

УДК 544.654.2+543.552.054.1

ПРИМЕНЕНИЕ КВАДРАТНО-ВОЛНОВОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ СВИНЕЦ-ВИСМУТ

© 2024 г. И. А. Воронин^a, С. В. Сотничук^a, И. В. Колесник^{a, b}, К. С. Напольский^{a, *}

^aМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: kirill@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 05.11.2023 г.

После доработки 10.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Рассмотрена возможность направленного получения электролитических металлических покрытий в бинарной системе свинец-висмут. Анализ содержания металлов в осадках выполнен с помощью квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии растворов, одновременно содержащих свинец и висмут. Полученные результаты подкреплены данными растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгенофазового анализа. Показана возможность формирования ϵ -фазы Pb_7Bi_3 , перспективной для применения в сверхпроводящей микроэлектронике.

Ключевые слова: свинец, висмут, квадратно-волновая инверсионная вольтамперометрия, электроосаждение

DOI: 10.31857/S0424857024080013, EDN: PPHLXF

APPLICATION OF SQUARE-WAVE STRIPPING VOLTAMMETRY FOR THE ANALYSIS OF ELECTRODEPOSITS BASED ON LEAD-BISMUTH

© 2024 г. I. A. Voronin^a, S. V. Sotnichuk^a, I. V. Kolesnik^{a, b}, K. S. Napolskii^{a, *}

^aLomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

^bKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia

*e-mail: kirill@inorg.chem.msu.ru

Received November 5, 2023; revised December 10, 2023; accepted December 13, 2023

The possibility of targeted electrodeposition of coatings in the lead-bismuth binary system is discussed. The analysis of metal content in electrodeposits was performed using square-wave stripping voltammetry of solutions simultaneously containing lead and bismuth. The obtained results were supported by scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and powder X-ray diffraction analysis. The electrodeposition conditions of obtaining Pb_7Bi_3 ϵ -phase, which is promising for the application in superconducting microelectronics, were found.

Keywords: lead, bismuth, square-wave stripping voltammetry, electrodeposition

ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллические материалы, содержащие свинец и висмут, перспективны для создания логических элементов сверхпроводящей наноэлектроники. Проявляя сверхпроводящие свойства [1–4], тонкие пленки свинца могут использоваться для получения квантовых интерференционных датчиков [5]. В системе Pb–Bi наблюдается одно интерметаллическое соединение состава Pb_7Bi_3 с широкой областью гомогенности (от 27 до 35% Bi), которое называют ϵ -фазой [6–8]. Эта фаза обладает большей температурой перехода в сверхпроводящее состояние в сравнении с чистым свинцом; по мере увеличения содержания висмута для объемного материала температура перехода возрастает по наиболее оптимистичным оценкам до 14 K [9, 10]. Таким образом, ϵ -фаза может служить потенциальной заменой для ниобия, а также материалом для коммутации элементов сверхпроводящих устройств [11].

Свинцово-висмутовые сплавы в наноразмерном состоянии проявляют интересные электрофизические свойства [12, 13], однако пока они мало изучены из-за трудности получения. При нанесении из газовой фазы необходимо точно контролировать температуру и давление в системе, а также прочие условия осаждения. Альтернативой для получения пленок Pb–Bi может служить электрохимический подход. Так, в работе [14] для формирования пленок ϵ -фазы было проведено импульсное осаждение из органических и водных электролитов. Следует отметить, что достоинство электрохимического подхода заключается в том, что он позволяет получать не только пленки, но и наноструктуры меньшей размерности [15–21]. В работе [15] свинец и висмут последовательно осаждали в пористую матрицу анодного оксида алюминия, получая сегментированные нанонити, которые затем подвергали термической обработке для синтеза сплавов различного состава.

Особенностью электролитов, пригодных для совместного осаждения свинца и висмута, является ограниченная растворимость солей рассматриваемых металлов в воде, а также низкая устойчивость их соединений к гидролизу [22]. Как правило, применяют кислые электролиты на основе хорошо растворимых нитратов свинца и висмута, в которых гидролиз подавляется сильнокислой средой раствора [23]. Для того чтобы обеспечить кристаллизацию обоих компонентов

сплава При близких потенциалах осаждения, в электролиты добавляют комплексообразователи, такие как трилон Б ($ЭДТА-Na_2$) [14, 24], гипофосфит натрия [14] или лимонную кислоту [15]. Они не только приводят к смещению равновесных потенциалов осаждения металлов, но и выполняют роль буферирующих агентов, препятствуя образованию оксидных и гидроксидных фаз. Таким образом, контроль состава осадков в системе Pb–Bi в зависимости от концентрации компонентов в электролите и условий электроосаждения является актуальной и малоизученной задачей. Новизна настоящей работы заключается в анализе особенностей роста осадков Pb–Bi из трилонатного электролита с различными концентрациями свинца и висмута. Подобраны параметры регистрации квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии для совместного определения Pb и Bi в полученных осадках. Проведено сравнение электрохимического метода анализа с данными рентгеноспектрального микроанализа. На основе зависимостей состава осадков от концентрации компонентов в электролите выбраны условия осаждения, которые позволили сформировать интерметаллид Pb_7Bi_3 , перспективный для дальнейшего изучения физических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы

Стеклоуглеродный вращающийся дисковый электрод (ВДЭ) диаметром 3 мм, насыщенный хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения, установка Модуль EM-04 НТФ “Вольта”, потенциостат Autolab PGStat101. Использованные реактивы: $Pb(NO_3)_2$ (х.ч.), $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (ч.д.а.), $ЭДТА-Na_2$ (ч.д.а.), HNO_3 (х.ч.), NaOH (ч.д.а.), ацетон (ос.ч.).

Получение осадков свинец-висмут

В качестве подложек для электроосаждения металлов использовали Si-пластины с напыленным слоем Au толщиной 240 нм, а также медные пластины. Электроосаждение осадков Pb–Bi проводили При потенциале -1.0 В в трехэлектродной электрохимической ячейке объемом 100 мл. Здесь и далее значения потенциалов указаны относительно Ag/AgCl-электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt-проволоку. В экспериментах

плотность заряда осаждения ограничивали 8 Кл/см² (для Si/Au-подложек) и 60 Кл/см² (для Cu-подложек). Для варьирования состава осадков использовали электролиты с различным содержанием нитратов висмута и свинца, избытком фоновых электролитов NaNO₃, а также комплексообразующей и буферизирующей добавкой ЭДТА-Na₂, которая повышает растворимость висмута, не требуя при этом понижения pH. Другими преимуществами ЭДТА-Na₂ являются доступность и образование комплексов со свинцом и висмутом, имеющих высокую константу устойчивости, что позволяет утверждать о полном связывании металлов в растворе. pH электролитов составлял ~3. В ходе работы использовали две серии растворов (табл. 1): с различной концентрацией висмута при постоянной концентрации свинца (серия № 1) и с различной концентрацией свинца при постоянной концентрации висмута (серия № 2). Дополнительная стандартизация растворов не проводилась ввиду наличия ЭДТА-Na₂ в растворах, не позволяющей в полной мере реализовать комплексонометрическое титрование.

Методы исследования

Анализ состава осадков Pb–Bi проводили методом квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии (ИВА) в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием вращающегося дискового стеклоуглеродного электрода (скорость вращения 1300 – об/мин) в качестве рабочего электрода, платиновой сетки – в качестве вспомогательного. Перед проведением измерений рабочий электрод очищали в смеси NaOH и ацетона, после чего подвергали механической полировке до блестящей поверхности с использованием алмазной суспензии с размером зерна абразива 3 и 1 мкм.

Цикл измерения квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии состоял из трех

Таблица 1. Составы электролитов для осаждения сплавов Pb–Bi

Вещество	Концентрация, мМ	
	серия № 1	серия № 2
Pb(NO ₃) ₂	4.6	4.6/9.2/18.4
Bi(NO ₃) ₃	0.8/2.5/3.8/5.8	0.8
NaNO ₃	625	625
ЭДТА-Na ₂	12.3	24.6

основных этапов: очистка электрода, электроконцентрирование в анализируемом растворе, анодное растворение. Для очистки электрода прикладывали потенциал 0.6 В в течение 60–150 с. Электроконцентрирование проводили при фиксированном потенциале, выбранном в диапазоне от –0.6 В до –1.4 В, в течение 60–300 с. Параметрами изменения потенциала при анодном растворении металла являлись частота 25 Гц, амплитуда 20 мВ, шаг 2.5 мВ, предложенные в стандартных процедурах используемого оборудования. Указанные значения соответствуют скорости развертки потенциала 62.5 мВ/с. Экспериментальные данные представляли в координатах $\delta I-E$. Площади пиков растворения металлов (в мкКл) определяли как значения, полученные после интегрирования зависимостей $\delta I-E$, деленные на скорость развертки потенциала. Для каждого раствора проводили по три измерения.

Для построения градуировочной зависимости анализировали растворы нитратов свинца и висмута в фоновом электролите 0.1 М HNO₃ с известными концентрациями ионов металла в диапазоне 2.5–25 мкМ. Для определения состава полученных осадков образцы растворяли в концентрированной азотной кислоте и далее разбавляли до концентрации кислоты 0.1 М. В соответствии с построенными градуировочными зависимостями, по площадям пиков растворения свинца и висмута определяли процентное (ат. %) соотношение металлов в осадке. Получаемые данные обрабатывали в программе Origin.

Для расчетов предела определения (6S-критерий) использовали формулу (1) [25]:

$$C_{\text{lim}} = F \frac{\sigma_{\text{фон}}}{A}, \quad (1)$$

где C_{lim} – предел определения ионов металла в осадке, $\sigma_{\text{фон}}$ – среднее квадратическое отклонение данных, полученных при холостом анализе фоновых электролитов, A – тангенс угла наклона градуировочной зависимости, F – коэффициент, соответствующий S-критериям (равен 6 для предела количественного определения).

Для сопоставления данных по составу осадков Pb–Bi дополнительно проводили рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) с использованием безазотного энергодисперсионного детектора Oxford Instruments X-MAX 80. Микроструктуру

осадков Pb–Bi анализировали на растровом электронном микроскопе LEO Supra 50VP.

Для изучения фазового состава осадков использовали дифрактометр Rigaku D/MAX 2500 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, $2\theta = 10^\circ\text{--}120^\circ$, шаг 0.02° , скорость съемки 5 град./мин). Получаемые данные обрабатывали в программах Origin и WinXPow с использованием базы данных ICDD PDF2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация параметров квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии

Для анализа состава осадков в качестве основного был выбран метод квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии, который При условии правильного подбора параметров измерения имеет предел обнаружения до 10^{-9} М для ионов металлов и позволяет одновременно определять висмут и свинец в растворе [26]. Параметры проведения экспериментов подбирали эмпирически в диапазонах, указанных в экспериментальной части.

На полученных вольтамперограммах (рис. 1) При более отрицательных потенциалах ($-0.5 \dots -0.4 \text{ В}$) наблюдается пик растворения свинца, а при более положительных — пик растворения висмута ($0.0\text{--}0.1 \text{ В}$). Однозначно зарегистрировать анодные пики растворения свинца и висмута оказывается возможным При следующих параметрах квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии: потенциал электроконцентрирования -0.6 В , время электроконцентрирования 150 с, время очистки электрода 100 с (рис. 1б). Электроконцентрирование При более

отрицательных потенциалах рабочего электрода приводит к значительному выделению водорода, который помимо уменьшения выхода по току блокирует поверхность осадка и препятствует воспроизводимому проведению анализа. При слишком малой продолжительности концентрирования (60 с) пик висмута на низких концентрациях становится сопоставим с фоновым током, и его количественный анализ затрудняется (рис. 1а). При увеличении времени концентрирования до 300 с пики начинают уширяться (рис. 1в). Экспериментально подтверждено, что появление двойного пика При растворении висмута не связано с наличием в растворе ионов свинца. Подобное поведение наблюдалось в литературе ранее [27].

Анализ градуировочных растворов с известной концентрацией свинца и висмута был проведен с использованием оптимальных параметров инверсионной вольтамперометрии (рис. 2а). Из полученных данных видно, что пик, соответствующий растворению свинца, имеет небольшое раздвоение, которое изменяется или вовсе пропадает с увеличением концентрации ионов металла. Мы предполагаем, что оно вызвано растворением свинца из разных фаз, представляющих чистый свинец и его твердый раствор/интерметаллид. Таким образом, определение концентрации по абсолютной интенсивности пика может быть некорректным, и для построения градуировочных графиков, а затем и расчета концентраций металлов в определяемых образцах мы использовали интегральные интенсивности пиков.

На рис. 2б изображены градуировочные зависимости площадей пиков для висмута

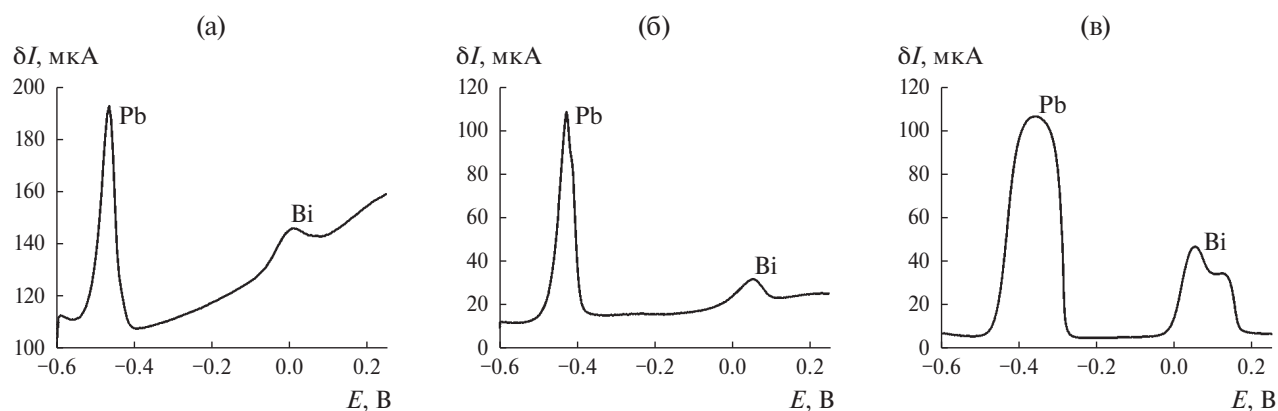


Рис. 1. Типы вольтамперограмм в зависимости от продолжительности стадии электроконцентрирования, с: 60 (а), 150 (б), 300 (в).

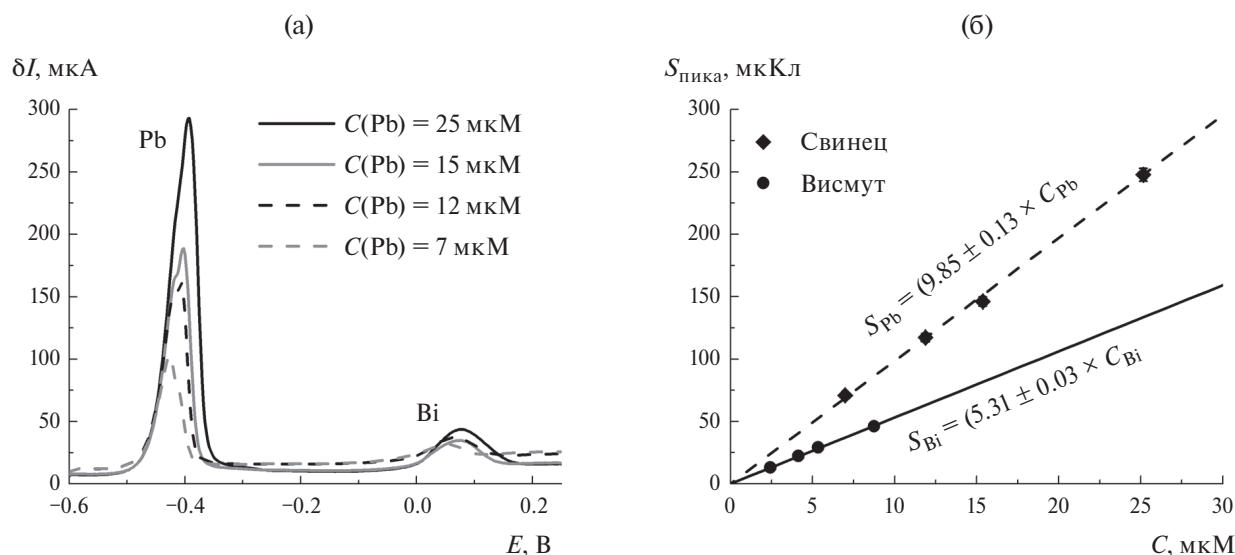


Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные при исследовании градуировочных растворов разных концентраций (а). Градуировочные зависимости для концентрации висмута 2.5–9 мкМ и концентрации свинца 7–25 мкМ (б). Погрешность определения площади пиков не превышает 3%. В подписях к зависимостям: S — площадь под пиком анодного растворения металла, нормированная на скорость развертки потенциала, C — концентрация металла.

и свинца. Они имеют линейный вид, минимальные определяемые концентрации, рассчитанные по $6S$ -критерию (формула (1)), для обоих металлов составляют 80 нМ.

Формирование осадков Pb–Bi и исследование их состава и микроструктуры

Для выбора оптимальных условий электроосаждения сплавов Pb–Bi была проведена циклическая вольтамперометрия (ЦВА) раствора электролита, имеющего состав 18.4 мМ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0.8 мМ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 24.6 мМ ЭДТА- Na_2 и 625 мМ NaNO_3 (рис. 3). Согласно ЦВА, висмут начинает осаждаться При потенциале 0.35 В, выходя на предельный диффузионный ток. При потенциале -0.4 В в системе дополнительно протекает осаждение свинца. Для того чтобы обеспечить электрокристаллизацию обоих металлов с заметной скоростью, в данной работе был выбран потенциал осаждения, равный -1 В.

Сопоставление результатов анализа электролитических осадков методами инверсионной вольтамперометрии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии представлено в виде зависимости мольной доли висмута в пленке от доли висмута в суммарной концентрации свинца и висмута в электролите (рис. 4). Полученные данные в целом сопоставимы друг

с другом. Различие в определяемых значениях может объясняться локальностью метода РСМА и его ограничениями. При анализе объектов с неплотной структурой и возможной неоднородностью по составу в разных точках образца [28]. Метод ИВА позволяет исследовать весь объем аналитической пробы и, следовательно, получить информацию о брутто-составе всего

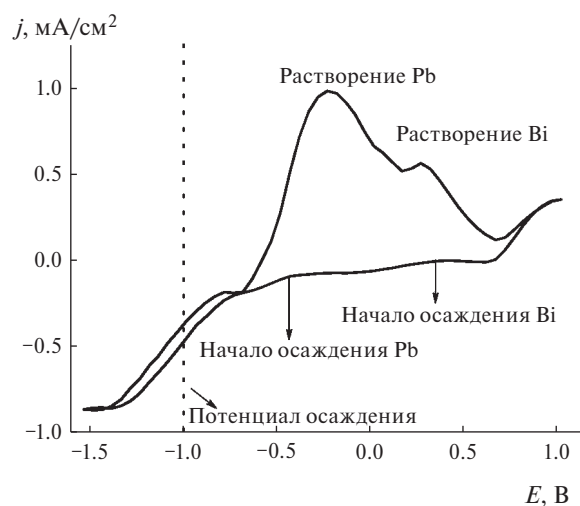


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма, полученная для Au/Si-электрода в электролите, содержащем, мМ: 18.4 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0.8 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 24.6 ЭДТА- Na_2 и 625 NaNO_3 . Скорость развертки потенциала — 50 мВ/с.

осадка. И данные РСМА, и данные ИВА свидетельствуют о том, что увеличение содержания висмута в растворе электролита приводит к росту атомной доли этого металла в составе формируемых покрытий. В приближении реакции первого порядка, $n(\text{Bi}) = a \cdot C(\text{Bi})$, а $n(\text{Pb}) = b \cdot C(\text{Pb})$, где a и b – коэффициенты пропорциональности между концентрацией ионов в растворе и количеством осажденного вещества. В этом случае экспериментальные данные на рис. 4 должны описываться функцией вида:

$$y = \frac{ax}{(a-b)x + b}. \quad (2)$$

Результаты аппроксимации представлены в виде пунктирной линии на рис. 4.

Таким образом, осаждение из электролитов, содержащих свинец и висмут, позволяет варьировать состав получающихся покрытий в достаточно широком диапазоне. Нанеся составы полученных в ходе работы образцов (рис. 5) на фазовую диаграмму [7], можно увидеть, что они попадают в двухфазную область сосуществования ϵ -фазы и твердого раствора на основе свинца (точки 1–3), в область гомогенности ϵ -фазы (точки 4, 5) и в двухфазную область сосуществования ϵ -фазы и твердого раствора на основе висмута (точки 6–8).

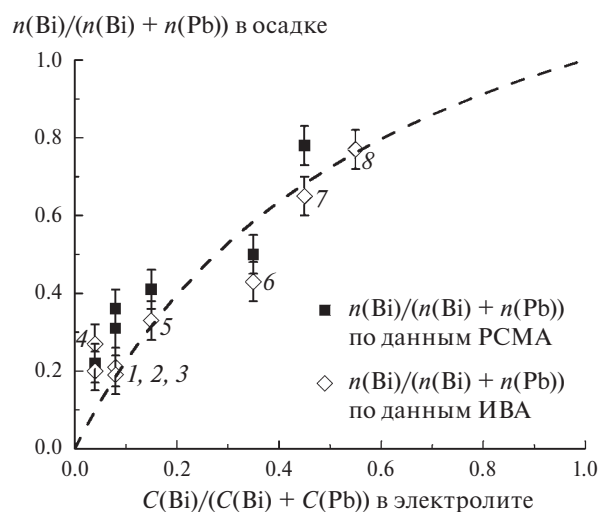


Рис. 4. Мольная доля висмута в электролитическом осадке в зависимости от мольной доли висмута в суммарном содержании свинца и висмута в электролите, определенные методами РСМА и ИВА. Результаты аппроксимации согласно уравнению (2) представлены пунктирной линией.

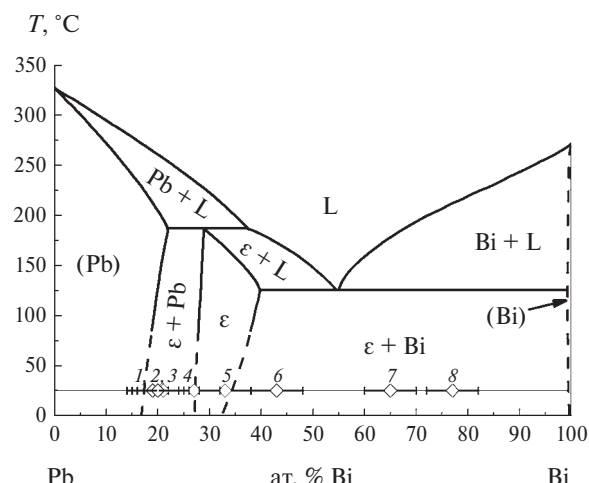


Рис. 5. Фазовая диаграмма для сплавов Pb–Bi (воспроизведена на основании данных работы [7]) и экспериментальные точки, отвечающие составу осадков, полученных в ходе данной работы. Состав осадков определен при помощи инверсионной вольтамперометрии.

При этом для осадков из разных областей наблюдается разная микроструктура. Для осадков, соответствующих области сосуществования ϵ -фазы и твердого раствора на основе висмута (77 ат. % Bi по данным ИВА), характерно формирование нитевидных частиц с диаметром около 200 нм и пластинчатых частиц с латеральным размером около 10 мкм и толщиной также около 200 нм (рис. 6а). При уменьшении содержания висмута в осадке до 33 ат. % его микроструктура изменяется: образуются плотные агломераты неправильной формы со средним размером до 10 мкм, а также в небольшом количестве присутствуют частицы пластинчатой и нитевидной формы (рис. 6б). В образцах с еще более низким содержанием висмута присутствуют только крупные агломераты размером 1–10 мкм. Такая морфология осадка воспроизводится как на Au/Si При содержании 22 ат. % Bi (рис. 6в), так и на медных подложках При содержании 27 ат. % Bi (рис. 7а).

Фазовый состав наиболее однородных по микроструктуре осадков был изучен методом рентгенофазового анализа. На рис. 7б представлена рентгенограмма образца, содержащего 27 ат. % Bi, осажденного на медную подложку. В образце преобладает ϵ -фаза, также наблюдаются пики медной подложки и фазы висмута. Несовпадение наблюдаемых в образце фаз с предсказанными фазовой диаграммой может

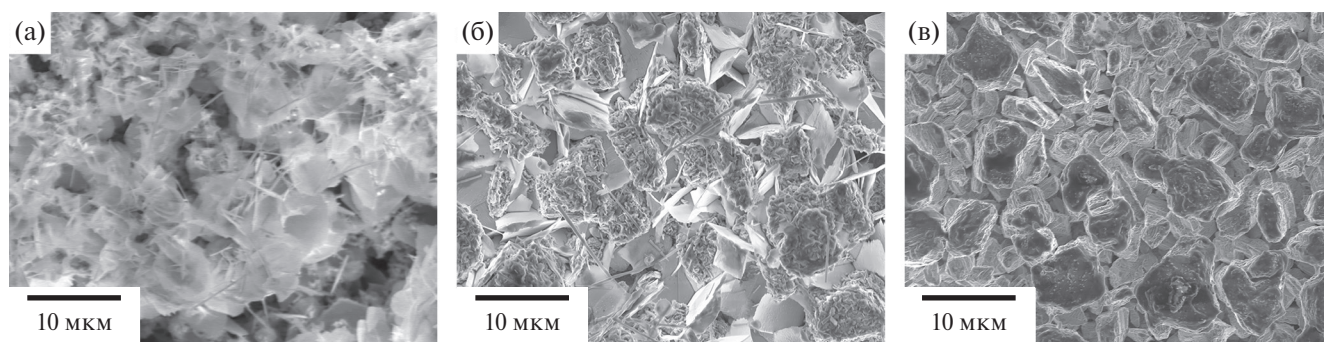


Рис. 6. Изображения, полученные методом растровой электронной микроскопии, для образцов, содержащих Bi, ат. %: 77 (а), 33 (б) и 22 (в).

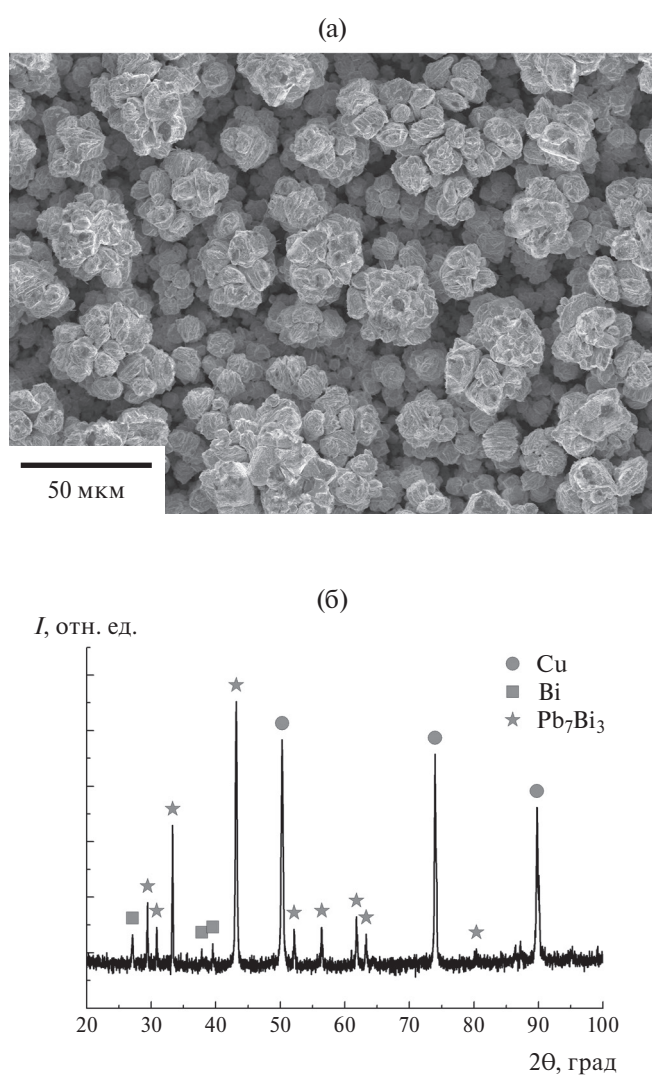


Рис. 7. РЭМ-изображение поверхности осадка, содержащего 27 ат. % Bi, сформированного из электролита состава, мМ: 18.4 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0.8 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 24.6 ЭДТА- Na_2 и 625 NaNO_3 , на медной подложке при потенциале осаждения -1.0 В (а); и его рентгенограмма (б).

объясняться тем, что рост осадка происходит в неравновесных условиях, в то время как фазовая диаграмма описывает состояние равновесной системы. В то же время полученные результаты говорят о том, что электроосаждение позволяет получить ϵ -фазу, обладающую наиболее интересными электрофизическими свойствами в системе Pb–Bi.

Таким образом, в данной работе продемонстрирован синтез пленок в системе Pb–Bi, предложена методика анализа их состава методом инверсионной вольтамперометрии, позволяющая определять свинец и висмут. При совместном присутствии. Подобранные условия электроосаждения, приводящие к формированию ϵ -фазы, являются важным результатом на пути к изучению ее электрофизических свойств и получению сверхпроводящих материалов на основе Pb_7Bi_3 . В дальнейшем предложенные нами подходы могут быть распространены на процесс темплатного электроосаждения для синтеза и исследования низкоразмерных наноструктур Pb_7Bi_3 , например, используя в качестве пористых матриц пленки анодного оксида алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования были установлены параметры регистрации инверсионной вольтамперометрии на стеклоуглеродном вращающемся дисковом электроде, подходящие для определения содержания висмута и свинца. При совместном присутствии в диапазоне концентраций 10^{-6} – 10^{-5} М: время очистки 100 с, потенциал электроконцентрирования -0.6 В, время электроконцентрирования 150 с, частота квадратной волны 25 Гц, изменение потенциала с амплитудой 20 мВ и шагом 2.5 мВ.

Показано, что При увеличении содержания висмута в трилонатном электролите, в котором одновременно присутствуют нитраты висмута и свинца, его содержание в осажденной пленке также увеличивается. При потенциале осаждения -1.0 В относительно Ag/AgCl -электрода сравнения из электролита состава, мМ: $18.4 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$, $0.8 \text{ Bi}(\text{NO}_3)_3$, 24.6 ЭДТА-Na_2 и 625 NaNO_3 , происходит преимущественно осаждение фазы Pb_7Bi_3 . Найденная корреляция состава электролита и состава осадка может быть использована для направленного синтеза пленок и наноструктур в системе Pb-Bi с заданным соотношением компонентов, в том числе получения ϵ -фазы со сверхпроводящими свойствами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено с использованием оборудования ЦКП МГУ “Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование”, приобретенного в рамках национального проекта “Наука” и Программы развития МГУ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00984.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niwata, M., Masutomi, R., and Okamoto, T., Magnetic-field-induced superconductivity in ultrathin Pb films with magnetic impurities, *Phys. Rev. Lett.*, 2017, vol. 119, p. 257001.
2. Nguyen, T.D., Frydman, A., and Bourgeois, O., Investigation of specific heat in ultrathin two-dimensional superconducting Pb, *Phys. Rev. B*, 2020, vol. 101, p. 014509.
3. Pinheiro, L.B.L.G., Jiang, L., Abbey, E.A., Chaves, Davi A.D., Chiquito, A.J., Johansen, T.H., Van de Vondel, J., Xue, C., Zhou, Y.-H., Silhanek, A.V., Ortiz, W.A., and Motta, M., Magnetic flux penetration in nanoscale wedge-shaped superconducting thin films, *Phys. Rev. B*, 2022, vol. 106, p. 224520.
4. Zhang, A.-L., Jiang, W.-Y., Chen, X.-H., Zhang, X.-K., Lu, W.-L., Chen, F., Feng, Z.-J., Cao, S.-X., Zhang, J.-C., and Ge, J.-Y., Anomalous magnetization jumps in granular Pb superconducting films, *Curr. Appl. Phys.*, 2022, vol. 35, p. 32.
5. Paul, S., Biswas, S., and Gupta, A.K., Micron size superconducting quantum interference devices of lead (Pb), *Supercond. Sci. Technol.*, 2017, vol. 30, p. 025017.
6. Nuclear Energy Agency (2015), *Handbook on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies*, Paris: OECD Publishing, 2015. 949 p.
7. Gokcen, N.A., The Bi-Pb (bismuth-lead) system, *J. Phase Equilibria*, 1992, vol 13, p. 21.
8. Rasmussen, S.E. and Lundtoft, B., Crystal data for Pb-Bi_3 , a superconducting ϵ -phase in the Pb-Bi system, *Powder Diff.*, 1987, vol. 2, p. 28.
9. Evetts, J.E. and Wade, J.M.A., Superconducting properties and the phase diagrams of the Pb-Bi and Pb-In alloy systems, *J. Phys. Chem. Solids*, 1970, vol. 31, p. 973.
10. Gandhi, A.C., Chan, T.S., and Wu, S.Y., Phase diagram of PbBi alloys: structure-property relations and the superconducting coupling, *Supercond. Sci. Technol.*, 2017, vol. 30, p. 105010.
11. Chang, M S., Mohd Salleh, M.A.A., and Halin, D.S.C., A short review: properties of superconducting solder, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2020, vol. 957, p. 012059.
12. Huang, H.-C.W. and Gilbert, B.L., Preparation of Pb-Bi film by alloy evaporation I: film composition control, *Thin Solid Films*, 1982, vol. 91, p. 201.
13. Li, P., Xie, K., Li, L., Li, X., Xia, Y., Zhang, R., and Qin, S., Epitaxial growth of one-monolayer $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x$ alloy films, *Phys. Status Solidi B*, 2022, vol. 259, p. 2200095.
14. Strukov, G.V., Stolyarov, V.S., Strukova, G.K., and Zverev, V.N., The superconducting properties of nanostructured Pb_7Bi_3 films obtained by pulse electroplating, *Physica C*, 2012, vol. 483, p. 162.
15. Wang, X.-W., He, Z.-C., Li, J.-S., and Yuan, Z.-H., A facile method of fabricating PbBi alloy nanowires with controlled component proportion, *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 595, p. 221.
16. Давыдов, А.Д., Волгин, В.М. Электрохимическое локальное безмасковое микро/нано размерное осаждение, растворение и оксидирование металлов и полупроводников (обзор). *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 56. [Davydov, A.D. and Volgin, V.M., Electrochemical local maskless micro/nanoscale deposition, dissolution, and oxidation of metals and semiconductors (a review), *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 52.]
17. Goncharova, A.S., Napolskii, K.S., Skryabina, O.V., Stolyarov, V.S., Levin, E.E., Egorov, S.V., Eliseev, A.A., Kasumov, Yu.A., Ryazanov, V.V., and Tsirlina, G.A., Bismuth nanowires: electrochemical fabrication, structural features, and transport properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, vol. 22, p. 14953.
18. Леонтьев, А.П., Напольский, К.С. Численное моделирование вольтамперограмм и хроноамперо-

- грамм для модифицированного пористой пленкой электрода. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 508. [Leontiev, A.P. and Napolskii, K.S., Numerical simulation of chronoamperograms and voltammograms for electrode modified with nanoporous film, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 741.]
19. Бограчев, Д.А., Кабанова, Т.Б., Давыдов, А.Д. Анализ влияния концентрационной зависимости тока обмена на электроосаждение металла в нанопорах темплата. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 501. [Bogachev, D.A., Kabanova, T.B., and Davydov A.D., Analysis of effect of concentration dependence of exchange current on metal electrodeposition into template nanopores, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 651.]
20. Ноян, А.А., Колесник, И.В., Леонтьев, А.П., Напольский, К.С. Электрокристаллизация металлов в каналах пористых пленок анодного оксида алюминия: реальная структура темплата и количественная модель электроосаждения. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 378. [Noyan, A.A., Kolesnik, I.V., Leontiev, A.P., and Napolskii, K.S., Electrocrystallization of metals in channels of porous films of anodic aluminum oxide: The real template structure and the quantitative model of electrodeposition, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 489.]
21. Волгин, В.М., Кабанова, Т.Б., Гнидина, И.В., Давыдов, А.Д. Моделирование формирования металлических микроструктур локальным электроосаждением на электропроводной подложке. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 483. [Volgin, V.M., Kabanova, T.B., Gnidina, I.V., and Davydov, A.D., Modeling of the metal microstructure formation by local electrodeposition onto conducting substrates, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 635.]
22. Jordan, M., *Electrodeposition of lead and lead alloys, in Modern electroplating*, Schlesinger, M. and Paunovic, M., New Jersey, NJ: Wiley, 2010. p. 249.
23. Fil', T.I., Khimchenko, Yu.I., Isai, V.N., and Romanova, A.V., Electrodeposition and an X-ray structural study of fine lead-bismuth alloy powders, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, 1977, vol. 16, p. 167.
24. Поветкин, В.В., Шиблева, Т.Г. Электроосаждение и свойства сплавов висмута с легкоплавкими металлами. *Защита металлов*. 2006. Т. 42. № 5. С. 557. [Povetkin, V.V. and Shibleva, T.G., Electrodeposition and properties of bismuth alloys with low-melting metals, *Protection of Metals*, 2006, vol. 42, no. 5, p. 516.]
25. Сохраняева, А.С., Статкус, М.А., Цизин, Г.И., Золотов, Ю.А. Жидкостно-хроматографическое определение фенолов после проточного сорбционного концентрирования на сорбенте Strata-X. *Журн. аналит. химии*. 2010. Т. 65. № 11. С. 1181. [Sokhranyeva, A.S., Statkus, M.A., Tsizin, G.I., and Zolotov, Y.A., Determination of phenols by liquid chromatography after online adsorption preconcentration on the Strata-X adsorbent, *J. Anal. Chem.*, 2010, vol. 65, no. 11, p. 1155.]
26. Выдра, Ф., Штулик, К., Юлакова, Э. *Инверсионная вольтамперометрия*, М.: Мир, 1980. 278 с. [Vydra, F., Štulík, K., and Yulakova, E., *Stripping voltammetry* (in Russian), Moscow: Mir, 1980. 278 p.]
27. Yang, M. and Hu, Z., Electrodeposition of bismuth onto glassy carbon electrodes from nitrate solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 583, p. 46.
28. Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Michael, J.R., Ritchie, N.W.M., Scott, J.H.J., and Joy, D.C., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, New York: Springer New York, 2018. 550 p.