

연성 나노소재의 실시간 액상투과전자현미경 분석

In situ Liquid-Cell Transmission Electron Microscopy
for Soft Nanomaterials

박재현 · 이은지 | Jaehyun Park · Eunji Lee

School of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST),
123, Cheomdangwagi-ro, Buk-gu, Gwangju 61005, Korea
E-mail: eunjilee@gist.ac.kr

1. 서론

투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)은 Rayleigh 산란 법칙에 기반하여 전자선을 광원으로 물질의 형상 및 구조 정보를 제공하는 고분해능 영상 분석장비로써, 주사탐침현미경(scanning probe microscope), 주사전자현미경(scanning electron microscope)과 더불어 재료공학, 화학, 생물학을 비롯한 다양한 연구분야에 사용되어 미세구조와 물리·화학·기계적 특성과의 상관관계를 규명할 수 있는 강력한 필수 분석장비 중 하나이다.¹ 투과전자현미경 분석법은 시료의 이차원 영상만을 제공하는 단점이 있지만 복잡한 미세 내부구조를 제공할 수 있다는 장점을 가지고 있어 그 활용범위가 매우 넓다고 볼 수 있다. 금속 및 세라믹을 포함하는 재료공학 분야에서는 물질의 원자 및 결정 구조, 계면 반응 등에 대한 정보를 토대로 물질의 조성 및 물리적 특성, 결합 등을 이해하여 반도체, 촉매, 배터리 분야에 까지 널리 확장 응용되고 있다. 또한, 생물학 분야에서는 단백질, 세포, 세포 소기관은 물론 조직까지 다중스케일의 미세구조를 제공할 수 있다는 점에서 타 영상장비 또는 분광학적 분석기술에 비해 차별화된 장점을 가지고 널리 이용되고 있다.

자연계에서 발견되는 다양한 반응 및 조직적인 기능 발현은 매우 다양한 상(phase)에서 나타나기 때문에 액상을 포함하는 계면에서 일어나는 물질의 물리·화학적 반응을 관찰하는 것은 기본적인 자연 현상을 이해하고, 이를 모방한 새로운 물질의 설계에 대한 영감을 얻을 수 있어 매우 중요하다. 특히, 생체시료는 수분을 함유하고 있어, 수화 상태를 이미징하는 것은 그 구조와 기능을 이해하는데 있어서 필수적이나, 현미경의 작동원리상 실질적으로 물질을 관찰하는데 어려움이 있다. 생체물질은 정교한 구조로 이루어져 있으며 다양한 생화학적 반응을 수반하는데, 투과전자현미경으로부터 가해지는 고에너지의 전자로 인해 물질의 원자가 손실되는 녹아웃(knock out) 현상과 방사선(radiation) 등으로 본연의 구조와 기능이 손상되는 문제가 있다.^{2,3}

또한, 투과전자현미경은 전자회절을 최소화하기 위해 고진공 환경을 가지고 있으므로 수분을 포함한 생체시료 준비에 제약이 있다. 진공에 의해 수화된 시료의 수분이 제거될 경우 본래의 구조를 유지하기 어렵고, 이로 인해 왜곡된 이미지를 제공할 가능성이 크다. 이러한 문제점을 극복하기 위해, 급속도로 물을 동결시키면 비정질

Author



박재현

2017 충남대학교 정밀응용화학과 (학사)
2017 North Dakota State University 화학과 (학사)
2018-현재 광주과학기술원 (GIST) 신소재공학부 (석사과정)



이은지

2002 연세대학교 화학과 (학사)
2005 연세대학교 화학과 (석사)
2009 연세대학교 화학과 (박사)
2009-2010 서울대학교 화학부 (박사후연구원)
2010-2011 University of Massachusetts, Amherst 고분자공학과 (박사후 연구원)
2011-2018 충남대학교 분석과학기술대학원 조교수, 부교수
2018-현재 광주과학기술원 (GIST) 신소재공학부 부교수

의 유리화 얼음이 생성되는 현상에 착안하여 초저온 동결 투과전자현미경(cryogenic-TEM)이 개발되었다.⁴ 수화된 생체 시료를 $10^6 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 이상의 속도로 에탄 또는 프로판에 저온으로 동결고정시킬 때 비침습적인 시료의 보존이 가능하였다.⁵ 동결고정된 시료는 특수홀더를 사용함으로써 투과전자현미경 내부에서 초저온 상태를 유지할 수 있고, 얼음결정의 재생성을 억제하여 비파괴적인 구조 분석이 가능하다. 이러한 분석법의 개발로 수화상태의 단백질 미세구조 관찰이 가능하게 되었고, 2017년 Richard Henderson, Jacques Dubochet 및 Joachim Frank가 노벨화학상을 수상하여 세계적으로 그 중요성을 인정받았다. 최근 투과전자현미경의 성능향상과 고감도 카메라 개발에 힘입어 초저온 동결 투과전자현미경 분석법은 원자 수준의 고분해능을 확보한 기술로 매우 각광받고 있다. 그러나, 고가의 시편 준비장치 및 기기설비가 필요하고, 시료의 고정상(static) 이미지만을 제공하여, 액상에서 실시간으로 일어나는 물질의 동역학적 거동을 규명하는데 있어서는 한계가 있다.⁶

소재의 특성은 내부의 미세구조에 의해 결정된다. 최근 금속·세라믹·콜로이드·고분자 등 소재의 종류가 매우 다양해지고 있으며, 특히 맞춤형, 기능성 소재의 개발은 물론 개발된 소재의 문제점을 파악하고 개선하기 위해서는 물질의 종에 따라 실제 환경에서 일어나는 즉, 복잡한 물리·화학적 반응에 의해 실시간으로 일어나는 미세구조 및 특성의 변화를 분석하는 것이 중요한 실정이다. 이러한 이유로 최근 실시간 투과전자현미경(*in situ* TEM) 분석법의 개발 및 응용이 매우 중요해지고 있다(그림 1).⁷ 실시간 투과전자현미경은 공간 해상도뿐만 아니라 시간 해상도를 가지는 영상을 제공한다.

또한, 현미경 내부에 액체 및 기체 환경을 조성하거나, 응력, 전류, 및 온도 조절 등과 같은 외부자극을 시료에 직접적으로 가하여 물리적·전기화학적 특성의 변화를 실시간으로 분석할 수 있다. 인장 시에 발생하는 미세구조 변화,^{8,9} 전류 제어에 따른 미세구조 및 전기적 특성 변화,^{10,11} 특정 가스분위기에 서 금속산화물의 결정구조 변화¹² 등이 그 예가 될 수 있겠다.

이 중 실시간 액상투과전자현미경(*in situ* liquid-cell TEM) 분석법은 액상에서 물리·화학적 반응에 의해 나타나는 물질의 동역학적 거동을 실시간으로 관찰할 수 있게 해준다. 나노 입자의 핵 생성 및 성장 메커니즘 연구^{13,14}, 이차전지의 전기화학적 반응에 의한 전극 활물질의 나노입자화 및 조밀화,^{15,16} 금속의 부식 메커니즘 규명¹⁷ 등이 그 예이다. 아직까지, 소분자 및 고분자를 포함하는 유기 연성재료의 액상투과전자현미경 적용은 금속대비 낮은 명암차로 이미징이 어려운 실정이다. 그러나, 본 고에서는 실시간 액상투과전자현미경의 개론과 최근 진행되고 있는 관련 연구동향을 간단히 소개하며, 연성재료의 실시간 이미징 나노기술이 나아갈 방향을 생각해 보고자 한다.

2. 본론

2.1 액상셀의 종류와 시편

액상투과전자현미경이 개발되기 전까지는 화학반응에 의해 변화하는 물질의 거동을 관찰하기 위해서 주기적으로 반응을 정지시키고 건조시켜 관찰하였다. 하지만, 실제적인 물질의 거동 정보를 획득하는 것은 불가능하였고, 이에 구획화된 셀(cell)을 이용한 시편 제조법을 개발하게 되었다.¹⁸ 셀은

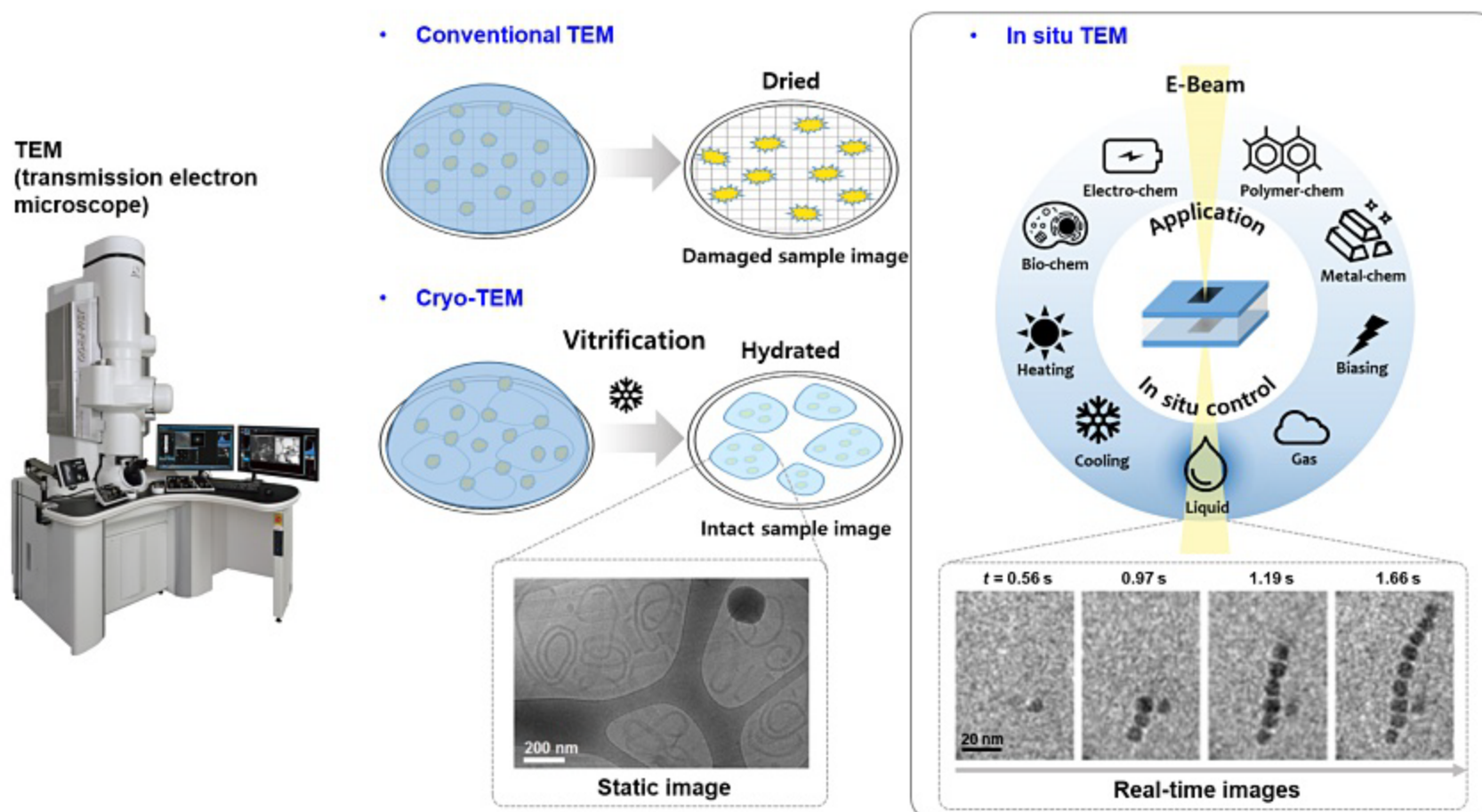


그림 1. 일반적인 투과전자현미경, 초저온 동결투과전자현미경 및 실시간 투과전자현미경의 소개.

물 및 기타 유기 용매를 포함한 대부분의 액체는 증기압이 높기 때문에 고진공하에서 액체를 가둘 수 있으며, 전자빔이 통과할 수 있는 얇은 박막 구조를 가지고 있어야 한다. 기술의 초기 단계에서는 샌드위치 구조로 만든 얇은 알루미늄 포일(foil)을 사용하였고,¹⁹ 최근에는 기능성 Si_3N_4 ²⁰ 및 그래핀(graphene)²¹ 액상셀(liquid cell)이 주로 사용되고 있다(그림 2).

2003년에 최초로 Si_3N_4 박막을 포함한 두개의 실리콘 칩을 에폭시로 봉인한 셀을 이용하여 금 전극 표면에서 구리 클러스터의 화학증착 과정을 관찰하는데 성공하였고,²⁰ 핵생성과 성장단계를 거치는 고전적인 나노입자의 결정화 모델을 입증할 수 있었다. 하지만, 당시의 Si_3N_4 박막은 그 두께가 ~100 nm로 두껍고, 원자밀도가 높아 전자의 투과율(electron transmittance)이 떨어져 낮은 분해능을 제공하였다. 이후 제조기술의 발전으로 더 얇은 ~25 nm 두께의 Si_3N_4 박막제조가 가능해졌고, 더 높은 분해능(1 nm)을 확보하게 되었다.²² Si_3N_4 기반 액상셀은 튜브를 통하여 용액을 주입시키는 것이 가능하여 셀 안에서 용매를 직접 혼합하거나 화학반응을 설계할 수 있고, 온도 및 전기화학적 제어가 가능하다. 그래핀 액상셀은 2012년 실시간으로 백금 나노입자의 성장 과정을 보고하며 처음으로 소개되었다.²¹ 두 장의 그래핀 박막은 서로간의 van der Waals 상호작용에 의해서 서로 접착이 되고 그 사이에 봉입된 용액이 고진공 환경에서 용액상태를 유지할 수 있게 해준다. 일반적으로 100 nm 미만 두께의 액체를 봉입할 수 있다. 그래핀 셀은 Si_3N_4 기반 셀과 비교하여 비교적 얇은 박막 두께를 가지기에 전자빔 산란을 최소화시키고 입사되는 전자빔의 열 및 대전효과에 덜 영향을 받아 더 높은 해상도를 제공한다. 그러나, 구조상 용액을 유동 시키지 못하는 단점이 있으며 직접 제조해야 하는 번거로움이 있다. 준비된 셀은 누출이 없는지 확인한 후 홀더를 사용하여 투과전자현미경 내부로 로딩한다. 액상투과전자현미경은 일반투과전자현미경과 비교했을 때, 이미징 시 더욱 정교한 전자빔 조사선량(dose)의 제어가 필수적이다. 이는 2.2에서 보다 구체적으로 설명하고자 한다.

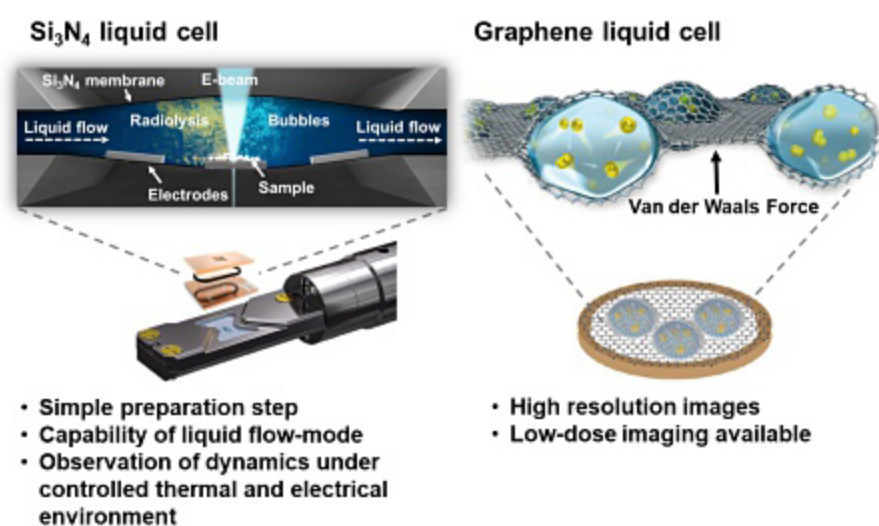


그림 2. Si_3N_4 및 그래핀 액상 셀의 구성과 특징.

2.2 전자빔의 영향을 고려한 이미징

실시간 액상투과전자현미경 기술에 있어서 시료에 대한 전자빔의 영향 및 주변의 화학적 환경의 변화를 고려하는 것은 매우 중요하다. 무기시료에 반해 연성 시료는 전자빔에 훨씬 더 민감한 반응을 보이며, 가속 전자빔의 복사 압력(radiation pressure)은 연성 물질에 전단력(shear force)을 유발할 수 있다. 물론, 타겟 물질의 주위 액체가 전자빔에 의한 전단력을 감소시키는 역할도 할 수 있다.²³

예를 들어, 수용액의 경우 전자빔에 노출될 때 발생하는 물분해 부산물이 시료에 미치는 영향을 고려해야 한다. 전자빔에 의해 물은 다음과 같은 종으로 분해된다: 수화된 전자 e_{aq}^- , 수소 라디칼 $H\cdot$, 하이드록실 라디칼 $OH\cdot$, 수소 H_2 , 과산화수소 H_2O_2 , 수소화수소 H^+ , 산소 O_2 , 수산화물 OH^- . 이 중 라디칼은 수용액의 pH 변화를 야기하여 시료물질을 변화시킬 수 있으므로 전자빔의 조사선량률(dose rate)을 제어해야만 한다. 일반적으로 선량률은 다음 식에 따라 계산할 수 있다,²⁴

$$D_r = I/eA$$

D_r 은 전자빔 조사선량률($e\cdot\text{\AA}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), I 는 빔 전류, e 는 기본 전하(C/electron), A 는 주사 영역($\text{\AA}^2$)을 의미한다. 일정한 선량률에서 물분해 부산물의 농도가 증가하다가 특정 시간 이후로 더 이상 변하지 않으며(그림 3a), 선량률을 증가시키면 따라 더 이상 변하지 않는 물분해 부산물의 농도가 증가한다(그림 3b). 이는 금속나노 입자가 산화 또는 환원되는 것을 통해 간접적으로 확인할 수 있다(그림 3d).

또한, 물분해 부산물 중 하나인 H^+ 에 의해 수용액의 pH 값이 영향을 받는데, 이는 선량률과 수용액의 초기 pH 값에 의해 결정된다. 낮은 조사선량률($\sim 10^{-4} e\cdot\text{\AA}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 혹은 $\sim 10^3$

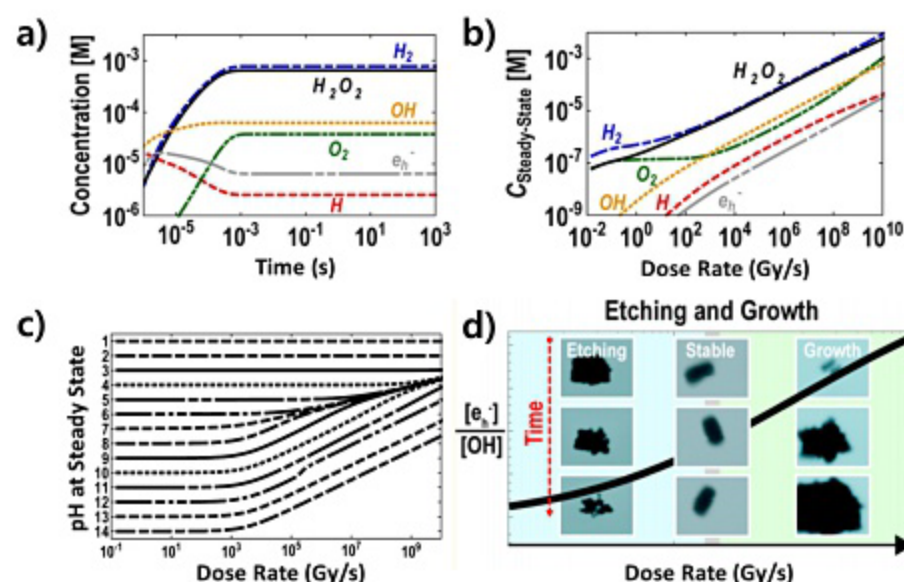


그림 3. 수용액상에서 전자빔의 조사선량(률)이 시료와 용매에 미치는 영향.²⁴ (a) 일정 선량률에서 시간에 따른 물분해 부산물의 농도, (b) 선량률 증가에 따른 물분해 산물의 농도, (c) 선량률의 증가에 따른 pH의 감소, (d) 선량률에 증가에 따라 산화 및 환원되는 금속나노입자의 형상.

Gy·s⁻¹)에서는 pH의 변화가 거의 없지만, 선량률을 증가시키면 pH값은 최대 3까지 낮아진다. 초기 pH가 3 이하인 용액의 경우는 선량률에 따른 pH 변화는 거의 없다(그림 3c).²⁴ 단, 전자빔 조사에 의한 부산물과 pH값 변화는 용매의 종류에 따라 다른 양상을 보인다.

전자빔 조사가 용매뿐만 아니라 시료에 미치는 영향도 고려해야 한다. 예를 들어, 탄소 변위에 대한 최저 임계 에너지는 25 eV이며, 25 eV 이상의 전압이 인가될 때 유기시료 내 원자들의 녹아웃 현상이 발생하여 실질적으로 시료의 분해를 야기할 수 있다. 또한, 살아있는 세포의 경우 생물학적 구조가 변하지 않는 조사선량이 미리 조사되어야 한다. 0.294 e·Å⁻²의 전자선량이 조사될 때 50%의 대장균이 죽는다고 알려져 있다.²⁵ 세포의 치사 선량은 종류마다 모두 상이하므로 이를 고려하여 관찰하여야 한다.

2.3 생체시료 이미징

2.3.1 세포 및 박테리아

세포에 대한 최초의 실시간 액상 투과전자현미경 연구는 2009년 Jonge와 그의 연구팀이 보고하였다.²⁶ Si₃N₄ 셀을 이용하여 약 7 μm 크기의 고정된 섬유아세포(fibroblast)를 관찰하였다. 이미징을 위해 10 μm의 두께를 가진 셀을 사용할 수 밖에 없었으나, 시료 두께가 너무 두꺼워 현저히 낮은 해상도를 가진 이미지를 보여줄 수 밖에 없었다. 이러한 문제를 해결하고자, 세포성 표피증식인자(EGF)를 금입자에 도입하여 표피증식인자 수용체에 결합시키고 세포를 관찰하였다(그림 4a,b). 4 nm의 공간 분해능을 확보할 수 있었지만, 세포 내 구조는 여전히 불분명하게 보였다. 이후 표피증식인자가 결합된 금입자를 이용하여 COS7 세포 및 대장균 박테리아를 관찰한 예 또한 보고하였다.²⁷ 또한, 전자빔에 의해 리포솜 주위로 금입자가 형성되는 현상을 이용해 인지질로 구성된 리포솜의 형태를 용액상에서 관찰하였다.²⁸ 액상투과전자현미경 분석법이 생체시료의 형태학적 세부정보를 제공할

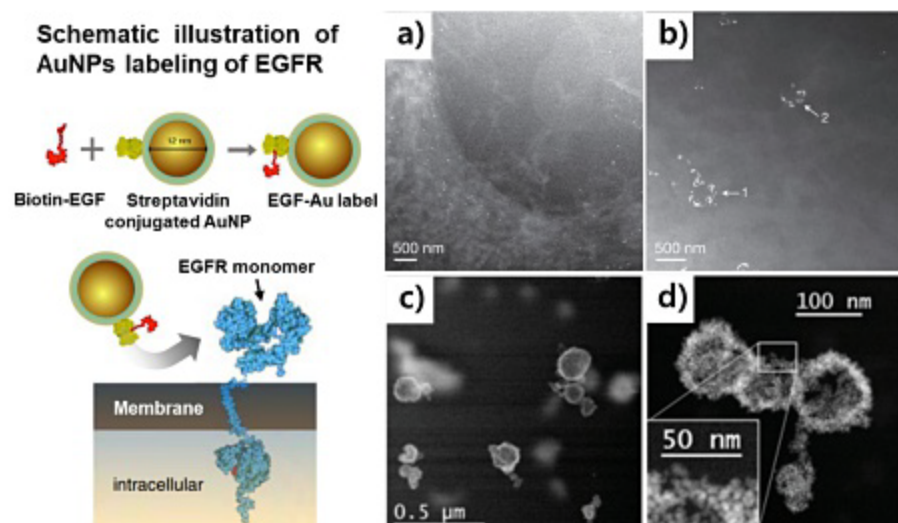


그림 4. (a,b) 금과 결합할 수 있는 표피증식인자를 기반으로 액상투과전자현미경의 분해능을 확보하여 관찰한 섬유아세포. (c,d) 금 나노입자를 염색제로 사용하여 리포솜을 관찰한 이미지.^{26,28}

수 있는 기틀을 마련하였다(그림 4c,d). 이후 P1 박테리오파지에 의한 대장균의 동적감염 과정(그림 5a,b)과 대장균이 핵분열에 의해 복제되는 과정 등도 보고되었다(그림 5c,d).²⁹ 그러나, 최소 선량으로 관찰하였더라도 세포의 임계치사선량보다 매우 높기 때문에 이미징하는 동안 세포가 살아있는 상태를 유지하는가에 대한 의문이 제기된다. 세포 이미징의 신뢰성 측면에서 이를 개선할 수 있는 방법이 개발되어야 한다.

2.3.2 펩타이드 및 단백질

액상 투과전자현미경을 사용하여 펩타이드 및 단백질을 관찰하는 것은 생물학적 세포를 관찰하는 것보다 용이하다. 단지 신뢰할 수 있는 분석을 위해서는 시료를 수화 상태로 유지하는 것이 중요하다. Evans는 Si₃N₄ 셀을 이용하여 버퍼 식염수에서 페리틴(ferritin) 단백질을 최초로 관찰하였다.³⁰ 전자 밀도 프로파일링을 통해 산화철 코어주위에 단백질 껍질이 존재함을 확인하였다. 또한, 철과 결합할 수 있는 MamC 재조합 단백질 마이셀의 바이오광물화(biomineralization)와³¹ 음으로 하전된 Mms6 마이셀에서 산화철의 핵성장 과정도 규명하였다(그림 6a).³² 이는 자연계의 바이오광물화 과정에서 단백질의 역할을 이해하는데 도움을 준다. 그래핀 셀을 이용하여 페리틴 단백질을 관찰하고, 에너지 손실전자 분광법(EELS)을 이용하여 단백질의 수화 여부를 최초로 분석한 예도 보고된 바 있다(그림 6b).³³

2.4 고분자 및 중합체 이미징

액상투과전자현미경을 이용하여 고분자 및 중합체도 관찰할 수 있다. 다만 현미경상에서 낮은 명암을 제공하므로 백금 및 금과 같은 금속입자를 이용하여 고분자 및 DNA 분자 등을 간접적으로 표지하는 방법을 사용하기도 한다. 고분자

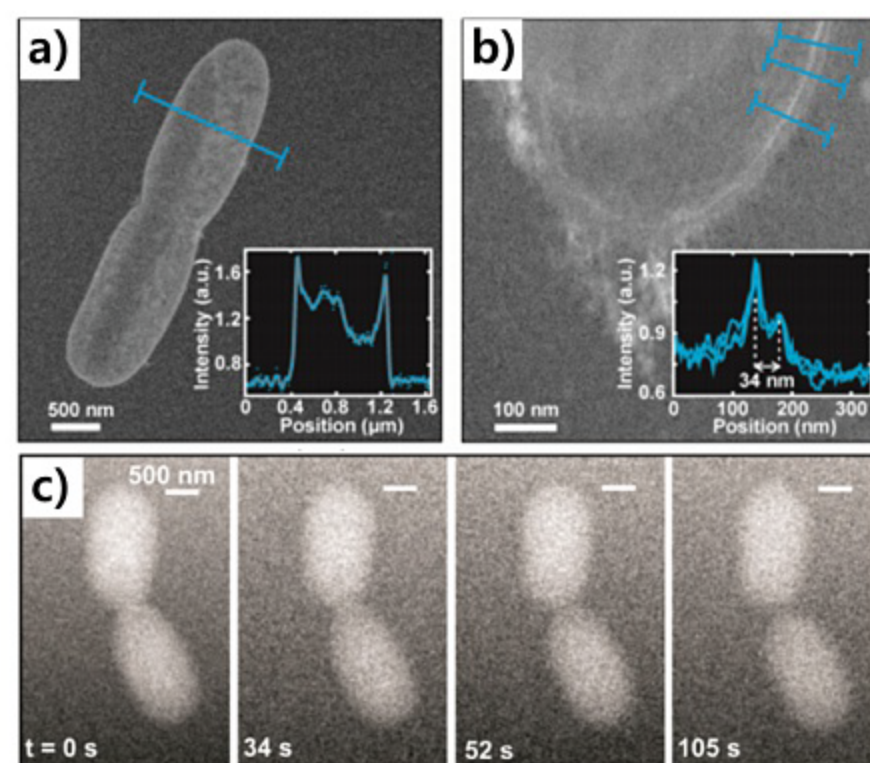


그림 5. (a,b) 액상투과전자현미경으로 관찰한 대장균과 P1박테리오파지 및 (c) 대장균의 이분법 분열을 통한 복제 과정.²⁹

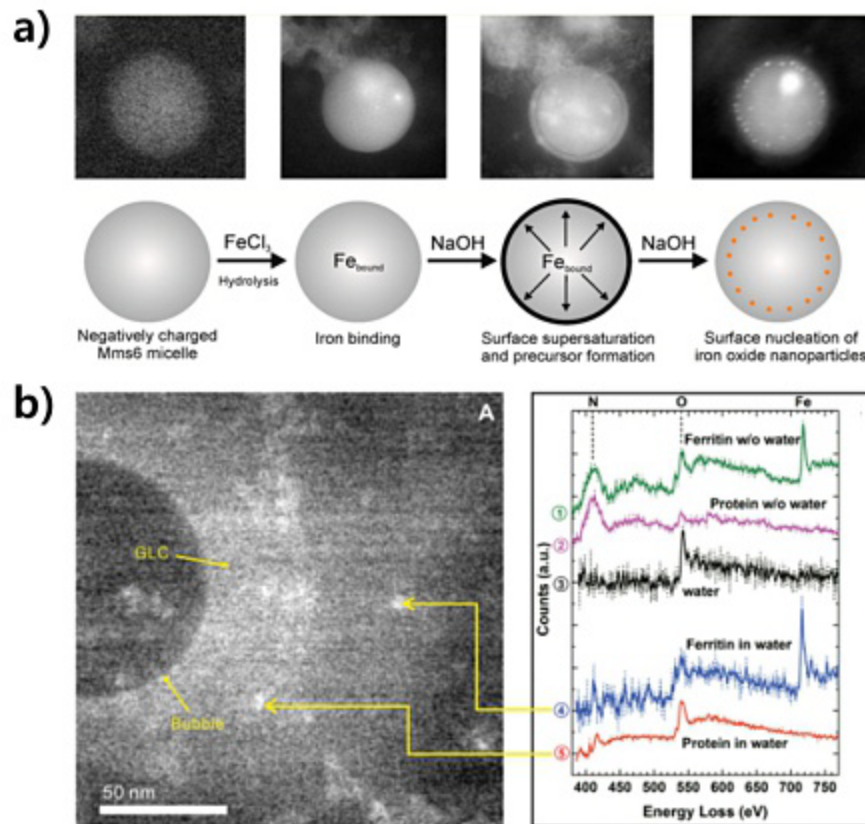


그림 6. (a) 산화철을 이용하여 관찰한 Mms6 재조합 단백질의 마이셀 구조, (b) 손실전자 분광법을 이용한 페리틴 단백질의 수화 확인.^{32,33}

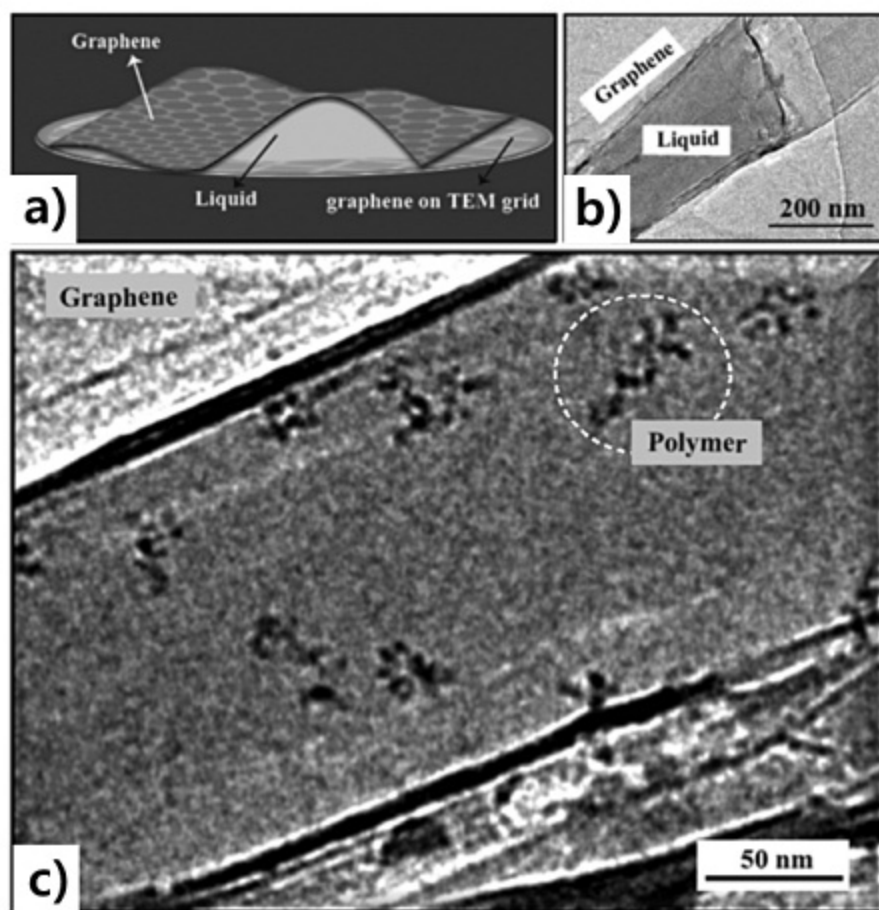


그림 7. (a) 그래핀 셀의 모식도와 단일 고분자 거동을 보여주는 (b) 셀 내의 용액 채널과 (c) 고분자 이미지.³⁴

또는 자기조립체에 표지된 금속입자를 추적함으로써, 용액상의 동적 거동을 설명할 수 있다.

비교적 고분해능을 가지는 그래핀 셀을 이용하여 상대적으로 낮은 조사선량률($22 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)을 유지함으로써 polystyrene sulfonate(PSS) 고분자 사슬의 거동을 확인한 연구가 보고되었다(그림 7).³⁴ 염의 유무에 따라 고분자 확산 속도의 차이가 보였는데, 이는 소수성을 가지는 그래핀과 고분자의 상호작용(화학흡착)에 의한 것으로 예상된다. 그래핀 셀을 이용하면 이미징에 있어서 더 높은 공간 분해능을 얻을 수 있지만

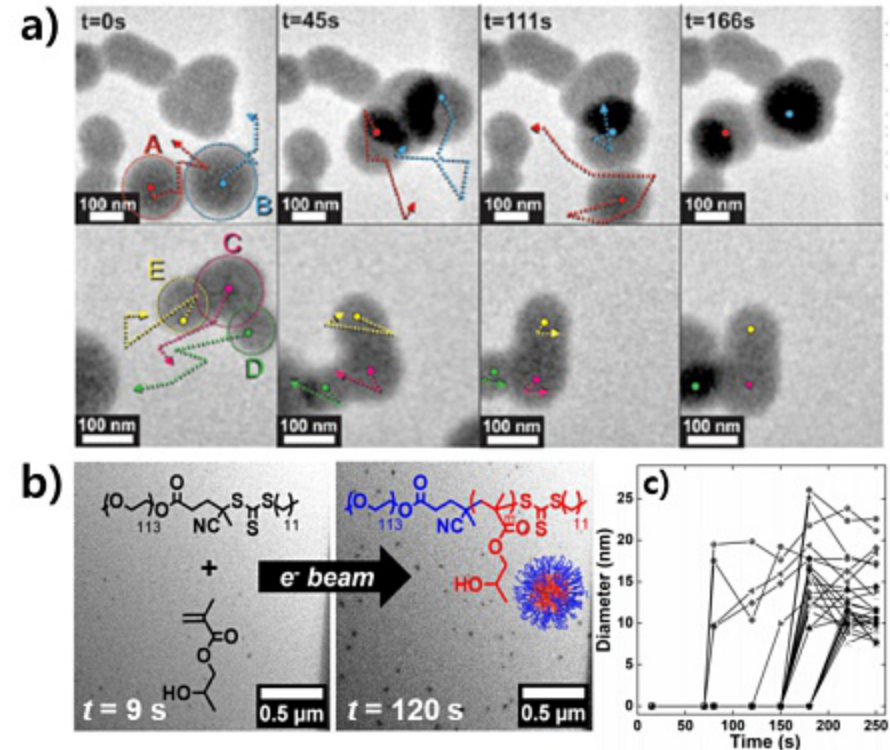


그림 8. (a) 백금을 표지하여 관찰한 고분자 마이셀 구조 및 거동. (b,c) 고분자 중합과 그 결과로 나타나는 나노응집체의 실시간 이미징.^{6,36}

인접한 그래핀 층과의 상호작용에 의해 자연상태의 고분자 거동을 관찰하기 어려울 수도 있다는 점을 고려해야 한다.

최근 고분자 나노응집체 또는 자기조립체를 관찰한 예들이 보고되었다.^{6,35,36} 수용액상에서 양친매성 블록 공중합체로 이루어진 마이셀들간 응집 과정을 보고하였으며(그림 8a),⁶ 베지클의 멤브레인이 형성되는 과정도 규명하였다.³⁵ 나아가, 블록 공중합체의 라디칼 중합반응과 그 결과로 나타나는 응집체를 관찰함으로써 실시간으로 일어나는 화학반응을 시각화한 예도 있다(그림 8b,c).³⁶ 이는, 아직 수백 나노 크기의 응집체를 관찰하는 수준이지만, 낮은 명암을 가지는 연성 시료의 액상 실시간 이미징이 가능함을 보여준다.

3. 결론

본고에서는 최근 개발된 실시간 액상투과전자현미경에 대한 개론과 관련 연구동향을 소개하였다. 실시간 투과전자현미경 분석법은 외부자극에 따른 시료의 기계적 특성 변화, 고체의 화학적 반응에 따른 상변화, 가스와 촉매간의 반응 등을 분석할 수 있기에 다양한 응용분야에서 각광받고 있다. 그 중 액상투과전자현미경은 용액상에서 매우 동적인 거동을 보이는 시료의 구조 및 형상을 높은 공간 및 시간 분해능과 함께 실시간으로, 직접적으로 보여줄 수 있는 유일한 분석기술이기에 매우 중요하다. 그러나, 기술적으로 난이도가 매우 높은 분석법이라 접근하기 어려운 문제가 있다. 특히, 연성소재의 경우 시료 및 용도에 적합한 셀의 사용, 낮은 명암대비, 전자빔에 의한 시료 손상 등을 고려하여 이에 맞는 실시간 액상투과전자현미경 분석 나노기술을 확보하는 것이 관련 연구분야로의 응용 및 확대 적용을 위해 매우 중요하다고 할 수 있겠다. 관련 연구의 발전으로 자연계의 현상을 이해하는

기초학문부터 기능성 소재/소자를 개발하는 응용분야까지 획기적인 연구 도약이 있기를 기대해 본다.

감사의 글

본 총설 논문은 삼성전자 삼성미래기술육성 센터의 지원을 받아 작성되었습니다(SRFC-MA1902-06).

참고문헌

1. D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2nd edition, Springer, Boston, 2009.
2. R. F. Egerton, *Ultramicroscopy*, **127**, 100 (2013).
3. R. F. Egerton, P. Li, and M. Malac, *Micron*, **35**, 399 (2004).
4. R. Henderson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 10804 (2018).
5. J. Dubochet, M. Adrian, J. J. Chang, J. C. Homo, J. Lepault, A. W. McDowell, and P. Schultz, *Q. Rev. Biophys.*, **21**, 129 (1988).
6. M. T. Proetto et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 1162 (2014).
7. a) M. T. McDowell, K. L. Jungjohann, and U. Celano, *Nano Lett.*, **18**, 657 (2018). b) F. M. Ross, *Science*, **350**, 1490 (2015).
8. Z. Shan, E. A. Stach, J. M. K. Wiezorek, J. A. Knapp, D. M. Follstaedt, and S. X. Mao, *Science*, **305**, 654 (2004).
9. D. Caillard, *Acta Mater.*, **61**, 2808 (2013).
10. Y. Liu, H. Zheng, X. H. Liu, S. Huang, T. Zhu, J. Wang, A. Kushima, N. S. Hudak, X. Huang, S. Zhang, S. X. Mao, X. Qian, J. Li, and J. Y. Huang, *ACS Nano*, **5**, 7245 (2011).
11. X. H. Liu, S. Huang, S. T. Picraux, J. Li, T. Zhu, and J. Y. Huang, *Nano Lett.*, **11**, 3991 (2011).
12. P. A. Crozier, R. Wang, and R. Sharma, *Ultramicroscopy*, **108**, 1432 (2008).
13. T. Kraus and N. de Jonge, *Langmuir*, **29**, 8427 (2013).
14. J. Hermannsdörfer, N. de Jonge, and A. Verch, *Chem. Commun.*, **51**, 16393 (2015).
15. F. Wu and N. Yao, *Nano Energy*, **11**, 196 (2015).
16. Z. Zeng, W.-I. Liang, Y. H. Chu, and H. Zheng, *Faraday Discuss.*, **176**, 95 (2014).
17. S. C. Hayden, C. Chisholm, R. O. Grudt, J. A. Aguiar, W. M. Mook, P. G. Kotula, T. S. Pilyugina, D. C. Bufford, K. Hattar, T. J. Kucharski, I. M. Taie, M. L. Ostraat, and K. L. Jungjohann, *npg Mater. Degrad.*, **3**, 17 (2019).
18. H. G. Liao and H. Zheng, *Annu. Rev. Phys.*, **67**, 719 (2016).
19. L. Marton, *Bull. Cl. Sci., Acad. R. Belg.*, **20**, 439 (1934).
20. M. J. Williamson, R. M. Tromp, P. M. Vereecken, R. Hull, and F. M. Ross, *Nat. Mater.*, **2**, 532 (2003).
21. J. M. Yuk, J. Park, P. Ercius, K. Kim, D. J. Hellebusch, M. F. Crommie, J. Y. Lee, A. Zettl, and A. P. Alivisatos, *Science*, **336**, 61 (2012).
22. H. Zheng, R. K. Smith, Y.-W. Jun, C. Kisielowski, U. Dahmen, and A. P. Alivisatos, *Science*, **324**, 1309 (2009).
23. S. Pairis, F. Donatini, M. Hocevar, D. Tumanov, N. Vaish, J. Claudon, J.-P. Poizat, and P. Verlot, *Phys. Rev. Lett.*, **122**, 083603 (2019).
24. N. M. Schneider, M. M. Norton, B. J. Mendel, J. M. Grogan, F. M. Ross, and H. H. Bau, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 22373 (2014).
25. E. Kennedy, E. M. Nelson, J. Damiano, and G. Timp, *ACS Nano*, **11**, 3 (2017).
26. N. de Jonge, D. B. Peckys, G. Kremers, and D. Piston, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **106**, 2159 (2009).
27. D. B. Peckys, G. M. Veith, D. C. Joy, and N. de Jonge, *PLoS One*, **4**, e8214 (2009).
28. M. Reifarth, S. Hoepfner, and U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, **30**, 1703704, (2018).
29. E. Kennedy, E. M. Nelson, T. Tanaka, J. Damiano, and G. Timp, *ACS Nano*, **10**, 2669 (2016).
30. J. E. Evans, K. L. Jungjohann, P. C. Wong, P. L. Chiu, G. H. Dutrow, I. Arslan, and N. D. Browning, *Micron*, **43**, 1085 (2012).
31. S. Kashyap, T. Woehl, T. C. Valverde, Q. M. Sánchez, C. J. López, and T. Prozorov, *J. Nanomater.*, **2014**, 320124, (2014).
32. S. Kashyap, T. J. Woehl, X. Liu, S. K. Mallapragada, and T. Prozorov, *ACS Nano*, **8**, 9097 (2014).
33. C. Wang, Q. Qiao, T. Shokuhfar, and R. F. Klie, *Adv. Mater.*, **26**, 3410 (2014).
34. K. H. Nagamanasa, H. Wang, and S. Granick, *Adv. Mater.*, **29**, 1703555 (2017).
35. L. R. Parent, E. Bakalis, A. Ramírez-Hernández, J. K. Kammeyer, C. Park, J. de Pablo, F. Zerbetto, J. P. Patterson, and N. C. Gianneschi, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 17140 (2017).
36. M. A. Touve, C. A. Figg, D. B. Wright, C. Park, J. Cantlon, B. S. Sumerlin, and N. C. Gianneschi, *ACS Cent. Sci.*, **4**, 543 (2018).