

УДК 544.65

## Определение электрохимически активной площади поверхности пленок PbSe и $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ с использованием процесса осаждения атомов свинца

Е. Н. Анискевич<sup>1</sup>, Н. В. Малащенок<sup>1</sup>, А. С. Боковец<sup>1</sup>,  
Г. А. Рагойша<sup>2</sup>, Е. А. Стрельцов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет  
просп. Независимости, 4, Минск 220030, Беларусь. E-mail: streltea@bsu.by

<sup>2</sup> НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета  
ул. Ленинградская, 14, Минск 220030, Беларусь

*Для оценки электрохимически активной площади поверхности пленок PbSe и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , полученных при разных условиях электроосаждения, использовано электрохимическое осаждение атомного слоя Pb (underpotential deposition (upd)). Исследования проведены с использованием методов циклической вольтамперометрии и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что процесс upd атомных слоев Pb на PbSe позволяет проследить изменение площади PbSe в ходе роста пленки, а также сравнить площади пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с разной морфологией поверхности.*

**Ключевые слова:** дофазовое осаждение свинца, электрохимически активная площадь поверхности, теллурид висмута, селенид свинца, адатомы.

Полупроводниковые халькогениды металлов имеют широкую область применения. В частности, они используются для изготовления солнечных элементов, фотодетекторов, фотокатализаторов, устройств оптоэлектроники, сенсоров и датчиков на различные вещества. Еще одна из областей использования халькогенидных материалов связана с термоэлектрическими преобразователями. В этой связи активно изучают полупроводники на основе халькогенидов висмута  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  [1, 2] и свинца  $\text{PbX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) [3, 4].

Эффективность термоэлектрического материала определяется безразмерным параметром добротности  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ , который зависит от электрической ( $\sigma$ ) и термической проводимости ( $\kappa$ ), коэффициента Зеебека ( $\alpha$ ) и абсолютной температуры ( $T$ ). Основные пути повышения величины  $ZT$  связаны с варьированием состава полупроводников (получением твердых растворов, двойных и тройных соединений [5, 6]), электрофизических свойств (например, путем допирования различными элементами [7]), созданием полупроводниковых гетеро(нано)структур и гетеропереходов [8]. Одна из основных проблем, связанных с увеличением величины  $ZT$ , заключается в том, что для массивных полупроводников рост

электрической проводимости сопровождается ростом теплопроводности. Для преодоления данной проблемы перспективным направлением является наноструктурирование термоэлектрического материала [9]. При наноструктурировании и формировании пленок из наночастиц (или нанонитей) резко возрастает количество поверхностных атомов и в целом реальная поверхность материала (при постоянной геометрической поверхности). Это приводит к тому, что уменьшается теплопроводность материала за счет поверхностного процесса рассеяния фононов [9].

Известен ряд методов определения реальной площади поверхности проводящих материалов [10]. Ввиду простоты аппаратного оформления особый интерес представляют электрохимические методы, среди которых удобным и надежным является метод, основанный на осаждении атомных слоев элемента (обычно металла) — дофазовое осаждение (underpotential deposition (upd)). Процесс upd — явление формирования монослоя или субмонослоя адатомов на инородной подложке при потенциале, исключаящем формирование фазы осаждаемого вещества (3D-частиц) [11]. Для металлов upd происходит при потенциалах, превышающих равновесный потенциал

Таблица 1

**Плотность заряда формирования атомных слоев разных элементов на поликристаллических металлических электродах**

Подложка	Плотность заряда/процесс	Литература
Au	390 мкКл·см <sup>-2</sup> /восстановление субмонослоя кислорода	[10]
Au	300 мкКл·см <sup>-2</sup> /восстановление адатомов свинца	[12]
Pt	420 мкКл·см <sup>-2</sup> /окисление адатомов меди	[13]
Pt	210 мкКл·см <sup>-2</sup> /адсорбция водорода	[10]
Ag	410 мкКл·см <sup>-2</sup> /окисление адатомов свинца	[14]
Ir	138 мкКл·см <sup>-2</sup> /окисление адатомов ртути	[15, 16]

$E(\text{Me}^{z+}/\text{Me}^0)$ . Явление upd обусловлено повышенной стабильностью двумерного (2D) атомного слоя за счет образования прочных связей с атомами подложки. Определение площади поверхности основано на измерении заряда, который необходимо затратить на формирование (катодный процесс восстановления ионов металла) или разрушение (анодный процесс окисления) 2D-слоя адатомов. Заряд катодного или анодного процесса пропорционален количеству адатомов (если не протекают побочные реакции), которое, в свою очередь, пропорционально площади поверхности электрода. Метод upd успешно применяется для определения площади поверхности металлов [10—18], причем наряду с осаждением атомных слоев металлов используется и формирование атомных слоев водорода (прежде всего для Pt) и кислорода (для Au) (табл. 1). Различия в величинах зарядов при осаждении разных адатомов связаны с различием их размеров и различной степенью заполнения поверхности. Величина заряда, расходуемого на формирование слоя адатомов, зависит от кристаллографической грани, на которой протекает процесс upd [11, 18].

Если процесс осаждения атомного 2D-слоя по каким-то причинам протекает не на всей поверхности, целесообразно говорить об определении электрохимически активной поверхности. На металлах такая ситуация чаще всего обусловлена наличием примесей (например, адсорбцией органических веществ). В отличие от металлов, для электродов, образованных сложными соединениями (бинарными, тройными и т. д.), формирование 2D-слоя на некоторых атомах не происходит ввиду их низкого сродства к осаждаемым адатомам.

К настоящему времени имеется небольшое количество публикаций, посвященных использованию upd для определения площади поверхности халькогенов и халькогенидов металлов [17, 19, 20]. Процесс upd Pb использован для оценки реальной площади поверхности Te-электродов [17], upd Cd —

для оценки реальной площади поверхности нанокристаллических пленок CdSe [19], а также площади наночастиц CdSe в гетероструктурах CdSe/TiO<sub>2</sub> и CdSe/ZnO [20]. Адатомы Cd селективно осаждаются именно на халькогенидный компонент гетероструктуры, ответственный за фотоэлектрохимическую активность системы при освещении видимым светом.

Цель настоящей работы заключается в разработке подхода к использованию процесса upd свинца для оценки электрохимически активной поверхности пленок Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и PbSe — важнейших термоэлектрических материалов, свойства которых во многом определяются соотношением поверхность/объем. Пленки формировались методом электрохимического осаждения при использовании импульсного, потенциостатического и потенциодинамического режимов. Измерение реальной площади поверхности является важной задачей физической химии, поскольку измеряемые скорости реакций, протекающих на гетерогранице полупроводник/раствор, а также параметры двойного электрического слоя являются экстенсивными параметрами.

### Экспериментальная часть

Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата «Gamry G 300» (США) в трехэлектродной электрохимической ячейке. Скорость развертки потенциала при записи ЦВА составляла 50 мВ/с. Вспомогательным электродом служила Pt-фольга. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Все потенциалы приведены относительно данного электрода.

Пленки PbSe осаждали на FTO-подложки по методике [21, 22]. Использовали водный раствор, содержащий 1 ммоль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, 50 ммоль/дм<sup>3</sup> Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 0,2 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>. Пленки осаждали разное время при постоянном потенциале  $E = -0,4$  В.

Пленки Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> осаждали на подложки из нержавеющей стали в растворе, содержащем 3 моль/дм<sup>3</sup>

$\text{HNO}_3$ , 12 ммоль/дм<sup>3</sup>  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  и 18 ммоль/дм<sup>3</sup>  $\text{TeO}_2$  [23]. Нержавеющую сталь предварительно полировали суспензиями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (средний размер частиц 1 мкм и 50 нм), после чего величину геометрической поверхности электрода ограничивали водостойким лаком. Импульсное осаждение проводили при постоянном потенциале электрода +0,04 В. Потенциал электрода в стадии релаксации составлял 0,18 В, процент заполнения периода рабочим импульсом 10 %, частота импульсного осаждения 1 Гц. Осаждение соответствовало 10 циклам поляризации в интервале от -0,15 до +0,22 В при скорости развертки потенциала 50 мВ·с<sup>-1</sup>. Поверхность пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе «LEO-1420».

Раствор для изучения upd Pb на PbSe содержал 0,5 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{KNO}_3$  + 10 ммоль/дм<sup>3</sup>  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Процесс upd Pb на  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  проводили в растворе 0,1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{KNO}_3$  + 10 ммоль/дм<sup>3</sup>  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 10 ммоль/дм<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$ . Растворы готовили на бидистилляте. Перед записью вольтамперограмм растворы продували не менее 10 мин азотом. В ходе эксперимента ток азота оставляли над раствором для предотвращения проникновения кислорода. Для приготовления растворов использовали  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  с содержанием основного вещества 99,999 % (Puratronic®), Te (99,999 %, «Alfa Aesar»),  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (98 %, «Carl Roth», градация р.а. ACS), 69 %  $\text{HNO}_3$  (ROTIPURAN® Supra),  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (98 %, «Sigma Aldrich»),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (99,0 %, «Sigma Aldrich»). Растворы  $\text{TeO}_2$  получали из Te растворением в рассчитанном количестве  $\text{HNO}_3$ .

### Результаты и обсуждение

На рис. 1, а представлены ЦВА PbSe-электродов в растворе, содержащем ионы  $\text{Pb}^{2+}$ . При катодной электрохимической поляризации протекает ток, обусловленный формированием на поверхности PbSe адатомов свинца, которые окисляются при обратном сканировании потенциала. Значительное различие потенциалов пиков катодного (-0,12 В) и анодного тока (+0,25 В) указывает на электрохимическую необратимость процесса. При более глубокой катодной поляризации (при  $E < -0,4$  В) происходит формирование осадка массивного свинца, который в настоящей работе не осаждали, чтобы не усложнять измерение площади поверхности PbSe.

Как было отмечено выше, по заряду осаждения или окисления адатомов можно судить об электрохимически активной площади поверхности электрода. Для расчета можно интегрировать как анодный, так и катодный пик, однако в области потенциалов осаждения металла, зачастую наблюдаются побочные процессы (например, выделение

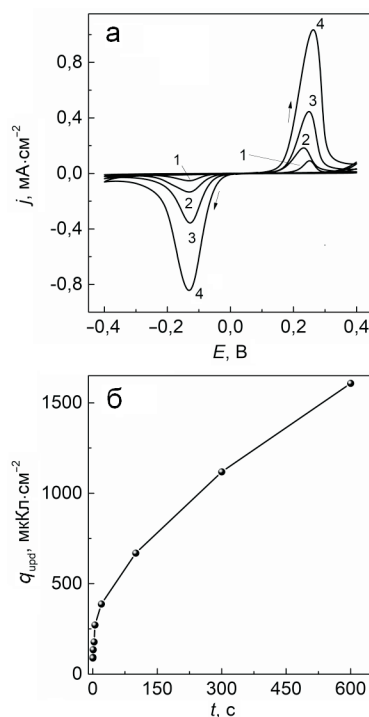


Рис. 1. ЦВА upd свинца на PbSe (а) и величина заряда формирования атомного слоя свинца при разном времени осаждения пленок селенида (б). Заряд приведен на геометрическую поверхность. Время осаждения: 1 — 0,5; 2 — 5; 3 — 100; 4 — 600 с.

водорода). Поэтому предпочтительнее использовать заряд анодного окисления адатомов.

Ранее нами показано, что увеличение времени осаждения PbSe при постоянном потенциале приводит к росту количества селенида, а также к изменению размеров частиц [22]. В настоящей работе мы вычисляли заряд, необходимый для окисления адатомов свинца в зависимости от времени осаждения пленки. Полученная зависимость приведена на рис. 1, б. По форме кривой можно судить о динамике изменения электрохимически активной площади PbSe. Отчетливо видно, что в первые секунды кристаллизации селенида его площадь растет достаточно быстро, затем рост постепенно замедляется. Данная особенность связана с процессами срачивания и агрегации кристаллитов PbSe.

Процесс upd на халькогенидах металлов является более сложным, чем процесс upd на металлах. Это обусловлено тем, что на поверхности халькогенидов присутствуют атомы разных химических элементов. При рассмотрении осаждения атомного слоя Pb на поверхность PbSe мы считали, что процесс upd связан только с осаждением адатомов свинца на поверхностные атомы селена (теллура) в структуре PbSe ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) в соотношении 1 : 1, так как идет до-

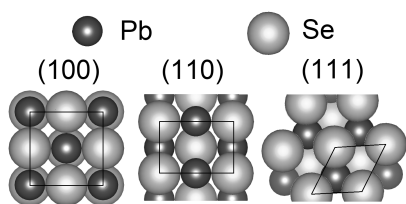


Рис. 2. Шаровые модели основных кристаллографических граней PbSe с указанием повторяющейся площади для расчета поверхностной концентрации атомов свинца, осаждаемых за счет процесса upd.

Таблица 2

**Характеристики процесса upd Pb на различные грани PbSe**

Грань	Площадь участка, м <sup>2</sup>	Максимальное количество адатомов свинца, моль/м <sup>2</sup>	Максимальный заряд, мкКл/см <sup>2</sup>
(100)	$3,75 \cdot 10^{-19}$	$8,87 \cdot 10^{-6}$	171
(110)	$2,65 \cdot 10^{-19}$	$4,44 \cdot 10^{-6}$	121
(111)	$1,62 \cdot 10^{-19}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	197

страивание кристаллической решетки халькогенида. В отличие от upd на металлах, в данном случае не формируется сплошной монослой, так как осаждение адатомов обусловлено локальным (ковалентным) взаимодействием между атомами свинца и халькогена [24]. Мультислои и 3D-кластеры обычно формируются при малом значении недонапряжения и менее устойчивы к окислению, чем монослои и субмонослои. Ввиду того что мы фиксировали только один катодный и один анодный пик на ЦВА при достаточно большом значении недонапряжения (порядка 400—600 мВ), можно исключить формирование таких структур на исследуемых объектах (PbSe и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>).

Поскольку полученные пленки PbSe являются поликристаллическими [21, 22], контактировать с раствором будут различные кристаллографические грани селенида. Рассмотрим плотнейшие упаковки атомов для плоскостей {100}, {110} и {111}, учитывая, что селенид свинца PbSe имеет кубическую структуру с параметром решетки  $a = 0,612$  нм. На рис. 2 представлены шарообразные модели для указанных плоскостей, построенные при помощи программного пакета Vesta [25].

Расчет показывает, что заряд окисления адатомов свинца на PbSe находится в интервале 120—200 мкКл/см<sup>2</sup> в зависимости от кристаллографической грани (табл. 2). Эти величины в 1,5—2 раза меньше значений, получаемых на ме-

таллах (табл. 1), что обусловлено избирательным характером осаждения адатомов Pb. С учетом данной оценки фактор шероховатости полученных пленок PbSe, осажженных в течение 600 с, находится в интервале 8—13. Это свидетельствует о том, что пленки обладают чрезвычайно развитой поверхностью, которая приблизительно на порядок превышает геометрическую.

Для оценки электрохимически активной площади пленок Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> представляет интерес upd Bi, как элемента, образующего данный теллурид. Проведенные нами исследования показали, что пики осаждения и окисления адатомов Bi достаточно широкие, что вносит некоторую неопределенность в выбор площади пика при интегрировании заряда. Кроме того, осаждение-окисление атомных слоев Bi необходимо осуществлять из сильно кислых растворов, обеспечивающих подавление гидролиза Bi(III). В таких растворах происходит параллельное выделение водорода. Напротив, upd Pb на теллуриде висмута дает узкие пики осаждения и окисления адатомов свинца в умеренно кислых растворах. Важным обстоятельством является и тот факт, что катионы Pb<sup>2+</sup> не замещают катионы Bi<sup>3+</sup> в теллуриде в ходе циклической поляризации Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в Pb<sup>2+</sup>-содержащих растворах [26]. В общем следует отметить, что для определения поверхности с использованием upd целесообразно выбирать металлы, которые не вступают в реакции катионного обмена с полупроводниковым электродом, приводящие к формированию полупроводниковой гетероструктуры.

Для образцов Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ЦВА в растворе, содержащем ионы Pb<sup>2+</sup>, представлены на рис. 3. На кривых присутствует ярко выраженная пара пиков, связанная с процессом upd Pb. Пик при  $-0,15$  В обусловлен осаждением адатомов свинца, в то время как пик при  $+0,05$  В вызван их окислением. Как следует из результатов СЭМ-исследования, морфология пленок Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> значительно отличается для двух режимов осаждения (рис. 3, вставки). Осаждение с использованием циклического режима изменения электродного потенциала приводит к формированию агрегатов из ребристых частиц с достаточно большими промежутками между ними, в то время как осадок Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, полученный методом импульсного осаждения, содержит агрегаты меньших размеров, которые в значительной степени срастаются. Это приводит к сильному различию (более чем в 4,7 раза) зарядов, соответствующих анодному пику на ЦВА.

Учет роли кристаллической структуры теллурида висмута, аналогичный рассмотренному выше для PbSe, позволяет оценить величину плотности заряда, затраченного на upd. В расчетах принимали, что один адатом Pb осаждается на один поверхностный атом



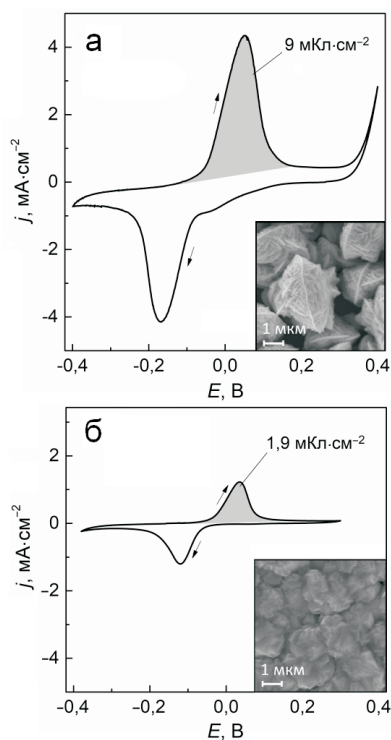


Рис. 3. ЦВА upd свинца на  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -электродах, полученных циклическим (а) и импульсным осаждением (б) (вставки — СЭМ-изображения поверхности соответствующих образцов).

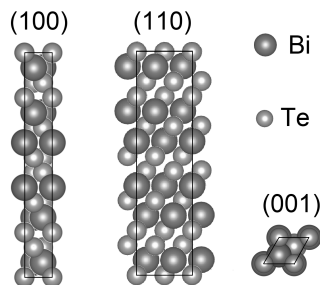


Рис. 4. Шаровые модели основных кристаллографических граней  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с указанием повторяющейся площади для расчета поверхностной концентрации атомов свинца.

Те в структуре теллурида висмута, который имеет гексагональную кристаллическую решетку с параметрами  $a = 0,434$  нм,  $c = 3,0474$  нм. Расчеты выполнены для кристаллографических плоскостей  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{001\}$ , шаровые модели которых представлены на рис. 4.

Полученные величины заряда и рассчитанные факторы шероховатости ( $f$ ) пленок теллурида висмута, полученных разными способами, приведены в табл. 3. Для пленок, полученных методом циклирования потенциала, величина  $f = 45\text{—}120$ , в то время как для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , осажденного в импульсном режиме,  $f = 10\text{—}25$ . Таким образом, реальная площадь

Таблица 3

**Характеристики процесса электроосаждения адатомов Pb на различные грани  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$**

Грань	Площадь участка, $\text{м}^2$	Максимальное количество адатомов свинца, моль/ $\text{м}^2$	Максимальный заряд, мкКл/ $\text{см}^2$
(100)	$1,323 \cdot 10^{-18}$	$3,77 \cdot 10^{-6}$	73
(110)	$2,29 \cdot 10^{-18}$	$6,47 \cdot 10^{-6}$	125
(001)	$1,63 \cdot 10^{-19}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	197

электроосажденных пленок теллурида висмута значительно (до двух порядков) превышает геометрическую поверхность и более чем в 4 раза возрастает при использовании циклического режима вместо импульсного.

Таким образом, поверхностно-лимитированное электрохимическое осаждение атомного слоя свинца (upd) успешно использовано для оценки электрохимически активной поверхности пленок PbSe и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , полученных методом электроосаждения. Применение upd Pb позволило проследить изменение площади PbSe в ходе роста пленки при постоянном потенциале электрода, а также сравнить площадь  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , полученного с использованием циклического и импульсного режимов. Величина заряда, соответствующего слою адатомов Pb на PbSe и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , рассчитана с учетом того, что адатомы свинца осаждаются селективно на поверхностные атомы селена и теллура и не осаждаются на атомы свинца и висмута в этих полупроводниках. Плотность заряда составила  $120\text{—}200$  мкКл/ $\text{см}^2$  для PbSe и  $70\text{—}200$  мкКл/ $\text{см}^2$  для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в зависимости от того, какие кристаллографические плоскости контактируют с раствором.

Следует отметить, что использованный подход для оценки электрохимически активной площади поверхности халькогенидов имеет ряд ограничений, связанных с протеканием побочных электрохимических реакций, возможным формированием полупроводниковой гетероструктуры, а также тем обстоятельством, что реальные заряды могут быть несколько меньше расчетных ввиду неполного восстановления ионов металла, участвующих в электрохимической реакции при формировании атомного слоя (случай, когда валентность электросорбции меньше заряда катиона [10]). Тем не менее рассмотренный подход может быть полезен для сравнения пленок халькогенидов с различной толщиной, размером кристаллитов и пористостью, для выделения влияния площади поверхности на электрофизические свойства, каталитические эффекты, а также для нормировки величин, зависящих от площади поверх-

ности. Использование дополнительных независимых методов (например, адсорбции газа, атомно-силовой микроскопии) может дополнить предложенный подход и повысить надежность оценки реальной поверхности халькогенидных полупроводников.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект X17M-003).

### Литература

1. Goldsmid H. // *Materials*. — 2014. — **7**, N 4. — P. 2577—2592.
2. Ma Y., Hao Q., Poudel B. et al. // *Nano Lett.* — 2008. — **8**, N 8. — P. 2580—2584.
3. Dughaish Z. H. // *Phys. B*. — 2002. — **322**, N 1/2. — P. 205—223.
4. Lalonde A. D., Pei Y., Wang H., Snyder J. G. // *Mater. Today*. — 2011. — **14**, N 11. — P. 526—532.
5. Kuznetsova L. A., Kuznetsov V. L., Rowe D. M. // *J. Phys. Chem. Solids*. — 2000. — **61**, N 8. — P. 1269—1274.
6. Cao Y. Q., Zhu T. J., Zhao X. B. et al. // *Appl. Phys. A*. — 2008. — **92**, N 2. — P. 321—324.
7. Liu M. L., Chen I. W., Huang F. Q., Chen L. D. // *Adv. Mater.* — 2009. — **21**, N 37. — P. 3808—3812.
8. Faleev S. V., Léonard F. // *Phys. Rev. B*. — 2008. — **77**, N 21. — P. 214304.
9. Alam H., Ramakrishna S. // *Nano Energy*. — 2013. — **2**, N 2. — P. 190—212.
10. Trasatti S., Petrii O. A. // *Int. Union Pure Appl. Chem.* — 1991. — **63**, N 5. — P. 711—734.
11. Oviedo E. P. M., Reinaudi O. A., García L., Leiva S. G. *Underpotential deposition*. — Springer International Publishing Switzerland, 2016.
12. Liu Y., Bliznakov S., Dimitrov N. // *J. Phys. Chem. C*. — 2009. — **113**, N 28. — P. 12362—12372.
13. Chen D., Tao Q., Liao L. W. et al. // *Electrocatalysis*. — 2011. — **2**, N 3. — P. 207—219.
14. Kirova-Eisner E., Bonfil Y., Tzur D., Gileadi E. // *J. Electroanal. Chem.* — 2003. — **552**. — P. 171—183.
15. Alia S. M., Hurst K. E., Kocha S. S., Pivovar B. S. // *J. Electrochem. Soc.* — 2016. — **163**, N 11. — P. F3051—F3056.
16. Kounaves S. P. // *J. Electrochem. Soc.* — 1986. — **133**, N 12. — P. 2495—2498.
17. Ragoisha G., Bondarenko A., Osipovich N., Streltsov E. // *J. Electroanal. Chem.* — 2004. — **565**, N 2. — P. 227—234.
18. Herrero E., Buller L. J., Abruna H. D. // *Chem. Rev.* — 2001. — **101**, N 7. — P. 1897—1930.
19. Malashchonak M. V., Streltsov E. A., Mazanik A. V. et al. // *J. Solid State Electrochem.* — 2017. — **21**, N 3. — P. 905—913.
20. Malashchonak M. V., Streltsov E. A., Ragoisha G. A. et al. // *Electrochem. Commun.* — 2016. — **72**. — P. 176—180.
21. Streltsov E. A., Osipovich N. P., Ivashkevich L. S. et al. // *Electrochim. acta*. — 1998. — **43**, N 8. — P. 869—873.
22. Ivanou D. K., Ivanova Yu. A., Poznyak S. K. et al. // *Electrochim. acta*. — 2017. — **249**, N 20. — P. 369—376.
23. Bakavets A. S., Aniskevich Y. M., Ragoisha G. A., Streltsov E. A. // *J. Belarusian State Univ. Chem.* — 2017. — **1**. — P. 3—13.
24. Chulkin P. V., Aniskevich Y. M., Streltsov E. A., Ragoisha G. A. // *J. Solid State Electrochem.* — 2015. — **19**, N 9. — P. 2511—2516.
25. Momma K., Izumi F. // *J. Appl. Crystallogr.* — 2011. — **44**, N 6. — P. 1272—1276.
26. Bakavets A. S., Aniskevich Y. M., Ragoisha G. A., Streltsov E. A. // *Electrochem. Commun.* — 2018. — **94**. — P. 23—26.

Поступила в редакцию 27 ноября 2018 г.

В окончательном варианте 11 декабря 2018 г.

## Визначення електрохімічно активної площі поверхні плівок PbSe і Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> з використанням процесу осадження атомів свинцю

Є. Н. Аніскєвіч<sup>1</sup>, Н. В. Малацьонк<sup>1</sup>, А. С. Боковец<sup>1</sup>, Г. А. Рагойша<sup>2</sup>, Є. А. Стрельцов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет  
просп. Независимости, 4, Минск 220030, Беларусь. E-mail: streltea@bsu.by

<sup>2</sup> НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета  
ул. Ленинградская, 14, Минск 220030, Беларусь

Для оцінки електрохімічно активної площі поверхні плівок PbSe і Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, одержаних за різних умов електроосадження, використано електрохімічне осадження атомного шару Pb (underpotential deposition (upd)). Дослідження проведено з використанням циклічної вольтамперометрії і скануючої електронної мікроскопії. Показано, що процес upd атомних шарів Pb на PbSe дозволяє простежити зміну площі PbSe у ході росту плівки, а також порівняти площі плівок Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> з різною морфологією поверхні.

**Ключові слова:** дофазове осадження свинцю, електрохімічно активна площа поверхні, телурид вісмуту, селенід свинцю, адатоми.

## Determination of the Electrochemically Active Surface Area of PbSe and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Films Using the Lead Atom Deposition Process

*Y. M. Aniskevich<sup>1</sup>, M. V. Malashchonak<sup>1</sup>, A. S. Bakavets<sup>1</sup>, G. A. Ragoisha<sup>2</sup>, E. A. Streltsov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Belarusian State University

Nezavisimosti Ave., 4, Minsk 220030, Belarus. E-mail: streltea@bsu.by

<sup>2</sup> Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University

Leningradskaya St., 14, Minsk 220030, Belarus

*To assess the electrochemically active surface area of PbSe and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films obtained under different electrodeposition conditions, electrochemical deposition of the Pb atomic layer (underpotential deposition (upd)) was used. The studies were carried out using the methods of cyclic voltammetry and scanning electron microscopy. It was shown that the upd process of Pb atomic layers on PbSe allows us to trace the change in the PbSe area during film growth, as well as to compare the areas of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films with different surface morphology.*

**Key words:** lead underpotential deposition, electrochemically active surface area, bismuth telluride, lead selenide, adatoms.