카이랄 나노소재의 전기적, 자기적 특성

Electronic and Magnetic Characteristics of Chiral Nanomaterials

박성민 · 염지현 | Sung Min Park · Jihyeon Yeom
Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Korea
E-mail: jhyeom@kaist.ac.kr

1. 서론

물체가 오른손과 왼손과 같이 거울상 구조와 겹쳐지지 않는 이성질체일 경우 구조적 카이랄성을 가지고 있다고 할 수 있다.[1] 이러한 카이랄성은 자연 곳곳에서도 찾아볼 수 있으며, 신체 내에서도 아미노산은 주로 왼쪽 방향성을 가진 *L*-이성질체로, 그리고 DNA, RNA, 당 등은 오른쪽 방향성을 갖고 있는 *D*-이성질체로 존재하는 걸 확인할 수 있다.[2] 생화학에서 뿐만 아니라 카이랄성은 물리에서도 흔히 볼 수 있는데, 그 예로, 움직이는 전자의 스핀이 up인 경우와 down인 경우가 enantiomer로 카이랄하며, 전자기장인 빛 또한 오른쪽, 왼쪽 방향으로 나선형 카이랄성을 가질 수 있다. 이렇게 원형으로 편광된 빛은 소재의 카이랄성에 따라 각각 다른 정도로 흡광 및 산란 등의 상호작용을 하며 이를 circular dichroism 현상이라고 한다. 이 현상을 이용하여 편광의 방향에 따라 다른 상호작용을 하는 광학 활성도를 정성적, 정량적으로 측정이 가능하다.

이렇게 소재에 카이랄리티를 부여하면 그 전에는 보기 힘든 전기적, 광학적, 그리고 자기적 특성들이 나타나면서, 최근 카이랄 나노 소재에 관한 논문의 수가 급격하게 늘어나고 여러 분야의 수많은 과학자들의 이목을 끌고있다. 응용 부분에서는 특히 카이랄 나노 소재의 구성물질, 원자적 왜곡, 형성된 구조로 인해 전자기적 파장과 자기적 파장 등에 따른 상호작용이 달라진다는 점이 큰 역할을 하고 있다.

본 총설에서는 카이랄 나노 소재의 합성법과 그의 전기적, 자기적 그리고 전자기적 특성들에 대해서 소개한다 (그림 1). 두번째 파트에서는 카이랄 나노 소재의 전기적 상호작용, 세번째 파트는 카이로마그네틱 나노 소재와 자기적 성질에 대해 설명한다.

2. 본론

2.1 카이랄 나노 소재의 전기적 특성

2.1.1 카이랄성 유도 스핀 선택성(CISS) 효과

소재가 자기장 안에 놓이면 서로 반대의 스핀 상태를 가진 전자들이 서로 다른 에너지 레벨들로 나눠지게 된다. 이러한 현상은 촉매 작용, 광전자 공학, 스핀트로닉스 등에 유리한 여러 반응 경로를 제공한다. 하지만 실질적인 응용에 제한을 주는 분할된 에너지의 레벨들과 강한 자기장이 필요하다는 점에서 나노 소재의 스핀 공학 연구 및 적용에 어려움을 주고 있다.

Author

박성민
2019 UC Irvine 신소재공학과 (학사)
2022 KAIST 신소재공학과 연구원

염지현
2009 KAIST 신소재공학과 (학사)
2017 U of Michigan (박사)
2020-현재 KAIST 신소재공학과 교수

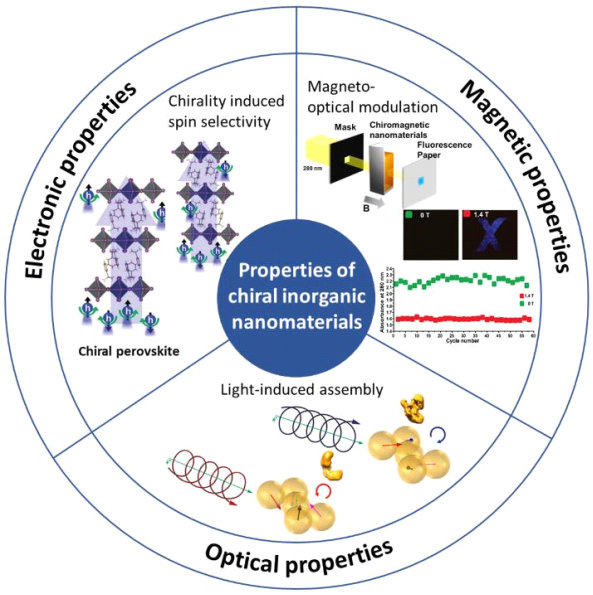

그림 1. 카이랄 나노 소재의 다양한 특성을 보여주는 예시.[3-6]

카이랄 분자 속 전하의 분극(polarization)은 깨진 거울 대칭으로 인해 자기장을 형성하게 된다. 깨진 거울 대칭은 오른쪽 또는 왼쪽 카이랄 방향성에 따라 특정 스핀 상태를 유도하는데, 이는 유도된 자기장이 카이랄 분자 속 움직이는 전자의 스핀과 상호 작용을 이루기 때문이다. 이 특성은 1999년 처음 발견되었고, 2006년 Ron Naaman에 의해 카이랄 유도 스핀 선택성(Chiral Induced Spin Selectivity, CISS)이라고 명명되었다.[7,8]

$$\vec{B} = \frac{\vec{v}}{c^2} \times \vec{E}_{chiral}$$

($\vec{B}$:형성된 자기장, $\vec{v}$:전자의 속도, c: 빛의 속도, $\vec{E}_{chiral}$: 카이랄 분자 속 움직이는 전자에 의해 발생하는 전기장)

스핀 궤도 결합(spin orbit coupling, SOC)에 의해 유도된 자기장은 같은 궤도함수에 있는 스핀 퇴화를 저지한다. 스핀 궤도 결합과 카이랄성은 스핀 분극을 유도하기 위해 필요하다고 보고된 바가 있다.[9] 그 예로, 금 기질에 카이랄 이중 좌초 DNA 단층이 CISS 효과를 유도하였고 2011년 스핀 분극을 상온에서 정량적으로 측정하며(그림 2a), CISS 효과가 스핀트로닉스 기기에 특정 스핀 상태를 유도할 수 있다는 것을 암시했다.[10] 높은 SOC를 갖고 있는 카본 나노 튜브는 CISS 효과를 보이고, SOC 값이 높은 스핀 분극으로 이어질 것으로 본다.[11,12] 올리고펩타이드, 카이랄 리간드로 덮은 CdSe 양자점 그리고 금속 유기 프레임등이 CISS를

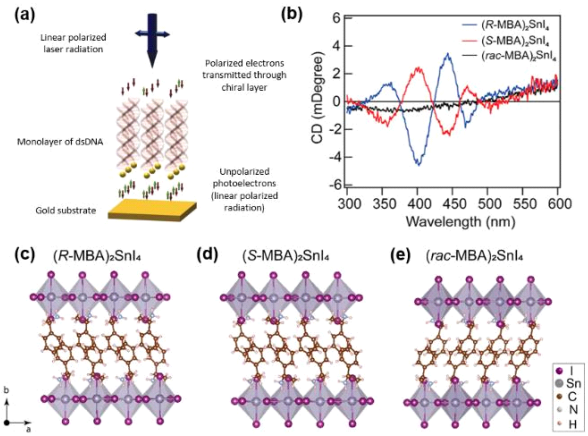

그림 2. (a) DNA가 스핀 필터로 작용한다는 것을 AFM으로 보여준 실험의 모식도,[10] (b) 카이랄과 라세믹 HOIPs의 CD 신호, (c) *R*-MBA, (d) *S*-MBA, (e) *rac*-MBA 각각으로 합성된 HOIPs 결정구조의 모식도.

유도하기 위해 스핀트로닉스 기기에 사용되고 있고,[13-15] 그 결과 CISS 효과가 외부 자기장의 도움없이 높은 스핀 선택성을 이룰 수 있는 중요한 열쇠가 될 수 있다고 보여지고 있다.

2.2 카이랄 하이브리드 유-무기 페로브스카이트

2.2.1 2D 카이랄 페로브스카이트

최근, 뛰어난 SOC와 조정 가능한 라쉬바 효과를 가진 하이브리드 유기-무기질 페로브스카이트(hybrid organic-inorganic perovskite, HOIPs)가 CISS 기반 스핀 기기에 활용되고 있다.[16,17] HOIPs의 카이랄 구조는 카이랄 유기 양이온을 페로브스카이트의 A 위치에 도입함으로 합성된다. 특히 2D HOIPs에서는 강한 격자 내 뒤틀림을 유도하기 위해, 카이랄 유기 양이온은 벤젠 링을 갖고 있어야 효과적으로 작용하게 된다. Methylbenzylammonium(MBA)의 양이온 카이랄성은 성공적으로 무기질 부격자로 전이가 되었고, 광회전 분(circular dichroism, CD) 신호 또한 거울 상 대칭을 보여주었다.[18] 페로브스카이트의 구조적 변화는 주로 벤젠 링과 MBA 양이온의 π-π 상호작용으로부터 일어난다. 무기질 2D 단층들은 MBA 양이온들로 연결되어 있으며, 양 옆에 있는 MBA 양이온들과 π-π 상호작용을 이룬다(그림 2c-e). MBA 양이온의 카이랄성 또한 수소 결합을 통해 무기질 단층에 깨진 대칭을 유도한다. 카이랄 MBA 양이온의 카이랄성은 카이랄 HOIPs의 여기 전이 상태와 전하 이동 상태에 전이된다(그림 2b). 이로 인해 2D 계층 HOIP 필름이 CISS 효과로 최대 94%의 스핀 양극화를 갖는 스핀 필터로 사용될 수 있으며 이는 향후 스핀 기기에 응용될 수 있는 가능성을 보여준다.[4] 또한, HOIP 스핀트로닉 디바이스의 카이랄성에 따라 자기 저항(magnetoresistance) 반응도 반대로 측정되는데, 이는 스핀 양극화가 페로브스카이트 계층들의 카이랄성으로부터

유도되기 때문이다. (*R*-MBA)$_2$PbI$_4$-, (*S*-MBA)$_2$PbI$_4$와 카이랄 하지 않은 HOIP 기반 스핀 기기의 자기 저항 반응은 카이랄 HOIPs의 CISS효과가 성공적으로 스핀 양극화를 유도하고 카이랄 HOIPs가 스핀트로닉 기기에 사용될 수 있다는 것을 보여준다.

2.2.2 1D 카이랄 페로브스카이트

앞부분에서 서술 한 것과 같이 2D 페로브스카이트는 그 합성 방법이 성공적으로 개발되어 여러 전자기기에 응용이 가능한 성질들이 측정되어왔다. 이러한 결과는 카이랄성을 가진 2D HOIPs의 더 넓은 범용성을 보여주지만, 불충분한 CD신호와 카이랄 양이온의 큰 크기때문에 캐리어가 이동하는 양이나 속도가 낮아져 응용성의 한계를 가지고 있었다. 이를 해결하기 위해 그 대안으로 높은 CD 값과 *g*-factor를 보이는 1D 카이랄 HOIPs가 미래 스핀트로닉스 기기의 유력한 후보로 제안되고 있다.

Tang의 연구진은 최초로 1D 카이랄 HOIPs 필름을 사용한 원형 편광 빛(circularly polarized light, CPL) 탐지기를 보고했다.[19] 연구진은 1D 카이랄 (MBA)PbI$_3$ HOIPs를 냉각 결정화 시켜 합성시켰고, 그 결과 HOIPs 필름은 2D 카이랄 HOIPs 보다 더 높은 CD 값과 *g*-factor를 보여주었다. XRD 데이터를 기반으로 1D 카이랄 HOIP은 $(PbI_6)^{4-}$ 팔면체 체인들이 평행하게 쌓인 8°에서 가장 강한 회절 피크를 보였다(그림 3a,b). 1D (MBA)PbI$_3$ 광검출 필름은 1D 카이랄 HOIPs의 감광체 증가와 반응도에 차이에 따라 강한 CD 신호를 보였다(그림 3d).

Tang 연구진은 성공적으로 1D 카이랄 HOIPs를 사용하여 CPL 광검출기를 발명했지만, 정확한 CPL감지를 하기에는 편광 분별 비율이 낮았다. Ishii *et al.*은 새로운 종류의 카이랄 리간드를 부착시킨 나프탈렌 뼈대인 *R*-(+)과*S*-(-)-1-(1-naphthyl)-ethylamine(*R*- and *S*-NEA)을 사용하여 높은 CD값과 *g*-factor를 가진 1D 카이랄 HOIPs를 합성했다.[20] 나프탈렌과의 큰 π-π 상호작용으로 인해 팔면체 체인들 $(PbI_6)^{4-}$에 높은 나선향이 유도되었다(그림 3e). NEA 기반 1D 카이랄 HOIPs의 3,000 mdeg 이상의 CD 신호와 0.04 이상의 높은 *g*-factor 값은, 이전까지 보고 되었던 카이랄 페로브스카이트들 중 가장 높은 수치이다(그림 3f). 또한, NEA 기반 1D 카이랄 HOIPs를 사용한 CPL 감지기는 매우 높은 분극 구분 비율인 25.4를 보였으며, 이는 카이랄 플라즈몬 메타 물질, 유기 물질 기반 CPL 감지기중 가장 높은 수치인 것으로 보고되었다(그림 3g).

실질적인 응용을 위해선 기기의 안정성 또한 중요한데,

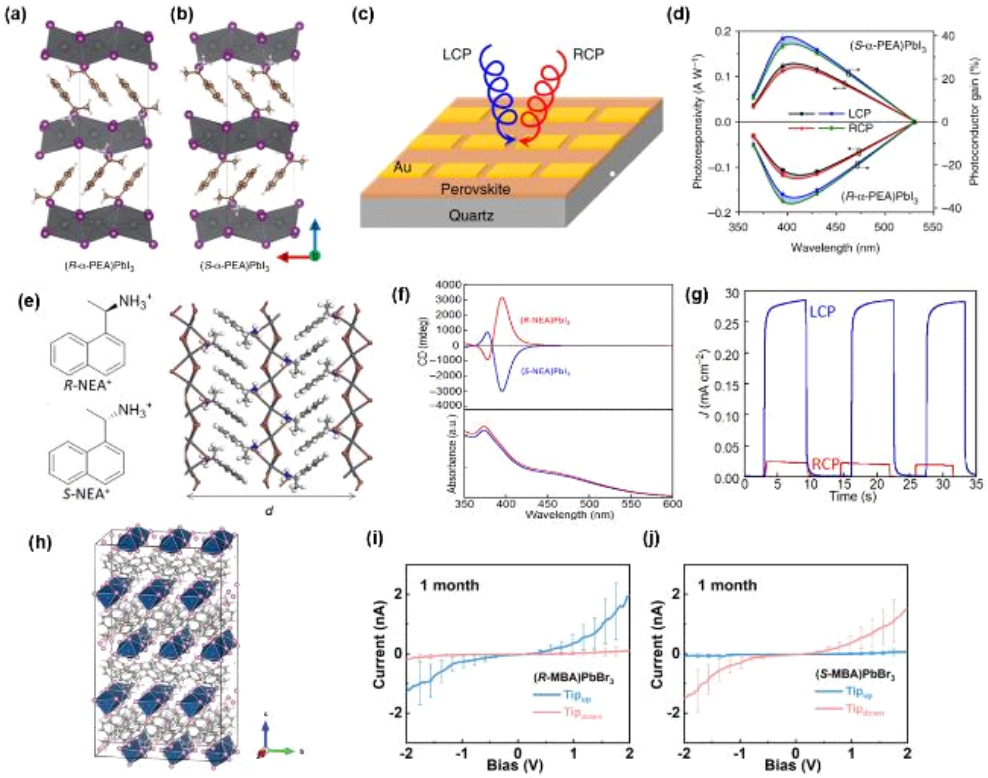

그림 3. 결정구조: (a) (*R*-MBA)PbI$_3$, (b) (*S*-MBA)PbI$_3$, (c) 1D 카이랄 (MBA)PbI$_3$ 기반 CPL 감지기의 이미지, (d) LCP와 RCP 아래 반대 방향성을 가진 1D 카이랄 HOIPs의 반응도와 감광체 증가,[19] (e) *R*-NEA와 *S*-NEA의 분자적 구조, (f) 1D 카이랄 (NEA)PbI$_3$의 CD와 흡광 스펙트라, (g) LCP와 RCP 영향 아래 시간대별 (*R*-NEA)PbI$_3$의 광응답,[20] (h) (MBA)PbBr$_3$의 결정구조, (i,j) 한달 후의 *I*-*V* 곡선.[21]

Lu의 연구진은 높은 안정성을 가진 (MBA)$PbBr_3$ 1D 카이랄 HOIPs를 보고했다.[21] (MBA)$PbBr_3$ 1D 카이랄 HOIPs의 CISS 효과를 mc-AFM을 통해 분석한 결과, 필름의 카이랄성에 따라 스핀의 분극이 반대된다는 것을 거울상 *I-V* 곡선으로 확인할 수 있었다. 공기와 열 안정성 또한 한 달 후의 샘플과 비교했을 때, 분극 효율과 결정성이 유지되는 것을 확인할 수 있었고, 이는 (MBA)$PbBr_3$가 카이랄 페로브스카이트의 현 문제점을 풀 수 있는 대체제로 사용될 수 있는 가능성을 보여준다(그림 3i, j).

3. 카이랄 나노 소재의 자기적 특성

특별한 전기적, 광학적 특성을 갖고 있는 무기 카이랄 나노 소재와는 달리, 카이로마그네틱 나노 소재에 대해서는 비교적 알려진 것이 없었다.[22] 추측해 볼 수 있는 이유는, 카이랄성에 따른 자기적 성질의 차이가 가시적이지 않기 때문이다. 다른 나노 소재와 마찬가지로 카이랄 나노 소재 또한 넓은 표면적을 통해 주위 환경과 카이랄 상호 작용을 극대화하면서 고유의 특성들을 보이게 된다.[23] 자성 입자의 크기가 줄어들면 자성도 함께 줄어든지만, 구조와 입자의 반경을 조절하여 자기적 특성을 최적화할 수 있다.[24,25] 소재의 고유한 자기적 특성에 결정 이방성이 큰 역할을 하며, 원자 수준의 카이랄성은 그런 면에서 소재의 자기적 성질을 조절할 수 있는 새로운 방법으로 제시되었다.[3,26,27]

현 카이로마그네틱 나노 소재의 한계를 넘을 방법으로 제시된 방법 중 하나로 금속-금속 산화물 하이브리드 구조가 있다. Wu 연구실은 이중 가닥 DNA 분자로 금-자철광 core-satellite 카이로마그네틱 나노 소재를 연결했다.[28] 본 연구에서는 카이랄 DNA 링커로(그림 4a) 조립한 금 나노 구조체는 독특한 CD 스펙트라(그림 4b)를 보여주는 반면, 두 소재를 단순 혼합물로 만들 경우, 광학적으로 아무런 광학 활성도를 보이지 않았다. 연구진은 이 결과를 카이랄 리간드와 금 나노 구조체의 카이랄 플라즈몬 신호에 의한 전하 이전으로 인한 것이라고 밝혔다.

Mori 연구진은 산화철 core와 팔라디움 shell로 이루어진 core-shell 카이로마그네틱 나노 소재를 카이랄 2,2′-bis (diphenylphosphino)-1,1′-binaphthene(BINAP) 분자와 결합한 구조체를 보고했다(그림 4c).[29] 저자들은 리간드의 카이랄성이 무기소재에 이전시켜 성공적으로 거울상이 되는 CD 스펙트라를 (그림 4d) 보여주는 카이로마그네틱 산화 core-금속 shell 나노 소자를 합성했다고 밝혔다. 카이로마그네틱 core-shell 나노 소자는 약 47% 거울상 선택성의 비나프탈렌 카이랄 합성 촉매 작용에 사용될 수 있다는 것을 확인했다.

여러 방식으로 합성될 수 있는 금속 기반 카이랄 나노 소재와는 다르게,[2] 자기적 금속 산화 기반 카이랄 나노 소재는 주로 카이랄 리간드의 도움을 받아 무기물 코어의 원자를 특정적으로 꼬아서 합성한다.[30,31] 흥미롭게도 원자 배열과 구조의 카이랄성은 카이랄 자기적 금속 산화물 나노 소재의

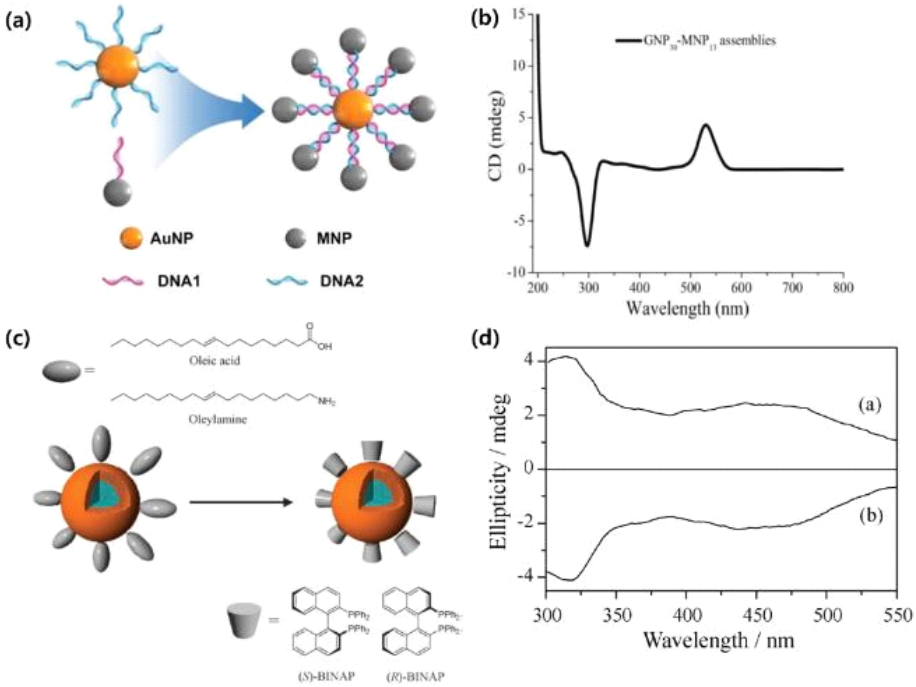

그림 4. (a) 금-자철광 core-satellite 카이로마그네틱 나노 구조의 도화 그리고 (b) CD 스펙트라,[28] (c) core (산화철, 파랑)-shell (팔라디움, 주황) (*S*)-/(*R*)-BINAP를 부착시킨 카이로옵티컬 NP의 도화와 (d) CD 스펙트라.[29]

카이로옵티컬 성질과 자기적 특성에 큰 영향을 미친다.[27]

카이랄성이 부여되지 않은 산화 코발트(Co_3O_4) 나노 입자의 경우, 스피넬 구조와 팔면체, 사면체 위치에 있는 코발트 양이온이 결정 전기장 이론에 따라 반강자성 성질에 기여한다.[27,32] 하지만 *L*-, *D*-아미노산 이성질체들을 카이랄 리간드로 사용할 경우(그림 5a), 카이랄 산화 코발트는 닐(Néel) 온도 위 아래에서 보통의 반자강성적 활동이 아닌 상자성 활동을 보였다(그림 5b).[3] 앞서 언급한 것과 같이 산화 코발트의 자기적 성질은 결정격자와 원자 배열에 의존하기 때문에,[32] 카이랄 산화 코발트 나노 입자의 자기 특성 변조는 결정 격자 뒤틀림과 비대칭에 기인한다. 분자 역학(*ab initio* molecular dynamics, AIMD) 계산은 카이랄 리간드가 나노 입자 표면에 결합하며 구조적 대칭이 붕괴되며 결정 구조가 뒤틀리면서 카이랄성이 코발트 산화물 나노입자에 전이된다는 것을 확인했다. 이 연구는 구조적 카이랄성으로 인해 유도된 광학 활성을 자기적 모멘트로 증폭시키는 접근방식이 산화 니켈(II)(NiO)과 같은 다른 종류의 전이 금속 산화물에도 적용이 가능하다는 걸 보여줬다.[3,33]

카이랄 나노 소자의 자기모멘트가 어떻게 광자기적 특성과 원형 편광 된 전자기장과의 상호 작용에 영향을 미치는 지에 대한 연구가 그 후 더욱 활발하게 이루어지고 있다. 기존의 연구들에서 카이랄 금속 나노 구조의 광학적 활성은 주로 국소 표면 플라즈몬 공명에 의해 유도되는 것이 보였다.[34-36] 반면, 전이 산화 금속물로 이루어진 카이랄 나노 구조는, unpaired 전자의 구성과 자기적 모멘트가 카이로 광학 활성도의 증폭에 큰 기여를 했다.[3,27,36] 앞서 소개한 카이랄 Co_3O_4 나노 입자는 *L*-또는*D*-cysteine(Cys)을 카이랄 리간드로 사용하여 합성했을 때, UV 영역(200 nm)부터 가시광선 영역(800 nm)까지 여덟 개의 강한 신호를 보여주는 거울상 CD 스펙트라를 보여준다(그림 5c).[3] 연구진은 리간드와 구성 전이를 포함해 나노 입자 결정에 부여된 카이랄성과 그에 상응하는 CD 스펙트라의 원인 분석을 시도했다. 나노 입자를 합성할 때 카이랄성을 부여하는 리간드로 *L*- 또는 *D*-Cys대신 입자 표면에 결합되어 있는 분자들을 *L*- 또는 *D*-penicillamine (Pen)으로 치환하고나서 분석한 결과, 전체적인 CD 스펙트라의 경향이 거의 변하지 않는 것을 확인할 수 있었다(그림 5c). 카이랄 산화 코발트 나노 소자의 구조적 카이랄성이 표면의 카이랄 리간드가 치환된 후에도 보존이 된 것은 합성시 사용된 카이랄 분자에 의해 무기질 Co_3O_4 코어의 결정구조적 카이랄성이 유도되었다는 사실을 한 번 더 확인시켜준다.[3,37] 코발트 양이온(Co^{2+}) 대신 unpaired 전자 수가 더 적은 구리 양이온(Cu^{2+})으로 나노입자를 합성하면 가시광선 영역대의 광학 활성도가 저하되는 것으로부터 자기적 모멘트의 영향으로 Co_3O_4 입자의 광학 활성도가 높은 것임도 다시 한 번 확인할 수 있었다(그림 5d).[3] 결론적으로 이 연구는 아미노산과 같은 분자가 가지고 있는 카이랄성이 무기 소재의 결정구조에 전이되어 구조적 대칭을 파괴하고, 이를 통해 유도된 광학 활성은 소재의 자기적 모멘트에 의해 증폭될 수 있음을 최초로 보고하였다.

4. 결론

뛰어난 광학적, 전기적 그리고 자기적 특성을 지닌 카이랄 나노 소재는 나노 기술에 중요한 연구 분야가 되었다. 같은

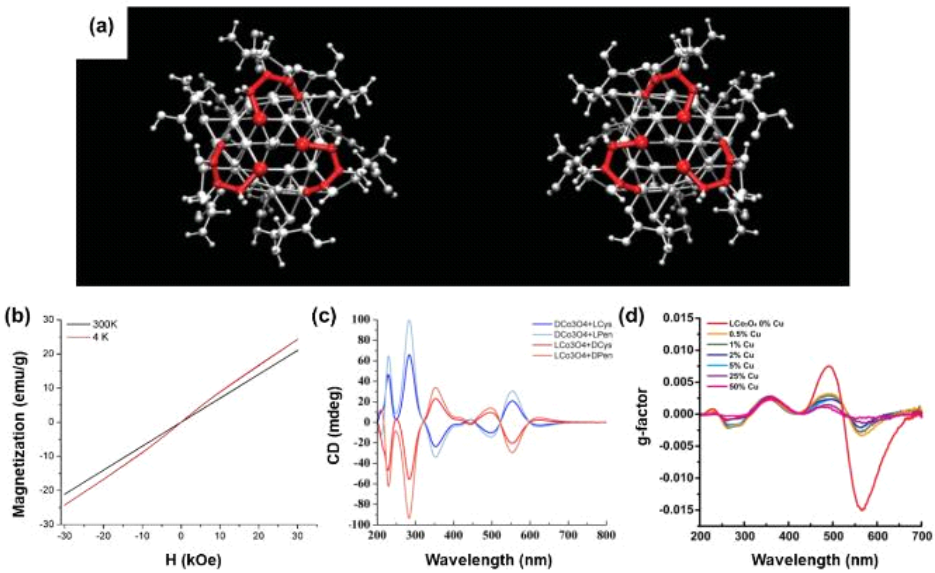

그림 5. (a) *D*-Cys와 *L*-Cys Co_3O_4, (b) 300 K와 4 K의 자기 이력 곡선, (c) *L*-와 *D*-penicillamine을 사용하여 리간드 치환시킨 *D*-와 *L*-Cys Co_3O_4의 CD 스펙트라, (d) Cu 농도 별 *L*-Cys Co_3O_4의 *g*-factor 스펙트라.[3]

소재여도 카이랄성을 부여하게 되면 제어할 수 있는 성질이 다양해지기 때문에 더욱 폭넓은 연구가 진행되고 있다. 체계적으로 정립된 이론을 바탕으로 실제적인 응용에 적용하기 위해서는 구조적 카이랄성과 광학적, 전기적, 자기적 특성들의 상관관계에 대한 체계적 연구가 더욱 필요할 것으로 여겨지고 있다. 이러한 연구들은 카이랄성을 소재의 성질을 제어할 수 있는 새로운 접근방법으로서 디스플레이, 촉매, 제약, 의료 등 전반적 분야의 도약을 가능케하는 디딤돌이 될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. G. Lebreton, C. Géminard, F. Lapraz, S. Pyrpassopoulos, D. Cerezo, P. Spéder, E. Ostap, and S. Noselli, *Science*, **362**, 949 (2018).
2. X. Zhao, S.-Q. Zang, and X. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **49**, 2481 (2020).
3. J. Yeom, U. S. Santos, M. Chekini, M. Cha, A. F. de Moura, and N. A. Kotov, *Science*, **359**, 309 (2018).
4. H. Lu, C. Xiao, R. Song, T. Li, A. E. Maughan, A. Levin, R. Brunecky, J. J. Berry, D. B. Mitzi, V. Blum, and M. C. Beard, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 13030 (2020).
5. J. Yeom, P. P. G. Guimaraes, H. M. Ahn, B.-K. Jung, Q. Hu, K. McHugh, M. J. Mitchell, C.-O. Yun, R. Langer, and A. Jaklenec, *Adv. Mater.*, **32**, 1903878 (2020).
6. J.-Y. Kim, J. Yeom, G. Zhao, H. Calcaterra, J. Munn, P. Zhang, and N. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 11739 (2019).
7. S. Ray, S. Daube, G. Leitus, Z. Vager, and R. Naaman, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 036101 (2006).
8. K. Ray, S. Ananthavel, D. Waldeck, and R. Naaman, *Science*, **283**, 814 (1999).
9. R. Gutierrez, E. Díaz, R. Naaman, and G. Cuniberti, *Phys. Rev. B*, **85**, 081404 (2012).
10. B. Göhler, V. Hamelbeck, T. Markus, M. Kettner, G. Hanne, Z. Vager, R. Naaman, and H. Zacharias, *Science*, **331**, 894 (2011).
11. E. Medina, F. López, M. A. Ratner, and V. Mujica, *EPL (Europhysics Letters)*, **99**, 17006 (2012).
12. M. W. Rahman, S. Firouzeh, V. Mujica, and S. Pramanik, *ACS Nano*, **14**, 3389 (2020).
13. U. Huizi-Rayo, J. Gutierrez, J. M. Seco, V. Mujica, I. Diez-Perez, J. M. Ugalde, A. Tercjak, J. Cepeda, and E. San Sebastian, *Nano Lett.*, **20**, 8476 (2020).
14. B. P. Bloom, V. Kiran, V. Varade, R. Naaman, and D. H. Waldeck, *Nano Lett.*, **16**, 4583 (2016).
15. J. Wei, C. Schafmeister, G. Bird, A. Paul, R. Naaman, and D. Waldeck, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1301 (2006).
16. D. Niesner, M. Wilhelm, I. Levchuk, A. Osvet, S. Shrestha, M. Batentschuk, C. Brabec, and T. Fauster, *Phys. Rev. Lett.*, **117**, 126401 (2016).
17. Y. Zhai, S. Baniya, C. Zhang, J. Li, P. Haney, C.-X. Sheng, E. Ehrenfreund, and Z. V. Vardeny, *Sci. Adv.*, **3**, e1700704 (2017).
18. J. Ahn, E. Lee, J. Tan, W. Yang, B. Kim, and J. Moon, *Mater. Horiz.*, **4**, 851 (2017).
19. C. Chen, L. Gao, W. Gao, C. Ge, X. Du, Z. Li, Y. Yang, G. Niu, and J. Tang, *Nat. Commun.*, **10**, 1 (2019).
20. A. Ishii and T. Miyasaka, *Sci. Adv.*, **6**, eabd3274 (2020).
21. Y. Lu, Q. Wang, R. Chen, L. Qiao, F. Zhou, X. Yang, D. Wang, H. Cao, W. He, F. Pan, Z. Yang, and C. Song, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2104605 (2021).
22. L. Xiao, T. An, L. Wang, X. Xu, and H. Sun, *Nano Today*, **30**, 100824 (2020).
23. J. T. Collins, C. Kuppe, D. C. Hooper, C. Sibilia, M. Centini, and V. K. Valev, *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1700182 (2017).
24. Q. Li, C. W. Kartikowati, S. Horie, T. Ogi, T. Iwaki, and K. Okuyama, *Sci. Rep.*, **7**, 1 (2017).
25. J. Mohapatra, F. Zeng, K. Elkins, M. Xing, M. Ghimire, S. Yoon, S. R. Mishra, and J. P. Liu, *PCCP*, **20**, 12879 (2018).
26. U. Hananel, A. Ben-Moshe, H. Diamant, and G. Markovich, *PNAS*, **116**, 11159 (2019).
27. A. Walsh, S.-H. Wei, Y. Yan, M. Al-Jassim, J. A. Turner, M. Woodhouse, and B. Parkinson, *Phys. Rev. B*, **76**, 165119 (2007).
28. X. Wu, C. Hao, L. Xu, H. Kuang, and C. Xu, *Small*, **16**, 1905734 (2020).
29. K. Mori, Y. Kondo, and H. Yamashita, *PCCP*, **11**, 8949 (2009).
30. O. Cleary, F. Purcell-Milton, A. Vandekerckhove, and Y. K. Gun'ko, *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1601000 (2017).
31. Y. Li, J. Cheng, J. Li, X. Zhu, T. He, R. Chen, and Z. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 10236 (2018).
32. W. Roth, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 1 (1964).
33. J. Marmeggi and J. Baruchel, *J. Magn. Magn. Mater.*, **10**, 14 (1979).
34. E. Petryayeva and U. J. Krull, *Anal. Chim. Acta*, **706**, 8 (2011).
35. Z. Fan and A. O. Govorov, *Nano Lett.*, **10**, 2580 (2010).
36. J. Dunitz and L. Orgel, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 20 (1957).
37. T. Nakashima, Y. Kobayashi, and T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10342 (2009).
38. C. Bates, W. Moore, K. Standley, and K. Stevens, *Proceedings of the Physical Society (1958-1967)*, **79**, 73 (1962).