

МЕХАНИЗМ РОСТА ПЛЕНОК ВИСМУТА НА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

В.М. Федосюк

Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск

THE MECHANISM OF BISMUTH FILMS GROWTH AT INITIAL STAGES OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION

V.M. Fedosyuk

Scientific and Practical Materials Research Centre of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk

Исследованы процессы электроосаждения пленок Вi из перхлоратного электролита на начальных стадиях. Впервые показано и объяснено, почему при длительности осаждения 1 с происходит со-осаждение Pb и Bi. Обсуждена взаимосвязь условий синтеза с химическим составом и микроструктурой пленок Вi. Анализ микроструктурных особенностей выявил изменение механизма роста пленок от столбчатой до слоисто-гранулированной формы с увеличением длительности осаждения. Такое anomalous поведение объясняется появлением сильной текстуры Вi и эффектами слияния зерен в процессе роста. Исследования пористости показали, что пленки Вi имеют плотноупакованную микроструктуру.

Ключевые слова: висмут, свинец, электроосаждение, перхлоратный электролит, микроскопия.

The processes of Bi films electrodeposition from perchlorate electrolyte at the initial stages have been investigated. For the first time it has been shown and explained why, with deposition duration of 1 s, the co-deposition of Pb and Bi occurs. The correlation between the synthesis conditions and the chemical composition and microstructure of Bi films is discussed. Analysis of microstructural features revealed a change in the growth mechanism of Bi films from a columnar to a layered-granular form with an increase in the electrodeposition duration. This anomalous behavior is explained by the appearance of a strong Bi texture and the effects of grain coalescence during growth. Porosity studies have shown that Bi films have a closely-packed microstructure.

Keywords: bismuth, lead, electrodeposition, perchlorate electrolyte, microscopy.

Введение

Висмут является химическим элементом, обладающим весьма необычными физическими свойствами, включая термоэлектрические, электронные и магнитные [1]–[3]. Например, наноструктурированные тонкие пленки Вi продемонстрировали экзотические магнито-электронные свойства, которые делают их привлекательными материалами для применения в спинтронике [4], [5]. Висмут имеет высокое положительное магнитосопротивление [6], а также используется в качестве электродов благодаря его каталитическим свойствам и механической стабильности. С точки зрения исследования конденсированных сред и других важных приложений, пленки Вi используются для проверки нескольких явлений квантового ограничения [7]–[9]. Чувствительные детекторы к ионизирующим излучениям на основе Вi, такие как микрокалориметры, демонстрируют высокие значения поглощения рентгеновских лучей из-за большого атомного номера Вi и низкой теплоемкости [7], [10], [11]. Использование композитов и покрытий на основе Вi является прекрасной альтернативой свинцовой защите от протонного излучения благодаря экологической чистоте Вi [12]. Подложки с наносенным Вi подслоем и дендритной микроструктурой демонстрируют супергидрофобные свойства [13].

Электрохимическое осаждение – один из наиболее перспективных методов синтеза тонких и толстых пленок. Оно обеспечивает такие преимущества, как низкие производственные затраты, низкая температура синтеза, высокую скорость роста и высокий уровень чистых и однородных пленок. Кроме того, электроосаждение позволяет изменять стехиометрию, толщину и микроструктуру пленок, которыми можно управлять путем изменения условий осаждения. Можно получать пленки с различными свойствами, изменяя такие параметры, как плотность тока, состав электролита и тип подложки. Показано, что Вi можно осаждать в различных конфигурациях, таких как плотные или мелкозернистые пленки [14] и разреженные частицы (шестиугольники, дендриты, стержни, проволоки) [15], [16]. Нанопроволоки Вi, осажденные в матрицу Al_2O_3 , показали возможность их использования для улучшения термоэлектрических характеристик [17], [18]. Многие авторы сосредоточили свое внимание на осаждении Вi на благородные металлы и неметаллические подложки, такие как полупроводники [19], [20] и стеклоуглерод [21]. Однако число авторов, синтезирующих пленки висмута на металлических подложках, очень ограничено [12], [22], [23]. Большинство предыдущих исследований было посвящено электроосаждению пленок Вi из винных, сили-

катных, нитратных, стеариновых, сульфатных и пирофосфатных электролитов [13], [14], [19], [24], [25]. Однако литература по изучению перхлоратных электролитов недостаточно полна [12], [26]. Этот электролит имеет ряд преимуществ: получение однородных и плотных покрытий, высокие скорости осаждения, а также его выход по току примерно 100%. Получение толстых покрытий является одной из основных задач при изготовлении радиационных экранов, поэтому использование электролита, позволяющего достичь высоких скоростей электроосаждения, весьма актуально [12]. Максимальное повышение эффективности защиты от различных ионизирующих излучений является важным для применения в области защиты полупроводниковых приборов, а также для более глубокого понимания контролируемости роста Vi . Более того, исследования начальной стадии электроосаждения Vi в перхлоратном электролите, включая процессы зарождения и механизм их роста, крайне ограничены. Следовательно, глубокое понимание зарождения и роста во время электроосаждения Vi имеет решающее значение для получения пленок хорошего качества.

Поэтому целью работы является исследование процессов электроосаждения Vi из перхлоратного электролита в гальваностатическом режиме, а также механизмов его зарождения и роста на ранних стадиях. Данные исследования будут способствовать более детальному пониманию процессов получения мелкозернистых и плотных пленок, как перспективного материала для многих практических применений.

1 Методика эксперимента

Экспериментальные образцы представляли собой тонкие пленки Vi , электроосажденные на медную подложку толщиной 70 мкм. Подготовку поверхности перед осаждением проводили путем обработки подложек в смеси венской извести (CaO и MgO). Затем обезжиренную поверхность подложек полировали в растворе персульфата аммония ($120 \text{ г/л } (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 20 \text{ г/л } \text{H}_2\text{SO}_4$) в течение 30 с при комнатной температуре для удаления оксидной пленки с поверхности. Электрохимическое осаждение Vi проводили из перхлоратного электролита ($40 \text{ г/л } \text{Vi}_2\text{O}_3$, $400 \text{ мл/л } \text{HClO}_4$, дистиллированная H_2O до 1 л) в гальваностатическом режиме в следующих условиях: температура $20\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$, плотность тока $10\text{--}20 \text{ mA/cm}^2$. В качестве анодов использовались висмутовые палочки, содержащие 97,5% Vi и до 2,5% PbO_2 . Электроосаждение Vi выполняли с использованием источника питания MCP M10-QS1001, соединенного с устройством управления. Длительность электроосаждения варьировалась от 1 до 30 с.

Исследование морфологии поверхности пленок Vi проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-7500F при уско-

ряющем напряжении 5 кВ. Пористость (p) оценивалась с помощью программного обеспечения Gwyddion, путем обработки СЭМ изображений. Химический состав Vi образцов исследовали методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (РЭМ) с использованием микроанализатора Bruker XFlash MIN SVE. Ускоряющее напряжение во время экспериментов составляло 9–14 кэВ. Толщина Vi пленок определялась с помощью алмазного зонда наноиндентора Hysitron TI 750 Ubi [27].

2 Результаты и их обсуждение

С целью исследования влияния условий синтеза (режимов осаждения), а именно плотности тока (D_c) и длительности осаждения (t) на микроструктуру пленок Vi , были выбраны следующие параметры осаждения: D_c 10 и 20 mA/cm^2 , которые находятся в диапазоне рабочих плотностей тока для перхлоратного электролита, а также длительность осаждения (t) 1–30 с. В результате были получены две серии образцов при различных условиях синтеза. Описание основных экспериментальных образцов и их характеристик представлено в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Описание экспериментальных образцов

| Серия | D_c , mA/cm^2 | t , s | Состав Pb:Vi (C), % | Толщина (h), нм | Пористость (P) | Средний размер зерна, нм |
|-------|--------------------------|---------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------------|
| 1 | 10 | 1 | 84.5:15.5 | 15 | 12.5 | 192 |
| | | 5 | 0.9:99.1 | 252 | 11.5 | 196 |
| | | 15 | 0:100 | 1575 | 8.4 | 222 |
| | | 30 | 0:100 | 4950 | 2.9 | 241 |
| 2 | 20 | 1 | 82.9:17.1 | 30 | 8.4 | 201 |
| | | 5 | 1.2:98.8 | 445 | 4.8 | 207 |
| | | 15 | 0:100 | 3704 | 3.0 | 335 |
| | | 30 | 0:100 | 9879 | 0.9 | 386 |

Результаты РЭМ анализа экспериментальных образцов показали, что электроосажденные пленки Vi всех серий содержат такие элементы, как Vi , Pb , Cu , O и C (рисунок 2.1). Содержание O и C в образцах находится на фоновом уровне. Присутствие Cu фазы обусловлено использованием медных подложек для осаждения Vi и малой длительностью осаждения, что способствует образованию очень тонкой Vi пленки на поверхности подложки. Кроме того, было отмечено интересное поведение двух основных фаз – Pb и Vi в пленках. Наличие этих фаз зависит как от длительности осаждения, так и от значения D_c . Для более детального изучения такой аномалии для каждой серии образцов рассчитывалась относительная процентная концентрация (C) двух основных фаз. В расчетах не учитывалось содержание других химических элементов (O , C ,

Cu). Концентрация определялась из соотношения:

$$C = 100\% \cdot C_{\text{Bi}} (C_{\text{Pb}}) / (C_{\text{Bi}} + C_{\text{Pb}}),$$

где C_{Bi} – содержание Bi фазы в образце, ат. % и C_{Pb} – содержание Pb фазы в образце, атом. %.

Исследование химического состава (рисунок 2.1) показало, что для всех серий образцов выделяются три основных области: область I – фаза, обогащенная Pb, с концентрацией свинца до 84,5%; область II – фаза, обогащенная Bi с небольшим количеством Pb (до 1,9%); область III – фаза чистого Bi. На ранних стадиях роста происходило аномальное со-осаждение Pb и Bi из-за того, что Pb осаждается предпочтительнее, чем Bi, что обусловлено значениями их электрохимических потенциалов.

К сожалению, данные о таком со-осаждении Pb и Bi не упоминались в научной литературе. Во-первых, вероятно, исследователи не изучали электрохимическое осаждение Bi из перхлоратного электролита и процессы роста на начальных стадиях. Во-вторых, исследователи использовали аноды из чистого Bi для электроосаждения. Однако в нашем случае наличие примеси Pb в пленках связано с ее присутствием в исходных Bi анодах. В электрохимии такие аноды обычно используются для нанесения пленок Bi, поскольку Bi часто получают путем обработки полиметаллических свинцовых концентратов, где допустимо присутствие небольшого количества примесей Pb в Bi (до 3%) [28].

Увеличение плотности тока до 20 mA/cm^2 приводит к снижению Pb фазы с $\text{Pb}_{84.5}:\text{Bi}_{15.5}$ до $\text{Pb}_{82.9}:\text{Bi}_{17.1}$ (область I на рисунке 2.1). Отмечено, что область II смещается в сторону уменьшения длительности осаждения, что указывает на присутствие смешанной фазы Pb:Bi (обогащенная Bi), наблюдаемой от 3–10 с (для $D_c = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$) до 3–5 с (для $D_c = 20 \text{ mA}/\text{cm}^2$). Показано, что при двукратном увеличении D_c время, необходимое

для образования фазы, обогащенной Bi, также уменьшается вдвое (с 10 до 5 с). После этого содержание Bi в пленках достигает 99,1% (рисунок 2.1, область II). Наконец, формирование сплошной пленки Bi (концентрация Bi составляет 100%) без присутствия Pb с увеличением D_c до 20 mA/cm^2 происходит при длительности осаждения более 5 с (таблица 2.1), в отличие от $D_c = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, где область III наблюдается после 10 с осаждения.

Оценку толщины пленок осуществляли методом наноиндентирования [29]. Для всех серий исследуемых образцов наблюдалось увеличение толщины (таблица 2.1) с ростом длительности осаждения. Таким образом, варьируя не только плотностью тока, но и длительностью осаждения (в будущем можно будет использовать импульсное осаждение), можно получать пленки с заданной морфологией.

Морфология поверхности электроосажденных пленок Bi была изучена методом СЭМ (рисунок 2.2). Показано, что морфология пленок Bi зависит от условий синтеза (плотности тока, длительность осаждения) и толщины пленки [11]. Эта тенденция наблюдалась также в пленках Bi толщиной 200 нм и более, полученных в электролите на основе винной кислоты [6]. Однако морфология таких пленок Bi была иной и варьировалась от гранулированной до игольчатой. Из рисунка 2.2 видно, что с увеличением плотности тока до 20 mA/cm^2 и длительности осаждения до 30 с морфология зерен изменяется, а их средний размер увеличивается (таблица 2.1). Результаты анализа СЭМ изображений показали, что осаждение Bi происходит в несколько стадий. Первая стадия (область I на рисунке 2.1) представляет собой богатую Pb фазу и характеризуется столбчатобразной формой (рисунок 2.2,

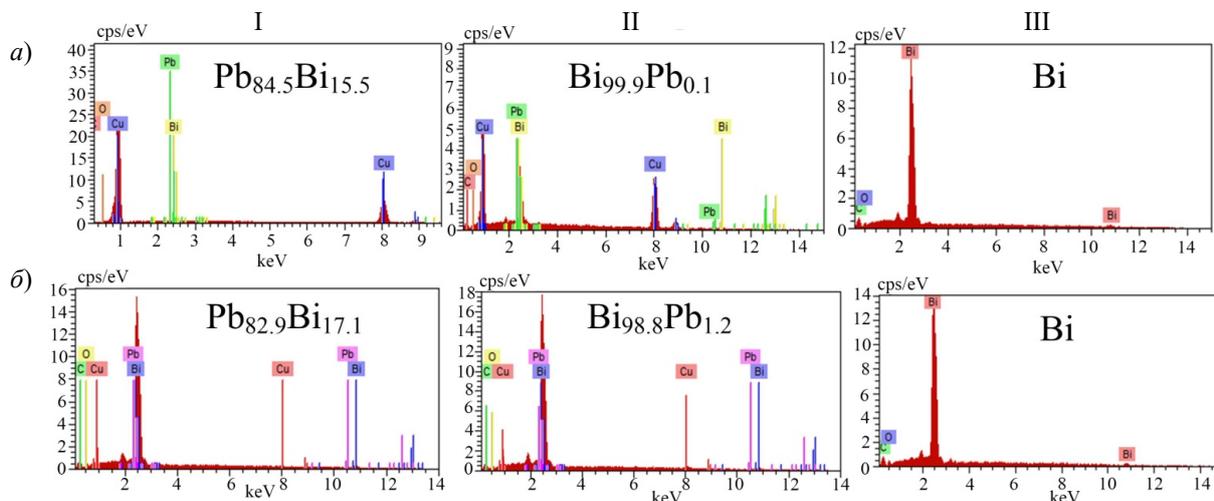


Рисунок 2.1 – Результаты исследования химического состава Bi образцов серии 1 (a) и 2 (б) методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа

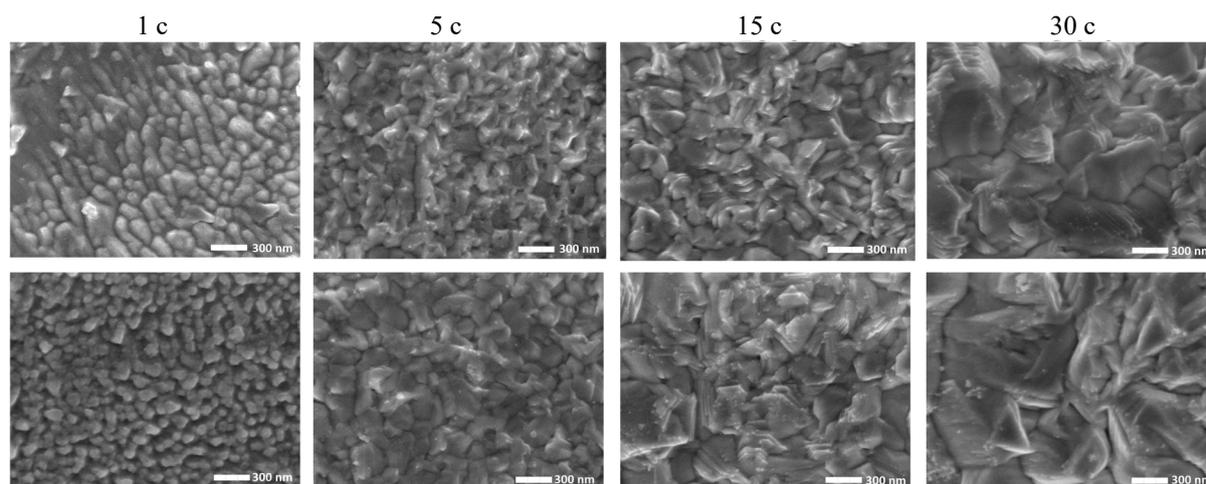


Рисунок 2.2 – СЭМ изображения морфологии поверхности Вi пленок, электроосажденных при плотности тока 10 mA/cm^2 (а) и 20 mA/cm^2 (б) с варьируемой длительностью

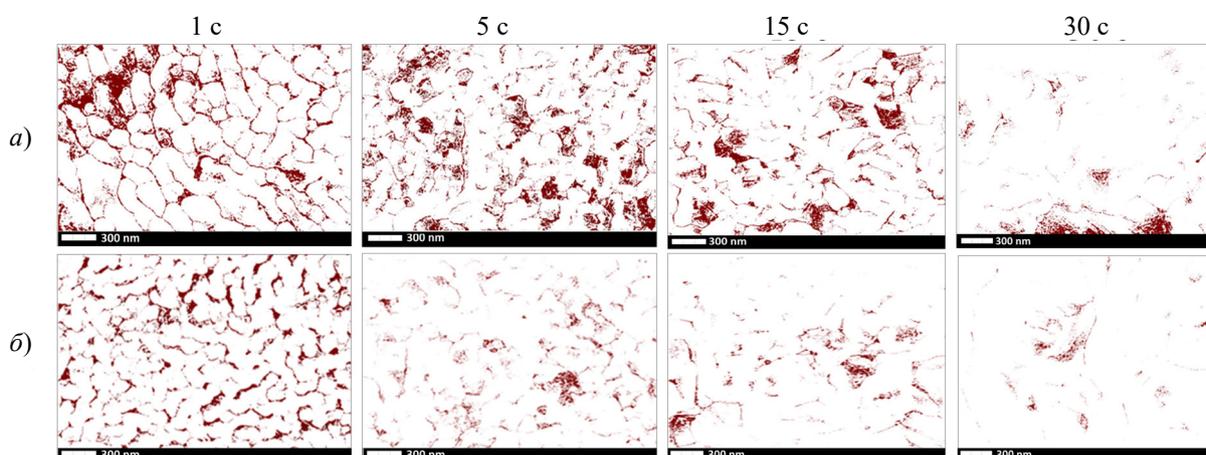


Рисунок 2.3 – Контрастные изображения пористости Вi пленок, электроосажденных при плотности тока 10 mA/cm^2 (а) и 20 mA/cm^2 (б) с варьируемой длительностью

длительность 1 с). В этом случае форма зерна представляет собой эллипсоид, большая ось которого расположена в плоскости, параллельной подложке (средний размер зерна $\sim 200 \text{ nm}$), а малая ось в перпендикулярной плоскости к подложке. В зависимости от условий электроосаждения зерна эллиптической формы могут формироваться с большой осью, как параллельной, так и перпендикулярной подложке. Затем наблюдается вторая стадия, которая сопровождается изменением морфологии зерен до гранулированной формы (рисунок 2.2, длительность 5 с). Наконец, на третьей стадии через 15 с осаждения наблюдается слоистая гранулированная морфология зерен Вi, характерная для ромбоэдрического Вi [30].

Слоистость гранулированных зерен Вi происходит, по-видимому, из-за сильной текстуры роста (преимущественной ориентации зерен). Более того, слоистость увеличивается с ростом длительности осаждения для всех диапазонов плотностей тока (рисунок 2.2 а, б).

Образование гранулированных пленок Вi при электроосаждении в электролитах, содержащих нитрат висмута и азотную кислоту в качестве основных компонентов, также наблюдалось в работе [7]. Однако морфология зерен в нашем случае несколько иная: зерна более плотно упакованы, чем в работе [7], где пленки Вi имеют высокую пористость и шероховатость. Результаты исследования зависимости пористости пленок Вi от длительности осаждения (1–30 с) исследуемых образцов представлены на рисунке 2.3.

Исследование контрастных изображений пористости (рисунок 2.3), полученных из данных СЭМ, показало, что пленки Вi имеют плотноупакованную микроструктуру. Пористость уменьшается с увеличением длительности осаждения от 1 до 30 с для всех серий образцов. Средняя пористость пленок, обогащенных Рb фазой, полученных электроосаждением с длительностью 1 с, составляет 10,5%. Однако с увеличением длительности осаждения до 30 с средняя пористость снижается, и среднее значение становится

равным 1,9%. Причина уменьшения пористости с ростом как длительности осаждения, так и значения D_c является результатом роста зерен, их слияния и процессов заполнения пустот, а также увеличения плотности упаковки. Такая плотноупакованная микроструктура Bi пленок может быть использована при создании материалов, которые могут широко использоваться в областях, где важен высокий уровень плотности (низкая пористость) [10], [12], [31].

Результаты статистического анализа распределения среднего размера зерен в зависимости от D_c и длительности показаны на рисунке 2.4. Видно, что рост длительности осаждения до 30 с приводит к увеличению среднего размера зерен. На это поведение также существенно влияет значение D_c , что подтверждается данными СЭМ.

Отмечено, что при длительности осаждения до 5 с происходит медленное увеличение среднего размера зерна (не превышает 1,3 раза по сравнению с длительностью осаждения 1 с). Кроме того, через 5 с это увеличение заметно возрастает до 30 с осаждения для всех серий образцов. Далее, увеличение плотности тока от 10 mA/cm^2 до 20 mA/cm^2 приводит к более резкому росту среднего размера. Показано, что увеличение длительности осаждения до 30 с для всех диапазонов D_c позволяет получать пленки Bi с размером зерна в 1,3–1,9 раза большим, чем при осаждении с длительностью 1 с (таблица 2.1). Полученные результаты показывают, что в исследуемых диапазонах плотностей тока и длительности осаждения могут быть получены пленки $Pb:Bi$ и Bi со средним размером зерна (192–386 нм) и толщиной от 15 нм до 10 мкм.

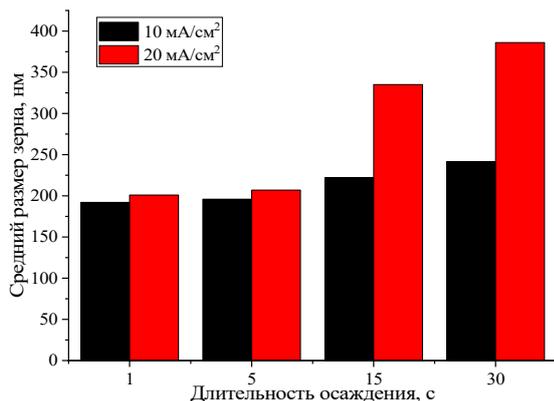
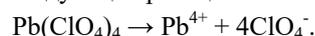


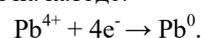
Рисунок 2.4 – График зависимости среднего размера зерна Bi пленок от длительности электроосаждения

В заключение можно отметить, что на начальных стадиях осаждения Bi пленок (при малой длительности) из перхлоратного электролита процесс электроосаждения осуществляется в два основных этапа. В момент включения электрохимической ячейки в системе возникает резкий

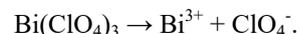
пусковой ток, который существует до тех пор, пока он не стабилизируется на заданном значении. Известно, что образование и рост металлической пленки на поверхности катода является потенциально-зависимым процессом [32]. В течение этого времени (1-й этап), который, по видимому, составляет порядка 1 с, происходит совместное осаждение Pb и Bi (образование фазы, богатой Pb). Однако этот процесс также связан с относительно медленным ростом зерен Bi , что подтверждается результатами РЭМ (рисунок 2.1). При электрохимическом растворении висмутовых анодов, состоящих из сплава, содержащего оксид свинца (IV), происходит его растворение в хлорной кислоте и далее диссоциация в раствор по следующей реакции:



Затем продиссоциированные ионы Pb^{4+} восстанавливаются на катоде:



Стандартный электрохимический потенциал восстановления $Pb^{4+} \rightarrow Pb^0$ составляет порядка 0,77 В. Следовательно, в первый момент времени Pb в основном восстанавливается на катоде, поскольку его потенциал более положительный по сравнению с потенциалом Bi . В перхлоратном электролите стандартный электродный потенциал Bi составляет 0,32 В. Процесс восстановления ионов Bi на катоде происходит из перхлората висмута:



Далее возникает 2-й этап электроосаждения Bi , который связан со стабилизацией тока, когда ток достигает заданного значения. В этом случае происходит преимущественный рост зерен Bi . Этот процесс связан с ростом зерен Bi на поверхности зерен Pb , который происходит быстрее с увеличением плотности тока (рисунок 2.2). При этом морфология поверхности все больше начинает напоминать зерна Bi , и с увеличением длительности осаждения до 30 с происходит рост только Bi .

Заключение

В работе исследованы пленки Bi , электроосажденные на медную подложку в гальваностатическом режиме с различной длительностью (1–30 с) и плотностью тока 10–20 mA/cm^2 . Исследованы особенности микроструктуры и химического состава на начальных стадиях роста Bi пленок, полученных в перхлоратном электролите. Результаты РЭМ показали, что при длительности осаждения 1 с пленки Bi характеризуются обогащенной Pb фазой. Объяснен механизм соосаждения Pb и Bi в пленках. Показана возможность осаждения пленок Pb с помощью Bi анодов, содержащих примесь PbO_2 при определенных условиях синтеза. Продемонстрирована зависимость морфологии пленок Bi от таких

параметров осаждения, как длительность и плотность тока. Показано, что на первой стадии осаждения образуется фаза, богатая Pb, имеющая столбчатогообразную форму. Затем отмечен переход формы зерен в гранулированную и слоисто-гранулированную в результате процессов роста зерен Bi и их слияния. Исследование контрастных изображений пористости, полученных из данных СЭМ, показало, что пленки Bi имеют плотноупакованную микроструктуру. Значения средней пористости уменьшается с ростом длительности осаждения для всех серий образцов. Предложен новый подход к электроосаждению Bi с использованием перхлоратного электролита для формирования высококачественных плотных нанокристаллических пленок с контролируемой морфологией. Это позволит формировать пленки Bi для использования во многих практических применениях, особенно в областях, где важна высокая плотность, например, в радиационном материаловедении и ядерных технологиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ziegler, J.P. Status of reversible electro-deposition electrochromic devices / J.P. Ziegler // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 1999. – Vol. 56. – P. 477–493.
2. *Optical characterization of bismuth reversible electrodeposition* / S.I. Córdoba De Torresi [et al.] // *J. Electroanalytical Chemistry*. – 1996. – Vol. 414. – P. 11–16.
3. *Bismuth film voltammetric sensor on pyrolyzed photoresist/alumina support for determination of heavy metals* / V. Rehacek [et al.] // *Electroanalysis*. – 2014. – Vol. 26. – P. 898–903.
4. Hofmann, P. The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties / P. Hofmann // *Prog. Surf. Sci.* – 2006. – Vol. 81. – P. 191–245.
5. Spatial and energy distribution of topological edge states in single Bi(111) bilayer / F. Yang [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – Vol. 109. – P. 1–5.
6. *Magnetotransport properties of electrodeposited bismuth films* / B. O'Brien [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – Vol. 112. – P. 12018–12023.
7. *Microstructure and electrical transport in electrodeposited Bi films* / J. Moral-Vico [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 2019. – Vol. 832. – P. 40–47.
8. *A route to fabricate single crystalline bismuth nanowire arrays with different diameters* / L. Li [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 378. – P. 244–249.
9. *Large magnetoresistance of electrodeposited single-crystal bismuth thin films* / F. Yang [et al.] // *Science*. – 1999. – Vol. 284. – P. 1335–1337.
10. *Optimization of X-ray absorbers for TES microcalorimeters* / N. Iyomoto [et al.] // 2004. – Vol. 5501. – P. 145–154.
11. *Development of Thick Electroplated Bismuth Absorbers for Large Collection Area Hard X-ray Transition Edge Sensors* / L.M. Gades [et al.] // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* – 2017. – Vol. 27. – P. 1–5.
12. *Effect of the Synthesis Conditions and Microstructure for Highly Effective Electron Shields Production Based on Bi Coatings* / D.I. Tishkevich [et al.] // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2018. – Vol. 1. – P. 1695–1702.
13. *Photoinduced switchable wettability of bismuth coating with hierarchical dendritic structure between superhydrophobicity and superhydrophilicity* / C. Su [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 353. – P. 735–743.
14. *Effects of polyethylene glycol and gelatin on the crystal size, morphology, and Sn²⁺-sensing ability of bismuth deposits* / Y. Tsai [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2011. – Vol. 56. – P. 7615–7621.
15. *Synthesis and electrochemical sensing toward heavy metals of bunch-like bismuth nanostructures* / Z. Zhang [et al.] // *Nanoscale Res. Lett.* – 2010. – Vol. 5. – P. 398–402.
16. *Photoinduced switchable wettability of bismuth coating with hierarchical dendritic structure between superhydrophobicity and superhydrophilicity* / C. Su [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 353. – P. 735–743.
17. *Bismuth nanowire thermoelectrics* / J. Kim [et al.] // *J. Mater. Chem. C*. – 2015. – Vol. 3. – P. 11999–12013.
18. *Extreme reduction of thermal conductivity by embedding Al₂O₃ nanoparticles into single-crystalline Bi nanowires* / J.W. Roh [et al.] // *Acta Mater.* – 2017. – Vol. 136. – P. 315–322.
19. *Electrodeposition of bismuth from nitric acid electrolyte* / E. Sandnes [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2007. – Vol. 52. – P. 6221–6228.
20. *Electrodeposition of bismuth thin films on n-GaAs (110)* / P.V. Vereecken [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – P. 1–3.
21. *Electrochemical synthesis of bismuth particles: Tuning particle shape through substrate type within a narrow potential window* / D. Bilican [et al.] // *Materials (Basel)*. – 2017. – Vol. 10. – P. 1–10.
22. *Microstructures and properties of electrodeposited Cu-Bi composite coatings* / S.L. Tay [et al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2014. – Vol. 9. – P. 2266–2277.
23. *Bi-Cu film deposition in aqueous solutions* / H. Wada [et al.] // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*. – 2009. – Vol. 19. – P. 791–794.
24. *Electrodeposition of bismuth onto glassy carbon electrodes from nitrate solutions* / M. Yang [et al.] // *Electroanal. Chem.* – 2005. – Vol. 583. – P. 46–55.
25. *Nucleation and growth of bismuth electrodeposition from alkaline electrolyte* / L. Zhou [et al.] // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 33. – P. 1541–1546.

-
26. *The Electrodeposition of Bismuth from Perchloric Acid Solutions* / M. Harbaugh [et al.] // *Trans. Electrochem. Soc.* – 1933. – Vol. 64. – P. 293.
27. *Anomalies in Ni-Fe nanogranular films growth* / T.I. Zubar [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 748. – P. 970–978.
28. *U.S. Geological Survey. Metals and Minerals: U.S. Geological Survey Minerals Yearbook; USA.* – U.S. Geological Survey, Reston, VA. – 2011. – Vol. 1. – 1101 p.
29. *Effect of layer thickness on the high temperature mechanical properties of Al/SiC nanolaminates* / S. Lotfian [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2014. – Vol. 571. – P. 260–267.
30. *Electrochemical deposition regimes and critical influence of organic additives on the structure of Bi films* / D.I. Tishkevich [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 735. – P. 1943–1948.
31. *Absorber materials for transition-edge sensor X-ray microcalorimeters* / A.D. Brown [et al.] // *J. Low Temp. Phys.* – 2008. – Vol. 15. – P. 413–417.
32. *Стандартный электродный потенциал* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Стандартный_электродный_потенциал. – Дата доступа: 27.01.2021.
- Поступила в редакцию 29.01.2021.*