



금속박막의 고상 및 액상 비젯음 공정을 통한 AuNi 이종금속 나노입자의 자기 정렬 및 성분 혼합 제어

문윤환 · 박종근 · 오용준*

한밭대학교 신소재공학과

Control of Self-Assembly and Elemental Mixing of AuNi Bimetallic Nanoparticles via Solid-State and Liquid-State Dewetting of Metal Thin Films

Yoon Hwan Moon, Jong Geun Park, and Yong Jun Oh*

Dept. of Adv. Mat. Sci. & Eng., Hanbat National University, Daejeon 34158, Republic of Korea.

Abstract: Immiscible Au-Ni alloy thin films undergo phase separation and dewetting because of thermodynamic and morphological instability at elevated temperatures below the miscibility gap. We report the formation and assembly of bimetallic nanoparticles (BNPs) on topographic Si templates. An ordered array of inverted pyramidal pits were produced via solid-state and liquid-state dewetting of a 12-nm-thick Au-Ni thin film by respectively using thermal annealing and laser irradiation. Upon direct thermal annealing at 600 and 800 °C, the thin film on the templates self-assembled into an ordered array of BNPs composed of Au-rich and Ni-rich sub-clusters in pits. But the relative proportions of the two sub-clusters varied with annealing temperature due to the additional formation of smaller Ni-rich NPs that were scattered around the BNPs. Laser irradiation of the film, in contrast, formed an ordered array of fully mixed alloy NPs on the template and left no other residues on the surface. Subsequent thermal annealing induced the elements within the NPs to segregate, resulting in Au-rich and Ni-rich sub-clusters. In brief, the combination of solid-state and liquid-state dewetting processes on a topographic template not only enabled the 2-dimensional self-assembly of BNPs but also allowed control of the mixing of alloying elements within the BNPs. These results offer insights into the tailored fabrication of BNPs, which have potential applications in bio-functional catalysts, and plasmonic and chemical sensors.

(Received 6 October, 2023; Accepted 19 November, 2023)

Keywords: thin films, alloys, annealing, dewetting, self-assembly, nanoparticles

1. 서 론

이종금속 나노입자(bimetallic nanoparticles, BNPs)는 단 원소의 나노입자에 비해 구성 성분원소의 종류와 형상, 생성된 입자의 크기에 따라 다양한 물리화학적 성질을 부여할 수 있는 잠재성으로 인해 그 중요성이 점차 부각되고 있다[1-3]. 이종금속 나노 입자는 상호 혼합성인 원소들의 조합 뿐만 아니라, 고체와 액체 상태에서 비혼합성 (immiscible)인 원소들의 조합에서도 만들어지며[4], 원소가

혼합되는 형태에 따라 코어셸(core shell), 편석된 군집체(sub-clusters) 또는 완전 합금화(mixed alloy)된 구조를 가진다[2,5]. BNP는 각 원소의 기본적인 성질 뿐만 아니라 다양한 혼합 형태로 인해 촉매, 광 플라즈몬, 자성, 항균 및 열적 특성 등에서 다양한 가능성이 관찰되고 있다[1,6-8].

BNPs제조는 입자의 크기, 형상 및 순도의 제어가 상대적으로 우수한 화학적 합성법이 가장 널리 활용되고 있고, 이 경우 대개 용매에 분산되거나 특정한 지지구조물에 집속된 형태로 입자를 얻게 된다[4]. 만일 화학적으로 합성된 입자를 특정한 기능의 소자에 적용할 경우, 기판의 특정 위치에 입자들을 정밀하게 위치 시켜야 할 필요가 있고, 이 경우 합성된 입자들을 기판에 옮기는 별도의 방법이 고안되어야 하는 어려움이 있다. 화학적 합성 외에도

- 오용준: 교수, 문윤환: 석사과정, 박종근: 석사졸업생(연구원)

*Corresponding Author: Yong Jun Oh

[Tel: +82-10-5452-8581, E-mail: yjoh@hanbat.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

물리적 제조 방법으로는 방사분해(radiolysis)[9], 기계적합금화(mechanical alloying)[10], 아크방전 플라즈마(Arc-discharge plasma)[11]등이 연구되고 있으나, 통상적으로 널리 활용되는 제조방법이 아니고, 생성하는 입자 성분이나 크기의 정밀 제어에도 한계가 있다.

최근 금속 나노입자를 물리적 방법으로 균질하게 제조하고 평면에 정렬 제어하는 경제성 있는 방법으로 금속 박막의 비젯음 현상을 이용한 방법이 관심을 받고 있다[12-14]. 일반적으로 기판위에 금속 박막 또는 배선은 화학반응이 없는 조건에서 고온에 노출되면 높은 부피대비 표면적을 줄이기 위해 고체상태에서는 확산에 의해, 용융 상태에서는 물질 유동에 의해 비젯음(dewetting) 현상이 발생하고 입자로 뭉쳐지게 된다[15,16]. 기판(substrate)이 평면인 경우 비젯음 현상은 박막의 결함과 유동의 국부적인 불균형 등으로 인해 일반적으로 균질한 입자 크기와 형상을 얻기가 어렵다. 하지만 규칙적인 표면 요철이 있는 템플릿(template) 기판 위에서 고온에서 비젯음을 유도할 경우 입자를 균질하게 정렬시켜 제조할 수 있음이 입증되었다[16-19]. 또한 일반적인 열처리 대신에 용융온도 이상으로 나노 펄스 레이저를 조사할 경우, 박막의 반복된 금속 용융 및 냉각으로 인해 성분이 상호 혼합된 비평형의 합금 나노입자를 제조할 수 있다는 보고가 있다[20-21].

본 연구에서는 대표적인 비혼합성 성분 조합인 Au-Ni bimetallic system에 대해 평면 기판 위에서 금속 박막의 비젯음을 유도하여 입자의 형상변화 및 성분의 편석 현상을 분석하고, 나아가 규칙적인 형상의 요철 템플릿 위에서 고상 열처리 및 레이저 가열의 방법으로 박막의 비젯음을 유도하여 각각 완전 합금화된 입자 및 편석된 군집체 형상의 이중금속 쌍을 효과적으로 제조하는 방법을 제안코자 한다.

2. 실험 방법

증착을 위한 평면 기판으로 (100) Si wafer를 준비하였다. 또한 (100) Si 기판에 200-nm 주기의 규칙적인 역상 피라미드 요철이 격자로 생성된 템플릿을 제작하였다. 템플릿은 표면에 질화물 층을 가진 Si wafer에 감광제를 코팅한 후, 레이저 간섭 회절장치를 이용하여 서로 수직 방향으로 기판을 2회 노광하여 제작하였고, 자세한 제작 공정과 제작된 템플릿의 형상은 참고문헌[17]에 있다. 평면 기판과 표면 요철의 템플릿은 모두 850°C에서 O₂ 가스 중 건식 산화를 통해 약 12~15 nm 두께의 SiO₂ 산화막을 생성하였다.

합금 박막은 Nd:YAG 펄스 레이저(Conminuum Surelite III) 증착장치(Pulsed Laser Deposition, PLD)를 이용하여 기저압력 5×10^{-6} torr에서 Au와 Ni를 동시에 증착하였고, 성분비는 원자비로 Au:Ni=6:4가 되도록 하였다. 증착을 위한 입사 레이저의 에너지는 80 mJ/cm², 진동수는 10 Hz이며 펄스시간은 4 ns이고, 266 nm의 파장으로 변환하여 렌즈를 통해 타겟에 초점을 맞추어 조사하였다. 증착은 각각 평면기판 및 요철을 갖는 템플릿 위에 시행하였다. 제조된 박막에 대한 액상 어닐링은 위의 펄스레이저를 초점 렌즈를 투과시키지 않고 자체 제작한 석영 디퓨저(diffuser)에 투과시켜 단면 균일성을 만든 후 박막에 직접 조사하여 시행하였고, 이를 통해 박막의 액상 비젯음(solid-state dewetting)을 유도하였다. 이때 입사 레이저의 에너지 밀도는 각각 50 및 80 mJ/cm²이었고 Ar+4%H₂ 환원성 가스를 50 sccm의 속도로 챔버로 공급하며 100 회의 레이저 펄스를 가하였다. 고상 비젯음(solid-state dewetting)은 Ar+4%H₂ 환원성 가스를 주입한 금속 가열로(ULVAC, MILA-5000)를 이용하여 500~800°C의 온도 범위에서 하였다. 표면의 형상 및 성분 분석을 위해 EDS가 장착된 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM)(FEI, Sirion)을 이용하였고 관찰은 각각 형상 및 성분 차이를 드러내기 위해 SE(secondary electron) 및 BSE(Back-Scattered Electron) 모드에서 하였다. 어닐링 초기의 박막의 거동을 분석하기 위하여 FIB(FEI, NOVA200)를 이용하여 시편을 제작한 후 TEM(JEOL, JEM-2100F)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 평면 기판 위 AuNi 박막의 입자 형상

요철기판 템플릿위의 합금박막에 비젯음 공정을 적용하기 전에, 먼저 박막의 고온 비젯음 및 비혼합성(immiscible) 성분 간의 기본적인 분리 현상을 파악하기 위해 평면기판 위에 합금박막을 생성한 다음 비젯음 현상을 관찰하였다. 그림 1(a)-(d)는 평면의 Si 기판 위에 증착된 두께 12 nm AuNi 합금 박막을 각각 500°C와 800°C에서 Ar+4%H₂ 분위기의 금속 열처리 로(furnace)에서 고상 어닐링을 한 후, 어닐링 시간에 따른 박막의 거동을 주사전자현미경(SEM)의 BSE(Back-Scattered Electron) 모드에서 관찰한 결과이다.

500°C, 3 min의 짧은 어닐링 조건인 그림 1(a)의 경우, 박막이 기판 위에서 비젯음되기 시작하며 다수의 공동(void)이 관찰된다. 하지만 금속박막 내에서 Au와 Ni 성분

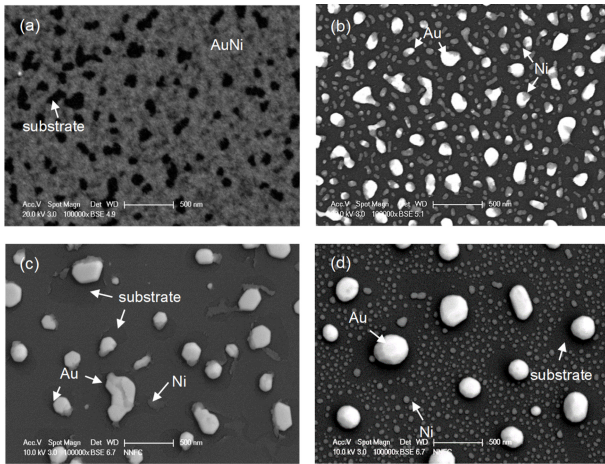


Fig. 1. SEM images of AuNi thin films and particles on Si substrate after thermal annealing at 500 °C for (a) 3 min and (b) 4 hrs, and at 800 °C for (c) 3 min and (d) 10 min. ‘Au and Ni’ in figures represent Au-rich and Ni-rich phases respectively.

의 분리는 뚜렷하지 않다. 4 시간 어닐링 후에는 그림 1(b)에서 보는 바와 같이, 박막의 비젯음이 대부분 진행되어 100~200 nm 크기의 큰 입자들과 수십 nm 크기의 작은 입자들이 형성되었다. 큰 입자는 밝은 회색의 Au-rich 영역과 어두운 회색의 Ni-rich 영역이 분리되어 관찰되며, 수십 nm의 작은 입자들은 주로 어두운 회색의 Ni-rich 상이다. 한편, 그림 1(c)와 (d)는 800 °C에서 어닐링한 결과이다. 3 min의 짧은 어닐링시, Au가 먼저 박막으로부터 편석하면서 비젯음되어 큰 입자로 뭉쳐지고, 잔류하는 Ni는 산화 실리콘 표면에 매우 얇은 막을 형성하였다(그림 1(c)). 어닐링 시간이 증가하면 그림 1(d)에서 보는 바와 같이 잔류하는 Ni 박막이 비젯음되며 약 50 nm 이하의 작은 Ni(Ni-rich) 입자들이 수백 nm의 Au(Au-rich) 입자들 사이로 넓게 분포한다. 관찰된 결과는 어닐링 온도가 높을수록 박막의 비젯음보다 Au의 편석이 선행하는 반면에, 낮은 온도에서는 Au의 편석보다 전체적인 박막의 비젯음이 선행하는 것을 보여준다.

한편 그림 2(a)-(c)는 동일한 기판 위에 같은 두께로 증착한 AuNi 합금 박막을 Ar+4%H₂ gas 분위기의 챔버에서 50 및 80 mJ/cm²의 입사 에너지 밀도로 펄스 레이저를 100 회(pulse) 조사한 후 관찰한 표면 형상이다.

50 mJ/cm²에서는 박막이 액체의 형태로 비젯음되어 기판과 분리되거나 완전한 입자를 형성하지 못하였고(그림 2(a)), 80 mJ/cm²의 에너지 밀도에서는 개별 입자 형태로 완전히 분리되어 완전한 구형의 나노입자를 생성하였다(그림 2(b) 및 (c)). 각 입자들에 대한 성분을 분석한 결과, 대부분 최초 증착된 박막의 성분 비율과 거의 유사하였다.

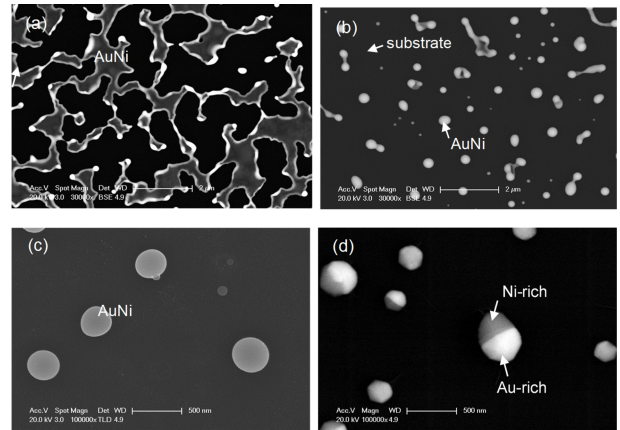


Fig. 2. SEM images of AuNi particles after irradiation with 100 pulses of a UV laser at (a) 50 and (b,c) 80 mJ/cm², and (d) after thermal annealing at 800 °C for 2 hours following laser irradiation at 80 mJ/cm². Bright and dark grey regions represent Au- and Ni-rich sub-clusters in particles.

생성된 각 입자들이 SEM-BSE mode에서 입자내에 경계가 전혀 없는 동일한 밝기를 보이는 것으로 보아, 펄스 레이저 조사는 박막의 순간적인 용융과 응고를 통해 액상 비젯음과 동시에 입자내 합금 성분의 완전한 혼합을 유도한 것으로 보인다. 그림 2(d)는 레이저 조사로 형성된 입자들을 800 °C의 Ar+4%H₂ 분위기에서 어닐링 처리를 한 결과이다. 입자들의 표면 형상은 각진(faceted) 모양으로 변했고, 개별 입자 내에서 밝은 회색의 Au-rich와 어두운 회색의 Ni-rich 서브클러스터(sub-cluster)를 뚜렷하게 형성하고 있다. 서브클러스터는 양분된 구조 뿐만 아니라 다수의 영역으로 나뉘어진 경우도 관찰되었다.

평면기판에서의 고상 비젯음 결과를 요약하면, AuNi 합금 박막을 상분리 온도 이하에서 어닐링하면 각각 Au 및 Ni 성분이 분리되어 개별입자를 형성하는 경향이 높은 반면에, 레이저 조사에 의해 액상 비젯음을 유도하면 박막과 동일 성분의 비평형 고용상태의 입자들이 생성되었다. 이어서 고상 어닐링 처리를 하면 비평형 고용 상태의 입자들이 단일 입자내에서 각각 Au-rich 및 Ni-rich 영역으로 분리된 서브클러스터 구조의 입자로 변화하였다.

3.2. 표면 요철의 템플릿 기판 위 AuNi 박막의 입자 형성

그림 3은 역상 피라미드 구조의 템플릿 위에 12 nm 두께의 AuNi 박막을 증착한 후, 고상 어닐링 한 샘플의 SEM 사진이다.

그림 3(a)와 (b)는 600 °C에서 고상 어닐링을 한 시료의 표면에 대해 각각 SE와 BSE 모드에서 관찰한 SEM 사진

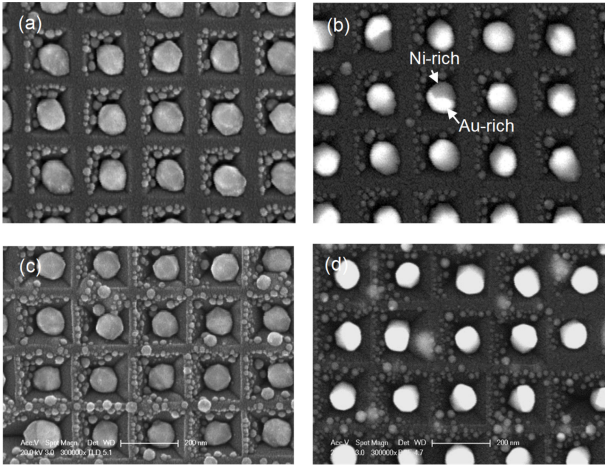


Fig. 3. SEM images of particles assembled on topographic Si template after thermal annealing of AuNi thin film at (a,b) 600 °C and (c,d) 800 °C for 4 hours. Images (a) and (c) for SE mode and images (b) and (d) for BSE mode.

으로서, 피트(pit)의 중앙에 균일한 크기의 입자들이 규칙적으로 정렬해 있고, 이들 입자내에 밝은 회색의 Au-rich 영역과 어두운 회색의 Ni-rich 영역으로 나뉜 서브클러스터를 생성하고 있다. 동시에 피트 안에 정렬되지 않은 작은 입자들도 관찰된다. 흩어져 관찰되는 이 입자들은 대부분 Ni-rich 성분을 가진다. 그림 3(c)와 (d)는 800 °C에서 고상 어닐링을 한 후, 관찰한 SEM 사진이다. 피트의 중앙에 정렬된 입자는 위의 600 °C의 결과와 유사하나, BSE 모드에서 입자 내에 어두운 회색의 Ni-rich 상의 영역이 상대적으로 작게 관찰된다. 반면에 피트의 주변에 흩어진 작은 Ni-rich 입자들이 많아 졌고, 피트 내 뿐만 아니라 피트들 사이의 평탄한 언덕(mesa)에도 다수 흩어져 존재한다. 앞의 그림 1에서 관찰한 결과에 따르면, 평면 기관위에서 AuNi 박막은 800 °C에서 어닐링시 박막의 비젯음 속도보다 Au의 편석과 뭉침이 빨라, 크기가 큰 Au-rich 입자와 미세한 Ni-rich 입자로 각각 분리되는 현상이 500 °C에 비해 커진다고 하였다. 요철기관 위에서도 유사한 현상

이 나타난 것으로 볼 수 있다. 즉 요철기관 위에 AuNi 박막을 800 °C에서 어닐링할 경우, 피트의 중앙으로 Au 성분이 먼저 편석하면서 정렬된 Au-rich 입자를 생성하고, 잔류하는 Ni 박막이 이어서 비젯음되며 미세한 Ni-rich 입자가 피트의 내부 뿐만 아니라 언덕(mesa)에도 흩어져 생성되었다고 추측할 수 있다. 반면에 상대적으로 낮은 온도인 600 °C 어닐링의 경우(그림 3(a),(b)), 피트를 둘러싼 언덕(mesa)을 따라 박막의 분리(break)가 선행하고, 이어서 피트 속으로 입자가 뭉쳐지면서 Au 성분의 편석이 일어남으로 인해, 정렬된 개별 입자들 내에서 Au-rich 및 Ni-rich 서브클러스터의 영역이 보다 명료하게 형성된 것으로 볼 수 있다.

한편 그림 4(a)와 (b)는 요철 기관위에 증착된 AuNi 박막에 대해 레이저 조사 후 SEM으로 관찰한 결과이다.

입자들은 표면의 각 pit의 중앙에만 존재하며 잘 정렬된 모양이다. 입자들이 역상의 피라미드 모양의 피트에 액상 비젯음(liquid-state dewetting)되었기 때문에 구형보다는 피트의 모양을 따라 가고 있다. 성분분석 결과 Au와 Ni가 박막과 거의 동일한 성분을 갖고 있고, SEM의 BSE모드에서 관찰된 영상으로는 입자내에서 성분의 편석이 거의 관찰되지 않았다. 이를 보다 자세히 확인하기 위해 레이저 조사된 개별 입자에 대한 TEM 및 EDS 맵핑으로 관찰한 입자내 성분의 분포를 분석하였다(그림 5).

Au와 Ni성분이 입자내에 개별적으로 편석된 군집체(cluster)를 형성하지 않고, 거의 완전히 혼합된 합금을 유지하고 있다. 따라서 합금 박막에 대한 나노 펄스 레이저 조사 방법은 비혼합성(immiscible) 성분계의 합금에 대해 상호 완전히 혼합된 합금 나노입자를 만드는데 매우 유용한 기술이며, 특히 이 과정에서 요철 패턴의 기관을 사용하면, 이러한 혼합 합금 입자의 정렬을 용이하게 유도할 수 있음을 확인하였다.

한편 위의 레이저 조사에 의해 완전 혼합된 AuNi 나노입자에 대해 800 °C에서 어닐링을 한 결과는 그림 4(c)에

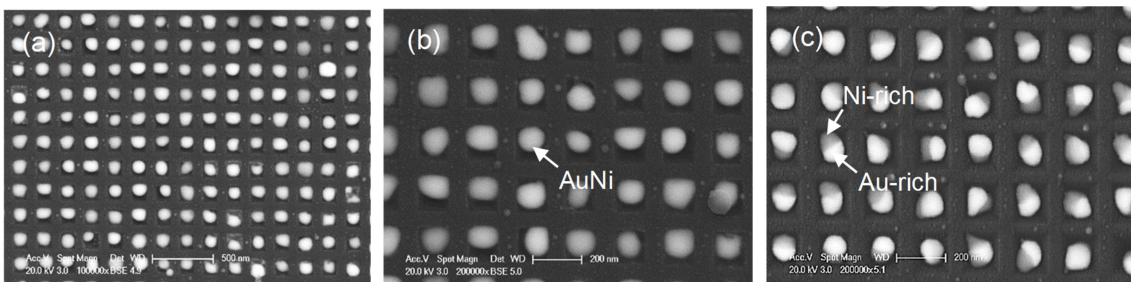


Fig. 4. SEM images at different magnification in BSE mode for nanoparticles assembled on topographic Si template (a,b) after irradiation with 100 pulses of a UV laser at 80 mJ/cm², and (c) after thermal annealing at 800 °C for 2 hours following the laser irradiation.

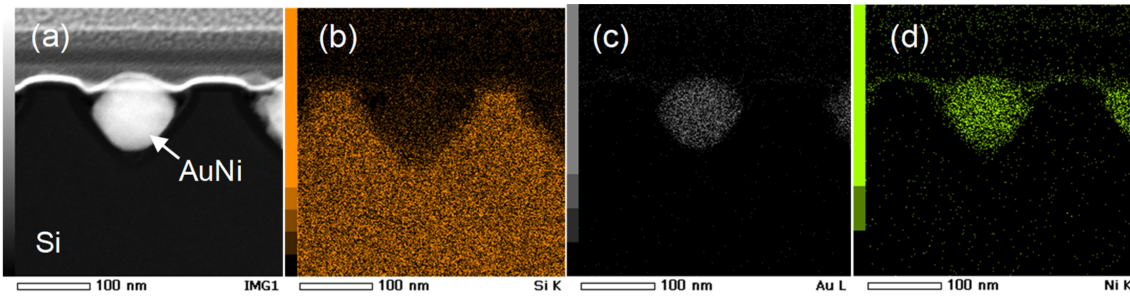


Fig. 5. TEM cross-section image and EDS mapping images of the nanoparticle assembled on topographic Si template by laser irradiation: (a) TEM image, EDS mapping for (b) Si, (c) Au and (d) Ni.

있다. 그림 4(b)와 대조적으로 정렬된 개별 입자들 내에서 밝은 회색의 Au-rich 영역과 어두운 회색의 Ni-rich 영역으로 선명하게 양분되어, 입자내에서 각각의 서브클러스터(sub-cluster)를 형성하고 있다. 또한 박막을 직접 어닐링한 그림 3의 형상과 달리 주변에 흩어진 Ni-rich 입자들이 매우 적고 정렬된 입자들의 크기도 상당히 균일하다. 즉, 레이저를 이용한 액상 비젯음과 열적 어닐링을 적절히 혼합하면 입자의 크기가 균일하고 분명한 상분리를 갖는 나노입자를 정렬된 구조로 얻을 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

평면 및 표면 요철을 갖는 SiO₂ 기판 위에 AuNi 합금 박막을 12 nm 두께로 증착한 후, 각각 로 열처리에 의한 고상 어닐링 및 펄스레이저 조사에 의한 액상 어닐링으로 비젯음을 유도하여 성분과 입자의 분리 현상 및 표면 요철에 의한 자기 정렬 상태를 관찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 평면 기판위에 증착된 AuNi 박막은 상분리 온도 조건에서 고상 어닐링을 할 경우, Au가 박막으로부터 우선적으로 편석하여 입자로 뭉쳐지며, 잔류하는 Ni-rich 박막이 이어서 비젯음되어 입자를 생성하였다. 이로 인해 각기 별도로 분리된 Au-rich 및 Ni-rich 입자들이 평면 기판 위에 생성되었다.
2. 평면 기판위의 동일 박막에 대해 펄스 레이저 조사를 할 경우 성분이 완전 혼합된 용융 상태로 이종금속 나노입자(BNPs)가 생성되며, 급냉 응고 과정에서도 동일한 성분 혼합을 유지하였다.
3. 200 nm 간격으로 표면 피트(pit)가 규칙 정렬된 Si 템플릿 위에 AuNi 박막을 증착 한 후 고상 어닐링을 한 결과, Au-rich 입자들은 표면의 각 피트(pit)에 나노입자로 자기 조립된 반면, Ni-rich 입자들은 표면 요철과 무관하게

별도의 불규칙적인 분포를 하였다.

4. 위와 동일한 모양의 Si 템플릿위 AuNi 박막에 대해 펄스레이저를 조사를 한 결과, Au와 Ni가 완전 혼합된 합금 나노 입자가 각 피트에 잘 정렬하여 자기 조립되었다. 이어 고상 열처리를 한 결과, 정렬된 개별 입자 내에서 상분리가 일어나 Au-rich와 Ni-rich의 서브클러스터를 갖는 BNP 형태로 변화하였다.

5. 이상의 결과들을 볼 때, 표면 요철의 기관위에서 합금 박막의 고상 및 액상 비젯음 현상을 적절하게 조합하면, 향후 광 플라즈몬, 광 센서, 촉매 및 광자기 등에 활용 가능한 다양한 형태의 BNPs를 정렬된 구조로 제조할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

This work was supported by the research fund of Hanbat National University in 2019.

REFERENCES

1. D. Kim, J. Resasco, Y. Yu, A. M. Asiri, and P. Yang, *Nat. Commun.* **5**, 4948 (2014).
2. R. Ferrando, J. Jellinek, and R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **108**, 845 (2008).
3. K. D. Gilroy, A. Ruditskiy, H.-C. Peng, D. Qin, and Y. Xia, *Chem. Rev.* **116**, 10414 (2016).
4. C. Yang, B. H. Ko, S. Hwang, Z. Liu, Y. Yao, W. Luc, M. Cui, A. S. Malkani, T. Li, X. Wang, J. Dai, B. Xu, G. Wang, D. Su, F. Jiao, and L. Hu, *Sci. Adv.* **6**, eaaz6844 (2020).
5. K. Loza, M. Heggen, and M. Epple, *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1909260 (2020).
6. Y. G. Yao, Z. N. Huang, P. F. Xie, S. D. Lacey, R. J. Jacob,

- H. Xie, F. J. Chen, A. M. Nie, T. C. Pu, M. Rehwoldt, D. Yu, M. R. Zachariah, C. Wang, R. Shahbazian-Yassar, J. Li, and L. Hu, *Science* **359**, 1489 (2018).
7. F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B. S. Clausen, B. Hammer, A. M. Molenbroek, J. K. Nørskov, and I. Stensgaard, *Science* **279**, 1913 (1998).
8. D. Medina-Cruz, *et al.*, *Bimetallic Nanoparticles for Biomedical Applications: A Review in Racing for the Surface*, pp.397–434, Springer, Cham, New York (2020).
9. Z. Zhang, T. M. Nenoff, J. Y. Huang, D. T. Berry, and P. P. Provencio, *J. Phys. Chem. C* **113**, 1155 (2009).
10. C. Shuai, C. He, S. Peng, F. Qi, G. Wang, A. Min, W. Yang, and W. Wang, *Adv. Eng. Mater.* **23**, 2001098 (2021).
11. N. S. Tabrizi, Q. Xu, N. M. van der Pers, A. Schmidt-Ott, *J. Nanopart. Res.* **12**, 247 (2010).
12. J. D. Fowlkes, L. Kondic, J. Diez, Y. Wu, and P. D. Rack, *Nano Lett.* **11**, 2478 (2011).
13. J. Becker, G. Grun, R. Seemann, H. Mantz, K. Jacobs, K. R. Mecke, and R. Blossey, *Nat. Mater.* **2**, 59 (2003).
14. C. V. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Res.* **42**, 399 (2012).
15. S. A. Jang, H. J. Lee, C. V. Thompson, C. A. Ross, and Y. J. Oh, *APL Mater.* **3**, 126103 (2015).
16. Y. J. Oh, J. H. Kim, C. V. Thompson, and C. A. Ross, *Nanoscale* **5**, 401 (2013).
17. Y. J. Oh, C. A. Ross, Y. S. Jung, Y. Wang, and C. V. Thompson, *Small* **5**, 860 (2009).
18. S. K. Lee, S. Hwang, Y. K. Kim, and Y. J. Oh, *Beilstein J. Nanotechnol.* **8**, 1049 (2017).
19. M. G. Kim, H. J. Lee, and Y. J. Oh, *Korean J. Met. Mater.* **54**, 526 (2016).
20. Z. Swiatkowska-Warkocka, K. Koga, K. Kawaguchi, H. Wang, A. Pyatenko, and N. Koshizaki, *RSC Adv.* **3**, 79 (2013).
21. Y. Kim, C. Kim, K. Ahn, J. Choi, S. Y. Lee, H. C. Kang, and D. Y. Noh, *J. Synchrotron Radiat.* **27**, 725 (2020).