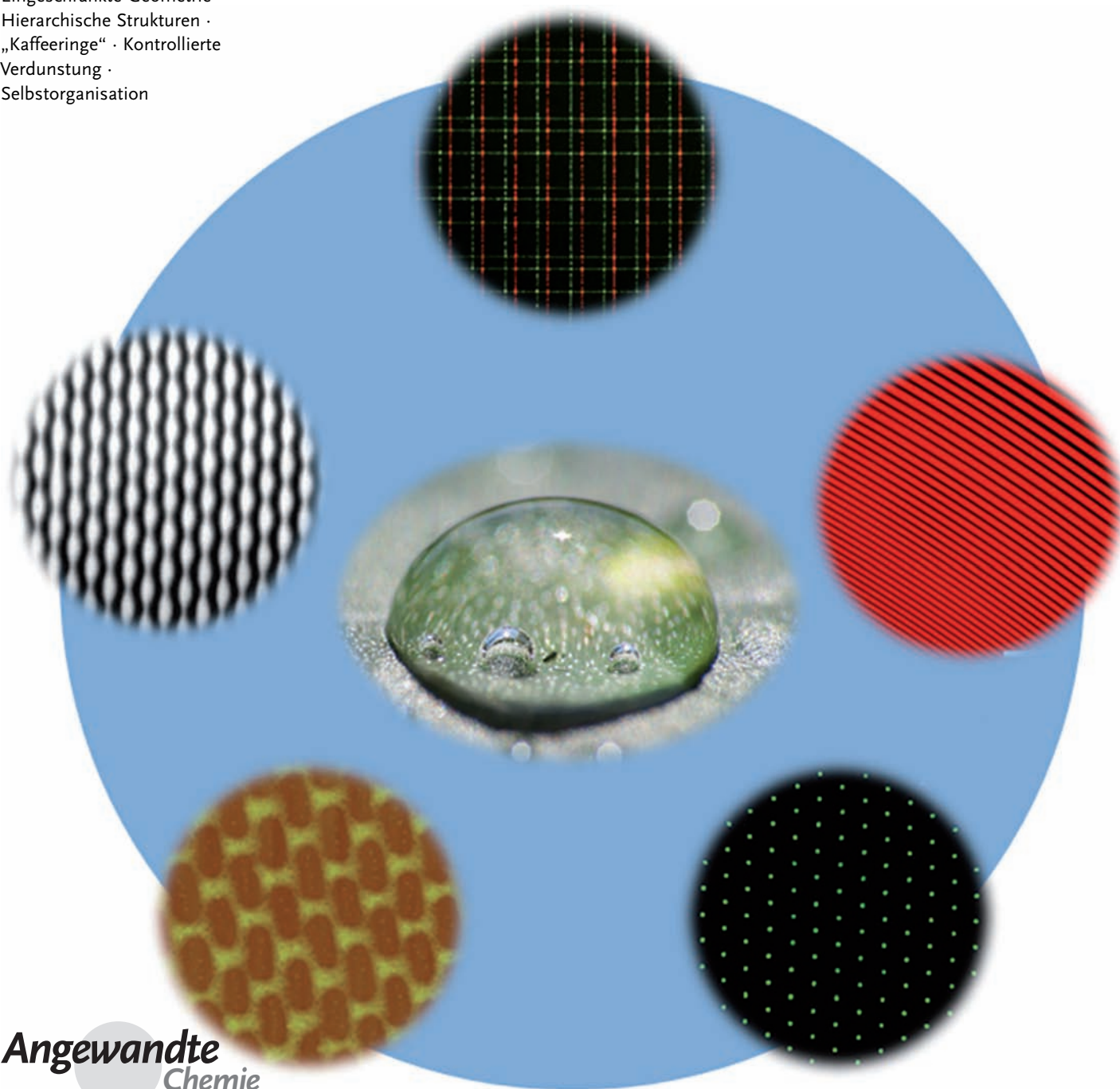


Von „Kaffeeringen“ lernen: geordnete Strukturen durch Selbstorganisation bei kontrollierter Verdunstung

Wei Han und Zhiqun Lin*

Stichwörter:

Eingeschränkte Geometrie ·
Hierarchische Strukturen ·
„Kaffeeringe“ · Kontrollierte
Verdunstung ·
Selbstorganisation



Trocknende Lösungen sind nicht nur ein Modell für die Untersuchung des Verdunstungsvorgangs an sich, sondern sie lassen sich auch nutzen, um nichtflüchtige gelöste Stoffe zu komplexen geordneten Strukturen im Submikrometermaßstab und darüber zu aggregieren. Dieser Aufsatz behandelt aktuelle Fortschritte bei der Verdunstungsaggregation aus räumlich eingeschränkten Lösungen mit besonderem Augenmerk auf neuen präparativen Ansätzen zur Herstellung von Strukturen mit höchster Regelmäßigkeit aus Polymeren, Nanopartikeln und Biomaterialien über kontrollierte verdunstungsgetriebene strömungsunterstützte Selbstorganisation. Die Abscheidung kann über verschiedene Variablen kontrolliert werden. Schließlich wird ein Ausblick auf zukünftige Entwicklungen auf diesem faszinierenden Gebiet gegeben.

1. Einleitung

Das Trocknen eines Tropfens mit darin gelösten nichtflüchtigen Stoffen (Polymere, Proteine, Viren, Bakterien, DNA, Mikrokügelchen, Nanopartikel, Graphene usw.) auf einer festen Oberfläche ist eine einfache Methode zur Herstellung selbstorganisierter dissipativer 1D- oder 2D-Strukturen mit kontrollierten Abmessungen (einige hundert Mikrometer und mehr), Funktionen und Topologien.^[1] Die Strukturen sind kinetisch in Nichtgleichgewichtszuständen gefangen, und ihre Bildung hängt damit ganz entscheidend von dem gewählten Verdunstungsweg ab. So werden verschiedenen Abscheidungstypen beobachtet, die experimentell mit dem Modus der Flüssigkeitsverdunstung korrelieren.

Der gängigste Abscheidungstyp sind Muster von der Art eines „Kaffeerings“. Wenn ein verschütteter Tropfen Kaffee auf einer festen Oberfläche trocknet, lässt er eine dichte, ringförmige Abscheidung entlang seines Umfangs zurück, d. h. er bildet einen „Kaffeering“ auf der Oberfläche. Diese gefärbten Ringe sind keine Eigenheit des Kaffees, sondern sie werden oft bei Tropfen mit dispergierten oder gelösten Stoffen beobachtet.^[1a] Wenn die Kontaktlinie eines trocknenden Tröpfchens festgehalten wird und natürliche Konvektion und von einem Gradienten der Oberflächenspannung verursachte Marangoni-Strömung fehlen, wird die vom Rand verdunstende Flüssigkeit durch Flüssigkeit aus dem Inneren ersetzt, so dass eine nach außen gerichtete Strömung entsteht, die gelöste Stoffe zum Rand des Tröpfchens trägt (oberes Bild von Abbildung 1 a). Die Folge ist eine ringförmige, dichte Abscheidung (unteres Bild von Abbildung 1 a). Die entstandene Abscheidung hält das Lösungsmittel fest, sodass sich während des Verdunstens des Lösungsmittels Vorgänge von Festhalten und Lösen des Festhaltens abwechseln („Stick-Slip“-Bewegung) und nach dem vollständigen Verdunsten der Lösung konzentrische Ringe entstanden sind.^[2] Diese konzentrischen Ringe sind aber oft stochastisch verteilt. Wenn die Flüssigkeit im Inneren des Tröpfchens dagegen von der Kontaktlinie wegströmt, kann eine gleichmäßige Abscheidung auf dem Substrat entstehen.^[3]

Die meisten theoretischen Untersuchungen konzentrieren sich auf analytische^[1b,4] und numerische^[3,5] Modelle einer

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	1567
2. Selbstorganisation bei kontrollierter Verdunstung (CESA) in eingeschränkten Geometrien	1568
3. Kontrolle über die Variablen	1575
4. Zusammenfassung und Ausblick	1577

einzelnen „Kaffeering“-Abscheidung auf der Grundlage von Kontinuität und den Navier-Stokes-Gleichungen mit einer Schmierfilm-Näherung. Da-

gegen behandeln nur wenige, aber elegante analytische^[2a] oder numerische^[6] theoretische Studien die Entstehung periodischer konzentrischer Ringe aus einem festsitzenden, auf einem Substrat trocknenden Tröpfchen. Die von Oberflächenspannung getriebene Konvektionsinstabilität eines trocknenden Tröpfchens, das von unten gewärmt und von oben gekühlt wird, wird als Marangoni-Benard-Konvektion bezeichnet (oberes und mittleres Bild von Abbildung 1 b) und führt zu unregelmäßigen, zelligen Strukturen (Benard-Zellen; unteres Bild von Abbildung 1 b).^[7] Die fingernde Instabilität dünner, sich ausbreitender Filme wird durch den Marangoni-Effekt verursacht, bei dem ein Temperaturgradient zu einem Gradienten der Oberflächenspannung führt, der den Ausbreitungsvorgang an der Flüssigkeitsfront vorantreibt (Abbildung 1 c).^[9] Die fingernde Instabilität kann auch durch ungünstige Grenzflächenwechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Substrat ausgelöst werden.^[10] Wegen räumlicher Variationen des Verdunstungsstroms und möglicher Konvektion sind diese dissipativen Strukturen (beispielsweise „Kaffeeringe“,^[1a] polygonale Netzstrukturen,^[7c] fingernde Instabilitäten,^[11] Risse, Chevron-Muster usw.) im Allgemeinen aber unregelmäßig und stochastisch aufgebaut. Für viele Anwendungen in der Optik, Mikroelektronik und Optoelektronik, bei magnetischen Einheiten, in der Biotechnologie und der Nanotechnologie wäre es aber wünschenswert, Oberflächenmuster mit gut kontrolliertem räumlichem Aufbau herzustellen.

Um das volle Potenzial dieser nicht-lithographischen, feldfreien Methode zur schnellen und kostengünstigen Herstellung hochgeordneter, komplexer, großflächiger Strukturen auszuschöpfen, müssen der Verdunstungsvorgang und das damit verbundene Feld der Strömungsgeschwindigkeiten genau beherrscht werden. Kürzlich wurde nun in eindrucksvollen Studien gezeigt, dass der Trocknungsvorgang durch

[*] W. Han, Prof. Z. Lin
School of Materials Science and Engineering
Georgia Institute of Technology
771 Ferst Dr., NW, Atlanta, GA 30332-0245 (USA)
E-Mail: zhiquan.lin@mse.gatech.edu

feine Manipulation so gesteuert werden kann, dass sich anorganische Nanopartikel, Polymere und biologische Einheiten zu faszinierenden, gut strukturierten Mustern zusammenlagern. Dies umfasst kontrollierte anisotrope Benetzung-/Entnetzungs Vorgänge,^[12] kontrollierte Entnetzung durch Tauchbeschichten,^[13] konvektive Aggregation in verdunstenden Menisken,^[14] verdunstungsinduzierte Aggregation in eingeschränkten Geometrien^[15] und Verdunstungslithographie unter Verwendung einer Maske.^[16]

In diesem Aufsatz behandeln wir den aktuellen Stand der Selbstorganisation bei kontrollierter Verdunstung („controlled evaporative self-assembly“, CESA) von räumlich eingeschränkten Lösungen, mit deren Hilfe interessante Materialien (Polymere, Nanopartikel, Biomaterialien usw.) zu komplexen Strukturen mit hoher Genauigkeit und Regelmäßigkeit und mit geplanten optischen, elektronischen, optoelektronischen oder magnetischen Eigenschaften organisiert werden können. Wir besprechen fünf einfache und robuste Ansätze, die über CESA von Tröpfchen in eingeschränkten Geometrien hochgeordnete Strukturen liefern können. Trocknen von nicht eingeschränkten Lösungen, das zu geordneten Strukturen führt, wird hier nicht weiter behandelt; zu diesem Thema wird auf entsprechende Übersichten verwiesen.^[17] Wir nennen mehrere Variable, die zum Kontrollieren der Abscheidung eingestellt werden können. Schließlich fassen wir die Bedeutung dieser Ansätze zusammen und geben einen Ausblick auf zukünftige Arbeiten auf diesem faszinierenden und sowohl wissenschaftlich als auch technologisch herausfordernden Gebiet.

2. Selbstorganisation bei kontrollierter Verdunstung (CESA) in eingeschränkten Geometrien

Anders als bei Strukturen, die aus einem frei verdunstenden Tröpfchen auf einem Substrat entstehen (d.h. aus einer nicht eingeschränkten Lösung) und oft stochastisch und unregelmäßig aufgebaut sind, ermöglicht der planvolle Einsatz eingeschränkter Geometrien (parallele Platten, „gekrümmt-auf-flach“-Geometrien usw.) eine ausgezeichnete Kontrolle über die Trocknungsdynamik und die damit verbundene Strömung, sodass komplexe Abscheidungsmuster mit hoher Regelmäßigkeit erhalten werden können. Bei

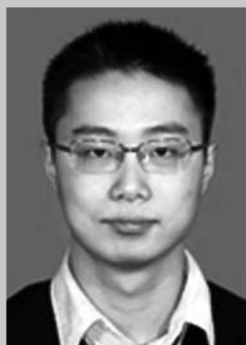
trocknenden Tröpfchen in eingeschränkten Geometrien ist die Verdunstungsgeschwindigkeit der Lösung kontrolliert und der Temperaturgradient minimiert oder eliminiert. Dadurch werden natürliche Konvektion und Marangoni-Bewegung unterdrückt, und die Instabilitäten (beispielsweise fingernde Instabilität) bleiben beherrschbar.

2.1. Geometrien

Durch geeignet entworfene, einschränkende Geometrien können gut strukturierte Aggregate erhalten werden. Dies stellt einen neuen Ansatz zur Herstellung komplexer und dabei geordneter und funktioneller Struktur im Mikro- bis Nanometermaßstab mit verschiedensten potentiellen Anwendungen dar. Bisher wurden fünf geeignete Geometrien entworfen und erfolgreich für die CESA von eingeschränkten Lösungen genutzt. Dies sind a) ein Zweiplatten-Aufbau, bei dem die obere Platte entweder mit einem bestimmten Winkel gegen die untere Platte^[14,18] oder parallel dazu^[15a,b] angeordnet ist und eine Platte mit festem Winkel und Abstand gegen die andere bewegt wird (Abbildungen 2 und 3); b) zylindrische Röhrchen (Abbildung 5);^[15j,k,19] c) zwei in rechtem Winkel gekreuzte Zylinder (Abbildung 7);^[15c] d) ein Aufbau mit einer Maske über einem trocknenden Film (d.h. Musterbildung durch Verdunstungslithographie)^[16a,20] (Abbildung 8); und e) „gekrümmt-auf-flach“-Geometrien (Abbildungen 9–12).^[10,15d–i,21]

2.2. Zweiplatten-Geometrie

Die Selbstorganisation von Nanomaterialien zu gewünschten Strukturen mit räumlich definierter Struktur und Funktionalität öffnet neue Anwendungsmöglichkeiten in der miniaturisierten Elektronik, Photonik, Katalyse, Nanotechnologie und Biotechnologie. Kürzlich wurden kontrollierte Streifenmuster von Quantenpunkten (quantum dots; QDs) durch ein einfaches Fließbeschichtungsverfahren hergestellt, bei dem die untere Platte reguliert bewegt wurde, während die obere, mit einem bestimmten Winkel angeordnete Klinge stationär war, um eine eingeschränkte Geometrie für die QD-Abscheidung zu bilden (Abbildung 2a).^[18b] QDs sind hoch-



Wei Han ist Doktorand am Department of Materials Science and Engineering der Iowa State University. Er studierte Physik an der Nanjing University, China (B.S. 2006, M.S. 2009), und arbeitet seit 2009 als Assistent bei Professor Zhiqun Lin über nanostrukturierte funktionelle Materialien (NanoFM). Seine Forschungsinteressen umfassen die Herstellung hochgeordneter komplexer Strukturen verschiedener Materialien (Polymere, Nanopartikel und Biomaterialien) durch Selbstorganisation bei kontrollierter Verdunstung (CESA), die Entstehung hierarchischer Strukturen, magnetfeldinduzierte Selbstorganisation und Faltenbildung an Oberflächen.



Zhiqun Lin erhielt seinen M.S. in Macromolecular Science 1998 an der Fudan University, Shanghai, promovierte 2002 in Polymer Science and Engineering an der UMass, Amherst, und war Postdoktorand an UIUC. 2004 wechselte er an das Department of Materials Science and Engineering der Iowa State University, wo er 2010 zum Associate Professor berufen wurde. 2011 wechselte er weiter an das Georgia Institute of Technology. Seine Forschungsinteressen umfassen die Entstehung hierarchischer Strukturen, Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften, Blockcopolymere, Solarzellen, konjugierte Polymere und multifunktionelle Nanokristalle. Er wurde mit einem NSF Career Award und einem 3M Non-tenured Faculty Award ausgezeichnet.

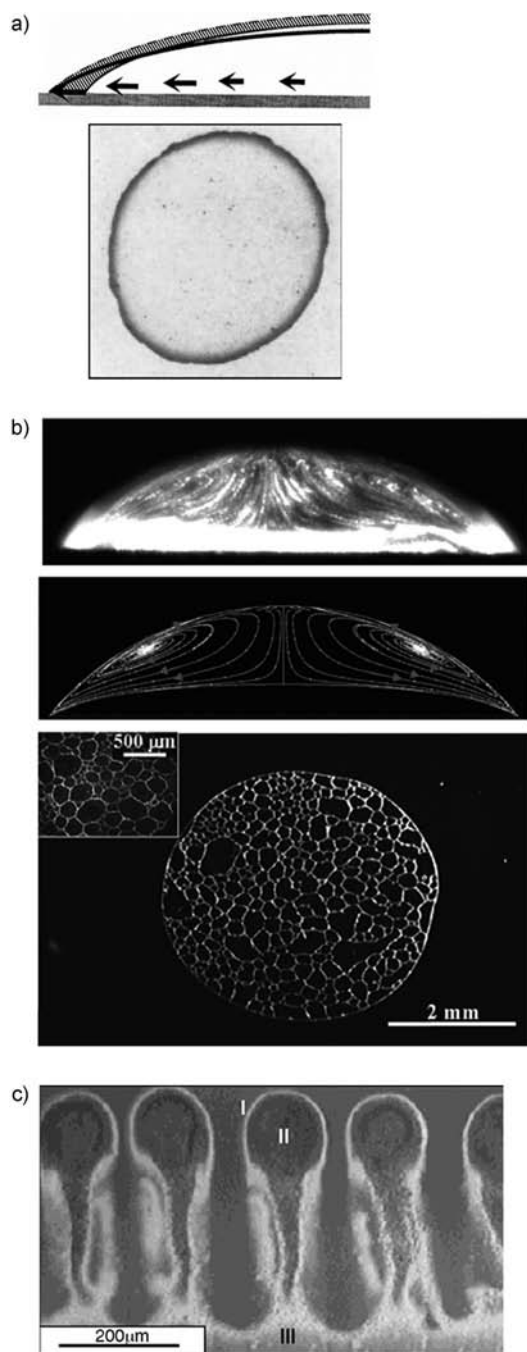


Abbildung 1. Charakteristische Muster, wie sie bei der Verdunstungsaggregation trocknender Tröpfchen entstehen. a) „Kaffeering“-Abscheidungen. Oberes Bild: Mechanismus des Auswärtsströmens während der Verdunstung, um die Kontaktlinie fixiert zu halten. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [1a]. Unteres Bild: „Kaffeering“ mit einem Radius von etwa 5 cm. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [8]. b) Oberes Bild: Marangoni-Wirbelfeld in einem trocknenden Octantröpfchen. Mittleres Bild: Ergebnis einer Simulation. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [7f]. Unteres Bild: zellige Struktur von Mikrokügelchen. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [8c]. c) Fingernde Instabilität an der Flüssigkeitsfront. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [9].

gradig emittive, sphärische, anorganische Nanopartikel mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern. Sie bilden eine funktionelle Plattform für eine neue Klasse von Mate-

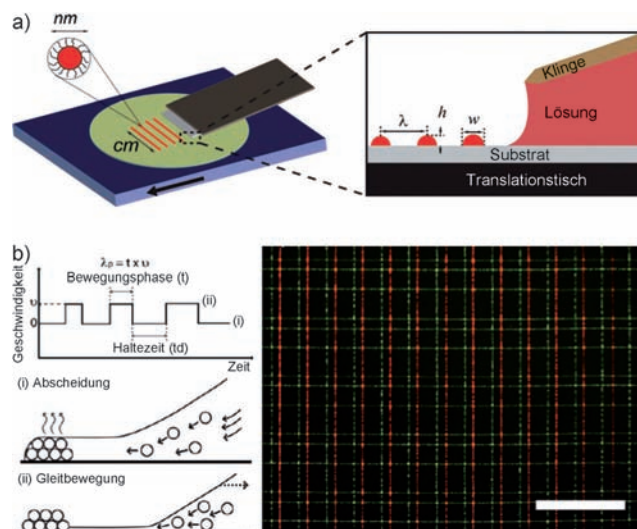


Abbildung 2. a) Zweiplatten-Aufbau mit einer QD-Lösung. Die obere Platte („Klinge“) ist mit einem bestimmten Winkel über dem unteren, auf einem Translationstisch beweglichen Substrat angeordnet (d. h. eine Fließbeschichtungsvorrichtung). b) Das Geschwindigkeitsprofil eines Translationstisches zum Kontrollieren der „Stick-Slip“-Bewegung der Kontaktlinie. Abscheidung von QDs i) bei der intermediären Ruhezeit, und ii) bei Bewegung des Translationstisches. c) Fluoreszenzmikrogramm von Rastermustern, die durch ein dreistufiges Fließbeschichtungsverfahren hergestellt wurden. Maßstabsbalken = 200 μm . Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [18b].

rialien zur Verwendung in Leuchtdioden (LEDs), Photovoltaikzellen und Biosensoren.^[22] Bei QDs, wie z. B. CdSe, kann aufgrund des Größenquantisierungseffekts über die Variation der Teilchengröße die Fluoreszenzemission kontinuierlich und vorhersehbar verändert werden.^[23] Die Kombination von eingeschränkter Geometrie mit kontrollierter Abscheidung von Nanopartikeln, die durch geeignetes Programmieren der linearen Translationsgeschwindigkeit und -richtung der unteren Platte erzielt wurde, ergab klare Vorteile bei der Aggregation des Nanomaterials (Abbildung 2b), sodass sowohl parallele als auch orthogonale Mehrkomponenten-CdSe-Streifenmuster mit kontrollierbarem Streifenabstand hergestellt werden konnten. Beispielsweise wurden zuerst grün-emittierende Vinylbenzol-funktionalisierte CdSe-QDs (Durchmesser $D = 3$ nm) durch Fließbeschichten zu Streifen aggregiert (senkrechte grüne Streifen in Abbildung 2c), gefolgt von UV-Bestrahlung zum Vernetzen der reaktionsfähigen Vinylbenzolliganden der CdSe-QDs. Anschließend wurde das zweite (senkrechte, rot-emittierende QD-Streifen, $D = 6$ nm) und das dritte (waagrechte, grün-emittierende QD-Streifen) Streifenmuster parallel bzw. senkrecht zu den ersten grünen Streifen abgeschieden (Abbildung 2c).^[18b] Die QD-Streifen waren nanometerdick, submikrometer- bis mikrometerbreit und zentimeterlang. Neben CdSe-QDs können mit dem Fließbeschichtungsverfahren auch andere Materialtypen und -größen (beispielsweise Au-Nanopartikel, PMMA und PDMS) mit anderer räumlicher Anordnung strukturiert werden.^[18b]

Ähnlich wurde eine kontrollierte Abscheidung von kolloidalen Latex-Kristallsuspensionen und Au-Nanopartikeln,

die in einem Meniskus eingeschränkt waren, durch Verschieben der oben liegenden Klinge (d.h. der Abscheidungsplatte) mit konstanter Geschwindigkeit bei feststehender unterer Platte erzielt, um einen dünnen Teilchenfilm zu erhalten.^[14,18a] Die Zahl der Teilchenschichten und -strukturen war durch die Abscheidungsgeschwindigkeit und den Volumenanteil der Partikel bestimmt.^[14] Im Vergleich zu herkömmlichem Tauchbeschichten zeichnet sich dieser

Ansatz der konvektiven Aggregation durch einen geringeren Materialverbrauch und eine kürzere Beschichtungszeit aus.^[14]

Mit einer Polymerlösung zwischen zwei präzise manipulierten parallelen Platten mit einem stationären unteren Substrat und einer gleitenden oberen Fläche konnten vielfältige Polymere Muster am zurückweichenden Meniskus des unteren Substrats hergestellt werden (Abbildung 3).^[15a] Es wurde vorgeschlagen, dass die drei Mechanismen Entnetzung, „Stick-Slip“-Bewegung und fingernde Instabilitäten jeweils für die Entstehung von punkt-, linien- bzw. leiterförmigen Strukturen verantwortlich sind (Abbildung 4). Die Selbstorganisation von Polymere Mustern im Mesomaßstab an der Verdunstungskante der Lösung wurde von der Konzentration der Polymerlösung beherrscht.^[15a] Ferner wird durch schnelleres Gleiten der oberen Fläche die Oberfläche des Meniskusbereichs erhöht, an dem die Verdunstung stattfindet, sodass die Abscheidungsgeschwindigkeit erhöht und entsprechend der Abstand in den Mustern verringert wird.^[15a] Neben Polystyrol (PS) und Poly(3-hexylthiophen) (P3HT), die bei dieser Studie verwendet wurden, ist das präparative Verfahren auch für die Herstellung von Mustern anderer Polymermaterialien geeignet. Kürzlich wurde mit dem lamellenbildenden Diblockcopolymer Polystyrol-*b*-Poly(methylmethacrylat) (PS-*b*-PMMA; $M_{n,PS} = 52 \text{ kg mol}^{-1}$ und $M_{n,PMMA} = 52 \text{ kg mol}^{-1}$) als nichtflüchtigem gelösten Stoff eine hierarchisch aufgebaute Anordnung hergestellt.^[15b,24] An der zurückweichenden Kontaktlinie einer PS-*b*-PMMA-Lösung, die zwischen zwei parallelen Platten eingeschränkt war, entstanden Mikrostreifen. Anschließendes Tempern bei hoher Temperatur führte zum Ausrichten von Lamellen entlang des Dickengradienten des gemusterten Films.

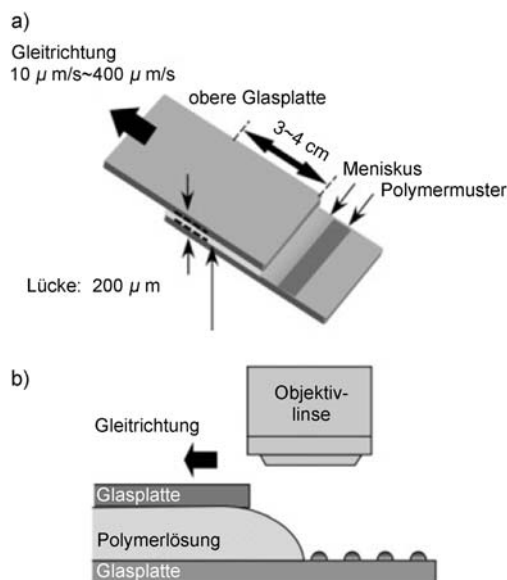


Abbildung 3. Zweiplatten-Aufbau, bei dem die obere Platte mit konstanter Geschwindigkeit über die stationäre untere Platte gleitet. a) 3D-Ansicht, b) Seitenansicht mit einer zwischen zwei parallelen Platten eingeschlossenen Polymerlösung. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [15a].

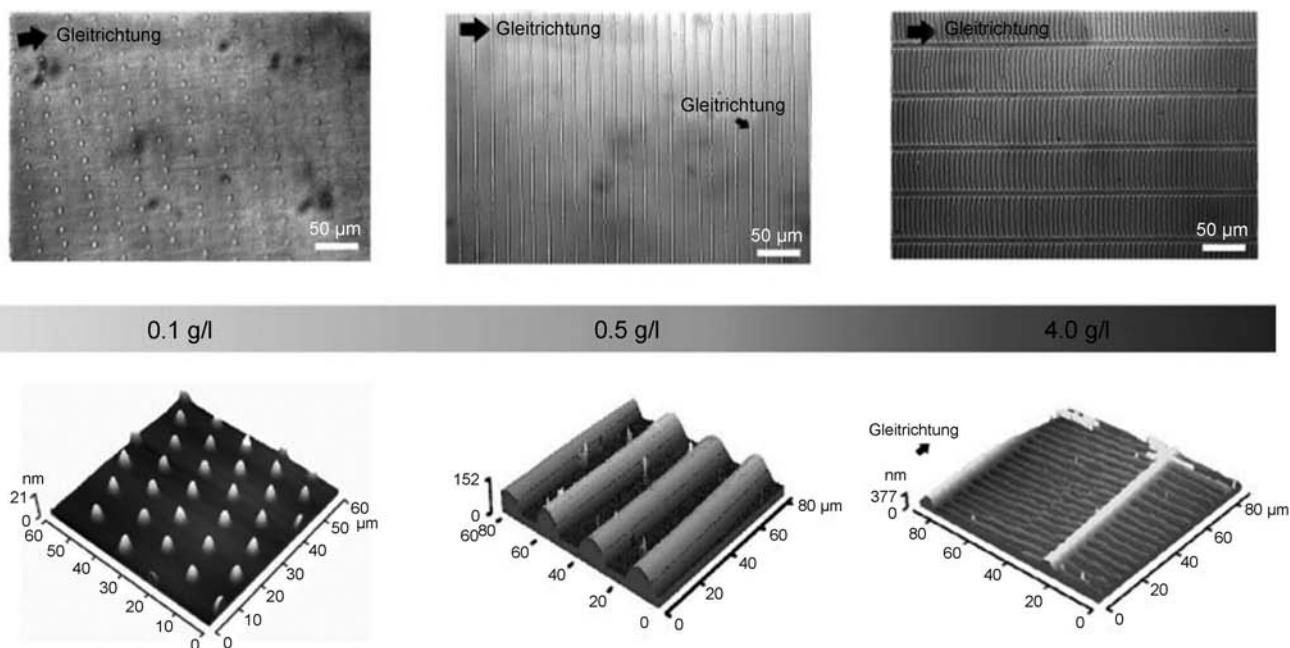


Abbildung 4. Optische Mikrogramme (obere Bilder) und AFM-Aufnahmen (untere Bilder) von PS-Mustern, die mit verschiedenen Lösungskonzentrationen und einer konstanten Gleitgeschwindigkeit von $50 \mu\text{m s}^{-1}$ erhalten wurden. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [15a].

2.3. Herstellung von Partikelbändern in zylindrischen Röhrchen

Die Herstellung von Mustern mit topologisch komplexen gekrümmten Oberflächen (beispielsweise in Kapillarröhrchen) öffnet neue Wege zur Herstellung von Mikrofluidikeinheiten für die Sensorik und Katalyse sowie zur Verwendung kolloidbeschichteter Kapillaren für die Untersuchung des Einflusses variabler Filmdicke auf optische Eigenschaften.^[15j] Durch die geometrische Einschränkung in einem Kapillarröhrchen entsteht eine Fluidsäule, aus der Bänder von Partikeln entlang des Röhrchens aggregieren, das sowohl senkrecht (Abbildung 5a)^[15j] als auch waagrecht (Abbildung

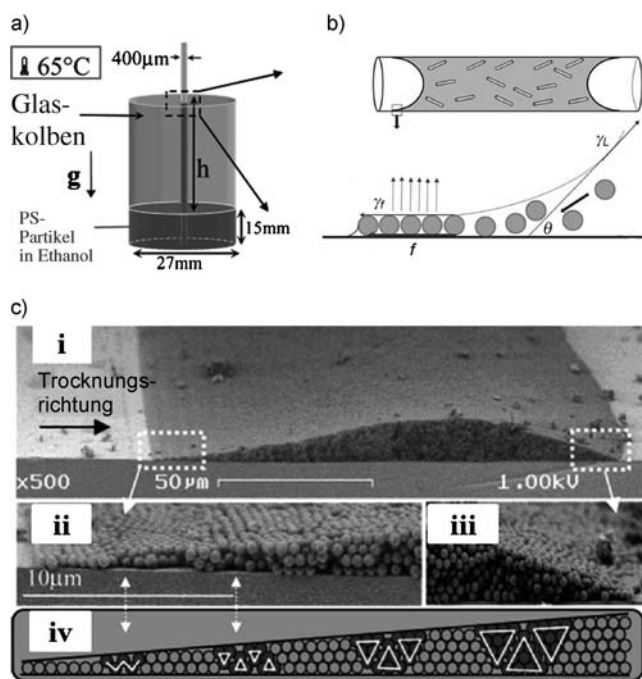


Abbildung 5. Zylindrische Kapillare in a) senkrechter und b) waagrechter Anordnung, die Bänder von Partikelaggregaten liefert. a) PS-Partikel, b) Tabakmosaikvirus (TMV)-Partikel. Der obere Teil in (b) zeigt das Kapillarröhrchen mit der TMV-Lösung, der untere Teil den dünnen Meniskus an der Kontaktlinie. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [15k]. c) SEM-Aufnahmen einer Bänderstruktur in der Kapillare. i) Einzelnes Band mit angezeigter Trocknungsrichtung. Zwei vergrößerte Ausschnitte der glatten Struktur am Anfang (ii) und am Ende (iii) des Bandes. iv) Schematische Darstellung einer typischen Abfolge von hexagonal dichtgepackten Bereichen. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [15j].

gen 5b und 6)^[15k] angeordnet sein kann. So wurde kolloidale Kristallisation und Streifenbildung in einem senkrechten Zylinderröhrchen mit einem Durchmesser von 400 µm beobachtet.^[15j] Zunächst wurde die Kontaktlinie einer Lösung von PS-Kügelchen ($D = 500$ nm) in Ethanol durch die Partikelabscheidung festgehalten. Die Länge der Abscheidung nahm zu, bis die Kapillarkraft die Gravitationskraft nicht mehr ausgleichen konnte, worauf die Kontaktlinie der Lösung mit der Oberfläche auf eine neue Position fiel.^[15j] Die Kapillarkraft war durch den Krümmungsradius des Röhrchens bestimmt, der viel kleiner als die Länge der Kapillare war. Der von der Kontaktlinie zurückgelegte Weg wurde als $\Delta h =$

$h^{\text{SG}} - h^{\text{SP}} = (\gamma/\rho g a)(\cos\theta_{\text{SG}} - \cos\theta_{\text{SP}}) \approx 1$ mm berechnet, in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung, wobei $\gamma \approx 20$ mN m⁻¹ die Oberflächenspannung von Ethanol ist und $\theta_{\text{SG}} = 5^\circ$ und $\theta_{\text{SP}} = 60^\circ$ die Lösungsmittel/Glas- bzw. Lösungsmittel/PS-Kontaktwinkel sind.^[15j] Bei fallendem Meniskus nahm die Verdunstungsgeschwindigkeit in dem Kapillarröhrchen ab. Das heißt, die Diffusionslänge des Dampfes nahm mit zunehmendem Abstand zum offenen Ende der Kapillare zu, wodurch sich weniger PS-Partikel absetzten und mit fortschreitender Zeit schmalere PS-Bänder erhalten wurden (d.h. Bändergradienten). Es ist wichtig, dass durch die Verwendung eines Kapillarröhrchens die Verdunstungsgeschwindigkeit der Fluidsäule und damit die Kinetik der kolloidalen Kristallisation mit gebänderter Struktur reguliert wurde (Abbildung 5c). Die Breite der Bänder und der Abstand zwischen benachbarten Bändern (d.h. der von der Kontaktlinie zurückgelegte Weg) nahmen mit zunehmender Kolloidkonzentration zu, bzw. mit zunehmender Zeit bei einer gegebenen Anfangskonzentration der PS-Lösung ab.^[15j]

Auf ähnliche Weise wurden gebänderte Strukturen aus stäbchenförmigen biologischen Nanopartikeln (Tabakmosaikvirus, TMV) über CESA in einem waagrechten Glaskapillarröhrchen (Länge $L = 2.2$ cm, $D = 0.15$ cm) erhalten (Abbildung 6).^[15k] Bei konstanter Salzkonzentration entstanden bei geringer TMV-Konzentration Bänder aus TMV-Monoschichten (Abbildung 6), während sich bei höherer TMV-Konzentration in jedem Band TMV-Multischichten bildeten. Die weitere Erhöhung der Konzentration führte zum Verschwinden der Bänder, sodass das Röhrchen vollständig mit

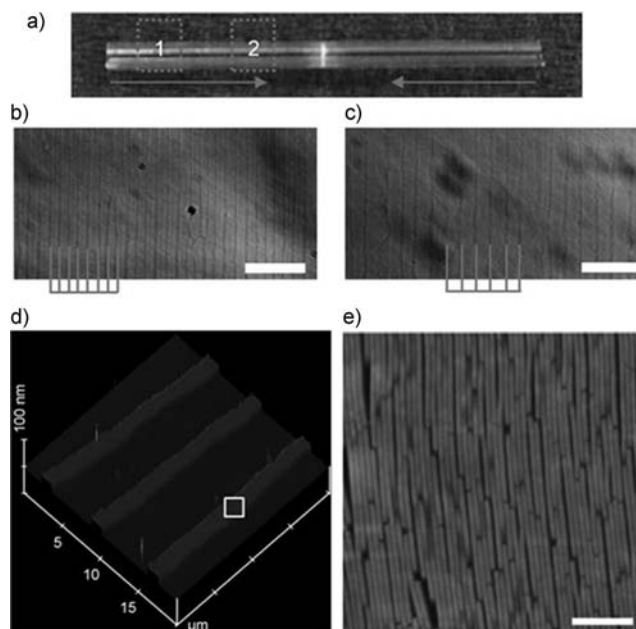


Abbildung 6. Selbstorganisation von stäbchenförmigen TMV-Nanopartikeln in einem Glaskapillarröhrchen. a) Glaskapillarröhrchen; b,c) optische Mikrogramme von Streifenmustern an den Positionen 1 und 2 von (a); d) 3D-AFM-Aufnahme von in (b) gezeigten Streifenmustern; e) Vergrößerung des Bereichs in dem weißen Quadrat von (d). Maßstabsbalken = 50 µm in (b) und (c); Maßstabsbalken = 200 nm in (e). Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [15k].

TMV-Partikel bedeckt wurde, und bei sehr hoher Konzentration entstanden Zickackmuster. Dabei waren die TMV-Partikel parallel zur Kontaktlinie ausgerichtet (d. h. senkrecht zur langen Achse des Röhrchens). Neben der Konzentration wirkten sich auch Salz- und Oberflächeneigenschaften der Kapillar-Innenwand wesentlich auf die entstehenden Muster aus. So entstand bei hohen TMV-Konzentrationen, aber ohne Salz ein kontinuierlicher, dünner TMV-Film, in dem das TMV aufgrund starker Dipol-Dipol-Abstoßung zwischen den TMV-Nanostäbchen senkrecht zur Kontaktlinie ausgerichtet war (d. h. entlang der langen Achse des Röhrchens). Mit TMV gemusterte Kapillarröhrchen könnten bei der Entwicklung fortgeschrittener Gefäßprothesen als Template zum Ausrichten von im Röhrchen kultivierten glatten Muskelzellen (SMCs) verwendet werden.^[15k]

2.4. Aggregation an zwei gekreuzten Zylindern

Kürzlich wurde eine Studie beschrieben, in der die Verdunstung durch die Geometrie von zwei zylindrischen Quarzträgern so eingeschränkt wurde, dass sie an den Tröpfchenrändern erfolgen musste und geordnete Oberflächenmuster mit bemerkenswerter Genauigkeit und Regelmäßigkeit entstanden (Abbildung 7).^[15c] Die Quarzträger

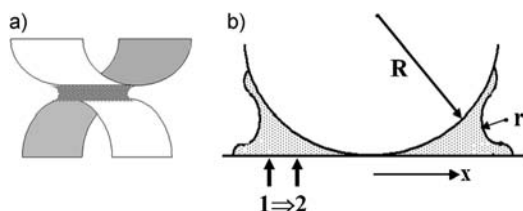


Abbildung 7. a) Schematische Darstellung von zwei gekreuzten Zylindern aus frisch gespaltenen Glimmer-Einkristallen. b) Die gekreuzten Zylinder werden zusammengeführt, sodass sich eine eingeschränkte Lösung bildet, deren Verdunstungsgeschwindigkeit am Rand am höchsten ist. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [15c].

waren im rechten Winkel zueinander angeordnet und mit frisch gespaltenen Glimmerkristallen beklebt. Die nichtflüchtige Komponente war ein Tropfen des linear konjugierten Polymers Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylvinyl] (MEH-PPV; MW = 50–300 kg mol⁻¹) in Toluollösung. Konjugierte Polymere sind erfolgversprechende Materialien zur Verwendung in Biosensoren, Dünnschichttransistoren, Leuchtdioden und für die Solarenergieumwandlung.^[23a,f,25] Im letztgenannten Zusammenhang werden bei Photovoltaikeinheiten auf Polymerbasis spezielle Vorteile von konjugierten Polymeren genutzt, wie z. B. geringes Gewicht, Biegsamkeit, gute Verarbeitbarkeit, Roll-to-Roll-Herstellung, geringe Kosten und große Fläche.^[26] Das wiederholte Festhalten und Lösen der Kontaktlinie, die sich im Lauf der Zeit auf das Glimmer/Glimmer-Kontaktzentrum zubewegte, lieferte hunderte konzentrische MEH-PPV-Ringe über große Flächen.^[15c] Jeder Ring war etwa nanometerdick und mikrometerbreit. Der Abstand λ zwischen benachbarten Ringen und die Ringdicke h nahmen als Funktion des Abstands vom

Glimmer/Glimmer-Kontaktzentrum ab ($\lambda \approx (\Delta x)^{0.009}$ und $h \approx (\Delta x)^{0.017}$, wobei Δx den Abstandsunterschied bedeutet). Die mikrometergroßen Ringe wurden von der verwendeten Geometrie, der Lösungskonzentration und den Lösungsmiteigenschaften beeinflusst.^[15c]

2.5. Gemusterte kolloidale Filme über Verdunstungslithographie

Kürzlich wurde die neuartige Methode der Verdunstungslithographie als ein einfacher Weg zum Aggregieren unitärer (beispielsweise Quarz-Mikrokügelchen mit $R = 0.59 \mu\text{m}$) und binärer (beispielsweise Quarz-Mikrokügelchen mit $R = 0.59 \mu\text{m}$ und PS-Nanopartikel mit $R = 10 \text{ nm}$) kolloidaler Filme ohne Substratmodifikation vorgestellt.^[16,20] Eine kolloidale Suspension wurde unter einer Maske mit einem hexagonalen Feld mikrometergroßer Löcher, die periodische Variationen zwischen Bereichen mit behinderter und mit freier Verdunstung induzierte, verdunstet (Abbildung 8a).^[16,20] Bei der Verwendung von Quarz-Mikrokügel-

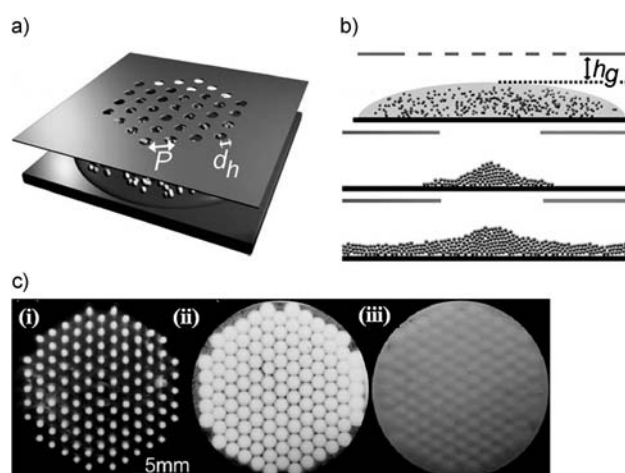


Abbildung 8. Prinzip der Verdunstungslithographie. a) Draufsicht bzw. b) Seitenansicht der Maske, wobei P der Rasterabstand und d_h der Lochdurchmesser ist. b) Oberes Bild: ein aus einer verdünnten Suspension erhaltenes diskretes Muster; mittleres und unteres Bild: aus konzentrierten Suspensionen erhaltene kontinuierlich gemusterte Filme. c) Optische Mikrogramme von aus trocknenden kolloidalen Suspensionen mit i) $\phi_{\text{SiO}_2} = 0.005$, ii) $\phi_{\text{SiO}_2} = 0.1$ und iii) $\phi_{\text{SiO}_2} = 0.3$ erhaltenen Filmen. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [16a].

chen entstanden bei einem geringen Volumenanteil von $\phi_{\text{SiO}_2} = 0.005$ diskrete Muster ((i) in Abbildung 8c). Beim Anstieg von ϕ_{SiO_2} über einen kritischen Anfangs-Volumenanteil von $\phi_{\text{SiO}_2}^*$ trat ein Übergang von hexagonalen Mustern zu kontinuierlichen, gemusterten Filmen auf ((ii) in Abbildung 8c). Bei hohem ϕ_{SiO_2} (d. h. $\phi_{\text{SiO}_2} > \phi_{\text{SiO}_2}^*$) entstanden dickere Filme mit gemusterter Oberfläche ((iii) in Abbildung 8c).^[16a] Gemäß einer Finite-Elemente-Modellanalyse (FEM) wurde der größte Verdunstungsstrom J_{max} unter den nichtmaskierten Bereichen des trocknenden Films (d. h. den offenen Bereichen) erreicht, während der kleinste Verdunstungsstrom J_{min} unter den maskierten Bereichen lag.^[16a] Als Folge wanderten die Mikrokügelchen zu den nichtmaskierten

Bereichen und wurden dort in der Form von gemusterten Abscheidungen festgehalten. Die Abscheidungsprofile können durch Einstellen des Abstands zwischen Maske und darunterliegendem Film sowie durch das Design der Maske beeinflusst werden.^[16a] Offensichtlich behindern sowohl ein kleines h_g (die Anfangslücke zwischen der Maske und dem darunterliegenden Film; Abbildung 8b) als auch ein großes P (Rasterabstand; Abbildung 8a) die Verdunstung unter den maskierten Bereichen. Die Behinderung der Verdunstung nimmt mit zunehmendem h_g oder abnehmendem P ab.

Mit dem Verfahren der Verdunstungslithographie konnten während des Trocknens die Verteilungen von Multikomponentensystemen gleichzeitig gesteuert werden. Bei Trocknen eines Films einer binären Suspension ($0.59\ \mu\text{m}$ Quarz-Mikrokügelchen und $10\ \text{nm}$ PS-Nanopartikel, $\phi_{\text{SiO}_2} = 0.3$ und $\phi_{\text{PS}} = 0.001$) unter einer Maske bildeten die Quarz-Mikrokügelchen einen kontinuierlichen, gemusterten Film, während sich die PS-Nanopartikel an den offenen Bereichen an der Oberfläche von Mikrokügelchen abschieden.^[16a] Bei einer frühen Stufe des Trocknungsvorgangs wurden die Quarz-Mikrokügelchen und die PS-Nanopartikel durch Teilchenkonvektion zu den offenen Bereichen getragen. Der größere Anfangs-Volumenanteil der Mikrokügelchen ($\phi_{\text{SiO}_2} = 0.3$) ließ sie schnell zu einem dicht gepackten Netzwerk mit interstitiellen Poren koaleszieren. Anschließend wurden die Nanopartikel ($\phi_{\text{PS}} = 0.001$) durch das poröse Netzwerk der Mikrokügelchen transportiert und von einem Druckgradienten durch den zurückweichenden Flüssigkeitsmeniskus zur Anlagerung an die nichtmaskierten Bereiche des binären Films gebracht.^[16a] Die Verdunstungslithographie öffnet neue Wege zur Organisation vielfältiger weicher Materialien, einschließlich Polymere, Biomoleküle und Kolloide.^[16a]

2.6. Selbstorganisation bei kontrollierter Verdunstung (CESA) in „gekrümmt-auf-flach“-Geometrie

Aus räumlich eingeschränkten Lösungstropfen in einer „gekrümmt-auf-flach“-Geometrie mit einer gekrümmten oberen Fläche auf einem flachen Substrat (d.h. eine kapillargehaltene Lösung) lassen sich durch Verdunstung vielfältige und erstaunlich regelmäßige Strukturen erzeugen.^[10, 15d–i, 21a–j] In einer geeignet aufgebauten „gekrümmt-auf-flach“-Geometrie ist die Strömung innerhalb des verdunstenden Tröpfchens besonders kontrolliert, sodass faszinierende Strukturen auf eine regulierte Weise entstehen können. Der einfachste Aufbau ist die „sphärisch-auf-flach“-Geometrie mit einer sphärischen Linse (beispielsweise einer Quarzlinse) auf einem flachen Substrat (beispielsweise Silicium, ITO-Glas oder Glimmer). Kürzlich wurden sehr regelmäßige konzentrische Ringe aus MEH-PPV erhalten, indem ein Tropfen MEH-PPV-Toluollösung über eine „Slip-Stick“-Bewegung in der „Kugel-auf-Si“-Geometrie verdunstet wurde (Abbildung 9).^[15f] Aufgrund der geometrischen Einschränkung konnte die Verdunstung nur am Kapillarrand stattfinden, wobei die Verdunstungsgeschwindigkeit zuäusserst am höchsten war. Bei der Verdunstung des Toluols wurde die Kontaktlinie am Kapillarrand durch abgeschiedenes MEH-PPV festgehalten („stick“), um so den äußeren

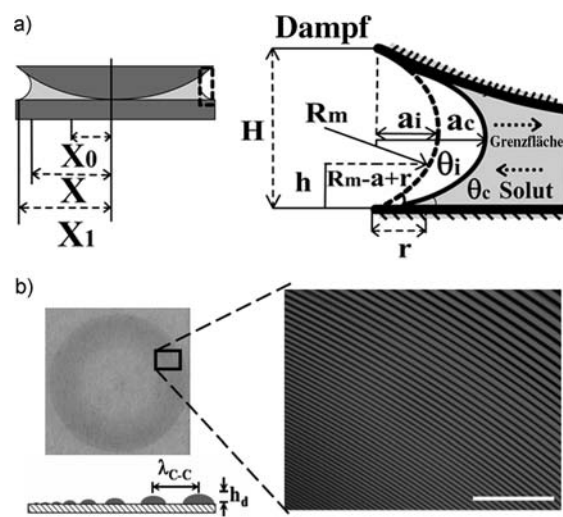


Abbildung 9. a) Links: Querschnitt einer kapillargehaltenen Lösung eines nichtflüchtigen Stoffs in einer „Kugel-auf-flach“-Geometrie. X_1 , X und X_0 sind die Radien von äußeren, mittleren und inneren Ringen bezogen auf das Kugel/flach-Kontaktzentrum. Rechts: Vergrößerung der im linken Bild markierten Kapillarkante. b) Links: Digitalaufnahme des gesamten, durch Abscheidung von MEH-PPV gebildeten Gradienten von konzentrischen Ringen in der in (a) gezeigten Geometrie. Rechts: Ein kleiner Ausschnitt einer Fluoreszenzaufnahme von roten MEH-PPV-Ringen. Maßstabsbalken = $200\ \mu\text{m}$. Bei der nach innen gerichteten Bewegung der Lösungsfront werden die Ringe kleiner und die Höhe nimmt ab, wie in dem linken unteren Schema gezeigt wird. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [15f].

MEH-PPV-„Kaffeering“ zu bilden. Während dieses Vorgangs nahm der Kontaktwinkel des Meniskus durch die Verdunstung des Toluols allmählich vom Anfangswinkel θ_i zu einem kritischen Winkel θ_c ab (Abbildung 9a), bei dem die Kapillarkraft (d.h. Entnetzungs-kraft) größer als die festhaltende Kraft wurde. Dies führte zur ruckartigen Bewegung der Kontaktlinie in Richtung auf das Zentrum des Kugel/Si-Kontakts („slip“) bis zu einer neuen festen Position, an der ein neuer MEH-PPV-„Kaffeering“ abgeschieden wurde.^[15f] Die Stick-Slip-Zyklen der Kontaktlinie als Folge der Konkurrenz zwischen der linearen festhaltenden Kraft ($F_{\text{pin}} \approx 2\pi X$, wobei X der absolute Abstand des Rings vom Zentrum des Kugel/Si-Kontakts ist; Abbildung 9a) und der nichtlinearen Kapillarkraft durch die Krümmung der sphärischen Linse ($F_c = 16\pi\gamma_{lv}X\arctan(4aR/X^2)$, wobei γ_{lv} die Oberflächenspannung des Lösungsmittels, a die Höhe des Meniskus und R der Krümmungsradius der Kugel ist) lieferten abfallende konzentrische Ringe mit kontrolliertem Abstand.^[15f] Wie in Abbildung 9b zu sehen ist, nehmen der Abstand benachbarter Ringe λ_{cc} und die Ringhöhe h_d mit Annäherung an das Zentrum des Kugel/Si-Kontakts ab. Berechnungen auf der Basis der Massenerhaltung der räumlich eingeschränkten Lösung und der Navier-Stokes-Gleichung mit einer Schmierfilm-Näherung unter Berücksichtigung des Verdunstungsvorgangs standen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen und gaben physikalische Einblicke in die Entstehung der Muster mit abfallenden λ_{cc} und h_d .^[15f] Neben konzentrischen Ringen von Polymeren, Nanopartikeln,^[15g, 21h] Kohlenstoff-Nanoröh-

ren,^[21d] Graphenen^[27] usw. wurden mit der „Kugel-auf-flach“-Geometrie auch andere geordnete, aber komplizierte Strukturen hergestellt, einschließlich Speichen,^[15g] Finger,^[10,21c] „Schlangenhaut“,^[21g] Serpentine^[15i] usw., indem die Größe der verwendeten Nanokristalle^[15g] und die Grenzflächen-Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Substrat variiert wurden.^[10,15i,21c]

Wenn anstelle einer sphärischen Linse eine andere geeignete Form der obenliegenden Oberfläche verwendet wird (Variieren der „gekrümmt-auf-flach“-Geometrie), können „Kaffeeringe“ mit anderen Formen spezifisch „synthetisiert“ werden. Kürzlich wurde ein einfacher Weg zu konzentrischen Quadratstreifen durch Einschränken einer MEH-PPV-Toluollösung in einer „quadratische-Pyramide-auf-flach“-Geometrie vorgestellt (Abbildung 10a,b). Die Pyramide (d. h. die obenliegende Fläche) lenkte die „Stick-Slip“-Bewegung des trocknenden MEH-PPV-Mikrofluids, um MEH-PPV-Abscheidungen entsprechend den quadratischen Pyramidenrändern zu ergeben (Abbildungen 10b und c). Dabei erzeugten die „Stick-Slip“-Zyklen der Kontaktlinie hunderte konzentrische MEH-PPV-Quadrate (Abbildung 10c).^[15h] An der Grenze zweier Flächen der quadratischen Pyramide ist eine 90°-Biegung zu erkennen (Abbildung 10c, links oben),

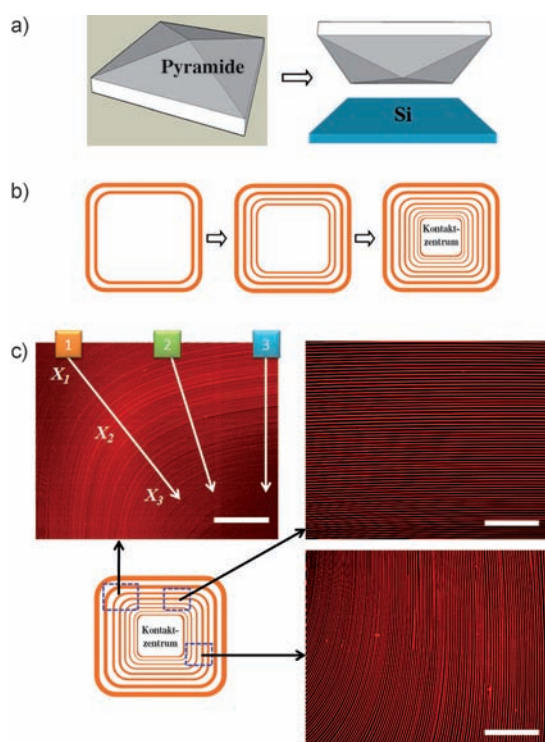


Abbildung 10. a) „Quadratische-Pyramide-auf-Si“-Geometrie. b) Schrittweise Entstehung von kleiner werdenden Streifen aus konzentrischen Quadraten, die sich während der Verdunstung des Lösungsmittels von der Kapillarkante in Richtung auf das Pyramide/Si-Kontaktzentrum ausbreiten. c) Typische Fluoreszenzmikrographen, die den im unteren linken Schema definierten Orten (gestrichelte blaue Rechtecke) entsprechen, mit gekrümmten Streifen (Mikrographen oben links und unten rechts) und parallelen geraden Streifen von MEH-PPV (Mikrograph oben rechts) auf dem Si-Substrat. Maßstabsbalken: 600 μm im oberen linken und 300 μm im oberen rechten und unteren rechten Bild. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [15h].

während unter den Pyramidenflächen parallele Streifen entstanden (Abbildung 10c, rechts oben). Das rechte untere Bild von Abbildung 10c zeigt den Übergang von gekrümmten zu parallelen Streifen.^[15h] Wird anstelle der quadratischen Pyramide eine dreieckige sphärische Scheibe als obenliegende Fläche verwendet, kann ein Satz von konzentrischen dreieckigen Konturlinien von MEH-PPV hergestellt werden (siehe Abbildung 11c mit typischen Fluoreszenzmikrogrammen). Abbildung 11a zeigt den Aufbau einer „dreieckige-

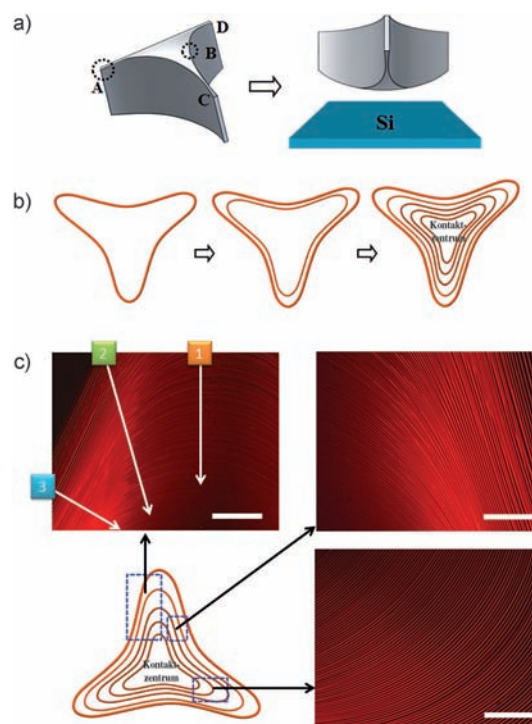


Abbildung 11. a) „Dreieckige-sphärische-Scheibe-auf-Si“-Geometrie. b) Schrittweise Entstehung von kleiner werdenden Streifen aus konzentrischen dreieckigen Konturlinien. c) Typische Fluoreszenzmikrogramme an verschiedenen, im unteren linken Schema definierten Orten (gestrichelte blaue Rechtecke) zeigen die stark gekrümmten Linien. Maßstabsbalken: 600 μm im oberen linken Bild und 300 μm im oberen rechten und unteren rechten Bild. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [15h].

sphärische-Scheibe-auf-flach“-Geometrie. Die Herstellung vielfältiger komplizierter Strukturen mittels CESA kann zur Oberflächendekoration großer Flächen mit geringen Kosten hochskaliert werden und umgeht Techniken wie Lithographie oder die Anwendung externer Felder.^[15h]

Die Herstellung hierarchisch geordneter Strukturen mit kontrollierter räumlicher Anordnung der Komponenten ist für viele Anwendungen interessant. Bisher konzentrieren sich viele Studien auf die Herstellung hierarchisch geordneter Strukturen mithilfe destruktiver lithographischer Verfahren, die mit Wartungskosten verbunden sind und iterative, mehrstufige Verfahren benötigen, sodass die Strukturherstellung kompliziert und unzuverlässig ist.^[15e] Die Herstellung hierarchisch organisierter Strukturen durch Selbstorganisation von Nanomaterialien, d. h. die Herstellung mikroskopischer

Strukturen aus Materialien, die selbstorganisierende Eigenschaften auf der Nanometerebene aufweisen, machen Lithographie und externe Felder überflüssig und öffnen neue Wege zur Verwendung in optischen, elektronischen, optoelektronischen und magnetischen Materialien Funktionseinheiten.^[15e] Kürzlich wurde ein einfaches und robustes Verfahren zur Herstellung hierarchisch geordneter Strukturen aus Diblockcopolymeren durch zwei aufeinanderfolgende Selbstorganisationsvorgänge mit unterschiedlichen Längenskalen vorgestellt.^[15e,i,21j] Diblockcopolymere aus zwei chemisch unterschiedlichen Ketten, die an einem Ende kovalent miteinander verbunden sind, werden thermodynamisch zur Selbstorganisation zu vielfältigen, gut geordneten Nanodomänen getrieben (beispielsweise Kugeln, Zylinder und Lamellen), die von den Volumenanteilen der Komponenten abhängen.^[28] Die Domänengröße wird vom Molekulargewicht beeinflusst und liegt typischerweise im Bereich von 10 bis 100 nm, was einer Dichte von 10^{13} Nanostrukturen pro Quadrat-Inch entspricht. Diblockcopolymere als solche sind interessante Baueinheiten für die Bottom-up-Fertigung verschiedenster Funktionsmaterialien, beispielsweise für photonische Einheiten, Nanoelektronik, magnetische Datenspeicherung, Biosensorfelder und Nanotechnologie.

CESA einer Diblockcopolymer-Lösung, beispielsweise einer Toluollösung von zylinderbildendem PS-*b*-PMMA, lieferte große und konzentrische Serpentina von PS-*b*-PMMA mit kontrollierten fingernden Instabilitäten durch ungünstige Grenzflächenwechselwirkungen zwischen dem PS-Block und dem Si-Substrat in einer „Kugel-auf-Si“-Geometrie (erstes Bild in Abbildung 12a und oberes linkes Bild in Abbil-

dung 12b). Durch anschließende selektive Konditionierung mit Lösungsmitteldampf (d.h. selektives Quellen des PMMA-Blocks mit Aceton) organisierten sich die Serpentina zu einem makroskopischen Netz (letztes Bild von Abbildung 12a und oberes rechtes Bild von Abbildung 12b), während sich gleichzeitig die PS-Blöcke zu Nanozylindern organisierten, die senkrecht zur Netzoberfläche ausgerichtet waren (unteres rechtes Bild von Abbildung 12b). Die so erhaltenen, erstaunlich gut geordneten Strukturen wiesen zwei unterschiedliche Dimensionen auf: globale netzartige Makrostrukturen mit lokal regelmäßigen mikroporösen Maschenfeldern durch einen Top-down-Mechanismus, und, durch einen Bottom-up-Ansatz, senkrecht ausgerichtete PS-Nanodomänen, die das gesamte Netz überdeckten (d.h. es handelte sich um hierarchisch geordnete Strukturen mit zwei verschiedenen Längenskalen).^[15j]

Kürzlich wurden durch Verdunsten einer Toluollösung eines asymmetrischen Kamm-Block-Copolymers (CBCP) in einer „Keil-auf-Si“-Geometrie aus einer Keillinse auf einem Si-Substrat durch kontrollierte Stick-Slip-Zyklen der Kontaktlinie konzentrische gerade und gezackte Streifen, die in rechteckiger Form angeordnet waren, erhalten. Dabei war interessant, dass die Entstehung gerader oder gezackter Streifen stark von der Keilhöhe abhing, die die Bewegungsgeschwindigkeit des Meniskus an der Kapillarkante beeinflusste.^[15e] Anschließende Konditionierung mit Lösungsmitteldampf führte zur Entstehung von hierarchisch organisierten Strukturen von CBCP als Folge der Synergie zwischen der Destabilisierung des CBCP-Films (getrieben von lösungsmitteldampfvermittelten ungünstigen Grenzflächenwechselwirkungen) und der lösungsmitteldampfvermittelten Umordnung der CBCP-Nanodomänen. Innerhalb der mikroskopischen Streifen waren die CBCP-Nanozylinder entweder senkrecht oder waagrecht zum Substrat ausgerichtet, abhängig von der Dauer der Behandlung mit Lösungsmitteldampf.^[15e] Verwendete man ein Polylactid(PLA)-enthaltendes Flaschenbürsten-Blockcopolymer (PS-PLA-BBCP) mit lamellarer Morphologie als nichtflüchtigen gelösten Stoff, so konnten durch enzymatischen Abbau des PLA-Blocks im hierarchisch strukturierten BBCP (das durch Kombinieren der Top-down-CESA einer Toluollösung von PS-PLA-BBCP in einer „Zylinder-auf-flach“-Geometrie mit der spontanen Bottom-up-Selbstorganisation von PS-BLA gebildet war) hierarchische Architekturen mit Nanokanälen hergestellt werden.^[29]

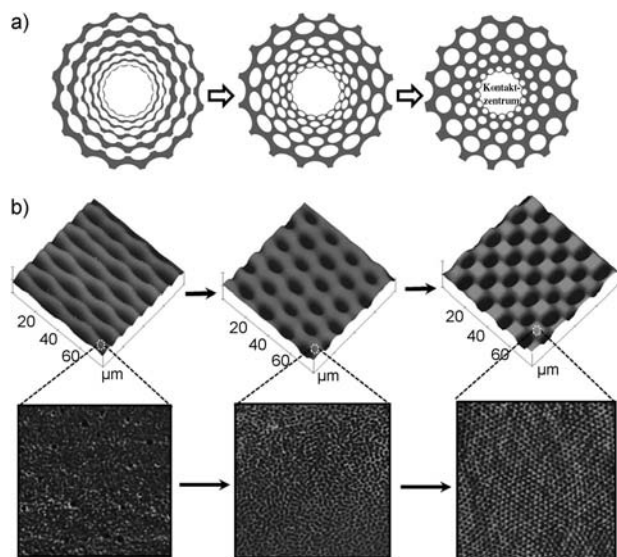


Abbildung 12. a) Räumlich-zeitliche Entwicklung von konzentrischen PS-*b*-PMMA-Serpentina zu netzartigen Makrostrukturen nach längerer Konditionierung mit Lösungsmitteldampf. b) Entwicklung von regelmäßigen PS-*b*-PMMA-Serpentina zu hierarchisch gewobenen Maschenfeldern durch Konditionierung mit Acetondampf. Obere Bilder: AFM-Höhenaufnahmen; Scangröße = $80 \times 80 \mu\text{m}^2$. Untere Bilder: AFM-Phasenaufnahmen; Scangröße = $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Die ursprünglich merkmalsfreie Oberflächentopologie (unteres linkes Bild) wandelt sich in gut geordnete PS-Nanozylinder um (unteres rechtes Bild). Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [15].

3. Kontrolle über die Variablen

Der Schlüssel zum Steuern des CESA-Vorgangs zur Herstellung vielfältiger, skalierbarer, komplexer und selbstorganisierter Strukturen liegt in der genauen Beherrschung des Verdunstungsvorgangs. Dafür sind mehrere intrinsische und extrinsische Variable genau zu betrachten, um detaillierte Einblicke in die Entstehung geordneter Strukturen aus den festgehaltenen trocknenden Tröpfchen in eingeschränkten Geometrien zu gewinnen. Alle diese Variablen werden die Balance zwischen stabilem und nichtstabilem Festhalten der

Kontaktlinie, von dem diese Strukturen abzuhängen scheinen, modulieren.

3.1. Intrinsische Variablen

Einfluss der Konzentration: Eine der wichtigsten und bestuntersuchten präparativen Variablen ist die Konzentration der Lösung. In eingeschränkten Geometrien, beispielsweise der „Kurve-auf-flach“-Geometrie und dem zylindrischen Röhrchen, führt eine niedrige Anfangskonzentration zu einer geringen Abscheidung von gelösten Stoffen (d.h. zu einer geringen Höhe), was zu einem größeren kritischen Kontaktwinkel führt. Die Zeit, während der die Kontaktlinie festgehalten wird, ist daher kürzer, was wiederum zu einem geringeren Volumenverlust an Lösungsmittel während des Festhaltens führt. Daraus folgt eine kleinere Bewegung der Kontaktlinie zu der nächsten Position (d.h. zu einem kleineren Abstand zwischen benachbarten Abscheidungen).^[15f] Unterschiedliche Konzentrationen können auch zu unterschiedlichen, faszinierend geordneten Strukturen führen, beispielsweise zu Punkten, Streifen und Leitern, die durch unterschiedliche Mechanismen entstehen, d.h. Entnetzen, „Stick-Slip“-Bewegung oder fingernde Instabilitäten.^[15a]

Einfluss des Lösungsmittels: Die Wahl des Lösungsmittels ist ein weiterer Schlüssel zum Regulieren der Strukturentstehung. Schnelle Verdunstung erhöht die Konvektion durch Verdunstungskühlung, sodass fingernde Instabilitäten, Konvektionszellen, Fraktalzweige usw. entstehen. Langsame Verdunstung unterdrückt dagegen Instabilitäten und führt zu hochgeordneten Mustern. Es ist anzumerken, dass die Verwendung von gemischten Lösungsmitteln zu einer heterogenen Verdunstung von Lösungen führen kann, die die Entstehung faszinierend komplexer Strukturen in eingeschränkten Geometrien vermittelt.^[30] In die eingeschränkte Geometrie kann ein stationärer Gasstrom eingeleitet werden, um das Verdunsten des Lösungsmittels zu beschleunigen.^[31]

Einfluss der Zusammensetzung: Vielfältige weiche Materialien mit verschiedenen chemischen Strukturen (beispielsweise amorphe, gummiartige und halbkristalline Polymere sowie konjugierte organische Moleküle und Polymere) und anorganische Materialien verschiedener Typen, Größen und Formen (beispielsweise Nanopartikel, Nanostäbchen, Tetrapoden, scheibenförmige Partikel und Sphärozyylinder) können durch Verdunstung in eingeschränkter Geometrie zur Selbstorganisation in vielfältige regelmäßige, isotrope oder anisotrope Mikrostrukturen oder Nanostrukturen (beispielsweise Nanodrähte und Nanofasern), die von der Beschaffenheit der Materialien abhängen (beispielsweise durch starke intermolekulare π - π -Wechselwirkung^[31]), gebracht werden. In einigen Fällen wurden zwei oder mehr Komponenten nacheinander^[18b] oder gleichzeitig^[16a,21e] eingesetzt, um interessante Mehrkomponentenstrukturen zu erzeugen. Wenn ein verdunstendes Tröpfchen ein binäres Gemisch Blockcopolymer/Nanopartikel (d.h. Polymer A-*b*-Polymer B/ Polymer A (oder B)-modifizierte Nanopartikel) oder ein ternäres Gemisch von Polymergemisch/Nanopartikel (d.h. Polymer A/Polymer B/Polymer A (oder B)-modifizierte Nanopartikel) enthält, kann die Synergie zwischen der Phasen-

trennung von Polymergemischen, der Coaggregation von oberflächenfunktionalisierten Nanopartikeln und Block-Copolymeren (die zur bevorzugten Absonderung von Nanopartikeln innerhalb eines Zielblocks führt) und der Destabilisierung des Polymers (die von der ungünstigen Grenzflächenwechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Substrat während der Verdunstung in eingeschränkten Geometrien vermittelt wird) zu attraktiven komplexen Strukturen führen.^[30]

Einfluss des Molekulargewichts: Die Variation des Molekulargewichts (MW) von Polymeren kann die Strukturentstehung stark beeinflussen. Bei geringem Molekulargewicht ist die Viskosität der Lösungsfront niedrig und es kommt zu einem Entnetzungsprozess. Daher wird die Kontaktlinie nicht festgehalten und der flüssigkeitsartige, dünne Film reißt, um unregelmäßige Strukturen zu ergeben.^[21c]

3.2. Extrinsische Variablen

Einfluss der Oberflächenchemie: Die Hydrophobie der Oberfläche von eingeschränkten Geometrien, mit der die Grenzflächenwechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Substrat verbunden ist, kann die Strukturentstehung auf vorhersehbare Weise beeinflussen.^[30] Durch Nutzung der ungünstigen Grenzflächenwechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Substrat (d.h. einer positiven Hamaker-Konstante *A*) können aufgrund der Synergie zwischen der CESA des nichtflüchtigen gelösten Stoffs und seiner Destabilisierung, die von der ungünstigen Wechselwirkung von gelöstem Stoff und Substrat vermittelt wird, faszinierend regelmäßige Strukturen hergestellt werden.^[10] Die Qualität der Muster hängt stark von der Beschaffenheit des Substrats ab. Bei geeigneter chemischer Modifizierung des Substrats (beispielsweise durch Abscheidung eines funktionellen Silanmittels) können elektrostatische Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken zwischen dem gelösten Stoff (beispielsweise positiv geladen) und dem Substrat (beispielsweise negativ geladen) während des Verdunstungsprozesses ins Spiel kommen, die das Anhaften von gelösten Stoffen an das Substrat erleichtern und so die Abscheidung des gelösten Stoffs beeinflussen können.^[32]

Einfluss der Oberflächentextur: Es überrascht nicht, dass durch Musterung des Substrats von eingeschränkten Geometrien mit herkömmlichen lithographischen Methoden, beispielsweise mit mikroskopischen oder nanoskopischen Säulen mit verschiedenen Formen, parallelen Furchen usw. auf dem unterliegenden flachen Substrat, die nach außen gerichtete Strömung, die den gelösten Stoff zu der Kapillarkante trägt, stark beeinflusst wird. Polymerketten, wie z.B. DNA und konjugierte Polymer-Nanodrähte, können sich in und um die Muster strecken, ausrichten und immobilisieren, um erstaunliche selbstorganisierte Strukturen zu bilden. Die Kombination von topographisch gemusterten Oberflächen in eingeschränkten Geometrien (physikalische Heterogenität) mit chemischer Modifizierung (chemische Heterogenität) kann weitere interessante Strukturen liefern.^[30]

Einfluss der Geometrie: Die einschränkende Geometrie kann maßgeschneidert werden, um mittels CESA eine reiche

Familie von Oberflächenmustern mit kontrollierbarem und vorhersehbarem Aufbau zu erhalten. Die Variation von Größe, Form, Symmetrie und Krümmung von einschränken Geometrien sowie des Abstands zwischen zwei Oberflächen in einer eingeschränkten Geometrie wird zwangsläufig den Verdunstungsvorgang und das damit verbundene Strömungsfeld beeinflussen und so zu interessanten Mustern mit verschiedenen Morphologien führen. Diese speziellen Geometrien können chemisch und/oder physikalisch weiter modifiziert werden, um ein noch breiteres Spektrum von komplexen Aggregatstrukturen mit potenziellen Anwendungen, etwa in der Mikroelektronik, Optoelektronik, Nanoelektronik und Biotechnologie zu liefern.

Einfluss der Temperatur: Wärmen des unten liegenden Substrats bei kühl gehaltener oberer Fläche fördert die Verdunstung des Lösungsmittels und bewirkt einen Temperaturgradienten, der eine Marangoni-Rezirkulation in der Lösung induziert.^[7f] Hierzu wurden Tröpfchen auf einem gewärmten Substrat getrocknet, um die durch den austretenden Materialfluss erzeugte Dynamik zu untersuchen. Die durch den Gradienten der Oberflächenspannung verursachte rezirkulierende Marangoni-Strömung konnte die „Kaffee-ring“-Erscheinung umkehren und anders aufgebaute Abscheidungsmuster erzeugen.^[7f] Musterartiges Wärmen des Substrats kann eine strenge Kontrolle über Temperaturprofil und damit die Manipulation sowohl des Flusses als auch der Strukturentstehung ermöglichen.

Einfluss eines externen Felds: Die Anwendung eines externen Felds (beispielsweise ein Magnetfeld^[33] oder elektrisches Feld^[28a] oder mechanische Scherung) zusätzlich zum Lösungsmittelverdunstungsfeld kann ein wirkungsvoller Ansatz zur Steuerung der CESA von Polymeren oder Kolloiden sein. Das externe elektrische oder magnetische Feld könnte den Abscheidungsvorgang beschleunigen^[18a] und damit die Zahl der Defekte in den entstehenden Strukturen verringern, die dazwischenliegenden Abstände verändern (beispielsweise λ_{CC} an einer Seite vergrößern und an der anderen Seite verringern, wenn ein Magnetfeld an einer „gekrümmt-auf-flach“-Geometrie angelegt wird) und möglicherweise eine bessere Ordnung und Ausrichtung von Mikro- und Nanostrukturen ermöglichen, insbesondere hinsichtlich der Fernordnung von Nanodomänen, wenn Blockcopolymere oder Blockcopolymer/Nanopartikel-Gemische als nichtflüchtige gelöste Stoffe verwendet werden.^[30] Zusätzlich zu der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Fließbeschichtung können mechanische Störungen (beispielsweise senkrecht Pumpen oder laterale oszillierende Scherung der oberliegenden Fläche von eingeschränkten Geometrien) während des CESA-Vorgangs eingeführt werden, um die Abscheidungsmuster zu beeinflussen oder zu stören, indem der Fluss symmetrisch (d.h. Pumpen) oder in einer Richtung (d.h. oszillierende Scherung) mit einer geeigneten Frequenz und Amplitude modifiziert wird. Wenn DNA verwendet wird, kann Luft in die eingeschränkte Geometrie eingeblasen werden, um den Verdunstungsvorgang zu beschleunigen und die DNA auszurichten, um DNA-Nanofasern mit Längen von mehreren hundert Mikrometern zu erhalten (d.h. molekulare Kämmen von DNA).^[34]

4. Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Aufsatz behandelt einfache, kostengünstige und dennoch kontrollierbare und robuste präparative Ansätze mittels Selbstorganisation bei kontrollierter Verdunstung (CESA) von eingeschränkten Lösungen, um verschiedene weiche und harte Materialien, einschließlich Polymere, Biomoleküle, Nanopartikel usw., über große Flächen zu räumlich geordneten Strukturen mit gezielt einstellbaren Eigenschaften und Funktionalitäten zu aggregieren. Die eingeschränkte Geometrie bildet eine besondere Umgebung mit ausgezeichneter Kontrolle über die Strömung innerhalb des verdunstenden Tröpfchens und fördert so die Entstehung höchst regelmäßiger, komplexer Strukturen. Der Umfang der möglichen Anwendungen solcher Strukturen ist enorm und umfasst die kombinatorische Chemie, Tintenstrahldrucken, Elektronik, optische Beschichtungen mit selektiver oder verstärkter Transmittanz, optische Materialien, Photonik, Optoelektronik, Energieumwandlung und -speicherung, Mikrofluidikeinheiten, magnetische Materialien, Informationsverarbeitungs- und Datenspeichereinheiten, multifunktionelle Materialien und Einheiten, Nanotechnologie, Sensoren, DNA/RNA-Mikroarrays, DNA-Genmapping, Wirkstoff-Screening mit hohem Durchsatz und Biotechnologie.^[30] Zukünftige Arbeiten auf diesem faszinierenden Gebiet werden vermutlich auch folgende Richtungen umfassen: Theorie und Simulation von Abscheidungsmustern, dreidimensionale Aggregate, hierarchisch geordnete Strukturen und In-situ-Visualisierung von struktureller Anisotropie und Aggregations-/Kristallisationsvorgängen.

Die Fähigkeit, die Längenskala der Periodizität, die Höhe und die Breite der Abscheidung als Funktion verschiedener Variablen vorherzusagen (siehe Abschnitt 3) und dann mit experimentellen Beobachtungen zu vergleichen, ist ein Schlüssel zum Verständnis der Mechanismen der Strukturentstehung über CESA in eingeschränkten Geometrien.^[30] Offensichtlich sind für die Abscheidungsmuster aus der kontrollierten Verdunstung komplexe theoretische Studien und Computersimulationen erforderlich, um die Grundlage für ein besseres Verständnis des Aggregationsvorgangs zu liefern und Aggregationswege aufzuzeigen, die kontrollierbare und reproduzierbare Abscheidungen in eingeschränkten Geometrien liefern. Dies bleibt eine enorme Herausforderung, da die Ermittlung des Verdunstungsprofils mit derart schwierigen Randgeometrien anstelle einer einfachen Geometrie (aufsitzendes Tröpfchen als sphärische Kuppel) ein Haupthindernis einer strengen Behandlung des Abscheidungsproblems darstellt.

Geordnete 1D- und 2D-Strukturen können mit den aktuellen CESA-Methoden bereits leicht erhalten werden. Dagegen gibt es nur wenige und in ihrem Spielraum beschränkte wirkungsvolle Verfahren zur Herstellung von 3D-Strukturen. Im Prinzip wäre es äußerst wünschenswert, 3D-Strukturen für potenzielle Anwendungen wie Photonikkristalle, Elektronik, MEMS usw. herzustellen. Hierzu müssen aber noch innovative Ansätze mit einfachem Verdunstungsaufbau entwickelt werden, mit dem 3D-strukturierte Materialien und Einheiten erhalten werden können. Ein Weg, der zu einer geordneten 3D-Aggregation führen könnte, ist der

Einsatz gemusterter Substrate mit geeigneten Abmessungen und Aspektverhältnissen,^[35] die entweder nur physikalisch oder sowohl chemisch als auch physikalisch gemustert sind, um den Transport von gelösten Stoffen zum Füllen der Muster oder zum Abscheiden in der Umgebung der Mustern zu lenken.^[30] 3D-Strukturen könnten auch durch abgestufte oder aufeinander folgende Aggregationsvorgänge in eingeschränkter Geometrie verwirklicht werden.

Hierarchische Strukturen sind sowohl in der Natur als auch in der Technologie verbreitet. Die Kombination von CESA in eingeschränkten Geometrien mit molekularer Selbstorganisation auf kleinerem Maßstab (beispielsweise Blockcopolymere) führt zu hierarchisch geordneten Strukturen mit synergetischen Eigenschaften, die neue Möglichkeiten für viele Anwendungen auf den Gebieten der Elektronik, Optik und Datenspeicherung bieten könnten. Bei der Herstellung von hierarchisch geordneten Strukturen auf der Basis von Blockcopolymeren ist oft ein anschließendes Tempern^[15b,24] oder die selektive Konditionierung mit Lösungsmitteldampf^[15e,j] erforderlich, um Ordnung und Ausrichtung von Nanodomänen innerhalb der durch CESA gebildeten Mikrostrukturen zu erzielen. In diesem Zusammenhang wäre es wichtig, wirkungsvolle und effiziente Verfahren zum Aufbauen hierarchisch geordneter funktioneller Strukturen mit genau kontrollierter Abmessung, Funktion und Topologie *in einem Schritt* zu entwickeln, um auf die Konditionierungsbehandlungen verzichten zu können. Dies wäre bei der Verwendung von Copolymer/Nanopartikel-Gemischen besonders wichtig,^[36] da enorme Herausforderungen bei der *gleichzeitigen* kontrollierbaren Aufnahme von Nanopartikeln in den Zielblock und dem Ordnen und Ausrichten des Blockcopolymers innerhalb der CESA-induzierten mikroskopischen Strukturen bestehen, um gewünschte Funktionen und Formen auf mehreren Größenskalen und an mehreren Orten zu erzeugen. Es ist anzumerken, dass geordnete hierarchische Aggregate mit Nanokristallen (beispielsweise Quantenpunkte, QDs) als Baueinheiten zwar hergestellt werden konnten,^[18b] die QDs innerhalb der submikrometer- bis mikrometerbreiten Muster aber oft wahllos angeordnet oder aggregiert waren. Durch aktuelle Fortschritte bei der Synthese von Nanokristallen ist das Züchten vielfältiger Nanokristalle mit verschiedenen Größen, Formen und Funktionalitäten möglich geworden. Ein möglicher Weg zur Aggregation von Nanokristallen zu geordneten Feldern (d.h. Supergittern)^[37] innerhalb von strukturierten Mustern durch CESA (d.h. Herstellen von hierarchisch aggregierten Nanokristallen über mehrere Längenskalen) wäre die Beschleunigung des kontrollierten Verdunstungsvorgangs (d.h. höhere Verdunstungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels) durch geeignete Wahl entsprechender, in Abschnitt 3 diskutierter Variablen. Die Weiterentwicklung hierarchisch geordneter Strukturen mit größerer Funktionalität und Komplexität über CESA wird vermutlich die gleichzeitige Mehrkomponenten-Selbstorganisation durch gezielte Nutzung der Form der gelösten Stoffe, intermolekularer Wechselwirkungen, induzierter Konformationsänderungen von gelösten Stoffen, maßgeschneiderten Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Substrat, Phasentrennung, externen Feldern usw. umfassen.

Die Flüssigkeitseparate von der Tröpfchenkante in eingeschränkten Geometrien sollten den Flüssigkeitsstrom innerhalb des Tröpfchens stark beeinflussen. Die Bestimmung von Strömungsprofilen im Tröpfchen durch die Beobachtung fluoreszierender gelöster Stoffe mithilfe der Teilchenbild-Velocimetrie könnte ein besseres Verständnis von Transport und/oder Umverteilung von gelöstem Stoff unter verschiedenen experimentellen Bedingungen ermöglichen.^[3] Zur Bestimmung von Flussprofilen innerhalb eines verdunstenden Tröpfchens, das Polymerketten enthält, die während des Verdunstens von Lösungsmittel kristallisieren oder zu Nanostrukturen aggregieren können, müssen neue optische Charakterisierungsverfahren eingesetzt oder entwickelt werden, die eine zuverlässige und geeignete Messung ermöglichen.^[30] Beispielsweise können mit dem Verfahren der Fluoreszenzdynamik die Trajektorien von Polymerketten abgebildet werden, mit der winkelabhängigen polarisierten In-situ-Raman-Spektroskopie kann die Raman-Verschiebung als Funktion der Zeit beobachtet werden, um Informationen über die Entwicklung der Kettenausrichtung zu liefern,^[38] und mit schneller, zeitaufgelöster Infrarotspektroskopie kann die durch Verdunstung induzierte Kristallisation *in situ* untersucht werden.^[39] Darüber hinaus wäre es äußerst wertvoll, aktuelle spektroskopische Verfahren zu nutzen, um das gleichzeitige Auftreten von Phasentrennung, Aggregation und Kristallisation in der Nähe der sich bewegenden Dreiphasen-Kontaktlinien in Echtzeit zu untersuchen, was ein faszinierendes Forschungsthema bleiben sollte.

Wir bedanken uns für Unterstützung durch die National Science Foundation (NSF CBET-0844084 und NSF CMMI-0968656)

Eingegangen am 28. Juni 2011

Online veröffentlicht am 23. Dezember 2011

Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm

- [1] a) R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature* **1997**, 389, 827–829; b) R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Phys. Rev. E* **2000**, 62, 756–765; c) E. Rabani, D. R. Reichman, P. L. Geissler, L. E. Brus, *Nature* **2003**, 426, 271–274; d) B. P. Khanal, E. R. Zubarev, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2245–2248; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2195–2198.
- [2] a) E. Adachi, A. S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir* **1995**, 11, 1057–1060; b) L. Shmuylovich, A. Q. Shen, H. A. Stone, *Langmuir* **2002**, 18, 3441–3445.
- [3] B. J. Fischer, *Langmuir* **2002**, 18, 60–67.
- [4] Y. O. Popov, *Phys. Rev. E* **2005**, 71, 036313.
- [5] K. Ozawa, E. Nishitani, M. Doi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, 4229–4234.
- [6] a) M. Nonomura, R. Kobayashi, Y. Nishiura, M. Shimomura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2003**, 72, 2468–2471; b) L. Frastia, A. J. Archer, U. Thiele, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 106, 077801.
- [7] a) S. Q. Xu, E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1142–1143; b) Z. Mitov, E. Kumacheva, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 3427–3430; c) V. X. Nguyen, K. J. Stebe, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 164501; d) A. V. Getling, O. Brausch, *Phys. Rev. E* **2003**, 67, 046313; e) I. Tuval, L. Cisneros, C. Dombrowski, C. W. Wolgemuth, J. Kessler, R. E. Goldstein, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 2277–2282; f) H. Hu, R. G. Larson, *J. Phys. Chem. B*

- 2006, 110, 7090–7094; g) H. Hu, R. G. Larson, *Langmuir* **2005**, 21, 3963–3971.
- [8] R. D. Deegan, *Phys. Rev. E* **2000**, 61, 475–485.
- [9] M. Maillard, L. Motte, M. P. Pileni, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 200–204.
- [10] S. W. Hong, J. F. Xia, Z. Q. Lin, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1413–1417.
- [11] E. Pauliac-Vaujour, A. Stannard, C. P. Martin, M. O. Blunt, I. Nottingher, P. J. Moriarty, I. Vancea, U. Thiele, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 176102.
- [12] a) M. Gleiche, L. F. Chi, H. Fuchs, *Nature* **2000**, 403, 173–175; b) X. Chen, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Fuchs, L. F. Chi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9592–9593.
- [13] J. Huang, F. Kim, A. R. Tao, S. Connor, P. D. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 896–900.
- [14] B. G. Prevo, O. D. Velez, *Langmuir* **2004**, 20, 2099–2107.
- [15] a) H. Yabu, M. Shimomura, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 575–581; b) B. H. Kim, D. O. Shin, S.-J. Jeong, C. M. Koo, S. C. Jeon, W. J. Hwang, S. Lee, M. G. Lee, S. O. Kim, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2303–2307; c) Z. Q. Lin, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2816–2817; d) S. W. Hong, J. Xu, J. F. Xia, Z. Q. Lin, F. Qiu, Y. L. Yang, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6223–6226; e) M. Byun, N. B. Bowden, Z. Lin, *Nano Lett.* **2010**, 10, 3111–3117; f) J. Xu, J. F. Xia, S. W. Hong, Z. Q. Lin, F. Qiu, Y. L. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 066104; g) J. Xu, J. F. Xia, Z. Q. Lin, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1892–1895; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1860–1863; h) S. W. Hong, M. Byun, Z. Q. Lin, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 520–524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 512–516; i) S. W. Hong, J. Wang, Z. Q. Lin, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8506–8510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8356–8360; j) M. Abkarian, J. Nunes, H. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5978–5979; k) Y. Lin, E. Balizan, L. A. Lee, Z. Niu, Q. Wang, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 880–884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 868–872.
- [16] a) D. J. Harris, H. Hu, J. C. Conrad, J. A. Lewis, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 148301; b) D. J. Harris, J. A. Lewis, *Langmuir* **2008**, 24, 3681–3685.
- [17] a) L. Jiang, H. Dong, W. Hu, *Soft Matter* **2011**, 7, 1615–1630; b) U. H. F. Bunz, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 973–989.
- [18] a) J. Kleinert, S. Kim, O. D. Velez, *Langmuir* **2010**, 26, 10380–10385; b) H. S. Kim, C. H. Lee, P. K. Sudeep, T. Emrick, A. J. Crosby, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4600–4604.
- [19] Y. Lin, Z. Su, E. Balizan, Z. Niu, Q. Wang, *Langmuir* **2010**, 26, 12803–12809.
- [20] D. J. Harris, J. C. Conrad, J. A. Lewis, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2009**, 367, 5157–5165.
- [21] a) S. W. Hong, S. Giri, V. S. Y. Lin, Z. Q. Lin, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5164–5166; b) S. W. Hong, J. Xu, Z. Q. Lin, *Nano Lett.* **2006**, 6, 2949–2954; c) S. W. Hong, J. F. Xia, M. Byun, Q. Z. Zou, Z. Q. Lin, *Macromolecules* **2007**, 40, 2831–2836; d) S. W. Hong, W. Jeong, H. Ko, M. R. Kessler, V. V. Tsukruk, Z. Q. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 2114–2122; e) M. Byun, S. W. Hong, F. Qiu, Q. Z. Zou, Z. Q. Lin, *Macromolecules* **2008**, 41, 9312–9317; f) M. Byun, S. W. Hong, L. Zhu, Z. Lin, *Langmuir* **2008**, 24, 3525–3531; g) M. Byun, R. L. Laskowski, M. He, F. Qiu, M. Jeffries-El, Z. Q. Lin, *Soft Matter* **2009**, 5, 1583–1586; h) M. Byun, J. Wang, Z. Q. Lin, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, 21, 264014; i) M. Byun, W. Han, F. Qiu, N. B. Bowden, Z. Lin, *Small* **2010**, 6, 2250–2255; j) W. Han, M. Byun, Z. Lin, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 16968–16972.
- [22] a) V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature* **1994**, 370, 354–357; b) A. P. Alivisatos, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2004**, 227, 1240; c) I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 435–446.
- [23] a) J. Xu, J. Wang, M. Mitchell, P. Mukherjee, M. Jeffries-EL, J. W. Petrich, Z. Q. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12828–12833; b) J. Xu, J. F. Xia, J. Wang, J. Shinar, Z. Q. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 133110; c) D. Zimmitsky, C. Jiang, J. Xu, Z. Q. Lin, V. V. Tsukruk, *Langmuir* **2007**, 23, 4509–4515; d) D. Zimmitsky, C. Jiang, J. Xu, Z. Q. Lin, L. Zhang, V. V. Tsukruk, *Langmuir* **2007**, 23, 10176–10183; e) J. Wang, J. Xu, M. D. Goodman, Y. Chen, M. Cai, J. Shinar, Z. Q. Lin, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 3270–3274; f) Z. Q. Lin, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6294–6301; g) M. D. Goodman, J. Xu, J. Wang, Z. Q. Lin, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 934–938.
- [24] B. H. Kim, H. M. Lee, J. H. Lee, S. W. Son, S. J. Jeong, S. Lee, D. I. Lee, S. U. Kwak, H. Jeong, H. Shin, J. B. Yoon, O. D. Lavrentovich, S. O. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 2584–2591.
- [25] a) Y.-H. Lin, C. Y. Jiang, J. Xu, Z. Q. Lin, V. V. Tsukruk, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3827–3832; b) L. Zhao, X. Pang, R. Adhikary, J. Petrich, M. Jeffries-EL, Z. Lin, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2844–2849; c) L. Zhao, X. Pang, R. Adhikary, J. Petrich, Z. Lin, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 4044–4048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3958–3962.
- [26] a) M. He, L. Zhao, J. Wang, W. Han, Y. L. Yang, F. Qiu, Z. Q. Lin, *ACS Nano* **2010**, 4, 3241–3247; b) M. He, W. Han, J. Ge, Y. L. Yang, F. Qiu, Z. Lin, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 2894–2902; c) M. He, W. Han, J. Ge, W. Yu, Y. L. Yang, F. Qiu, Z. Lin, *Nanoscale* **2011**, 3, 3159–3163.
- [27] T. Y. Kim, S. W. Kwon, S. J. Park, D. H. Yoon, K. S. Suh, W. S. Yang, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2734–2738.
- [28] a) T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, C. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russell, *Science* **2000**, 290, 2126–2129; b) J. Y. Cheng, C. A. Ross, H. I. Smith, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2505–2521; c) S. Ouk Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, *Nature* **2003**, 424, 411–414; d) C. J. Hawker, T. P. Russell, *MRS Bull.* **2005**, 30, 952–966.
- [29] W. Han, M. Byun, L. Zhao, J. Rzaevyev, Z. Lin, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 14248–14253.
- [30] Z. Lin, *J. Polym. Sci. Part B* **2010**, 48, 2552–2557.
- [31] Z. Wang, R. Bao, X. Zhang, X. Ou, C.-S. Lee, J. C. Chang, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2863–2867; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2811–2815.
- [32] a) J. Chen, W. Liao, X. Chen, T. Yang, S. E. Wark, D. Son, J. D. Batteas, P. S. Cremer, *ACS Nano* **2009**, 3, 173–180; b) M. A. Ray, H. Kim, L. Jia, *Langmuir* **2005**, 21, 4786–4789.
- [33] S. L. Tripp, S. V. Pusztay, A. E. Ribbe, A. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7914–7915.
- [34] X. Michalet, R. Ekong, F. Fougerousse, S. Rousseaux, C. Schurra, N. Hornigold, M. van Slegtenhorst, J. Wolfe, S. Povey, J. S. Beckmann, A. Bensimon, *Science* **1997**, 277, 1518–1523.
- [35] S. Choi, S. Stassi, A. P. Pisano, T. I. Zohd, *Langmuir* **2010**, 24, 1518–1523.
- [36] Y. Lin, A. Boker, J. He, K. Sill, H. Xiang, C. Abetz, X. Li, J. Wang, T. Emrick, S. Long, Q. Wang, A. Balazs, T. P. Russell, *Nature* **2005**, 434, 55–59.
- [37] A. Dong, J. Chen, S. J. Oh, W. K. Koh, F. Xiu, X. Ye, D. K. Ko, K. L. Wang, C. R. Kagan, C. B. Murray, *Nano Lett.* **2011**, 11, 841–846.
- [38] M. S. Park, A. Aiyar, J. O. Park, E. Reichmanis, M. Srinivasarao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7244–7247.
- [39] P. Innocenzi, L. Malfatti, M. Piccinini, A. Marcelli, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 304–308.