

УДК 549.321.13+539.233+544.6+681.5.08

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ЦИНКА НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА КАК СЕНСОРА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КВАРЦЕВОГО МИКРОБАЛАНСА

© 2021 г. Д. О. Криницын^{a, b, *}, А. С. Романченко^{a, **}, С. А. Воробьев^a, М. Н. Лихацкий^a,
А. А. Карачаров^a, А. С. Крылов^c, М. Н. Волочаев^c, Ю. Л. Михлин^a

^aИнститут химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

^bСибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

^cИнститут физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

*e-mail: dok14@mail.ru

**e-mail: romaas82@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2020 г.

После доработки 19.03.2021 г.

Принята к публикации 13.04.2021 г.

Изучено осаждение пленки сульфида цинка из водного раствора сульфата цинка с использованием тиомочевины в качестве сульфидизатора на поверхность золота для получения датчика электрохимического кварцевого микробаланса (EQСМ). Кинетика процесса, образующиеся в растворе частицы и пленка исследованы методами кварцевого микровзвешивания, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, оптической и рамановской спектроскопии, динамического рассеяния света. Изучено влияние подготовки поверхности золота, концентрации реагентов и температуры на адгезию, длительность индукционного периода, кинетику роста, структуру и толщину пленки. Установлено, что формирование пленки происходит за счет осаждения достаточно крупных, 200–700 нм коллоидных частиц сфалерита. Показана возможность исследований с применением полученного сенсора электрохимических реакций ZnS и межфазных явлений методами EQСМ и циклической вольтамперометрии.

Ключевые слова: сфалерит, тонкие пленки, гидрохимическое осаждение, электрохимия, кварцевое микровзвешивание, динамическое рассеяние света, золото, спектроскопия

DOI: 10.31857/S0424857021120045

ВВЕДЕНИЕ

Сфалерит, ZnS, является основным минералом и природным источником цинка, и важнейшим материалом для оптоэлектроники и солнечных элементов, полупроводниковой техники, сенсоров и других применений [1–4]. Поэтому большой интерес представляет изучение поверхностных явлений и электрохимических реакций сульфида цинка [5]. Электрохимический кварцевый микробаланс или микровзвешивание (в английской аббревиатуре EQСМ), является чувствительным методом, позволяющим исследовать электрохимическое поведение и свойства границы раздела фаз, например гидрофобные свойства поверхности. Сфалерит является широкзонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3.54–3.91 эВ [6]; из-за низкой проводимости число электрохимических исследований невелико и выполнены они, например, с пастовым электродом [7, 8]. В методе EQСМ материал наносится на сенсор в виде тонкой плен-

ки, что в случае ряда сульфидных материалов является нетривиальной задачей. Сенсоры для EQСМ-измерений обычно производят многослойным напылением на кварц (AT-quartz), где внешний слой – это золото, платина либо другой материал, а в качестве промежуточных слоев напыляют хром или титан. Фирма Violin Scientific производит датчики Q-sense с внешним слоем сульфида цинка, который наносится методом осаждения из газовой фазы на титановый подслоя, однако использование этих датчиков в агрессивных растворах, в экспериментах с поляризацией [9]. Вероятно, ввиду сложности получения сенсоров с внешним сульфидным покрытием исследования методом EQСМ на сульфидах металлов почти отсутствуют.

С другой стороны, предложен ряд методов получения пленок ZnS, включая химическое осаждение из газовой фазы, молекулярно-лучевую эпитаксию [10–12], химическое осаждение из

водных растворов [10–12]. Методы последней группы наиболее просты, так как процесс можно проводить при невысоких температурах (от 25 до 100°C) с использованием простого оборудования и доступных реактивов, а также хрупких, химически- или термически нестойких подложек. В литературе имеется ряд исследований, в которых описаны способы осаждения сульфида цинка на различных подложках (оптически прозрачные стекла, Au, CdS, GaInS₂ и другие), и обсуждаются факторы, влияющие на характеристики производимых пленок [10–15]. Тем не менее, немало вопросов остается дискуссионными, включая механизм гидрохимического осаждения.

Целью нашей работы являлось создание сенсора на основе сульфида цинка для измерений методами электрохимического кварцевого микробаланса, для чего требовалось разработать простой способ нанесения пленки сульфида цинка (желательно сфалерита) на золотое покрытие QCM-датчика и показать его работоспособность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подложкой служили 5 МГц сенсоры для кварцевого микробаланса (Phillip Technologies, США), с площадью поверхности золотого электрода 1 см², совместимые с прибором QCM 200 (Stanford Research Systems, США). В качестве сульфидирующего агента служила тиомочевина, в состав раствора осаждения входили сульфат цинка, трилон-Б, pH регулировали введением концентрированного раствора NaOH. Для приготовления растворов использованы реагенты квалификации не хуже “х. ч.” и деионизованная вода. Реакционный стакан объемом 200 мл термостатировали при температуре в диапазоне 60–85°C. В типичном эксперименте после установления рабочей температуры вводили при перемешивании магнитной мешалкой 5 мл деионизованной воды, 20 мл 0.2 М ЭДТА, 2.5 мл 0.1 М сульфата цинка, 50 мл 2 М NaOH. 20 мл 1 М раствора тиомочевины добавляли в ванну перед началом регистрации QCM-сигнала.

Сенсоры подвергали предварительной обработке для активации поверхности и повышения адгезии сульфида цинка. Типичный процесс включал обработку в 50 мл ацетона в ультразвуковой ванне в течение 10 мин и промывку большим количеством воды. Поверхность золота травили в растворе пираньи (1 объем 33% H₂O₂ + 3 объема 98% H₂SO₄) либо другого реагента (2 М азотной, 1 М серной кислот, раствор сульфида натрия или NaOH) и тщательно промывали водой в ультразвуковой ванне и сушили на воздухе.

Электрохимические исследования проводились с помощью микробаланса QCM 200 и потенциостата EC 301 (Stanford Research System, США).

В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока, потенциал измерялся относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода, относительно которого приведены все потенциалы. В большинстве экспериментов рабочим раствором служил 0.05 М тетраборат натрия. Развертка потенциала производилась со скоростью 20 мВ/с в анодном, либо катодном направлении от компромиссного значения потенциала.

Изображения поверхности датчиков получены методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактной моде на сканирующем мультимодовом зондовом микроскопе Solver P-47 (NT-MDT, Москва) на воздухе при комнатной температуре. В качестве зонда использовались кремниевые кантилеверы с резонансной частотой 150–250 кГц. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) записывали на спектрометре SPECS с полусферическим энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD9 при возбуждении монохроматизированным излучением Al K_α анода рентгеновской трубки (1486.6 эВ) при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ для обзорных спектров или 10 эВ (узкие сканы). Обработку спектров выполняли с помощью программного пакета CasaXPS. Отношения элементов на поверхности определяли по обзорным спектрам с использованием эмпирических коэффициентов чувствительности. Измерения размеров частиц в реакционном растворе проводили на спектрометре a Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) с длиной волны лазерного излучения 633 нм. Спектры комбинационного рассеяния получены с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000 (Horiba, Kyoto, Japan).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение пленок ZnS на поверхность золотого напыления кварцевого датчика

На рис. 1а показаны примеры зависимости изменения частоты сенсора с Au-покрытием в реакционных средах с разной температурой и составом. Начальный сдвиг частоты связан с перемещением сенсора в раствор, затем частота остается практически постоянной в течение минут или часов, после чего частота уменьшается с медленно уменьшающейся скоростью, связанной с ростом массы электрода в ходе роста пленки сульфида цинка. Индукционный период осаждения ожидается уменьшается, а скорость осаждения возрастает с повышением температуры и концентрации ионов цинка в растворе, а также с ростом концентрации щелочи (не показано). На рис. 1б показаны изменения гидродинамического диаметра частиц, определенные с помощью динамического рассеяния света (ДРС) в пробах, отбираемых из раствора и измеренных при той же температуре. Можно видеть, что индукционный период также

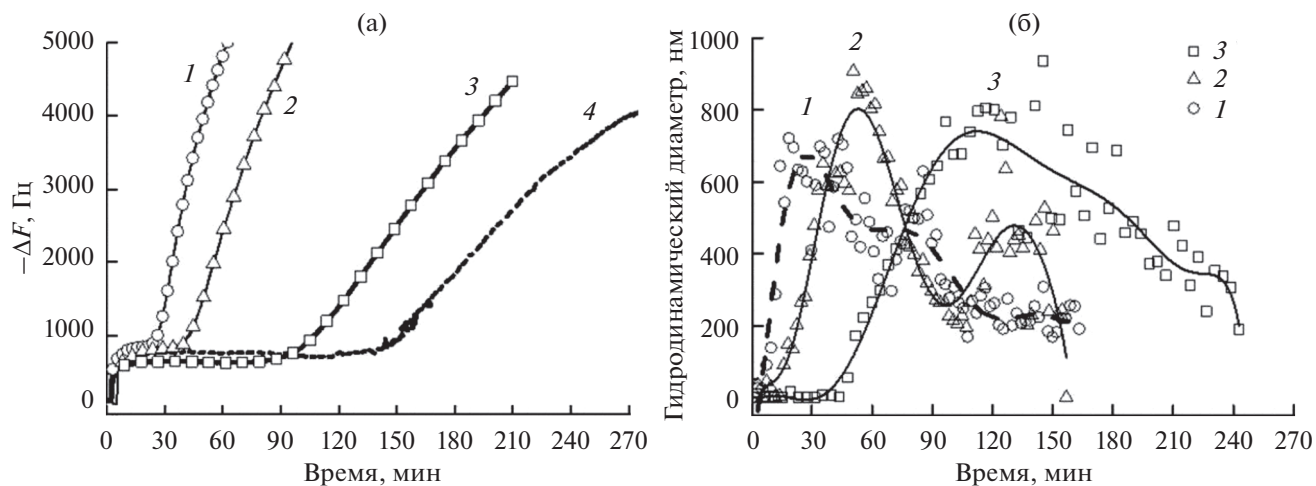


Рис. 1. Изменение частоты колебаний кварцевого датчика (а) и кинетика изменения размеров частиц в объеме раствора по данным DLS (б). Условия проведения эксперимента: 2.5 мМ $ZnSO_4$, температура, °С: 85 (1), 75 (2) и 65 (3); 1.0 мМ $ZnSO_4$, 65°С (4). 0.04 М Na_2EDTA , 0.2 М тиомочевина, 1 М $NaOH$.

имеет место, но он заметно короче. Зависимости проходят через максимум, после которого уменьшение размера частиц объясняется, очевидно, потерей агрегативной стабильности золя и осаждением более крупных частиц. Положение максимума во времени примерно совпадает с окончанием индукционного периода для роста пленки на сенсоре. Таким образом, очевидным становится механизм осаждения, который заключается не в параллельном росте частиц на поверхности датчика и растворе, а осаждении на золотой подложке сформировавшихся крупных частиц.

На рис. 2 представлены изображения полученных пленок в АСМ, которые показывают, что размер осажденных частиц составляет 200–800 нм, растет с понижением температуры и примерно коррелирует с гидродинамическим диаметром частиц перед максимумами на рис. 1б, хотя и не полностью совпадает. При более медленном осаждении (рис. 1г) размер частиц снижается, а однородность увеличивается. В общем, эти результаты согласуются с механизмом образования пленки за счет осаждения из раствора крупных частиц.

Следует ожидать, что изменение частоты dF прямо пропорционально изменениям массы датчика за счет осаждения сульфида на поверхности (при условии, что это масса распределена равномерной, тонкой и плотной пленкой) [16–19]:

$$dm = u dF. \quad (1)$$

На рис. 3 показано изображение просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) поперечного среза датчика с нанесенной пленкой ZnS , осаждение которой сопровождалось падением частоты на 6700 Hz. Осажденный материал имеет хорошую адгезию к золотому покрытию и плотную структуру, несколько разрыхляющуюся в

верхних слоях. Толщина пленки составила 240 нм и отсюда можно определить, что коэффициент u (определяется эмпирически) имеет величину 18.4 нг/(Гц см²). Таким образом, толщину пленки в разных условиях осаждения можно рассчитать по уравнению:

$$h = \frac{dm}{Sp} = \frac{u dF}{Sp} = \frac{18.4 \text{ (нг/см}^2\text{)} dF \text{ (Гц)}}{Sp} = 0.0453 \text{ нм/Гц } dF, \quad (2)$$

где ρ — плотность, для сульфида цинка 4.06 г/см³, S — площадь поверхности золотого напыления на датчике — 1 см².

Важно отметить, что толщина пленки и размер осаждающихся частиц имеют близкие размеры, т.е. пленка состоит из монослоя частиц сульфида цинка. Тем не менее, не исключено, что может продолжаться рост частиц, иммобилизованных на датчике, или осаждение в ходе длительной реакции более тонких частиц, остающихся в растворе, что приводит к заполнению пространства между осажденными частицами и формированию сплошного слоя ZnS (рис. 3).

Влияние параметров синтеза на характеристики пленки ZnS

Хорошая адгезия и меньшее время до начала роста пленки отвечает следующему порядку заполнения ванны: вода, щелочь, Na_2EDTA , сульфат цинка, раствор тиомочевины, держатель с QCM-датчиком. Если он нарушался, индукционный период мог возрастать в несколько раз, а качество пленки падать. Длительность индукционного периода сокращалась, а скорость последующего ро-

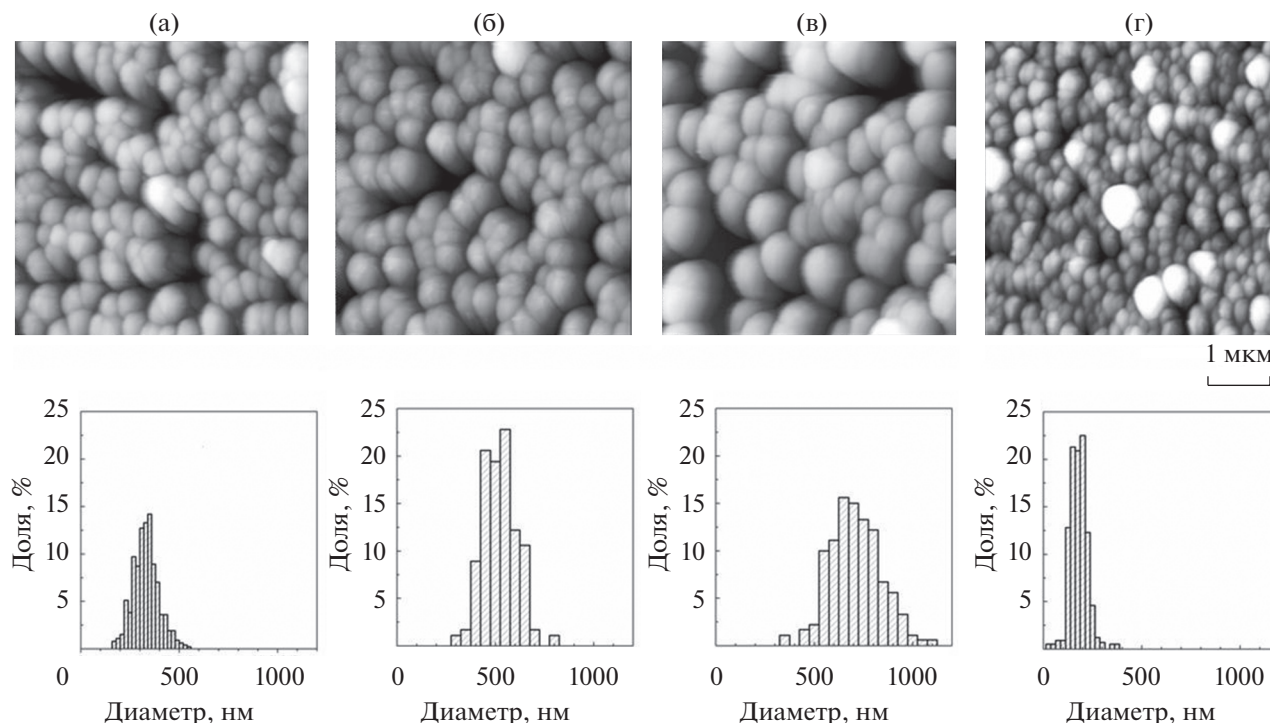


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пленок ZnS (сверху): (а) 2.5 мМ ZnSO₄, 85°С; (б) 2.5 мМ ZnSO₄, 75°С; (в) 2.5 мМ ZnSO₄, 65°С; (г) 65°С, 1.0 мМ ZnSO₄. Соответствующие гистограммы распределения по размерам зерен (снизу).

ста увеличивалась с повышением концентрации реагентов и температуры, причем наибольшее влияние эти параметры оказывали на индукционный период. Это тоже означает, что последний контролируется химической стадией, в отличие от осаждения и роста пленки.

Было установлено, что способ предварительной обработки поверхности золота существенно влияет на процесс осаждения и качество пленки. Так, сульфидизация поверхности приводила к плохой адгезии, а обработка щелочью – к пористости пленки, как и следы органических загрязнений. Недостаточная отмывка водой после кислотной обработки увеличивала индукционный период. Травление раствором пираньи оказалось оптимальным и было выбрано для получения пленок ZnS; все приведенные в работе данные соответствуют сенсору с предварительной обработкой в пиранье.

Анализ осажденных пленок спектроскопическими методами

На рис. 4 приведены типичные рентгеновские фотоэлектронные спектры, сульфида цинка, осажденного на Au-поверхности сенсора. В обзорных спектрах присутствуют линии цинка и серы, а также кислорода и углерода от загрязнений поверхности (рис. 4а). При толщине слоя сульфида цинка менее 180 нм в спектрах появляются линии золота, видимого, вероятно, из-за неполного по-

крытия поверхности частицами. В случае более толстых пленок золото в спектрах не наблюдается. Соотношение интенсивностей линий S 2p и Zn 3p отвечает составу пленки с небольшим избытком серы – атомное отношение Zn/S лежит в интервале 0.85–0.95 для всех составов ванны и температур. Дефицит металла на поверхности является общим явлением, вызванным окислением

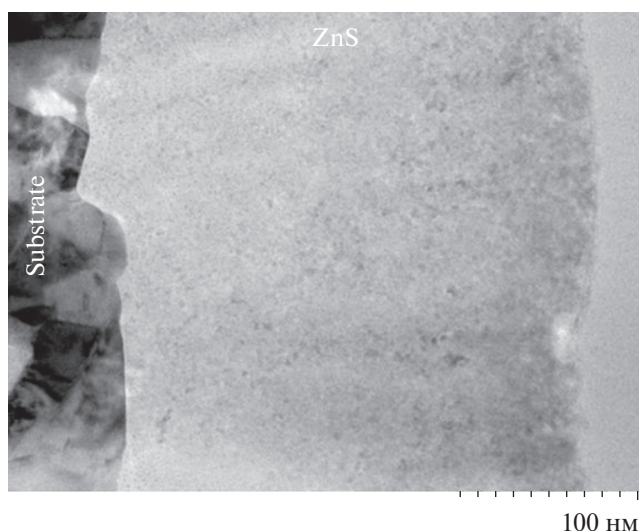


Рис. 3. Изображение поперечного среза датчика с осажденной пленкой ZnS, полученное методом ПЭМ. Условия осаждения: 2.5 мМ ZnSO₄, 0.04 М Na₂EDTA, 0.2 М тиомочевина, 1 М NaOH, 65°С.

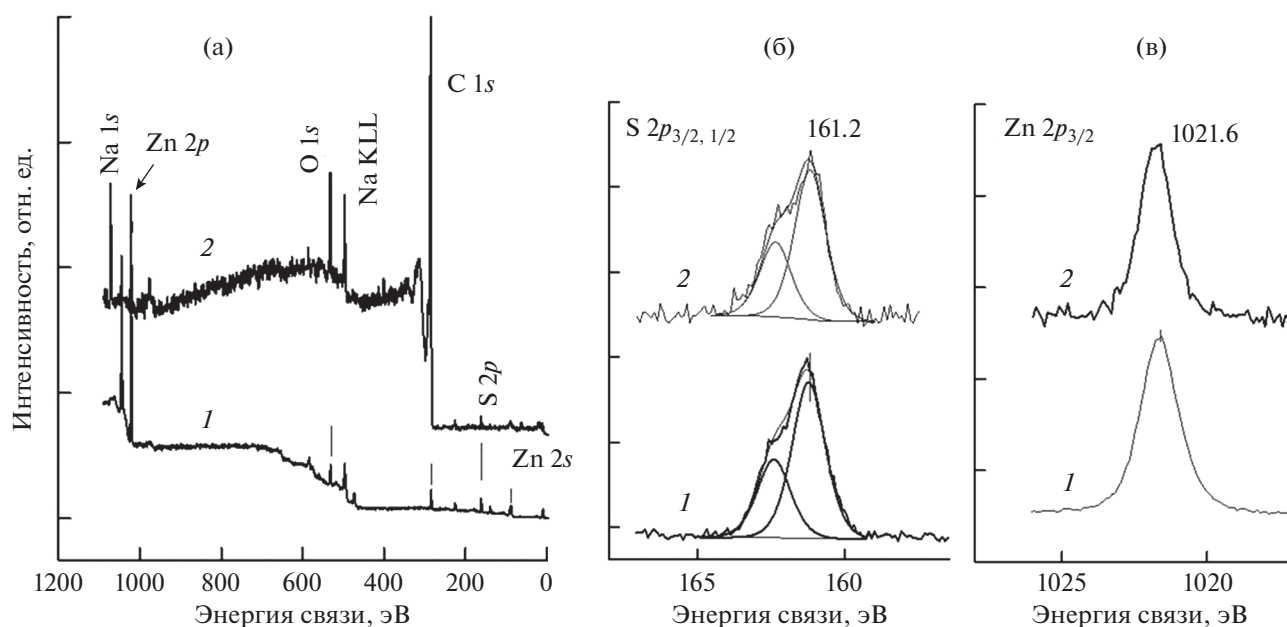


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (1) QCM-сенсора, покрытого пленкой сульфида цинка, толщиной ~230 нм, и (2) частиц, образующихся в объеме раствора.

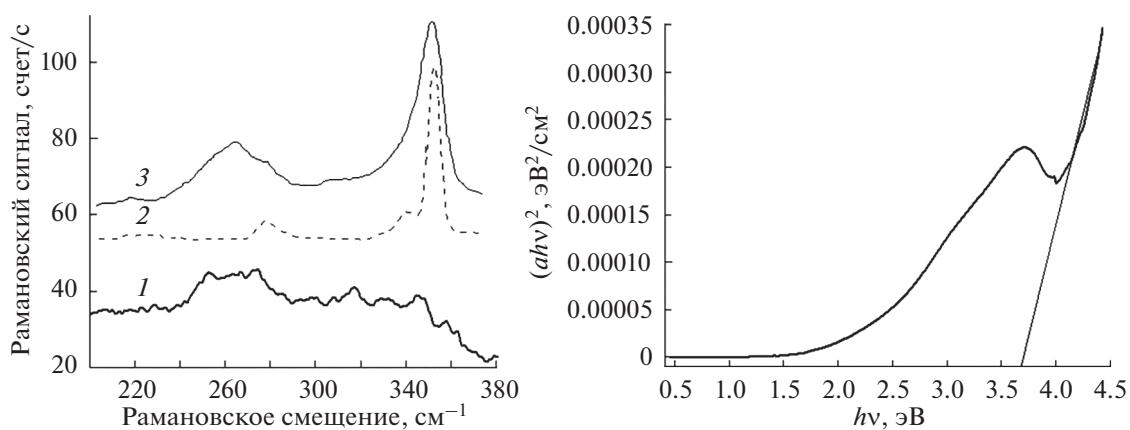


Рис. 5. (а) КР-спектр пленки ZnS, осажденной на поверхность кварцевого QCM-датчика (1), и литературные данные для вюрцита (2) и сфалерита (3) [19]. (б) УФ-вид спектр в координатах Тауца пленки сульфида цинка, осажденной из типичной ванны на оптически прозрачное стекло.

сульфидов [20]. Спектры высокого разрешения $S 2p$ и $Zn 2p$ практически одинаковы для всех образцов с достаточно узкими линиями и энергиями связи 161.2 и 1021.6 эВ для $S 2p_{3/2}$ и $Zn 2p_{3/2}$, соответственно, что характерно для сульфида цинка. Практически такой же состав имели частицы сульфида, полученные высушиванием раствора (рис. 4б); в спектрах есть также линии компонентов раствора (натрия, углерода и азота тиомочевина и т.п.).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) пленок не имеют интенсивного пика в области 350–360 см^{-1} ввиду недостаточной кристалличес-

сти образца, но вид спектра в области 240–280 см^{-1} характерен для сульфида цинка в кубической сингонии, т.е. сфалерита, а не вюрцита (рис. 5а). Оптический спектр частиц, образующихся в растворе и осажденных на стекло, построенный в координатах Тауца, показывает (рис. 5б), что данный сульфид цинка имеет прямую запрещенную зону шириной 3.6 эВ, как у сфалерита.

Вольтамперометрические и EQCM кривые

EQCM и циклические вольт-амперные кривые сенсора с покрытием ZnS в боратном раство-

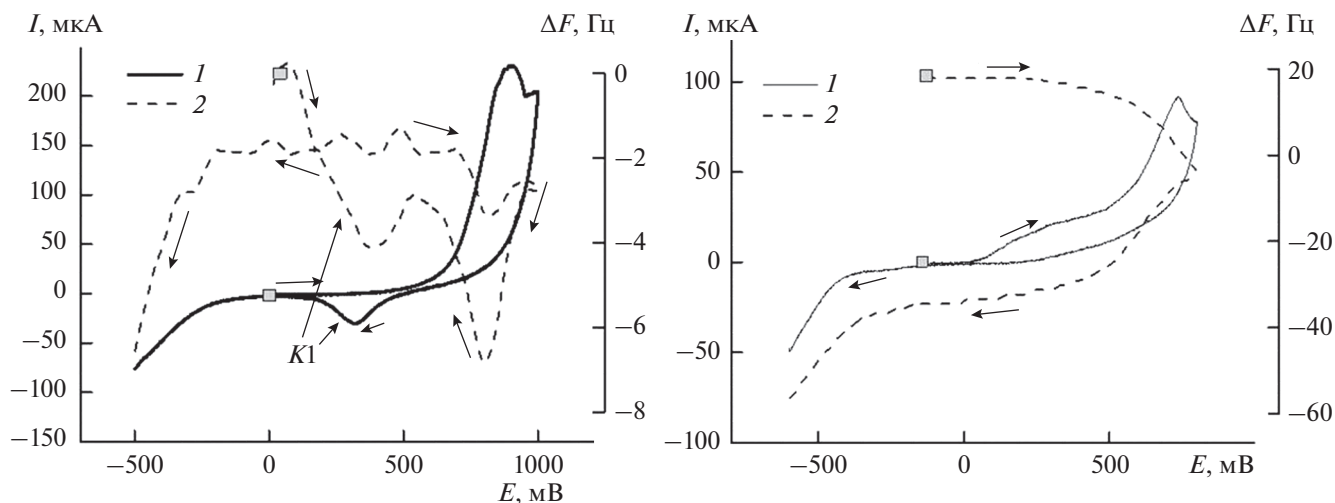


Рис. 6. Кривые циклической вольтамперии (1) и частоты колебаний кварцевого датчика (2). В 0.05 М боратном буфере (а) и 0.05 М боратном буфере + 5×10^{-5} бутиловый ксантогенат калия (б). Поверхность электрода – золотое напыление на кварце, покрытое слоем сульфида цинка.

ре приведены на рис. 6а. На вольт-амперной зависимости область анодных токов отвечает окислению и растворению сульфида цинка [7, 8], последующему выделению кислорода и окислению золота [20], а при изменении потенциала в обратном направлении – восстановлению оксидов золота, чему отвечает анодный пик K1 [21–23]. Эти процессы сопровождаются соответствующими изменениями частоты сенсора. В том случае, если развертка потенциала не выполнялась далее 800 мВ в анодном направлении, на вольт-амперных кривых не наблюдается электрохимических реакций золота, поскольку слой сульфида цинка не разрушается в той степени, чтобы обнажить поверхность золотого напыления. Таким образом, полученный датчик имеет устойчивость в данном растворе в интервале значений потенциала $-500 \dots +800$ мВ.

Полученный нами EQCM-сенсор планируется в дальнейшем применять для изучения поверхностных явлений и процессов, протекающих при условиях флотации, где одним из распространенных активаторов является бутиловый ксантогенат калия. В предварительных экспериментах с добавлением его в рабочий раствор появляется плечо анодного тока, начинающееся от 100 мВ (рис. 6б), отвечающее окислению адсорбированных ионов ксантогената, в данном случае скорость процесса лимитируется диффузией. Снижение частоты сенсора в анодной области связано, вероятно, с адсорбцией на поверхности бутилового ксантогената и диксантогена, образующегося при окислении. Снижение частоты сенсора в катодной области, вероятно, вызвано ад-

сорбцией ионов H_3O^+ . Данные процессы требуют более детального изучения и выходят за рамки настоящей работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были подобраны условия синтеза и предварительной подготовки поверхности золота для формирования тонкой, однородной пленки сфалерита и получен сенсор с покрытием ZnS, работоспособность которого показана с помощью EQCM и циклической вольтамперометрии (ЦВА). Установлено влияние способа обработки поверхности на адгезию и качество покрытия. Показано, что наилучшее прилипание и равномерность покрытия достигается при травлении QCM-датчика раствором пираньи. Наличие сульфидной серы и следов углеводородов на подложке перед осаждением препятствуют равномерной и плотной адгезии. Методами ДРС и QCM показано, что осаждение частиц сульфида цинка на поверхность датчика начинается в момент потери коллоидной устойчивости частиц, образующихся в жидкой фазе, а методами РФЭС, КР и оптической спектроскопии, что полученный сульфид цинка представляет собой сфалерит с шириной запрещенной зоны 3.6 эВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-17-00135.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы не имеют конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tyrakowski, C.M. and Snee, P.T., Ratiometric CdSe/ZnS Quantum Dot Protein Sensor, *Anal. Chem.*, 2014, vol. 86, p. 2380.
2. Dehghani, Z., Nazerdeylami, S., Saievar-Iranizad, E., and Majles Ara, M.H., Synthesis and investigation of nonlinear optical properties of semiconductor ZnS nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solids.*, 2011, vol. 2, p. 1008.
3. Borah, J.P. and Sarma, K.C., Optical and Optoelectronic Properties of ZnS Nanostructured Thin Film, *Acta Phys. Pol. A*, 2008, no. 4, vol. 114, p. 713.
4. Ke, W., Stoumpos, C.C., Logsdon, J.L., Wasielewski, M.R., Yan, Y., Fang, G., and Kanatzidis M.G., TiO₂-ZnS Cascade Electron Transport Layer for Efficient Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, vol. 138, p. 14998.
5. Mikhlin, Y., Karacharov, A., Vorobyev, S., Romanchenko, A., Likhatski, M., Antsiferova, S., and Markosyan, S., Towards understanding the role of surface gas nanostructures: Effect of temperature difference pretreatment on wetting and flotation of sulfide minerals and Pb-Zn ore, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, p. 1362.
6. Mikhlin, Yu., Karacharov, A., Tomashevich, Ye., and Shchukarev, A., Interaction of sphalerite with potassium *n*-butyl xanthate and copper sulfate solutions studied by XPS of fast-frozen samples and zeta-potential measurement, *Vacuum*, 2016, vol. 125, p. 98.
7. Ahlberg, E. and Asbjornsson J., Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of sphalerite, *Hydrometallurgy*, 1994, vol. 36, p. 19.
8. Zhuo, C. and Roe-Hoan, Y., Electrochemistry of copper activation of sphalerite at pH 9.2, *Int. J. Miner. Process.*, 2000, vol. 58, p. 57.
9. Teng, F., Liu, Q., and Zeng, H., In situ kinetic study of zinc sulfide activation using a quartz crystal microbalance with dissipation (QCM-D), *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, vol. 368, no. 1, p. 512.
10. O'Brien, P. and McAleese, J., Developing an understanding of the processes controlling the chemical bath deposition of ZnS and CdS, *J. Mater. Chem.*, 1998, vol. 8, no. 11, p. 2309.
11. Doña, J.M., Process and Film Characterization of Chemical-Bath-Deposited ZnS Thin Films, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, no. 1, p. 205.
12. Hodes, G., *Chemical solution deposition of semiconductor films*, N.Y., Basel: Marcel Dekker, Inc., 2002. 376 p.
13. Agawane, G.L., Kim, S.S., Sung, M., Suryawanshi, M.P., Gurav, K.V., Moholkar, A.V., Lee, J. Y., Ho, Y.J., Patil, P.S., and Hyeok, K.J., Green route fast synthesis and characterization of chemical bath deposited nanocrystalline ZnS buffer layers, *Curr. Appl. Phys.*, 2003, vol. 13, no. 5, p. 850.
14. Akhtar, M.S., Malik, M.A., Riaz, S., Naseem, S., and O'Brien, P., Optimising conditions for the growth of nanocrystalline ZnS thin films from acidic chemical baths, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, vol. 30, p. 292.
15. Bayer, A., Boyle, D.S., and O'Brien, P., In situ kinetic studies of the chemical bath deposition of zinc sulfide from acidic solutions, 2002, *J. Mater. Chem.*, 2002, vol. 12, p. 2940.
16. Sauerbrey, G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Z. für Physik*, 1959, bd 55, no. 2, s. 206.
17. Hinsberg, W.D., Willson, C.G., and Kanazawa, K.K., Measurement of Thin-Film Dissolution Kinetics Using a Quartz Crystal Microbalance, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, p. 1448.
18. Mengsu, Y., Thompson, M., and Duncan-Hewitt, W.C., Interfacial properties and the response of the thickness-shear-mode acoustic wave sensor in liquids, *Langmuir*, 1993, vol. 9, no. 3, p. 802.
19. Cheng, Y.C., Jin, C.Q., and Gao, F., Raman scattering study of zinc blende and wurtzite ZnS, *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 106, p. 123505.
20. Mikhlin, Y., X-ray photoelectron spectroscopy in mineral processing studies, *Applied Sciences*, 2020, vol. 10, p. 5138.
21. Doyle, R.L. and Lyons, M.E.G., The mechanism of oxygen evolution at superactivated gold electrodes in aqueous alkaline solution, *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 18, p. 3271.
22. Adžić, R.R., Strbac, S., and Anastasijević, N., Electrocatalysis of oxygen on single crystal gold electrodes, *Mater. Chem. Phys.*, 1989, vol. 22, no. 3–4, p. 349.
23. Burke, L.D., Ahern, A.J., and O'Mullane, A.P., High Energy States of Gold and their Importance in Electrocatalytic Processes at Surfaces and Interfaces, *Gold Bulletin*, 2002, vol. 35/1, p. 3.