distribution)에 의해 전자가 존재하지 않는 영역이므로 광전자가 측정되지 않는다. 즉, ARPES 기법을 통해 그래핀이 디랙 에너지 근처에서 가지는 전자 구조를 직접적으로 측정할 수 있으며, 이를 통해 이론적으로 예측되는 그림 1(c)와 같은 전자 구조가 실제 존재함을 증명할 수 있다.

측정하는 방향에 따라 그림 2(a)에서 볼 수 있는 두 개의 콘이 위 아래로 맞닿아 있는 형태로 측정되는 광전자 분포가 그림 2(b)에서 볼 수 있듯이 한쪽 방향의 광전자의 세기가 완전히 사라진 선 형태의 광전자 분포로 바뀌어 측정되기도 한다. 이러한 현상은, 전자 구조는 여전히 두 개의 콘이 맞닿아 있는 형태로 존재하지만, 특정 방향의 광전자가 측정되지 않기 때문이다. 이렇게 특정 방향에 대해 비 등방적으로 측정되는 광전자의 세기는 빛의 편광성이 90도 회전함에 따라 한 층 그리고 두 층 그래핀에서 각각 180도와 90도를 회전하며, 이는 각 그래핀이 가지는  $\pi$  그리고  $2\pi$  베리 위상(Berry phase) 혹은 그래핀에 존재하는 전자가 일정한 에너지의 운곽(constant energy contour)을 한바퀴 돌 때 가지게 되는 가상 스핀의 회전수(pseudo spin winding number)에 기인한다 [6]. 이 결과는 ARPES가 물질의 전기적 특성에 대한 기본 정보 뿐만 아니라, 그 물질 내부에 존재하는 전자의 양자 상태가 가지는 위상에 대한 정보 역시 제공할 수 있다는 것을 보여준다.

그래핀의 두께가 증가함에 따라 그래핀 층 간의 상호작용은 각 층에 존재하는 전자가 가지는 에너지를 변화시킨

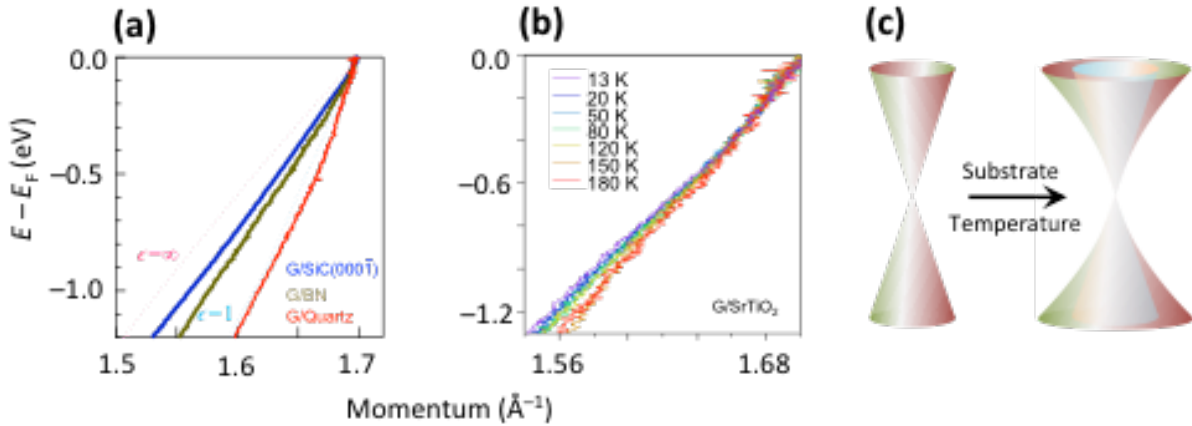


[Fig. 2] (a-b) ARPES intensity maps taken from epitaxial graphene on an SiC(0001) substrate (a) perpendicular and (b) parallel to the  $\Gamma$ K direction of the graphene unit cell.

다. 따라서, ARPES는 전자 구조의 측정으로부터 그래핀의 두께에 대한 정보를 직접적으로 제공한다 [7]. 이러한 방법을 이용하여 확인된 두 층 그래핀은, 기판의 존재에 의해 각 그래핀 층이 겪는 전기적 위치에너지가 다르기 때문에, 디랙 에너지에 에너지 갭을 가진다. 표면에 알칼리 금속인 K를 흡착시키면, 각 그래핀 층이 겪는 전기적 위치에너지의 상대적 크기가 조절되고, 이로 인해 에너지 갭의 제어 또한 가능해진다 [8]. 그러나 한 층, 두 층, 그리고 세 층 그래핀의 디랙 에너지에는 ARPES 데이터를 분석하는 방법에 따라 에너지 갭 혹은 다체운동에 의한 효과가 존재한다는 서로 상반된 보고가 있었다 [9,10]. 실험적으로 기판에 의한 효과가 줄어들면 전자와 플라즈몬(plasmon)의 상호작용에 의해 플라즈마론(plasmaron) 밴드가 디랙 에너지 근처에서 강하게 존재한다는 실험적 보고가 있었으나 [11], 잘 정의된 플라즈마론 밴드는 존재하지 않는다는 이론적 보고 또한 있었다 [12].

### ARPES로 연구하는 그래핀의 다체운동

그래핀은 탄소 원자 한 층으로 구성된 상온 상압에서 구현할 수 있는 가장 얇은 2차원 물질이다. 전자가 경험하는 상호작용은 차원이 감소함에 따라 열적/양자 요동에 의해 민감하게 반응한다. 뿐만 아니라, 그래핀은 그 화학적 불활성으로 인해 2차원계로서 안정하게 존재할 수 있기 때문에, 차원의 효과에 의한 강한 전자간의 상호작용을 구현할 수 있는 모델 시스템이 될 수 있다. 그래핀에서 전자가 디랙 에너지까지 채워져 있는 경우를 전하 중성 그래핀(charge neutral graphene)이라 일컫는데, 이때 전자간의 상호작용에 특이점(singularity)이 존재하는



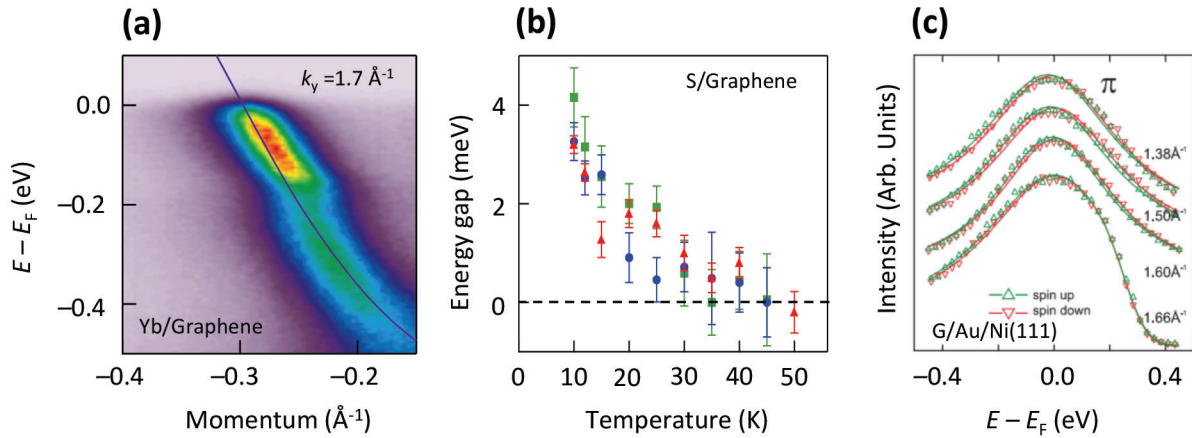
[Fig. 3] (a) The electron band structure of graphene on three different dielectric substrates, quartz, BN, and SiC [15]. (b) The electron band structure of graphene on SrTiO<sub>2</sub> taken at several different temperatures [16]. (c) Schematics of the change in the electron band structure of charge neutral graphene via substrate and temperature.

것이 이론적으로 예측되었으며, 이로 인해 그래핀의 전자가 주위의 다른 전자와의 상호작용에 의해 얻게 되는 자체 에너지는 보통의 금속을 기술하는 이론인 페르미 액체 이론(Fermi liquid theory)에 해당하는 에너지에 선형 비례하는 형태가 아닌 로그함수의 형태를 가진다. 이는 전자 간의 상호작용이 강하게 작용하여 페르미 액체의 경계치에 해당하는 경우에 대한 이론적 예측과 유사하다 [13]. 또한, 전하가 주입된 그래핀은 페르미 속도와 전자 간의 상호작용의 세기가 반비례하는 페르미 물성을 보이는 반면, 전하 중성 그래핀은 페르미 속도가 전자 간의 상호작용의 세기에 비례하는 비페르미 물성을 가질 것이라는 것이 이론적으로 예측되기도 하였다 [14]. 실제로 전하 중성 그래핀은, 그림 3(a)에서 보는 바와 같이, 유전 기판(dielectric substrate)에 의한 그래핀의 전기적 위치에 대한 가리기(screening) 효과가 줄어들수록 전자 구조가 점점 더 강하게 휘어지는 로그 함수의 형태와 더불어 증가하는 페르미 속도를 보인다 [15]. 이는 전하 중성 그래핀이 비페르미 물성, 즉, 전자간의 강한 상호작용을 보인다는 직접적인 증거가 된다. 이러한 전자간의 상호작용은 기판의 유전성 뿐만 아니라 온도에 의해서도 제어된다. 전하 주입, 가리기 효과, 그리고 그래핀의 휘어짐과 같은 기판의 효과가 거의 무시될 수 있을 때, 전하 중성 그래핀의 전자 구조가 가지는 로그 함수 형태의 휘어짐은, 그림 3(b)에서 볼 수 있는 것과 같이, 온도가 낮아짐에 따라 더 증가하며 이는 증가한 전자간의 상호작용에 기인한다 [16]. 이 결과는 그래핀에 존재하는 전자들의 상호작용이 온도가 낮아질수록 강해져 그래핀의 열 전도도

가 보통의 금속이 따르는 비더만-프란츠(Wiedemann-Franz) 법칙을 위배하게 된다는 연구 결과와 유사하다 [17].

그래핀을 쌓아올린 층상 구조를 가지는 흑연은 알칼리(Alkali), 알칼리토(Alkali-earth), 그리고 희토류(rare-earth) 금속의 사이넣기(intercalation)에 의해 초전도 현상을 보이며, 이 현상의 원인으로 전하의 이동, 층간 상태(interlayer state), 혹은 전자-포논 상호작용(electron-phonon coupling) 등이 고려되어졌다 [18]. 반도체 기판 위에 형성된 그래핀은 이러한 복잡 현상을 간접적으로 이해할 수 있는 좋은 재료가 된다. 전하 중성 그래핀은 포논과의 상호작용에 참여할 수 있는 전자가 없기 때문에 전자-포논 상호작용이 무시될 수 있을 정도로 작지만, 전하 밀도가 증가할수록 전자-포논 상호작용이 증가할 것으로 예측된다 [19]. 하지만, 그래핀에서의 전자-포논 상호작용은 전하 밀도의 변화 뿐만 아니라 전자-전자 상호작용과 밀접한 관련이 있다는 것이 밝혀졌으며 [20], Li, Yb, 그리고 Ca 등이 흡착될 경우, 강한 전자-포논 상호작용이 일어나는 것이 측정되었고, 이를 통해 임계 온도가 6 K에 해당하는 초전도 갭이 ARPES를 통해 측정되었다 [21-23]. 이러한 강한 전자-포논 상호작용은, 그림 4(a)에서 볼 수 있듯이, 기존의 밴드 계산에서는 예측되지 않는 포논 에너지에서의 전자 구조의 꺾임 현상으로 ARPES를 이용하여 측정되며, 이 꺾임 정도를 통해 그 세기가 유추된다.

그래핀은 자성을 연구하는 소재로써도 활용된다. 외부 흡착 원자와의 강한 화학 결합이나 탄소 원자의 국소적



[Fig. 4] (a) Enhanced electron-phonon coupling in graphene decorated by ytterbium [21]. (b) Energy gap opening in graphene decorated by sulfur [30]. (c) Enhanced Rashba-type spin-orbit coupling in graphene on Au/Ni(111) [29].

빈자리(vacancy)는 그래핀에 스핀 편극 상태(polarized spin state)를 유도한다는 것이 예측되었으며, 실제 H, O, 그리고 F가 흡착되거나 탄소 빈자리가 존재할 때 자기 이력곡선(magnetic hysteresis)이 관찰되었다 [24]. 이러한 자기 모멘트는 전도 특성 실험에서 저항의 독특한 온도 의존성을 보여줌으로서 2차원 콘도 효과(Kondo effect)를 유도할 가능성이 있다는 보고도 있었으나 [25], 국소적인 자성 측정 실험에서는 이러한 시료들에서 측정되는 자기 모멘트는 불순물이 존재하는 영역에 국소화되어 있을 뿐, 서로 상호작용을 하지 않기 때문에 자기 질서화(magnetic ordering)를 이루지 않고, 스핀-1/2 상자성(spin-half paramagnetism)이라는 독특한 현상을 보인다 [26]. 스핀 편극 상태는 스핀 분해능이 있는 ARPES로 연구될 수 있으나, 실제 불순물에 의해 야기된 이러한 상태에 대해 스핀 분해능-ARPES를 활용한 연구 결과는 아직 보고된 바 없다. 반면에 국소화된 자기 모멘트가 금속의 성질을 가지는 그래핀에 영향을 미칠 경우, 알케이 케이와이(Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida: RKKY) 상호작용에 의해 그래핀에 자기 질서화가 유도될 가능성이 있다 [27]. 이때 유도된 그래핀의 스핀 상태들 사이의 교환 상호작용(exchange interaction)은 그래핀의 전자 구조에 에너지 갭을 만들어낼 수 있다. 자성을 띠지 않는 S가 그래핀과 SiC 기판 사이에 흡착될 때, S가 기판과의 화학 결합으로 자기 모멘트를 가질 수 있고, 이때 그래핀은 페르미 에너지에서 그림 4(b)와 같은 에너지 갭을 가진다 [28]. 관찰된 에너지 갭의 크기와 갭이 생기기 시작하는 온도 사이의 상관관계는 겹교환 메커니즘(double-

exchange mechanism)에서 기대되는 것과 유사하다. 스핀과 가상스핀의 자유도의 얽힘을 유발하는 상대론적인 효과는 스핀의 축퇴(degeneracy)를 깨뜨리는 소위 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)을 일으키고, 이는 에너지 스펙트럼의 변화를 야기한다. 가볍고 전자가 6개 밖에 없는 탄소의 특성으로 인해, 그래핀이 가지는 이론적인 스핀-궤도 상호작용의 세기는 0.1 meV 이하이다. 하지만, 그래핀이 임의의 곡률을 가지게 되거나 기판에 의해 대칭성이 깨어지면 스핀-궤도 상호작용 뿐만 아니라 혹은 라쉬바(Rashba) 형태의 스핀-궤도 상호작용도 구현이 가능하다. 그래핀이 Au 원자가 흡착된 Ni(111) 기판 위에 존재할 때, 스핀 분해능-ARPES는 그림 4(c)에서 볼 수 있는 것과 같이 각각의 스핀 상태에 대한 정보를 제공한다. 이 시료에서는 스핀 상태의 축퇴가 깨어지는 라쉬바 형태의 스핀-궤도 상호작용이 일어나며, 이때 두 스핀 상태는  $13 \pm 3$  meV의 에너지 차이를 가진다 [29]. Co(0001) 기판 위에 형성된 그래핀과의 비교를 통해 이 스핀-궤도 상호작용은 강자성 기판에 의한 효과가 아닌 무거운 원소인 Au 원자의 근접 효과(proximity effect)에 기인한다고 보고되었으며, 실제 Au와 그래핀의 혼성결합으로 인해 약 10 meV에 해당하는 라쉬바 형태의 스핀-궤도 상호작용에 의한 스핀 상태의 차이가 관찰된 바 있다 [30].

맺음말

그래핀은 그 구조적 특성과 이에 기인하는 독특한 전자

의 상태로 인해 아인슈타인의 상대론에 기반한 양자 전기역학(quantum electrodynamics)을 고체물리계에 적용할 수 있을 뿐만 아니라 다체운동에 의한 복잡한 물리 현상을 이해할 수 있는 모델 시스템으로써 학문적 가치가 높다. 지난 수 십 년간 이론적으로만 연구되던 이 물질이 약 13년전 안정하게 존재할 수 있다는 것이 실험적으로 밝혀졌으며, 독특한 전도 특성 결과를 통해 실제로 상대론적 물리 현상을 보일 수 있음이 증명되었다. 이는 벌집 모양의 구조에 의해 발현되는 전자 구조에 기인하며, ARPES는 이러한 전자 구조를 직접적으로 측정함으로써 그래핀 연구에 많은 기여를 하였다. 이 리뷰에서는 ARPES를 이용해 최근 수행된 그래핀 연구의 몇몇 예를 들어보았다. ARPES는 단순한 전자 구조의 측정을 넘어서 유전 기관과 온도에 의해 제어된 전자와 전자간의 상호작용, 원자 단위의 외부 흡착 물질에 의해 제어된 전자와 포논간의 상호작용, 국소화된 스핀과 그래핀 전도 전자의 스핀과의 상호작용, 그리고 근접 효과에 의해 강화된 스핀과 궤도의 상호작용과 같은 다체운동에 관한 중요한 정보를 제공하였다. 이러한 결과는 그래핀을 통한 2차원 혹은 2차원/3차원 계면에 대한 순수 학문적 연구 뿐만 아니라, 그래핀 본연의 독특한 전기적/자기적 특성을 활용하거나 혹은 이 특성의 임의 제어가 가능하고, 쉽게 구부러지며, 내구성과 함께 다양한 기능성을 가진 미래 소재로의 응용을 위한 소재로의 활용을 위해서도 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

| References |

- [1] P. R. Wallace, Phys. Rev. 71, 622 (1947).
- [2] N. D. Mermin and H. Wagner, Phys. Rev. Lett. 17, 1133 (1966).
- [3] Y. Zhang et al., Nature 438, 201 (2005).
- [4] K. S. Novoselov et al., Nature 438, 197 (2005).
- [5] A. H. Castro Neto et al., Rev. Mod. Phys. 81, 110 (2009).
- [6] C. Hwang et al., Phys. Rev. B 84, 125422 (2011).
- [7] T. Ohta et al., Phys. Rev. Lett. 98, 206802 (2007).
- [8] T. Ohta et al., Science 313, 951 (2006).
- [9] S. Y. Zhou et al., Nat. Mater. 6, 770 (2007).
- [10] A. Bostwick et al., Nat. Phys. 3, 36 (2007).
- [11] A. Bostwick et al., Science 328, 999 (2010).
- [12] J. Lischner et al., Phys. Rev. Lett. 110, 146801 (2013).
- [13] A. Damascelli et al., Rev. Mod. Phys. 75, 474 (2003).
- [14] E. H. Hwang et al., Phys. Rev. Lett. 99, 226801 (2007).
- [15] C. Hwang et al., Sci. Rep. 2, 590 (2012).
- [16] H. Ryu et al., Nano Lett. 17, 5914 (2017).
- [17] J. Crossno et al., Science 351, 1058 (2016).
- [18] G. Csanyi et al., Nat. Phys. 1, 42 (2005).
- [19] M. Calandra and F. Mauri, Phys. Rev. B 76, 205411 (2007).
- [20] D. A. Siegel et al., New J. Phys. 14, 095006 (2012).
- [21] B. M. Ludbrook et al., Proc. Natl. Acad. Sci. 112, 11795 (2015).
- [22] C. Hwang et al., Phys. Rev. B 90, 115417 (2014).
- [23] A. V. Fedorov et al., Nat. Commun. 5, 3257 (2014).
- [24] O. V. Yazyev, Rep. Prog. Phys. 73, 056501 (2010).
- [25] J. -H. Chen et al., Nat. Phys. 7, 535 (2011).
- [26] R. R. Nair et al., Nat. Phys. 8, 199 (2012).
- [27] T. G. Rappoport et al., EPL 96, 27010 (2011).
- [28] C. Hwang et al., Sci. Rep. 6, 21460 (2016).
- [29] A. Varykhalov et al., Phys. Rev. Lett. 101, 157601 (2008).
- [30] D. Marchenko et al., Nat. Commun. 3, 1232 (2012).