

Elektrochemische Abscheidung von dreidimensional geordnetem makroporösem Germanium aus ionischen Flüssigkeiten: eine Methode zur Herstellung von photonischen Kristallen mit hoher Dielektrizitätskonstante**

Xiangdong Meng, Rihab Al-Salman, Jiupeng Zhao, Natalia Borissenko, Yao Li* und Frank Endres*

Dreidimensional geordnete makroporöse (3DOM) Nanostrukturen wurden in den letzten Jahren aufgrund ihrer faszinierenden Eigenschaften und der möglichen Anwendungen intensiv untersucht. Große Anstrengungen wurden bei der Synthese von nanostrukturierten 3DOM-Materialien wie Halbleitern,^[1,2] Metallen,^[3,4] Metalloxiden,^[5–7] ternären Oxiden^[8] und Polymeren^[9] unternommen. Mögliche Wege zur Herstellung von 3DOM-Nanostrukturen mit dichtgepackten kolloidalen Kristallen als Templat (CCT; colloidal crystal templates) sind die chemische Dampfphasen-Abscheidung (CVD; chemical vapor deposition),^[10] die elektrochemische Abscheidung,^[11] die nasschemische Abscheidung,^[12] Sol-Gel-Techniken^[13] und die Atomschichtenabscheidung.^[14] Die templatgestützte elektrochemische Abscheidung wurde schon zur Synthese von 3DOM-Strukturen von Nickel, CdS, CdSe und leitfähigen Polymeren verwendet.^[15–19] Die elektrochemische Methode erlaubt eine hohe Dichte des abgeschiedenen Materials, da die Abscheidung den Raum zwischen den Templatsschichten füllt, wobei die Abscheidung vom Boden der Elektrode aufwärts erfolgt, und nicht wie bei den anderen Methoden von der Oberfläche her, wobei nur die obersten Schichten aufgefüllt werden.

Dreidimensionale makroporöse dielektrische Strukturen sind von besonderem Interesse für optische Anwendungen.

Die periodische Modulation des Brechungsindex in allen drei Raumrichtungen solcher Strukturen führt zu einer starken kohärenten Streuung der elektromagnetischen Wellen innerhalb des Materials, was zu einer Bandstruktur für Photonen führt. Diese 3DOM-Materialien werden als photonische Kristalle mit inverser Opalstruktur bezeichnet. Die templatgestützte Methode mit kolloidalen Kristallen ist vielversprechend für die Herstellung von inversen Opalen mit hoher Dielektrizitätskonstante und vollständiger photonischer Bandlücke (PBG; photonic band gap) im Sichtbaren und im Nahinfrarot-Bereich. Ein typisches Prozedere umfasst drei Schritte: Herstellung des Templaats, Auffüllen des Templaats mit dem gewünschten Material und Entfernung des Templaats.

Während anfangs das Konzept zur Herstellung eines PBG-Materials über einen inversen Opal als einfach galt, stellte sich die Durchführbarkeit als merklich schwieriger heraus. Die Hauptanforderung an einen inversen Opal mit einer vollständigen PBG im sichtbaren Spektralbereich ist die geeignete Wahl des Materials, das zum Auffüllen der Hohlräume des Templaats verwendet wird. Das Material muss einerseits einen hohen Brechungsindex und zum anderen eine vernachlässigbare Absorption im Sichtbaren aufweisen. Das Auffinden von Materialien, die beide Kriterien erfüllen, hat sich als eine besondere Herausforderung erwiesen.

Germanium ist ein wichtiges Material in der optoelektronischen Industrie. Es hat unter allen im Nahinfrarot-Bereich ($\lambda > 1850$ nm) transparenten Materialien die höchste Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 16$).^[18] Zusätzlich weist es einen hohen Brechungsindex auf ($n = 4.12$ bei $\lambda = 2 \mu\text{m}$), was es zu einem vielversprechenden Kandidaten für photonische Anwendungen im infraroten Spektralbereich macht. Da sich die photonische Bandlücke mit dem dielektrischen Kontrast vergrößert, bilden 3DOM-Germaniumstrukturen generell breitere Bandlücken als entsprechende Siliciumstrukturen, sodass Germaniummaterialien die besten Voraussetzungen bieten, um große photonische Bandlücken zu erzeugen. Van Vugt et al. stellten ungeordnetes makroporöses Germanium mithilfe einer Suspension von SiO_2 -Partikeln her.^[20] Míguez et al. beschrieben einen Dreistufenprozess, einschließlich der Hydrolyse von Tetramethoxygermanium in einem kristallinen SiO_2 -Templat zur Herstellung von 3DOM-Germanium und berichteten ferner über die Synthese eines inversen Germanium-Opals durch CVD ausgehend von Digerman.^[21] Shimmin et al. verwendeten eine Infiltrationstechnik über die Dampfphase, um synthetische Opale aus Polystyrol mit Ger-

[*] X. D. Meng, Prof. Y. Li

Center for Composite Materials and Structure
Harbin Institute of Technology, Harbin, 150001 (P.R. China)
E-Mail: liyao@hit.edu.cn

R. Al-Salman, Dr. N. Borissenko, Prof. F. Endres
Institut für Mechanische Verfahrenstechnik
Abteilung für Grenzflächenprozesse
Technische Universität Clausthal
38678 Clausthal-Zellerfeld (Deutschland)
E-Mail: frank.endres@tu-clausthal.de

Prof. J. P. Zhao
School of Chemical Engineering and Technology
Harbin Institute of Technology, Harbin, 150001 (P.R. China)

[**] Wir danken der National Natural Science Foundation of China (Nr. 20601006), dem Program for New Century Excellent Talents in University (NCET2006) und der Natural Scientific Research Innovation Foundation des Harbin Institute of Technology (HIT.NSRIF.2008.04) für die finanzielle Unterstützung. X.M. dankt der Technischen Universität Clausthal für die finanzielle Unterstützung, und R.A.-S. dankt dem DAAD für ein Promotionsstipendium.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805252> zu finden.

manium-Nanopartikeln zu füllen. Das Hohlraumvolumen für solche Germanium-Nanopartikel im Polystyrol-Templat wurde mithilfe des Maxwell-Garnett-Modells zu 49 Vol.-% berechnet.^[22]

Die meisten dieser Techniken ergeben jedoch niedrige Füllgrade, da von der Oberfläche beginnend keine tieferen Schichten erreichbar sind. Verglichen damit ist die elektrochemische Abscheidung eine vorteilhafte Methode zur Herstellung von 3DOM-Materialien, weil sie die Möglichkeit bietet, die Matrix komplett von der Elektrode her aufzufüllen. Allerdings lässt sich Germanium aus wässriger Lösung aufgrund von unvermeidlicher Wasserstoffentwicklung nicht abscheiden.^[23] Auch in organischen Lösungsmitteln wie Polyethylenglycol kommt es zu störender Wasserstoffentwicklung, resultierend in niedrigen Ausbeuten. Dagegen kann Germanium sehr leicht aus ionischen Flüssigkeiten abgeschieden werden.^[24] Hier beschreiben wir zum ersten Mal die Synthese von 3DOM-Germanium in kolloidalen Polystyrol-Templaten durch direkte elektrochemische Abscheidung aus den ionischen Flüssigkeiten 1-Hexyl-3-methylimidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat ([HMIm]FAP) und 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)amid ([EMIm]Tf₂N), die jeweils GeCl₄ enthielten. Die ionischen Flüssigkeiten erweisen sich als chemisch und elektrochemisch ausreichend stabil, um Germanium ohne Nebenreaktionen abzuscheiden. Sie sind ferner aprotisch und können leicht von Wasserspuren befreit werden.^[25] Anders als bei organischen Lösungsmitteln ist es auch nicht notwendig, einen Leitelektrolyten zuzugeben.^[20] Das Polystyrol-Templat bietet den Vorteil, dass es leicht durch Auflösen in Tetrahydrofuran (THF) entfernt werden kann, ohne dass die makroporöse Struktur des Germaniums beschädigt wird. Die einzige Einschränkung unserer Methode liegt darin, dass man das Experiment wegen der Wasserempfindlichkeit von GeCl₄ unter Inertgasbedingungen oder zumindest in trockener Luft durchführen muss.

Abbildung 1 zeigt das Cyclovoltammogramm von 0.1 mol L⁻¹ GeCl₄ in [HMIm]FAP bei Raumtemperatur auf

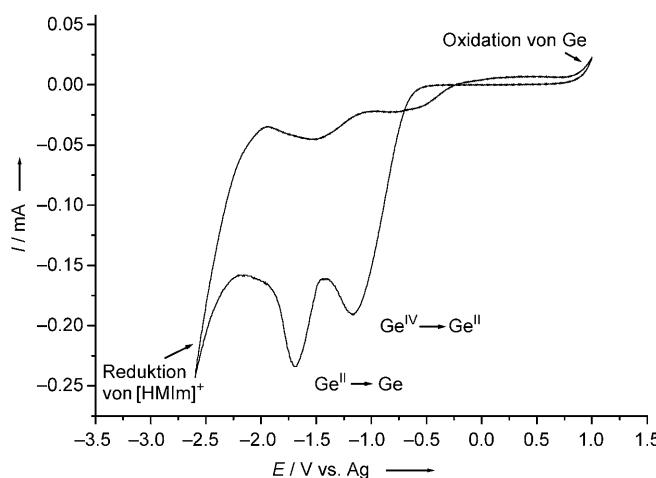


Abbildung 1. Cyclovoltammogramm von 0.1 mol L⁻¹ GeCl₄ in [HMIm]-FAP auf der PS-modifizierten ITO-Oberfläche. Scan-Geschwindigkeit: 10 mVs⁻¹, Raumtemperatur.

einem ITO-Substrat, das mit dem Polystyrol(PS)-Templat bedeckt ist. Der erste Reduktionspeak bei -1.1 V entspricht der Reduktion von Ge^{IV} zu Ge^{II}. Der zweite Peak bei ungefähr -1.7 V entspricht der Abscheidung von elementarem Germanium, was mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX; siehe Hintergrundinformationen) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestätigt werden kann (siehe Abbildung 3). Der ansteigende Strom bei -2.25 V ist durch die Reduktion des organischen Kations bedingt. Der Oxidationspeak im anodischen Bereich röhrt teilweise von der elektrochemischen Oxidation von Germanium her. Das elektrochemische Verhalten von GeCl₄ auf dem PS-modifizierten ITO ähnelt dem auf einer blanken Gold-Elektrode und dem von PS-modifiziertem ITO in [EMIm]Tf₂N/GeCl₄. Es ist offensichtlich, dass die ionische Flüssigkeit mit GeCl₄ sehr leicht die Zwischenräume des dichtgepackten kolloidalen PS-Templats zur ITO-Oberfläche durchdringt. Ursache hierfür ist die geringe Oberflächenspannung ionischer Flüssigkeiten, die eine gute Benetzung des PS ermöglicht.

Abbildung 2 zeigt Rasterelektronenmikroskopie(REM)-Aufnahmen einer 3DOM-Germaniumschicht mit einer Dicke von 1.5 µm, wie man sie mit einem konstanten Elektroden-

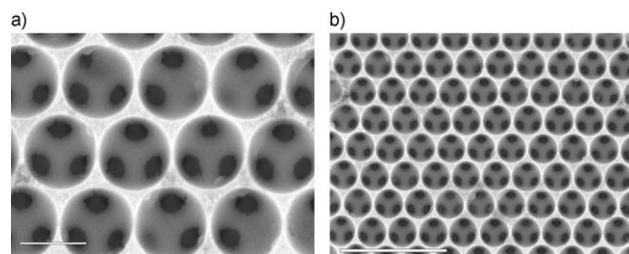


Abbildung 2. Hochauflöste REM-Bilder von 3DOM-Ge, hergestellt durch elektrochemische Abscheidung bei -1.9 V (gegen Ag-Quasireferenzelektrode) über 3 Stunden bei Raumtemperatur. Skalierung: a) 500 nm, b) 2 µm.

potential von -1.9 V (gegen Ag-Quasireferenzelektrode) nach 3 Stunden bei Raumtemperatur und nach Entfernen des Polystyrols mittels THF erhält. Das abgeschiedene Germanium weist eine hoch geordnete makroporöse Nanostruktur auf, die aus einheitlich dichtgepackten kugelförmigen Poren besteht. Die Löcher in der Schicht darunter sind klar sichtbar, was für eine dreidimensionale Ordnung der Struktur spricht. Der durchschnittliche Abstand (Mitte-zu-Mitte) der Poren beträgt (555 ± 10) nm, was bedeutet, dass keinerlei Volumenänderung durch die elektrochemische Abscheidung eintritt. Die glatte Oberflächenmorphologie in Abbildung 2a zeigt deutlich, dass Germanium einheitlich in die Zwischenräume des kolloidalen PS-Templats gewachsen ist. Selbst auf der 4 × 4 µm²-Skala (Abbildung 2b) erscheint die Struktur hoch geordnet.

Die XPS-Analyse der Oberfläche des 3DOM-Germaniums zeigt, dass die Probe ausschließlich Ge und O sowie, durch Oberflächenkontamination (siehe Hintergrundinformationen), Spuren von Kohlenstoff enthält. Das Ge 3d-XPS-Spektrum (Abbildung 3) belegt, dass Germanium teilweise

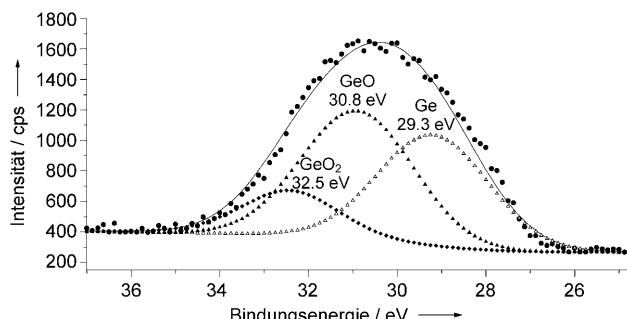


Abbildung 3. Ge 3d-XPS-Spektrum der 3DOM-Ge-Oberfläche (An-
gleich) nach 2 min Sputtern mit Ar⁺-Ionen.

oxidiert vorliegt. Der Peak bei 32.5 eV entspricht GeO₂, und der markante Peak bei 30.8 eV gehört zu GeO. Der Peak bei 29.3 eV ist Germanium zuzuordnen. Nach unserer Erfahrung unterliegt elektrochemisch abgeschiedenes Germanium lediglich einer Oberflächenoxidation durch Luftsauerstoff. Erst kürzlich konnten wir zeigen, dass ionische Flüssigkeiten sogar die Abscheidung von lumineszierendem halbleitendem Si_xGe_{1-x} mit direkten Bandlücken zwischen mindestens 1.5 und 3.2 eV ermöglichen.^[27] Demzufolge liefert die elektrochemische Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten extrem reine Materialien, vorausgesetzt, dass ultrareine ionische Flüssigkeiten verwendet werden.

Abbildung 4 zeigt Fotografien der 3DOM-Ge-Probe, die in [HMIm]FAP hergestellt wurde. Wenn man den Einfallswinkel zwischen Substrat und weißem Licht ändert, schillert

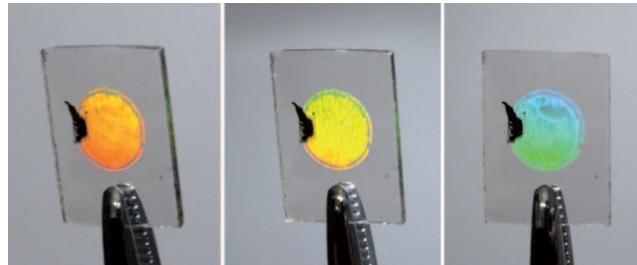


Abbildung 4. Fotografien von 3DOM-Ge. Mit Änderung des Einfallswinkels des weißen Lichts ergibt sich ein Farbwechsel. Der schwarze Bereich ist Leitfähigkeitspaste, die für die REM-Analyse verwendet wurde.

3DOM-Germanium aufgrund der Lichtreflexion blau, gelb oder orange. Die Lichtemission der 3DOM-Ge-Oberfläche kann leicht durch das Bragg'sche Gesetz, $2d \sin\theta = n\lambda$, erklärt werden (λ ist die Wellenlänge, θ der Streuwinkel, n die Ordnung des Beugungspeaks und d der Netzebenenabstand (hier Mitte-zu-Mitte-Abstand inverser Kugeln)). Wenn die Wellenlänge des Lichts, der Netzebenenabstand des Kristalls und der Einfallswinkel die Bragg-Gleichung erfüllen, wird das einfallende Licht reflektiert und zeigt abhängig von θ unterschiedliche Farben.

Mit unserer Methode können die Dicke, die Qualität und die Porengröße des 3DOM-Materials eingestellt werden, indem man Parameter wie die verwendete ionische Flüssig-

keit, das Templat, die Konzentration von GeCl₄, das angelegte Elektrodenpotential oder die Abscheidetemperatur verändert. Beispielsweise haben wir ein kolloidales PS-Templat mit einer geringeren Porengröße von ca. 370 nm als Templat und [EMIm]Tf₂N als ionische Flüssigkeit bei gleicher GeCl₄-Konzentration (0.1 mol L⁻¹) und auch ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen verwendet. [EMIm]Tf₂N wurde verwendet, weil es eine geringere Viskosität als [HMIm]FAP aufweist und so wegen der höheren Beweglichkeit der elektroaktiven Spezies höhere Abscheidungsgeschwindigkeiten von Ge zulässt. Somit erhält man dicke Schichten in kürzerer Zeit. Abbildung 5a zeigt eine REM-Aufnahme von

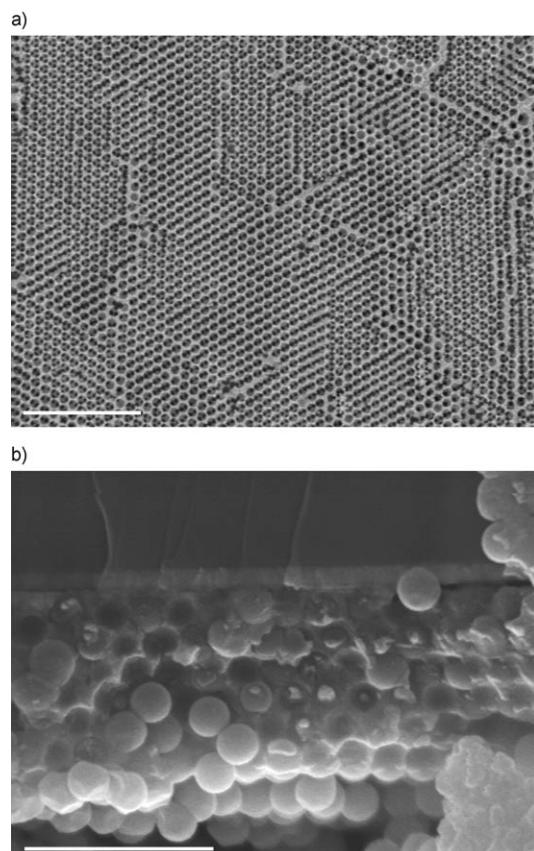


Abbildung 5. REM-Aufnahme von a) 3DOM-Ge (nach Entfernen der PS-Matrix), 30 min bei -2 V (gegen Ag-Quasireferenzelektrode); Porengröße ca. 370 nm; Skalierung: 5 μm. b) Querschnitt derselben Probe vor der Entfernung der PS-Matrix; Skalierung: 2 μm.

3DOM-Ge, wie es nach Anlegen eines konstanten Elektrodenpotentials von -2 V (gegen Ag-Quasireferenzelektrode) nach nur 30 min erhalten wurde. Die einheitliche makroporöse Struktur über einen größeren Bereich ist deutlich zu erkennen. Um die Dicke der 3DOM-Ge-Struktur genauer zu analysieren, wurde eine REM-Aufnahme eines Querschnitts der Probe vor dem Auflösen des PS-Templats angefertigt (Abbildung 5b). Mindestens sieben aufeinanderfolgende Schichten (Abbildung 5b) sind deutlich zu erkennen, woraus sich eine Dicke von mindestens 2 μm (nach nur 30 min) ergibt. Abbildung 6 zeigt eine Serie von Fotografien der gesamten 3DOM-Ge-Probe mit einer Fläche von 0.3 cm². Das



Abbildung 6. Fotoserie des abgeschiedenen photonischen Ge-Kristalls (Porengröße ca. 370 nm) auf ITO-Glas. Mit Änderung des Einfallswinkels des weißen Lichts ergibt sich ein Farbwechsel. Die Abscheidung wurde in [EMIm]Tf₂N für 30 min bei -2 V (gegen Ag-Quasireferenzelektrode) durchgeführt.

zu erkennende breitere Farbspektrum (orange, gelb, grün und blau) deutet auf eine größere photonische Bandlücke hin.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass die direkte templatgestützte elektrochemische Abscheidung in ionischen Flüssigkeiten eine geeignete Methode zur Herstellung von 3DOM-Germanium und anderen Materialien ist. Insbesondere können auch Materialien mit einem hohen Brechungsindex, z.B. Halbleiter, als 3DOM-Strukturen abgeschieden werden, was mit bisherigen Techniken nur schwer möglich ist. Die elektrochemische Abscheidung in ionischen Flüssigkeiten hat ein sehr großes Potenzial für die Herstellung von photonischen Kristallen, da viele reaktive Elemente wie Aluminium, Selen, Tantal und auch leitfähige Polymere ohne die störende Entwicklung von Wasserstoff erzeugt werden können. Unsere Ergebnisse könnten nicht zuletzt von beträchtlichem Interesse für die Entwicklung effizienterer Solarzellen sein.

Experimentelles

Die ionischen Flüssigkeiten [HMIm]FAP und [EMIm]Tf₂N wurden in der höchsten zur Verfügung stehenden Qualität (ultrarein) von Merck KGaA und von Io-Li-Tec bezogen und vor Verwendung im Vakuum bei 100 °C getrocknet, sodass der Wassergehalt unter 1 ppm lag. GeCl₄ (99.9999 %, Alfa Aesar) wurde wie geliefert verwendet. Monodisperse Polystyrol-Kugeln mit einem mittleren Durchmesser von 560 nm oder 370 nm (± 10 nm) wurden mithilfe einer emulgatorfreien Emulsion-Polymerisationstechnik erhalten.^[26] Kolloidale PS-Kristalle wurden auf Indiumzinnoxid(ITO)-beschichtetem Glas abgeschieden. Dazu wurde das ITO-beschichtete Glas in ein zylindrisches Gefäß mit einer wässrigen Suspension von PS-Kugeln (0.1 Vol.-%) platziert und das Gefäß in einen Wärmeschrank bei 55 °C gestellt, bis vollständiges Wachstum erreicht war. Als Ergebnis erhält man einen hoch geordneten kolloidalen PS-Kristall (Opal) auf dem ITO-Substrat, der im weiteren Verlauf als Templat verwendet wird.

GeCl₄ wurde in einer Handschuhbox (Omnilab, Vacuum Atmospheres) unter Argonatmosphäre bis zu einer Konzentration von 0.1 mol L⁻¹ zu [HMIm]FAP oder [EMIm]Tf₂N hinzugefügt. Wasser- und Sauerstoffgehalt in der Handschuhbox lagen unter 2 ppm. Die elektrochemischen Experimente wurden innerhalb der Handschuhbox durchgeführt. Das ITO-beschichtete Glas mit dem kolloidalen PS-Kristall wurde als Arbeitselektrode (AE) verwendet, ein Silberdraht diente als Quasireferenzelektrode (RE). Damit wird besonders in Anwesenheit von GeCl₄ ein hinreichend stabiles Elektrodenpotential erreicht. Ein Platinring bildete die Gegenelektrode (GE). Die elektrochemische Zelle besteht aus Polytetrafluorethylen (Teflon) und wird mit einem Teflon-beschichteten O-Ring (Viton) auf das Substrat gesetzt. Daraus ergibt sich eine geometrische Oberfläche von 0.3 cm². Die Größe des herzustellenden photonischen Kristalls ist nur abhängig von der Größe der Probe und der elektrochemischen Zelle.

Die elektrochemische Messung wurde mit einem Potentiostaten/Galvanostaten VersaStat II (Princeton Applied Research) und der PowerCV-Software durchgeführt. Die elektrochemische Abscheidung von Germanium wurde bei einem konstanten Elektrodenpotential von -1.9 V während 3 Stunden in [HMIm]FAP oder bei -2 V während 30 Minuten in [EMIm]Tf₂N durchgeführt. Die Arbeitselektrode mit dem abgeschiedenen Germanium wurde außerhalb der Handschuhbox sofort mit Isopropylalkohol gespült, um den chemischen Angriff von GeCl₄ auf das abgeschiedene Germanium zu verhindern. Das PS-Templat wurde mit THF entfernt. Zurück bleibt die makroporöse Germanium-Struktur. In Abbildung 7 wird die Herstellung von 3DOM-Germanium skizziert.

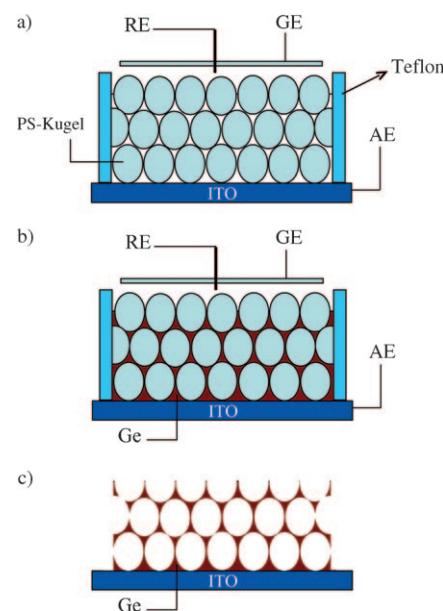


Abbildung 7. Prinzip der elektrochemischen Abscheidung von 3DOM-Germanium. a) Elektrochemische Zelle gefüllt mit 0.1 mol L⁻¹ GeCl₄, b) elektrochemische Abscheidung von Ge, c) Entfernung des kolloidalen PS-Kristalls in THF.

Das abgeschiedene Material wurde mit hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (HR-REM, Carl Zeiss DSM 982 Gemini), energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (Perkin-Elmer PHI5700 ESCA mit Al_{Kα}-Quelle) charakterisiert.

Eingegangen am 27. Oktober 2008,
veränderte Fassung am 9. Dezember 2008
Online veröffentlicht am 6. März 2009

Stichwörter: Elektrochemische Abscheidung · Halbleiter · Ionische Flüssigkeiten · Nanostrukturen · Photonische Kristalle

- [1] N. Tétreault, H. Míguez, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1471.
- [2] H. M. Yates, M. E. Pemble, D. E. Pemble, E. Palacios-Lidon, F. García-Santamaría, I. Rodriguez, F. Meseguer, C. López, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 411.
- [3] H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, M. Parent, W. H. Smyrl, A. Stein, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1003.
- [4] H. Yan, C. F. Blanford, J. C. Lytle, C. B. Carter, W. H. Smyrl, A. Stein, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4314.
- [5] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Nature* **1997**, *389*, 447.
- [6] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, *281*, 538.
- [7] J. E. G. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science* **1998**, *281*, 802.
- [8] I. Soten, H. Míguez, S. M. Yang, S. Petrov, N. Coombs, N. Tétreault, N. Matsuuura, H. E. Ruda, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 71.
- [9] X. C. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1205.
- [10] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabczak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. López, F. Meseguer, H. Míguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. van Driel, *Nature* **2000**, *405*, 437.
- [11] L. Xu, L. D. Tung, L. Spinu, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, J. B. Wiley, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1562.
- [12] A. Blanco, C. López, R. Mayoral, H. Míguez, F. Meseguer, A. Mifsud, J. Herrero, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 1781.
- [13] R. W. J. Scott, S. M. Yang, G. Chabanis, N. Coombs, D. E. Williams, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1468.
- [14] J. S. King, E. Graugnard, C. J. Summers, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1010.
- [15] P. N. Bartlett, M. A. Ghanem, I. S. E. Hallag, P. de Groot, A. Zhukov, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2596.
- [16] P. V. Braun, P. Wiltzius, *Nature* **1999**, *402*, 603.
- [17] P. V. Braun, P. Wiltzius, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 482.
- [18] H. Míguez, E. Chomski, F. Garci-Santamari, M. Ibisate, S. John, C. López, F. Meseguer, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. van Driel, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1634.
- [19] T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida, *Chem. Commun.* **2000**, 1613.
- [20] L. K. van Vugt, A. F. van Driel, R. W. Tjerkstra, L. Bechger, W. L. Vos, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, *Chem. Commun.* **2002**, 2054.
- [21] H. Míguez, F. Meseguer, C. López, M. Holgado, G. Andreasen, A. Mifsud, V. Fornés, *Langmuir* **2000**, *16*, 4405.
- [22] R. G. Shimmin, R. Vajtai, R. W. Siegerl, P. V. Braun, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2102.
- [23] F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3165.
- [24] F. Endres, S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1649.
- [25] N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1150.
- [26] J. H. Kim, M. Chainey, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Part A* **1989**, *27*, 3187.
- [27] R. Al-Salman, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4650.