

Rationales Design dünner funktioneller Oxidfilme mit eingebetteten magnetischen oder plasmonischen Metallnanopartikeln**

Naoufal Bahlawane,* Katharina Kohse-Höinghaus, Thomas Weimann, Peter Hinze, Sarah Röhe und Marcus Bäumer

Die Entwicklung nanostrukturierter Metalle ist von fundamentaler Bedeutung für etliche Anwendungen von weitreichender technologischer Bedeutung. Hervorragende Beispiele hierfür sind Verstärkungseffekte bei der Photokatalyse^[1–4] und der Photolumineszenz.^[5,6] So steigern Silbernanopartikel die photokatalytische Effizienz von TiO₂^[2] und die Photolumineszenz von InGaN/GaN-Quantentöpfen.^[6] Ebenso sind magneto-elektronische Nanokomposite für die Herstellung von Bauelementen mit magnetisch kontrollierter Piezoelektronik^[7] und für die hochdichte magnetische Datenspeicherung geeignet.^[8] Die Synthese dünner funktionaler Oxidschichten mit eingebetteten metallischen Nanopartikeln kann durch verschiedene Ansätze erreicht werden, wie kürzlich von Walters und Parkin in einem Übersichtsartikel beschrieben.^[9] Die dort dargestellten Prozesse beruhen auf dem Sol-Gel-Verfahren^[1,10,11] sowie auf physikalischer^[12] und chemischer^[13,14] Gasphasenabscheidung (CVD). Die Funktionalität solcher Metall-Metallocid-Nanokomposite hängt stark vom Aufbau der dünnen Schichten ab, z.B. von der Größe und Dichte der metallischen Nanopartikel sowie von der Zusammensetzung beider Phasen. Allerdings konnte bisher, abgesehen von auf Gold basierenden Nanokompositen, kein Prozess entwickelt werden, der eine zuverlässige und individuelle Kontrolle aller dieser Eigenschaften bietet.

Um eine solche Kontrolle als Voraussetzung für ein systematisches Design der Nanokomposit-Funktionalität zu erreichen, zeigen wir hier das Potenzial eines neuen Ansatzes auf, der auf einer milden und selektiven Reaktion mit einem schwachen Oxidationsmittel und einem selektiven Redukti-

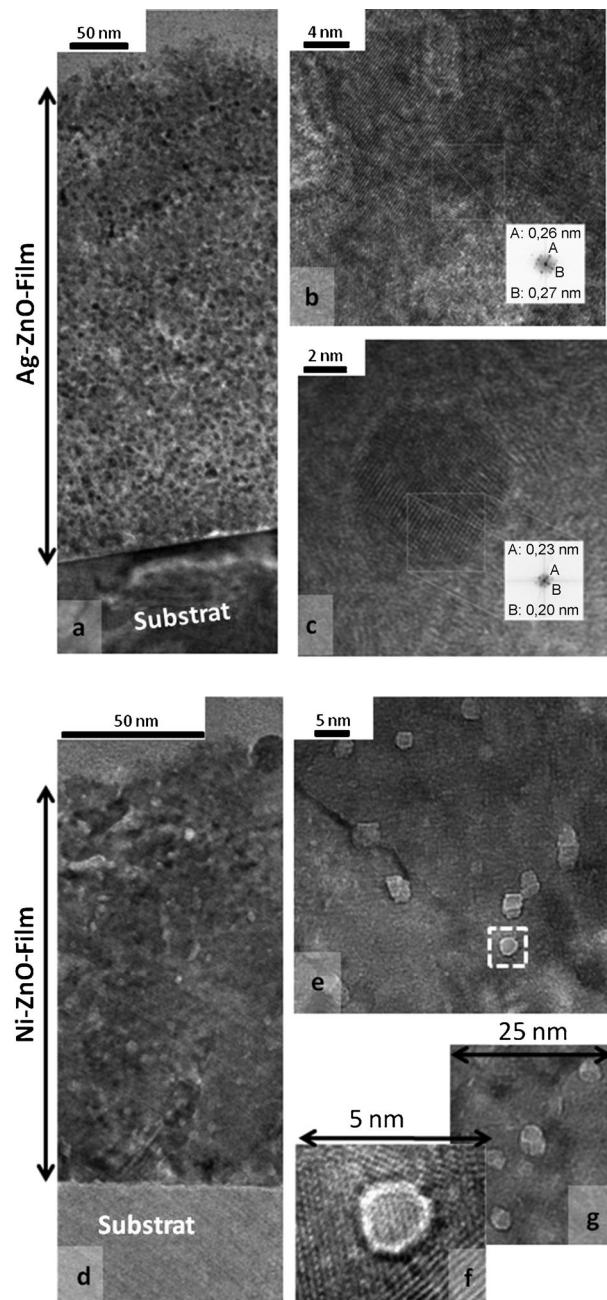


Abbildung 1. TEM-Querschnittsaufnahmen der nicht nachbehandelten dünnen Ag-ZnO- (a–c) und Ni-ZnO- (d–g) Nanokompositfilme. Querschnitte der Schichten sind in (a) und (d) abgebildet; (b) entspricht dem ZnO-Matrixbereich der Ag-ZnO-Nanokomposite; (c) repräsentiert ein einzelnes Ag-Nanopartikel in der ZnO-Matrix, während die TEM-Bilder (e–g) ein Ni-Nanopartikel in der ZnO-Matrix darstellen.

[*] Dr. N. Bahlawane,^[+] Prof. Dr. K. Kohse-Höinghaus
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)
E-Mail: naoufal.bahlawane@uni-bielefeld.de

Dr. T. Weimann, Dipl.-Eng. P. Hinze
AG 2.44 – Nanostrukturen für technische Anwendungen
Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig und Berlin
Bundesallee 100, 38116 Braunschweig (Deutschland)

Dipl.-Chem. S. Röhe, Prof. Dr. M. Bäumer
Institut für Angewandte und Physikalische Chemie
Universität Bremen, 28334 Bremen (Deutschland)

[+] Aktuelle Adresse:
Nanomaterials Research Unit, SAM Department
Centre de Recherche Public – Gabriel Lippmann
41, rue du Brill, 4422 Belvaux (Luxemburg)
E-Mail: bahlawan@lippmann.lu

[**] Die Autoren sind dankbar für die Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft in Projekt BA 2307/3-1 und BA 1710/20-1.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102489> zu finden.

onsmittel beruht. Bereits kürzlich konnten wir technologisch relevante magnetische und plasmonische Metallschichten und Legierungen von Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Pt und Ru auf diese Weise abscheiden; dieser Prozesse werden durch eine intrinsische katalytische Reaktivität der korrespondierenden Metalle angetrieben, und als Vorstufen wurden im Allgemeinen die β -Diketonat-Komplexe eingesetzt.^[15,16] Die Kationen der Metalle dieser Kategorie, im Folgenden als M1 bezeichnet, sind effiziente Redoxkatalysatoren, und wir haben bereits mithilfe von In-situ-Massenspektrometrie ihre Fähigkeit demonstriert, primäre Alkohole in Aldehyde umzuwandeln, indem sie ihre eigene Reduktion unter CVD-Bedingungen katalysieren. Die katalytische Dehydrierung primärer Alkohole tritt oberhalb von 190°C auf und stellt lokal atomaren Wasserstoff für die Stabilisierung der Diketonatliganden der Metallvorstufen bereit, die dann verdampfen und somit hochwertige dünne Metallfilme ergeben. Die Gesamtreaktion ist hoch selektiv und unempfindlich gegen kleine Mengen schwacher Oxidationsmittel wie Wasserdampf. Interessanterweise sind Metalle, die keine erhöhte Reaktivität in der thermisch aktivierten Redoxkatalyse zeigen, unempfindlich gegenüber der Anwesenheit primärer Alkohole, reagieren jedoch mit Wasserdampf zu den entsprechenden Oxiden. Solche Metalle, wie Zn, Sn und Ti, werden im Folgenden als M2 bezeichnet; ihre Oxidphasen weisen interessante opto-elektro-chemische Eigenschaften auf. Daher kann das Wachstum dünner Nanokompositfilme durch die Einbettung der metallischen Nanopartikel der Kategorie M1 in eine Matrix von Oxiden der Metallkategorie M2 mithilfe eines CVD-Prozesses erreicht werden, in dem Alkohole als selektive Reduktionsmittel und Wasser als schwaches Oxidationsmittel eingesetzt werden (siehe die Hintergrundinformationen). Der Nachweis der kontrollierten Abscheidung solcher Nanokomposite, die Nanopartikel edler und reaktiver Metalle enthalten, wird im Folgenden demonstriert. Dabei zeigen wir an einem aussagekräftigen Beispiel die systematische Abstimmung der plasmonischen Eigenschaften von Au-ZnO-Nanokompositen über die Anpassung der Partikelgröße und -dichte sowie der Zusammensetzung beider Phasen.

TEM-Querschnitte von dünnen Ag-ZnO- und Ni-ZnO-Nanokompositfilmen, die mit der beschriebenen M1-Metall/M2-Oxid-Strategie erzeugt wurden, sind in Abbildung 1 a–c bzw. 1 d–g gezeigt. Diese Filme wurden mit maßgeschneiderten, alternierenden Pulssequenzen hergestellt, wobei eine Abscheidungsdauer für das Oxid von $t_{\text{Oxid}} = 20$ Minuten und für die metallischen Nanopartikel von $t_{\text{Metall}} = 2$ Minuten verwendet wurde. Die Anwesenheit zweier Phasen, die einen dichten Film bilden, ist in beiden Fällen gut erkennbar. Die TEM-Bilder in Abbildung 1 a und 1 d zeigen, dass Nanokompositfilme mit homogen verteilten Nanopartikeln bis zu Dicken von mehreren hundert Nanometern abgeschieden werden können. Durch die In-situ-Bildung der metallischen Nanopartikel vermeidet man deren Agglomeration und Migration zur Oberfläche, die in Sol-Gel- und CVD-Prozessen mit zuvor gebildeten metallischen Nanopartikeln beobachtet wurden.^[10,11,14]

Das hochaufgelöste TEM-Bild der Ag-ZnO-Nanokomposite im Matrixbereich (Abbildung 1 b) zeigt charakteristische Gitterebenenabstände des hexagonalen ZnO [A: (002); B (100)/PDF#36-1451], wohingegen die Nanopartikel (Ab-

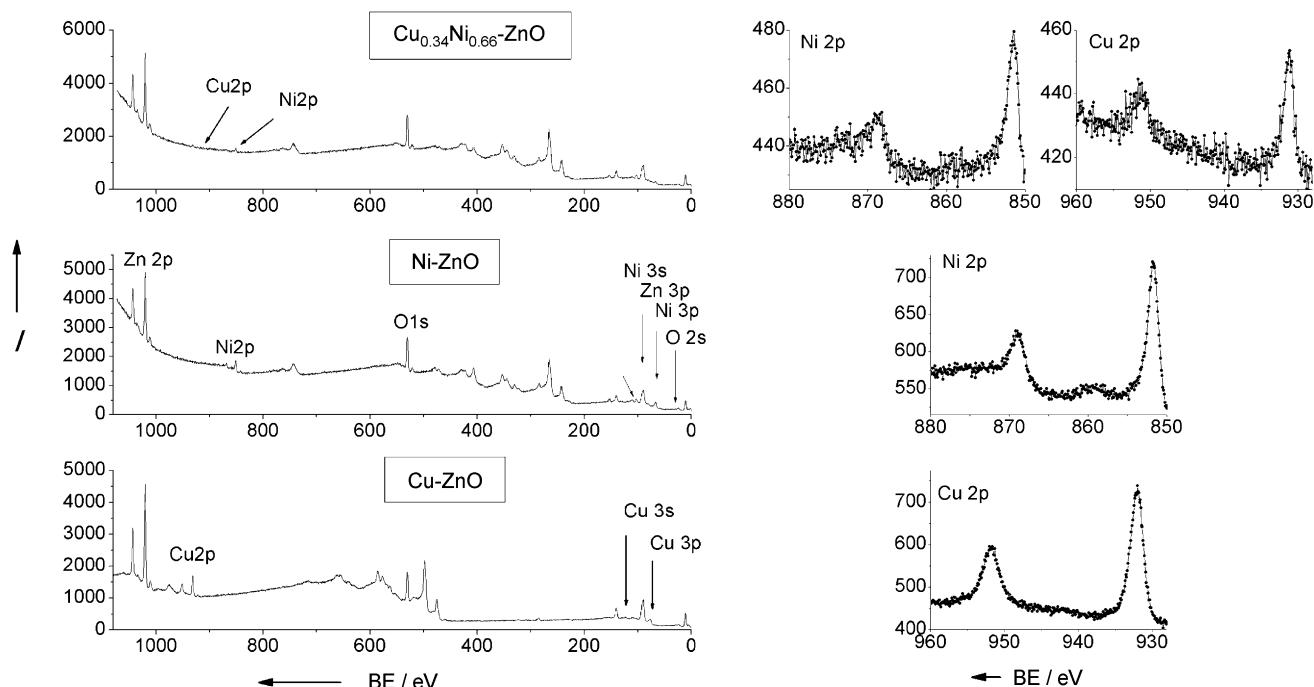


Abbildung 2. XPS-Übersichtsspektren der dünnen Ni-ZnO-, Cu-ZnO- und $\text{Cu}_{0.34}\text{Ni}_{0.66}\text{-ZnO}$ -Nanokompositfilme sowie höher aufgelöste Signaturen von Ni 2p und Cu 2p. Zur besseren Orientierung wurden nur ausgewählte Linien markiert, die nichtmarkierten stellen Auger- und in diesem Kontext weniger interessante XPS-Linien von Zn, O, Ni und Cu dar. Für die Analyse der Ni-ZnO- und CuNi-ZnO-Komposite wurde eine andere Röntgenquelle als bei Cu-ZnO verwendet, um eine Überlappung mit Auger-Linien zu minimieren. Die Gesamtzusammensetzung der Proben wurde nach Behandlung der Oberfläche mit Argonionen bestimmt (BE: Bindungsenergie).

bildung 1c) facettiert und einkristallin sind und den Gitterebenenabstand von kubischem Silber aufweisen [A: (111); B (200)/PDF#04-0783]. Abbildung 1c zeigt einen engen Kontakt an der Grenzfläche der Nanopartikel mit der umgebenden Matrix. Die durchschnittliche Kristallitgröße von 9.7 nm, die aus dem XRD-Spektrum berechnet wurde, ist etwas höher als die aus den TEM-Bildern ermittelte Größe von 5–7 nm, was vermutlich auf die Anwesenheit eines kleinen Anteils größerer Partikel zurückzuführen ist.

Die metallischen Nanopartikel in den Ni-ZnO-Nanokompositen (Abbildung 1e–g) sind ebenfalls facettiert und mit 2–4 nm etwas kleiner als die entsprechenden Silberpartikel. Die metallische Natur der eingebetteten Nanopartikel wurde durch die in Abbildung 2 präsentierte XPS-Analyse bestätigt, die weder eine für das oxidierte Metall charakteristische Multiplettstruktur noch für oxidiertes Ni typische „Shake-up“-Satelliten aufweist. Die XRD-Analyse in Abbildung 3 ist konsistent mit hexagonal kristallisierten Nickelnanopartikeln in ZnO. Frühere Ergebnisse zeigen, dass eine Ni-Abscheidung mit Ni(acac)₂ und Ethanol bei niedrigen Temperaturen eine hexagonale Struktur ergibt, während eine kubische Struktur bei Temperaturen ab 290°C resultiert.^[15,17] Die TEM-Bilder zeigen ebenfalls einige hexagonal facettierte Nanopartikel (Abbildung 1g). Die durchschnittliche Kristallitgröße von Ni-Nanopartikeln wurde anhand der Verbreiterung der Beugungslinie in Übereinstimmung mit den TEM-Beobachtungen zu 4.4 nm berechnet. Durch die Kombination der mit XPS bestimmten Filmzusammensetzung mit den über die XRD-Analyse ermittelten Partikelgrößen wurde eine Partikeldichte von 1.9×10^{18} Partikeln cm⁻³ abgeschätzt. Nickelhaltige Nanokomposite können als Basis für die Ent-

wicklung von dreidimensionalen, hochdichten magnetischen Speichermedien betrachtet werden, und die beschriebene Kombination mit ZnO lässt interessante magneto-elektrische Eigenschaften erwarten. Der Magnetismus der Nanopartikel kann über Legierungen angepasst werden, während ihre Größe und Dichte in der Matrix über die Abscheidungszeiten t_{Metall} und t_{Oxid} eingestellt werden können.

Abbildung 2 und 3 zeigen zudem die Ergebnisse von XPS- und XRD-Analysen für Cu-ZnO-Filme, die bei vergleichbaren Bedingungen abgeschieden wurden. Die Ergebnisse bestätigen die metallische Natur der eingebetteten Kupfernanopartikel mit einer durchschnittlichen Kristallitgröße von 11.6 nm und einer Dichte von 7×10^{16} Partikeln cm⁻³.

Der beschriebene Prozess kann einfach auf Nanolegierungen ausgedehnt werden, indem eine alkoholische Lösung der Vorstufen für die ausgewählten Metalle im gewünschten Verhältnis eingesetzt wird. XPS- und XRD-Analysen entsprechend erzeugter Cu_{0.34}Ni_{0.66}-ZnO-Nanokompositfilme sind in Abbildung 2 und 3 gezeigt. Beide Elemente, Cu und Ni, befinden sich im metallischen Zustand und bilden eine einzige kristalline Legierungsphase mit einer durchschnittlichen Kristallitgröße von 6.6 nm und einer Dichte von 2.2×10^{17} Partikeln cm⁻³. Die Ergebnisse in Abbildung 1–3 zeigen die Vielseitigkeit des beschriebenen katalytisch angetriebenen CVD-Prozesses als einer Strategie für die kontrollierte Synthese von Metalloxidmatrizen mit eingebetteten Nanopartikeln reaktiver und edler Metalle und ihrer Legierungen.

Metallische Nanopartikel zeigen eine starke Absorption im Bereich des sichtbaren Lichtes, die durch die lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (OPR) bedingt ist. Diese stellt eine kollektive Oszillation der Leitungselektronen dar, die durch die Mie-Theorie beschrieben werden kann.^[18] Es ist bekannt, dass Oberflächenplasmonen (OP) Interbandübergänge in Halbleitern anregen können und umgekehrt.^[4] Aufgrund dieses Energietransfers können OP einerseits die Zustandsdichte sowie die spontane Emissionsrate in Halbleitern derart erhöhen, dass eine Verstärkung der Lichtemission, z.B. in Leuchtdioden (LEDs), resultiert;^[6] andererseits können OP in dünnen Filmen Licht fokussieren und einfangen – ein Effekt, der für die Optimierung der Effizienz von Photovoltaik-Bauelementen von Bedeutung ist.^[19] Die Einkopplung von spontaner Emission oder Lichtabsorption des Halbleitermaterials in die Oberflächenplasmonen der metallischen Nanopartikel erfordert geringe Abstände, da ein OP von seiner Natur her eine mit dem Abstand zur Oberfläche exponentiell gedämpfte Welle darstellt.^[6] Dieses Kriterium ist dann am besten erfüllt, wenn metallische Nanopartikel in einen funktionellen Halbleiter eingebettet sind. Eine weitere Voraussetzung ist das Auftreten eines resonanten Energietransfers, der erreicht wird, wenn die Anregungsenergien der OP und des Halbleiters übereinstimmen. Der hier beschriebene CVD-Prozess stellt sich als besonders geeignet für die Feinabstimmung der OPR-Frequenz heraus, da verschiedene Parameter gezielt variiert werden können, um die Frequenz entsprechend anzupassen.

Um dies zu demonstrieren, wurden Au-ZnO-Nanokompositfilme mit zunehmender Abscheidungsdauer t_{Metall} abgeschieden. Die aufgenommenen Spektren in Abbildung 4 (1a,1b) zeigen eine lineare Rotverschiebung der OPR von

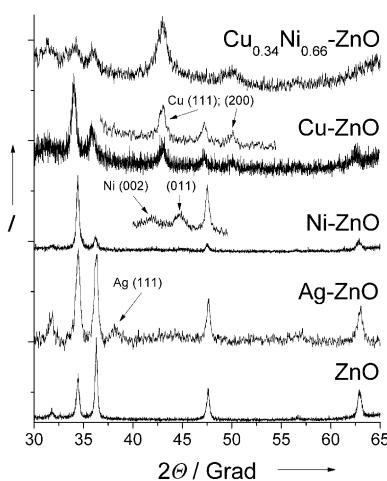


Abbildung 3. XRD-Spektrum nicht nachbehandelter dünner Ni-ZnO- und Cu-ZnO-Nanokompositfilme im Vergleich mit dem Spektrum eines dünnen ZnO-Films. Das Zinkoxid-Beugungsmuster entspricht dem Referenzspektrum des hexagonalen Gitters mit der Symmetriegruppe (SG) P63 mc, PDF#36-1451. Die beobachteten Reflexe entsprechen, von links nach rechts, (100), (002), (101), (102) und (103). Im Ag-ZnO-Nanokomposit eingebettetes Silber weist den charakteristischen Reflex des kubischen Gitters (PDF#04-0783, SG: Fm3m) auf, Nickel in Ni-ZnO zeigt den charakteristischen Reflex einer hexagonalen Struktur PDF#45-1027 mit der SG P63/mmc, während Kupfer in Cu-ZnO dem kubischen Gitter PDF#04-0836 mit der SG Fm3m entspricht.

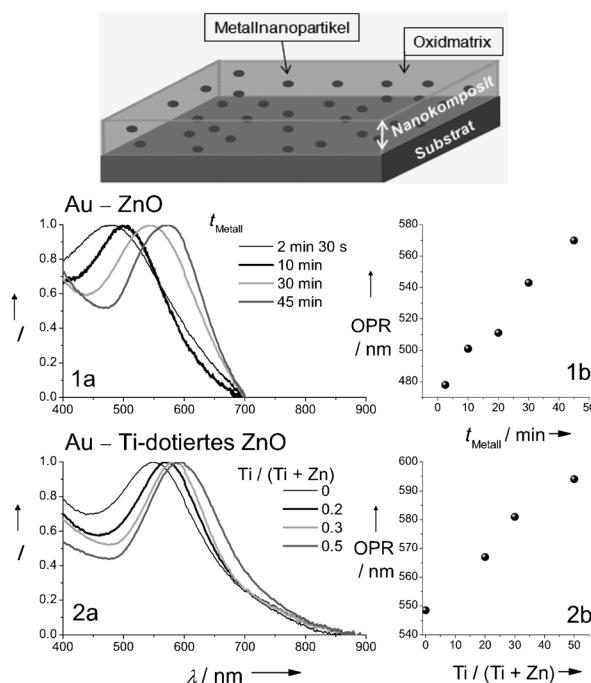


Abbildung 4. Schematische Darstellung von Au-ZnO-Nanokompositen, ihrer normierten Absorption im sichtbaren Spektralbereich (a) und der Oberflächenplasmonenresonanz (OPR) (b) als Funktion der Partikelgröße-/dichte (1) und der Zusammensetzung der Oxidmatrix (2). Die Größe und Dichte der Au-Nanopartikel wurde über die Abscheidungszeit für die metallische Phase (t_{Metall}) eingestellt, und die Zusammensetzung der Oxidmatrix wurde über die Zusammensetzung der Lösung der CVD-Vorstufen kontrolliert.

478 nm bei $t_{\text{Metall}} = 2 \text{ min } 30 \text{ s}$ bis hin zu 570 nm bei $t_{\text{Metall}} = 45 \text{ min}$. Die Größe der Goldnanopartikel nimmt linear mit t_{Metall} zu und erreicht 25 nm bei einer Abscheidungsduer von $t_{\text{Metall}} = 60 \text{ min}$. Die Änderung der Partikelgröße allein kann jedoch den großen Effekt auf die OPR-Frequenz nicht erklären. Vielmehr sollte berücksichtigt werden, dass bei Goldnanopartikeln unterhalb einer Größe von etwa 10 nm der „Spill-out“-Effekt vorherrscht, wodurch eine Blauverschiebung der OPR-Frequenz bei kleineren Abscheidungszeiten t_{Metall} erwartet wird,^[20] während bei längeren Abscheidungszeiten des Metalls eine Rotverschiebung durch Plasmonenkopplung dicht aneinander liegender Goldnanopartikel erfolgt.^[21] Die Kombination dieser beiden Effekte mit der Steuerungsmöglichkeit über die Partikelgröße ermöglicht die Einstellung der Plasmonenfrequenz in einem breiten spektralen Bereich. Bei metallischen Schichten^[22] oder Nanopartikeln in Lösung^[23] kann ein linearer Trend des Maximums der OPR-Bande mit der Partikelgröße ebenfalls beobachtet werden, jedoch ist uns keine entsprechende systematische Studie für eingebettete Metallpartikel in dünnen Filmmatrizen bekannt.

Neben der Änderung der dielektrischen Funktion der metallischen Nanopartikel (siehe auch die Hintergrundinformationen) ist ein unabhängiger Parameter für die Kontrolle der OPR-Frequenz die Veränderung des Brechungsindex der umgebenden Oxidmatrix, die durch eine Titandotierung in ZnO beeinflusst werden kann. Nach der Mie-Theorie hängt

das OPR-Bandmaximum gemäß Gleichung (1) vom Brechungsindex (n) des Mediums ab, wobei m_e und e die Elektronenmasse und -ladung, ϵ_0 die hochfrequente Dielektrizitätskonstante des Metalls und N_e die Dichte der freien Elektronen auf den Metallnanopartikeln darstellen.^[24]

$$\lambda_{\max}^2 = \frac{\pi c^2 m_e (\epsilon_0 + 2n^2)}{e^2 N_e} \quad (1)$$

Abbildung 4 (2a) zeigt die Änderung des normierten sichtbaren Absorptionsspektrums der erhaltenen Filme als Funktion der Vorstufen-Zusammensetzung für die Abscheidung der Oxidphase, wobei t_{Oxid} konstant bei 20 min gehalten wurde. Die OPR (Abbildung 4 (2b)) weist eine lineare Zunahme mit zunehmendem Anteil der Titanvorstufe in der Ausgangslösung auf. Diese lineare Abhängigkeit ist in Übereinstimmung mit den berechneten und experimentellen Ergebnissen von Cao et al.^[25] und Medda et al.^[10]

Die hier vorgestellte Abscheidungsstrategie hat ein großes Potential für die Synthese immobilisierter Nanopartikel reaktiver und edler Übergangsmetalle der Kategorie M1, die in die Volumenphase dünner funktioneller Oxidfilme der Metalle M2 eingebettet sind. Eine präzise Kontrolle der Nanopartikelgröße sowie der Zusammensetzung der Nanopartikel und der einbettenden Oxidmatrix wurde demonstriert. Der hoch flexible Syntheseansatz ermöglicht ein rationales Design dünner Metall-Metallocid-Nanokompositfilme und ebnet den Weg für die Entwicklung multifunktionaler magneto-optischer und elektronischer Bauelemente, wobei die CVD-Technik genutzt werden kann, die bereits als ein Standardverfahren in der industriellen Mikrofertigung etabliert ist.

Eingegangen am 11. April 2011,
veränderte Fassung am 6. Juni 2011
Online veröffentlicht am 9. September 2011

Stichwörter: Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) · Magnetische Nanokomposite · Metallnanopartikel · Nanokomposite · Plasmonenresonanz

- [1] A. Kafizas, S. Kellici, J. A. Darr, I. P. Parkin, *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, *204*, 183–190.
- [2] K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1676–1680.
- [3] T. Hirakawa, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3928–3934.
- [4] E. Thimsen, F. Le Formal, M. Grätzel, S. C. Warren, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 35–43.
- [5] a) M. K. Kwon, J. Y. Kim, B. H. Kim, I. K. Park, C. Y. Cho, C. C. Byeon, S. J. Park, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1253–1257; b) W. H. Ni, J. An, C. W. Lai, H. C. Ong, J. B. Xu, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 026103.
- [6] K. Okamoto, I. Niki, A. Shvarts, Y. Narukawa, T. Mukai, A. Scherer, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 601–605.
- [7] T. J. Zhou, M. H. Lu, Z. H. Zhang, H. Gong, W. S. Chin, B. Liu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 403–406.
- [8] Y. Wang, J. Hu, Y. Lin, C.-W. Nan, *NPG Asia Mater.* **2010**, *2*, 61–68.
- [9] G. Walters, I. P. Parkin, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 574–590.

- [10] S. K. Medda, S. De, G. De, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3278–3284.
- [11] M. Es-Souni, S. Habouti, N. Pfeiffer, A. Lahmar, M. Dietze, C. H. Solterbeck, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 377–385.
- [12] a) R. Serna, A. Suarez-Garcia, C. N. Afonso, D. Babonneau, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4588–4593; b) Z. Konstantinović, M. G. del Muro, M. Varela, X. Batlle, A. Labarta, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4106–4111.
- [13] R. G. Palgrave, I. P. Parkin, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4639–4647.
- [14] a) R. G. Palgrave, I. P. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1587–1597; b) A. Salaün, J. A. Hamilton, D. Iacopino, S. B. Newcomb, M. G. Nolan, S. C. Padmanabhan, I. M. Povey, M. Salaun, M. E. Pemble, *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 6921–6926.
- [15] N. Bahlawane, P. A. Premkumar, Z. Y. Tian, X. Hong, F. Qi, K. Kohse-Hoinghaus, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 92–100.
- [16] P. A. Premkumar, N. S. Prakash, F. Gaillard, N. Bahlawane, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *125*, 757–762.
- [17] N. Bahlawane, P. A. Premkumar, K. Onwuka, G. Reiss, K. Kohse-Hoinghaus, *Microelectron. Eng.* **2007**, *84*, 2481–2485.
- [18] a) G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, *330*, 377–445; b) S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4212–4217.
- [19] H. A. Atwater, A. Polman, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 205–213.
- [20] S. Palomba, L. Novotny, R. E. Palmer, *Opt. Commun.* **2008**, *281*, 480–483.
- [21] P. K. Jain, W. Y. Huang, M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2080–2088.
- [22] M. Losurdo, M. M. Giangregorio, G. V. Bianco, A. A. Suvorova, C. Kong, S. Rubanov, P. Capezzuto, J. Humlcek, G. Bruno, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 155451.
- [23] T. C. Prathna, N. Chandrasekaran, A. M. Raichur, A. Mukherjee, *Colloids Surf. B* **2011**, *82*, 152–159.
- [24] G. Krylova, A. Eremenko, N. Smirnova, S. Eustis, *Int. J. Photoenergy* **2005**, *7*, 193–198.
- [25] M. Cao, M. Wang, N. Gu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1217–1221.