

Mesoskopische Ringe**Herstellung mesoskopischer Ringe durch kontrollierte Benetzung von Kolloid-Kristallen****

Feng Yan und Werner A. Goedel*

Ringförmige Strukturen haben einige interessante Eigenschaften, die entsprechenden kompakten Objekten gleicher Größe fehlen: In leitfähigen Ringen können Magnetfelder persistente Ströme erzeugen,^[1] Plasmonenresonanzen führen zu Polarisation und Verstärkung elektrischer Felder in der Kavität des Ringes,^[2] und Anordnungen aus Stäben und gespaltenen Ringen können zu Materialien mit einem negativen Brechungsindex führen.^[3] Da alle diese Effekte großentwurfabhängig sind, ist es notwendig, die Abmessungen solcher Ringe für den beabsichtigten Effekt zu optimieren. Insbesondere, wenn ringförmige Strukturen mit sichtbarem Licht wechselwirken, ist es notwendig, ihre Größe hinunter bis in den Submikrometerbereich einzustellen. Im Prinzip lassen sich derartig kleine Ringe durch Lithographie-Techniken herstellen, nachteilig sind hier aber die oftmals hohen Kosten, begrenzte Auflösung oder langwierigen Herstellungsprozesse. Alternativ wurde die Anwendung nichtlithographischer Techniken zur Herstellung mesoskopischer Ringe aus Halbleitern, Metallen, Polymeren und anderen Materialien aufgezeigt.^[4-11] Die meisten dieser Methoden beruhen auf der selektiven Materialabscheidung auf zweidimensional strukturierten Substraten. So wurden z.B. Goldringe durch den kombinierten Einsatz nanostrukturierter Träger (zweidimensionale Muster aus sphärischen Partikeln^[2] oder dünne durchbrochene Glasschichten),^[8] Metallabscheidung und nachfolgende Entfernung des überschüssigen Metalls durch

Ionenstrahlätzten hergestellt. Durch selektive Benetzung von Monoschichten sphärischer Partikel,^[6] porösen Membranen^[7] oder Wassertropfen^[9] auf ebenen Trägern waren Ringe aus Metall, Keramik oder organischen Materialien zugänglich. In diesen Fällen bildete eine flüssige Vorstufe durch Kapillarkräfte Ringe um die Strukturen. Diese Ringe wurden ausgehärtet und die so abgeformten Strukturen anschließend entfernt. Es ist jedoch nicht immer möglich, die so erzeugten Ringe von der Unterlage zu lösen. Ein weiterer Nachteil einer solchen zweidimensionalen Technik ist, dass eine Herstellung von mesoskopischen Ringen in größeren Mengen unweigerlich die Herstellung großflächiger zweidimensionaler Substrate notwendig macht. So liefert die Herstellung von Ringen durch Benetzung von Kontaktstellen zwischen 1 µm großen sphärischen Partikeln und einem ebenen Substrat ca. 10^{12} Ringe pro m². Würden diese Ringe stattdessen durch Benetzung der Kontaktstellen zwischen Kugeln des gleichen Durchmessers in einer dreidimensionalen dichten Kugelpackung (hexagonal oder kubisch flächenzentriert) hergestellt, würde schon 1 cm³ dieser Struktur ausreichen, um die achtfache Menge an Ringen herzustellen.^[12] Es lohnt sich somit, eine dreidimensionale Strategie zur Herstellung von Ringen zu entwickeln.

Hier berichten wir, dass das Verfahren zur Herstellung von Ringen durch Kapillarkräfte tatsächlich von zweidimensionalen Substraten auf einfache dreidimensionale Strukturen übertragen werden kann. In diesem Verfahren wird ein Kolloid-Kristall aus sphärischen Partikeln mit einer Flüssigkeit partiell gefüllt. Die Flüssigkeit sammelt sich in den Spalten um die Kontaktstellen zwischen den Partikeln in der Form von Ringen, die nachfolgend ausgehärtet werden. Abschließend werden die sphärischen Partikel entfernt (Abbildung 1). Das Verfahren ist eng verwandt zu vorbeschriebenen Verfahren, in denen Kolloid-Kristalle vollständig ausgefüllt oder bedeckt werden, um ausgedehnte dreidimensionale poröse Körper zu erhalten.^[13-19] In unserem Falle jedoch bewirkt das nur partielle Ausfüllen des Kolloid-Kristalls, dass sich die Flüssigkeit in voneinander getrennte Volumina aufteilt und man keinen ausgedehnten Körper, sondern voneinander getrennte mesoskopische Objekte erhält.

Sphärische Kieselgel-Partikel wurden nach der Stöber-Methode synthetisiert^[20] und durch Beschichten mit 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (TPM) hydrophobiert.^[21] Die zunächst in Ethanol suspendierten Partikel wurden durch Zentrifugieren zu einem dreidimensionalen Kolloid-Kristall gepackt. Nach Verdunsten des Ethanols bei Raumtemperatur wurde der Kristall mit einer Lösung eines nichtflüchtigen Polymers oder einer nichtflüchtigen, zunächst flüssigen Vorstufe in einem flüchtigen Lösungsmittel infiltriert. Die so gefüllten Proben wurden über Nacht mit trockener Luft und anschließend im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde gegebenenfalls die flüssige Vorstufe ausgehärtet. Die Kieselgel-Partikel wurden durch Flusssäuredämpfe entfernt und die entstandenen Ringe in Ethanol redispergiert.

In einem ersten Experiment wurde ein Kolloid-Kristall aus 1100 nm großen Kieselgel-Partikeln mit einer verdünnten Lösung von Polystyrol in Chloroform (0.2 Gew.-%) infiltriert. In diesem Falle führt das Verdunsten des Lösungsmittels nach

[*] Prof. Dr. W. A. Goedel

Polymerphysik, Polymerforschung
BASF Aktiengesellschaft (Deutschland)
und
Anorganische Chemie – Materialien und Katalyse, AC II
Universität Ulm (Deutschland)
und
Physikalische Chemie
Technische Universität Chemnitz
Straße der Nationen 62
09111 Chemnitz (Deutschland)
Fax: (+49) 371-531-1371
E-mail: werner.goedel@chemie.tu-chemnitz.de
F. Yan, Prof. Dr. W. A. Goedel
Organische und Makromolekulare Chemie, OC III
Universität Ulm (Deutschland)

[**] Wir danken M. Möller, B. Rieger und K. Landfester (Universität Ulm) sowie H. Auweter und R. Iden (BASF) für die Unterstützung dieser Arbeiten, Prof. P. Walther für Hilfe bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeiten durch den SFB 569 und das SPP 1052.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Details und theoretische Rechnungen) sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

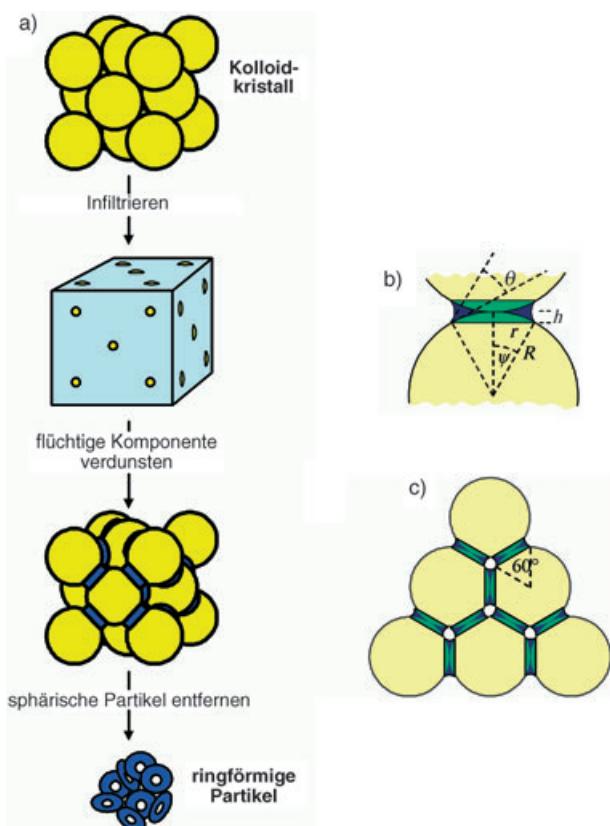


Abbildung 1. a) Schematische Darstellung des hier verwendeten Verfahrens zur Herstellung von ringförmigen Partikeln. b) Details eines Ringes einschließlich der im Text verwendeten geometrischen Parameter. c) Aufsicht auf die 111-Ebene einer Elementarzelle zur Illustration des maximal möglichen Radius der Ringe von $r/R = 1/2$ bei $2\Psi = 60^\circ$.

Abbildung 1 direkt zu festen Ringen, ohne dass es noch eines zusätzlichen Aushärteschrittes bedarf. Abbildung 2 A zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Kolloid-Kristalls, der bereits die Polystyrol-Ringe enthält. Es sind Domänen einer kubisch flächenzentrierten Packung der Partikel zu erkennen, die offensichtlich durch den Infiltrationsprozess nicht beeinträchtigt wurden. In der vergrößerten Aufnahme in Abbildung 2B sind die in den Spalten um die Kontaktstellen gebildeten Ringe durch weiße Pfeile markiert. Diese Ringe bildeten sich durch Kapillarkräfte während der Verdunstung des Lösungsmittels und der Aufkonzentration des Polymers. Der dreieckige Raum zwischen drei benachbarten Partikeln ist ungefüllt, und die Ringe sind voneinander getrennt. Abbildung 2C zeigt eine Anhäufung von Ringen, die durch Entfernen der sphärischen Partikel mit Flusssäuredämpfen erhalten wurden. Diese Ringe haben eine einheitliche Form und Größe mit einem Außendurchmesser von ca. 430 nm und einem inneren Durchmesser von ca. 160 nm. Die Ringe lassen sich in Ethanol redispergieren und voneinander trennen. Ein solcher isolierter Ring, nach Redispergieren und Aufbringen auf einen Siliciumträger, ist in Abbildung 2D gezeigt. Die durch Ätzen über die Gasphase erhaltenen Ringe sind mit kleinen Partikeln von einigen Nanometern Größe bedeckt. Wie in Abbildung 2D zu sehen, haften diese kleinen Partikel nicht an der Oberfläche der Ringe, sondern

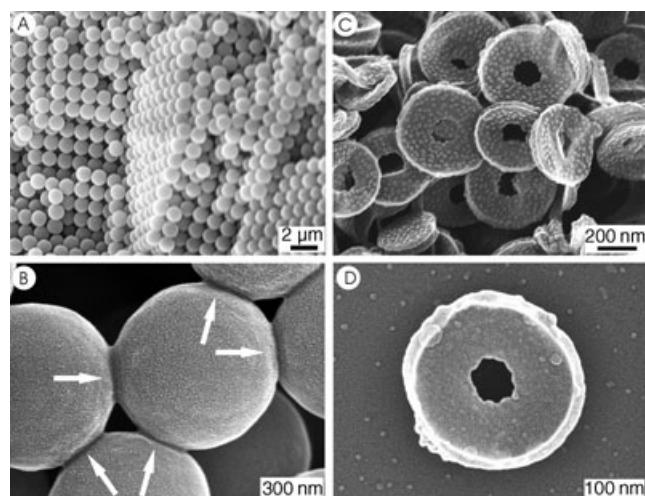


Abbildung 2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen: A) Ein Kolloid-Kristall aus Kieselgel-Partikeln mit 1100 nm Durchmesser, der an den Kontaktstellen Polystyrol enthält; B) vergrößerte Aufnahme, in der die Ringe zu erkennen sind; C) Ringe, die nach Entfernen der Kieselgel-Partikel durch Flusssäure zurückgeblieben sind; D) ein isolierter Ring nach Redispergieren und Verdünnen in Ethanol.

werden beim Redispergieren von den Ringen abgelöst. Diese kleinen Partikel sind Überreste der Hydrophobisierungsschicht und bilden sich auch, wenn allein die sphärischen Kieselgel-Kolloide durch Flusssäure zersetzt werden.

Die genannte Methode kann auch eingesetzt werden, um Ringe aus anderen Materialien herzustellen und kann noch zusätzliche chemische Reaktionen zum Aushärten der nicht-flüchtigen Komponente beinhalten. Abbildung 3 A zeigt als Beispiel einen isolierten Ring, der durch Verwenden von Polymethylmethacrylat anstelle von Polystyrol hergestellt wurde. Abbildung 3B zeigt Titandioxid-Ringe, die durch Infiltrieren des Kolloid-Kristalls mit einer Lösung (0.1 Gew.-%) von Ti(OEt)_4 in CHCl_3 erhalten wurden. Nach Verdunsten des Lösungsmittels blieb das flüssige und schwerflüchtige Ti(OEt)_4 zurück. Dieser mit Ti(OEt)_4 teilgefüllte Kolloid-Kristall wurde anschließend feuchter Luft ausgesetzt und das Ti(OEt)_4 durch Hydrolyse und Kondensation in TiO_2 umgewandelt.

Anstelle einer Kondensationsreaktion kann auch eine Polyaddition zur Aushärtung der Ringe verwendet werden. Der Kolloid-Kristall wurde mit einer Lösung (0.35 Gew.-%) des schwerflüchtigen flüssigen Monomers Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA) in einer Mischung aus CHCl_3 und EtOH (9:1 nach Volumen) infiltriert. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur wurde das flüssige Monomer TMPTMA durch UV-Belichtung ausgehärtet. Ein entsprechend hergestellter isolierter Ring aus vernetztem TMPTMA auf einem Siliciumsubstrat ist in Abbildung 3C zu sehen.

In den vier oben geschilderten Beispielen wurden stets die gleichen Partikel eingesetzt und Ringe vergleichbarer Größe erhalten. Variationen in der Partikelgröße ermöglichen es, auch die Größe der erhaltenen Ringe einzustellen. Als ein Beispiel zeigt Abbildung 4 A einen Kolloid-Kristall aus Partikeln mit 330 nm Durchmesser, der schon Ringe aus ver-

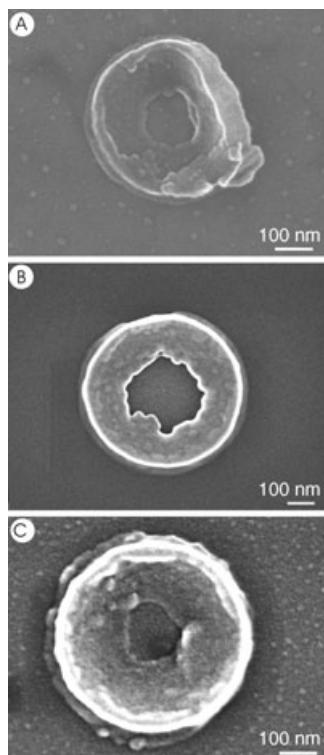


Abbildung 3. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen isolierter Ringe aus A) Poly(methylmethacrylat), B) TiO_2 und C) Poly(trimethylolpropantrimethacrylat). Die Ringe wurden unter Verwendung eines Kolloid-Kristalls aus 1100 nm großen Kieselgel-Partikeln hergestellt.

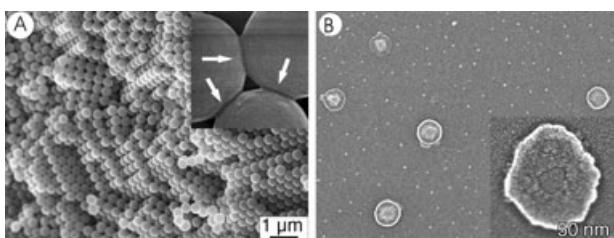


Abbildung 4. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen: A) Ein Kolloid-Kristall aus Kieselgel-Partikeln mit 330 nm Durchmessern, in dem schon Ringe aus vernetztem TMPTMA enthalten sind. Der Einschub zeigt die Position dieser Ringe in größerer Vergrößerung; B) isolierte Ringe, die durch Entfernen der Partikel aus den in (A) gezeigten Strukturen und Redispergieren in Ethanol erhalten wurden.

netztem TMPTMA enthält. Wie im Beispiel in Abbildung 2 wurde die Ordnung des Kolloid-Kristalls durch den Infiltrationsprozess nicht zerstört, und man beobachtet wiederum ungefüllte dreieckige Zwischenräume zwischen den Partikeln (siehe Einschub in Abbildung 4 A). Abbildung 4 B zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme eines vernetzten Polymerrings nach Zersetzen der Partikel, Dispergieren in Ethanol und Aufbringen auf einen Siliciumträger. Wie man von der geringeren Größe der Partikel erwarten kann, betragen die Abmessungen dieser Ringe (ca. 155 nm Außen- durchmesser und ca. 50 nm Innendurchmesser) etwa ein Drittel der Abmessungen der in den Abbildungen 2 und 3 gezeigten Ringe.

Die Ausbildung von Flüssigkeitsringen zwischen sphärischen Partikeln durch Kapillarkräfte wurde in der Literatur mehrfach detailliert betrachtet – hauptsächlich in Verbindung mit der Charakterisierung feuchter Sedimente. Es erscheint daher naheliegend, solche Flüssigkeitsringe auszuhärten und ungewöhnliche Partikel zu erzeugen. Allerdings berühren sich zwei ideale, nicht deformierbare Kugeln nur in einem Punkt ohne laterale Ausdehnung. Es mag daher verwundern, dass die hier erzeugten Ringe eine derartig deutliche innere Öffnung haben. Zum einen ist anzumerken, dass die Kieselgel-Partikel keine idealen Kugeln sind und sich zudem unter den anliegenden Kapillarkräften weiter verformen können. Folglich können die Kontaktstellen zwischen zwei Kieselgel-Partikeln größer als Punkte ohne laterale Ausdehnung sein. Zum anderen werden ähnliche Öffnungen auch beobachtet, wenn ein Kolloid-Kristall vollständig mit einer Flüssigkeit gefüllt und diese ausgehärtet wird. Die allgemein anerkannte Erklärung für diese Erscheinung ist ein unvollständiges Vordringen der Flüssigkeit in die Spalten zwischen den Partikeln sowie ein Schrumpfen der Flüssigkeit beim Aushärten, was ein Zurückziehen der aushärtenden Flüssigkeit aus den Spalten in einem Gel-artigen Zwischenzustand bewirkt.^[16] Ähnliche Prozesse werden auch bei den hier beobachteten Ringen stattfinden. Diese Interpretation wird auch durch eine detaillierte Betrachtung der Abmessungen der Ringe gestützt. Der Radius und die Höhe eines Flüssigkeitsrings, der zwei sich berührende Kugeln miteinander verbindet, steigen mit dem Volumen der Flüssigkeit. Nimmt man vereinfachend an, dass der äußere Umfang des Ringes ein Zylinder ohne meridionale Krümmung ist, oder dass er eine einheitliche meridionale Krümmung hat, so lässt sich die Beziehung zwischen Durchmesser bzw. Höhe und Volumen des Flüssigkeitsrings noch durch eine einfache mathematische Beziehung berechnen. In der Realität allerdings hat die Flüssigkeitsoberfläche eine einheitliche mittlere Krümmung, d.h., azimutale und meridionale Krümmung sind miteinander korreliert und die Abmessungen des Ringes lassen sich nur noch durch numerische Verfahren berechnen.^[22] Abbildung 5 zeigt die nach den oben genannten Näherungen erhaltenen Abmessungen solcher Ringe (Verhältnis von Radius r und Höhe h zum Radius R der Kugeln) als Funktion des Volumenbruches der nichtflüchtigen Komponente in der zur Infiltration verwendeten Lösung (= Verhältnis zwischen dem Volumen der Ringe und dem nicht von den Kugeln eingenommenen Volumen des Kolloid-Kristalls). Bei einem Volumenbruch von 0.003 der nichtflüchtigen Komponente in der infiltrierenden Lösung (dies entspricht den 0.2 Gew.-% Polystyrol im oben genannten Experiment) und einem Kugeldurchmesser von 1100 nm erwartet man, Abbildung 5 entsprechend, Ringe von 190 nm Radius und 16 nm Höhe – deutlich kleiner, als experimentell beobachtet. Dies bedeutet, dass das Material, das im Inneren der Ringe fehlt, eine Vergrößerung der äußeren Abmessungen bewirkt. Sehr wahrscheinlich bewegt sich beim Verdunsten des Lösungsmittels die Flüssigkeitsoberfläche durch den Kolloid-Kristall und lässt an jeder Kontaktstelle zwischen Partikeln Flüssigkeitsringe zurück,^[24] die noch einen deutlichen Anteil flüchtigen Lösungsmittels enthalten. Bei fortschreitendem Verdunsten schrumpfen diese Ringe weiter, bis sie letztendlich

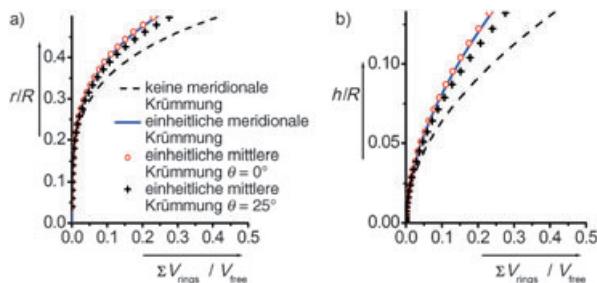


Abbildung 5. Berechnung der Verhältnisse von Radius r und Höhe h der Ringe zum Radius R der Kugeln, aufgetragen als Funktion des Verhältnisses von Gesamtvolumen der Ringe ΣV_{rings} zum nicht von den Kugeln ausgefüllten Volumen V_{free} . Wenn Abweichungen der partiellen Mischungsvolumina vom Idealfall vernachlässigbar sind, entspricht $\Sigma V_{\text{rings}}/V_{\text{free}}$ dem Volumenbruch der nichtflüchtigen Komponente in der Infiltrationslösung; die geometrischen Parameter r und h sind in Abbildung 1 definiert, Details zu den Rechnungen befinden sich in den Hintergrundinformationen. +,○: der Querschnitt durch den äußeren Rand hat eine einheitliche Krümmung;^[22] —: der Querschnitt durch den äußeren Rand hat die Form eines Kreisbogens;^[23] ----: der Ring hat einen zylindrischen Rand.

erstarren. Im Verlauf dieses Prozesses kommt es, noch bevor alles Lösungsmittel verdunstet ist, entweder zu einer Fixierung der Dreiphasen-Kontaktlinie, zu einem Gel-artigen Erstarren oder zur Ausbildung einer Haut, die eine weitere Verschiebung der Flüssigkeitsoberfläche verhindert. Der verbleibende Schrumpfungsprozess führt danach nicht zu weiterer Verkleinerung des Außendurchmessers des Ringes nach innen, sondern zu einem Rückzug des noch verhältnismäßig stark gequollenen inneren Teils des Ringes von den Kontaktstellen zwischen den Kugeln weg nach außen. Dieses vorzeitige Erstarren der Oberfläche bzw. der oberflächennahen Bereiche zeigt sich auch, wenn die Konzentration der verwendeten Lösungen erhöht wird. Wenn die zurückgelassene Flüssigkeit nur in der Form von Ringen zurückbliebe, könnten diese Ringe einen Maximaldurchmesser von der Hälfte des Durchmessers der Kugeln annehmen (siehe Abbildung 2C), bzw. die Ringe könnten einen maximalen Volumenbruch von 0.25 des nicht von den Kugeln ausgefüllten Volumens einnehmen ohne sich zu berühren. Experimentell beobachtet wird jedoch, dass schon ab einem Volumenbruch der nichtflüchtigen Komponente in der Infiltrationslösung von 0.005 miteinander verbundene Ringe erzeugt werden. Diese Ringe sind meist über eine Lamelle miteinander verbunden, die durch Auffüllen des dreieckigen Zwischenraumes zwischen drei benachbarten Kugeln entstanden ist. In Abbildung 6 A ist als Beispiel ein Kolloid-Kristall gezeigt, der mit einer Lösung von 0.5 Gew.-% TMPTMA in Chloroform infiltriert wurde. Im Vergleich zu dem in Abbildung 4 A gezeigten Kolloid-Kristall, der mit einer Lösung von nur 0.2 Gew.-% infiltriert wurde, fällt auf, dass nun der dreieckige Raum zwischen den Partikeln ausgefüllt ist (weiße Pfeile in Abbildung 6 A). In Abbildung 6 B sind die miteinander verbundenen Ringe zu sehen, die nach dem Auflösen der Kieselgel-Partikel zurückbleiben. Ähnliche Ringe erhält man, wenn man zur Infiltration eine Lösung von 0.5 Gew.-% Polystyrol verwendet (Abbildung 6 C). Diese Ringe sind so fest miteinander verbunden, dass sie sich auch nicht durch

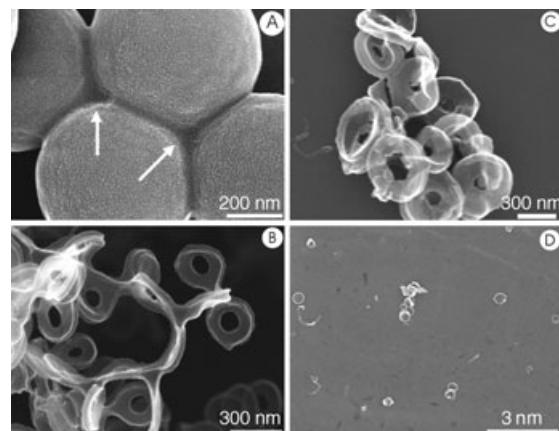


Abbildung 6. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen: A) ein Kolloid-Kristall aus Kieselgel-Partikeln mit 550 nm Durchmesser, der miteinander verbundene Ringe aus vernetztem TMPTMA enthält; B) verbundene Ringe, die nach Entfernen der Partikel aus der in (A) gezeigten Struktur erhalten werden; C) verbundene Polystyrol-Ringe, hergestellt in Kolloid-Kristallen aus 1100 nm großen Partikeln; D) die in (C) gezeigten Ringe nach Redispersierungsversuchen in Ethanol unter Ultraschallbehandlung.

Ultraschallbehandlung voneinander trennen lassen (Abbildung 6D). Offensichtlich setzte in diesen Fällen die Erstarrung der flüssigen Grenzfläche ein, bevor die Flüssigkeitslamelle in dem dreieckigen Zwischenraum zerreißen konnte – und dies obwohl die verwendete Konzentration an nichtflüchtigen Bestandteilen noch weit unterhalb des theoretisch maximal möglichen Wertes ist. In letzter Konsequenz bedeutet diese Beobachtung, dass die hergestellten Ringe wahrscheinlich stets deutlich kleiner als die zu ihrer Herstellung verwendeten Partikel bleiben müssen.

Zusammenfassend bietet das hier vorgestellte Verfahren einen einfachen und effektiven Zugang zu dispersierten submikroskopischen Ringen und erlaubt eine beachtliche Flexibilität sowohl in der Ringgröße als auch in der Auswahl der Materialien.

Eingegangen am 7. Mai 2004,
veränderte Fassung am 16. Dezember 2004
Online veröffentlicht am 2. März 2005

Stichwörter: Kapillarkräfte · Kieselgel · Kolloid-Kristalle · Mesoskopische Strukturen · Templatsynthesen

- [1] a) D. Mailly, C. Chapelier, A. Benoit, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2020; K. A. Matveev, A. I. Larkin, L. I. Glazman, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 096802; b) W. Rabaud, L. Saminadayar, D. Mailly, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Etienne, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3124.
- [2] J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Käll, G. W. Bryant, F. J. Garcia de Abajo, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 057401.
- [3] D. R. Smith, W. J. Padilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser, S. Schultz, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 4184.
- [4] A. Lorke, R. J. Luyken, A. O. Govorov, J. P. Kotthaus, J. M. Garcia, P. M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2223.
- [5] a) J. M. Garcia, G. Medeiros-Ribeiro, K. Schmidt, T. Ngo, J. L. Feng, A. Lorke, J. Kotthaus, P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2014; b) R. J. Warburton, C. Schäflein, D. Haft, F. Bickel, A.

- Lorke, K. Karrai, J. M. Garcia, W. Schoenfeld, P. M. Petroff, *Nature* **2000**, *405*, 926; c) T. Raz, D. Ritter, G. Bahir, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1706.
- [6] a) M. Winzer, M. Kleiber, N. Dix, R. Wiesendanger, *Appl. Phys. A* **1996**, *63*, 617; b) J. Boneberg, F. Burmeister, C. Schäfle, P. Leiderer, D. Reim, A. Fery, S. Herminghaus, *Langmuir* **1997**, *13*, 7080; c) P. M. Tessier, O. D. Velev, A. T. Kalambur, A. M. Lenhoff, J. F. Rabolt, E. W. Kaler, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 396.
- [7] a) D. K. Yi, D. Y. Kim, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 207; b) H. Xu, W. A. Goedel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4696; c) F. Yan, W. A. Goedel, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1193.
- [8] D. H. Pearson, R. J. Tonucci, K. M. Bussmann, E. A. Bolden, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 769.
- [9] G. Lu, W. Li, J. Yao, G. Zhang, B. Yang, J. Shen, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1049.
- [10] M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, S. Shinkai, *Science* **2001**, *293*, 1299.
- [11] M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, U. Gösele, *Science* **2002**, *296*, 1997.
- [12] In einer zweidimensional hexagonal dicht gepackten Schicht von Kugeln des Durchmessers D ist die Zahl der Kugeln pro Fläche $1/(D D \sin 30^\circ) = 2/(\sqrt{3}D^2) \approx 1.15/D^2$, und pro Kugel besteht nur ein Kontakt zwischen Substrat und Kugel. Bei einer dreidimensionalen dichten Kugelpackung (sowohl kubisch flächenzentriert als auch hexagonal) ist die Zahl der Kugeln pro Volumen gleich $4/(\sqrt{2}D^3) = \sqrt{2}/D^3 \approx 1.41/D^3$; die Zahl an Kontaktstellen zwischen den Kugeln ist das Sechsfache dieser Zahl, somit ist die Zahl der Ringe pro Volumen, die sich durch Benetzung dieser Kontaktstellen herstellen lassen: $24/(\sqrt{2}D^3) = 6\sqrt{2}/D^3 \approx 8.5/D^3$.
- [13] O. D. Velev, A. M. Lenhoff, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, *5*, 56.
- [14] H. Yan, C. F. Blanford, J. C. Lytle, C. B. Carter, W. H. Smyrl, A. Stein, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4314.
- [15] S. H. Park, Y. Xia, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1045.
- [16] P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Middleman, J. F. Bertone, V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11630.
- [17] P. Jiang, J. F. Bertone, V. L. Colvin, *Science* **2001**, *291*, 453.
- [18] Z. Zhong, Y. Yin, B. Gates, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 206.
- [19] P. M. Tessier, O. V. Velev, A. T. Kalambur, A. M. Lenhoff, J. F. Rabolt, E. W. Kaler, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 396.
- [20] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
- [21] P. Philipse, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *128*, 121.
- [22] J. C. Melrose, *AICHE J.* **1966**, *12*, 986–994.
- [23] R. A. Fisher, *J. Agric. Sci.* **1926**, *16*, 492.
- [24] W. O. Smith, P. D. Foote, P. F. Busang, *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 524.