

Elektronenstrahlinduzierte Abscheidung metallischer Mikrostrukturen aus geschmolzenen Salzfilmen auf leitenden und nichtleitenden Substraten**

Vadym Halka, Matthias J. Schmid, Vsevolod Avrutskiy, Xinzhou Ma und Rolf Schuster*

Lithographische Prozesse gehören zu den wichtigsten Techniken der Mikrofabrikation. Anwendungen reichen von der Chipherstellung bis zur Strukturierung mikromechanischer und -fluidischer Bauteile.^[1] Metallische Strukturen, wie interne Verbindungen auf Halbleiterchips, werden vielfach durch sequenzielle Prozesse hergestellt, in denen z.B. eine Polymermaske zuerst lithographisch strukturiert und anschließend mit Metall beschichtet wird. Zur direkten Herstellung metallischer Nanostrukturen in einem einzigen Produktionsschritt gibt es nur wenige Verfahren. So ist die elektronenstrahlinduzierte Abscheidung („electron beam induced deposition“, EBID) von Nanostrukturen aus meist gasförmigen metallorganischen Vorstufen zwar etabliert,^[2,3] die Herstellung reiner Metallstrukturen gelang allerdings erst kürzlich.^[4] Auch feste Metallsalze wurden als Vorstufen für die Abscheidung von Metallnanopartikeln verwendet, wegen des eingeschränkten Materialtransportes im dünnen Salzfilm entstanden jedoch sehr fein verteilte Metallteilchen auf der Oberfläche.^[5,6] Weiterhin konnten Oberflächen durch EBID von Eisen oder durch Elektronenbestrahlung eines SiO_x-Films lokal katalytisch aktiviert werden. An den aktivierten Stellen fand dann die lokale Zersetzung einer gasförmigen eisenhaltigen Vorstufe statt.^[7] In ähnlicher Weise können elektronen- oder ionenstrahlinduzierte Oberflächendefekte Kristallisationskeime für die elektrochemische Abscheidung von Metallen auf einer Silicioberfläche bilden.^[8] Lokale elektrochemische Metallabscheidung mithilfe elektrochemischer Rastersondenverfahren wurde ebenfalls demonstriert.^[9–12]

Hier stellen wir ein Verfahren vor, mit dessen Hilfe Metall am Beispiel von Silber lokal auf leitenden und nichtleitenden Trägermaterialien abgeschieden werden kann. Hierzu wird eine mikrometerdünne Schicht einer Salzschnmelze mit dem fokussierten Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops bestrahlt. Die Methode ähnelt dem gewöhnlichen EBID-Prozess, jedoch steht wegen des flüssigen, gut benet-

zenden Salzfilms auch für dickere Metallstrukturen ausreichend abzuscheidendes Material zur Verfügung. Weiterhin ermöglicht die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolytschicht auch die Strukturierung nichtleitender Oberflächen. Durch Änderung der Bestrahlungsparameter können dabei Morphologie und Dicke der Abscheidungen von kleinen Nanopartikeln über größere Mikrokristallite bis hin zu dicken leitenden Strukturen variiert werden.

Abbildung 1 zeigt Schachbrettmuster aus Silbernanoteilchen die auf Si, Ta und Glas durch Bestrahlung eines 1–3 µm dicken geschmolzenen AgNO₃-Films bei 260 °C mit einem fokussierten 15-keV-Elektronenstrahl in einem Hitachi-S-450-Rasterelektronenmikroskop (SEM) erzeugt wurden. Die hellen Flächen des Schachbrettmusters wurden wiederholt mit einer Rastergeschwindigkeit von 1 mm s⁻¹ und 500 Linien pro helles Quadrat bestrahlt. Für die Erstellung der in Abbildung 1a gezeigten Struktur auf einem Si-Substrat betrug die Stromstärke des Strahls 1 nA mit einer Gesamtbestrahlungsdosis von ca. 6 mC cm⁻². Für die anderen Strukturen waren ähnliche Bestrahlungsdosen erforderlich. Entlang der Spur des Elektronenstrahls wuchsen Silbernanopartikel, die so stark an der Oberfläche hafteten, dass der Salzfilm nach der Bestrahlung abgewaschen werden konnte und die Metallstrukturen dabei auf der Oberfläche verblieben. Nähere Betrachtung der bestrahlten Bereiche zeigte, dass sich auf der Oberfläche regelmäßig geformte Kristallite mit einer breiten Größenverteilung zwischen einigen 100 nm und 1 µm gebildet hatten. Im Lichtmikroskop wirkten die Partikel metallisch und wiesen die typisch gelbliche Farbe von Silber auf. Die Untersuchung einzelner Partikel mit Raster-Auger-Elektronenspektroskopie zeigte, dass diese Teilchen aus reinem metallischem Silber bestanden. Nachdem Verunreinigungen durch die Probenüberführung durch leichtes Abtragen von ca. 10 nm der Probenoberfläche mittels Absputtern entfernt wurden, lag insbesondere der Gehalt an Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff unterhalb der Nachweisgrenze des Auger-Spektrometers, die ca. 2 Atomprozent für diese Elemente betragen dürfte. Kathodenlumineszenzmessungen der Abscheidungen unter 15-keV-Elektronenbestrahlung in einem SEM bestätigten das Vorhandensein von metallischem Silber.^[13] Die Emissionsspektren einzelner Partikel auf Si zeigten Emissionsmaxima bei ungefähr 330 nm, was der Anregung von Silbervolumenplasmonen zugeordnet werden konnte.^[14,15] Diese Plasmonen wurden durch die hochenergetischen Elektronen des SEM angeregt. Weitere Emissionsbanden weisen auf die Anregung von lokalisierten Plasmonenmoden der Silberpartikel hin.

[*] Dr. V. Halka, M. J. Schmid, V. Avrutskiy, X. Ma, Prof. Dr. R. Schuster
Karlsruher Institut für Technologie
und
DFG-Zentrum für Funktionelle Nanostrukturen
Kaiserstraße 12, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: rolf.schuster@kit.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom DFG-Zentrum für funktionelle Nanostrukturen unterstützt, wofür wir uns herzlich bedanken. Weiterhin danken wir C. Kind und C. Feldmann für Hilfe bei der Elementaranalyse der Ag-Teilchen.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201006560> zu finden.

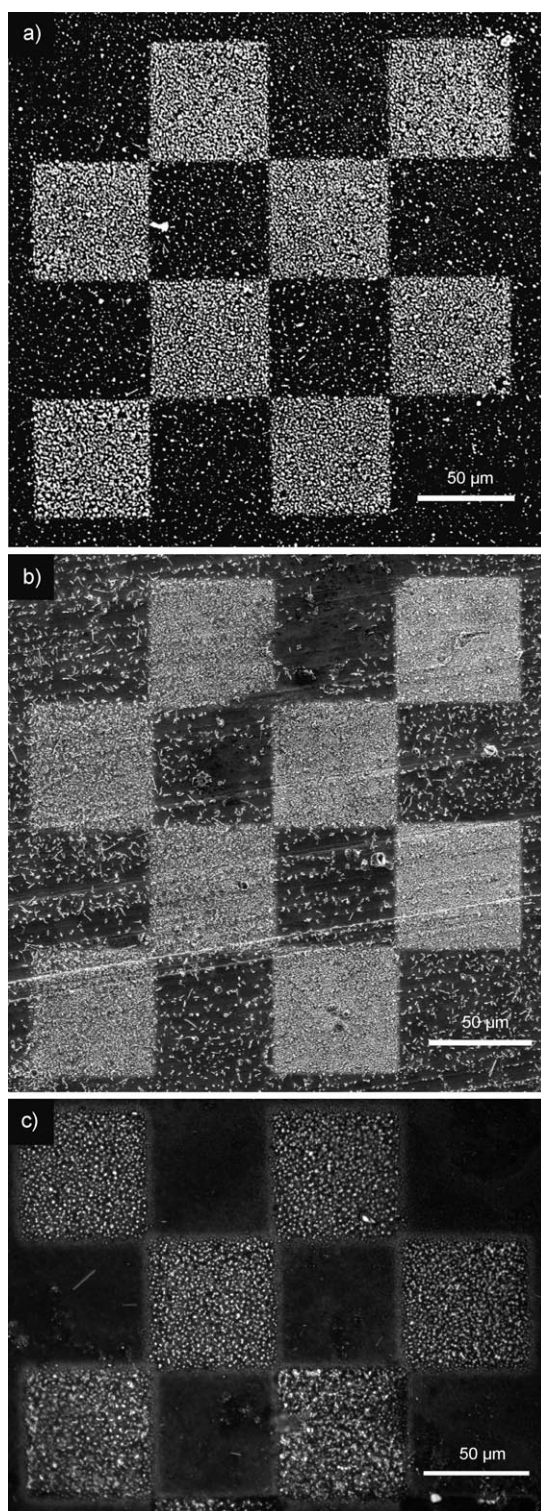


Abbildung 1. Schachbrettmuster aus Ag-Teilchen auf Si (a), Ta (b) und Glas (c), die durch Bestrahlung einer 1–3 µm dicken AgNO_3 -Schicht bei 260 °C mit einem 15-keV-Elektronenstrahl in einem SEM erzeugt wurden. Die hellen Bereiche wurden linienweise mit einer Strahlstromstärke von 1 nA (a,b) bzw. 0.6 nA (c) gerastert. Die Gesamtelektronendosis betrug 6 mCcm^{-2} . Nach der Bestrahlung wurde das AgNO_3 mit Wasser abgewaschen. Die Abbildungen zeigen SEM- (a,b) und lichtmikroskopische Aufnahmen (c) der Oberflächen nach dem Abwaschen der Salzschrift.

Wir möchten anmerken, dass Silberpartikel auch in nichtbestrahlten Probenbereichen gefunden wurden. Deren Dichte war jedoch viel geringer als die Teilchendichte in den bestrahlten Bereichen. Weiterhin war die Größe dieser Partikel bedeutend kleiner als die der Silberpartikel in bestrahlten Bereichen. Ähnliche Mengen an Silberpartikeln entstanden in Blindproben, in denen der AgNO_3 -Film auf der SEM-Halterung geschmolzen, aber nicht bestrahlt wurde. Wir führen diese Hintergrundpartikel auf die Abscheidung von Kolloiden zurück, die sich wegen Verunreinigungen des AgNO_3 -Salzes oder Photoreduktion durch versehentliche Belichtung des Films bei der Vorbereitung in der Elektrolytschicht befanden. Bis zu dreistündiges Tempern des Films hatte nur geringen Einfluss auf die Zahl der Hintergrundpartikel. Eine thermische Zersetzung von AgNO_3 scheint daher keine besondere Rolle zu spielen; sie kann zwar nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden, jedoch beträgt die Zersetzungstemperatur von AgNO_3 444 °C^[16] und liegt damit 200 K höher als die Temperatur in unserem Experiment.

Für den Erfolg der Strukturierung ist die Verwendung eines flüssigen Elektrolytfilms essenziell. Obwohl nach der Bestrahlung eines festen AgNO_3 -Films die bestrahlten Flächen unter dem Lichtmikroskop gräulich erschienen, verblieben nach dem Abwaschen des Films keine Abscheidungen auf der Oberfläche. Auch mit einem Film, der in festem Zustand bestrahlt wurde und direkt danach ungefähr zehn Minuten bei 260 °C geschmolzen wurde, bildeten sich keine Strukturen auf der Oberfläche. Die gräuliche Farbe bei lichtmikroskopischer Betrachtung lässt darauf schließen, dass die Reduktion von Silberionen auch im festen Film möglich war. Für Nukleation und Wachstum von Silberpartikeln und ihre Haftung auf der Oberfläche war jedoch die erhöhte Silbermobilität in der flüssigen Elektrolytschicht zwingend erforderlich. Weiterhin waren Substrat und abgeschiedenes Silber während des Experiments vom flüssigen Elektrolytfilm bedeckt, wodurch ständig Material zur Abscheidung durch Diffusion in der Flüssigkeit bereitgestellt wurde. Darüber hinaus zeigten In-situ-SEM-Aufnahmen des geschmolzenen AgNO_3 -Films auch bei nichtleitenden Trägermaterialien keine Aufladungseffekte. Es wurde in allen Fällen ein konstanter, negativer Probenstrom gemessen. Wir führen dies zurück auf die ionische Leitfähigkeit des Films sowie auf elektrochemische Reaktionen an der Strahlposition wie auch an der Edelstahlschraube, mit der die Probenoberfläche, d. h. der Elektrolytfilm, geklemmt und geerdet wurde (siehe Hintergrundinformationen). Vermutlich wurden an der Eindringstelle des Strahls letztlich NO_3^- - oder Ag^+ -Ionen durch die überzähligen Elektronen reduziert. Umgekehrt liefen die elektrochemischen Gegenreaktionen an der Edelstahlschraube wahrscheinlich unter Zersetzung von NO_3^- zu N_2 und O_2 oder Oxidation des Schraubenmaterials ab. Die elektrochemischen Prozesse begrenzten den Spannungsabfall zwischen Eindringstelle des Elektronenstrahls und Probenhalter auf wenige Volt, wodurch eine merkliche Aufladung verhindert wurde.

Um zusätzliche Informationen über den Abscheidungsprozess zu erhalten, untersuchten wir Veränderungen der Morphologie der Abscheidungen in Abhängigkeit von Bestrahlungsparametern wie Rastergeschwindigkeit und Ge-

samtelektronendosis. Abbildung 2a,b zeigt Ausschnitte von Nanopartikelstrukturen auf Si. Beide Strukturen wurden mit gleicher Gesamtelektronendosis von 1.8 mCcm^{-2} und gleicher Strahlstromstärke (0.3 nA) erzeugt, jedoch unterscheiden sich die Rastergeschwindigkeiten und die entsprechenden Wiederholzeiten um fast drei Größenordnungen. Schon eine einfache Betrachtung der beiden Abbildungen zeigt, dass bei schnellerem Rastern größere Partikel entstanden. Diese wiesen jedoch eine geringere Teilchendichte auf. Die statistische Auswertung der Teilchengrößen (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S1) ergab durchschnittliche Radien von 420 und 250 nm für schnelle bzw. langsame Rastergeschwindigkeit. Im Rahmen des experimentellen Fehlers kann die Gesamtmenge des abgeschiedenen Silbers in beiden Versuchen als gleich groß angesehen werden. Die Ausbeute betrug ca. 50 Silberatome pro Primärelektron.

Die hohe Ausbeute an Silberatomen pro Primärelektron schließt eine direkte Reduktion von Silber durch Primärelektronen aus und lässt eher auf eine strahlenchemische Reaktion schließen. Reine thermische Zersetzung von AgNO_3 durch lokale Erwärmung am Ort des Strahlpunktes kann durch unsere Experimente ausgeschlossen werden, da eine Änderung der Rastergeschwindigkeit um drei Größenordnungen keinen merklichen Einfluss auf die Ag-Ausbeute hatte. Prinzipiell könnten strahlenchemische Reaktionen von primären, sekundären oder rückgestreuten Elektronen verursacht werden. Unsere Experimente geben zum jetzigen Zeitpunkt keinen Aufschluss darüber, welche Elementarprozesse für die Silberabscheidung verantwortlich sind. Ähnlich wie bei gewöhnlichen EBID-Prozessen könnten niederenergetische Elektronen eine wichtige Rolle spielen. Wegen der geringen Eindringtiefe von niederenergetischen Elektronen im geschmolzenen Film oder im festen Trägermaterial wird die Silberreduktion durch sie allerdings nahe um die Spur der hochenergetischen Elektronen in der geschmolzenen Salzschrift lokalisiert sein. Uns ist keine Untersuchung über elektroneninduzierte Strahlenchemie von AgNO_3 bekannt, Kaleciński untersuchte aber die Entwicklung von NO_2 und O_2 bei der γ -Radiolyse von geschmolzenem AgNO_3 bei einer Temperatur von 240°C .^[17] Er gibt G-Werte für NO_2^- und O_2 von 3.1 bzw. 1.55 Molekülen pro deponierte 100 eV an. Bei seinen Untersuchungen fand er auch in Wasser unlösliche Reaktionsprodukte; ihre Zusammensetzung wurde allerdings nicht angegeben. Chen und Johnson untersuchten die Radiolyse von festem AgNO_3 durch γ -Strahlung bei Raumtemperatur.^[18] In Übereinstimmung mit der Untersuchung an geschmolzenem AgNO_3 beobachteten sie die Bildung von NO_2^- und O_2 ; zusätzlich berichteten sie über die Bildung von Silberoxidspuren. Die Entstehung elementaren Silbers wird nicht erwähnt. Unsere Experimente wurden jedoch bei 260°C durchgeführt, weit über der Zersetzungstemperatur der AgNO_2 -Volumenphase, die bei 120°C liegt. Über dieser Temperatur zersetzt sich AgNO_2 zu metallischem Silber und NO_2 .^[19] Wir vermuten daher, dass in unserem Experiment die Bildung von Silber über die Entstehung von NO_2^- und O_2 durch Radiolyse von NO_3^- -Ionen in der Elektrolytschicht verläuft. Im nächsten Schritt folgt die thermische Zersetzung des gebildeten AgNO_2 zu elementarem Silber und NO_2 . Die Bildung ungeladener, gasförmiger Produkte wie

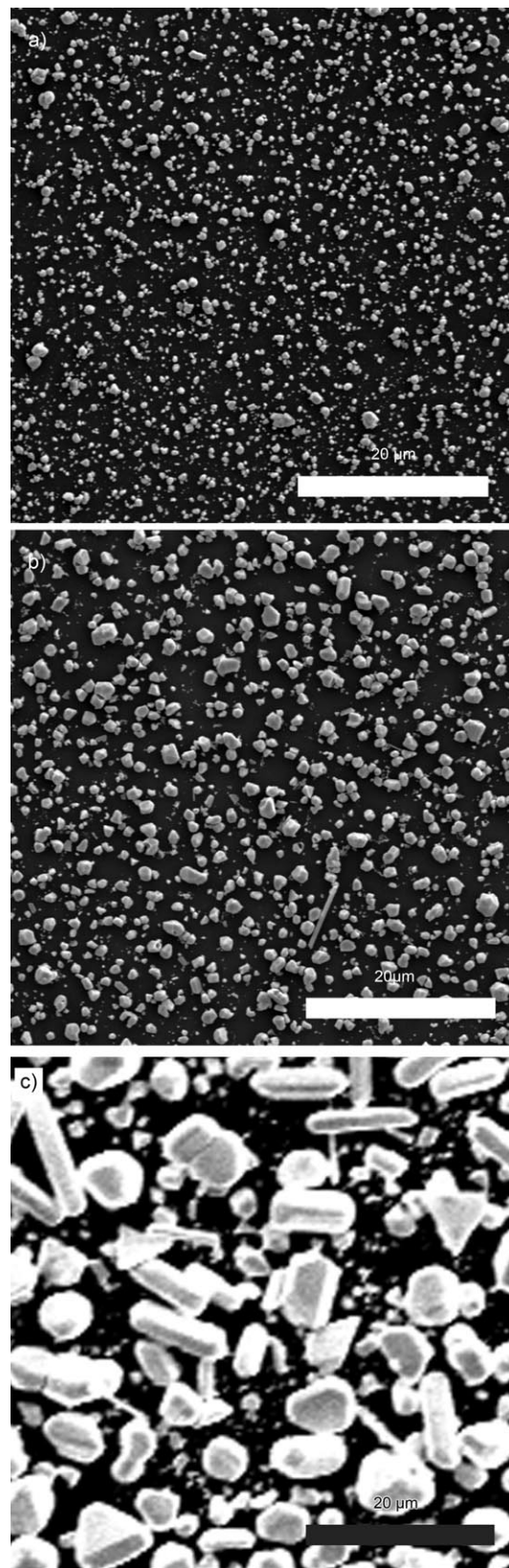


Abbildung 2. SEM-Aufnahmen von Ag-Strukturen auf Si, die mit unterschiedlichen Bestrahlungsparametern erhalten wurden. (a, b) wurden mit gleicher Dosis von 1.8 mCcm^{-2} und gleicher Strahlstromstärke von 0.3 nA , aber unterschiedlichen Rastergeschwindigkeiten von a) 2 und b) 1000 mm s^{-1} abgeschieden. Die Wiederholzeiten waren 2.5 s bzw. 10 ms. In (c) wurde eine Gesamtdosis von 12 mCcm^{-2} mit einer Rastergeschwindigkeit von 500 mm s^{-1} und einer Strahlstromstärke von 1 nA deponiert.

NO_2 und O_2 bei den strahlenchemischen Reaktionen ist in Einklang mit Versuchen, bei denen wir den Probenstrom maßen, während das Potential einer Blende mit 1 mm Durchmesser in einem Abstand von ca. 3 mm zur Probe variiert wurde. Wenn an der Blende negative Vorspannung anlag, konnte kein Stromfluss über die Blende gemessen werden, was bedeutet, dass keine positiv geladenen Reaktionsprodukte die Probenoberfläche verließen. Lag eine positive Vorspannung an, wurde über die Blende ein Strom in Höhe von ungefähr der halben Stromstärke des Primärelektronenstrahls gemessen. Dieser Wert ist viel zu niedrig, um die hohe Ausbeute von ungefähr 50 Silberatomen pro Primärelektron durch die Entstehung negativ geladener Reaktionsprodukte zu erklären. Wir vermuten daher, dass der Blendenstrom bei positiver Vorspannung der Blende von Sekundärelektronen verursacht wurde, die von der Probenoberfläche emittiert wurden. Zu erwähnen ist, dass metallische Silbernanopartikel auch unter Elektronenbestrahlung von AgI-Kristalliten^[5] und organischen Verbindungen^[20,21] erhalten wurden. In diesen Untersuchungen wurden die einzelnen Elementarreaktionen jedoch nicht genauer geklärt.

Der primäre strahlenchemische Prozess erzeugt vermutlich fein verteilte Ag-Atome in der dünnen Elektrolytschicht, die dazu tendieren, sich zu größeren Partikeln zusammenzufügen, ähnlich der Bildung von Ag-Kolloiden unter γ -Bestrahlung in wässrigen Ag^+ -Lösungen^[22] oder wie bei der Elektronenbestrahlung von Ag^+ -haltigen ionischen Flüssigkeiten.^[23,24] Die starke Abhängigkeit der Teilchendichte von der Rastergeschwindigkeit ist eine direkte Folge des Keimbildungsprozesses. Bei niedriger Rastergeschwindigkeit entsteht am Ort des Strahls eine höhere lokale Konzentration an elementarem Ag als bei schnellem Rastern, was zu einer größeren Keimbildungsgeschwindigkeit und daher zu einer größeren Zahl von Keimen und somit zu einer größeren Teilchendichte führt. Die Wiederholung des Rastermusters alle 10 ms, wie es beim schnellen Rastern in Abbildung 2b geschah, konnte die kurze Bestrahlungsdauer pro Punkt nicht kompensieren. Wir können auf Grundlage unserer Messungen nicht feststellen, ob die Keimbildung der Silberpartikel in der Lösung oder auf der Substratoberfläche stattfand. Strahlungsschäden der Oberfläche spielten jedoch keine bedeutende Rolle für die Teilchendichte in Abbildung 2a,b, da die Zahl der Strahlungsdefekte von der Gesamtelektronendosis und nicht von der Rastergeschwindigkeit abhängen sollte. Beide Experimente wurden jedoch mit der gleichen Gesamtdosis durchgeführt und zeigten trotzdem unterschiedliche Teilchendichten.

Mit zunehmender Bestrahlungsdauer, d.h. Gesamtdosis, wuchsen die Silberpartikel weiter und entwickelten ausgeprägte Kristallflächen (Abbildung 2c). Die Silberpartikel in Abbildung 2c wurden mit einer Gesamtdosis von 12 mC cm^{-2} abgeschieden, was ca. der siebenfachen Dosis der Strukturen in Abbildung 2a,b entspricht. Neben dreieckigen und sechseckigen, flachen Kristalliten wurden auch längere, nadelförmige Kristalle gefunden. Die Teilchenzahl verringerte sich deutlich gegenüber derjenigen während früherer Stufen des Wachstumsprozesses. Offensichtlich reiften die Partikel während des Wachstums, wobei sich die Kristalle ihren Gleichgewichtsformen mit vorherrschend dicht gepackten

Kristallflächen annäherten. Die Ag-Strukturen waren auch nach zweistündigem Tempern bei 260°C in Gegenwart des flüssigen AgNO_3 -Films stabil. Die Vergrößerung der Teilchenmuster in Abbildung 2c schreiben wir daher eher der Agglomeration und Umordnung von Silberpartikeln zu anstatt einem Ostwald-Reifungsprozess, der eine Diffusion von Silber über die Substratoberfläche erfordern würde und damit stark von der Temperdauer abhängen sollte. Ähnlich beobachteten Chen et al.^[25] Sintern und Zusammenballen von passivierten Goldnanoteilchen unter dem Elektronenstrahl. Sie fanden die Bildung einer Einschnürung zwischen benachbarten Partikeln, was auf Diffusion von Goldatomen auf den Goldpartikeln hindeutet. Obwohl die Ag-Partikel in der vorliegenden Untersuchung viel größer waren, reiften sie unserer Vermutung nach über einen ähnlichen Mechanismus, sobald sie sich zufällig während des Abscheidungsprozesses berührt hatten.

Auch kompakte, dichte Ag-Strukturen konnten durch die richtige Wahl der Bestrahlungsbedingungen, d.h. bei hohen Dosen und hohen Stromdichten oder kurzen Wiederholzeiten, abgeschieden werden. Abbildung 3a zeigt fünf Linien, die mit einer Rastergeschwindigkeit von 60 mm s^{-1} , einer Strahlstromstärke von 1 nA, 500 μs Wiederholzeit und 3×10^5 Wiederholungen erzeugt wurden. In ähnlicher Weise wurde zur Herstellung der leitfähigen Struktur in Abbildung 3b die Oberfläche linienweise mit einer Strahlstromstärke von 36 nA gerastert. Die Gesamtdosis lag bei 34 mC cm^{-2} . Die Höhe der Struktur betrug $8 \mu\text{m}$, was die gute Benetzung durch flüssiges AgNO_3 und den effektiven diffusiven Transport der Vorstufe widerspiegelt.

Zusammenfassend war unter Verwendung einer dünnen, flüssigen Elektrolytschicht als Vorstufe eine direkte elektronenstrahlinduzierte Metallabscheidung möglich, wegen der ionischen Leitfähigkeit der Elektrolytschicht auf leitenden wie auch nichtleitenden Substraten. Der Massentransport im Film war ausschlaggebend für Keimbildung und Wachstum von Ag-Kristalliten, die fest an der Substratoberfläche hafteten. In der vorliegenden Untersuchung lag die Schreibgenauigkeit der Strukturen in der Größenordnung der Dicke

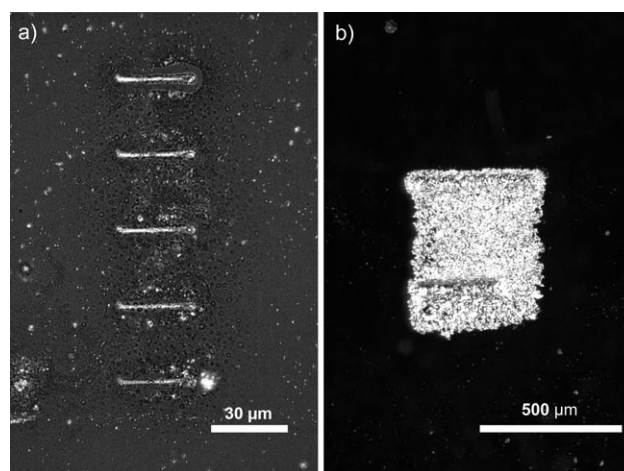


Abbildung 3. Lichtmikroskopaufnahme von a) fünf durchgehenden Linien und b) einem $8 \mu\text{m}$ dicken Ag-Fleck auf Glas.

des Films, was im Keimbildungs- und Wachstumsprozess der Ag-Kristallite begründet liegt. Durch weitere Verringerung der Filmdicke sollte es möglich sein, feinere Muster zu strukturieren. Dies bedeutet jedoch auch eine Verringerung der Ausbeute. Bestrahlungsparameter wie Strahlstromstärke und Rastergeschwindigkeit hatten einen starken Einfluss auf die Morphologie der Abscheidungen, die von isolierten Nanokristalliten bis zu ausgedehnten zusammenhängenden und dicken Strukturen reichte. Prinzipiell sollte es möglich sein, den geschmolzenen AgNO₃-Film durch andere flüssige Metallsalze zu ersetzen. Auch die Verwendung von Elektrolyten, basierend auf ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel für Metallsalze, könnte die Auswahl an verfügbaren Materialien vergrößern.

Eingegangen am 19. Oktober 2010,
veränderte Fassung am 1. März 2011
Online veröffentlicht am 14. April 2011

Stichwörter: Elektronenstrahlolithographie · Nanopartikel · Nanostrukturen · Oberflächenchemie · Silber

- [1] *Handbook of Microlithography, Micromachining, & Microfabrication, Vol. 1,2* (Hrsg.: P. Rai-Choudhury), SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, WA, **1997**.
- [2] W. F. van Dorp, C. W. Hagen, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 081301.
- [3] S. J. Randolph, J. D. Fowlkes, P. D. Rack, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2006**, *31*, 55.
- [4] T. Lukasczyk, M. Schirmer, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *Small* **2008**, *4*, 841.
- [5] J.-O. Malm, G. Schmid, B. Morun, *Philos. Mag. A* **1991**, *63*, 487.
- [6] Y.-H. Pai, H.-F. Huang, Y.-C. Chang, C.-C. Chou, F.-S. Shieu, *J. Power Sources* **2006**, *159*, 878.
- [7] A.-M. Walz, M. Schirmer, F. Vollnhals, T. Lukasczyk, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4774; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4669.
- [8] P. Schmuki, *Mater. Sci. Forum* **2006**, *512*, 129.
- [9] A. J. Bard, M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker, New York, **2001**.
- [10] D. Hofmann, W. Schindler, J. Kirschner, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3279.
- [11] D. M. Kolb, R. Ullmann, T. Will, *Science* **1997**, *275*, 1097.
- [12] R. Schuster, V. Kirchner, P. Allongue, G. Ertl, *Science* **2000**, *289*, 98.
- [13] X. Ma, R. Schuster, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.01.046.
- [14] P. Chaturvedi, K. H. Hsu, A. Kumar, K. H. Fung, J. C. Mabon, N. X. Fang, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2965.
- [15] H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, Springer, New York, **1980**.
- [16] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85. Aufl. (Hrsg.: D. L. Linde), CRC, New York, **2004**.
- [17] J. Kaleckiński, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **1972**, *4*, 171.
- [18] T.-H. Chen, E. R. Johnson, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2249.
- [19] K. C. Patil, R. K. Gosavi, C. N. R. Rao, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 155.
- [20] S.-E. Kim, J.-U. Kim, Y. H. Han, B. C. Lee, J.-C. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 5212.
- [21] S. Kinge, M. Crego-Calama, D. Reinhoudt, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 2071.
- [22] A. Henglein, M. Giersig, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9533.
- [23] A. Imanishi, M. Tamura, S. Kuwabata, *Chem. Commun.* **2009**, 1775.
- [24] S. A. Meiss, M. Rohnke, L. Kienle, S. Z. E. Abedin, F. Endres, J. Janek, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 50.
- [25] Y. Chen, R. E. Palmer, J. P. Wilcoxon, *Langmuir* **2006**, *22*, 2851.