

НЕЛИНЕЙНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОТЕТРАПОДОВ CdTe С НАКОНЕЧНИКАМИ CdSe ПРИ НЕРЕЗОНАНСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ ЭКСИТОНОВ

С. Ю. Гаврилов^{a}, А. М. Смирнов^{a,b}, М. В. Козлова^a, Р. Б. Васильев^c,
В. С. Днепровский^a*

^a *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет
119991, Москва, Россия*

^b *Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук
125009, Москва, Россия*

^c *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Факультет наук о материалах
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 27 августа 2022 г.,
после переработки 1 декабря 2022 г.
Принята к публикации 20 декабря 2022 г.

Методом накачки и зондирования выявлены особенности нелинейного поглощения и фотолюминесценции коллоидного раствора нанотетраподов CdTe/CdSe в случае однофотонного нерезонансного возбуждения экситонов. С ростом интенсивности возбуждающего излучения обнаружена и объяснена конкуренция коротковолнового сдвига максимума фотолюминесценции непрямого электронно-дырочного перехода, связанного с увеличением радиуса одномерных экситонов ввиду заполнения экситонных состояний, и длинноволнового сдвига, возникновение которого может быть связано с зарядово-индуцированным эффектом Штарка и локальным нагревом нанотетраподов вследствие экситон-фононного взаимодействия при нерезонансном возбуждении системы.

DOI: 10.31857/S0044451023050012
EDN: BBSJSY

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно исследуются контролируемые оптические и оптоэлектронные свойства полупроводниковых наноструктур ввиду их перспективного использования при создании опто- и наноэлектронных устройств. Помимо сферических квантовых точек, положивших начало развитию физики коллоидных полупроводниковых наноструктур [1], современные методы коллоидного синтеза предоставляют широкие возможности по выращиванию нанокристаллов разнообразных размеров, структур и форм, таких как тетраподы [2], октаподы [3], наногантели [4], нанопластинки [5–7] и наноситки [8]. Форма наноструктур оказывает существенное влияние на спектры поглощения и фо-

толюминесценции (ФЛ) вследствие зависящего от нее зарядово-индуцированного эффекта Штарка [9], воздействия на энергию связи экситонов [10], на локализацию зарядов [11] и на другие особенности физических явлений в наноструктурах. Размер обуславливает ширину запрещенной зоны полупроводниковой наноструктуры: с уменьшением размера происходит увеличение энергетического зазора в полупроводниковой наноструктуре [12]. ФЛ нанотетраподов обладает существенной зависимостью от наличия ионов легирующей примеси, такой как серебро, марганец, медь и другие [13, 14]. Наличие атомов легирующей примеси приводит к возникновению дополнительных энергетических состояний в запрещенной зоне нанокристалла и, следовательно, модифицирует электронные и дырочные релаксационные процессы в кристалле полупроводника [15, 16]. Поскольку при уменьшении размеров наноструктуры растет соотношение числа атомов поверхности к числу атомов в объеме нано-

* E-mail: logbook1@yandex.ru

кристалла, поверхностные состояния оказывают существенное влияние на оптические свойства наноструктур [17, 18], приводя к увеличению времен релаксации ФЛ. Из-за захвата носителей заряда на локализованные поверхностные состояния [19, 20] в результате оже-рекомбинации [21–23] могут образовываться каналы поверхностной безызлучательной и излучательной релаксации [24]. Коллоидный синтез позволяет выращивать гетероструктурные нанокристаллы [25], в том числе второго рода, которые представляют особый интерес из-за эффекта фотоиндуцированного разделения зарядов [4, 26]. Исследуемые полупроводниковые нанотетраподы могут быть использованы при создании высокоэффективных солнечных концентраторов [27, 28], биомаркеров [29, 30], светодиодов [31–33], активных сред лазеров [34, 35] и модуляторов добротности [35, 36].

Одним из основных нелинейных эффектов в полупроводниковых нанотетраподах выделяют эффект насыщения поглощения, который объясняется заполнением фазового пространства экситонов. Целью настоящей работы является определение физических процессов, ответственных за особенности спектров ФЛ и нелинейного изменения поглощения нанотетраподов CdTe/CdSe при нерезонансном возбуждении экситонов наносекундными лазерными импульсами.

2. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые наноструктуры были выращены методом коллоидной химии [37] и представляют собой нанотетраподы CdTe с наконечниками из CdSe, выращенными избирательно на продолжениях ножек [38]. Длина ножек тетраподов CdTe составляет 12 ± 1 нм, длина рук CdSe — 11 ± 1 нм, диаметр ножек CdTe и наконечников CdSe — около 3 нм (вставка на рис. 1). Растворителем для коллоидного раствора нанотетраподов выбран прозрачный в оптическом диапазоне гексан.

Измеренный спектр пропускания коллоидного раствора нанотетраподов характеризуется длинноволновым хвостом, относящимся к поглощению на непрямом экситонном переходе, и неоднородно уширенными минимумами на длинах волн 570 и 643 нм, относящимися к прямым экситонным переходам в компонентах CdSe и CdTe нанотетрапода CdTe/CdSe соответственно (рис. 1, рис. 2, верхняя панель) [38]. Поглощение на непрямом экситонном переходе слабо выражено ввиду его низкой вероятности по причине необходимости участия в

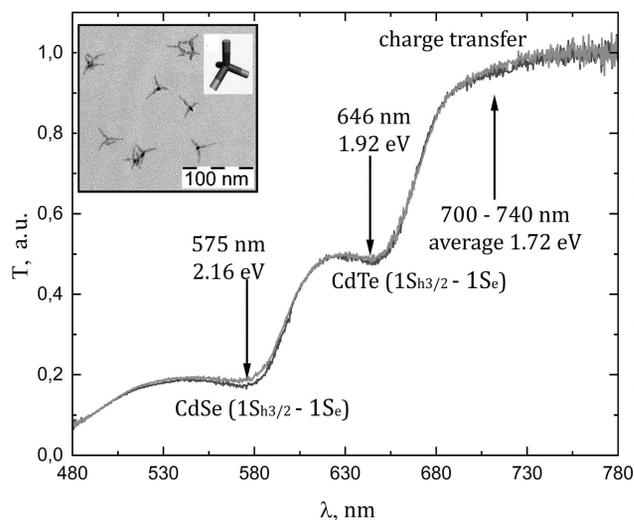


Рис. 1. (В цвете онлайн) Линейный спектр пропускания (черная линия) и нелинейный спектр пропускания при интенсивности накачки 2.1 МВт/см^2 (красная линия) коллоидного раствора нанотетраподов CdTe/CdSe. На вставке представлено изображение нанотетраподов CdTe/CdSe, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии, и схематичное изображение нанокристаллов, где красным обозначен CdTe, а желтым — CdSe

данном процессе третьей частицы — фонона [39]. Неоднородное уширение связано с дисперсией в размерах нанотетраподов. Кроме этого, нанокристаллы обладают сравнимым по порядку величины однородным уширением ввиду экситон-фононного взаимодействия и принципа неопределенности Гейзенберга [40].

ФЛ и нелинейное изменение поглощения коллоидного раствора нанотетраподов исследованы при квазистационарном возбуждении экситонных переходов третьей гармоникой (360 нм) лазера $\text{Nd}^{3+} : \text{YAlO}_3$ (1080 нм), работающего в режиме модуляции добротности (длительность импульсов $\tau \approx 9$ нс). Интенсивность лазерного воздействия варьировалась в диапазоне от 0.004 до 2.1 МВт/см^2 . Все измерения проведены при комнатной температуре.

Для исследования коллоидного раствора нанотетраподов CdTe/CdSe был применен метод накачки и зондирования [41]. Зондирование осуществлялось широкополосным (500–800 нм) наносекундным излучением ФЛ красителей Coumarin 7, Kiton Red, Oxazine 720. Время релаксации каждого из красителей на порядок меньше длительности импульса третьей гармоники лазерного излучения. Диапазон длин волн спектров ФЛ красителей целиком перекрывал полосы поглощения основных экситонных переходов в компонентах нанотетраподов (рис. 1). Спектры пропускания и ФЛ на-

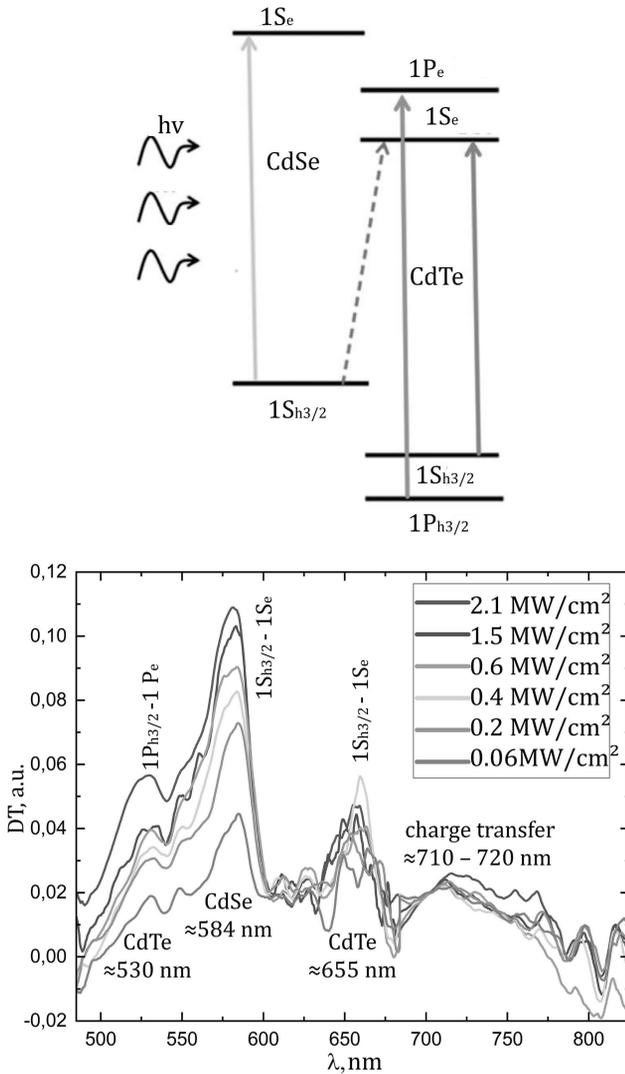


Рис. 2. (В цвете онлайн) Верхняя панель — поглощение света в нанотетраподах CdTe/CdSe: желтой и красной стрелками обозначено поглощение на прямых экситонных переходах $1S_{h3/2} - 1S_e$ в компонентах CdSe и CdTe соответственно; зеленой стрелкой — прямой экситонный переход $1P_{h3/2} - 1P_e$ в компоненте CdTe; бордовой стрелкой — не прямой экситонный переход между уровнями квантования компонент CdSe и CdTe. Нижняя панель — дифференциальные спектры пропускания коллоидного раствора нанотетраподов CdTe/CdSe при различных интенсивностях накачки

нотетраподов CdTe/CdSe были измерены с помощью CCD-камеры, совмещенной с полихроматором SpectraPro 2300. Для формирования зондирующего широкополосного излучения с диаметром пятна меньше диаметра луча накачки была применена оптическая система с коррекцией aberrаций. Оптические пути импульсов накачки и зондирования были выравнены.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренный нелинейный спектр пропускания коллоидного раствора нанотетраподов CdTe/CdSe при интенсивности накачки 2.1 MW/cm^2 представлен на рис. 1. Для определения особенностей нелинейного поглощения слабозаполненного изменения пропускания основных экситонных переходов в компонентах нанотетрапода и непрямого экситонного перехода были рассчитаны дифференциальные спектры пропускания по формуле

$$DT(\lambda) = \frac{T(\lambda) - T_0(\lambda)}{T_0(\lambda)}, \quad (1)$$

где $T(\lambda)$ и $T_0(\lambda)$ — спектры пропускания возбужденного и невозбужденного коллоидных растворов нанотетраподов соответственно, см. рис. 2. Увеличение пропускания с ростом интенсивности объяснено эффектом заполнения состояний [40].

При воздействии на коллоидный нанотетрапод CdTe/CdSe излучением с энергией фотона, равной 3.44 эВ , возбуждаются высокоэнергетичные электронные и дырочные состояния в компонентах CdTe и CdSe, которые посредством взаимодействия с фононами быстро релаксируют ($\tau \approx 1 \text{ пс}$ [42]) до основных экситонных состояний с энергиями 1.89 и 2.12 эВ соответственно. При этом происходит заполнение уровней $1S_e$ и $1S_{h3/2}$, что приводит к уменьшению поглощения на основных экситонных переходах в компонентах тетрапода CdSe и CdTe ($1S_{h3/2} - 1S_e$), см. рис. 2. Обнаружено просветление и более высокоэнергетичного перехода $1P_{h3/2} - 1P_e$ в компоненте CdTe, что может быть объяснено последовательной релаксацией по уровням квантования электронов и дырок в нанокристалле при их нерезонансном возбуждении фотонами с энергией 3.44 эВ . Кроме этого, выявлены просветление и насыщение поглощения непрямого перехода на длинах волн $710\text{--}720 \text{ нм}$ во всем диапазоне интенсивностей накачки, используемом в эксперименте (рис. 2, нижняя панель), что связано с заполнением долгоживущих состояний. Для определения интенсивности насыщения основного экситонного перехода в компоненте CdSe была использована полуэмпирическая зависимость амплитуды дифференциального пропускания от интенсивности накачки (рис. 3) [40]:

$$DT(I) = DT_{max} \left(1 - \frac{1}{1 + I/I_s} \right), \quad (2)$$

где DT_{max} — асимптота, к которой стремится амплитуда DT при увеличении накачки. При аппроксимации экспериментальных данных с помощью форму-

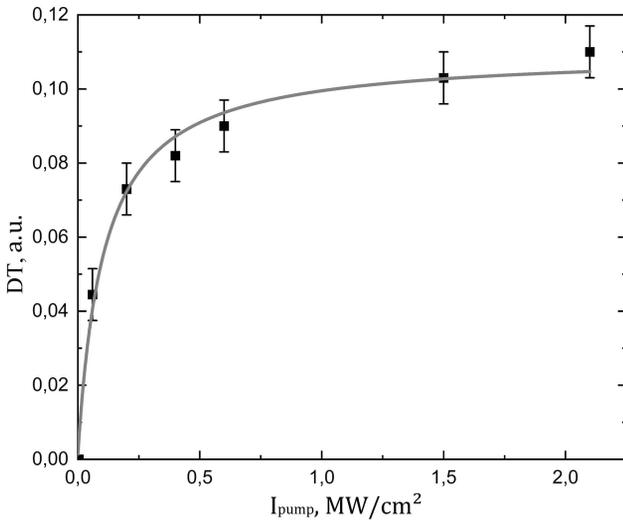


Рис. 3. Зависимость максимума спектра дифференциального пропускания коллоидного раствора нанотетрапедов CdTe/CdSe на длине волны основного экситонного перехода в компоненте CdSe (584 нм) от интенсивности накачки

лы (2) была определена интенсивность насыщения поглощения $I_s \approx 0.11 \text{ МВт/см}^2$.

По измеренным спектрам ФЛ коллоидного раствора нанотетрапедов CdTe/CdSe при различных интенсивностях накачки (рис. 4, нижняя панель) были определены соответствующие максимумам ФЛ основные экситонные переходы в компоненте CdSe (595 нм) и в компоненте CdTe (673 нм). Непрямой экситонный переход при малых интенсивностях возбуждения характеризуется положением максимума ФЛ на длине волны 776 нм, при интенсивности 2.1 МВт/см^2 смещается до 745 нм. Измеренная зависимость энергии максимума ФЛ прямого экситонного перехода от интенсивности накачки в компоненте CdSe не зависит от интенсивности оптической накачки в исследуемом диапазоне (рис. 5, верхняя панель). Линейная зависимость интенсивности ФЛ от интенсивности накачки для прямого экситонного перехода $1S_{h3/2}-1S_e$ в компоненте CdSe (рис. 5, средняя панель) связана со сравнительно быстрой электронно-дырочной рекомбинацией (0.02–0.04 мкс при комнатной температуре [4, 42]). При этом время рекомбинации непрямых экситонов составляет 0.4–0.7 мкс [4, 43, 44]. Измеренная зависимость интенсивности максимума ФЛ от интенсивности накачки для непрямого экситонного перехода (рис. 5, средняя панель) выходит на насыщение, что объясняется заполнением состояний непрямого экситонного перехода вследствие быстрой релаксации электронов с уровня $1S_e$ в CdSe на уровень $1S_e$ в CdTe и дырок с уровня

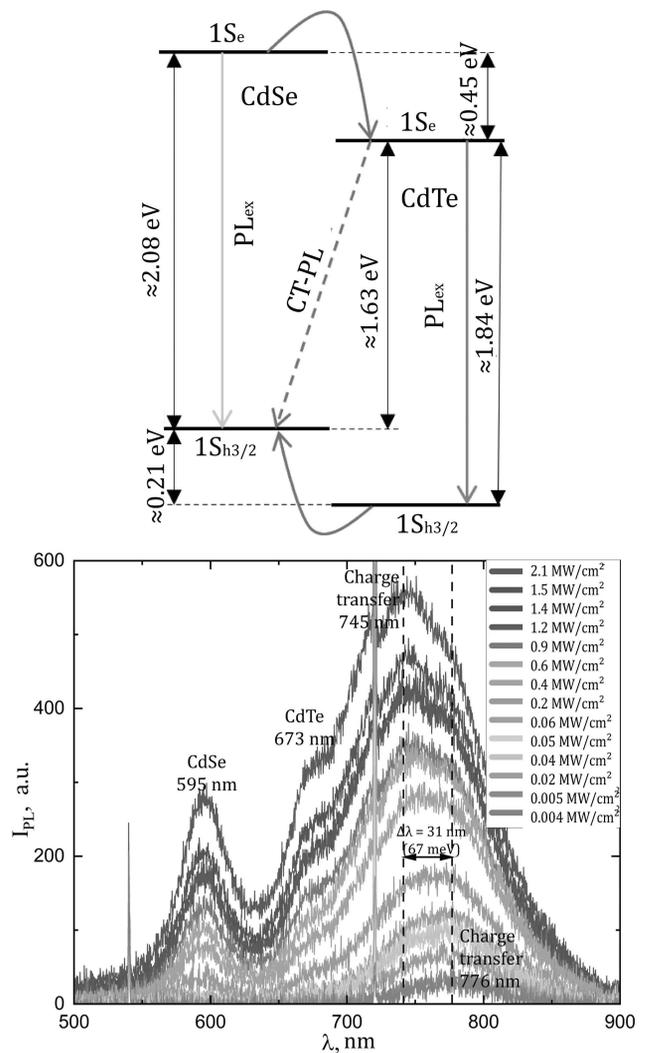


Рис. 4. (В цвете онлайн) Верхняя панель — схема энергетических уровней нанотетрапедов CdTe/CdSe. Желтой стрелкой обозначена экситонная ФЛ в компоненте CdSe, красной стрелкой — экситонная ФЛ в компоненте CdTe, красной штриховой стрелкой СТ-PL — экситонная ФЛ пространственно-разделенных носителей заряда. Красным обозначен переход электронов и дырок на более низкие энергетические уровни в соседнюю пространственную структуру. Нижняя панель — спектры ФЛ коллоидного раствора нанотетрапедов CdTe/CdSe при различных интенсивностях накачки

$1S_{h3/2}$ в CdTe на уровень $1S_{h3/2}$ в CdSe ($\tau \approx \approx 0.01 \text{ нс}$ [42]) (рис. 4, верхняя панель) по сравнению с временами рекомбинации экситонов. Выявлен коротковолновый сдвиг максимума ФЛ непрямого экситонного перехода от интенсивности накачки, который объясняется зависимостью радиуса экситона от экситонной плотности в нанотетрапедолах (рис. 5, верхняя панель). Увеличение интенсивности накачки вызывает рост экситонной плотности в

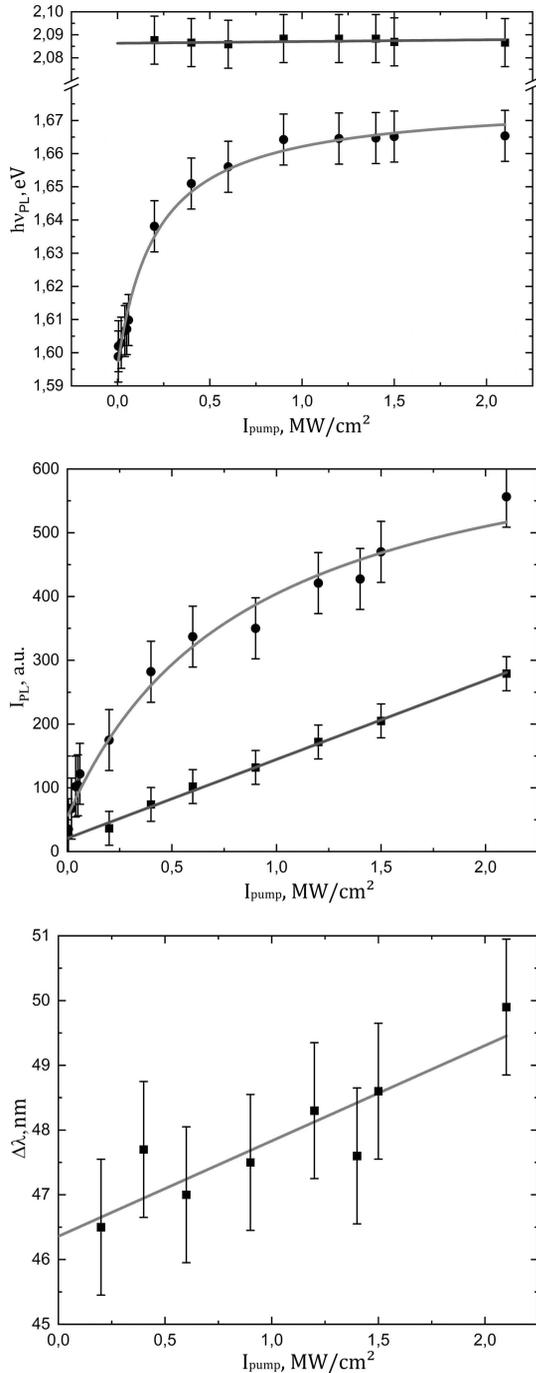


Рис. 5. (В цвете онлайн) Верхняя панель — зависимости энергии максимума ФЛ непрямого экситонного перехода в коллоидном растворе нанотетраподов CdTe/CdSe (красная кривая) и прямого экситонного перехода в компоненте CdSe (синяя прямая) от интенсивности накачки. Средняя панель — зависимости интенсивности максимума ФЛ коллоидного раствора нанотетраподов CdTe/CdSe от интенсивности накачки для непрямого экситонного перехода (красная кривая) и перехода в компоненте CdSe (синяя прямая). Нижняя панель — полуширина пика ФЛ основного экситонного перехода в CdSe от интенсивности накачки

гетероструктуре, что приводит к заполнению фазового пространства экситонов, сопровождающегося увеличением радиуса экситона в протяженных ножках нанотетрапода. Увеличение радиуса экситона приводит к уменьшению энергии связи экситона и увеличению энергии непрямого перехода [10]. Коротковолновый сдвиг максимума ФЛ непрямого экситонного перехода при нерезонансном возбуждении экситонов в нанотетраподах CdTe/CdSe составил примерно 67 мэВ (рис. 5, верхняя панель), что вдвое меньше энергии связи экситонов в одномерной структуре (127 мэВ) [10]:

$$\mathcal{E}_{exc}^{1D} = -\frac{e^2}{\sqrt{\varepsilon_s \varepsilon_I} d} \sqrt{\ln \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_I}}, \quad (3)$$

где d — диаметр ножки тетрапода, e — заряд электрона, ε_s — диэлектрическая проницаемость полупроводника, ε_I — диэлектрическая проницаемость диэлектрика (гексана). Измеренный ранее синий сдвиг ФЛ непрямого экситонного перехода при резонансном возбуждении экситонов в нанотетраподах CdTe/CdSe составил 129 мэВ [38]. Двукратное различие в величине сдвига в случае нерезонансного возбуждения может указывать на наведенный эффект Штарка [41] и локальный нагрев нанокристаллов [45], приводящие к уменьшению энергии электронно-дырочных переходов [45,46]. В свою очередь, процесс оже-рекомбинации в полупроводниковых нанокристаллах, который, в том числе, протекает при захвате дырок на поверхность [21–23] и вызывает ФЛ дефектов [24], оказывается ответственным за формирование как наведенного эффекта Штарка, так и дополнительного канала безызлучательной релаксации, который может приводить к существенному нагреву нанокристаллов.

Обнаруженное уширение пика ФЛ прямого экситонного перехода в компоненте CdSe от интенсивности накачки (рис. 5, нижняя панель) может указывать на экситон-фононное взаимодействие [47], вызывающее нагрев нанотетраподов [48]. Безызлучательные процессы релаксации электронов и дырок при нерезонансном возбуждении нанотетраподов приводят к образованию оптических фононов, вследствие которого проявляется столкновительное уширение спектральных линий в кристалле [40].

4. ВЫВОДЫ

Выявлены особенности спектров ФЛ и нелинейного поглощения коллоидного раствора нанотетраподов CdTe/CdSe при нерезонансном возбуждении

экситонов наносекундными лазерными импульсами. При увеличении оптической накачки происходит уменьшение поглощения на прямых экситонных переходах в компонентах CdTe и CdSe коллоидного раствора нанотетрапедов CdTe/CdSe вследствие эффекта заполнения экситонных состояний. Увеличение интенсивности возбуждения приводит к значительному коротковолновому сдвигу максимума ФЛ непрямого экситонного перехода (67 мэВ), который объяснен зависимостью радиуса экситонов от экситонной плотности в квазиодномерных отростках нанотетрапедов. С увеличением радиуса экситонов происходит уменьшение энергии связи экситонов, что приводит к увеличению энергии непрямого перехода. Кроме того, коротковолновый сдвиг максимума ФЛ непрямого экситонного перехода может конкурировать с красным сдвигом, который связан как с индуцированным эффектом Штарка, так и нагревом нанотетрапедов.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (РНФ) №18-72-10002 (Измерения и анализ спектров ДТ, раздел обсуждения) и гранта Президента РФ для молодых ученых МД-781.2021.1 (Характеристика спектров линейного поглощения). Мы также благодарим за поддержку научно-образовательную школу Московского университета «Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина».

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Matijević and W. D. Murphy, *J. Colloid and Interface Sci.* **86**, 476 (1982).
2. A. Fiore, R. Mastria, M. G. Lupo et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **131**, 2274 (2009).
3. S. Deka, K. Miszta, D. Dorfs et al., *Nano Lett.* **10**, 3770 (2009).
4. S. Kumar, M. Jones, S. S. Lo, and G. D. Scholes, *Small* **3**, 1633 (2007).
5. S. Ithurria and B. Dubertret, *J. Amer. Chem. Soc.* **130**, 16504 (2008).
6. A. M. Smirnov, V. N. Mantsevich, D. S. Smirnov et al., *Sol. St. Comm.* **299**, 113651 (2008).
7. A. M. Smirnov, A. D. Golinskaya, B. M. Saidzhonov et al., *J. Luminescence* **229**, 117682 (2021).
8. A. S. Baimuratov, Y. K. Gun'ko, A. G. Shalkovskiy et al., *Adv. Opt. Mater.* **5**, 1600982 (2017).
9. C. Heyn, L. Ranasinghe, M. Zocher, and W. Hansen, *J. Phys. Chem. C* **124**, 19809 (2020).
10. L. V. Keldysh, *Phys. Stat. Sol. (a)* **164**, 3 (1997).
11. S. Malkmus, S. Kudera, L. Manna et al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 17334 (2006).
12. D. J. Norris and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **53**, 16338 (1996).
13. P. A. Kotin, S. S. Bubenov, T. A. Kuznetsova, and S. G. Dorofeev, *Mendelev Comm.* **25**, 372 (2015).
14. Y. Yang, Y. Jin, H. He et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **132**, 13381 (2010).
15. A. M. Smirnov, A. D. Golinskaya, P. A. Kotin et al., *J. Luminescence* **213**, 29 (2019).
16. A. M. Smirnov, A. D. Golinskaya, P. A. Kotin et al., *J. Phys. Chem. C* **123**, 27986 (2019).
17. S. Dayal and C. Burda, *J. Amer. Chem. Soc.* **129**, 7977 (2007).
18. S. F. Wuister, A. van Houselt, C. de Mello Donega et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 3029 (2004).
19. M. Nirmal, C. B. Murray, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **50**, 2293 (1994).
20. Y. Wang, A. Suna, J. McHugh et al., *J. Chem. Phys.* **92**, 6927 (1990).
21. P. A. Frantsuzov and R. A. Marcus, *Phys. Rev. B* **72**, 155321 (2005).
22. A. Katsaba, V. Fedyanin, S. Ambrozevich et al., *Semiconductors* **47**, 1328 (2013).
23. M. S. Zabolotskii, A. V. Katsaba, S. A. Ambrozevich et al., *Phys. Stat. Sol. (RRL)* **14**, 2000167 (2020).
24. A. V. Katsaba, S. A. Ambrozevich, V. V. Fedyanin et al., *J. Luminescence* **214**, 116601 (2019).
25. M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **100**, 468 (1996).
26. A. Vitukhnovsky, A. Shul'ga, S. Ambrozevich et al., *Phys. Lett. A* **373**, 2287 (2009).
27. H. Lee, S. W. Yoon, J. P. Ahn et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 779 (2009).
28. H. Lee, S. Kim, W. S. Chung et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 446 (2011).
29. D. Bera, L. Qian, T. K. Tseng, and P. H. Holloway, *Materials (Basel)* **3**, 2260 (2010).
30. N. Thondavada, R. Chokkareddy, N. V. Naidu, and G. G. Redhi, in *Nanomaterials in Diagnostic Tools and Devices*, ed. by S. Kanchi and D. Sharma, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (2020), p. 417.

31. F. Chen, Q. Lin, H. Shen, and A. Tang, *Mater. Chem. Frontiers* **4**, 1340 (2020).
32. Z. Chen, B. Nadal, B. Mahler et al., *Adv. Funct. Mater.* **24**, 295 (2014).
33. R. B. Vasiliev, D. N. Dirin, M. S. Sokolikova et al., *Mendeleev Comm.* **19**, 128 (2009).
34. Y. S. Park, J. Roh, B. T. Diroll et al., *Nature Rev. Mater.* **6**, 382 (2021).
35. N. M. Radzi, A. A. Latif, M. F. Ismail et al., *Results Phys.* **16**, 103123 (2020).
36. B. Xu, S. Luo, X. Yan et al., *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **23** (5), art. No. 1900507 (2017).
37. R. B. Vasiliev, D. N. Dirin, M. S. Sokolikova et al., *J. Mater. Res.* **26**, 1621 (2011).
38. A. D. Golinskaya, A. M. Smirnov, M. V. Kozlova et al., *Results Phys.* **27**, 104488 (2021).
39. E. Groeneveld and C. de Mello Donegá, *J. Phys. Chem. C* **116**, 16240 (2012).
40. O. Svelto, *Principles of Lasers*, Springer, New York (2010).
41. А. М. Смирнов, А. Д. Голинская, К. В. Ежова, *ЖЭТФ* **152**, 1046 (2017).
42. P. Peng, D. J. Milliron, S. M. Hughes et al., *Nano Lett.* **5**, 1809 (2005).
43. A. Granados del Aguila, E. Groeneveld, J. C. Maan et al., *ACS Nano* **10**, 4102 (2016).
44. C. de Mello Donegá, *Phys. Rev. B* **81**, 165303 (2010).
45. B. Chon, J. Bang, J. Park et al., *J. Phys. Chem. C* **115**, 436 (2011).
46. G. W. Wen, J. Y. Lin, H. X. Jiang, and Z. Chen, *Phys. Rev. B* **52**, 5913 (1995).
47. B. Yu, C. Zhang, L. Chen et al., *J. Chem. Phys.* **154**, 214502 (2021).
48. G. Morello, M. De Giorgi, S. Kudera et al., *J. Phys. Chem. C* **111**, 5846 (2007).