

Евгения Иванова Въллова

*Включване на Zn, W и Re в Ni-P и Co-P покрития при  
химично отлагане*

## АВТОРЕФЕРАТ

НА ДИСЕРТАЦИЯ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА НАУЧНАТА  
И ОБРАЗОВАТЕЛНА СТЕПЕН "ДОКТОР"

01.05.14 – Електрохимия (вкл. химични източници на тока)

Научен консултант:	проф. дхн Стефан Армянов
Председател на НЖ:	проф. дхн Димитър Стойчев
Рецензенти:	проф. дхн Райчо Райчев проф. дхн Александър Милчев
Членове на НЖ:	проф. дхн Дария Владикова доцент д-р Огнян Божков

София

2011 г.

Дисертационният труд е написан на 88 машинописни страници и съдържа 44 фигури, 12 таблици и 174 цитирани литературни източника. Номерата на фигурите, таблиците и литературните източници в автореферата съвпадат с тези в дисертацията.

Защитата ще се състои на 21 юли 2011 година от 16 часа в Заседателната зала на блок 11 на БАН, ул. Акад. Г. Бончев, II-ри етаж, на открито заседание на Научното жури. Материалите са на разположение на интересувашите се в канцеларията на Института по физикохимия, стая 402, както и на интернет – страницата на ИФХ БАН [www.ipc.bas.bg](http://www.ipc.bas.bg).

## Въведение

Химичното отлагане на метали е процес, при който електроните, необходими за редукцията на металните йони, се генерират при химическа реакция във воден разтвор в присъствие на редуктор. Редукторът се окислява, а процесът протича върху каталитична повърхност, каквато е и тази на растящия метален филм, без външен източник на ток. С това се обяснява определението “автокаталитично отлагане”.

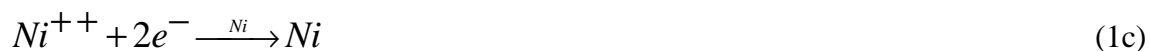
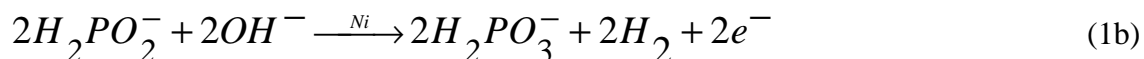
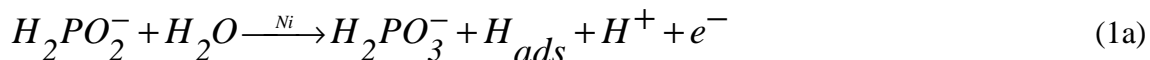
След най-ранните данни за химичното отлагане на Ni-P [1,2] и Co-P [2] периодично се публикуват обзори и анализи на основните принципи за получаването и многобройните приложения на химичните покрития [3-13]. Списъкът далеч не е пълен, тъй като е трудно да се преодолее езиковата бариера за отразяване на все по-големия брой работи на японските и китайските изследователи. Сред химичните покрития има материали с изключителни физико-химични и механични качества като: отлични корозионна и износо-устойчивост, висока твърдост, аморфна или микрочестална структура, нисък коефициент на триене, висока отражателна способност, контролируеми електросъпротивление и магнитно поведение. Дори едно непълно изброяване на приложенията само на химично отложените двойни Ni-P сплави свидетелства за тяхното значение. Между най-важните са: в машиностроенето, в химическата и текстилната индустрия, в автомобилостроенето, в хранително-вкусовата и фармацевтичната промишленост, в компютърната техника като основа на тънкослойния диск за магнитен запис на информация.

Въвеждането на нови компоненти в сплавите на основата на Ni-P и Co-P се дължи както на стремежа за подобряване или придаване на нови качества, така и на изчерпването на възможностите за усъвършенстване на всички етапи на химичното отлагане и на състава на ваните. Интензивното развитие на съвременните технологии засили интереса към метода за химично и селективно нанасяне на тройни покрития и стимулира научните изследвания в тази област. На първо място са приложенията в микроелектронните технологии. Например Co-W-P и Co-W-B слоеве се предлагат за разделяне на проводящите линии в различните нива (capping layers) в схемите с висока степен на интеграция на чиповете [16,17]. За контактите в интегралните схеми е необходимо съчетание на материали с различни свойства като добра спояемост и корозионна устойчивост (Ni-P, Ni-Cu-P, [18]), нерядко в комбинация с повишена износоустойчивост (Ni-W-P, [19,20]). Освен това се изисква и добра термична стабилност на структурата и свързаните с нея свойства, което се постига чрез специалния подбор на третия елемент, въвеждан в сплавите Ni-Me-P (Me=Cu, Sn, Sb, W, Re) [21,22]. Красноречив пример е обособяването на специално направление, наречено “under bump metallurgy” [23]. Важно съвременно приложение в същата област имат и бариерните слоеве, предотвратяващи дифузията на Cu извън проводящите линии и областите на контакти в интегралните схеми (Ni-W-P, Ni-Re-P [24], Co-P, Co-W-P, Co-Re-P [25-33]). Търсенето на екологично по-безопасни алтернативи на технологии или материали с подобни функционални свойства (например електроотложените хромни слоеве) също стимулира интереса към химичните Ni-W-P и Co-W-P покрития [34,35].

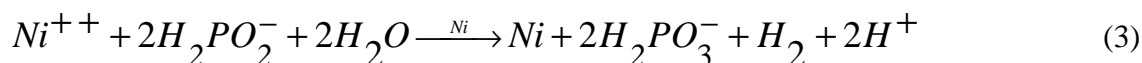
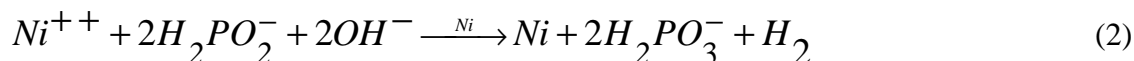
Всичко това мотивира получаването и изследването на тройните сплави на основата на Ni-P и Co-P. Нужни са познания както за самия процес, така и за ново-придобитите свойства при включването на третия компонент. Необходимите модификации на състава на разтвора и евентуалната промяна на каталитичните свойства на растящото покритие вероятно влияят и върху механизма на химичното му отлагане. Той е достатъчно сложен дори при двукомпонентните Ni-P и Co-P сплави. И до днес няма всеобхватна и общоприета теория за този механизъм. Така че допълването на знанията с нова информация може да бъде значимо от както от практическа (при възможни нови приложения на материали с подобрени или нови свойства), така и от академична гледна точка.

## Кратък преглед на представите в литературата за химичното отлагане на тройни сплави

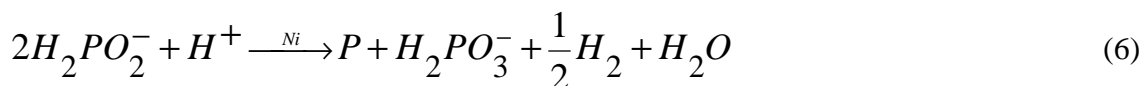
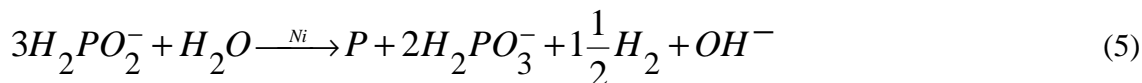
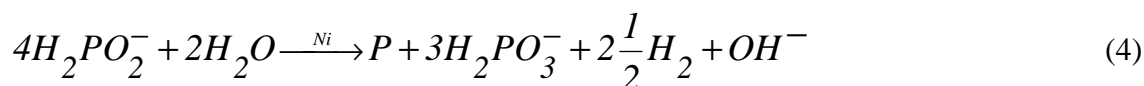
Химичното отлагане на никела и кобалта в кисела или в алкална среда може да се представи като сума от две реакции (1a) или (1b) и (1c), откъдето следва, че при окислението на всяка молекула хипофосфит се отделя по един електрон.



като сумарната реакция ще има следния вид в алкална или кисела среда:



За редукцията на фосфора няма възприета обща теория. В [46] се предполага, че в зависимост от условията за един мол фосфор могат да се изразходват различен брой молове хипофосфит:



В цитираната работа не е изследвано коя от тези реакции ще се реализира в алкални среди. Без да влизаме в подробности за протичането на реакциите (4-6), ще отбележим, че при образуването на 1М P по всяка от тях се отделя различно количество водород. Това навежда на мисълта, че третият компонент би могъл да влияе на включването на фосфор в сплавта, въздействайки върху реакцията на отделяне на водород. Ще разглеждаме информацията в литературата поотделно за различните сплави. Самата дисертация, с изключение на разглеждане ролята на диспропорционирането на перрената, има експериментален характер и няма претенции за приноси към теориите за химичното отлагане на сплави.

### Включване на Zn в Ni-P

Известно е, че при електрокристализацията на сплавта Ni-Zn се забелязва аномално отлагане, което означава обогатяването ѝ по отношение на по-неблагородния елемент (в случая Zn) в сравнение със съотношението на йоните на двата метала в електролита [47]. Това е наблюдавано и при някои други двойни сплави, като например Fe-Ni, Fe-Co, Co-Ni, Zn-Fe и Zn-Co. Има различни възгледи за механизма на аномалното отлагане на двойни сплави, като:

а) преимущественото адсорбиране на хидроокиси от по-неблагородния метал, които затрудняват отелектризирането на по-благородния [48];

б) преимущественото отлагане на Zn при нанасяне на сплавно покритие Zn-Ni, наблюдавано върху златен електрод по механизма на подпотенциалното отлагане (UPD), като отместването в положителна посока е 0.5 V. Според авторите този тънък

слой Zn инхибира отлагането на никела не само върху златната повърхност, но и при по-нататъшното нарастване на Zn-Ni сплав. Така UPD се сочи като причина за аномалния състав на сплавта [51].

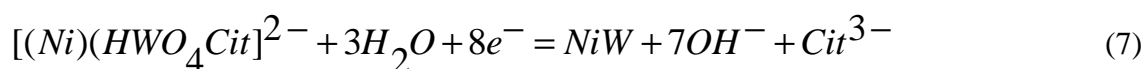
Друга особеност е инхибиращият ефект на цинковите йони върху реакцията на отделяне на водород (HER) върху железен електрод, както в кисели [52], където цинкът е  $Zn^{2+}$ , така и в силно алкални разтвори, където той е във формата на  $Zn(OH)_4^{2-}$  [53]. В двата случая се предполага [54] подпотенциално отлагане на цинка, инхибиращо реакцията на отделяне на водород. Наскоро инхибиращият ефект на UPD на Zn върху Pt беше подробно изследван и в силно кисел сулфатен електролит [57]. Единствената работа, в която намерихме коментари за подпотенциалното отлагане на Zn върху Ni електрод и инхибирането на реакцията на отделяне на водород е тази на Nicol и Philip [58]. Дискутира се възможността разликите в отделителните работи на електрона за Zn, Ni и Zn-Ni сплав да служат като причина за UPD и преимуществено отлагане на Zn при получаване на Zn-Ni сплав. Както видяхме по-горе, повлияването на реакцията на отделяне на водород би могло да се отрази на включването на P в Ni-Zn-P.

Основните изводи за влиянието на цинка при химичното отлагане на Ni-Zn-P се заключават в следното. Според авторите на [61] температурата на разтвора не влияе върху състава. С повишаването на рН нараства съдържанието на Zn в сплавта, както и скоростта на отлагане, а фосфорът намалява. Увеличаването на цинка в разтвора повишава съдържанието му в сплавта, но намалява скоростта на отлагане и понижава съдържанието на фосфора. От казаното по-горе е ясно, че цинкът оказва влияние и на реакцията на отделяне на Ni и P.

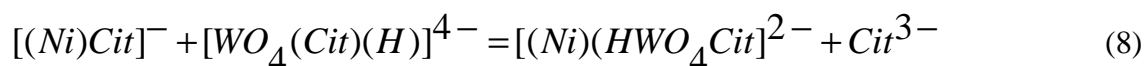
Друго интересно наблюдение е, че параметърът на решетката на сцк фазата в Ni-Zn-P отговаря на този на чистия никел [63]. Твърди се, че на ТЕМ изображенията се виждат кристални участъци, равномерно разположени в аморфна матрица, като размерът на зърната нараства с рН, което се свързва с намаляване на фосфора [63]. При анализа на състава на покритията върху стомана чрез EDS е установено наличието на желязо [63]. Авторите твърдят, че това е поради влияние на подложката, макар че на напречния шлиф покритието изглежда дебело. Пукнатини са установени в слоеве отложени при високо рН 11.2.

#### Включване на W в химично отложени Ni-P и Co-P покрития

Когато започнахме нашите изследвания се ръководехме от общи постановки, на основата на известната информация за електроотлагане на Ni-W сплав и от публикуваните емпирични данни. По-късно се появиха публикации, предлагащи интерпретация на възможностите за нормално и аномално отлагане на W в покрития Ni/W, получавани чрез електроотлагане [85-87]. Там се разглежда ролята на концентрациите на комплексообразователя (цитрат), добавянето и изключването на амониеви йони, концентрациите на  $Ni^{2+}$  и  $WO_4^{4-}$ , значението на рН и температурата на разтворите. Ключова роля за състава на покритията играе относителното съдържание на металните комплекси  $[(Ni)(HWO_4Cit)]^{2-}$ ;  $[WO_4(Cit)(H)]^{4-}$  и  $WO_4^{2-}$ , чиито равновесни концентрации в разтворите се пресмятат при наличните изходни концентрации, рН и температура. В [87] се търси аналогия между механизмите на химичното и електрохимичното отлагане на Ni-W-P покрития. Твърди се, че съвместното отлагане на W и Ni се извършва само от смесен цитратен комплекс:



който може да се образува така:



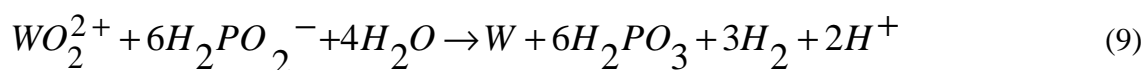
Въз основа на пресмятанията на равновесното разпределение на концентрациите на металните комплекси при дадени изходни молни концентрации на W(IV) и цитрата са определени областите от рН, в които  $[WO_4(Cit)(H)]^{4-}$  преобладава (рН = 8–8.2), или присъства в релевантно количество, доминирайки над  $WO_4^{2-}$  при рН9. За Ni се допуска и паралелен път, на редукция от самостоятелен комплекс, който може да преобладава в зависимост от споменатите концентрации и рН. Предполага се, че потискайки или засилвайки този паралелен механизъм чрез параметрите на процеса е възможно да се контролира съставът на получаваните сплави.

Сложното електрохимично поведение на W във водни разтвори е разгледано детайлно например в [88]. За областта  $6.5 < \text{pH} < 8$  анодният ток не зависи от рН, образуващите се поливолфраматни комплексни йони са метастабилни и тяхната концентрация може да се пренебрегне, като в разтвора преобладава  $WO_4^{2-}$ . Доколко това се съгласува с предположението за общия цитратен комплекс, от който се съотлагат Ni и W в електроотложените Ni/W сплави е трудно да се каже.

Фактът, че високотопимите метали като W и Mo самостоятелно не се отлагат галванично, но охотно образуват сплави с металите от групата на желязото е привличан [89] за обяснение на съотлагането им в химичните Ni-P покрития (индуцирано съотлагане [47]). В това подробно електрохимично изследване [89] чрез поляризационни криви се стига до извода, че този подход е релевантен единствено ако се използва хипофосфитният разтвор, съдържащ всички компоненти за химичното отлагане на Ni-W-P. Резултатите недвусмислено говорят, че процесите на редукция на Ni, W и P не протичат независимо. Отхвърля се категорично приложимостта на теорията на Wagner-Traud за смесения потенциал, което впрочем е установено и за по-простата система Ni-P [90]. Твърди се [89], че е намерен подход, позволяващ да се оцени влиянието на параметрите на процеса с оглед получаването на качествени покрития (следва да се отбележи, че са анализирани Ni-W-P с малко P и малко W).

Сравнително неотдавна в [91] е направен опит за обяснение влиянието на сърфактанти върху скоростта на отлагане и състава на Ni-W-P химични покрития, като се предлага следната схема за механизма на получаване на покритията.

Предполага се, че източникът на волфрам (най-често употребяваният е натриев волфрамат) дисоциира до  $WO_4^{2-}$ , а образуваните сложни комплекси се адсорбират на повърхността, където съгласно Shacham-Diamand *Y. et al.* [92] директно се трансформират във  $WO_2^{2+}$ , а там, съгласно Горбунова [4] се редуцират, както следва:



където:



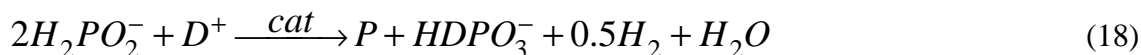
Тези основни представи за съотлагането на W с Ni и P са валидни и за случая на Co. Поставяйки си за цел да сравним кристални и аморфни покрития с приблизително еднакво съдържание на W, но с различна концентрация на включения P, изхождахме от следните съображения. За повишаване на съдържанието на P би следвало да се затрудни съотлагането на металите. Това може да стане чрез подходящ избор и концентрации на комплексообразователите в разтвора. Затова използвахме по-високи концентрации на цитрата за отлагане на високофосфорни поликристални покрития. Това изискваше съобразяване и с поддържането на подходящо съотношение на концентрациите W/Ni (като метали) във ваните. Забелязано е, че увеличението на цитрата предизвиква намаляване на съдържанието на W в електроотложените Co-W сплави [103]. Тук може да се търси връзка с възможните комплекси на W с цитрата, като за изходна база послужат разглежданията за електроотложени Ni-W-P покрития [85-87], подобно на споменатото за химичните Ni-W-P.

Влиянието на състава на Co-P върху структурата е разглеждано във връзка със съдържанието на P в химични и електроотложени Co-P покрития. Аморфна структура е наблюдавана при P>10.8 at.% [4] в химичните и при P>10 at.% в електроотложените [104]. Отбелязано е [105], че при P>10 at.% електроотложените Co-P покрития са частично, а при P>12 at.% - напълно аморфни. За очакваното влияние на W върху структурата можем да съдим по установения аморфизиращ ефект в електроотложените Co-W сплави, регистриран чрез появата на аморфна фаза при достигане на съдържание на W>25 at.% [стр. 506 в 13].

Магнитното поведение на кобалтови покрития, отложени електрохимично е силно зависимо от структурата им [106]. Изследвани са магнитните свойства и на аморфни електроотложени Co-P покрития [106-108]. Наблюдавана е драстична промяна на коерцитивната сила (с няколко порядъка) при преминаване от кристална към аморфна структура с увеличаване съдържанието на P [105]. Това значение на структурата на Co-P покрития мотивира интереса ни към нейното изучаване в Co-W-P с различни състави.

### Съотлагане на Re в химични покрития на основата на Ni-P и Co-P

Като важна особеност на механизма на химичното отлагане по-голямо внимание заслужава повишената ефективност на разхода на хипофосфит в присъствието на перренат в разтворите [64,73,77]. С използване на разтвори с тежка вода и мас-спектрометрия са били анализирани всички видове реакции (17) – (20), протичащи при отлагането на Ni-Re-P:



Установено е [77], че единствената от тях, която може да протича различно от случая с Ni-P и да се свърже с по-ефективно усвояване на електрони от хипофосфита е редукцията на перрената (уравнение 19). Установявайки, че Re се съотлага в напълно редуцирано състояние [77], те отбелязват, че най-добро съответствие на изчислените и измерените мас-спектрометрични данни за отделящия се водород се постига при допускането, че за получаване на 1 атом Re при редукцията на перрената се изразходват 5, а не 7 молекули хипофосфит. За обосновка на тази хипотеза те предполагат, че хипофосфитът участва не с един, а с два електрона, позовавайки се на Meerakker [121] и на възможна аналогия с поведението на хипофосфита при редукцията на перрутеновата до рутенат [122]. За съжаление, тази хипотеза не изяснява как именно става това.

Както се вижда от прегледа на литературата, досега преди всичко се е обръщало внимание на химическата страна на процесите на автокаталитично отлагане, макар и да не липсват изследвания на състава и структурата на покритията.

Задачите на дисертацията са да се изследват условията за съотлагане на трети компонент: Zn, W и Re, влиянието му върху състава и структурата на покритията на основата на Ni-P и Co-P и разпределението и химичното състояние на компонентите в тях.

Чрез тези задачи ние си поставихме целта да направим връзката между условията на получаване, състава на покритията, тяхната структура и обусловените от този състав и структура свойства.



## **Експериментални техники за отлагане на тройните сплави на основата на Ni-P и Co-P и методи за тяхното характеризирание.**

### **а) Химично отлагане:**

Всички видове покрития се отлагаха от разтвори с редуктор Na-хипофосфит, в термостатиран съд, с поддържане на постоянна температура с точност до 1°C. Както преди отлагане, така и след него разтворите се обработваха с активен въглен и се филтруваха. Нагласяването на желаната стойност на рН преди и след отлагане се извършваше с разтвори на NaOH или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При нужда за корегирание на рН тези разтвори се въвеждаха с перисталтична помпа, чрез нея се компенсираше и изпарението на водата от ваната по време на процеса. Периодично, след работа, за да бъдат корегирани, се проверяваха концентрациите на Ni (чрез директно комплексонометрично титруване с динариев сол на етилендиаминтетраоцетната киселина (комплексон III), при индикатор мурексид) и на хипофосфита - йодометрично, чрез титруване с натриев тиосулфат по остатъчния метод при индикатор скорбяла.

За кобалтовите сплави като правило се използваха свежи разтвори. Като база за съставянето на никеловите и кобалтовите вани се използваше разтвор за химично отлагане на Co-Ni-P покрития [123], модифициран по подходящ начин. За получаване на три- и четири-компонентните сплави към основния разтвор на никелов или кобалтов сулфат за отлагане на Ni-P или Co-P съответно се добавяха източниците на допълнителните метали. Основният комплексообразувател беше цитрат, който освен това играеше роля и на буферизираща добавка, наред с въвежданите за целта аминокиселини.

В качеството на подложки като правило се използваха правоъгълни пластини (с типични размери 20×10 мм) от мека стомана; комбинирани подложки от химичен Ni-P подслоя върху стомана (Ni-P/Fe); Ni-P върху Al-Mg сплав (от заготовка за магнитни дискове, означена с Ni-P/Al); Ni-P върху вакуумно изпарен Au филм върху керамика (Ni-P/Au) и/или тънко фолио от електролитна мед. (Ni-P подслоя се получаваше от основния разтвор, без добавяне на йони на третия компонент.) Преди химичното отлагане всички подложки се подготвяха адекватно (чрез обезмасляване, декапиране и съответно нанасяне на свеж Ni-P филм за комбинираните подложки). Медните подложки се активираха с Pd непосредствено преди внасянето им във ваната. Както за разтворите, така и за изплакване на подложките се използваше дейонизирана вода.

Дебелината на покритията се определяше чрез тяхната маса (гравиметрично), покриваема повърхност и данни за плътността на покритието от енергийно дисперсионния анализ или от литературата.

### **2. Методи за характеризирание.**

Елементният състав на покритията се определяше чрез аналитична електронна микроскопия в сканиращи електронни микроскопи (SEM) с рентгенов енергийно дисперсионен анализ (EDS). Разпределението на елементите по дебелината на масивните покрития (чрез напречни шлифове) се изучаваше чрез EDS сканиране по линия.

Структурата на покритията беше изследвана чрез рентгенова дифракция (XRD), в някои случаи на тънки филми – под малък ъгъл (Grazing incidence XRD, GXRD). В случая на Ni-Zn-P и Ni-W-P слоеве беше приложена и дифракция на отражение на високоенергетични електрони (RHEED).

Фината кристална структура и разпределението на елементния състав в нея се изучаваха чрез сканираща трансмисионна електронна микроскопия (STEM),

комбинирана с микродифракция и с EDS микроанализ. ТЕМ фолиите се изготвяха чрез конвенционално изтъняване: механично, химично и/или електрохимично.

Разпределението на състава във връзка с нанокристалната структура в някои случаи имахме възможност да изследваме детайлно в STEM с високо разрешение, EDS и микродифракция, благодарение на висококачествени напречни сечения перпендикулярно на подложката, получени с помощта на фино фокусиран йонен лъч (Focused Ion Beam, FIB).

Химичното състояние на компонентите на сплавите и тяхното пространствено разпределение в покритията се изучаваше с рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и Оже-електронна спектроскопия, включително и в сканиращ режим (AES и SAES). Освен анализите на състава на повърхността, построяваха се и профили на разпределение на елементите по дебелината на покритията чрез разпрашване с аргон.

Повърхностната морфология се изучаваше със SEM. При някои сплави тя беше наблюдавана и с Hysitron Triboindenter – апаратура за нано-трибометрични изследвания, приспособена и за изображения от типа AFM (Scanning Probe Microscope, SPM). С нея се измерваха нанотвърдостта и модулът на Юнг на някои образци.

## Основни резултати

### Част I. Включване на Zn в химично отложени Ni-P покрития [140, 141].

Интересът ни към тази сплав се дължеше преди всичко на значението на Ni-P подслоя на магнитния филм в тънкослойните дискове за магнитен запис. Поради необходимостта от предварителна цинкатна обработка на алуминиевата подложка за дисковете, в някои случаи на границата Al/Ni-P се наблюдава обогатена с цинк зона (zinc rich zone, ZRZ), с която се свързва нарушаването на адхезията на тази граница и влошаването на корозионната устойчивост. Основната ни цел при изследването на процеса на съотлагане на Zn с Ni и P в разтвори, подходящи за нанасяне на химични Ni-P покрития върху Al-Mg сплав, беше да доизясним причините и условията за образуване на обогатената с Zn зона.

Двете противостоящи тези за произхода на тази зона са единни по отношение началния етап на трансформация на цинкатното покритие във ваната за химично никелиране. Там то се разтваря. Едната теза [128] предполага, че преминалият в разтвора Zn се съотлага заедно с Ni и P, формирайки ZRZ. Според алтернативната теза ZRZ има остатъчен характер и се дължи на непълното разтваряне на цинкатното покритие. Последната, възприета от нас [125,127,129,130], е проверена практически чрез въвеждане на предварителна вана за химично никелиране, осигуряваща пълното разтваряне на цинкатното покритие и поглъщаща продуктите от неговия разпад. По този начин се удължава и животът на основната вана [127].

Таблица 1. Състав на разтворите за химично отлагане на Ni-P и Ni-Zn-P

Компонент	Концентрация		Предназначение	Покритие
	М	g/L		
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.0105 /0.021	3.0193/6.0386	Източник на Zn <sup>++</sup>	Ni-Zn-P
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.106M	28	Източник на Ni <sup>++</sup>	Ni-Zn-P и Ni-P
Na H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.17M	18	Редуктор	
3-Na-citrate	0.102	30	Комплексообразувател и буфер	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.033	2.0407	Буфер	
Diethanolamine	0.033	3.47	Буфер	
Triethanolamine	0.033	4.9236	Буфер	
Pb <sup>++</sup> (като Pb(NO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	0.6 ppm или 0.3 ppm		Стабилизатор	Ni-Zn-P
Pb <sup>++</sup> (като Pb(NO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	1 ppm			Ni-P

За да се провери първата теза би било коректно да се имитира процесът на съотлагане на Zn във вана за химично никелиране. Нашата задача беше да определим областта от условия, при които е възможно включването на Zn в състава на Ni-P покрития и да охарактеризираме получаваните Ni-Zn-P слоеве. Съставът на ваната за Ni-Zn-P е показан в Таблица 1, температурата на разтвора беше  $T = 88^{\circ}\text{C}$ .

Влияние на Zn върху процеса на химичното отлагане. [140]

Накратко, беше установено, че то се изразява в:

- Гранични стойности на рН ( $8 < \text{pH} < 9.3$ ) и на концентрацията на Zn в разтвора (не по-малка от 10 mM). Отлагането на Zn не се осъществяваше в по-кисели разтвори и при по-ниски концентрации на Zn.
- Намалване скоростта на отлагане при увеличаване концентрацията на Zn йони (Фиг. 2) и нарастване при увеличаване на рН на разтвора.

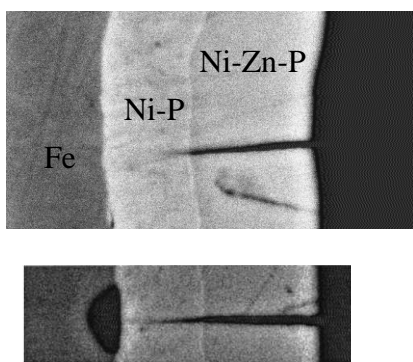
Това показва, че цинкът може се включва със забележимо съдържание в химичните Ni-P покрития единствено от алкални разтвори, при наличие на достатъчно високи концентрации на Zn йони, докато концентрацията на Zn при разтваряне на цинкното покритие е с типичните стойности 2-6 mM в стандартни работни условия. Този факт е първо указание, че в киселите разтвори за Ni-P съотлагането на Zn след разтварянето на цинкното покритие в тях е твърде малко вероятно.

Влияние на Zn върху състава на покритията [140]

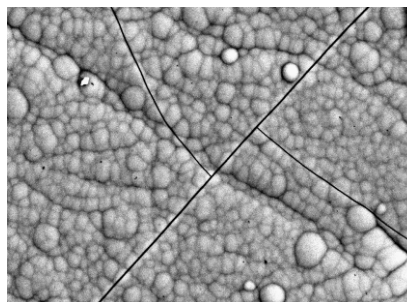
Наблюдават се следните особености:

- Съдържанието на Zn в покритията нараства с увеличаване концентрацията на Zn йони и на рН на разтвора.
- Съдържанието на P значително намалява, успоредно с увеличаването на съдържанието на Zn.
- При отлагане върху стоманена подложка, покритията съдържат и желязо.

Специално внимание отделихме на включването на желязо, поради значението му за изследване корозионното поведение на Ni-Zn-P върху стомана. Особено интересно е, че то присъства във всички видове покрития, отложени върху тази подложка (Ni-P, Ni-Zn-P, Ni-Zn-P/Ni-P), като концентрацията му намалява с нарастване на дебелината на Ni-P или Ni-Zn-P покритие. SEM наблюденията на сеченията на покритията (Фиг. 4) и на повърхността (Фиг. 5) разкриха мрежа от пукнатини и пори, характерни за химични Ni-P покрития. Въз основа на тези наблюдения ние предложихме схема за механизма на включване на Fe в Ni-P и Ni-Zn-P покрития върху стоманени или желязо-съдържащи подложки.



Фигура 4. SEM изображение на сечението на Ni-Zn-P/Ni-P/Fe с пори и пукнатини както в Ni-Zn-P, така и в Ni-P.



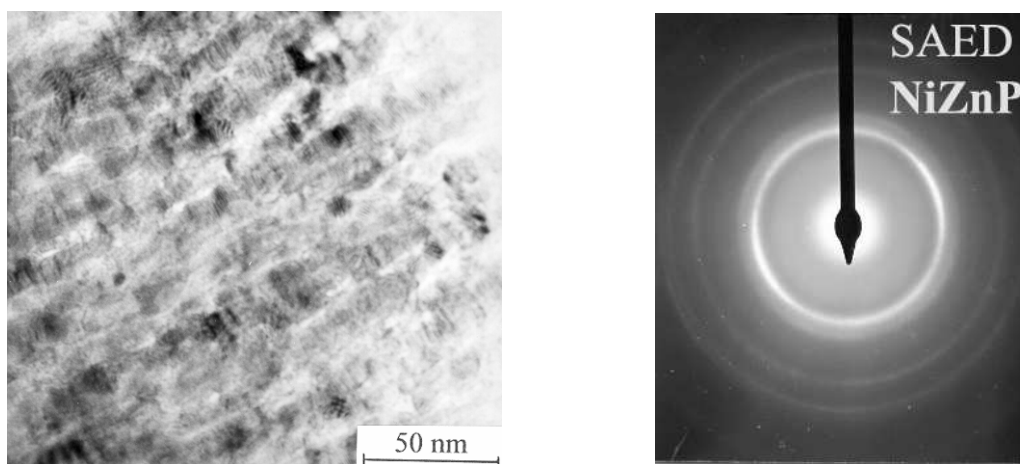
Фигура 5. SEM изображение на повърхността на Ni-Zn-P/Ni-P/Fe с пукнатини

Считаме, че след потапянето във ваната за химично никелиране подложката частично се разтваря, извършва се заместителна реакция Ni-Fe, а чрез електроните, генерирани при окислението на хипофосфита се редуцират Ni, Fe и P, т.е. формира се Ni-Fe-P. Наличието на пори и пукнатини в покритията осигурява достъп до подложката както на разтвора, така и на Fe-йоните, заместителната реакция продължава и растящата повърхност е подобие на мозайка от анодни (на разтваряне) и катодни (на редукция) места. Освен това вземаме предвид разсъжденията за аномалното отлагане на Zn с Ni на стр. 3, които важат с пълна сила и за аномалното отлагане на Fe с Ni – то е разгледано в същата статия [58]. При изчерпване на източника на Fe, поради затварянето на порите, съотлагането на Fe спира. В случая на Ni-Zn-P приложимостта на същата схема е логична, още повече, че и там порите и пукнатините са налични (Фиг. 4). Такива са намирани и от други автори в електроотложени [18,82] и химично отложени Ni-Zn-P покрития (върху други подложки) [5].

#### Влияние на Zn върху структурата на покритията [140]

Изследването на обемната структура чрез XRD и чрез RHEED на Ni-P показаха хало, типично за аморфната Ni-P сплав, а на Ni-Zn-P покрития – картини на поликристална структура, със СЦК решетка на чистия Ni със същия решетъчен параметър. Не се образува твърд разтвор Ni-Zn.

Наблюденията чрез ТЕМ изявиха нанокристална структура (Фиг. 6); болшинството зърна са издължени в направлението на растежа, с размери на зърната – няколко нанометра, за което говори и дифракционната картина.



Фигура 6. ТЕМ изображение и дифракционна картина на Ni-Zn-P. Границите на зърната са очертани с бяло. SAED съответства на дребнокристално покритие и СЦК структура.

#### Разпределение на състава във връзка със структурата [140]

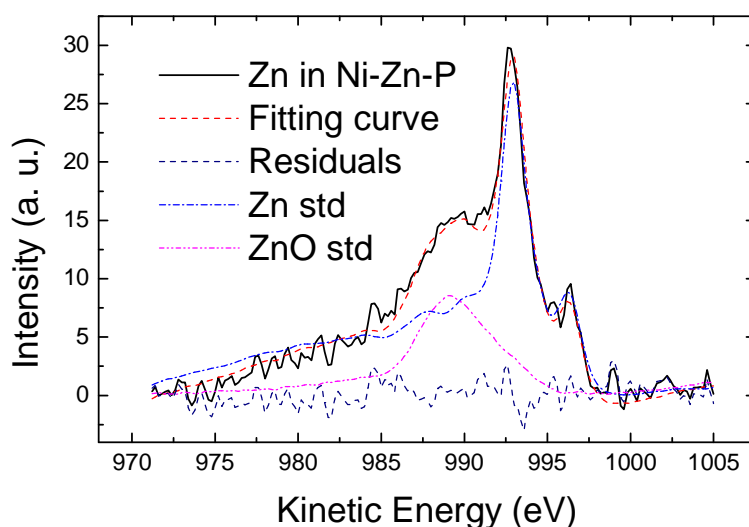
Най-напред беше направен EDS анализ на ненапълно изтънено фолио за ТЕМ. Съставът съответстваше на обемния, определен със SEM-EDS. При последващото изтъняване до прозрачност за електроните междузърновите граници се проявиха с бял контраст (Фиг. 6), а от EDS спектрите отсъстваха Zn и P. Причината за това може да бъде единствено разположението им предимно по границите на зърната, които се разтварят преимуществено при изтъняването на филма. Поради тази сегрегация, а и твърде малката концентрация на включения Zn, СЦК решетката на Ni в нанокристалитите не се променя, тъй като не се образува Ni-Zn твърд разтвор.

#### Състояние на съотложения Zn в химичните Ni-Zn-P покрития [141]

Определянето на състоянието (окислено или елементно) на съотложения цинк има значение не само за обясняване на свойствата на покритието, но и във връзка с

механизма на съотлагането му. За нас най-подходящ метод за определяне състоянието на включения Zn се оказва анализът на XPS спектъра от вътрешността на покритието (след необходимото разпръскване с Ar) в областта на възбудения LMM Оже-преход на Zn и сравнението му с тези на стандартни образци на чист Zn и ZnO. При разлагане на пика Zn  $L_3M_{45}M_{45}$  (представянето му като конволюция на съответните спектри на ZnO и метален Zn) оптималното съответствие се постига при 25% съдържание на ZnO и 75% метален Zn (Фиг. 10). Това означава, че състоянието на включения Zn е смесено: 75% Zn е напълно редуциран и 25% Zn е окислен, което може би предполага и смесен механизъм на отлагане. Както беше споменато, допуска се възможност за подпотенциално отлагане на Zn [49], което може би се реализира и в нашия случай на пълно редуциране на част от съотложения Zn.

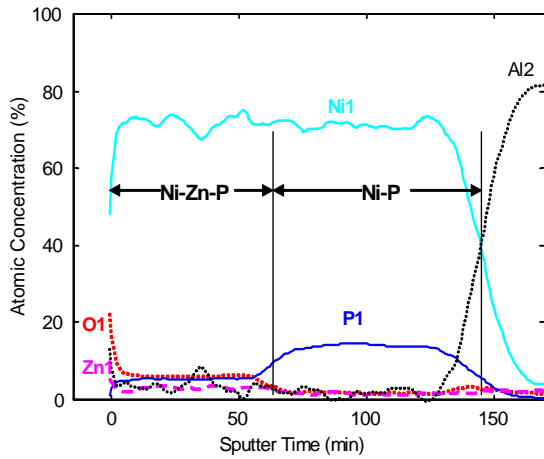
Частично окисленото състояние, наред с установената сегрегация на Zn и P и фината наноструктура, в която голям дял имат междузърновите граници имат значение за корозионното поведение на Ni-Zn-P като жертвено покритие, тъй като предоставят облекчени условия за разтваряне.



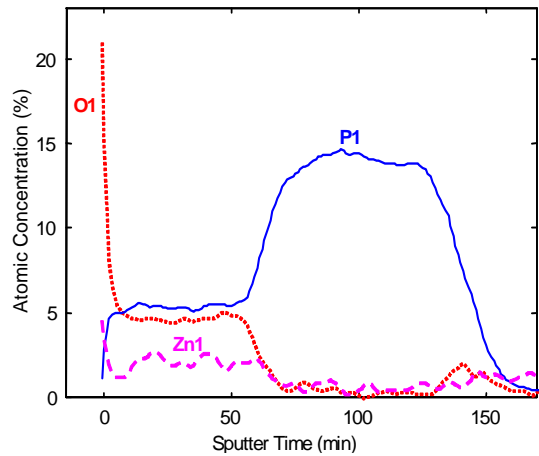
Фигура 10. Конволюция на Zn  $L_3M_{45}M_{45}$  пика от вътрешността на Ni-Zn-P покритие.

#### Разпределение на Zn, O, Ni и P по дебелината на покритията [141]

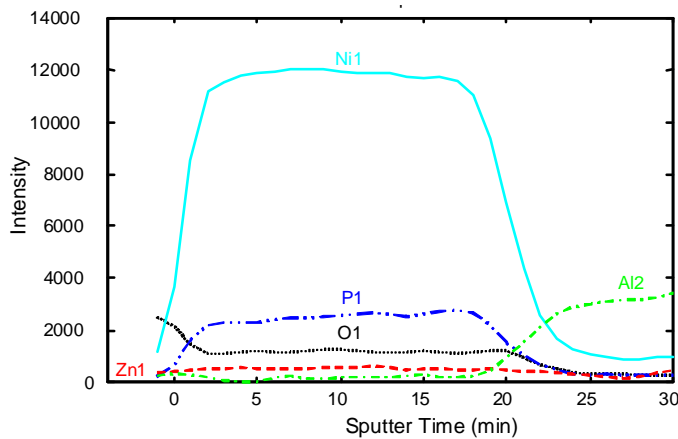
Построяването на Оже-профилите по дебелината на покритията не показва зависимост от материала на подложката. На Фиг. 11а се вижда, че включването на Zn предизвиква значително намаляване на фосфорното съдържание в Ni-Zn-P, изразено в скока на P на границата с Ni-P. Фигура 11б ясно илюстрира паралелния ход на разпределението на Zn и O, в съответствие с установеното смесено състояние на съотложения Zn. Особено важно за нашите цели е сравнението между профилите на разпределение на компонентите в Ni-P/Al на два вида образци: обработени по оптималната процедура, целяща пълно разтваряне на цинкатното покритие [127] (Фиг. 12а) и неефективно обработено (Фиг. 12б). Във втория случай се вижда, че на границата с Al има обогатяване с Zn и O, но профилите им се различават съществено от тези на Ni-Zn-P покритие. Нещо повече, анализът на Оже – спектъра на O и Al показва, че се касае за Al окис, който не е бил ефективно отстранен от цинкатната обработка на подложката.



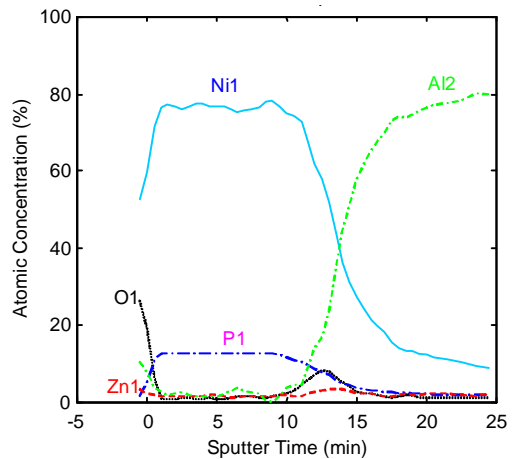
Фигура 11а. Оже-профили на елементите в комбинирано Ni-Zn-P/Ni-P/Al покритие.



Фигура 11б. Оже-профили на Zn, O и P в областта Ni-Zn-P/Ni-P.



а)



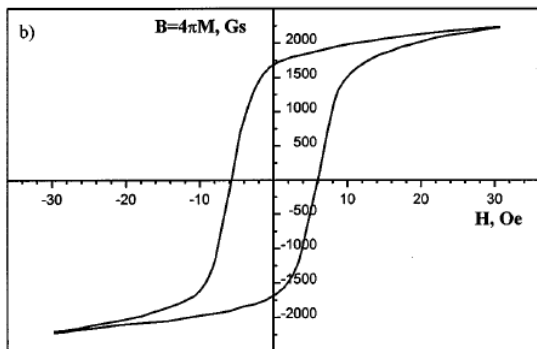
б)

Фигура 12. Оже-профили на елементите в Ni-Zn-P покритие: върху оптимално подготвена Al подложка (а) и върху неефективно обработена Al подложка (б)

Съпоставянето на тези факти с определените условия, при които Zn може да се съотлага в покритията Ni-P (алкални разтвори, определена минимална концентрация на Zn йони, фин баланс на хипофосфита, комплексообразователите и стабилизатора) водят до категоричния извод, че когато се наблюдава ZRZ, тя има остатъчен характер.

#### Магнитни свойства на Ni-Zn-P покрития.

Установената наноструктура и разположение на Zn и P по междузърновите граници обуславят и магнитното им поведение. За това говорят измерените хистерезисни криви (с изработен в ИФХ В-Н loop-meter). На Фиг. 13 хистерезисната крива съответства на ефективна изолация на магнитното взаимодействие между кристалитите, вследствие повишената концентрация на немагнитния Zn по междузърновите граници.



Фигура 13. Хистерезисна крива на Ni-Zn-P покритие с високо съдържание на Zn

#### Изводи:

- Съотлагането на Zn предизвиква значително намаляване на P в Ni-Zn-P покрития, вследствие на което те са нанокристални и феромагнитни, за разлика от парамагнитните аморфни Ni-P покрития, отложени от същата вана, но без Zn.
- Zn и P се разполагат по междузърновите граници, без да се образува твърд разтвор Ni-Zn, като кристалната решетка съвпада с тази на чист Ni.
- Установено е смесено състояние (частично окислено и напълно редуцирано) на съотложения Zn във вътрешността на покритията.
- Условието за съотлагане на Zn и разликата в концентрационните профили на Ni, P, Zn и O по дебелината на покритията свидетелстват за остатъчния характер на обогатената с Zn зона на междуфазовата граница с Al.
- Влиянието на Zn върху състава и структурата се отразява и върху магнитното поведение на покритията.
- Върху стомана и желязосъдържащи подложки Ni-P и Ni-Zn-P покрития могат да включват Fe. Отлагането започва с частично разтваряне на подложката, заместителна реакция между Ni и Fe, съотлагане на Ni, P и Fe, като последното продължава през порите и пукнатините до тяхното затваряне. Явлението следва да се отчита при корозионните изпитания на Ni-Zn-P/Fe.

Качествено обяснение на тези явления може да се търси във възможността за двойствен механизъм на включване на Zn – подпотенциално с пълна редукция и частично редуциране чрез хипофосфита, като окиси или хидроокиси. P и Zn се конкурират за местата по междузърновите граници, където включването им е облекчено, а това предизвиква издребняване на структурата до нанокристална.

#### Част II. Включване на W и Re в химично отложени Ni-P покрития [148, 149]

Компонентите на разтворите са представени в Таблица 3. Те се базираха на разтвор, използван при химичното отлагане на Co-Ni-P [123]. Съотношенията на концентрациите на цитрата и хипофосфита бяха варирани за промяна съдържанието на фосфор в три- и четири-компонентните покрития. За обогатяване на Ni-P покрития с W беше увеличена концентрацията на  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а за запазване високото съдържание на P успоредно се увеличаваше концентрацията на цитрата. За удобство използваните обозначения на съответните вани са дадени и в Таблица 4.

Състав на получените Ni-P, Ni-W-P, Ni-Re-P и Ni-W-Re-P покрития

Съставът на получените Ni-P и Ni-W-P покрития от съответните вани се вижда в Таблица 4. За съотлагането на W и Re избрахме разтвор С, за да си осигурим максимална близост до условията за отлагане на двойната сплав Ni-P и да откروим влиянието на добавяните елементи. Съставите на четворните покрития са представени в Таблица 5. Вижда се, че е възможно вариране на съдържанието на W, Re и P, като при известни условия съдържанието на P може да се поддържа толкова високо, каквото е на Ni-P.

Таблица 3. Състав на разтворите (mol/l) за химично отлагане на Ni-P, Ni-W-P и Ni-W-Re-P с вариране съдържанието на включените P и W

Разтвори	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	3Na-citrate dihydr.	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Diethanol-amine	Triethanol-amine	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
<b>A</b> (Ni-P)	0.106	0.114	0.285	-	0.0207	0.0207	0.0207	0.0207
<b>B</b> (NiWP, нисък P)	0.05	0.0855	0.095	0.1	0.0207	0.0207	0.0207	0.0207
<b>C</b> (NiWP, висок P)	0.05	0.114	0.285	0.1	0.0207	0.0207	0.0207	0.0207
<b>D</b> (NiWP, увелич. W)	0.05	0.114	0.19	0.1	0.0207	0.0207	0.0207	0.0207
<b>LBC</b> (силно намален P)	0.05	0.0855	0.05M	0.1	0.0207	0.0207	0.0207	0.0207
<b>E</b> (силно увелич. W, висок P)	0.05	0.114	0.287	0.22	0.0207	0.0207	0.0207	0.0207

Таблица 4. Елементен състав (чрез EDS) на Ni-W-P и Ni-P покрития

Образец	Вана	pH	Дебелина (µm)	Скорост (µm/h)	Ni	P	W
					Wt. %		
NiP	A	8.5	13.0	13	89.8	10.2	-
NiWP3	C	8.5	0.85	1.4	75.9	10.6	13.5
NiWP2	D	8.5	1.6	1.6	76.3	6.8	16.9
NiWP1	B	9.0	2.7	5.2	84.8	4.5	10.7
LW(low P)-1	LBC	8.0	9.3	4.3	87.5	2.2	10.3
LW(low P)-2	LBC	8.0	11	4.6	87.1	3.3	9.6
H(high)W	E	9.0	2.7	1.4	69.7	6.6	23.7

Таблица 5. Елементен състав (чрез EDS) на Ni-W-P, Ni-Re-P, Ni-W-Re-P и Ni-P покрития върху подложка Ni-P/Al.

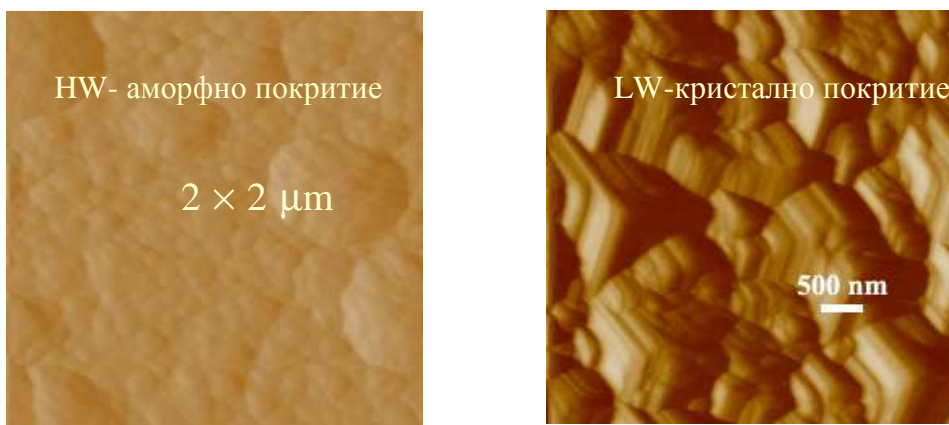
Образец	Вана	pH	Скорост (µm/h)	Дебелина (µm)	Ni	P	W	Re
					Wt. %			
NiP	A	8.5	11	11	90.9	9.1	-	-
NiWP	C	8.5	0.7	0.9	77.8	9.9	12.2	-
NiReP	C	8.5	0.3	0.5	77.8	13.0	-	9.2
NiWReP2	C	8.5	0.5	0.7	80.7	12.2	4.0	3.1
NiWReP3	C	8.5	0.5	2.1	80.9	13.3	2.6	3.2



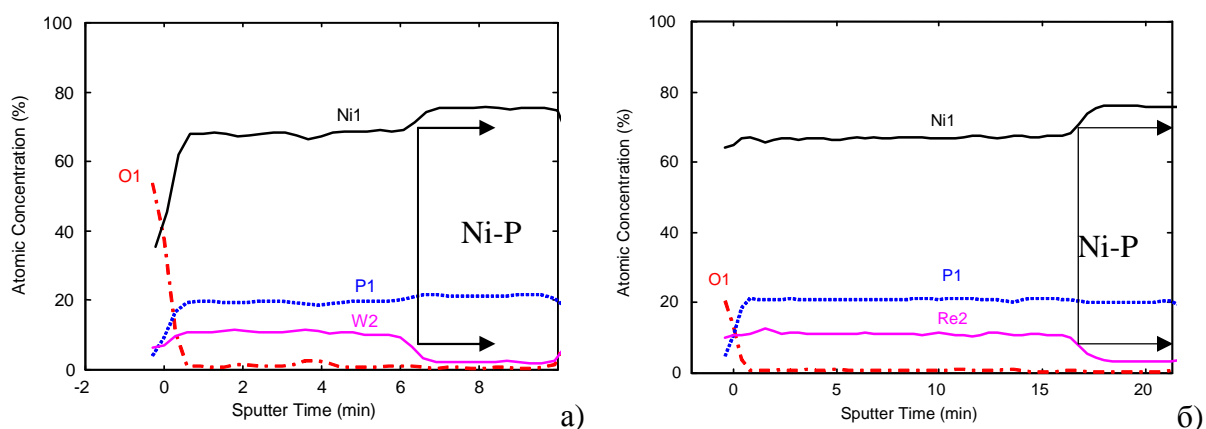
Морфологията на покритията, наблюдавана със SPM (Фиг. 14), показва изключителна еднородност на аморфните и пирамидално-призматичен строеж на кристалните образци (с ниско съдържание на фосфор).

Разпределение и химично състояние на елементите в Ni-W-P, Ni-Re-P и Ni-W-Re-P химични покрития. [148, 149]

На Фиг. 15 са представени Оже-профили по дебелината на Ni-W-P и Ni-Re-P покрития, отложени върху Ni-P/Al чрез разпръскване с Ar, достигащо до Ni-P подслой. Ясно се вижда равномерното разпределение на всички компоненти. Вижда се също, че включването на W води до леко намаление на съдържанието на P спрямо Ni-P.

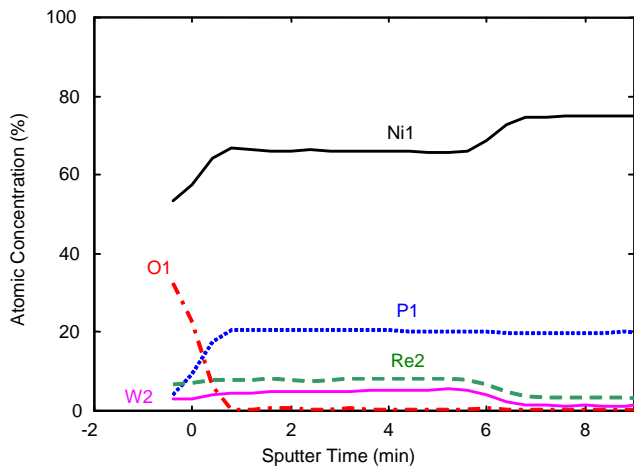


Фигура 14. Морфология на повърхността (чрез SPM) на аморфно и поликристално Ni-W-P покрития.

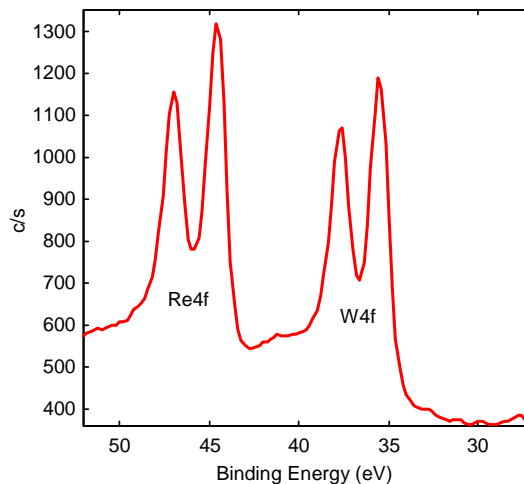


Фигура 15. Оже-профили на елементите в Ni-W-P (а) и Ni-Re-P (б) покрития, отложени върху комбинирана подложка Ni-P/Al.

Фиг. 16 илюстрира равномерното разпределение на всички компоненти в четворно покритие с преобладаващо съдържание на Re. Намаляване на P почти не се наблюдава. Оже-профилите показват също, че покритията съдържат кислород само на повърхността. Това се потвърждава и от изследванията с XPS. Беше направен прецизен анализ на спектрите от повърхността и във вътрешността на покритията. На повърхността се наблюдаваха слабо изразени пикове, свидетелстващи за наличие на окиси. Във вътрешността на покритията W и Re се включват в практически изцяло редуцирано състояние.



Фигура 16. Оже-профили на елементите в Ni-W-Re-P покритие подложка Ni-P/Al.



Фигура 17. XPS спектър (области Re4f5/2, Re4f7/2, W4f5/2 и W4f7/2) от вътрешността на образец NiWReP2 (след 15 мин разпрашване с аргон).

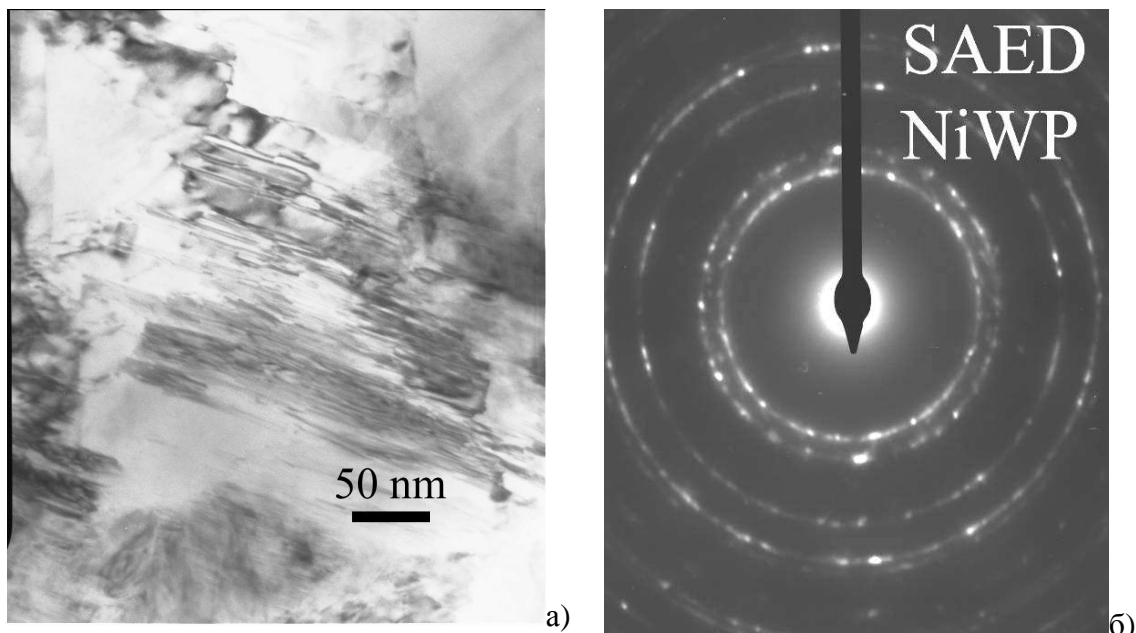
Формата на пиковете в XPS спектрите също съответства на метално състояние на W и Re. Това е илюстрирано с Фиг. 17 за четворната Ni-W-Re-P сплав. Установеното напълно редуцирано състояние на Re в нашите покрития се съгласува с намереното и от други автори [77]. Интересното и новото е, че при нас W се включва преобладаващо в метална форма. В електроотложени Ni-W покрития W може да присъства както в метална, така и в окислена форма, която понякога може да е преобладаваща [152], а в електроотложени аморфни Ni-W-P слоеве с много високо съдържание на W (20–40 wt.%) той изглежда е в метална форма [153]. Тези различия може би се дължат на значителната химична компонента в механизма на отлагане на химичните покрития.

По-детайлното сравнително изследване [149] на състоянието на съотложения W в аморфни и кристални Ni-W-P покрития показва, че на повърхността на покритията присъстват пикове на окислено и редуцирано състояние на всички компоненти. В кристалните образци делът на окисленото е по-голям, отколкото в аморфните. Във вътрешността на двата вида образци обаче W наред с другите компоненти е почти напълно в редуцирано състояние.

#### Прецизно изследване на структурата на поликристални Ni-W-P образци [149]

Покритията с ниско съдържание на P имат кристален строеж, като отделните зърна са съставени от пластинки (ламели): Фиг. 14. Същата ламеларна структура, съставена от тънки издължени по посоката на растеж на филма пластини с размери 25–50 Å, се наблюдава чрез TEM в изтънените с конвенционална химична и електрохимична методика фолии (Фиг. 21а). Дифракционните картини, получени в TEM, свидетелстват за кристална решетка от типа СЦК, с решетъчен параметър практически съвпадащ с този на чистия никел (Фиг. 21б).

Прецизното изследване на микроструктурата чрез XRD изисква както достатъчно дебел образец, така и подходящ стандарт. Последният беше изготвен от чист 99.99 % Ni на прах, пресован в таблетка и отгряван два часа в атмосфера He + 7.23% H<sub>2</sub> при 800°C. От Фиг. 22, представляваща рентгенограмите на образец Ni-W-P и Ni стандарт се вижда, че Ni-W-P е поликристален, със стенноцентрирана кубична решетка. Изчисления показваха, че параметрите на елементарната клетка на образца и стандарта съвпадат с този на чист Ni.



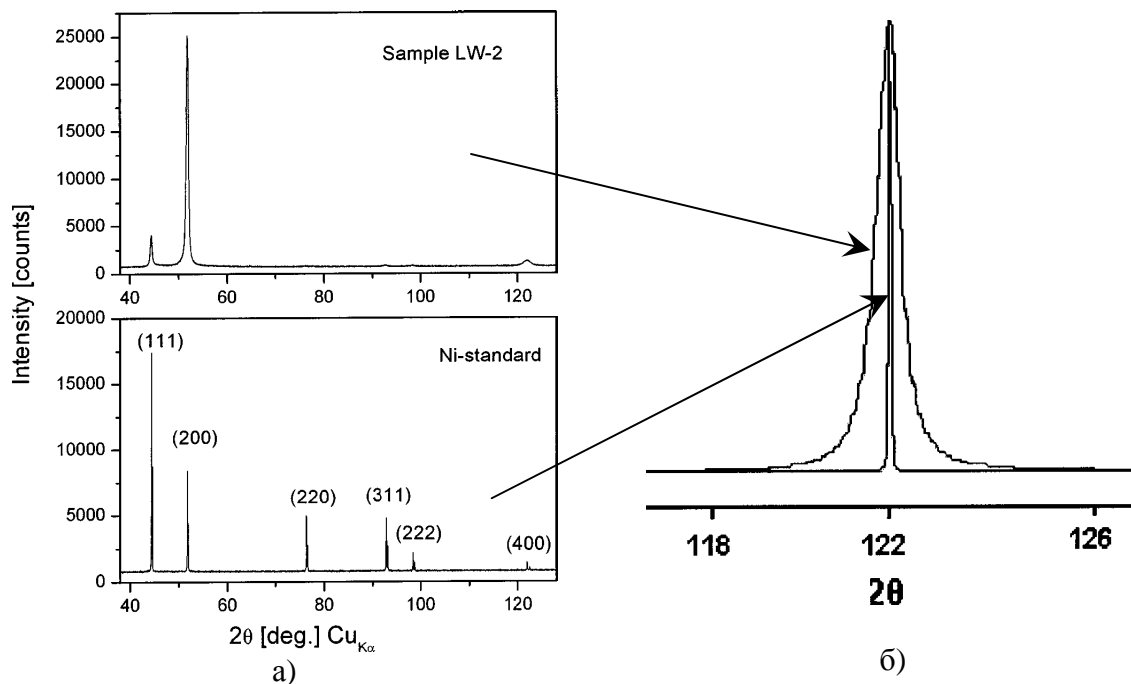
Фигура 21. TEM изображение на нанокристалната ламеларна структура (а) и дифракционна картина от Ni-W-P покритие с ниско съдържание на P (б) (образец LW-1 от Таблица 4).

Това се илюстрира от пълното съпадение на положението на дифракционния максимум (400) на образеца и еталона: Фиг. 22. Следи от примесна фаза (съдържаща W или P) не бяха установени.

Наличието на ясно изразена преимуществена ориентация по кристалографско направление [100], перпендикулярно на подложката – текстура  $\langle 100 \rangle$  в образец LW-2 (Фиг. 22а) ограничи анализа до профила на линиите (200) и (400) за определяне на микронапреженията и средния размер на областите на кохерентно разсейване по метода на Warren/Averbach [154-156]. Анализът показва, че образецът е съставен от никелови кристалити с относително малки микронапрежения  $\langle \epsilon_L^2 \rangle = 0.16\%$  и преобладаващ среден размер  $166 \text{ \AA}$  в направление перпендикулярно на подложката. Това се съгласува с намереното от TEM и SPM. Съвпадението на решетъчния параметър на Ni-W-P сплав с този на чистия Ni, както и отсъствието в XRD диаграмите на примесна фаза противоречи на определения елементен състав на покритието (Таблица 4, LW-2). Следва да се търси отговор на въпроса къде е разположен W в нанокристалното покритие.

На Фиг. 22б са наложени пиковите (400) на Ni стандарт и на образеца (широкият). Освен съвпадението на позициите на максимумите (поради практически съвпадащи решетъчни параметри) в Ni-W-P се забелязва лека асиметрия, изразяваща се в уширение на левия клон към по-малките ъгли, съответстващи на по-голям решетъчен параметър. Подобен ефект се наблюдава при наличие на градиент в съдържанието на един от компонентите в сплавен образец [157]. Установено е, че при електролитно отложените Ni-W сдк сплави решетъчният параметър нараства линейно с увеличаване съдържанието на W [158], т.е. те следват строго правилото на Vegard.

Казаното дотук води до следния извод. Твърде вероятно W се разполага в областите между Ni кристалити, като на повърхността им е възможно да се образува Ni-W сплав, която предизвиква забелязаната асиметрия към по-малки ъгли (по-голям решетъчен параметър). Поради неголямото съдържание на W и P анализът с XRD не може да регистрира отделни подредени фази съдържащи тези елементи. Най-вероятно и P се разполага по междузърновите граници.



Фигура 22. XRD спектри на Ni-W-P покритие с ниско съдържание на P (образец LW-2 от Таблица 4) и на Ni стандарт. Сравнение на пиковите (400) на стандарта и образца.

Ще отбележим, че в литературата [159] се съобщава за сегрегация на W атоми по междузърновите граници в електролитно отложени сдк сплави Ni-W с решетъчен параметър на чистия Ni, при съдържание на W до 20 at. % (43.9 wt. %). В по-късните си работи авторите уточняват, че в сплавите включващи до 7 at. % W около 2 at. % от него се разтварят в Ni кристали, а останалите 5 at.% W се разполагат по междузърновите граници [160,161]. Съобщава се за сегрегация на W по междузърновите граници на електроотложени тънки (320 nm) филми Ni-W, съдържащи 2–4.5 at. %), като се интерпретират данни, получени чрез SEM и изследване на магнитните им свойства [162]. В химично отложени покрития явление на съвместна сегрегация на Zn и P, както видяхме по-горе е установено от нас в Ni-Zn-P [140], а от японски автори – в Co-Zn-P и Co-Ni-Zn-P покрития [45, 163].

Една вероятна схема за ефекта от локализирането на W по междузърновите граници с увеличаване на съдържанието му би изглеждала така. Повърхностното сплавяне води до спиране нарастването на зърната (W не катализира химичното отлагане), така че с увеличаване съдържанието на W размерите на кристалитите намаляват. Аморфизирацията ефект на W в електроотложени сплави Ni-W е известен, както засилването му в химични Ni-W-P покрития, поради присъствие на P. От друга страна, в химични Ni-W-P покрития се забелязва стабилизиране на аморфната структура както в отложените, така и в отгретите покрития при по-ниски концентрации на P (<7 т.%), отколкото в двойни Ni-P покрития. Това дава основание да твърдим, че и в нашите Ni-W-P покрития W и P, разполагайки се по междузърновите граници оказват синергично аморфизиращо действие. С това се обяснява например, че образец HW от Таблица 4, въпреки невисокото си съдържание на P, при рентгеновата дифракция показва единствено характерния за аморфните никелови покрития дифузен пик при  $2\theta = 45^\circ$ .

#### Свойства на Ni-W-P покрития във връзка със структурата и състава им

Аморфните покрития показваха немагнитно поведение, а кристалните бяха магнитни, както показва изследването им на апаратура за осцилоскопично измерване на хистерезисни криви в магнитно поле 1.4 kOe паралелно на подложката на образците.

Значително по-гладката повърхност на аморфните покрития (Фиг. 14) е свързана и с много по-голяма еднородност на техните повърхностни механични свойства, определяни с нанотрибологични измервания (нанотвърдост и модул на Юнг) на специализираната апаратура (HYSITRON TriboIndenter) с наноиндентор и с възможност за AFM изображения – Scanning Probe Microscope (SPM). Покритията съдържащи W имат по-голяма нанотвърдост (4.5 – 5 Gpa за кристалните, до 5.8 Gpa за аморфните) от Ni-P (3-3.8 Gpa). Микротвърдостта им, измерена по метода на Викерс също е по-голяма и нараства при отгрев до температура 400°C. Преди отгрев изходните стойности са в диапазона 780 – 850 HV ( $\text{kg/mm}^2$ ). За Ni-P покрития те са 500 – 600 HV, а след отгрев при 400°C нарастват до 1000 – 1100 HV. Аморфните Ni-W-P покрития също имат по-високи стойности на микротвърдостта, която преди отгрев може да надвишава 900 HV.

### Изводи

- W, Ni, Re и P са равномерно разпределени по дебелината на покритията. Във вътрешността им W и Re са в метално състояние.
- Структурата на покритията се определя от техния състав. Увеличаването на съдържанието на W е свързано с издребняване на структурата. Паралелно с увеличаването на P това води до аморфна структура, но при по-ниско съдържание на P, отколкото при Ni-P.
- Покритията с високото съдържание на W (HW) с аморфна структура имат по-слаба склонност към окисление на повърхността и са с по-хомогенни повърхностни механични свойства.
- По-ниското съдържание на W и P (LW) води до нанокристална структура, сцк решетка на чист Ni, по-голяма склонност към окисление на повърхността, във връзка с ролята на специфичното разпределение на W и P на междузърновите граници.
- Аморфните сплави са немагнитни, кристалните – феромагнитни.

### Част III. Включване на W в химично отложени Co-W-P покрития [164]

Разтворите за химично отлагане бяха алкални, базирани на разтвора за Co-Ni-P, описан в [123]. При съставянето на разтворите искахме да отложим образци с практически постоянно съдържание на W, но да варираме съдържанието на P с цел да получим възможност за сравняване на аморфни и поликристални покрития. Съставът на ваната за отлагане е представен в Таблица 7. Работната температура беше  $87 \pm 1^\circ\text{C}$ , а pH  $9 \pm 0.5$ . Съставът на покритията е представен в Таблица 8.

Таблица 7. Компоненти на разтвори за отлагане на Co-W-P покрития с различен състав.

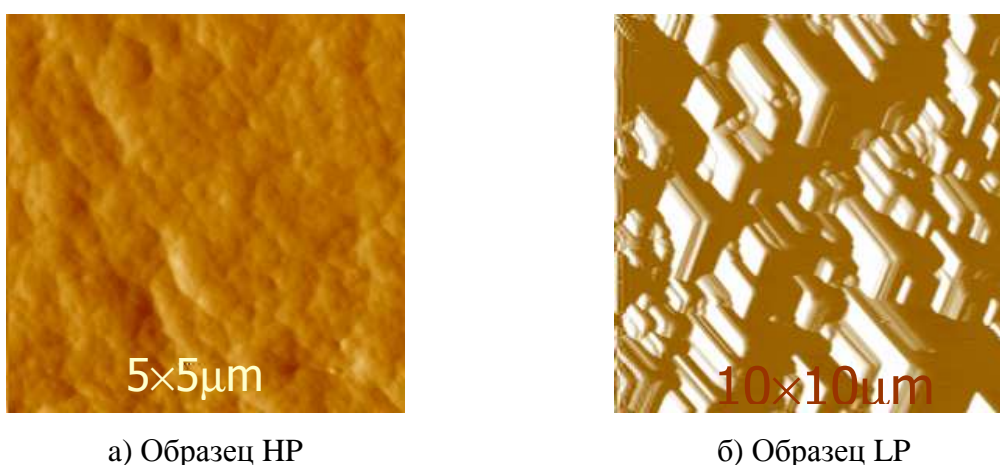
Вид покритие	Концентрации, mol/l							
	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	3Na-citrate dihydrate	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Diethanol-amine	Triethanol-amine	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Low P</b> (намален P)	0.05	0.342	0.1	0.05	0.0207	0.0207	0.0207	0.0207
<b>High P</b> (увеличен P)	0.05	0.342	0.4	0.2	0.0207	0.0207	0.0207	0.0207

Таблица 8. Типичен състав на Co-W-P покрития с различна структура.

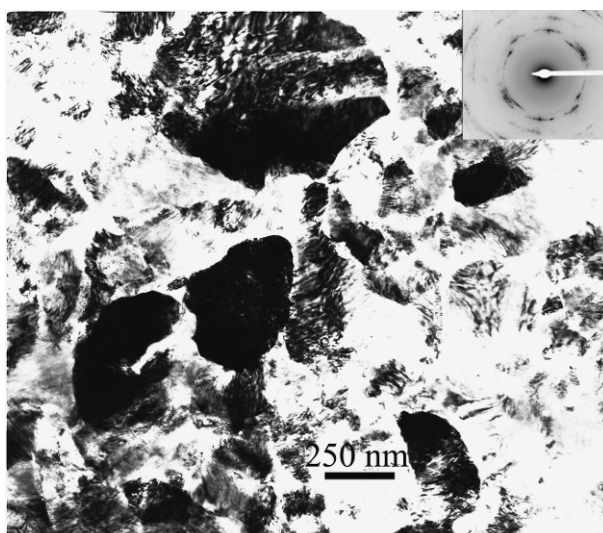
Вид покритие	Състав (EDS), at. %		Структура
	P	W	
LP	1.2 - 4.3	2.9 - 5.1	Нанокристална
HP	7.4 - 9.1	2.6 - 3.7	Аморфна

Морфология и структура на Co-W-P покрития с различен състав

На Фиг. 26 са SPM (аналогични на AFM) изображенията на образци от типа HP и LP. Вижда се изключително гладката повърхност на образеца с високо съдържание на P, характерен за аморфна структура. Образецът с ниско съдържание на P има типичния призматичен строеж, съставен от групирани тънки ламели, подсказващ нанокристална структура. Това се потвърждава от ТЕМ наблюденията, допълнени с електронна микродифракция (Фиг. 27). Микродифракционните картини показват съответствие с ХПО кристална решетка на чистия Co.



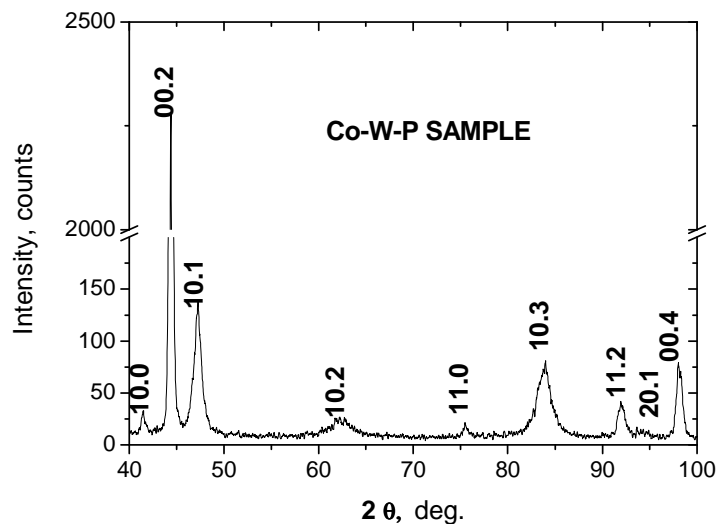
Фигура 26. Морфология на повърхността на аморфно (а) и поликристално (б) Co-W-P покрития) Указани са размерите на областите на сканиране с наноиндентора.



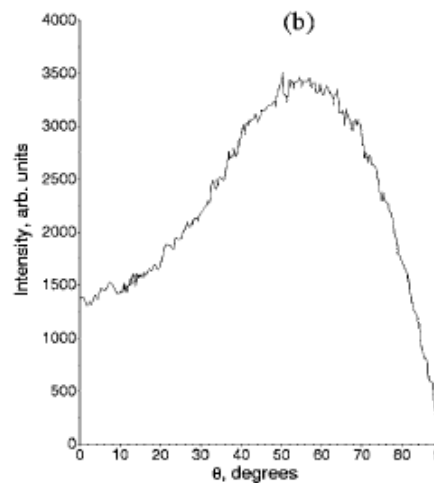
Фигура 27. ТЕМ изображение и микро-дифракционна картина от Co-W-P образец с ниско съдържание на P ( $Co_{0.944}W_{0.029}P_{0.027}$ )

Поликристалната микроструктура беше изследвана с рентгенова дифракция под малък ъгъл, GXRД (Фиг. 28). За по-прецизно определяне на текстурата беше направена и полюсна фигура (Фиг 29). Максимумът на кривата съответства на

теоретичния ъгъл  $\theta = 61.7^\circ$ , между кристалографските направления (10.11) и (0001). Така установената силно изразена  $\langle 0001 \rangle$  текстура затруднява анализа на профила на линиите в XRD диаграмата по метода на Warren-Averbach за определяне средния размер на областите на кохерентно разсейване (ОКР). Получените данни, представени в Таблица 9 показват силната анизотропия на размера на ОКР в различните кристалографски направления, която се съгласува със SPM наблюденията.



Фигура 28. GXRД диаграма на Co-W-P образец с ниско съдържание на P ( $\text{Co}_{0.957}\text{W}_{0.031}\text{P}_{0.012}$ )



Фигура 29. Полусна фигура {10.11} на образца  $\text{Co}_{0.957}\text{W}_{0.031}\text{P}_{0.012}$ .

Таблица 10. Анизотропия на размерите на областите на кохерентно разсейване в различни кристалографски направления (Образец  $\text{Co}_{0.957}\text{W}_{0.031}\text{P}_{0.012}$ )

Линия	(0002)	(10 $\bar{1}$ 1)	(0004)
ОКР, nm	30	5	15

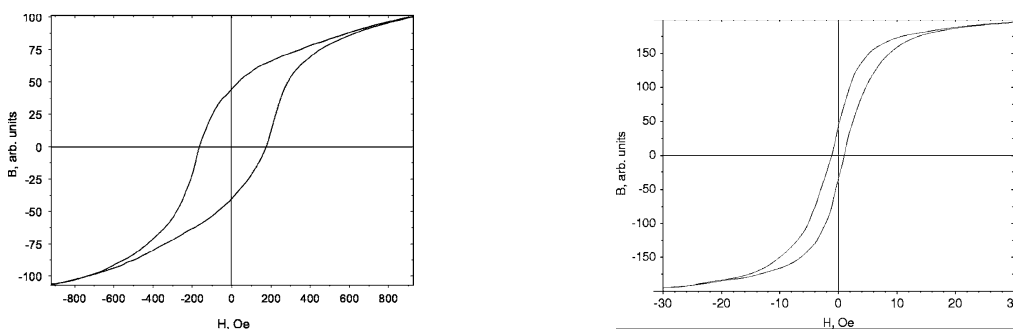
Изчислените параметри на решетката на ХПО фазата в кристалния Co-W-P образец са представени в Таблица 11 заедно с най-достоверните еталонни данни за чист ХПО кобалт [165,166]. Вижда се, че има тенденция към леко увеличение на размерите на елементарната клетка на ХПО фазата в образеца. Друг извод не може да се направи, поради голямото несъвършенство на образеца (много широки пикове) и невъзможността да се използва еталон на чист ХПО кобалт. Не се наблюдаваха никакви пикове на примесна фаза в XRD спектрите. Такава не установихме и чрез ТЕМ изследванията. Това ни води до заключението, че W и P и тук, както при Ni-W-P се разполагат предимно по междузърновите граници на кристалитите. Това се съгласува и с резултата за получаването на т.н. XRD-amorphous структура на Co-W-P с високо съдържание на P (образците HP) поради ефекта на намаляване размерите на кристалитите с увеличаване концентрацията на P.

Таблица 11. Параметри на елементарната клетка на ХПО фазата в Co-W-P и референтните данни [165-167] за чист ХПО Co

Параметър	Co-W-P	ХПО Co [165,167]	ХПО Co [166]
a	2.509 Å	2.5071 Å	2.5031(5) Å
c	4.072 Å	4.0686 Å	4.0605(8) Å
c/a	1.623	1.6228	1.6222

Магнитни свойства, структура и структурни трансформации на Co-W-P покрития с различен състав

Магнитните свойства са силно зависими от структурата. На Фиг. 30 а,б са показани хистерезисни криви на поликристален и аморфен образец. Те показват пълно сходство с хистерезисните криви на електроотложени поликристални Co-покрития със същата текстура [106] и , респективно, на аморфни Co-P [104,107,168]. Наблюдаваната разлика (с 2 порядъка) в коерцитивната сила на нашите поликристални и аморфни Co-W-P образци е в синхрон с цитираната голяма разлика [105] при увеличаване съдържанието на P в електроотложени Co-P покрития и преминаването от кристална към аморфна структура.

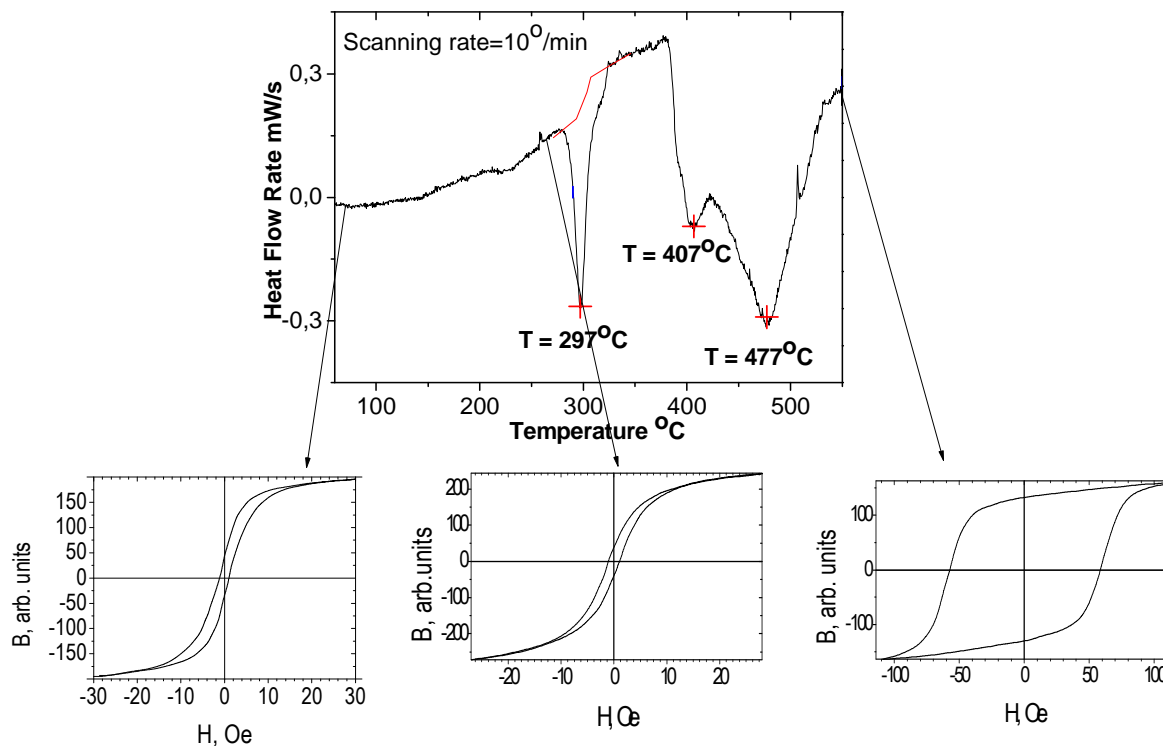


а) образец  $\text{Co}_{0.95}\text{W}_{0.034}\text{P}_{0.013}$   $H_c = 195 \text{ Oe}$       б) образец  $\text{Co}_{0.88}\text{W}_{0.026}\text{P}_{0.091}$   $H_c = 1 \text{ Oe}$

Фигура 30. Хистерезисни криви на поликристален (а) и аморфен (б) образци.

За да изследваме влиянието на структурните трансформации върху магнитните свойства проведохме DSC изследване с изохронно отгряване на образци със скорост  $10^\circ/\text{мин}$  до  $550^\circ\text{C}$ . На Фиг. 31 е представена DSC кривата на аморфния в изходно състояние образец  $\text{Co}_{0.88}\text{W}_{0.026}\text{P}_{0.091}$ . Тя има типичния вид за хипоевтектични аморфни сплави [169]. Първият пик при  $297^\circ\text{C}$  отразява първичната преципитация на частици от Co сплав, вторият ( $407^\circ\text{C}$ ) отразява кристализацията на образеца, при която освен Co сплав се отделя и фазата  $\text{Co}_2\text{P}$ . Подобни DSC криви с 2 максимума са наблюдавани и в аморфни електроотложени Co-P покрития [104,168]. Последният максимум на DSC кривата, при  $477^\circ\text{C}$  се дължи на алотропното превръщане ХПО – СЦК на Co, което тук се наблюдава при по-висока от равновесната  $T=417^\circ\text{C}$  за чист кобалт [167]. Освен на скоростта на отгряване, това се дължи и на различния състав на нашите покрития, който им придава по-висока термична стабилност. Паралелно с DSC експериментите измервахме хистерезисните криви на образците, отгрявани до няколко характеристични температури, след тяхното охлаждане. На Фиг. 31 са съпоставени структурните превръщания и съответната еволюция на магнитното поведение.





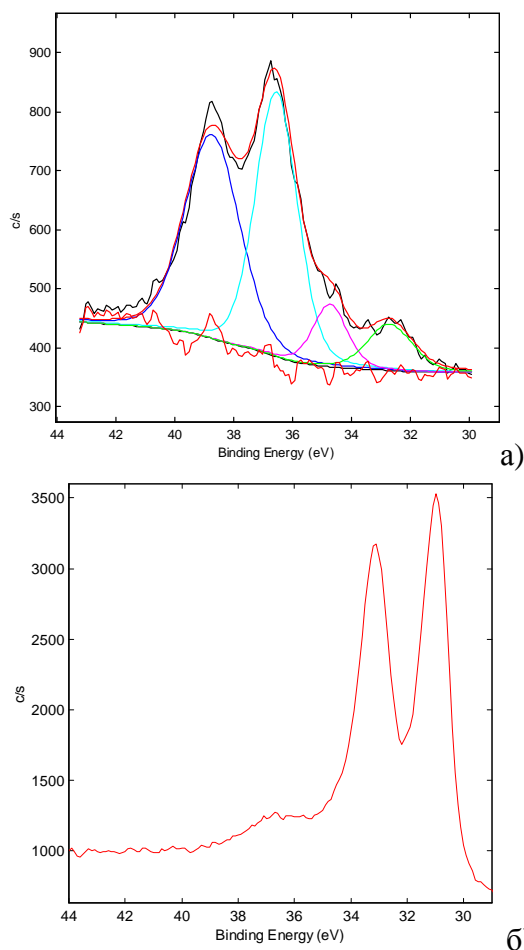
Фигура 31. DSC крива на структурните трансформации в аморфен образец  $\text{Co}_{0.88}\text{W}_{0.026}\text{P}_{0.091}$  при изохронно отгряване ( $10^\circ/\text{min}$ ) и съответните хистерезисни криви преди ( $H_c = 1 \text{ Oe}$ ) и след отгряване до съответните температури:  $270^\circ\text{C}$ ; ( $H_c = 1.2 \text{ Oe}$ ) и  $550^\circ\text{C}$  ( $H_c = 58 \text{ Oe}$ ).

В температурния интервал преди преципитацията на частици на обогатената с Co фаза хистерезисните криви не се изменят значително, тъй като други промени освен известна структурна релаксация там не се извършват. Това е показателно и за термичната стабилност на магнитното поведение на тези покрития. След кристализацията и след алотропното превръщане (появата на СЦК Co) се наблюдава забележителна промяна на вида на хистерезисната крива. Логично е да се търси обяснение във връзка с влиянието на кубичната фаза, която най-вероятно се запазва частично, наред с ХПО фазата и след охлаждането. Това от една страна води до понижаване на коерцитивната сила, поради значителното спадане на енергията на магнитокристална анизотропия, която е на порядъци по-ниска за СЦК фазата [106]. (В сравнение с  $H_c = 195 \text{ Oe}$  на образца, който е кристален в изходно състояние, тук след кристализацията на аморфния имаме  $H_c = 58 \text{ Oe}$ ). От друга страна наблюдаваме рязка промяна и на формата на хистерезисната крива. Нейната правоъгълност нараства поради по-големия принос на енергията на кубичната фаза с 4 оси на леко намагнитване по направленията [111], за разлика от единствената ос [0001] в хексагоналната [106]. Промяната на състава на магнитната фаза може също да допринася за увеличаването на коерцитивната сила от  $H_c = 1.0 \text{ Oe}$  на аморфната до  $H_c = 58 \text{ Oe}$  след кристализацията.

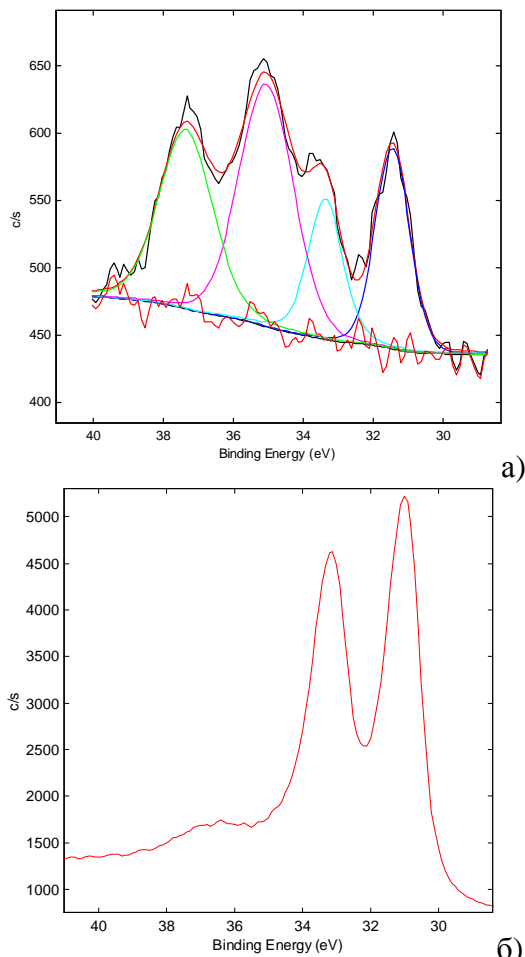
#### Състояние и разпределение на съотложените елементи в аморфни и кристални Co-W-P покрития

На Фиг. 32 и 33 са показани XPS спектри в областта на енергии на свързване (BE)  $\text{W}4f_{5/2}$  и  $\text{W}4f_{7/2}$  от повърхността и от вътрешността (след 60 мин разпрашване с Ar) на  $\text{Co}_{0.94}\text{W}_{0.03}\text{P}_{0.03}$  кристално и  $\text{Co}_{0.88}\text{W}_{0.04}\text{P}_{0.08}$  аморфно покрития. Пиковите са леко отместени спрямо стандартните, но разстоянието между дублета, т.е.  $\Delta\text{BE} = \text{W}4f_{5/2} - \text{W}4f_{7/2}$  е много близко до еталонното, при двете покрития. Това означава, че на

повърхността W е предимно в окислено състояние и частично – в метално. В аморфните покрития окислението на W е по-слабо, отколкото в кристалните. Във вътрешността на покритията W е практически напълно редуциран. Влиянието на структурата върху степента на окисление на покритията беше вече коментирано за Ni-W-P покрития във връзка със сегрегацията на W и P по междузърновите граници. Тук можем да добавим, че фината ламеларна структура предоставя също облекчен път за дифузия на кислорода.



Фигура 32. XPS W4f<sub>5/2</sub> и W4f<sub>7/2</sub> спектри от повърхността (а) и вътрешността (б) на кристално Co-W-P покритие.



Фигура 33. XPS W4f<sub>5/2</sub> и W4f<sub>7/2</sub> спектри от повърхността (а) и вътрешността (б) на аморфно Co-W-P покритие.

Изследването на концентрационното разпределение в кристално (а) и аморфно (б) Co-W-P покрития със сканираща Оже-електронна спектроскопия (SAES) се съгласува с определеното химично състояние на W. Повърхността на кристалното е по-силно окислена, профилът на кислорода намалява към вътрешността на покритията, в аморфното покритие спадът е стръмен. Всички останали компоненти са равномерно разпределени по дебелината на покритията, както беше установено при Ni-W-P покрития.

### Изводи

- Поликристалните Co-W-P покрития са съставени от зърна, изградени от тънки ламели с нанометрични размери, анизотропни в различните кристалографски направления. Аморфните сплави са еднородни, с гладка повърхност.

- Кристалната структура предразполага към по-интензивно окисление от аморфната.
- Структурните и магнитните изследвания, както и разпределението на елементите по дебелина убедително показват, че W и P се разполагат предимно по междузърновите граници в поликристалните Co-W-P покрития.
- Магнитните свойства на химичните Co-W-P покрития са силно чувствителни към структурата и нейните трансформации вследствие на отгрев.

#### Част IV. Включване на Re в химично отложени Co-Re-P покрития [173]

Намеренията ни бяха да открием влиянието на Re, като за целта P се поддържа постоянен. Поради това концентрациите на цитрата и хипофосфита бяха избрани, както е показано в Таблица 12. Като сърфактант се използваше Na-лаурил сулфат. Отлагани бяха три вида покрития: Co-P, Co-Re-P и Co-Re-Ni-P. Температурите на разтворите бяха  $85 \pm 1^\circ\text{C}$  за Co-P и  $90 \pm 1^\circ\text{C}$  за Co-Re-(Ni)-P. Работният pH интервал беше  $8.2-9.2 \pm 0.1$ . Използвани бяха два вида подложки: активирани с Pd медни и NiP/Al. Дебелината на покритията варираше между 200–2000 nm.

Таблица 12. Основни компоненти на разтворите за химично отлагане на Co-(Re,Ni)-P покрития

Компонент	Концентрация	Покритие
CoSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	0.05M	Co-(Re,Ni)-P и Co-P
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0.114M	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> 2H <sub>2</sub> O	0.17M	
KReO <sub>4</sub>	$1-6 \times 10^{-3}$ M	Co-Re-P
	$2-10 \times 10^{-3}$ M	Co-Re-Ni-P
NiSO <sub>4</sub> 6H <sub>2</sub> O	0	Co-Re-P
	$1-8 \times 10^{-3}$ M	Co-Re-Ni-P
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.0207	Co-P, Co-Re-P, Co-Re-Ni-P
Diethanol -amine	0.0207	
Triethanol- amine	0.0207	
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.0207	

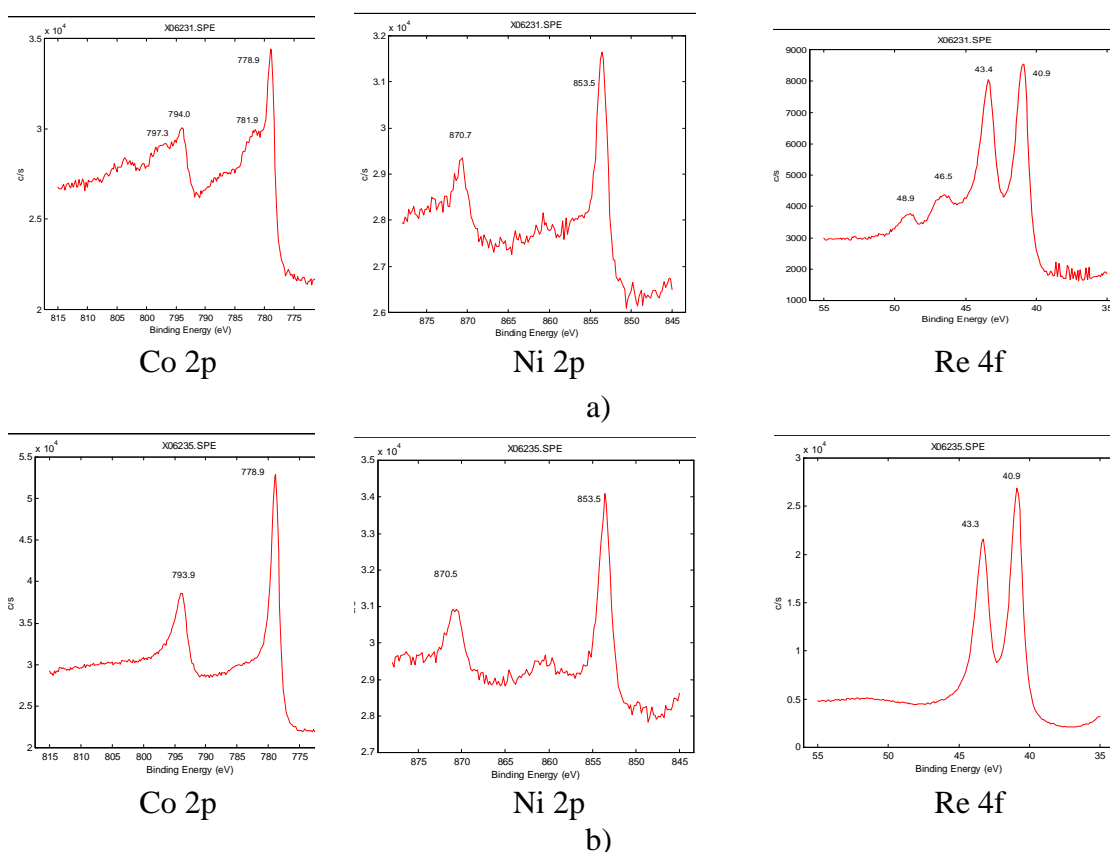
Бяха получени покрития, в които съдържанието на Re варираше от 6 до 14 at.% с увеличаване концентрацията на KReO<sub>4</sub> в разтвора. При използвания от нас разтвор включването на Re предизвиква рязко намаляване на P, което прави невъзможна количествената му оценка нито с EDS, нито с WDS. Това се дължи както на малкото количество P, предпоставено от избраната концентрация на цитрата, така и на ограничената разделителна способност на методите. Със сигурност във всички покрития с Re съдържанието на P не надхвърля 1 at. %, което се потвърди и от AES и XPS анализите. Досега не ни е известно от литературата да са получавани Co-Re сплави от хипофосфитен разтвор с практически нулево съдържание на P.

С увеличаване съдържанието на перренат в разтвора (и на Re в покритията) скоростта на отлагане силно намаляваше. За постигане на по-големи концентрации на Re към разтвора се добавяше NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O в такива пропорции, че съдържанието на Ni в

покритията да не надхвърля това на Re. Така се получава покрития със съдържание на Re до 16 at.%.

### Химично състояние на елементите в покритията Co-Re-P и Co-Re-Ni-P

На Фиг. 35 са представени типични XPS спектри на Co 2p, Ni 2p и Re 4f от повърхността и вътрешността на Co-Re-Ni-P покритие. При XPS анализите не беше намерен пик на фосфора. Повърхността на образците е окислена, но във вътрешността всички метали са в напълно редуцирана форма. Този резултат по отношение на Re е важен, с оглед изясняване механизма на редукция на перрената.



Фигура 35. XPS спектри от повърхността (a) и вътрешността (b) на Co-Re-Ni-P покритие, след 60 мин разпръскване с Ag. Повърхността на покритието е окислена, а във вътрешността всички метали са в напълно редуцирана форма.

### Редукция на перрената в хипофосфитни разтвори за отлагане на Ni-P и Co-P сплави

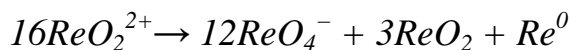
Въз основа на показаната роля на диспропорционирането на Cu(II) и Sn(IV) при химичното отлагане на Ni-Cu-P и Ni-(Sn,Cu)-P покрития [18,40], може да се очаква, че редукцията на перрената също би могла да протича с участие на реакция на диспропорциониране. Установено е, че редуцирането на Re йон във водни разтвори е много сложно. Като елемент с най-много валентни състояния, разнообразните йони Re(III), Re(IV), Re(V) и Re(VI) показват склонност към диспропорциониране при нагряване или в алкални водни разтвори [170-172].  $\text{ReO}_4^-$  може да се редуцира от  $\text{H}_{\text{ad}}$  до  $\text{ReO}_2$  върху металите, способни да формират филм от адсорбирани атоми водород. Нещо повече,  $\text{H}_{\text{ad}}$  може да реагира с предварително образувания  $\text{ReO}_2$  филм и в резултат да се образуват разтворими съединения Re(III), които да диспропорционират до Re и  $\text{ReO}_2$  [171]. При химичното автокаталитично отлагане на Ni-(Me)-P и Co-(Me)-P сплави от хипофосфитни разтвори се предполага, че предпоставката за формиране на  $\text{H}_{\text{ad}}$  е налице и върху растящото покритие. Алкалните разтвори предоставят възможност за

реализиране на склонността на Re йони към диспропорциониране паралелно на процесите на химичното отлагане с редуктор хипофосфит.

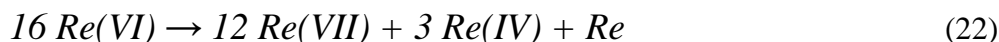
Стехиометричната реакция за редукцията на перрената чрез хипофосфита би трябвало да изглежда така:



Предполагайки, че в нашите алкални разтвори са налице необходимите предпоставки за диспропорциониране на ренийевите йони, една обобщена реакция би могла да се запише като:



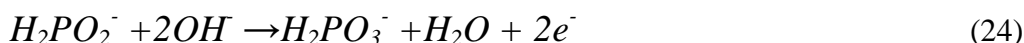
или:



За да започне тя обаче е необходима реакция „тригер“, в която перренатът да се редуцира до Re(VI), т.е. предполагаме, че първата стъпка за редукцията на перрената е:



Перренатът е с много висока електроотрицателност (2.2), която намалява при другите Re йони. Поради това предполагаме, че именно при реакция (23) е възможно усвояването не на 1, а на 2 електрона от 1 молекула хипофосфит, който е единственият източник на електрони при химичното отлагане. Генерирането на 2 електрона - реакция (24) - при окислението на хипофосфита в алкален разтвор е възможно върху рений, съгласно Meerakker [121]:



Така за реакция (23) ще се консумират 8 молекули хипофосфит, вместо 16, т.е. в алкалния разтвор ще се реализира:



Редукцията на рената до елементарен Re съгласно реакция (19)



и по-точно:

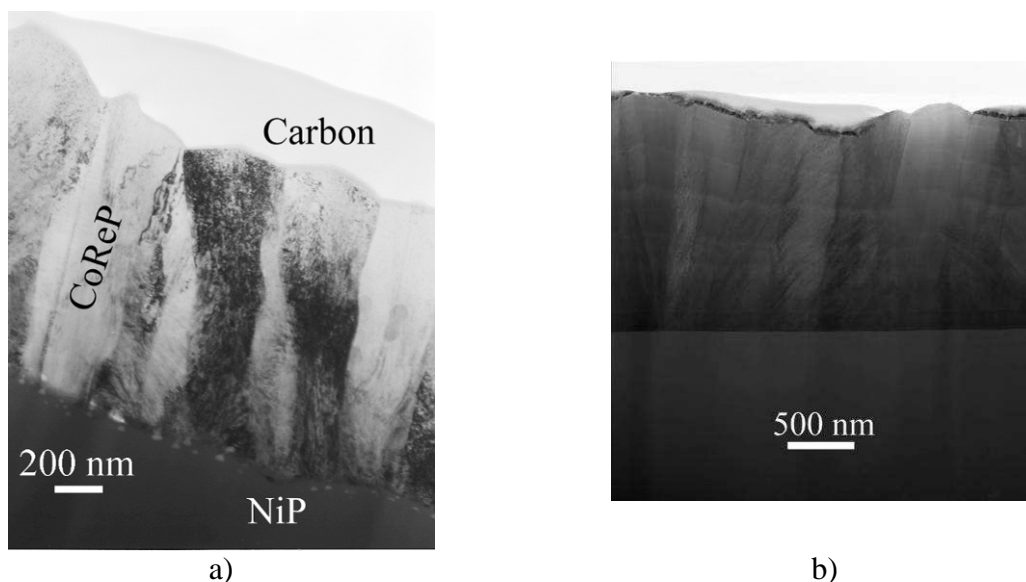


изисква 12 молекули хипофосфит, така че общият баланс общият баланс (22), (23a) и (25a) показва, че за получаването на 4 метални атома Re се изразходват 20 молекули хипофосфит (вместо 28 съгласно (21) или за получаването на 1 атом Re са необходими 5 молекули хипофосфит. Този резултат съвпада точно с експериментално установения разход на хипофосфита в споменатите по-горе изследвания [77]. По такъв начин се обяснява и по-голямата ефективност на разхода на хипофосфит в перренатни разтвори за химично отлагане.

Може да се приеме, че съотлагането на Re се извършва по два начина: а) с участие на реакция на диспропорциониране и усвояване на 2 електрона за редукцията на перрената до ренат, което е логично, поради най-високата електроотрицателност на Re(VII) и б) чрез директно редуциране от хипофосфита. Тогава преимущественото отлагане на Re става обяснимо. Конкуренцията за електрони между Re и останалите компоненти може да затрудни редукцията на фосфора и да забави общия процес, тъй като Re не катализира окислението на хипофосфита. От друга страна Ni е добър катализатор на химичното отлагане, което може би способства за облекченото включване на Re при добавяне на NiSO<sub>4</sub> в разтвора.

### Структура и разпределение на състава в покритията Co-Re-P и Co-Re-Ni-P

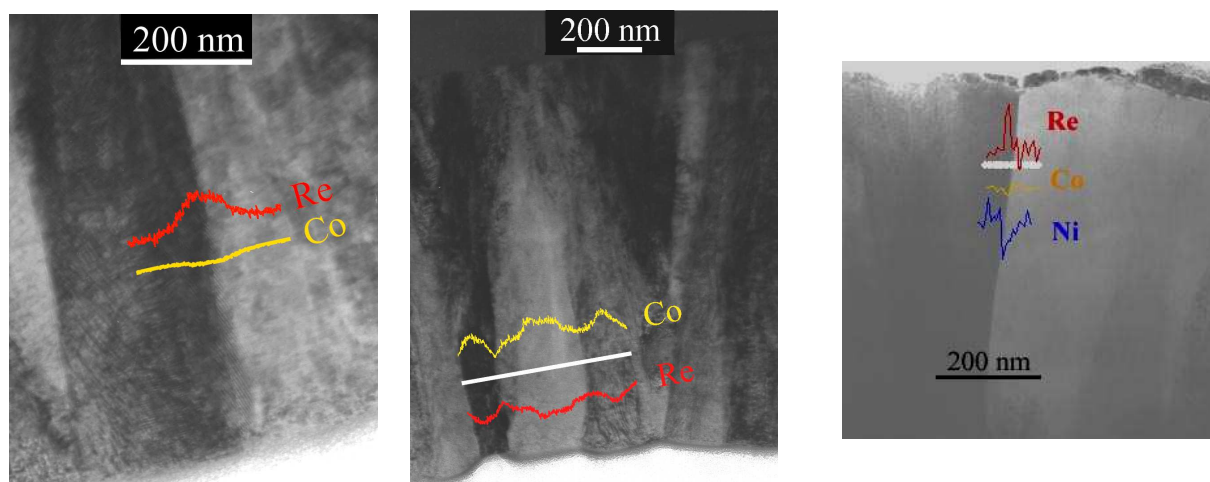
За изследване на структурата чрез ТЕМ бяха подготвени сечения, перпендикулярни на повърхността на покритията, изключително равномерни по дебелина. За целта беше приложена модерна техника за изтъняване и полиране с фино фокусиран йонен лъч (FIB), с която се гарантира, че дифракционният контраст в ТЕМ съответствува на локалната структура и състав, а не на разликата в поглъщането на електрони от области с различна дебелина. С помощта на така приготвените ТЕМ фолии беше разкрита фина колонообразна нано-кристална структура, представена на Фиг. 36.



Фигура 36. ТЕМ изображения на FIB сечения на Co-Re-P (a) и Co-Re-Ni-P (b).

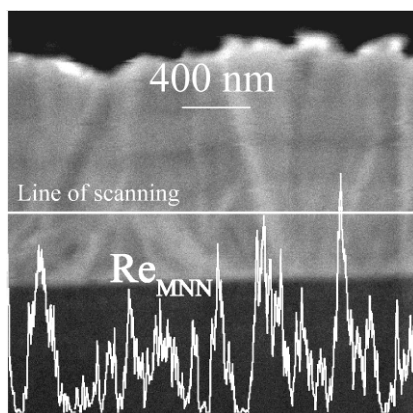
Вляво се вижда архитектурата на образците: химически отложен аморфен Ni-P върху Al-Mg подложка, Co-Re-P филм; защитно въглеродно покритие, изпарено във FIB-микроскопа.

Може да се очаква, че групирането на нанокристалитите в колонообразна структура е свързано с разпределението на металите в нея. Това беше изследвано с помощта на два вида анализ със сканиране по линия. На Фиг. 38 се вижда, че при пресичането на междузърновите граници концентрационният профил на Re нараства, а този на Co намалява. В четворните Co-Re-Ni-P покрития осцилациите на профила на Re са противоположни на тези на Co и Ni. Това означава, че Re е частично сегрегиран по границите на колонообразните зърна.



Фигура 38. Разпределение на компонентите в колонообразната структура на Co-(Re,Ni)-P покрития. STEM-EDS анализ със сканиране по линии, пресичащи колонообразни зърна.

Потвърждение на този извод беше получено и чрез анализ със сканиране по линия с Оже-електронна микросонда в сканиращ електронен микроскоп с особено високо разрешение с катод с полева емисия (JEOL JAMP-9500F). На Фиг. 39 се вижда FESEM изображението на специално подготвено за целта FIB сечение, заедно с профила на  $Re_{MNN}$  при сканиране.



Фигура 39. FESEM изображение с високо разрешение на FIB сечение на Co-Re-Ni-P образец и Оже-профил на Re чрез сканиране по линия с Оже-микросонда

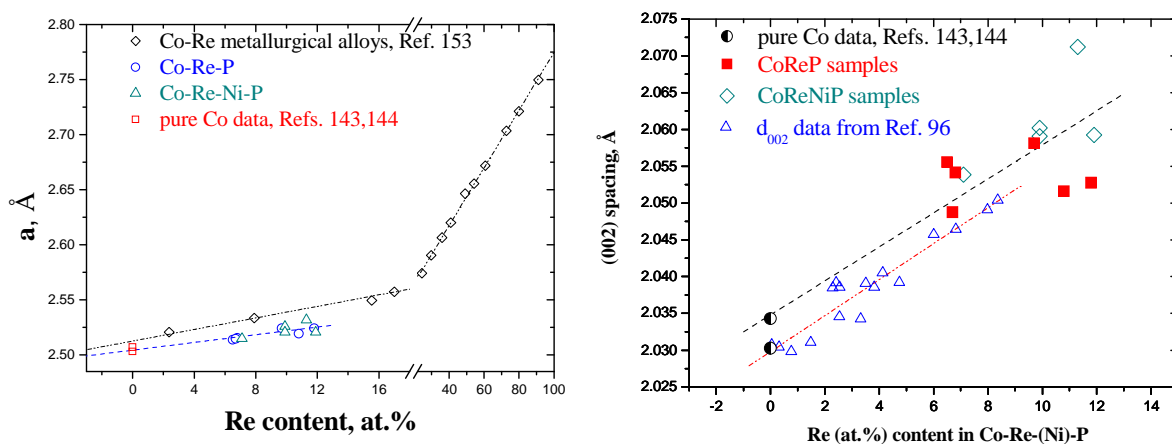
Нарастването на интензитета на Re се наблюдава именно при прекосяване на границите между зърната. Този резултат за частичната сегрегация на Re по границите на колонообразните зърна се различава от работите на японските автори [117-119], които предполагат, че богатата на Co магнитна фаза е сегрегирана в (квази)-аморфна матрица от Ni-P. Това вероятно се дължи на голямата разлика в състава на покритията, които при тях са много богати на Ni.

Вече видяхме, че в покритията на базата на Ni-P и Co-P примесните метали Zn и W се разполагат предимно по междузърновите граници и не променят параметрите на решетката на основния метал. За характеризирането на кристалната структура на покритията от Co-(Re,Ni)-P беше приложена рентгенова дифракция под малък ъгъл (GXRД), подходяща за малките им дебелини (200-2000 nm), поради малката скорост на отлагане. Експерименталните пикове бяха отместени към по-малките ъгли, т.е. към по-големи междуплоскостни разстояния. Пресметнатите от дифрактограмите параметри  $a$  и  $c/2$  са представени на Фиг. 41 а, б като функция на съдържанието на Re. За сравнение са показани също и съответните налични в литературата данни за параметъра  $a$  на металургични сплави Co-Re [174]] и за параметъра  $c/2$  на химични покрития Co-Ni-Re-P [119]. Вижда се, че линейната апроксимация, съгласно правилото на Vegard, което е в сила за металургичните сплави описва добре експерименталните данни. По-малкият наклон при покритията, съответстващ на по-малки концентрации на Re е в съответствие с неговата частична сегрегация по границите и по-ниско ефективно съдържание в кристалните зърна.

Въз основа на казаното досега, може да се твърди, че получените Co-(Re,Ni)-P покрития са изградени от нанокристалити на сплав Co-(Re,Ni), които са групирани в колонообразни зърна, чиито граници са обогатени с Re.

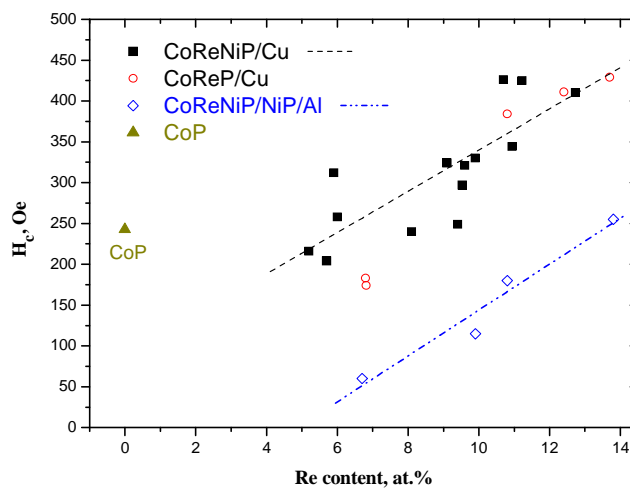
Магнитните свойства на покритията са изследвани чрез измерване на хистерезисни криви при намагнитване успоредно на подложката в поле 1400 Oe. Определената коерцитивна сила е представена в зависимост от съдържанието на Re в покритието (Фиг. 42). Наблюдават се следните особености. Дисперсията на експерименталните данни е значителна. Покритията върху различните подложки имат отделни линейни зависимости  $H_c(Re)$ . Дисперсията е неизбежна поради това, че коерцитивната сила на тънки покрития зависи от дебелината им. Както беше обяснено,

поради силното забавяне на отлагането на покрития при обогатяването им с Re, диапазонът на дебелините беше 200-2000 nm, така че коректното съпоставяне на филми с еднакви дебелини беше невъзможно. Поради това на графиката са представени образци със съпоставими дебелини. По-ниското равнище на зависимостта  $H_c$  ( $Re$ ) при образците върху Ni-P/Al се дължи на различния дисперситет на структурата. От вида на GXRD спектрите се вижда, че образците върху Si-подложка са с много по-фина структура.



Фигура 41. Решетъчни параметри (XПО)  $a$  и  $c/2$  на нанокристални Co-Re-P и Co-Re-Ni-P покрития

Освен това, обогатяването на зоните между кристалитите с немагнитен Re, помага за по-добрата изолация между кристалитите. Видът на  $H_c$  ( $Re$ ) не зависи от съдържанието на Ni в покритията. От една страна, то е малко и в постоянна пропорция спрямо Re, а от друга – това се дължи на доминиращото влияние на Re върху магнитните свойства. По такъв начин се извява влиянието на Re върху състава, структурата и магнитните свойства на химичните Co-(Re,Ni)-P покрития.



Фигура 42. Зависимост на коерцитивна сила от съдържанието на Re на Co-Re-P (с дебелини 0.2 – 1.57  $\mu\text{m}$ ) и Co-Re-Ni-P покрития (с дебелини 0.5 – 1.73  $\mu\text{m}$ ) върху два вида подложки: Ni-P/Al и Cu (активирана с Pd).



### Изводи

- Получените Co-(Re,Ni)-P покрития от разтвори с ниско съдържание на цитрат и хипофосфит са с изключително ниско съдържание на P и са нанокристални, с колонообразна структура.
- Кристалитите са съставени от Co-(Re, Ni) сплав с ХПО, като параметрите на решетката нарастват с увеличение на съдържанието на Re. Междузърновите граници са обогатени с Re.
- Re се съотлага в напълно редуцирана форма от перренатен разтвор. Възможни са два пътя за неговото включване: с участие на реакция на диспропорциониране и редуциране на перрената до ренат с усвояване на 2 електрона от хипофосфита и чрез директно редуциране и включване в кристалитите с образуване на сплав.
- Чрез предложената хипотеза за редукцията на перрената в хипофосфитен разтвор се обяснява увеличената ефективност на разхода на хипофосфит при химично отлагане на Ni-Re-P, преимущественото включване на Re и намаляването на съдържанието на P в Co-(Re,Ni)-P.

## ПРИНОСИ

- Окончателно е доказан остатъчният характер на обогатената с Zn зона на границата Ni-P-Al подложка, подложена на двойна цинкатна обработка след частичното разтваряне на цинкатния филм във ваната за химично никелиране.
- Установено е различно валентно състояние на Zn, W и Re при включването им в химични Ni-P и Co-P покрития. W и Re се съотлагат в напълно редуцирано състояние. Zn е частично в окислена форма, но преобладава редуцираното състояние. В зависимост от състава, покритията са поликристални или аморфни.
- Проследена е връзката между нанокристалната структура на покритията и разпределението на състава. Междузърновите граници се обогатяват с примесните Zn, W, Re и P. Само в Co-(Re, Ni)-P покрития Re частично се включва и в кристалната решетка на ХПО кобалтова сплав, с променени решетъчни параметри.
- Предложена е схема за редукцията на Re(VII) до метален Re с включване на реакция на диспропорциониране и редукция до Re(VI) с усвояване на 2 електрона от хипофосфита, обясняваща повишената му ефективност при химично отлагане в присъствие на перренат в разтвора.

## ЛИТЕРАТУРА

(следвана е номерацията в дисертацията)

1. A. Brenner, and Riddell, G., *J. Res. Nation. Bur. Stand.*, **37**, 31 (1946); (1946); *Proc. Am. Electroplaters' Soc.*, **33**, 16 (1946).
2. A. Brenner, and Riddell, G., *J. Res. Nation. Bur. Stand.*, **39**, 385 (1947).
3. К.М. Горбунова и Никифорова А.А., *Физико-химические основы процесса химического никелирования*, Москва, Наука, 1960.
4. К.М. Горбунова, Никифорова А.А., Садаков Г.А., Мойсеев В.П. и Иванов М.В., *Физико-химические основы процесса химического кобальтирования*, Москва, Наука, 1974.
5. G. Gawrilov, *Chemische (stromlose) Vernicklung*, Saulgau, Württemberg: Eugen G. Verlag, 1974.
6. С. А. Вишенков, *Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий*, Москва, Машиностроение, 1975.
7. М. Шалкаускас и Вашкялис А., *Химическое металлизирование пластмасс*, 3-е дополненное издание, Ленинград, Химия, 1985.
8. *Химическое осаждение металлов из водных растворов*, под ред. Свиридова В.В., Минск, Издательство Университета, 1987.
9. *Electroless Plating: Fundamentals and Application*, G. Mallory, J. Hajdu, Editors, Orlando, FL, USA: AESFS, 1990
10. W. Riedel, *Electroless Nickel Plating*, Finishing Publications Ltd., England and ASM International, USA, 1991.
11. M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2nd Edition, Wiley / Chemistry / Electrochemistry, ISBN: 978-0-471-71221-3, 2006.
12. *Modern Electroplating*, Edited by M. Schlesinger and M. Paunovic, Electrochem. Soc. Series, Wiley-Interscience Publ., John Wiley & Sons, Inc. 2000, ISBN 0-471-16824-6.
13. T. Watanabe, *Nano-Plating. Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure*, London: Elsevier, 2004.
16. T. Decorps, Haumesser P., Olivier S., Roule A., Joulaud M., Pollet O., Avale X., Passemard G., *Microelectronic Engineering*, **83**, 2082 (2006).
17. J. Gambino, J. Wynne, J. Gill, S. Mongeon, D. Meatyard, B. Lee, H. Bamnolker, L. Hall, N. Li, M. Hernandez, P. Little, M. Hamed, I. Ivanov, C. L. Gan, *Microelectronic Engineering*, **83**, 2059 (2006).
18. J. Georgieva, S. Armyanov, *J.Solid State Electrochemistry*, **11** (7) 869 (2007).
19. G. Lu, and Zangari, G., *Electrochim. Acta*, **47**, p. 2969 (2002).
20. F.B. Wu, Tien, S.K., Chen, W.Y. and Duh, J.G., *Surf. & Coat. Tech.*, **177-178**, 312 (2004).
21. N. Krasteva, S. Armyanov, J. Georgieva, N. Avramova, V. Fotti, *J.Electronic Materials*, **24**, 941 (1995)
22. V. Sundaram, R. Tummala, B. Wiedenman, F. Liu, P. M. Raj, I. R. Abothu, S. Bhattacharya, M. Varadarajan, E. Bongio, W. Sherwood, "Recent Advances in Low CTE and High Density System-on-a-Package (SOP) Substrate with Thin Film Component Integration", 2006 Electronic Components and Technology Conference
23. D. A. Hutt, C. Liu, P. Conway, D. Whalley, and S. H. Mannan, *IEEE Transact. On Components and Packaging Technologies*, **25** (# 1), 87 (2002)
24. T. Osaka, N. Takano, T. Kurokawa, T. Kaneko, and K. Ueno, *J. Electrochem. Soc.* **149**, C573 (2002).
25. O'Sullivan, E.J., Schrott, A.G., Paunovic, M., Sambucetti, C.J., Marino J.R., Bailey, P.J., Kaja, S., and Semkow K.W., *IBM J. Res. Develop.*, **42**, 607 (1998).
26. Y. Shacham-Diamand, and Lopatin, S., *Microelectronic Engineer.*, **37/38**, 77 (1997).

27. C.-K. Hu, Gignac, L., Rosenberg, R., Liniger, E., Rubino, J., Sambucetti, C., Domenicucci, A., Chen, X. and Stamper, A.K., *Applied Physics Letters*, **81**, 1782 (2002).
28. C.-K. Hu, Gignac, L., Rosenberg, R., Liniger, E., Rubino, J., Sambucetti, C., Stamper, A.K., Domenicucci, A. and Chen, X., *Microelectronic Engineer.*, **70**, 406 (2003).
29. A. Kohn, Eizenberg, M., Shacham-Diamand, Y., *Appl. Surf. Science*, vol. **212-213**, 367 (2003) .
30. G.S. Chen, Chen, S.T. Louh, R.F. Yang, T.J and Lin, C.K., *Electrochem. Sol.-State Lett.*, **7**, C17 (2004).
31. S.T. Chen, and Chen, G.S., *J. Electrochem. Soc.*, **151**, D99 (2004).
32. A. Kohn, M. Eizenberg, Y. Shacham-Diamand, *J. Appl. Phys.*, **94**, 3810 (2003).
33. S. Lopatin, A. Shanmugasundram, D. Lubomirsky, I. A. Pancham, US Patent 2005101130 (2005).
34. E. W. Brooman, *Metal Finishing*, **102** (9), 75 (2004).
35. E. W. Brooman, *Metal Finishing*, , **102** (10), 42 (2004).
46. Z. Z. Yuzis, Yu. Yu. Lyaukonis, Yu. I. Lyankajte, A. M. Lunyackas, *Zashtita Metallov*, **24**, 843 (1988).
47. A. Brenner, in "*Electrodeposition of Alloys*", Academic Press, (1963).
48. H. Dahms, I. M. Croll, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 771 (1965).
49. H. Fukushima, T. Akiyama, K. Higashi, R. Kammel, M. Karimkhani, *Metall*, **42**, 242 (1988).
51. Ф. Данилов, И. А. Шевляков, Т.Е. Скинар, *Электрохимия*, **35**, 1178 (1999).
52. T. Ohtsuka, A. Komori, *Electrochim. Acta*, **43**, 3269 (1998).
53. D. M. Drazic, L. Z. Vorkapic, *Corr. Sci.*, **18**, 907 (1978).
54. J.H.O.J. Wijenberg, J. T. Stevels, J. H. W. de Wit, *Electrochim. Acta*, **43**, 649 (1997).
57. Tz. Boiadjeva, M. Monev, A. Tomandl, H. Kronberger, G. Fafilek, *J. Solid State Electrochem.* **13**, 671 (2009).
58. M. Nicol, H. Philip, *J. Electroanal. Chem.*, **70**, 233 (1976).
61. K. Baldwin, C.J.E. Snith, M. J. Robinson, *Tsans. Inst. Metal Fin.*, **72** (2) 79 (1994).
63. M. Bouanani, F. Cherkaoui, R. Fratesi, G. Roventi, G. Barucca, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 623 (1999).
64. F. Pearlstein and R. F. Weightman, *Electrochem. Technol.*, **6**, 427 (1968).
73. I. Genutiene, A. Luneckas, J. Lenkaitiene, *Zashchita Metallov*, **22** 748 (1986).
74. I. Koiwa, M. Usuda, and T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1222 (1988).
77. I. Genutiene, J. Lenkaitiene, Z. Jusis, A. Luneckas, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 118 (1996).
85. O. Younes, E. Gileadi, *J. Electrochem. Soc.* **149**, C100 (2002).
86. O. Younes-Metzler, L. Zhu, E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, **48**, 2551 (2003).
87. G. Lu and G. Zangari, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (11) C777 (2003).
88. M. Anik and K. Osseo-Asare, *J. Electrochem. Soc.* **149**, B224 (2002)
89. N. Du and M. Pritzker, *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 1001 (2003)
90. L.M. Abrantes and J.P. Correia, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2356 (1994)
91. Z. Abdel Hamid, *Surf. Interface Anal.*, **35**, 496 (2003)
92. Y. Shacham, Sverdlov Y., Petrov N. *J. Electrochem. Soc.* **3**, 162 (2001).
103. B. N. Maruthi, L. Ramesh, S. M. Maynna, and D. Landolt, *Plat. Surf. Finish.*, **86** (3), 85 (1999).
104. F. Cebollada, J. M. Gonzalez, C. de Julian, and S. Surinach, *Phys. Rev. B*, **56**, 6056 (1997).
105. K. Hüller, M. Sydow, and G. Dietz, *J. Magn. Magn. Mater.*, **53**, 269 (1985)
106. S. Armyanov, *Electrochim. Acta*, **45**, 3323 (2000)
107. J. M. Rivero and M. C. Sanchez, *IEEE Trans. Magn.*, **16**, 1426 (1980).
108. J. M. Rivero, M. C. , and G. Rivero, *IEEE Trans. Magn.*, **17**, 1282 (1981).
117. T. Homma, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2925 (1992).

118. T. Osaka, I. Koiwa, Y. Okabe, H. Matsubara, A. Wada, F. Goto and N. Shiota, *Bul. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 414 (1985).
119. T. Osaka, I. Koiwa, Y. Okabe, and K. Yamanishi, *Jap. J. Appl. Phys.*, **26**, 1674 (1987).
121. J. E. A. M. Van den Meerakker, *J. Appl. Electrochem.* **11**, 395 (1981).
122. S. J. Paton and C. H. Brubaker, *Inorg. Chem.* **12**, 1402 (1973).
123. S. Armyanov, G. Chakarova, T. Vangelova, and Ts. Pojarlieva, *Bulg. Pat.* 47282 (1986).
125. S. Armyanov, T. Vangelova, R. Stoyanchev, *Surf. Tech.*, **17**, 89 (1982)
127. S. Armyanov, *Metal Finishing*, **79** (7) 36 (1992).
128. G. O. Mallory, *Plat. & Surf. Finish.*, **72** (6) 86 (1985).
140. E. Valova, I. Georgiev, S. Armyanov, J.-L. Delplancke D. Tachev, Ts. Tsacheva, J. Dille, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C266 (2001).
141. E. Valova, S. Armyanov, A. Franquet, O. Steenhaut, A. Hubin, J. Vereecken, and J.-L. Delplancke, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C274 (2001).
148. E. Valova, S. Armyanov, A. Franquet, O. Steenhaut, J.-L. Delplancke, A. Hubin, and J. Vereecken, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 1367 (2001).
149. E. Valova, S. Armyanov, A. Franquet, K. Petrov, D. Kovacheva, J. Dille, J.-L. Delplancke, A. Hubin, O. Steenhaut, and J. Vereecken, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (6) C385 (2004).
152. G. Rauscher, V. Rogoll, M.E. Baumgaertner and Ch. J. Raub, *Trans. Inst. Metal Finish.*, **71**(3) 95 (1993).
153. S. Yao, H. Guo and M. Kowaka, *Electrochem. Soc. Ext. Abstr.* 93-1 (1993) 235.
154. B. E. Warren and B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.*, **21**, 595 (1950).
155. B. E. Warren and B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.*, **23**, 497(1952).
156. B. E. Warren, in *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA (1969).
157. D. Rafaja, *Mater. Struct.*, **7** (2) 43 (2000).
158. L. T. Kong, J. B. Liu, W. S. Lal, and B. X. Liu, *J. Alloys Compd.*, **337**, 143(2002).
159. O. Younes and E. Gileadi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 543 (2000).
160. O. Younes, L. Zhu, Y. Rosenberg, Y. Shacham-Diamand, and E. Gileadi, *Langmuir*, **17**, 8270 (2001).
161. O. Younes-Metzler, L. Zhu, and E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, **48**, 2551 (2003).
162. N. Sulitanu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **231**, 85 (2001)
163. F. Goto, M. Kimura, M. Yanagisawa, Y. Suganuma, and T. Osaka, in *Extended Abstracts of the 40th ISE Meeting*, Sept. 1989, Kyoto, Japan, Vol. 1, p. 164 (1989).
164. S. Armyanov, E. Valova, A. Franquet, J. Dille, J.-L. Delplancke, A. Hubin, O. Steenhaut, D. Kovacheva, D. Tatchev, and Ts. Vassilev, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (9) C612 (2005).
165. File 05-0727, 2001 JCPDS, Internat. Center Diffract. Data, Swarthmore, PA (2001).
166. T. Watanabe, *Nano-Plating. Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure*, p. 308, Elsevier, London (2004).
167. *Cobalt Monograph*, Centre d'Information du Cobalt, p. 75, Brussels, Belgium (1960).
168. F. Cebollada, J. M. Gonzalez, and J. Gonzalez, *J. Appl. Phys.*, **73**, 5372 (1993).
169. D. Tachev, J. Georgieva, S. Armyanov, *Electrochim. Acta*, **47**, 359 (2001).
170. R. Ripan, I. Cateanu, „Inorganic Chemistry”, vol. 2, MIR, Moscow, 1972, p. 440 (in Russian).
171. E. Méndez, M. F. Cerdá, A. M. Castro Luna, C. F. Zinola, C. Kremer, and M. E. Martins, *J. Colloid & Interface Science*, **263**, 119 (2003).
172. S. Szabo, *Intern. Review in Physical Chemistry*, **10** (2) 207 (1991).
173. E. Valova, S. Armyanov, J. Dille, Y. Van Ingelgem, A. Hubin and O. Steenhaut, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, D449-D458 (2008).
174. W. Koester and E. Horn, *Zeitschr. Metallk.* **43** (12) 444 (1952).

**Списък на научните публикации на Евгения Иванова Въллова,  
включени в дисертационния труд**

1. E. Valova, I. Georgiev, S. Armyanov, J.-L. Delplancke D. Tachev, Ts. Tsacheva, J. Dille, “Incorporation of Zinc in Electroless Deposited Nickel-Phosphorus Alloys. I. A Comparative Study of Ni-P and Ni-Zn-P Coatings Deposition, Structure and Composition”, *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (4) C266-C273 (2001).
2. E. Valova, S. Armyanov, A. Franquet, O. Steenhaut, A. Hubin, J. Vereecken, and J.-L. Delplancke, “Incorporation of Zinc in Electroless Deposited Nickel-Phosphorus Alloys. II. Compositional Variations through Alloy Coating, *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (4) C274-C279 (2001).
3. E. Valova, S. Armyanov, A. Franquet, O. Steenhaut, J.-L. Delplancke, A. Hubin, and J. Vereecken, “Electroless Deposited Ni-Re-P, Ni-W-P and Ni-Re-W-P Alloys”, *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, 1367-1372 (2001).
4. E. Valova, S. Armyanov, A. Franquet, K. Petrov, D. Kovacheva, J. Dille, J.-L. Delplancke, A. Hubin, O. Steenhaut, and J. Vereecken, “Comparison of the Structure and Chemical Composition of Crystalline and Amorphous Electroless Ni-W-P Coatings”, *Journal of the Electrochemical Society*, **151** (6) C385-C391 (2004).
5. S. Armyanov, E. Valova, A. Franquet, J. Dille, J.-L. Delplancke, A. Hubin, O. Steenhaut, D. Kovacheva, D. Tachev, and Ts. Vassilev, “Crystalline and Amorphous Electroless Co-W-P Coatings”, *Journal of the Electrochemical Society*, **152** (9) C612-C619 (2005).
6. E. Valova, S. Armyanov, J. Dille, Y. Van Ingelgem, A. Hubin and O. Steenhaut, “Electroless Deposited Co-Re-P and Co-Re-Ni-P Coatings”, *Journal of the Electrochemical Society*, **155**, D449-D458 (2008).

Материали от дисертацията са докладвани на следните конференции:

1. S. Armyanov and E. Valova, “**New Approach to the Pre-plate Treatment of Aluminum and Al-based Alloys**”, International Congress Mechanical Engineering Technologies’97, Corrosion Protection, September 17-19 1997, Sofia, Bulgaria, устен доклад, in Scientific Proceedings of the Scientific-Technical Union of Mechanical Engineering, Volume 9(18), September 1997, 7, pp.1-7. (ISSN 1310-3946).
2. E. Valova, I. Georgiev, S. Armyanov, O. Steenhaut, J.-L. Delplancke and J. Vereecken, “**Co-deposition of Zn in Electroless Ni-Zn-P Alloys. Interface Ni-Zn-P films – Metallic Substrates**”, Гордънова конференция по електроотлагане, САЩ, 1998 г., постерен доклад, представен от Ст. Армянов.
3. E. Valova, I. Georgiev, S. Armyanov, O. Steenhaut, J.-L. Delplancke and J. Vereecken, “**Co-deposition of Zn in Electroless Ni-Zn-P Alloy Films**”, Third East West Surface Science Workshop in Association with the XII-th European Symposium on Surface Science, February 21-26, Pamporovo, 1999, постерен доклад.
4. E. Valova, S. Armyanov, A. Franquet, O. Steenhaut, J.-L. Delplancke, A. Hubin and J. Vereecken, “**Electroless Deposited Ni-Re-P, Ni-W-P and Ni-Re-W-P Alloys**”, 3rd International Symposium on Electrochemical Microsystem Technologies, 10-15 September 2000, Garmish-Partenkirchen, Germany, постерен доклад, представен от Ст. Армянов.
5. E. Valova, S. Armyanov, A. Franquet, J. Dille, J.-L. Delplancke, A. Hubin, and O. Steenhaut, “**Crystalline and amorphous electroless Co-W-P coatings**”, International Society of Electrochemistry – 55rd Annual Meeting – Thessaloniki – 19-24 September 2004, Symposium 5, устен доклад, представен от Ст. Армянов, Abstract S5FP47, volume I, p. 510.
6. S. Armyanov, E. Valova, J. Georgieva „**Autocatalytic (electroless) Ternary Alloys. Amorphous and Crystalline Coatings, Composition, Structure and Properties**”, European Congress on Advanced Materials and Processes, EUROMAT 2005, 5-8 September 2005, Prague, Czech Republic, устен доклад, представен от Ст. Армянов, Abstract D 62-643
7. E. Valova, S. Armyanov, D. Tatchev J. Dille, J.-L. Delplancke, A. Hubin, O. Steenhaut, and A. Franquet, “**Electrolessly Deposited Nanocrystalline Multicomponent Films**”, International Workshop: Nanostructured Materials in Electroplating, Sandanski, March, 2006, постерен доклад, Book of papers, Ed. by D. Stoychev, E. Valova, I. Krastev, N. Atanassov St. Kliment Ohridski University Press, 2006, pp. 104-108, ISBN-10:954-07-2378-7.
8. E. Valova, S. Armyanov, J. Dille, Y. van Ingelgem, and A. Hubin, “**Composition and structure of electroless-deposited Co-Re-P and Co-Re-Ni-P nanocrystalline coatings**”, Nanoscale Phenomena and Structures in Bulk and Surface Phases, София, 27.02-01.03. 2008, постерен доклад, in *Nanoscale Phenomena and Structures*, Edited by D. Kashchiev, Prof. M. Drinov Publishing House, Sofia, pp. 269-272, 2008.

Дисертационният труд е обсъден от Колоквиума по електрокристализация, галванични покрития и корозионни процеси при ИФХ - БАН, състоял се на 02.06.2011 г. и насочен за защита.

Докторантката работи в секция Електрохимично получени материали и корозионни процеси в ИФХ - БАН. Дисертационният труд е изработен в същия институт.

В дисертацията са включени 6 труда, публикувани в международни списания.