

УДК 541.13

Г. А. РАГОЙША<sup>1</sup>, Е. Н. АНИСКЕВИЧ<sup>1,2</sup>,  
Е. А. СТРЕЛЬЦОВ<sup>2</sup>**ПОДПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ОСАЖДЕНИЕ (*upd*)  
МЕТАЛЛОВ НА ХАЛЬКОГЕНИДЫ МЕТАЛЛОВ**<sup>1</sup>*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*<sup>2</sup>*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Подпотенциальному осаждению (*upd*) металлов на металлы посвящено большое количество публикаций как оригинальных работ, так и обзорных статей и монографий. Имеется также обширная литература о подпотенциальном осаждении металлов на теллур. Данная работа заполняет пробел в публикациях по процессам *upd* металлов на халькогениды металлов. Рассмотрены недостаточно освещенные в литературе вопросы терминологии, установленный недавно эффект влияния размеров частиц подложки на осаждение адатомного слоя кадмия на наноразмерные частицы сульфида и селенида кадмия, а также возможности применения *upd* для измерения площади электроактивной поверхности халькогенидов и контроля фазового состава электроосаждаемого теллурида висмута.

Underpotential deposition (*upd*) of metals on metals is a well reviewed field of electrochemistry. Underpotential deposition of metals on tellurium was also widely covered in literature. This article fills the gap which existed in the presentation of *upd* of metals on metal chalcogenides in the earlier reviews. The review covers the polysemantic terminology of *upd*, a recently discovered size effect in *upd* of cadmium on CdSe and CdS nanoparticles and applications of the *upd* for evaluation of electroactive surface area of metal chalcogenides and the phase composition control in bismuth telluride electrodeposition.

*Ключевые слова:* подпотенциальное осаждение; *upd*; катодное осаждение металлов; адатомные слои; халькогениды металлов.

*Keywords:* underpotential deposition; *upd*; cathodic deposition of metals; adlayers; metal chalcogenides.

Подпотенциальное осаждение (*underpotential deposition, upd* – англ.) – процесс ограниченного ультратонким поверхностным слоем электроосаждения материала на инородную подложку при потенциале электрода, большем потенциала Нернста, в случае катодного *upd*, или меньшем потенциала Нернста, в случае анодного *upd*. В результате подпотенциального осаждения на поверхности электрода обычно получают моноатомный слой, который называют адатомным слоем (*adlayer* – англ.). Большая часть изученных процессов *upd* относится к катодному осаждению адатомных слоев металла на поверхность

другого металла, более благородного по сравнению с осаждаемым [1–4]. Хорошо изучен также процесс *upd* атомов водорода на поверхность металлических электродов, который широко используется в электрохимии для измерения площади реальной поверхности электродов, прежде всего платиновых [5]. Существенное достоинство подпотенциального осаждения как средства измерения реальной поверхности электродов то, что *upd* выявляет именно электроактивную поверхность электрода. Величина электроактивной поверхности, измеренной по величине заряда, расходуемого на формирование адатомного слоя, может отличаться от «реальной» поверхности, рассчитанной другими методами, например обработкой снимков поверхности электрода, полученных методами зондовой микроскопии, но именно она позволяет получать точные значения кинетических параметров электрохимических реакций. Из анодных процессов *upd* наибольшее значение имеет получение адатомных слоев кислорода, которое используют для измерения реальной поверхности, например Au-электродов [5], а также для управления каталитической активностью электродных материалов [6]. В электрокатализе *upd* является средством не только управления каталитическими свойствами электродов, но и придания поверхности электрода повышенной устойчивости к коррозии [7].

Термин «*underpotential deposition*» и его дословный перевод на русский язык «подпотенциальное осаждение» — не вполне удачны, так как катодные процессы *upd* протекают при большем потенциале, чем соответствующий потенциал Нернста («над» потенциалом Нернста, а не «под» ним). Несоответствие исторически получилось в результате использования в течение длительного времени разных стандартов измерения потенциала электрода и отображения вольтамперограмм. Пытаясь избежать данного логического несоответствия, некоторые авторы, пишущие на русском языке о *upd*, используют термин «недонапряжение» для обозначения отличия условий формирования адатомного слоя от условий электроосаждения массивной фазы. Данный интуитивно возможно более понятный и удобный термин мы не рекомендуем использовать, так как в нем термодинамическая величина (электродный потенциал) подмечена электростатической величиной (напряжение — это разность электрических потенциалов). Аналогичная подмена электродного потенциала электрическим напряжением в термине «перенапряжение» уже многие десятилетия служит одним из источников путаницы при рассмотрении фундаментальных вопросов электрохимии (о проблемах, связанных с интерпретацией электродного потенциала как электростатической характеристики, см. [8]). Термин «перенапряжение» используют в электрохимической литературе для обозначения отклонения потенциала электрода от потенциала Нернста в направлении, противоположном подпотенциальному сдвигу. Заметим, что соответствующий «перенапряжению» термин в английском языке «*overpotential*» происходит от электродного потенциала, а не разности электрических потенциалов. Использование в русскоязычной литературе термина «перенапряжение» в значении,

эквивалентном «overpotential», не должно быть оправданием для внедрения другого, пока еще редко используемого термина с аналогичной неточностью.

Неточность и трудная переводимость термина «underpotential deposition» частично компенсируется тем, что в разных языках вместо самого термина и его перевода используют англоязычную аббревиатуру *upd*, которая фактически становится международным термином и в качестве термина пишется строчными буквами, а не заглавными, как аббревиатура. Рекомендация ряда редакторов электрохимических журналов о написании *upd* как самостоятельного термина принята и в журнале Международного союза теоретической и прикладной химии, создающего стандарты в области химической номенклатуры (см. статью [9] Г. Инзелта, известного электрохимика и эксперта ИЮПАК).

В данной работе термины «подпотенциальное осаждение» и «*upd*» используются как синонимы. Термин «*upd*» широко применяется в устной речи русскоязычными электрохимиками. По отмеченным выше причинам, а также в связи с удобством использования наиболее короткого термина, с учетом ожидаемого увеличения количества публикаций о *upd* можно полагать, что он закрепится в оригинальном написании подобно другим заимствованным терминам, которые в русскоязычной научной литературе традиционно пишутся буквами латинского алфавита без перевода на русский язык (*in situ*, *ex situ*, *ab initio* и др.).

На рис. 1 представлены типичные циклические вольтамперограммы (ЦВА) электрохимически обратимых (рис. 1, а) и необратимых (рис. 1, б) процессов *upd*. На графиках обозначены потенциал *upd*,  $E_{upd}$ , а также потенциал Нернста,  $E(\text{Me}^{z+}/\text{Me})$  (при потенциале Нернста ионы металла в растворе находятся в равновесии с фазой металла). Разность  $\Delta E_{upd}$  между  $E_{upd}$  и  $E(\text{Me}^{z+}/\text{Me})$  называют подпотенциальным сдвигом (*underpotential shift* – англ.). Правее линии, соответствующей потенциалу Нернста, фаза металла термодинамически неустойчива и подвергается анодному окислению (данному процессу соответствует первый анодный пик), а катодное осаждение и анодное окисление адатомного слоя того же металла протекают при значительно большем потенциале. В электрохимически обратимых процессах катодное осаждение адатомного слоя и его анодное окисление при разном направлении сканирования потенциала могут протекать при одном и том же потенциале (рис. 1, а), а в электрохимически необратимых процессах катодное осаждение и анодное окисление адатомного слоя протекают в неперекрывающихся областях потенциала.

Обратимость реакции при потенциале *upd* в исследовании отклика процессов *upd* на переменном токе проявляется в наличии в эквивалентной электрической схеме электрической емкости  $C_a$  в фарадеевской ветви схемы (в части схемы, обеспечивающей протекание тока через последовательно соединенные сопротивление межфазного переноса заряда  $R_{ct}$ , адсорбционную емкость  $C_a$  и импеданс диффузии  $Z_w$ , параллельно току зарядки элект-

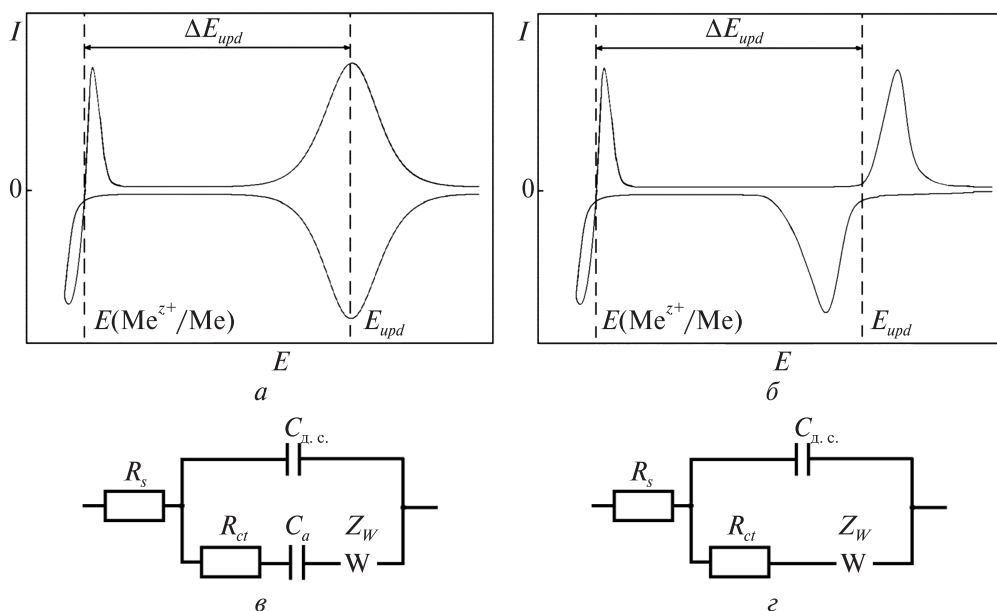


Рис. 1. Типичные ЦВА (а, б) и эквивалентные электрические схемы (в, з) электрохимически обратимого (а, в) и необратимого (б, з) *upd*

трической емкости двойного электрического слоя  $C_{д.с.}$  на межфазной границе электрод|электролит) (рис. 1, в) [10–12]. Необратимому *upd* соответствует схема Рэндлса без емкости  $C_a$  в фарадеевской ветви (рис. 1, з). Обратимым процессам *upd*, сопровождающимся адсорбцией анионов на адатомных слоях, соответствуют более сложные эквивалентные схемы с двумя адсорбционными емкостями и двумя сопротивлениями межфазного переноса заряда [13–14], которые в данной работе не будут рассмотрены, так как на халькогенидах металлов *upd* металлов протекает необратимо и не порождает адсорбционной емкости в отклике на переменном токе.

Интерес к *upd* в последнее время активно растет в связи с установленной перспективностью использования процессов электроосаждения адатомных слоев в качестве инструмента для атомной сборки наноматериалов [15–24]. Подпотенциальное осаждение имеет собственный ограничитель толщины слоя осаждаемого материала. При подпотенциальном осаждении металла толщина осаждаемого слоя, как правило, равна диаметру атома металла, причем рост трехмерных зародышей фазы металла надежно исключается их термодинамической неустойчивостью при потенциале *upd*.

Как инструмент атомной сборки полупроводниковых наноматериалов особенно важны процессы *upd*, в которых соединяются атомные слои металлов и неметаллов. В качестве неметаллической подложки, склонной к формированию на ней адатомных слоев металлов, хорошо изучен теллур. Особенности и

закономерности формирования адатомных слоев металлов на теллуре обобщены в работе [25]. Подпотенциальный сдвиг в процессах *upd* металлов на инородных металлах обычно коррелирует с разностью работ выхода металла, используемого в качестве подложки, и осаждаемого металла [1], а для подпотенциального сдвига в *upd* металлов на теллуре характерны корреляция с величиной свободной энергии образования теллуридов металлов и отсутствие корреляции с величинами разностей работ выхода электронов из подложки и осаждаемого металла. Указанная особенность связана с большей ролью локальных (ковалентных) взаимодействий между атомами осаждаемого металла и атомами теллура подложки. По этой же причине электроосаждение адатомных слоев металлов на адатомные слои теллура проявляет значительное сходство с электроосаждением на массивный теллур [26].

Электрохимическая сборка наночастиц халькогенидов из атомных слоев металла и халькогена выполнялась в уже довольно большом количестве работ (см. [16–19; 27]), однако закономерности *upd* в работах, посвященных послойному электроосаждению халькогенидов, обычно рассматривают лишь для первого цикла осаждения атомных слоев. Хотя электроосаждение атомных слоев металла на поверхность халькогенида металла, формируемого при атомной сборке, в силу значительной роли локальных взаимодействий проявляет много сходства с электроосаждением на атомный слой халькогена, у *upd* металлов на халькогене и халькогениде есть и различия. Далее мы рассмотрим особенности *upd* металлов на ряде халькогенидов, которые были исследованы в работах, выполненных целенаправленно, в связи с изучением закономерностей и особенностей *upd* на разных материалах.

### **Pb *upd* на PbTe**

На рис. 2 представлены ЦВА Pb *upd* на PbTe в сравнении с Pb *upd* на Te [28]. Pb *upd* на PbTe (катодный пик  $C_2$ ) протекает при значительно большем потенциале, чем *upd* на теллуре (катодный пик  $C_1$ ), при этом потенциалы анодного окисления адатомных слоев на обоих типах подложек существенно не различаются (анодный пик  $A$ ).

Интересной особенностью Pb *upd* на Te является изменение катодной части ЦВА при многократном циклировании: величина тока в области пика  $C_1$  несколько уменьшается, но нарастает ток в области, соответствующей Pb *upd* на PbTe, что обусловлено постепенным превращением адатомного слоя  $Pb_{ad}$  в теллурид свинца и последующим Pb *upd* на формирующемся PbTe. Как будет показано в следующем разделе, характерная эволюция пика Pb *upd* на Te при циклическом изменении потенциала электрода является удобным средством идентификации примеси элементарного теллура в теллуриде в тех случаях, когда рентгеновская дифракция не позволяет надежно различать фазы теллура и теллурида металла.

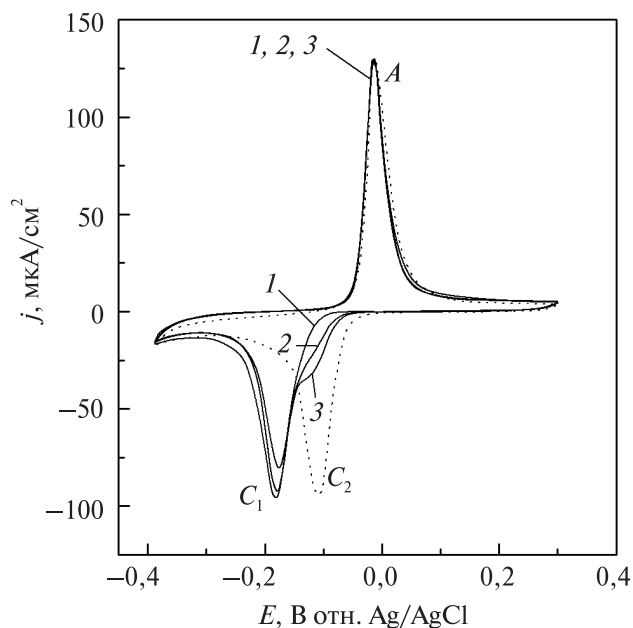


Рис. 2. ЦВА Те (сплошные линии: 1 – 1-й скан; 2 – 8-й скан; 3 – 15-й скан) и PbTe-электрода (пунктир) в растворе 0,05М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ М HNO}_3$ ;  $dE/dt = 20 \text{ мВ с}^{-1}$

### Pb и Bi *upd* на $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

На рис. 3 представлены ЦВА Pb и Bi *upd* на  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -электродах, полученных электроосаждением  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в разных режимах [29].

Режим электроосаждения существенно влияет на величину реальной поверхности, что проявляется в разных величинах плотности тока, рассчитанной

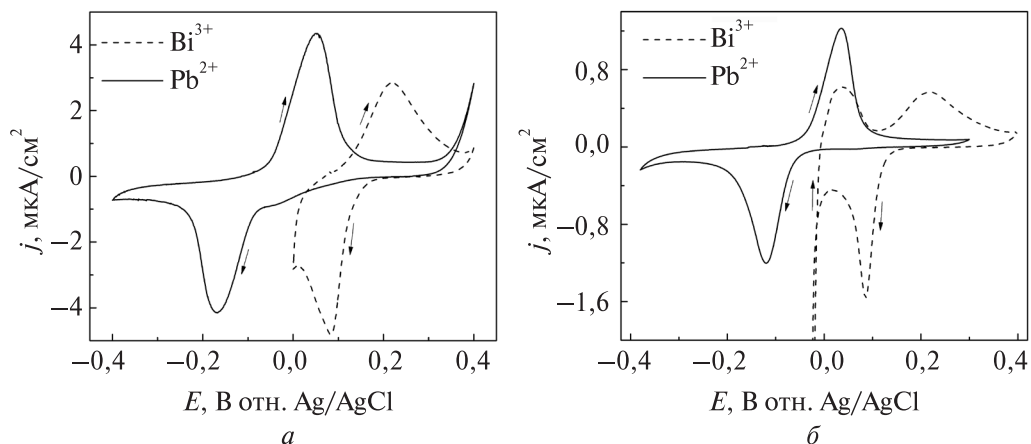


Рис. 3. ЦВА Bi (пунктир) и Pb (сплошная линия) *upd* на  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , полученном электроосаждением на стальную подложку в потенциодинамическом режиме из раствора с соотношением Bi : Te = 5 : 1 (а) и импульсным электроосаждением из раствора со «стехиометрическим» соотношением Bi : Te = 2 : 3 (б):  $dE/dt = 50 \text{ мВ с}^{-1}$ , плотность тока рассчитана на площадь геометрической поверхности

на площадь геометрической поверхности (рис. 3, *а, б*). В электрохимических исследованиях неопределенность величины электроактивной поверхности электродов обычно сильно затрудняет сопоставление их свойств. Ограничение *upd* моноатомным слоем на поверхности электрода позволяет легко устранять данную неопределенность путем расчета реальной поверхности [30] и последующего отнесения величин тока к реальной поверхности, как показано на рис. 4, *а*, где сопоставлены процессы *Pb upd* на теллуре и теллуриде висмута. Различие в характере ЦВА *Pb upd* на *Te* и *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*, показанное на данном рисунке, оказалось полезным для идентификации примесей фазы теллура в теллуриде висмута.

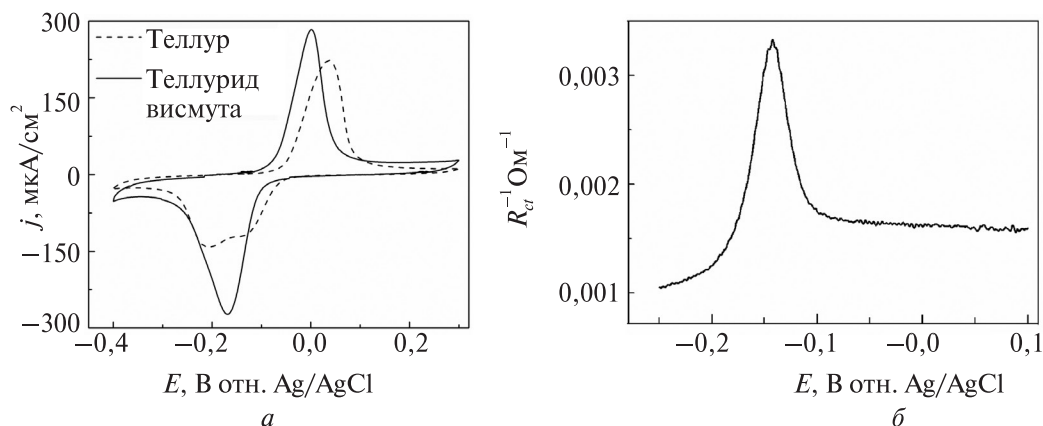


Рис. 4. ЦВА (циклы, соответствующие устоявшемуся режиму *upd*) *Pb upd* на *Te* (пунктир) и *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* (сплошная линия) (*а*); обратная величина сопротивления межфазного переноса заряда как функция потенциала в процессе катодного осаждения адатомного слоя *Pb* на *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* (*б*): плотность тока рассчитана на площадь реальной поверхности

Идентификацию фазового состава электроосаждаемых материалов обычно проводят методом рентгенофазового анализа. Однако в случае теллурида висмута и теллура рентгенограммы содержат почти идентичные основные пики (рис. 5), поэтому различать их приходится по малоинтенсивным пикам. Наночастицы *Te* и *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* могут быть неразличимыми по дифракции рентгеновских лучей [31]. Трансформация катодного пика на ЦВА *Pb upd* на *Te* в двугорбый пик при циклическом сканировании потенциала в области *upd* обусловлена способностью теллура претерпевать химическое превращение в теллурид при взаимодействии с адатомами *Pb<sub>ad</sub>*. В отличие от теллура *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*, который сам по себе является теллуридом, не вступает в химическое взаимодействие с осаждаемым на него *Pb<sub>ad</sub>*, поэтому ЦВА *Pb upd* на *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*, свободном от примеси теллура, сохраняет правильную форму пика при многократном циклировании. Возможность различить фазы теллура и теллурида висмута по характеру трансформации ЦВА *Pb upd* на них в циклах сканирования потенциала,

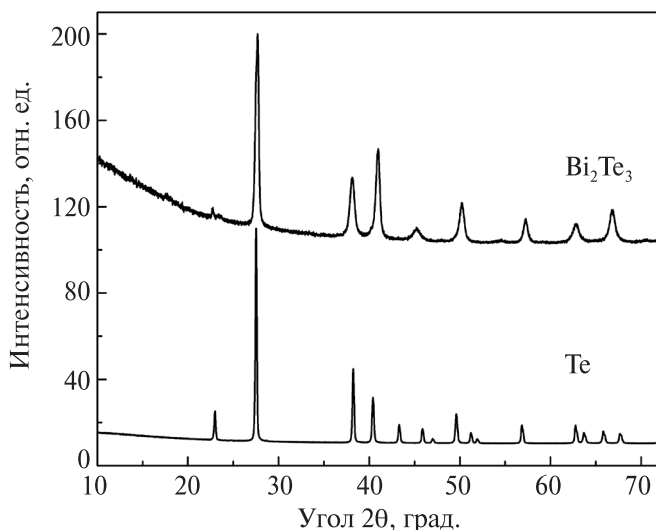


Рис. 5. Рентгенограммы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , полученного методом электрохимического импульсного осаждения, и химически осажденного  $\text{Te}$

таким образом, является интересным примером кинетического вольтамперометрического анализа, позволяющего идентифицировать объекты при очень близких потенциалах катодных и анодных реакций.

Изучение подпотенциального осаждения висмута на теллурид висмута позволило лучше понять механизм электроосаждения теллурида висмута [29]. Данный процесс практически очень важен, поскольку теллурид висмута — один из лучших термоэлектриков. Ранее [32] полагалось, что при электроосаждении  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  на поверхность стали элементарный висмут участвует в электроосаждении как промежуточное вещество. В то же время известно [29], что электроосаждение теллурида на поверхность стали может происходить в области пика анодного окисления фазы  $\text{Vi}$  и даже при несколько большем потенциале. Тем не менее элементарный висмут может участвовать в электроосаждении  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  как  $\text{Vi}_{ad}$  благодаря тому, что анодное окисление адатомного слоя  $\text{Vi}_{ad}$  на теллуриде висмута протекает при потенциале, почти на 0,2 В большем потенциала анодного окисления фазы  $\text{Vi}$  (см. рис. 3, б).

Осаждению адатомного слоя  $\text{Vi}_{ad}$  на поверхность  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  соответствует перенос заряда через границу раздела фаз, кинетику которого удобно характеризовать величиной сопротивления межфазного переноса заряда [29], получаемой анализом спектров импеданса в потенциодинамических условиях [14]. На рис. 4, б показана типичная для электрохимически необратимого процесса *upd* зависимость обратной величины сопротивления межфазного переноса заряда от сканируемой величины потенциала при подпотенциальном осаждении адатомного слоя висмута на теллурид висмута. Величина  $R_{ct}$  полностью отно-



сится к фарадеевскому процессу в отличие от интегральной величины тока в ЦВА, которая может состоять из компонентов разной физической природы. Например, величина тока, регистрируемого в процессе  $\text{Cu upd}$  на  $\text{Au}$ , обусловлена совместной зарядкой трех переменных емкостей, контролируемой двумя активными сопротивлениями, которые, как и емкости, являются функциями потенциала [13]. Важной особенностью импедансно-спектроскопических исследований процессов  $\text{upd}$  по сравнению с исследованием этим методом обычных электрохимических реакций является то, что информацию о  $\text{upd}$  необходимо получать в потенциодинамических условиях, что обусловлено падением до нуля скорости процесса при фиксированном потенциале [10; 11]. Данную особенность важно учитывать при получении кинетических характеристик необратимого  $\text{upd}$ , у которого прямая и обратная реакции протекают при разных потенциалах, обычно в неперекрывающихся областях.

### ***Cd upd* на CdS и CdSe**

Квантовые точки (*QD, quantum dot*)  $\text{CdS}$  и  $\text{CdSe}$  являются типичными квантоворазмерными объектами в физике полупроводниковых наноструктур, поэтому селенид и сульфид кадмия были использованы для экспериментального доказательства квантоворазмерных эффектов в процессах  $\text{upd}$  на полупроводниковых наночастицах [33] (о приоритете работы [33] в установлении размерных эффектов в  $\text{upd}$  на полупроводниках см. обзорную статью [34]).

На рис. 6 показаны ЦВА и потенциодинамические профили многочастотного отклика на переменном токе процессов  $\text{Cd upd}$ , а также катодного осаждения и анодного окисления частиц фазы  $\text{Cd}$  на электроде, сформированном из «квантовых точек»  $\text{CdSe}$  [33]. Оба метода выявили характерный отклик необратимого подпотенциального осаждения адатомного слоя  $\text{Cd}_{ad}$ . В связи с наличием перенапряжения в процессе электроосаждения массивной (металлической) фазы  $\text{Cd}$  область двумерного роста в катодном скане заканчивается при потенциале, меньшем потенциала Нернста. Острый пик на графике зависимости сдвига фаз в обратном скане соответствует потенциалу, при котором завершается катодное осаждение кадмия и начинается его анодное окисление. Величина тока при данном потенциале меньше нуля, так как равновесие между катодным осаждением и анодным окислением кадмия реализуется на фоне катодного выделения водорода. Анодное окисление малых частиц кадмия начинается при потенциале, меньшем потенциала Нернста, в связи с тем, что в катодном процессе в них запасается избыточная (в сравнении с равновесной фазой  $\text{Cd}$ ) свободная энергия.

В исследовании  $\text{Cd upd}$  на квантовых точках  $\text{CdS}$  и  $\text{CdSe}$  впервые обнаружено сильное влияние размера полупроводниковых наночастиц на потенциал  $\text{upd}$ , вплоть до почти полного исчезновения  $\text{upd}$  на мельчайших квантовых точках [33]. На рис. 7 эффекты размера квантовых точек показаны на ЦВА  $\text{Cd upd}$  на электродах, сформированных из  $\text{CdSe}$  и  $\text{CdS}$  квантовых точек разных

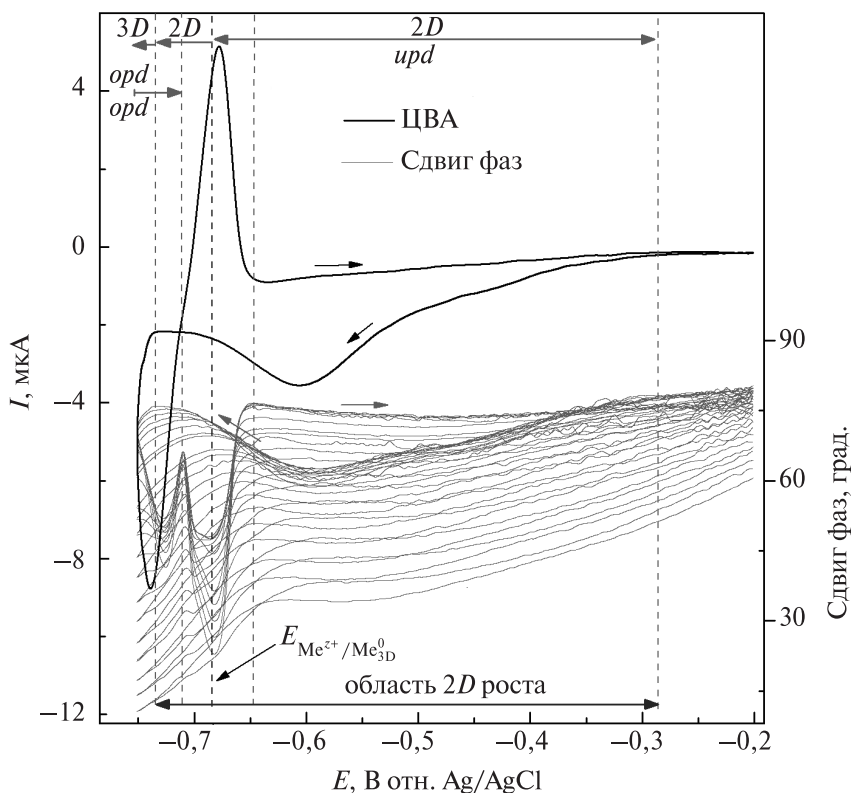


Рис. 6. ЦВА и потенциодинамический профиль сдвига фаз в отклике на переменном токе в интервале 14 – 439 Гц в процессах Cd *upd* и электроосаждения фазы Cd на пленочный CdSe-электрод с размером наночастиц CdSe 6 нм (прямой и обратный скан). Обозначены области двумерного (*2D*) и трехмерного (*3D*) роста, а также области подпотенциального осаждения (*upd*) и осаждения в условиях перенапряжения (*opd*)

размеров, а на рис. 8 показано, как размеры *QD* влияют на величину обратного сопротивления межфазного переноса заряда в тех же процессах *upd*. Эквивалентная схема, представленная на вставке к рис. 8, *a*, несколько отличается от обычной эквивалентной схемы необратимого *upd*, приводившейся ранее (см. рис. 1, *б*). Элемент постоянной фазы заменяет емкость двойного электрического слоя, что является следствием большого отличия межфазной границы на наноструктурированных электродах от плоской границы, характерной для массивных электродов. Импеданс диффузии в данном случае не проявляется, так как необходимое для формирования адатомного слоя количество ионов в достаточном количестве находится в непосредственной близости от межфазной границы.

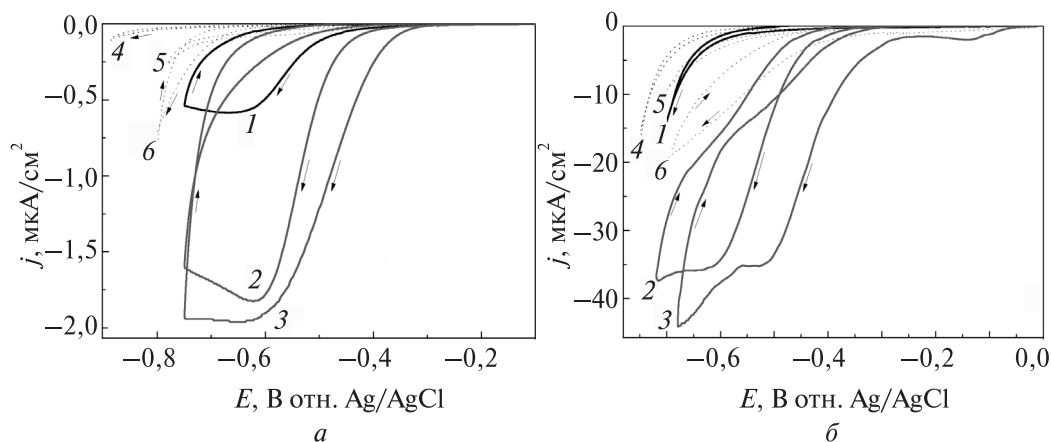


Рис. 7. ЦВА электродов, сформированных из QD CdSe (а) и CdS (б) в растворе фонового электролита (кривые 1–3) и растворе 0,1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 мМ CdSO<sub>4</sub> (рН 4,0 доведен добавлением H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (кривые 4–6).  
Размеры квантовых точек CdSe: 3 нм (1, 4), 6 нм (2, 5), 12 нм (3, 6);  
CdS: 5 нм (1, 4), 6 нм (2, 5), массивный CdS (3, 6)

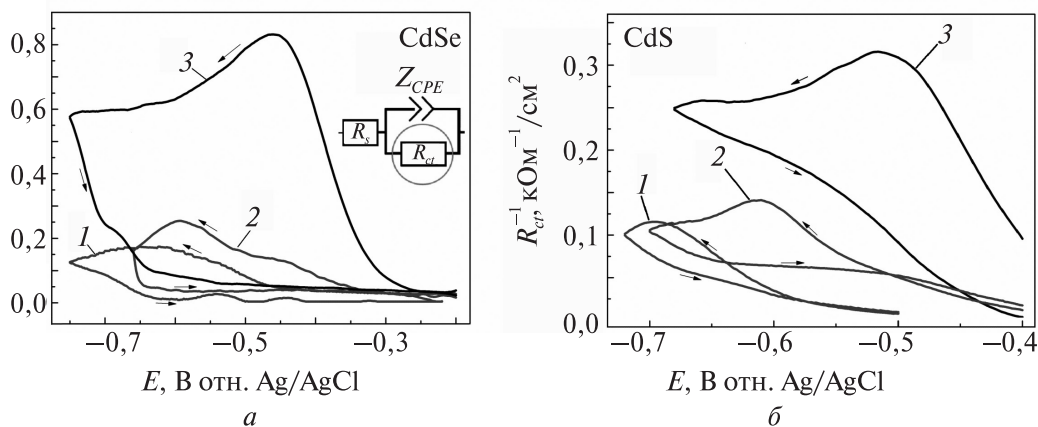


Рис. 8.  $R_{ct}^{-1}$  как функция сканируемого потенциала в процессах Cd *upd* на QD CdSe (а) и CdS (б).  
Размеры квантовых точек CdSe: 3 нм (1), 6 нм (2), 12 нм (3);  
CdS: 5 нм (1), 6 нм (2), массивный CdS (3)

Размерные эффекты в *upd* до публикации работы [33] наблюдались только в процессах осаждения адатомных слоев на частицах некоторых металлов, причем при размерах частиц металлов во много раз больших размеров квантовых точек CdSe и CdS [35–39].

Различие областей размеров частиц, в которых размерные эффекты *upd* проявляются на металлах и полупроводниковых квантовых точках, вероятно,

связано с теми же факторами, которые определяют разный характер корреляции подпотенциальных сдвигов на металлах и неметаллах, а также с разной электронной структурой наночастиц металлов и полупроводников. В полупроводниках в отличие от металлов уровень Ферми находится в запрещенной зоне и на нем нет свободных электронов для восстановления ионов металла при формировании адатомного слоя, что должно влиять на процессы, контролируемые уровнем электрохимического потенциала.

Как и Pb *upd* на  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , подпотенциальное осаждение адатомного слоя  $\text{Cd}_{ad}$  на частицы CdSe и CdS является удобным средством измерения площади электроактивной поверхности полупроводникового халькогенида. Особенно перспективно применение данного метода измерения площади электроактивной поверхности халькогенидов в гетероструктурах, в которых второй компонент не обладает способностью принимать адатомный слой кадмия, таких как гетероструктуры CdSe–ZnO и CdSe–TiO<sub>2</sub> [30]. В данных гетероструктурах халькогенид выполняет роль сенсibilизатора, эффективность использования которого зависит как от эффективности самого процесса сенсibilизации, так и от удельной поверхности сенсibilизатора. Разработчикам фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии необходимо, но трудно различать оба фактора. Предложенный в работе [30] подход, основанный на селективном *upd* кадмия, позволяет решить данную задачу.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подпотенциальное осаждение металлов на теллуриды металлов протекает при потенциалах, близких к потенциалу *upd* того же металла на теллуре, но проявляет отличие от последнего процесса, заключающееся как в несколько большем подпотенциальном сдвиге, так и в стабильности ЦВА в последовательных циклах сканирования потенциала. Адатомные слои металлов на халькогенах (Te, Se) в отличие от адатомных слоев металлов на халькогенидах металлов склонны к химическому взаимодействию с подложкой, проявляющемуся в характерной эволюции потенциодинамических профилей в ЦВА, что позволило эффективно различать фазы теллура и теллурида висмута и контролировать фазовый состав электроосаждаемого теллурида висмута. Ограничение адатомным слоем количества осаждаемого металла, в сочетании с селективностью *upd*, обуславливает возможность использования *upd* в качестве эффективного средства измерения площади электроактивной поверхности халькогенидов и дает уникальную возможность оценки реальной поверхности халькогенидных сенсibilизаторов в гетероструктурах с широкозонными полупроводниковыми оксидами. Важным научным результатом, полученным в последние годы в исследованиях *upd*, является также установление размерных эффектов в *upd* на полупроводниковых (CdSe, CdS) подложках.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Kolb D. M., Przasnyski M., Gerischer H. Underpotential deposition of metals and work function differences // *J. Electroanal. Chem.* 1974. Vol. 54. P. 25–38.
2. Herrero E., Buller L. J., Abruna H. D. Underpotential deposition at single crystal surfaces of Au Pt, Ag and other materials // *Chem. Rev.* 2001. Vol. 101. P. 1897–1930.
3. Пемпуш О. А., Лана А. С. Электрохимия адатомных слоев // *Итоги науки и техники/ Сер. Электрохимия.* 1987. Т. 24. С. 94–153.
4. Oviedo O. A., Reinaudi L., Garcia S. G., M. Leiva E. P. Underpotential deposition: from fundamentals and theory to applications at the nanoscale / Springer, 2016.
5. Trasatti S., Petrii O. A. Real surface area measurements in electrochemistry // *J. Electroanal. Chem.* 1992. Vol. 327. P. 353–376.
6. Vayenas C. G., Bebelis S., Pliangos C. [et al.]. Electrochemical activation of catalysis: promotion, electrochemical promotion, and metal-support interactions / Springer, 2007.
7. Zhang J., Sasaki K., Sutter E., Adzic R. R. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters // *Science.* 2007. Vol. 315. P. 220–222.
8. Trasatti S. The absolute electrode potential: an explanatory note // *Pure Appl. Chem.* 1986. Vol. 58. P. 955–966.
9. Inzelt G., Berkes B. B., Kriston A. Electrochemical nanogravimetric studies of adsorption, deposition, and dissolution processes occurring at platinum electrodes in acid media // *Pure Appl. Chem.* 2011. Vol. 83. P. 269–279.
10. Ragoisha G. A. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy for underpotential deposition processes // *Electroanalysis.* 2015. Vol. 27. P. 855–863.
11. Cesiulis H., Tsyntaru N., Ramanavicius A., Ragoisha G. The study of thin films by electrochemical impedance spectroscopy. Chapter 1 // In: *Nanostructures and thin films for multifunctional applications (NanoScience and Technology series)*, I. Tiginyanu, P. Topala, V. Ursaki (Eds.), Springer International Publishing, Switzerland. 2016. P. 3–42.
12. Bondarenko A. S., Ragoisha G. A., Osipovich N. P., Streltsov E. A. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy of lead upd on polycrystalline gold and on selenium atomic underlayer // *Electrochem. Commun.* 2005. Vol. 7. P. 631–636.
13. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. Copper underpotential deposition on gold // *Electrochem. Commun.* 2003. Vol. 31, № 5. P. 392–395.
14. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochim. Acta.* 2005. Vol. 50, № 7. P. 1553–1563.
15. Vaidyanathan R., Stickney J. L., Happek U. Quantum confinement in PbSe thin films electrodeposited by electrochemical atomic layer epitaxy (EC-ALE) // *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49. P. 1321–1326.
16. Jayaraju N., Banga D. Thambidurai, C. [et al.]. PtRu nanofilm formation by electrochemical atomic layer deposition (E-ALD) // *Langmuir.* 2014. Vol. 30. P. 3254–3263.
17. Banga D., Perdue B., Stickney J. Electrodeposition of a PbTe/CdTe superlattice by electrochemical atomic layer deposition (E-ALD) // *J. Electroanal. Chem.* 2014. Vol. 716. P. 129–135.
18. Banga D., Jarayaju N., Sheridan L. [et al.]. Electrodeposition of CuInSe<sub>2</sub> (CIS) via Electrochemical Atomic Layer Deposition (E-ALD) // *Langmuir.* 2012. Vol. 28. P. 3024–3031.

19. *Bondarenko A. S., Ragoisha G. A., Osipovich N. P., Streltsov E. A.*, Multiparametric electrochemical characterisation of Te–Cu–Pb atomic three-layer structure deposition on polycrystalline gold // *Electrochem. Commun.* 2006. Vol. 8. P. 921–926.

20. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P.* [et al.]. Multiparametric characterisation of metal-chalcogen atomic multilayer assembly by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 53. P. 3879–3888.

21. *Berretti E., Cinotti S., Caporali S.* [et al.]. Electrodeposition and characterization of p and n sulfide semiconductors composite thin film // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163. P. D3034–D3039.

22. *Giaccherini A., Bencistà I., Cinotti S.* [et al.]. Synthesis and Technological Application of Electrodeposited Semiconductors by EC-ALD // *ECS Transactions.* 2014. Vol. 58, № 32. P. 35–41.

23. *Sheridan L. B., Gebregziabihier D. K., Stickney J. L., Robinson D. B.* Formation of palladium nanofilms using electrochemical atomic layer deposition (E-ALD) with chloride complexation // *Langmuir.* 2013. Vol. 29, № 5. P. 1592–1600.

24. *Kye J., Shin M., Lim B.* [et al.]. Platinum Monolayer Electrocatalyst on Gold Nanostructures on Silicon for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution // *ACS Nano.* 2013. Vol. 7. P. 6017–6023.

25. *Chulkin P. V., Aniskevich Y. M., Streltsov E. A., Ragoisha G. A.* Underpotential shift in electrodeposition of metal adlayer on tellurium and the free energy of metal telluride formation // *J. Solid State Electrochem.* 2015. Vol. 19, № 9. P. 2511–2516.

26. *Осипович Н. П., Стрельцов Е. А.* Адаптомы свинца на субмонослоях селена и теллура, осажденных на Au-электрод // *Электрохимия.* 2000. Т. 36. С. 5–11.

27. *Gregory B. W., Stickney J. L.* Electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE) // *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* 1991. Vol. 300. P. 543–561.

28. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P., Streltsov E. A.* Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy: lead underpotential deposition on tellurium // *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 565, № 2. P. 227–234.

29. *Bakavets A. S., Aniskevich Y. M., Ragoisha G. A., Streltsov E. A.* Bismuth and lead underpotential deposition on bismuth telluride: new insights into the electrochemical synthesis of bismuth telluride and evaluation of real surface area // *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017 (in press).

30. *Malashchonak M. V., Streltsov E. A., Ragoisha G. A.* [et al.]. Evaluation of electroactive surface area of CdSe nanoparticles on wide bandgap oxides (TiO<sub>2</sub>, ZnO) by cadmium underpotential deposition // *Electrochem. Commun.* 2016. Vol. 72. P. 176–180.

31. *Zhang G., Kirk B., Jauregui L. A.* [et al.]. Rational synthesis of ultrathin n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanowires with enhanced thermoelectric properties // *Nano Letters.* 2012. Vol. 12, № 1. P. 56–60.

32. *Ma Y., Johansson A., Ahlberg E., Palmqvist A. E.* A mechanistic study of electrodeposition of bismuth telluride on stainless steel substrates // *Electrochim. Acta.* 2010. Vol. 55, № 15. P. 4610–4617.

33. *Aniskevich Y. M., Malashchonak M. V., Chulkin P. V., Ragoisha G. A., Streltsov E. A.* Cadmium underpotential deposition on CdSe and CdS quantum dot films: size dependent underpotential shift // *Electrochim. Acta.* 2016. Vol. 220. P. 493–439.

34. *Oviedo O. A., Leiva E. P. M.* Computational Study of Nanostructured Materials // *Current Opinion in Electrochem.* 2017. Vol. 1. P. 1–6.

35. *Batchelor-McAuley C., Wildgoose G. G., Compton R. G.* The contrasting behaviour of polycrystalline bulk gold and gold nanoparticle modified electrodes towards the underpotential deposition of thallium // *New J. Chem.* 2008. Vol. 32. P. 941–946.

36. *Campbell F. W., Compton R. G.* Contrasting underpotential depositions of lead and cadmium on silver macroelectrodes and silver nanoparticle electrode arrays // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2010. Vol. 5. P. 407–413.

37. *Campbell F. W., Zhou Y. G., Compton R. G.* Thallium underpotential deposition on silver nanoparticles: size-dependent adsorption behaviour // *New J. Chem.* 2010. Vol. 34. P. 187–189.

38. *Zhou Y., Rees N. V., Compton R. G.* Nanoparticle-Electrode Collision Processes: The Underpotential Deposition of Thallium on Silver Nanoparticles in Aqueous Solution // *ChemPhysChem.* 2011. Vol. 12. P. 2085–2087.

39. *Plowman B. J., Compton R. G.* Inhibition of Cu underpotential deposition on Au nanoparticles: the role of the citrate capping agent and nanoparticle size // *ChemElectroChem.* 2014. Vol. 1. P. 1009–1012.

Поступила в редакцию 27.03.2017