

УДК 541.138

# АДАТОМЫ СВИНЦА НА СУБМОНОСЛОЯХ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА, ОСАЖДЕННЫХ НА Au-ЭЛЕКТРОД

© 2000 г. Н. П. Осипович, Е. А. Стрельцов

НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск

Поступила в редакцию 12.02.99 г.

Исследованы процессы электрохимической адсорбции–десорбции атомов свинца ( $Pb_{ad}$ ) при потенциалах, превышающих равновесный потенциал системы  $Pb^{2+}$ – $Pb^0$  на Au-электроде, покрытом субмонослоями Se и Te ( $Au/Se_{ad}$ ,  $Au/Te_{ad}$ ). С помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) установлена зависимость энергетических состояний  $Pb_{ad}$  от наличия субмонослойных или сверхмонослойных количеств халькогена. Процесс образования  $Pb_{ad}$  в условиях недонаржения на  $Au/Se_{ad}$  и  $Au/Te_{ad}$  характеризуется необратимостью, что связано с наличием химических связей  $Pb$ – $Se$  и  $Pb$ – $Te$ . Электрохимическая адсорбция атомов Pb на  $Au/Se_{ad}$  и  $Au/Te_{ad}$  позволяет формировать субмонослойные структуры халькогенидов свинца –  $Au/PbSe_{ad}$  и  $Au/PbTe_{ad}$ . Исследование стабильности субмонослойных структур  $Au/Se_{ad}$ ,  $Au/Te_{ad}$ ,  $Au/PbSe_{ad}$  и  $Au/PbTe_{ad}$  в условиях разомкнутой цепи показало их достаточно высокую сохранность (десятка минут) в кислых водных растворах  $HNO_3$ , насыщенных аргоном.

## ВВЕДЕНИЕ

Исследование закономерностей процессов адсорбции атомов металлов в условиях недонаржения (underpotential deposition – UPD) позволяет получать дополнительную информацию о механизмах адсорбции, явлениях переноса заряда, начальных стадиях электрокристаллизации и др. [1–12]. Наряду с теоретическими аспектами, изучение процессов формирования адатомных слоев весьма актуально и в практическом плане. Было обнаружено, что покрытие монослоями адатомов поверхности электродов приводит к увеличению их электрокатализической активности и селективности [13–18]. Электрохимическая адсорбция адатомов может быть использована для детектирования ионов в растворе (например, галогенид-ионов [4, 19, 20]) и электрохимического мониторинга состояния поверхности электрода [4, 21]. До настоящего времени основное количество работ по UPD посвящено исследованию систем металлический электрод–адатомы ион-родного металла. В литературе описано несколько десятков систем такого типа [5]. В то же время процессам UPD на поверхности полупроводников уделялось существенно меньше внимания [22]. Изучение процессов адсорбции атомов металлов на атомах халькогенов представляет значительный интерес в связи с выяснением механизма электрокристаллизации халькогенидов металлов. Так, в работах [23–28] был разработан электрохимический метод получения эпитаксиальных пленок  $A^{II}B^{VI}$  (electrochemical atomic layer epitaxy). Он основан на последовательной реализации стадий UPD адатомов металла и халькогена, образую-

щих халькогенид. Адсорбция атомов металлов может быть использована для формирования на-норазмерных пленок полупроводников на поверхности электродов [29–33].

Проведенные ранее нами исследования [34–39] показали, что UPD  $Pb_{ad}$  играет существенную роль в процессах катодного электрохимического синтеза селенидов и теллуридов свинца, а также их твердых растворов  $PbSe_{1-x}Te_x$ . Образование  $PbSe$  и  $PbTe$  в кислых водных растворах, содержащих соединения  $Pb(II)$ ,  $Se(IV)$  и  $Te(IV)$ , происходит за счет взаимодействия атомов халькогенов, электроосажденных в условиях перенаржения, и  $Pb_{ad}$ , осажденных на Se и Te при недонаржении. Цель данной работы заключалась в установлении закономерностей формирования субмонослойных структур  $PbSe$  и  $PbTe$  на поверхности Au-электрода. Была исследована также стабильность во времени систем  $Au/Se_{ad}$ ,  $Au/Te_{ad}$ ,  $Au/PbSe_{ad}$  и  $Au/PbTe_{ad}$  в условиях разомкнутой цепи.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили на Au-электродах (фольга толщиной 0.1 мм), которые механически полировали алмазным порошком, прокаливали на воздухе при 700°C (1 ч), а затем промывали в концентрированной  $H_2SO_4$  и бидистилляте. Далее электроды погружали в кварцевую ячейку с 0.1 М  $HNO_3$ , платиновым вспомогательным электродом и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения (все потенциалы приведены относительно данного электрода сравнения). Вспомогательный и электрод сравнения были отделены от

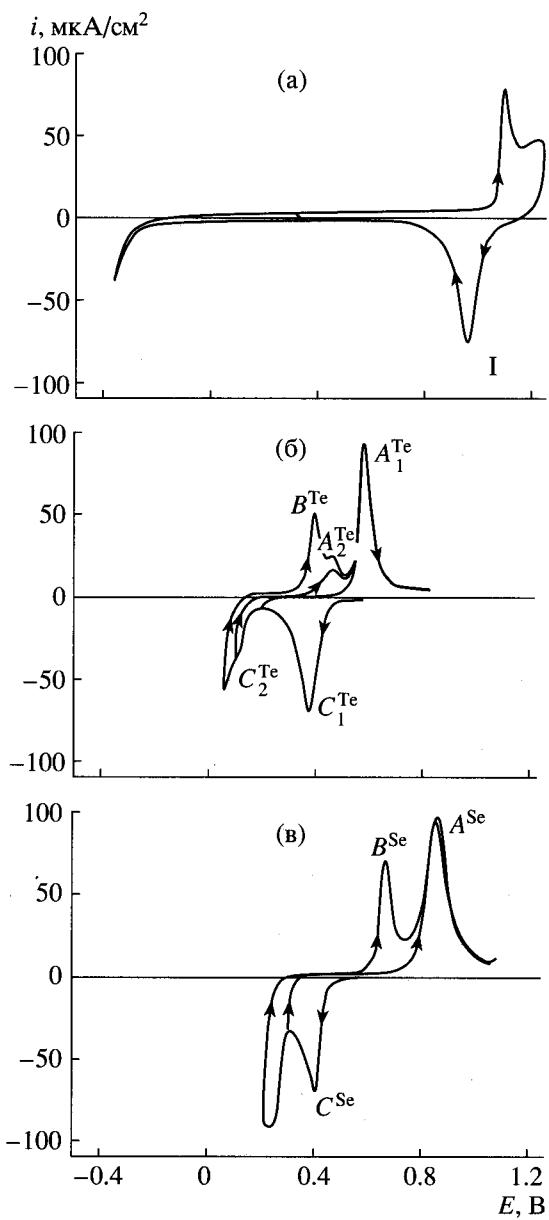


Рис. 1. ЦВА Au-электрода в растворах: а – 0.1 М  $\text{HNO}_3$ ; б – 0.1 М  $\text{HNO}_3 + 0.002 \text{ M } \text{TeO}_2$ ; в – 0.1 М  $\text{HNO}_3 + 0.002 \text{ M } \text{SeO}_2$ . Скорость развертки потенциала ( $v = 20 \text{ мВ/с}$ ). Стрелками указано направление сканирования потенциала.

основного объема стеклянными кранами. Рабочие электроды подвергали длительному циклированию в диапазоне  $-0.2$ – $1.2$  В. Подготовленная таким образом поверхность имела коэффициент шероховатости 1.45, определенный по адсорбции атомов кислорода. Для поликристаллического Au была использована величина заряда  $390 \text{ мККл/см}^2$  (в предположении адсорбции кислорода моноатомным слоем в количестве, относящемся к количеству поверхностных атомов Au, как 1 : 1 [40]).

Осаждение Se (Te) на поверхность Au проводили из растворов состава  $0.1 \text{ M } \text{HNO}_3 + 0.002 \text{ M } \text{SeO}_2(\text{TeO}_2)$ , а свинца – из растворов состава  $0.1 \text{ M } \text{HNO}_3 + 0.002 \text{ M } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Растворы готовили из реактивов квалификации “ос. ч.” на бидистилляте. Для удаления растворенного кислорода и предотвращения загрязнения раствора и электрода в ячейке поддерживали небольшое избыточное давление аргона, что позволяло получать воспроизводимые ЦВА адсорбции–десорбции атомов халькогенов и свинца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены ЦВА на Au-электроде в  $0.1 \text{ M}$  растворе  $\text{HNO}_3$ . Как видно из данного рисунка, существует достаточно большой интервал потенциалов ( $-0.30 \text{ В} < E < 1.05 \text{ В}$ ), где Au-электрод является идеально поляризуемым. При  $E < -0.30 \text{ В}$  регистрируется катодный ток, связанный с выделением  $\text{H}_2$ . Анодный ток при  $E > 1.05 \text{ В}$  обусловлен образованием оксидных слоев на поверхности Au. Их восстановление происходит при катодном импульсе потенциала в интервале  $1.0 \text{ В} \rightarrow 0.8 \text{ В}$  и регистрируется в виде катодного пика тока I (рис. 1а).

При добавлении в раствор миллимолярных количеств Te появляется ряд катодных ( $C_1^{\text{Te}}, C_2^{\text{Te}}$ ) и анодных ( $A_1^{\text{Te}}, A_2^{\text{Te}}, B^{\text{Te}}$ ) пиков тока на  $i, E$ -кривых (рис. 1б). Приведенные циклические вольтамперограммы идентичны полученным ранее в работах [41, 42] при осаждении теллура на Au из водных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В этих работах была показана возможность UPD  $\text{Te}_{\text{ad}}$  на поверхность Au-электрода. На ЦВА данному процессу отвечают пики катодного тока  $C_1^{\text{Te}}$  и  $C_2^{\text{Te}}$ . Использование методов оже-спектроскопии и дифракции медленных электронов при изучении структуры осадков Te на поверхности Au позволило установить [42], что область пика  $C_1^{\text{Te}}$  соответствует низкой степени заполнения поверхности (менее половины монослоя), причем осаждение  $\text{Te}_{\text{ad}}$  происходит в виде изолированных атомов, окислению которых соответствует пик  $A_1^{\text{Te}}$ . Дальнейшее осаждение  $\text{Te}_{\text{ad}}$  требует катодного смещения потенциала на величину около  $300 \text{ мВ}$  (плохо разрешимый пик катодного тока  $C_2^{\text{Te}}$  – рис. 1б). На этой стадии заполнения поверхности электрода происходит образование димеров  $\text{Te}_{\text{ad}}$  [42]. Анодному окислению димеров отвечает пик анодного тока  $A_2^{\text{Te}}$ . Анодный пик  $B^{\text{Te}}$  соответствует окислению фазового осадка Te (трехмерных зародышей), который образуется при катодной поляризации электрода при  $E < 0.1 \text{ В}$  (рис. 1б).

На рис. 1в представлены ЦВА на Au-электроде в 0.1 М растворе  $\text{HNO}_3$ , содержащем миллимолярные количества Se(IV). Приведенные ЦВА идентичны полученным ранее в работах [43, 44]. Как было показано в работе [43], в области потенциалов, соответствующих пику  $C^{\text{Se}}$ , происходит UPD адатомов селена ( $\text{Se}_{\text{ad}}$ ) на поверхности Au-электрода. Анодному окислению  $\text{Se}_{\text{ad}}$  отвечает пик  $A^{\text{Se}}$ . Пик  $B^{\text{Se}}$  соответствует окислению фазового осадка селена.

Обращает на себя внимание тот факт, что пики ( $C_1^{\text{Te}}$ ,  $C_2^{\text{Te}}$ ,  $C^{\text{Se}}$ ) и ( $A_1^{\text{Te}}$ ,  $A_2^{\text{Te}}$ ,  $A^{\text{Se}}$ ) существенно смешены друг относительно друга на шкале потенциалов. Это связано с необратимостью образования  $\text{Te}_{\text{ad}}$  и  $\text{Se}_{\text{ad}}$  на поверхности золота. Нами было установлено, что при выключении внешней поляризации электрода (условие разомкнутой цепи) адатомы Te и Se сохраняются на поверхности Au. Об этом можно судить по регистрации пиков окисления адатомов халькогенов на ЦВА. Так, если осадить  $\text{Te}_{\text{ad}}$  при потенциале  $E = 0.2$  В и выключить поляризацию на 2 ч, то потенциал электрода релаксирует до значения  $E \approx 0.4$  В. Если далее от этого значения потенциала включить его анодную развертку – регистрируется пик  $A_1^{\text{Te}}$ , идентичный представленному на рис. 1б. Адатомы Te сохраняются на поверхности Au и при перемещении электродов  $\text{Au}/\text{Te}_{\text{ad}}$  из одной электрохимической ячейки в другую. Указанные операции осуществлялись следующим образом. Электрохимически осаждались адатомы Te при потенциодинамической поляризации электрода до  $E = 0.2$  В (см. катодную ветвь  $i, E$ -кривой на рис. 2а). Далее выключалась внешняя поляризация, электрод  $\text{Au}/\text{Te}_{\text{ad}}$  промывался бидистиллатом, а затем, покрытый капелькой воды (для предотвращения попаданий загрязнений из воздуха), переносился в 0.1 М раствор  $\text{HNO}_3$ . Анодное сканирование потенциала осуществлялось от стационарного потенциала погружения ( $E_{\text{ст}}$ ) в данном растворе. Анодная потенциодинамическая кривая представлена на рис. 2а. Аналогичные операции были осуществлены и с  $\text{Au}/\text{Se}_{\text{ad}}$ -электродом (рис. 2б). Регистрация пиков  $A_1^{\text{Te}}$ ,  $A^{\text{Se}}$  позволяет заключить, что  $\text{Te}_{\text{ad}}$  и  $\text{Se}_{\text{ad}}$  сохраняются на поверхности Au-электрода при перемещении его из одной электрохимической ячейки в другую. По идентичности зарядов, соответствующим пикам  $A_1^{\text{Te}}$ ,  $A^{\text{Se}}$ , нами было установлено, что концентрации  $\text{Te}_{\text{ad}}$  и  $\text{Se}_{\text{ad}}$  не изменяются от первоначальных значений в течение  $120 \pm 10$  мин. Стабильность систем  $\text{Au}/\text{Se}_{\text{ad}}$  и  $\text{Au}/\text{Te}_{\text{ad}}$  позволяет изучать UPD металлов на этих электродах в растворах, не содержащих Te(IV) и Se(IV). В данной работе мы ис-

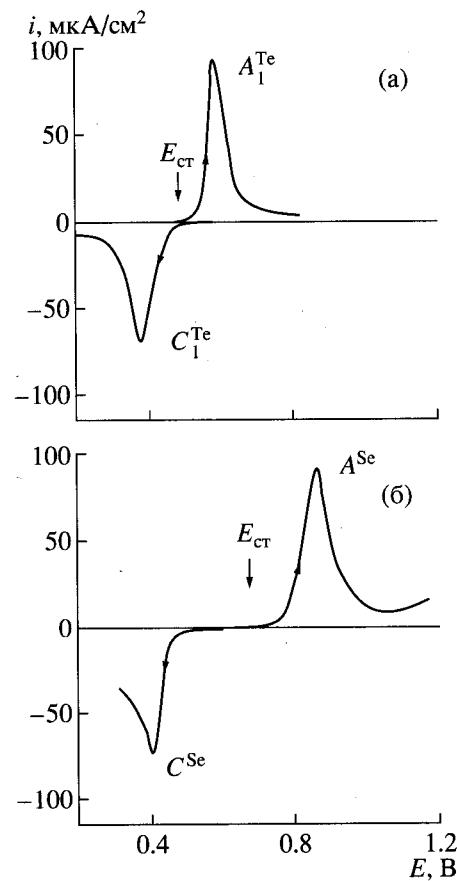


Рис. 2. Потенциодинамические кривые ( $v = 20$  мВ/с) катодного осаждения (ячейка 1) и анодного окисления (ячейка 2)  $\text{Te}_{\text{ad}}$  (а) и  $\text{Se}_{\text{ad}}$  (б) на Au-электроде. После осаждения  $\text{Te}_{\text{ad}}$  и  $\text{Se}_{\text{ad}}$  выключалась поляризация электрода и он перемещался из ячейки 1 в ячейку 2. Состав раствора: ячейка 1 – 0.1 М  $\text{HNO}_3$  + 0.002 М  $\text{TeO}_2$  (а) и 0.1 М  $\text{HNO}_3$  + 0.002 М  $\text{SeO}_2$  (б); ячейка 2 – 0.1 М  $\text{HNO}_3$  (а, б). Стрелкой указано значение стационарного потенциала погружения электрода в ячейке 2.

следовали адсорбцию–десорбцию  $\text{Pb}_{\text{ad}}$  на Au-электродах, содержащих на поверхности  $\text{Te}_{\text{ad}}$  и  $\text{Se}_{\text{ad}}$ .

Адсорбция атомов свинца на золоте, широко исследовалась на поликристаллических и моно-кристаллических электродах [45–56]. Количество адсорбционных состояний  $\text{Pb}_{\text{ad}}$  существенно зависит от кристаллографической ориентации поверхности и проявляется на ЦВА в виде различного числа анодных и катодных пиков тока при потенциалах положительнее равновесного потенциала системы  $\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}$ . Для исследовавшихся в данной работе поликристаллических Au-электролов, ЦВА в растворе, содержащем  $\text{Pb}(\text{II})$ , представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3 адсорбция  $\text{Pb}_{\text{ad}}$  на Au-электроде регистрируется в виде четырех пиков катодного тока. Четырем адсорбционным состояниям  $\text{Pb}_{\text{ad}}$  на поверхности Au отвечают 4 пика анодного тока при сканировании

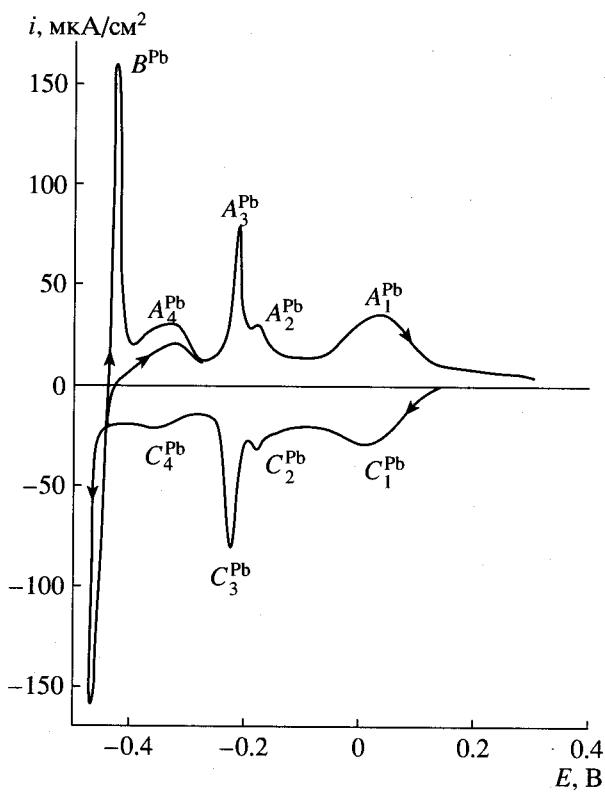


Рис. 3. ЦВА ( $v = 20$  мВ/с) Au-электрода в растворе  $0.1\text{ M HNO}_3 + 0.002\text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

потенциала в интервале от  $-0.42$  В до  $0.1$  В. Анодный пик  $B^{\text{Pb}}$  отвечает окислению фазового осадка свинца. Его осаждению соответствует катодная ветвь  $i, E$ -кривой при  $E < -0.45$  В. Интегрирование анодной части ЦВА, отвечающей десорбции  $\text{Pb}_{\text{ad}}$  (пики  $A_1^{\text{Pb}}, A_2^{\text{Pb}}, A_3^{\text{Pb}}, A_4^{\text{Pb}}$ ), дает значение  $Q_{\text{Pb}} = 400 \pm 10$  мКл/см<sup>2</sup>, что соответствует осаждению монослоя [45].

В присутствии  $\text{Te}_{\text{ad}}$  на поверхности Au вид кривых ЦВА существенно изменяется (рис. 4). Адатомы Te предварительно осаждались на поверхность Au-электрода в растворе  $0.1\text{ M HNO}_3 + 0.002\text{ M TeO}_2$ . Затем выключалась поляризация, электрод промывался бидистиллатом и переносился в электрохимическую ячейку, содержащую раствор  $2 \times 10^{-3}\text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 1 \times 10^{-1}\text{ M HNO}_3$ . После указанных операций стационарный потенциал погружения Au/ $\text{Te}_{\text{ad}}$ -электрода составлял  $E_{\text{cr}} \approx 0.4$  В. Далее осуществлялось катодное сканирование потенциала (рис. 4а). На ЦВА в области адсорбции  $\text{Pb}_{\text{ad}}$  на Au/ $\text{Te}_{\text{ad}}$ -электроде регистрируется два катодных ( $E_1$  и  $E_2$ ) и два анодных пика ( $D_1$  и  $D_2$ ). Тот факт, что Te присутствует на поверхности Au в виде субмонослоя, подтверждается регистрацией пика  $A_1^{\text{Te}}$  в области  $E > 0.5$  В. При увеличении количества осажденного теллура

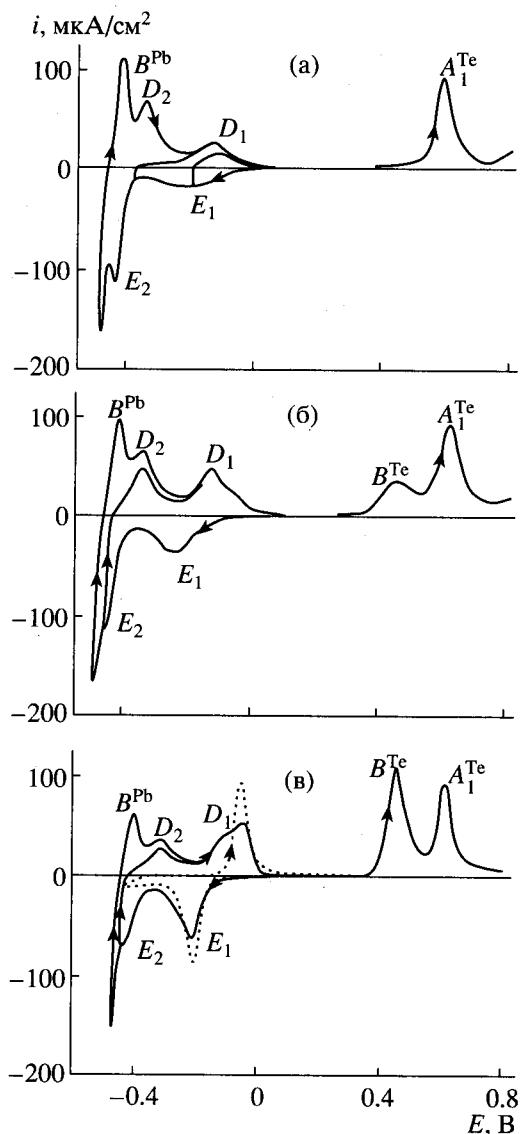
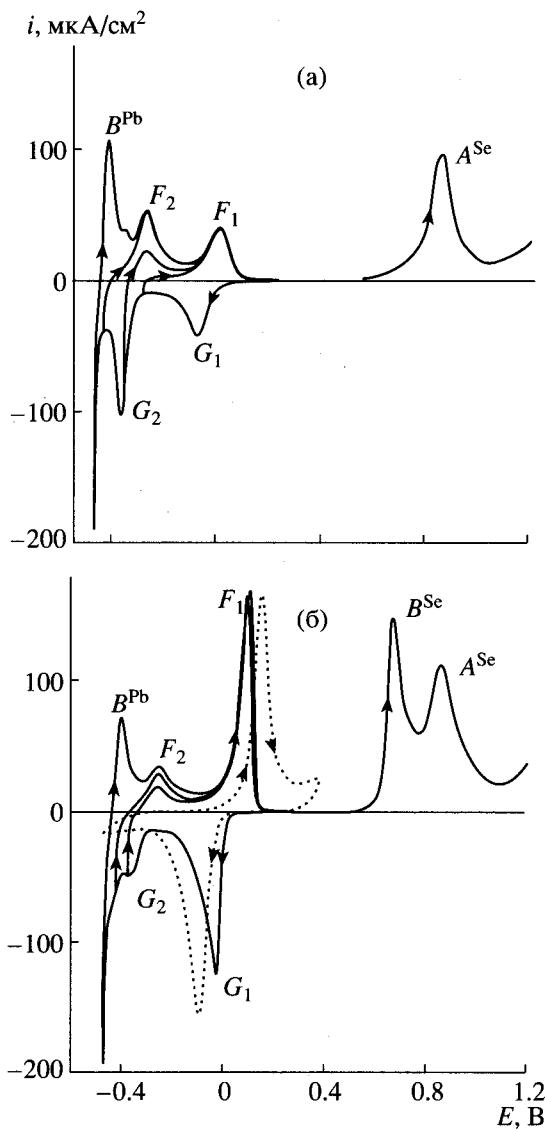


Рис. 4. ЦВА ( $v = 20$  мВ/с) для Au/ $\text{Te}_{\text{ad}}$ -электрода в растворе  $0.1\text{ M HNO}_3 + 0.002\text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Теллур предварительно осаждался на поверхность Au-электрода из раствора  $0.1\text{ M HNO}_3 + 0.002\text{ M TeO}_2$  при катодном сканировании ( $v = 20$  мВ/с) потенциала: а –  $-0.6 \rightarrow 0.2$  В; б –  $-0.6 \rightarrow 0.1$  В; в –  $-0.6 \rightarrow 0.05$  В. Пунктиром показана ЦВА для массивного Te-электрода в растворе  $0.1\text{ M HNO}_3 + 0.002\text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

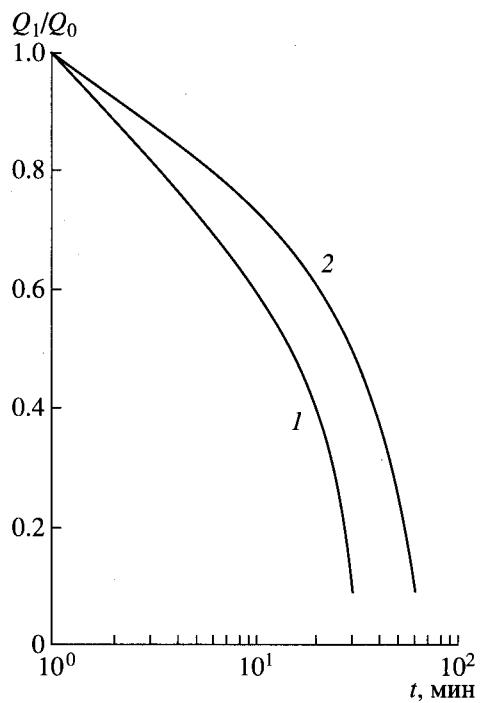
на более монослоя на ЦВА происходят следующие изменения (рис. 4б, 4в). Уменьшаются пик  $E_2$  и  $D_2$  при одновременном увеличении пиков  $E_1$  и  $D_1$ , причем анодный пик  $D_1$  раздваивается. Наличие сверхмонослоевых количеств теллура на поверхности Au-электрода подтверждается регистрацией анодного пика  $B^{\text{Te}}$  в интервале потенциалов 0.3–0.5 В. Прерывистой линией на рис. 4в представлена ЦВА адсорбции–десорбции  $\text{Pb}_{\text{ad}}$  на массивном Te-электроде. Отчетливо видно, что пик  $E_1$  и  $D_1$  близки к пикам адсорбции–десорбции



**Рис. 5.** ЦВА ( $v = 20 \text{ мВ/с}$ ) Au/Se<sub>ad</sub>-электрода в растворе  $0.1 \text{ M HNO}_3 + 0.002 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Селен предварительно осаждался на поверхность Au-электрода из раствора  $0.1 \text{ M HNO}_3 + 0.002 \text{ M SeO}_2$  при катодном сканировании ( $v = 20 \text{ мВ/с}$ ) потенциала: а –  $-0.6 \rightarrow 0.3 \text{ В}$ ; б –  $-0.6 \rightarrow 0.15 \text{ В}$ . Пунктиром показана ЦВА для массивного Se-электрода в растворе  $0.1 \text{ M HNO}_3 + 0.002 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

ции Pb<sub>ad</sub> на массивном теллуром электроде. Как отмечалось выше, осаждение Te при  $E = -0.2 \text{ В}$  не приводит к формированию полного монослоя адатомов. По-видимому, пики  $E_2$  и  $D_2$  отвечают слабосвязанным формам адсорбции Pb<sub>ad</sub> на поверхности Au (пики  $C_4^{\text{Pb}}$  и  $A_4^{\text{Pb}}$  на рис. 3).

ЦВА для Au/Se<sub>ad</sub>-электрода в растворе  $2 \times 10^{-3} \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 1 \times 10^{-1} \text{ M HNO}_3$  представлены на рис. 5. На ЦВА в области UPD Pb<sub>ad</sub> на Au/Se<sub>ad</sub>-электроде регистрируется два катодных ( $G_1$  и  $G_2$ ) и



**Рис. 6.** Влияние длительности нахождения систем Au–PbTe<sub>ad</sub> (1) и Au–PbSe<sub>ad</sub> (2) в растворе  $0.1 \text{ M HNO}_3 + 0.002 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$  в условиях разомкнутой цепи на их стабильность.  $Q_1$  – заряд, соответствующий пикам  $D_1$  (рис. 4а) и  $F_1$  (рис. 5а) и регистрируемый после определенного промежутка времени, на который выключалась поляризация электрода при  $E = -0.42 \text{ В}$ .  $Q_0$  – заряд, регистрируемый на электроде при непрерывном снятии потенциодинамической кривой.

два анодных пика ( $F_1$  и  $F_2$ ). Тот факт, что Se существует на поверхности Au в виде субмонослоя, подтверждается регистрацией пика  $A^{\text{Se}}$  в области  $E > 0.6 \text{ В}$  (рис. 5а). При увеличении количества осажденного селена более монослоя на ЦВА происходят следующие изменения (рис. 5б): уменьшаются пики  $G_2$  и  $F_2$  при одновременном увеличении пики  $G_1$  и  $F_1$ . Наличие сверхмонослоистых количеств Se на поверхности Au-электрода подтверждается регистрацией анодного пика  $B^{\text{Se}}$  в интервале потенциалов 0.3–0.5 В. Прерывистой линией на рис. 5б представлена ЦВА адсорбции–десорбции Pb<sub>ad</sub> на массивном Se-электроде. Видно, что пики  $G_1$  и  $F_1$  близки пикам адсорбции–десорбции Pb<sub>ad</sub> на массивном Se-электроде. Заполнение поверхности Au селеном уменьшает долю слабосвязанных форм Pb<sub>ad</sub> на поверхности Au (см. пики  $G_2$  и  $F_2$  на рис. 5 и пики  $C_4^{\text{Pb}}$  и  $A_4^{\text{Pb}}$  на рис. 3).

Ранее [37, 38] нами отмечалось, что пики адсорбции–десорбции Pb<sub>ad</sub> на массивных Se- и Te-электродах смешены относительно друг друга на шкале потенциалов (см. пунктирные кривые на рис. 4в и 5б). Необратимость адсорбции атомов Pb на атомах халькогенов связана с образованием

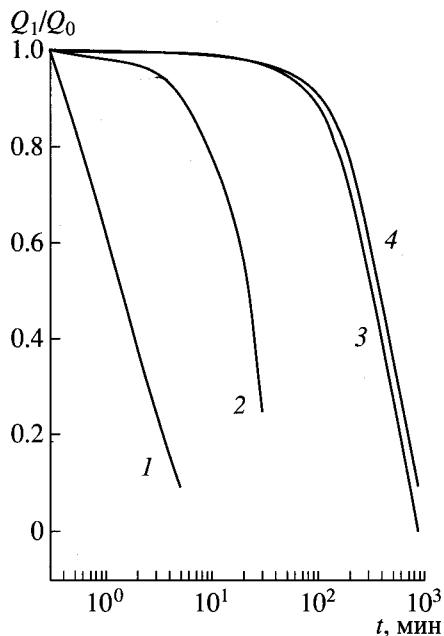


Рис. 7. Стабильность адатомов Pb на поверхности массивных Te (1, 2) и Se (3, 4) в растворе 0.1 М  $\text{HNO}_3 + 0.002 \text{ M } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .  $Q_1$  – заряд, соответствующий пику десорбции  $\text{Pb}_{\text{ad}}$  после определенного промежутка времени, на который выключалась поляризация электрода при  $E = -0.35 \text{ В}$ .  $Q_0$  – заряд десорбции  $\text{Pb}_{\text{ad}}$ , регистрируемый на Se- и Te-электродах при непрерывном снятии потенциодинамической кривой. Раствор насыщен  $\text{O}_2$  (1, 3), и Ar (2, 4).

химических связей металл–халькоген, что является движущей силой процесса UPD. Из кривых ЦВА, представленных на рис. 4, 5 можно сделать вывод, что необратимость процесса образования  $\text{Pb}_{\text{ad}}$  сохраняется и при формировании субмонослойных структур халькогенидов на поверхности Au. Об этом можно судить по смещению друг относительно друга пиков  $E_1$  и  $D_1$  (рис. 4), а также пиков  $G_1$  и  $F_1$  (рис. 5). Однако эта необратимость выражена в меньшей степени, чем на массивных халькогенах.

В данной работе была исследована стабильность во времени систем  $\text{Au}/\text{PbSe}_{\text{ad}}$  и  $\text{Au}/\text{PbTe}_{\text{ad}}$  в условиях разомкнутой цепи. Формирование данных гетероструктур осуществлялось потенциодинамически до потенциала  $-0.42 \text{ В}$  (потенциал катоднее пиков  $E_2$  и  $G_2$ , однако образование осадка массивного свинца в этих условиях не происходит). Далее внешняя поляризация выключалась на определенный промежуток времени. После этого включалось анодное сканирование потенциала. На рис. 6 показано влияние длительности нахождения систем  $\text{Au}/\text{PbTe}_{\text{ad}}$  и  $\text{Au}/\text{PbSe}_{\text{ad}}$  в условиях разомкнутой цепи на их стабильность. Отчетливо видно, что полная десорбция  $\text{Pb}_{\text{ad}}$  достигается за несколько десятков минут – за 30 мин в случае  $\text{PbTe}_{\text{ad}}$  и за 60 мин в случае  $\text{PbSe}_{\text{ad}}$ . Таким

образом, можно сделать вывод, что система  $\text{Au}/\text{PbSe}_{\text{ad}}$  является несколько более стабильной, чем система  $\text{Au}/\text{PbTe}_{\text{ad}}$ . Эта же тенденция сохраняется и при десорбции  $\text{Pb}_{\text{ad}}$  с поверхности массивных Se- и Te-электродов (рис. 7). Следует также отметить увеличение стабильности  $\text{Pb}_{\text{ad}}$  на поверхности массивных халькогенов по сравнению с их субмонослойными количествами. Существенное влияние на процесс десорбции  $\text{Pb}_{\text{ad}}$  с поверхности Te и Se оказывает наличие в растворе молекулярного кислорода. Последний, по-видимому, окисляет  $\text{Pb}_{\text{ad}}$  до катионных форм, которые далее десорбируются с поверхности электрода.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Адсорбция атомов Se и Te на Au-электроде в условиях недонаряжения происходит необратимо. Системы  $\text{Au}/\text{Se}_{\text{ad}}$  и  $\text{Au}/\text{Te}_{\text{ad}}$  проявляют высокую стабильность в условиях разомкнутой цепи – в атмосфере аргона десорбция адатомов халькогенов не происходит в течение нескольких часов. Адатомы халькогенов сохраняются на поверхности золота и при перемещении электродов из одной электрохимической ячейки в другую. Это позволяет использовать предварительно сформированные гетероструктуры  $\text{Au}/\text{Se}_{\text{ad}}$  и  $\text{Au}/\text{Te}_{\text{ad}}$  для изучения на них процессов адсорбции–десорбции адатомов металлов в условиях недонаряжения.

2. Исследован процесс электрохимической адсорбции атомов Pb на  $\text{Au}/\text{Se}_{\text{ad}}$ - и  $\text{Au}/\text{Te}_{\text{ad}}$ -электродах. Энергетические состояния  $\text{Pb}_{\text{ad}}$  зависят от наличия субмонослоя или сверхмонослоистых количеств халькогена – на кривых ЦВА процесс десорбции  $\text{Pb}_{\text{ad}}$  с поверхности субмонослоев регистрируется при более отрицательных потенциалах. Электрохимическая адсорбция атомов Pb на  $\text{Au}/\text{Se}_{\text{ad}}$  и  $\text{Au}/\text{Te}_{\text{ad}}$  позволяет формировать субмонослоистые структуры халькогенидов свинца –  $\text{Au}/\text{PbSe}_{\text{ad}}$  и  $\text{Au}/\text{PbTe}_{\text{ad}}$ . Исследование временной стабильности субмонослоистых халькогенидных структур в условиях разомкнутой цепи показало их достаточно высокую сохранность (десятки минут) в кислых водных растворах  $\text{HNO}_3$ , насыщенных аргоном.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (проект М96-044).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolb D.M. // Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering / Eds Gerischer H., Tobias C.W. N. Y.: Wiley, 1978. V. 11. P. 125.
2. Jüttner K., Lorenz W.J. // Z. phys. Chem. 1980. Bd 122. S. 163.
3. Conway B.E. // Progr. Surface Sci. 1984. V. 16. P. 1.
4. Kolb D.M. // Ber. Buns. Phys. Chem. 1988. Bd. 92. S. 1175.

5. Петрий О.А., Лапа А.С. // Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНИТИ, 1987. Т. 24. С. 94.
6. Данилов А.И., Молодкина Е.В., Полукаров Ю.М. // Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 748.
7. Данилов А.И. // Успехи химии. 1995. Т. 64. С. 818.
8. Данилов А.И., Молодкина Е.В., Полукаров Ю.М. // Электрохимия. 1997. Т. 33. С. 313.
9. Данилов А.И., Молодкина Е.В., Полукаров Ю.М. // Электрохимия. 1997. Т. 33. С. 320.
10. Lucas C.A., Markovic N.M., Ross P.N. // Phys. Rev. (B). 1998. V. 57. P. 13184.
11. Yee H.S., Abruna H.D. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 2460.
12. Sackmann J., Bunk A., Potzchke R.T., Staikov G., Lorentz W.J. // Electrochim. Acta. 1998. V. 43. P. 2863.
13. Adzic R.R., Despic A.R. // J. Phys. Chem. 1974. V. 61. P. 3482.
14. Adzic R.R., Despic A.R., Simic D.N., Drazic D.M. // U. S. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. 1975. № 455. P. 191.
15. Han-Wei L., Hattori H., Kita H. // Electrochim. Acta. 1996. V. 41. P. 1619.
16. Abe T., Swain G.M., Sashikata K., Itaya K. // J. Electroanalyst. Chem. 1995. V. 382. P. 73.
17. Herrero E., Llorca M.J., Feliu J.M., Aldaz A. // J. Electroanalyst. Chem. 1995. V. 383. P. 145.
18. Jüttner K. // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. P. 1597.
19. Markovic N.M., Gasteiger H.A., Ross P.N. // Langmuir. 1995. V. 11. P. 4098.
20. Michaelis R., Zei M.S., Zhai R.S., Kolb D.M. // J. Electroanalyst. Chem. 1992. V. 339. P. 299.
21. Scorticchini C.L., Reilley C. // J. Electroanalyst. Chem. 1982. V. 139. P. 247.
22. Брайнина Х.З., Никифоров В.В. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 1237.
23. Gregory B.W., Stickney J.L. // J. Electroanalyst. Chem. 1991. V. 300. P. 543.
24. Gregory B.W., Suggs D.W., Stickney J.L. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. P. 1279.
25. Huang B.M., Colletti L.P., Gregory B.W., Anderson J.L., Stickney J.L. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 3007.
26. Goetting L.B., Huang B.M., Lister T.E., Stickney J.L. // Electrochim. Acta. 1995. V. 40. P. 143.
27. Colletti L.P., Flowers B.H., Stickney J.L. // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 1442.
28. Colletti L.P., Stickney J.L. // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 3594.
29. Стрельцов Е.А., Лабаревич И.И., Талапин Д.В. // Доклады АН Беларуси. 1994. Т. 38. С. 64.
30. Demir U., Shannon C. // Langmuir. 1994. V. 10. P. 2794.
31. Boone B.E., Shannon C. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 9480.
32. Demir U., Shannon C. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 594.
33. Demir U., Shannon C. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 6091.
34. Стрельцов Е.А., Осипович Н.П., Ивашикевич Л.С., Ляхов А.С. // Докл. АН Беларуси. 1997. Т. 41. С. 69.
35. Стрельцов Е.А., Осипович Н.П., Ивашикевич Л.С., Ляхов А.С., Свиридов В.В. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. С. 1735.
36. Стрельцов Е.А., Осипович Н.П., Ивашикевич Л.С., Ляхов А.С. // Докл. АН Беларуси. 1997. Т. 41. С. 65.
37. Streltsov E.A., Osipovich N.P., Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S., Sviridov V.V. // Electrochim. Acta. 1998. V. 43. P. 869.
38. Streltsov E.A., Osipovich N.P., Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S. // Electrochim. Acta. 1998. V. 44. P. 407.
39. Streltsov E.A., Osipovich N.P., Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S. // Electrochim. Acta. 1999. V. 45.
40. Трассами С., Петрий О.А. // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 557.
41. Gregory B.W., Norton M.L., Stickney J.L. // J. Electroanalyst. Chem. 1990. V. 293. P. 85.
42. Suggs D.W., Stickney J.L. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 10056.
43. Andrews R.W., Johnson D.C. // Anal. Chem. 1975. V. 47. P. 294.
44. Lister T.E., Stickney J.L. // J. Electroanalyst. Chem. 1976. V. 100. P. 568.
45. Takamura T., Takamura K., Nippe W., Yeager E. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. P. 626.
46. Takamura T., Sato Y., Takamura K. // J. Electroanalyst. Chem. 1973. V. 41. P. 31.
47. Vicente V.A., Bruckenstein S. // Anal. Chem. 1973. V. 45. P. 2036.
48. Adzic R., Yeager E., Cahan B.D. // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121. P. 474.
49. Lorenz W.J., Hermann H.D., Wüthrich N., Hilbert F. // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121. P. 1167.
50. Hamelin A., Katayama A. // J. Electroanalyst. Chem. 1981. V. 117. P. 221.
51. Hepel M., Kanige K., Bruckenstein S. // Langmuir. 1990. V. 6. P. 1063.
52. Green M.P., Hanson K.J., Scherson D.A., Xing X., Richter M., Ross P.N., Carr R., Lindau I. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 2181.
53. Conway B.E., Chacha J.S. // J. Electroanalyst. Chem. 1990. V. 287. P. 13.
54. Binggeli M., Carnal D., Nyffenegger R., Siengenthaler H., Christoph R., Rohrer H. // J. Vac. Sci. Technol. 1991. V. B9. P. 1985.
55. Chen C., Washburn N., Gewirth A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 9754.
56. Brunt A., Rayment T., O'Shea S.J., Welland M.E. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 5942.