

На правах рукописи

Герасимов Иван Николаевич

**МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕАВТОНОМНОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ НА
ПОВЕРХНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ**

специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Иркутск – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук
Институте геохимии им. А.П.Виноградова
Сибирского отделения Российской Академии наук

Научные руководители: доктор химических наук **Таусон Владимир Львович**,
доктор химических наук **Акимов Владлен Владимирович**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук **Потапов Алексей Алексеевич**,
кандидат химических наук **Димова Людмила Михайловна**.

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Национальный исследовательский
Иркутский государственный технический университет»

Защита состоится «22» декабря 2010 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом – на сайте ИГУ [http:// www.isu.ru/](http://www.isu.ru/)

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Иркутский государственный университет, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.074.03 Белых Л. Б.

Автореферат разослан «19» ноября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., профессор

Л.Б. Белых

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Многочисленные данные анализа поверхности, как природных минералов, так и синтетических кристаллов, свидетельствуют о том, что приповерхностный слой толщиной до нескольких десятков нанометров часто характеризуется структурой и химическим составом, отличными от таковых в объеме. В термодинамическом аспекте этот приповерхностный слой можно рассматривать как поверхностную фазу, поскольку с ним, как правило, можно связать изменения электрических и магнитных свойств, температуры плавления, химической активности и компонентного состава поверхности. В настоящее время почти не изучено влияние этих фаз на процессы кристаллообразования, распределение примесей между твердой, жидкой и газовой фазами. Обладая специфическими свойствами и структурой, эти фазы могут оказаться эффективными и селективными сорбентами отдельных микропримесей или наночастиц. Поэтому предлагаемая работа направлена на экспериментальное и теоретическое изучение образования и устойчивости поверхностных фаз в зависимости от Р,Т-параметров и химического состава среды кристаллообразования, выявление роли морфологии "истинной" поверхности кристаллов и структурных несовершенств при их формировании.

Цель настоящей работы заключается в получении и изучении свойств поверхностных неавтономных фаз (НФ) на природных и гидротермально синтезированных кристаллах; изучении влияния НФ на распределение несовместимых элементов и наночастиц благородных металлов между твердой и жидкой фазами.

Для этого были поставлены следующие **задачи исследования**:

1. Синтезировать наноразмерные металлические многослойные плёнки на минеральных подложках и исследовать их микроструктуру и химический состав.
2. Охарактеризовать продукты сульфидизации металлических плёнок различного состава.
3. Изучить влияние на морфологию, структуру и химический состав, образующейся НФ, различных минеральных буферов и типа исходной минеральной подложки.
4. Выявить роль и механизм поглощения кадмия и золота НФ, образованной на поверхности монокристаллов сульфидов.

Научная новизна.

1. Показано, что образующиеся в процессе сульфидизации металлических пленок поверхностные НФ обладают необычным фазовым и химическим составом, который соответствует смешанновалентным сульфидам железа и меди.
2. Микроструктура и химический состав НФ определяются, в основном, особенностями структуры и составом поверхности минеральных подложек. Влияние активности серы в газовой фазе не является доминирующим (кроме очень высоких активностей серы, на уровне буфера $S_{\text{жидк.}} - S_{\text{пар}}$)
3. Поверхностные НФ, образующиеся при росте кристаллов пирротина в гидротермальных условиях, концентрируют микропримесь Cd на четыре порядка выше по отношению к изоморфной емкости в тех же условиях.
4. Показано, что поверхностные сульфидные НФ слабо взаимодействуют с наночастицами благородных металлов размером более 5 нм.
5. Показано, что данные моделирования поверхностного минералообразования в рамках концепции вынужденных равновесий могут отличаться от результатов традиционного минимизационного моделирования равновесных систем (с помощью, например, комплекса «Селектор»). Это важно для физико-химического моделирования микрогетерогенных природных и лабораторных систем.

Практическая значимость.

1. Предложена новая методика исследования высокодисперсных токонепроводящих образцов в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ).
2. Полученные данные о химическом составе и термической устойчивости НФ могут быть использованы при определении роли этих фаз в процессах рудообразования и концентрирования промышленно ценных элементов.

3. Свойство повышенной химической активности НФ может быть использовано при разработке новых типов катализаторов и сорбентов.

4. Улучшение функциональных свойств (поверхностного упрочнения, химической устойчивости к агрессивным средам) материалов на основе металлов и сплавов может быть обеспечено путем сульфидизации тонких металлических пленок, нанесенных на их поверхность методом магнетронного распыления железа и меди.

5. Предложен эффективный метод получения монодисперсных сферических наночастиц золота диаметром ~ 5 нм. Такие характеристики обеспечивает метод магнетронного распыления металлических Au мишеней. Этот метод может быть пригоден для организации структуры нанокатализаторов благородных металлов на различных подложках.

Защищаемые положения:

1. Разработана методика получения количественной информации о химических формах элементов и микроструктуре наногетерогенных поверхностей кристаллов путем пространственного согласования морфолого-химических данных сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

2. Методом сульфидизации тонких пленок Fe и Fe+Cu нанометровой толщины (80-120 нм) синтезированы поверхностные неавтономные фазы на монокристаллах арсенопирита и халькопирита, обладающие необычным химическим составом и структурой. На арсенопирите образуется пиритоподобная смешанновалентная фаза состава $(\text{Fe}^{3+}_x, \text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{V}_x)(\text{S}_2^{2-})$ при $x=0.1-0.2$, V-вакансия в позиции Fe; на халькопирите - борнитоподобная смешанновалентная фаза состава $(\text{Cu}^{2+}_y, \text{Cu}^{+}_{5-y})(\text{Fe}^{3+}_x, \text{Fe}^{2+}_{1-x})(\text{S}^{2-})_4$ при $y=0.1-0.2$ и $x=0.1-0.3$. Содержания Fe^{3+} и Cu^{2+} определяются в большей степени химическим составом исходных металлических пленок, чем активностью серы в газовой фазе. Такие НФ должны обладать повышенной изоморфной емкостью к 1-3 валентным микроэлементам, чем минералы, на которых они образуются.

3. На поверхности гидротермально синтезированных в присутствии CdS кристаллах гексагонального пирротина обнаружены поверхностные неавтономные фазы, имеющие сложную иерархическую структуру и повышенные концентрации Cd (на четыре порядка величины больше изоморфной емкости при данных условиях). По данным физико-химического моделирования "вынужденных" равновесий причинами таких аномально высоких содержаний Cd могут быть когерентные НФ, которые находятся в деформированном состоянии и повышают свою устойчивость за счет избыточного растворения примесей или дислокационные структуры, образующиеся при срыве когерентности межфазных границ наноструктурированных НФ.

4. Установлено необычное поведение наночастиц Au (размером ~ 5 нм) при образовании поверхностных НФ в процессе сульфидизации металлических пленок Fe и Cu на монокристаллах арсенопирита и халькопирита. Наночастицы Au частично "захватываются" растущими НФ с образованием связи Au-S, но в основном "выталкиваются" на поверхность, где по механизму самосборки или плавления формируют микронные сферические частицы золота с примесями Cu и Fe до 7 ат%. Данные особенности поведения наночастиц золота не зависят ни от типа минеральной подложки, ни от активности серы в газовой фазе.

Личный вклад автора. Автор непосредственно участвовал в планировании и проведении экспериментов, аналитических работах с использованием методов СЗМ, РФЭС, СЭМ, РСМА, анализе и обсуждении результатов. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

Апробация работы и публикации. Результаты исследований докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: Молодежных научных конференциях Института геохимии СО РАН (2006, 2007, 2009 гг.); V и VI Национальных конференциях по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем, Москва, 2005; 2007; Topical meeting of the European ceramic society. Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites, Санкт-Петербург, 2006; Международной научной конференции "

Федоровская сессия 2006", Санкт-Петербург, 2006; XII Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 2006; XIII Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 2008; МИССФМ-2009, Новосибирск, 2009; РСНЭ-НБИК-2009, Москва, 2009; XXI Всероссийского совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям, Санкт-Петербург, 2010; XX Всероссийской конференции "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь", Новосибирск, 2010.

По теме диссертации опубликовано 8 статей, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 151 странице, включает в себя 107 рисунков, 22 таблицы, списка литературы из 135 наименований.

Работа проведена в соответствии с планами НИР ИГХ СО РАН и СО РАН, а также в рамках Междисциплинарных интеграционных проектов СО РАН №96 "Роль наночастиц в геологических процессах концентрации благородных металлов (по экспериментальным и природным данным)", и ОНЗ-5.1 "Наноразмерные компоненты в геологических средах, процессах концентрирования благородных металлов и формирования алмаза (по экспериментальным и природным данным)", была поддержана грантами РФФИ: №04-05-64478 "Образование и устойчивость поверхностных неавтономных фаз, их влияние на компонентный состав примесей кристаллов в процессе минералообразования (численное и экспериментальное моделирование)"; №08-05-00636 "Формирование и свойства наноразмерных тонких пленок и поверхностных фаз в процессах минералообразования "; №05-05-97291-р_байкал " Источники поступления в экосистему оз.Байкал и механизмы преобразования пылевых и аэрозольных частиц по данным изучения особенностей их структуры и химического состава", в которых соискатель участвовал в качестве исполнителя.

Благодарности.

Автор искренне благодарен за всестороннюю помощь и поддержку научным руководителям д.х.н. Владлену Владимировичу Акимову и д.х.н. Владимиру Львовичу Таусону. Автор глубоко признателен Н.В. Смагунову за помощь в проведении экспериментов и настройке аппаратуры для магнетронного напыления плёнок, Ю. Л. Михлину за содействие в исследованиях методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности, О.Ю. Белозеровой за получение данных рентгеновского спектрального микроанализа.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе рассмотрены физические свойства, кристаллохимические, структурные и морфологические особенности основных простых и сложных сульфидов железа и меди. Проведен анализ литературных данных по фазовым отношениям в системах Fe-S, Cu-S и Fe-Cu-S при температурах 500-600⁰С. Рассмотрены три основных механизма роста тонких пленок. Приводятся основы концепции неавтономных фаз, которые развиваются последнее десятилетие под руководством д.х.н. Таусона В.Л. в лаборатории экспериментальной геохимии Института геохимии СО РАН. На основе этих данных сделано заключение, что выбранные минеральные фазы системы Cu-Fe-S являются хотя и сложными объектами для исследования, но, с другой стороны, обладают всеми предпосылками для образования на их поверхности НФ. В зависимости от условий могут реализовываться разные валентные состояния железа и меди, большинство структур базируется на плотной кубической или гексагональной упаковке или близких к ним. Многие фазы обладают достаточно широкой областью гомогенности.

Во второй главе рассматриваются методы, использованные при определении свойств и состава нано- и микрометровых объектов, синтезированных на поверхностях различных подложек из синтетических материалов и природных минералов. Изложены основы методов СЗМ, РФЭС и методов численного моделирования физико-химических равновесий (программы «Селектор» и теории вынужденных равновесий). Комплекс данных методов был эффективно использован для максимально полного решения

поставленной задачи. Выбранные методы позволили определить изменения состава и структуры поверхностных объектов при переходе с микро к наноразмерным частицам поверхности. Также, были определены оптимальные условия синтеза наноплёнок с помощью магнетронного распыления металлов, синтеза сульфидных поверхностных фаз методом термического отжига и контроля свойств на каждом этапе.

Металлические пленки (Au, Fe, Cu) были получены с помощью магнетронного распыления мишеней на поверхность подложек. Данный метод показал себя как весьма эффективный способ контролируемого получения плёнок нанометровой толщины из соответствующего металла (рис.1). При этом качество покрытия, в зависимости от подложки, используемой при напылении, может достигать менее 1 нм средней шероховатости, при толщине плёнки менее 10 нм.

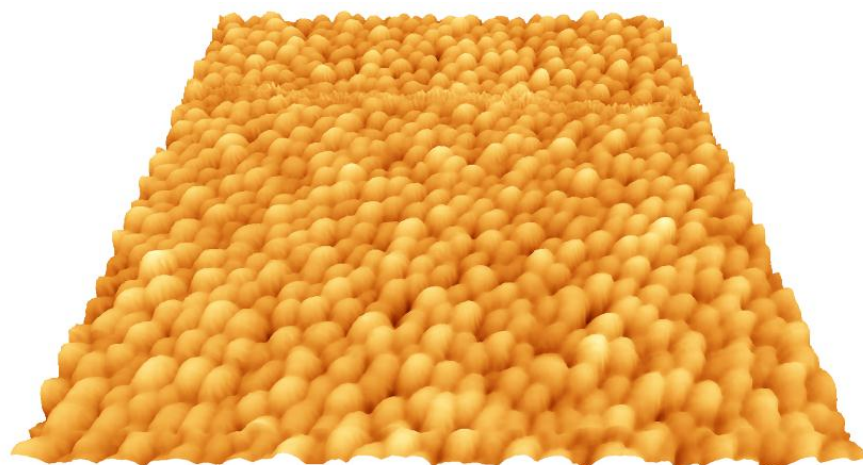


Рис.1. Изображение поверхности образца (золотая плёнка на пирографите) в туннельном микроскопе (100x100 нм). Средняя шероховатость – 700 пм, средний диаметр частиц – 5нм.

В качестве подложек использовались монокристаллы природных сульфидных минералов - арсенопириты (месторождения Акатуй) и халькопириты (месторождения Дарасун). Образцы минералов вырезались алмазной дисковой пилой и шлифовались на кремний-карбидной шлифовальной бумаге, а затем на стекле. Площадь поверхности образцов составляла 0,3 – 0,5 см². Сканирование кристаллических подложек в туннельном режиме показало достаточно высокое качество полировки образцов, что при напылении металла позволяет на максимально гладких участках получать плёнки с шероховатостью в несколько нанометров. Синтез поверхностных нанофаз проводился в 2 стадии: напыление металлических плёнок на минеральную подложку и, затем, отжиг полученных образцов в кварцевой ампуле с буферами, задающими активность серы в газовой фазе (рис. 2).

Напыление металлов (Au, Fe, Cu) на минеральные матрицы проводили на установке для магнетронного напыления, в вакууме. Были получены однослойные (Fe или Cu), двухслойные (Fe и Cu, Fe и Au) и трехслойные (Fe, Cu, Au) плёнки толщиной менее 40 нм и шероховатостью 1-2 нм. Время напыления для плёнки железа составляло 8 мин, для двухслойной плёнки железо+медь – 8+2 мин., расстояние от магнетрона до подложки - 5 см. Распыление мишени проводилось в плазме Ar⁺, давление остаточных газов в камере перед напылением составляло 3x10⁻³ торр. Затем образцы запаивали в кварцевые ампулы с навеской серы или буферной смеси и проводили отжиг в течение 48 часов при температуре 550⁰C. На каждой стадии синтеза проводилось изучение образцов методом СТМ, на микроскопах с различной разрешающей способностью и размером области сканирования (15x15 мкм и 40x40 мкм).

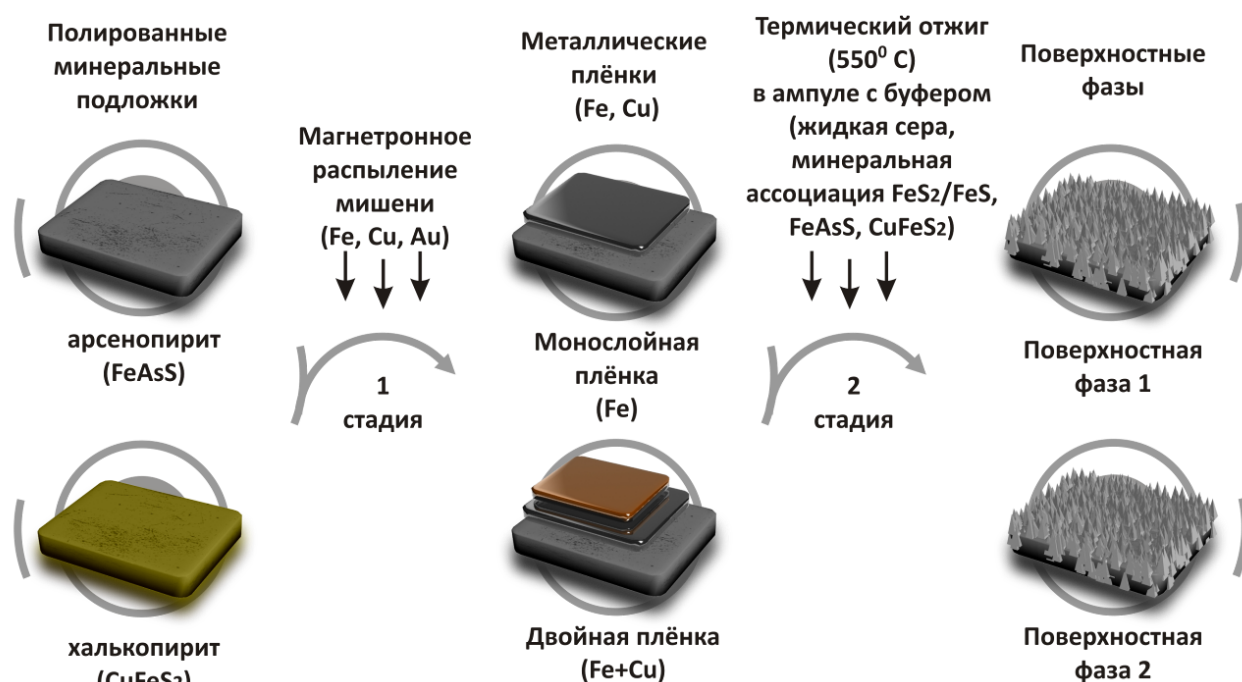


Рис. 2. Стадии синтеза поверхностных нанопаз на минеральных матрицах.

В качестве буферов использовались элементарная сера, пирит-пирротиновая минеральная ассоциация, десятикратный избыток халькопирита или арсенопирита. При использовании в качестве буфера элементарной серы активность серы в газовой фазе составляла 0.3 атм., для FeS_2/FeS $\sim 8.0 \cdot 10^{-4}$ атм. Пирит-пирротиновый буфер явно предпочтительнее, т.к. в случае использования элементарной серы, из-за её высокой активности, в процессе реакции происходила деформация не только плёнки, но и самой минеральной подложки образца. Активности серы при других буферах приведены в табл.1. Таким образом, четыре буфера почти равномерно покрывают область активностей серы от 10^{-1} до 10^{-4} атм.

Таблица 1. Активность серы при температуре 550°C и разных буферных ассоциациях серы.

Буфер	Буферная реакция	$\lg(a_{\text{S}_2})$, атм.	a_{S_2} , атм.
расплав серы	$\text{S}_{\text{ж}} = 1/2\text{S}_2$	-0.52	0.3
пирит-пирротин	$\text{FeS} + 1/2\text{S}_2 = \text{FeS}_2$	-3.1	$8.0 \cdot 10^{-4}$
халькопирит	$\text{CuFeS}_{2-y} + y/2\text{S}_2 = \text{CuS} + \text{FeS}$	-1.7	0.02
арсенопирит	$\text{FeAsS} = \text{FeS} + (\text{As}, \text{S})_{\text{г.ж}}$	-3.9	$1.3 \cdot 10^{-4}$

В третьей главе рассматриваются результаты экспериментального и численного моделирования роста поверхностных наноразмерных частиц сульфидов металлов из наночастиц металлических плёнок. Моделирование проводилось для 12 различных систем, которые отличались активностью серы в газовой фазе, типом кристаллической подложки (халькопирит или арсенопирит) и составом самой металлической плёнки – Fe или двойная Fe+Cu.

Получаемые на первой стадии эксперимента металлические плёнки, по данным СЗМ, достаточно однородны и состоят из округлых, симметричных, плотноупакованных частиц. Параметры частиц получаемых плёнок приведены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры металлических плёнок на арсенопирите и халькопирите.

№ слоя	Тип плёнки	Толщина слоя, нм	Толщина общая, нм	Диаметр частиц на арсенопирите, нм	Диаметр частиц на халькопирите, нм
1	Fe	40	40	10-16	15-25
2	Cu	80	120	15-22	20-35

Для второй стадии – сульфидизации металлических плёнок, первоначально было проведено физико-химическое моделирование по методу классической равновесной термодинамики (КРТ) и по теории вынужденных равновесий (ВР). На рис. 3 и 4 приведены результаты численного моделирования для различных систем.

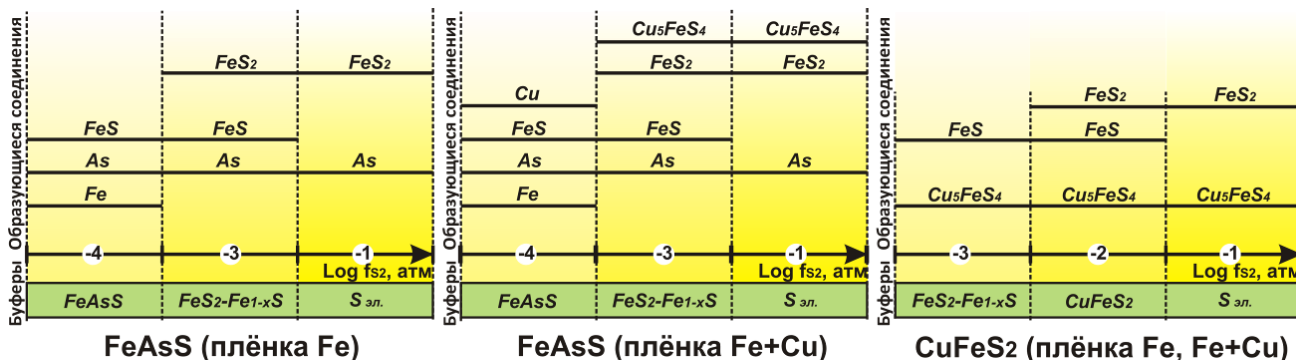


Рис. 3. Результаты моделирования равновесного фазового состава систем при различных буферах.

Результаты моделирования по КРТ (рис.3) демонстрируют термодинамически наиболее выгодные продукты реакции сульфидизации металлических плёнок на подложках арсенопирита и халькопирита при разной активности серы в газовой фазе. Данные продукты реакции для изучаемых систем образуются по механизму равновесного роста из зародышей и в процессе синтеза образуют кристаллы диаметром от 500 нм до 5-10 мкм и более. Появление этих фаз свидетельствует об установлении равновесия в эксперименте между поверхностью образцов и газообразной серой.

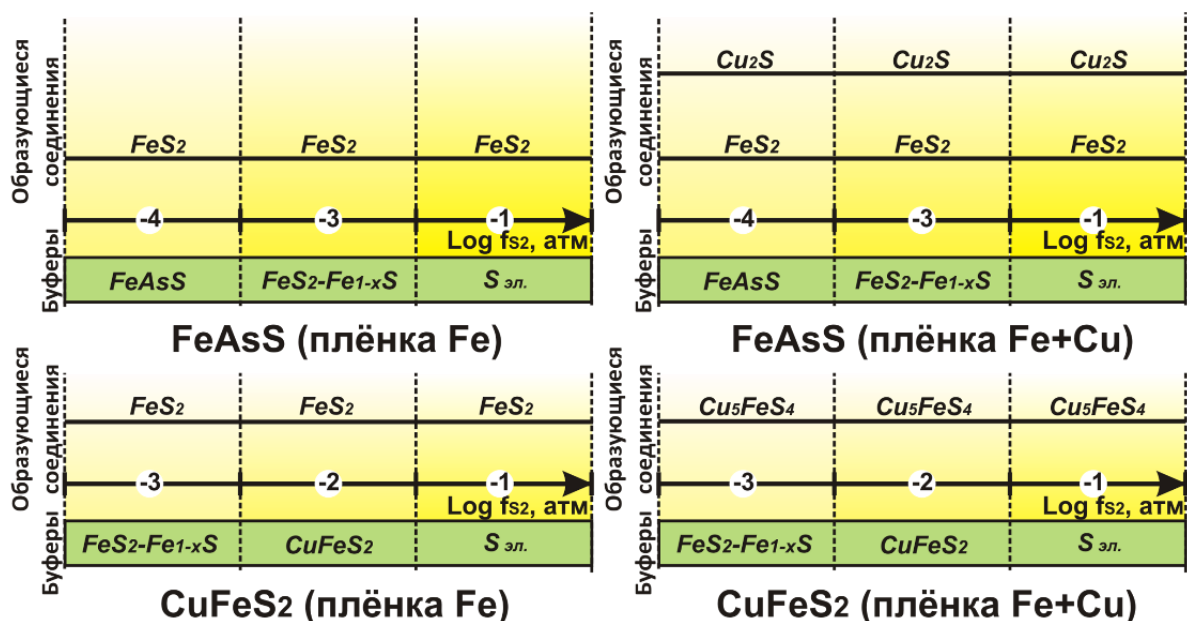


Рис. 4. Результаты моделирования вынужденного равновесия систем при различных буферах и типах подложек.

Результаты моделирования по теории ВР (рис. 4) демонстрируют, что на поверхности арсенопирита возможно образование из двойной плёнки Fe+Cu простых сульфидов (пирита (FeS_2) и дигенита (Cu_2S)) в случае их структурного сопряжения с матрицей кристалла арсенопирита, тогда как термодинамически более выгодным является образование сложного сульфида железа и меди – борнита (Cu_5FeS_4).

Таким образом, процесс сульфидизации металлических плёнок может проходить для плёнок железа с образованием простых сульфидов Fe, а для двойных плёнок железо-меди - с образованием либо сложных сульфидов железа и меди (борнита, халькопирита), либо простых сульфидов железа (пирротина, пирита) и меди (дигенита).

В зависимости от активности серы в газовой фазе, меняется интенсивность процессов роста на поверхности подложки (рис. 5). На ранних стадиях синтеза происходит сульфидизация металлов плёнок с образованием сульфидов в виде наночастиц на поверхности подложек, и образование зародышей кристаллов из элементов матрицы и газовой фазы. Далее происходит рост микрокристаллов и деформация плёнок вплоть до разрушения поверхности матрицы кристалла-подложки. Таким образом, на поверхности происходит два условно независимых процесса: равновесный рост микрокристаллов из элементов, поступающих из газовой фазы и матрицы кристалла, и сульфидное окисление наночастиц металлических плёнок в условиях вынужденного равновесия с поверхностью кристалла подложки.

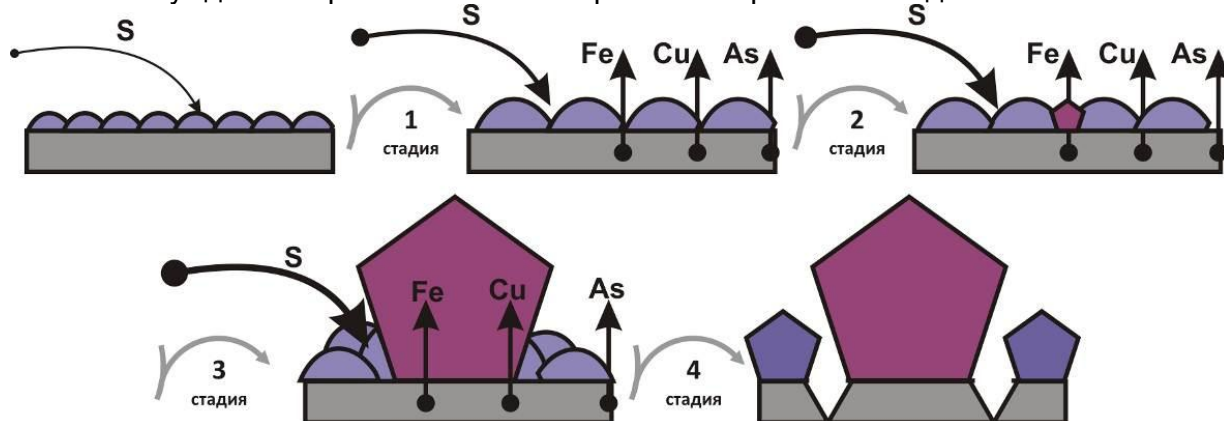


Рис. 5. Стадии сульфидизации плёнок на поверхности минеральной подложки: 1 – исходная подложка с плёнкой, 2 – подложка с сульфидизированной плёнкой (стадия 1), 3 – образование зародышей из элементов матрицы (стадия 2), 4 – рост кристаллов в местах разрывов плёнки (стадия 3), 5 - разрушение матрицы подложки (стадия 4).

После сульфидизации металлических плёнок **методом РЭМ** оценивалось общее состояние поверхности образцов после отжига в различных точках и с различным увеличением. Изучались однородность распределения растущих на поверхности образцов микрокристаллов и процессы их образования. На основе полученных снимков решалась задача о разделении данных, относящихся к микрообъектам на поверхности и областям, покрытым сульфидизированной плёнкой из наночастиц. Для этого все снимки обрабатывались программно для разделения микрочастиц и областей, покрытых плёнкой. Для всех микрокристаллов замерялись размеры и средние расстояния между ними, фиксировались их границы, и затем вычислялась площадь, занятая микро- и нанообъектами. На рис. 6 приведён пример постадийной обработки снимка поверхности образца халькопирита, покрытого двойной плёнкой Fe+Cu и отожжённого при 550°C . Видимые кристаллы на поверхности по составу близки к борниту, что согласуется с результатами физико-химического моделирования для данной системы. Полученный на электронном микроскопе снимок переводился в 3D вид. Проводилась оценка размеров частиц и расстояний между ними, все частицы крупнее 500 нм выделялись и фиксировалась площадь, занимаемая ими. Свободная от микрочастиц, площадь считалась занятой сульфидизированной плёнкой и замерялась (68% от общей поверхности снимка на рис. 6).

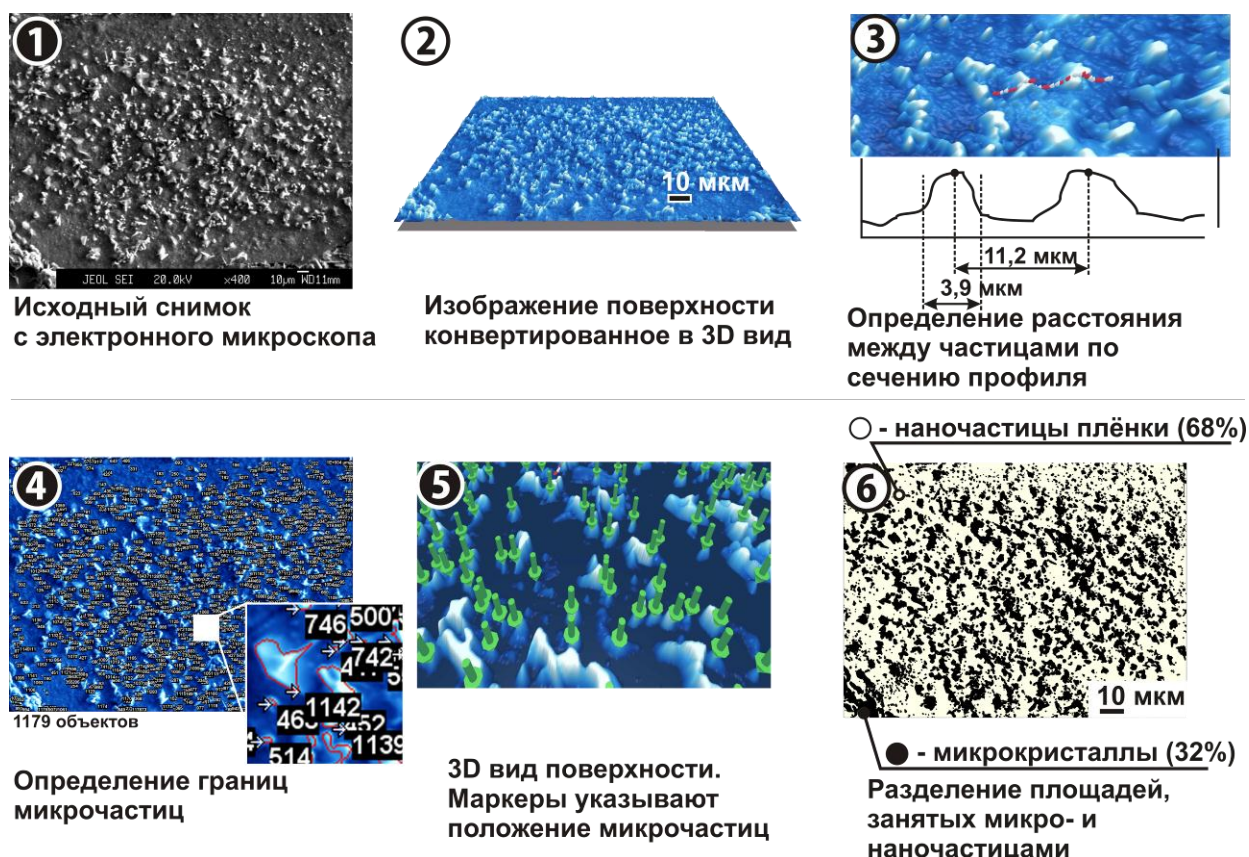


Рис. 6. Обработка снимка электронного микроскопа образца халькопирита с плёнкой Cu+Fe после отжига с буфером пирит-пирротин (550°C).

После обработки снимков электронной микроскопии для всех образцов в различных точках были получены средние значения площади, занимаемой исходной сульфидизированной плёнкой (табл. 3).

Таблица 3. Средняя площадь пленки, занимаемая наночастицами сульфидов.

Минерал подложки	Состав плёнки	Тип буфера		
		Расплав S	FeS ₂ -Fe _{1-x} S	FeAsS (CuFeS ₂)
Арсенопирит	Fe	4%	34%	51%
	Fe+Cu	3%	45%	61%
Халькопирит	Fe	2%	28%	43%
	Fe+Cu	2%	22%	37%

По данным РСМА и электронной микроскопии видно, что микрокристаллы, образующиеся на поверхности образцов, имеют чётко ограниченную форму монокристаллов простых и сложных сульфидов меди (для халькопирита), железа и мышьяка (для арсенопирита). Кристаллы образуются в равновесных условиях, поскольку именно данные соединения являются наиболее термодинамически стабильными для каждой из исследуемых систем и их образование хорошо прогнозируется с помощью физико-химического моделирования. Кристаллы имеют размеры от нескольких сотен нанометров до сотен микрон и расположены неравномерно по поверхности образцом на расстоянии от нескольких до десятков мкм. Отдельные кристаллы образуются отдельно на поверхности исходной плёнки, а в местах разрывов плёнки наблюдается рост скоплений кристаллов в виде цепочек длиной до нескольких сотен мкм.

Поверхность образцов между монокристаллами занята сульфидизированной металлической плёнкой, состав которой на разных образцах, полученный широким зондом, представляет собой смесь сульфида подложки и продуктов сульфидизации металлической плёнки.

С помощью СЗМ проведено исследование частиц поверхностной фазы с различным увеличением. Выявлены особенности структурной организации частиц поверхностного слоя. Одним из основных получаемых параметров являлся средний размер частиц сульфидизированной плёнки, изменяющийся в зависимости от типа продуктов сульфидизации металлических плёнок.

Сканирование поверхности проводилось с различным увеличением вплоть до площади скана 100х100нм. На рис. 7 приведены результаты исследования двойной плёнки Fe+Cu на поверхности арсенопирита, отожженной при пирит-пирротиновом буфере.

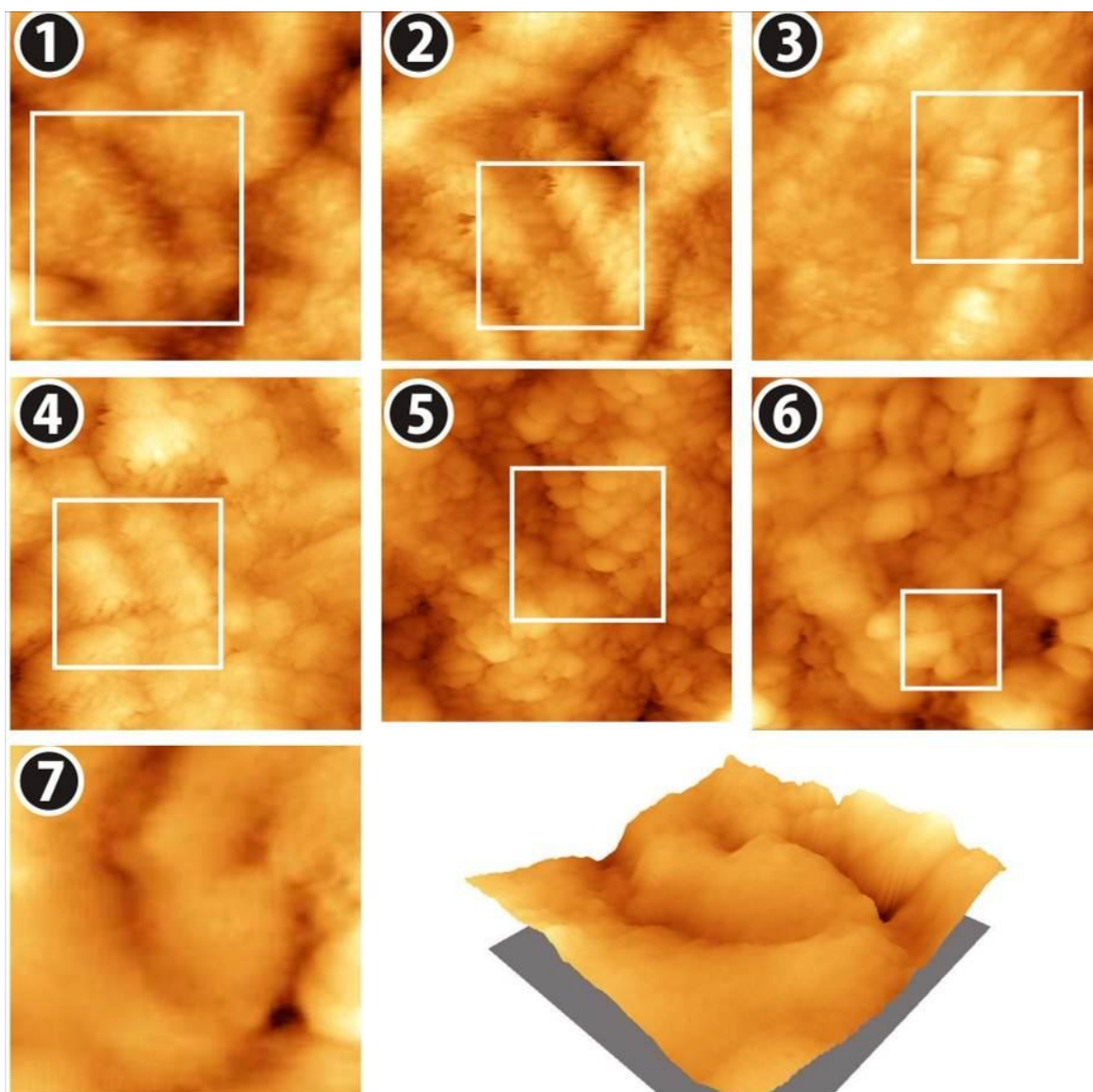


Рис. 7. Данные СЗМ в режиме туннельного микроскопа при различном увеличении. Морфология плёнки Fe+Cu после отжига при 550⁰С с буфером FeS₂-Fe_{1-x}S.

При низких разрешениях (площадь скана 22-16 мкм, рис. 7-1,2) на поверхности видны крупные объекты, размером от 5 до 12 мкм в диаметре. Также заметны, но плохо различимы частицы меньших диаметров (сотни нм) декорирующие их поверхность. Поверхностные образования имеют достаточно небольшую высоту рельефа по сравнению с образцами, отожжёнными с элементной серой и монокристаллами на поверхности, и представляют собой скорее протяжённые выпуклые конгломераты, составленные из небольших частиц. При большем увеличении (7 - 3 мкм, рис.7-3,4) становится заметна структура крупных частиц, состоящих из более мелких, диаметром 100 - 200 нм. При съёмке в масштабе 1,6 - 0,6 мкм на 1000 точек (рис. 7-5,6) более

крупные объекты разрешаются на составляющие их частицы размером 40 – 70 нм, что в итоге является истинной картиной поверхности, покрытой сульфидизированной плёнкой. Из этого можно сделать вывод о необходимости изучения структуры поверхностной фазы, состоящей из наночастиц, в различном масштабе, для выяснения реальных параметров структуры и размеров самих нанообъектов.

В табл. 4 приводятся значения коэффициентов увеличения средних диаметров наночастиц в процессе сульфидизации, относительно исходных металлических частиц плёнок.

Таблица 4. Увеличение размера наночастиц, относительно исходных, в процессе сульфидизации при разных буферах.

Минерал подложки	Состав плёнки	Тип буфера			
		FeS ₂ -Fe _{1-x} S		FeAsS (CuFeS ₂)	
		Кэфф-т увеличения	Предполагаем ое соединение	Кэфф-т увеличения	Предполагае мое соединение
Арсенопирит	Fe	2,5 - 2,9	FeS ₂	2,3 - 2,7	FeS, FeS ₂
	Fe+Cu	1,8 - 2,2	Cu ₂ S, FeS ₂	1,6 – 1,9	Cu ₂ S, FeS
Халькопирит	Fe	2,7 – 3,3	FeS ₂	2,5 – 3,6	FeS ₂
	Fe+Cu	2,1 – 2,4	Cu ₅ FeS ₄	2,3 – 2,7	Cu ₅ FeS ₄

Эти данные в целом согласуются с данными численного моделирования и свидетельствуют о сохранении структуры плёнок.

На рис. 8 приводится сравнение результатов исследования поверхностей металлических плёнок после сульфидизации при различной активности серы. Так, на исходную поверхность арсенопирита осаждается двухслойная плёнка Fe+Cu, содержащая на поверхности частицы меди со средним диаметром 21 нм. При сульфидизации с арсенопиритом в качестве источника серы в газовой фазе частицы плёнки увеличиваются в диаметре до 32 нм, что может соответствовать образованию частиц сульфидов меди и железа (Cu₂S и FeS), что согласуется с результатами физико-химического моделирования. После отжига при более высокой активности серы в газовой фазе (буфер пирит-пирротин) частицы плёнок достигают среднего диаметра 47 нм и полного превращения металлов плёнок в сульфиды Cu₂S и FeS₂. При буферировании образцов жидкой серой наблюдается уже практически полное отсутствие плёнок и образование крупных кристаллов (от 1 до 5 мкм), занимающих большую часть поверхности образцов.

По данным туннельной микроскопии получены пространственные и размерные параметры синтезированных поверхностных фаз (табл. 5). Изучены изменения этих параметров в зависимости от используемой подложки, буфера и типа плёнки.

Так, для исходных плёнок параметры средней квадратичной шероховатости (табл. 5) и среднего диаметра частиц (табл. 6) не зависят от площади сканирования, обратная картина фиксируется для сульфидизированных плёнок. Эти данные свидетельствуют об иерархической структуре НФ, когда более крупные частицы, видимые при низком увеличении, при большем увеличении разрешаются на частицы меньшего диаметра.

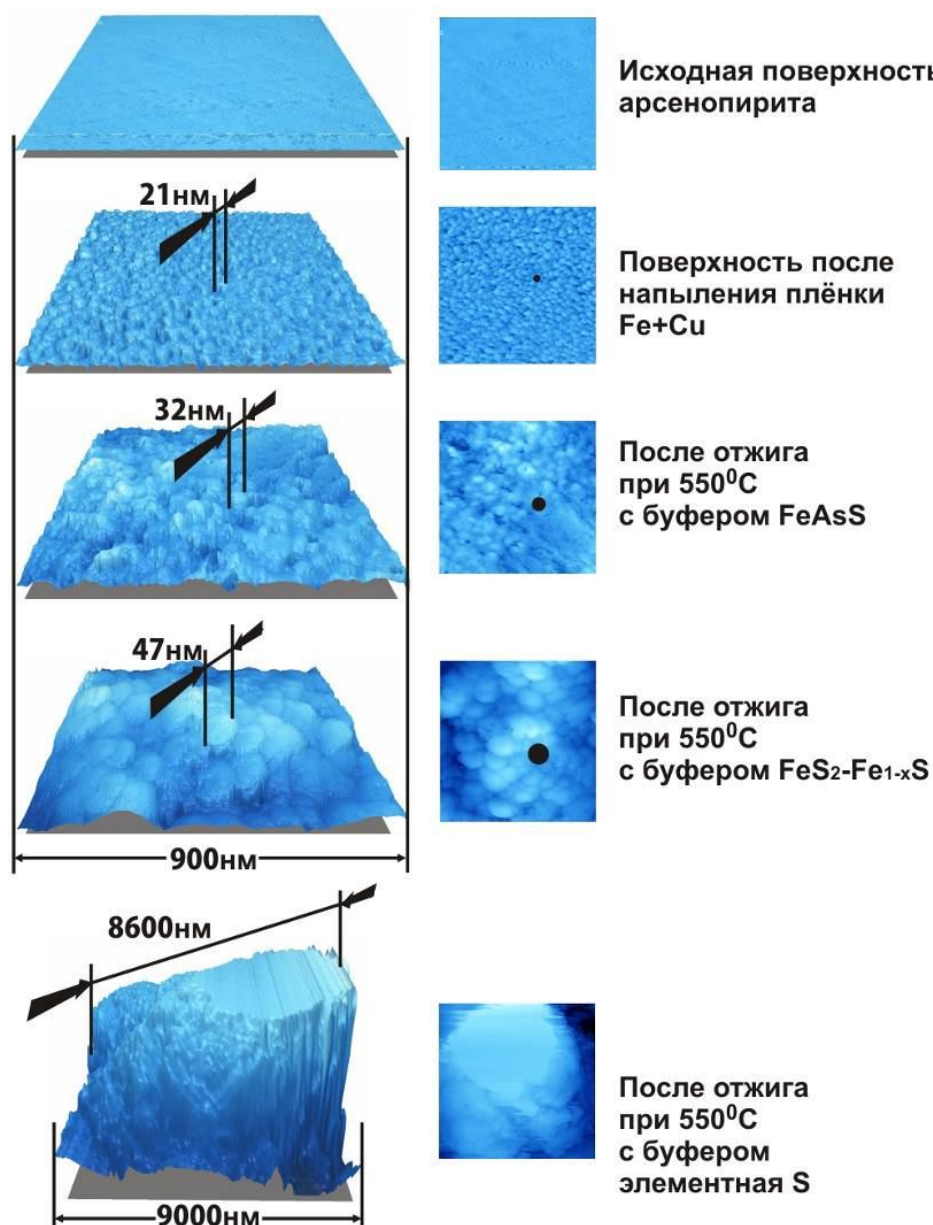


Рис. 8. Данные СЗМ в режиме туннельного микроскопа. Изменение структуры исходной поверхности арсенопирита после напыления плёнки Fe+Cu и дальнейшей сульфидизации с различными буферами. Показано изменение среднего размера наночастиц.

Таблица 5. Пространственные и размерные параметры для разных исходных и отожженных образцов.

Подложка	FeAsS		FeAsS						CuFeS ₂	
Пленка	Fe+Cu		Fe+Cu						Fe+Cu	
Буфер	-		FeAsS			FeS ₂ -Fe _{1-x} S		S	FeS ₂ -Fe _{1-x} S	
Площадь скана, мкм ²	0.09	1.4	0.014	0.09	0.81	0.014	0.36	506.3	0.014	0.81
S _q , нм	3.7	4.9	11.6	16.1	21.9	1.1	3.7	387.0	5.9	9.8
S _{2A} , нм ²	9.0E+04	1.4E+06	1.4E+04	9.0E+04	8.1E+05	1.4E+04	3.6E+05	5.1E+08	1.4E+04	8.1E+05
S _{3A} , нм ²	1.5E+05	2.5E+06	1.1E+05	4.7E+05	2.6E+06	1.5E+04	3.8E+05	6.6E+08	6.8E+04	1.2E+06
S _{3A} /S _{2A}	1.65	1.72	7.80	5.28	3.18	1.02	1.05	1.30	4.75	1.50
S _{tdi}	0.61	0.77	0.58	0.68	0.74	0.46	0.83	0.81	0.65	0.82
S _{rw} , нм	153.3	333.3	30.3	49.0	459.9	61.3	112.3	11498.0	61.3	459.9
S _{rwi}	0.045	0.191	0.013	0.029	0.023	0.015	0.025	0.012	0.016	0.028
S _{fd}	2.21	2.33	2.15	2.13	2.13	2.01	2.08	2.10	2.15	2.11

Примечание к таблице 5: S_q - средняя квадратическая шероховатость; S_{2A} – площадь сканирования; S_{3A} – реальная площадь поверхности; S_{tdi} – индекс направление текстуры (близко к 0, если есть доминирующее направление текстуры, при отсутствии такого направления равен 1); S_{rw} - радиальная длина волны (параметр периодичности структуры); S_{rwi} - индекс направления радиальной длины волны (если есть доминирующая радиальная периодичность, то равен 0, если нет, то равен 1); S_{fd} – фрактальная размерность.

Таблица 6. Характеристики поверхностных частиц по данным СЗМ.

Подложка	Пленка	Буфер	Площадь скана, мкм ²	Средний диаметр частиц, нм	Средняя площадь частиц, нм ²	Разброс высот, нм	Соотношение сторон (ширина/длина)
FeAsS	Fe+Cu	-	0.09	24.4	560.1	13.6	1.72
			1.4	28.7	724.0	17.9	1.50
			9	30.3	824.8	14.7	1.49
FeAsS	Fe+Cu	FeAsS	0.014	37.2	1311.7	45.6	2.94
			0.09	43.0	1840.4	57.1	4.47
			0.81	49.7	2422.8	56.3	2.14
		FeS ₂ -Fe _{1-x} S	0.014	37.3	1202.4	4.7	1.50
			0.36	59.8	3680.8	8.8	2.20
			2.3	65.8	4638.9	14.2	2.10
		S	506.3	4808.9	2.3E+07	898.4	2.00
CuFeS ₂	Fe+Cu	FeS ₂ -Fe _{1-x} S	0.014	51.9	2404.8	31.0	2.29
			0.81	98.2	9778.6	35.5	1.78

Элементный состав поверхностной фазы был установлен методом РФЭС. Получены данные по составу поверхности образцов на различной глубине (исходная поверхность, 2нм, 12нм). Для определения состава НФ учитывались данные, полученные после травления до глубины 12нм, хотя различия в составе НФ на глубине 2 нм и 12нм для большинства образцов незначительны. Поверхность же образцов значительно загрязнена сорбированной серой, конденсировавшейся при закалке образцов, и поверхностными полисульфидными формами серы.

Пики серы и металлов раскладывались на составляющие с учётом всех возможных форм присутствия элементов. На рис. 9 приведены пики серы и железа образца арсенопирита с железной плёнкой, отожженного с пирит-пирротинным буфером, аппроксимированные функциями Гаусса-Лоренца. Так, пик серы наиболее хорошо описывается тремя дублетными функциями, соответствующими сигналам элементарной серы (S^0), моносульфида (FeS) и дисульфида (FeS₂). Вклад сигнала дисульфида составляет 68% и, соответственно, пирит является доминирующим соединением в поверхностной

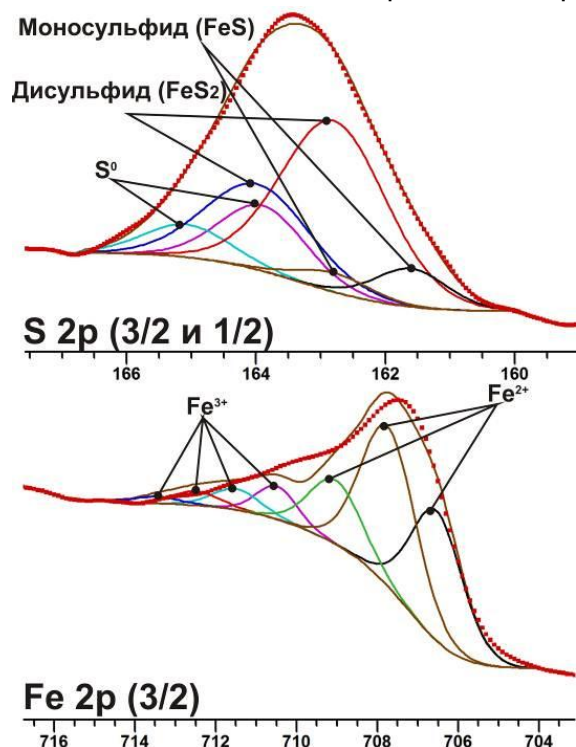
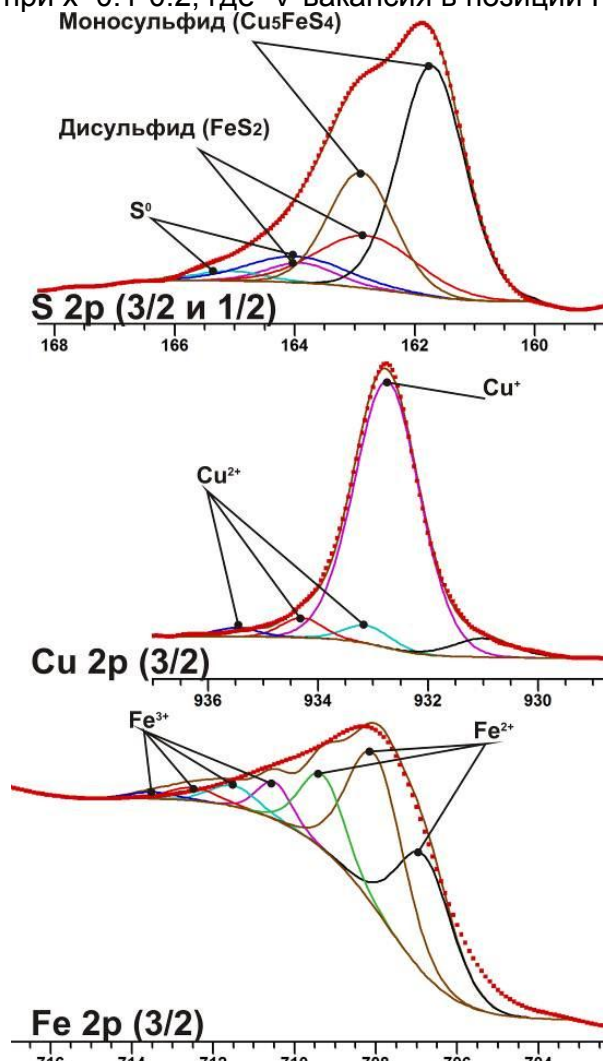


Рис. 9. Данные РФЭС образца арсенопирита с плёнкой Fe, отожженного с буфером пирит-пирротин.

фазе. Пик железа хорошо аппроксимируется мультиплетными пиками Fe^{2+} и Fe^{3+} . На основе этих данных состав поверхностной фазы можно описать следующей формулой, на основе структуры пирита ($\text{Fe}^{3+}_x, \text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{V}_x$)(S_2^{2-}) при $x=0.1-0.2$, где V-вакансия в позиции Fe.



Данные РФЭС образца халькопирита с плёнкой железа, отожженного с кристаллом халькопирита в качестве буфера, приведены на рис. 10. Преобладающей формой нахождения серы в этом случае является борнит Cu_5FeS_4 (69,7%). Пик меди аппроксимируется мультиплетным пиком Cu^{2+} и пиком Cu^+ , с соотношением $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ - 8,3:1. Соотношение форм железа Fe^{2+} к Fe^{3+} - 5,7:1. Таким образом, на основе структуры борнита, формула НФ может быть записана в следующем виде: $(0.1\text{Cu}^{2+}0.9\text{Cu}^+)_5(0.1\text{Fe}^{3+}0.9\text{Fe}^{2+})(\text{S}^{2-})_{3.8}$. Для других систем составы НФ (по данным РФЭС) приведены в табл. 6.

Рис. 10. Данные РФЭС образца халькопирита с плёнкой Fe, отожженного с буфером CuFeS_2 .

Таблица 6. Состав поверхностных НФ на различных подложках по данным РФЭС.

Подложка	Плёнка	Буфер	Базовая формула НФ	Структурный тип
FeAsS	Fe	FeAsS	$(0.2\text{Fe}^{3+}0.8\text{Fe}^{2+}0.2\text{V})(\text{S}_2)^{2-}$	FeS_2
		$\text{FeS}_2\text{-Fe}_{1-x}\text{S}$	$(0.2\text{Fe}^{3+}0.8\text{Fe}^{2+}0.2\text{V})(\text{S}_2)^{2-}$	FeS_2
	Fe+Cu	FeAsS	$(0.1\text{Fe}^{3+}0.9\text{Fe}^{2+}0.1\text{V})(\text{S}_2)^{2-}$	FeS_2
		$\text{FeS}_2\text{-Fe}_{1-x}\text{S}$	$(0.1\text{Fe}^{3+}0.9\text{Fe}^{2+}0.1\text{V})(\text{S}_2)^{2-}$	FeS_2
CuFeS_2	Fe	CuFeS_2	$(0.1\text{Cu}^{2+}0.9\text{Cu}^+)_5(0.1\text{Fe}^{3+}0.9\text{Fe}^{2+})(\text{S}^{2-})_{3.8}$	Cu_5FeS_4
		$\text{FeS}_2\text{-Fe}_{1-x}\text{S}$	$(0.2\text{Cu}^{2+}0.8\text{Cu}^+)_5(0.3\text{Fe}^{3+}0.7\text{Fe}^{2+})(\text{S}^{2-})_{3.5}$	Cu_5FeS_4
	Fe+Cu	$\text{FeS}_2\text{-Fe}_{1-x}\text{S}$	$(0.2\text{Cu}^{2+}0.8\text{Cu}^+)_5(0.2\text{Fe}^{3+}0.8\text{Fe}^{2+})(\text{S}^{2-})_{3.6}$	Cu_5FeS_4

В четвёртой главе приведены результаты исследования способности поверхностных неавтономных фаз к концентрированию микропримесей несовместимых с минеральной подложкой элементов (Cd) и наночастиц благородных металлов (Au).

Кристаллы гексагонального пирротина были получены методом термоградиентного гидротермального синтеза в системе Fe-S-CdS-(Au)- $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ (золото – микрокомпонент, распределение которого также изучалось в этих экспериментах) при $T=450^\circ\text{C}$ и $P=1000$ атм. Состав кристаллов пирротина задавался соотношением Fe/S в шихте и варьировал от $\text{Fe}_{1.0}\text{S}$ до $\text{Fe}_{0.87}\text{S}$. Кристаллы размером до 5 мм имели обычный для гексагонального пирротина пластинчатый либо

короткопризматический габитус. Содержание Cd в поверхности пластин – свыше 10 ат. % ($\text{Fe}_{0.98}\text{S}$), что, по меньшей мере, на 4 порядка превышает его растворимость в пирротине данного состава. При этом на базальных поверхностях фиксируется многоуровневая, фрактальная структура, состоящая из глобул диаметром $\sim 50\text{-}100$ нм, которые ограняются в нанопирамидки, а на более высоком уровне иерархии, превращаются в пирамиды с ребром до 400 нм (рис. 11, 12).

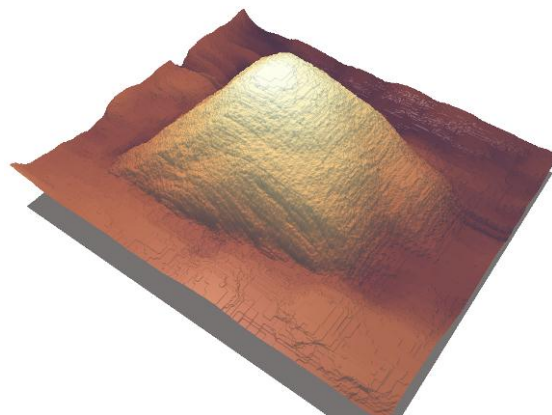
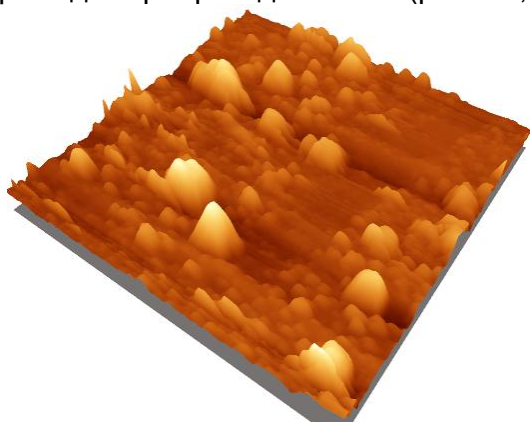


Рис. 11. Трехмерное изображение в атомно-силовом микроскопе поверхности кристалла пирротина, содержащей обогащенную Cd и Au неавтономную фазу (размер скана - $3,5 \times 3,5$ мкм).

Рис.12. Увеличенное изображение "крупной" (~ 400 нм) пирамидки на рис. 11. Видно, что она состоит из субиндивидов, близких по форме к тетраэдрам.

Результаты моделирования представлены на рис. 13, из которого следует, что при сохранении когерентности и росте степени превращения поверхностного слоя пирротина в НФ увеличивается равновесная (для данной гетероструктуры) концентрация Cd в поверхностной фазе. При полном превращении содержания составляют первые десятки мольных % CdS (отмечены на рис. 13).

Результаты моделирования эффекта взаимодействия дислокационных дефектов с примесными элементами в отношении "улавливания" примеси Cd дислокационными сетками и границами наклона приведены на рис. 14. В этом случае валовые содержания Cd достигают первых процентов при равновесной концентрации (C_0) менее 10^{-3} мол. % CdS. Область содержаний выше $\sim 10^{-3}$ мол. % CdS соответствует метастабильному состоянию с выделением на дислокационных дефектах нанопазы CdS размером порядка половины расстояния между дислокациями ($\sim 2,5$ нм).

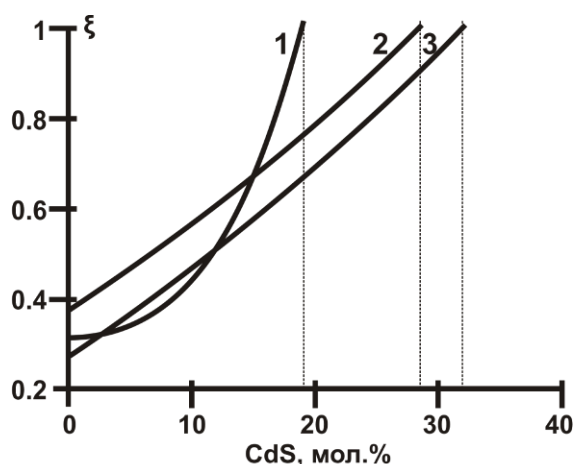


Рис. 13. Степень превращения пирротина в поверхностную НФ в зависимости от концентрации Cd на поверхности кристаллов при $T=450^\circ\text{C}$. Показаны предельные составы неавтономных фаз (при полном превращении).

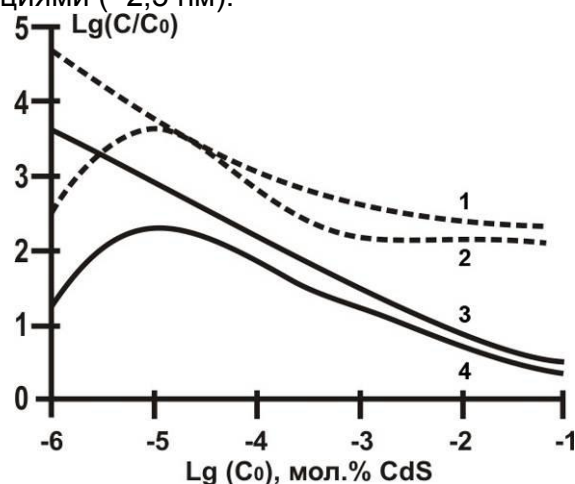


Рис.14. Концентрирование примеси Cd дислокационными дефектами в поверхностных неавтономных фазах на кристаллах пирротина.

Хотя возможны различные модели, объясняющие наблюдаемое в эксперименте поверхностное обогащение кристаллов пирротина примесью Cd (а также Au), наиболее реальными представляются те из них, которые основываются на образовании поверхностных неавтономных фаз.

Нами были также синтезированы поверхностные неавтономные фазы с наночастицами золота. После синтеза поверхностных фаз на образцах арсенопирита с двойной плёнкой и халькопирита с двойной и тройной плёнками методом РСМА были обнаружены достаточно крупные частицы золота с размером в несколько микрон (рис.15). По морфологии этих частиц, которая часто характеризовалась шарообразной формой, можно предположить, что во время эксперимента при температуре 550⁰C наночастицы золота плавились и образовывали микронные "корольки".

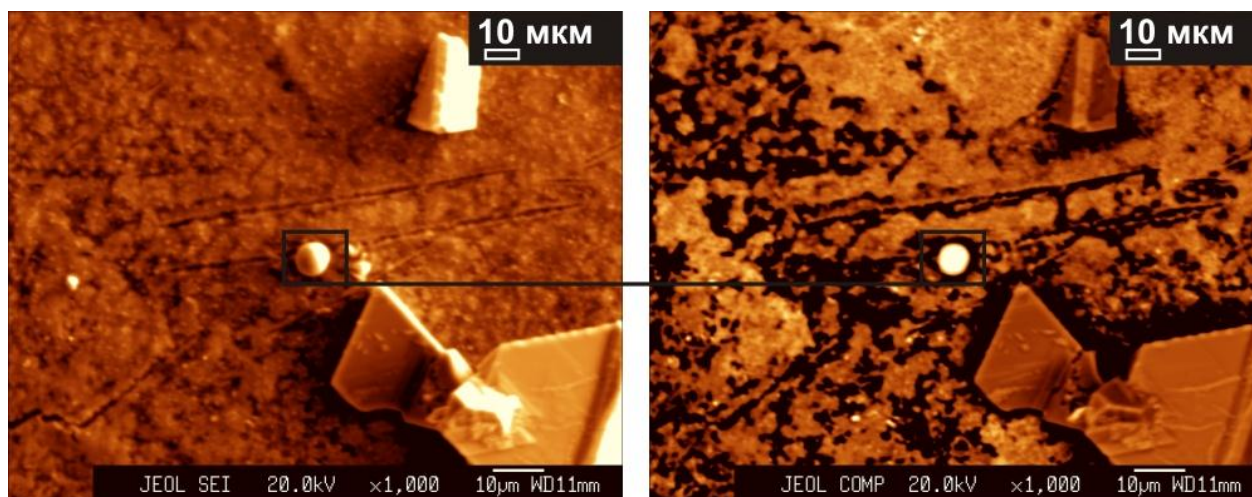


Рис.15. Снимок в электронном микроскопе образца халькопирита с плёнкой Au+Fe+Cu, отожженного при 550⁰C. а – во вторичных электронах, б – в обратно рассеянных.

Для проверки предположения о плавлении золота были получены плёнки золота толщиной 15 и 30 нм. По данным СЗМ, данные плёнки состоят из частиц 4-5 нм в диаметре в первом случае и 7-10 нм во втором. Эти образцы были подвергнуты отжигу при 650⁰C в вакууме 10⁻³ торр в течение 4 часов. Данные СЗМ показывают, что плавление наночастиц золота при данной температуре не происходит (рис. 16), хотя следует отметить, что наблюдается процесс укрупнения частиц в 5-10 раз.

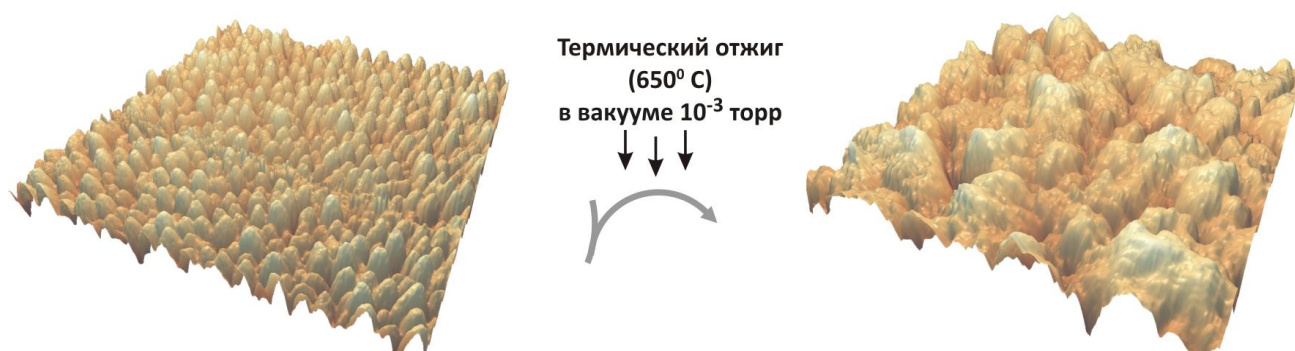


Рис. 16. СТМ трёхмерное изображение двух образцов плёнки золота на пирографите: толщиной 15 нм, до и после отжига при 650⁰C в вакууме. Размер сканов - 110X110 нм.

По данным РФЭС золото в поверхностном слое в существенных количествах присутствует только в образцах арсенопирита с тройной плёнкой Au+Fe+Cu (рис. 17).

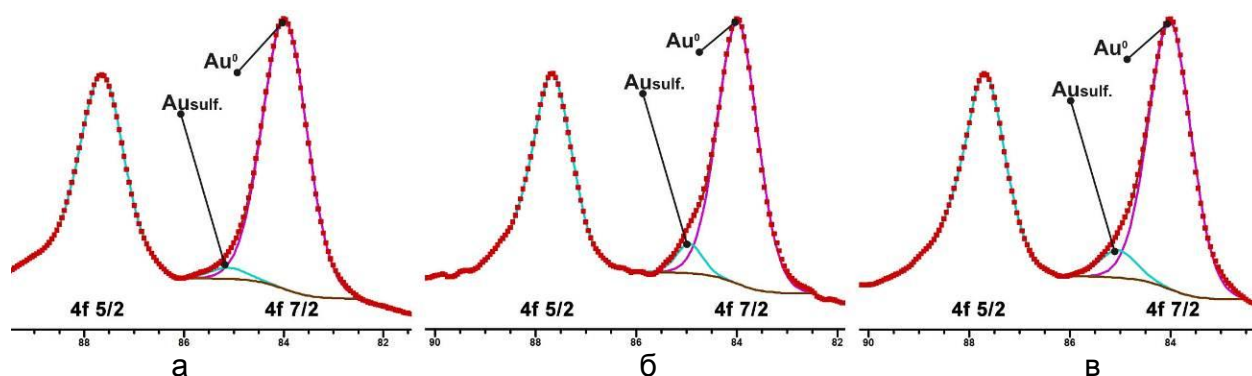


Рис.17. Данные РФЭС. Пики золота (4f) образца арсенопирита с плёнкой Au+Fe+Cu после отжига с буфером пирит-пирротин. а – на поверхности, б – глубина 2 нм, в – глубина 12 нм.

Суммируя полученные данные, можно предложить следующий механизм вхождения золота в поверхностные фазы. Поскольку поверхностная подвижность наночастиц золота (~5 нм) достаточно высока, за время эксперимента они диффундируют к поверхности с образованием плотных спеков микронных размеров (рис.18). Этот механизм, по-видимому, имеет место при сульфидизации металлических плёнок в сульфиды, которые устойчивы в условиях синтеза. В случае же образования сульфидов, термодинамически не устойчивых в условиях эксперимента (как халькозин и пирротин для плёнки Au+Fe+Cu на арсенопирите), частицы золота могут поглощаться в качестве примеси, стабилизирующей матрицу сульфидов плёнки.

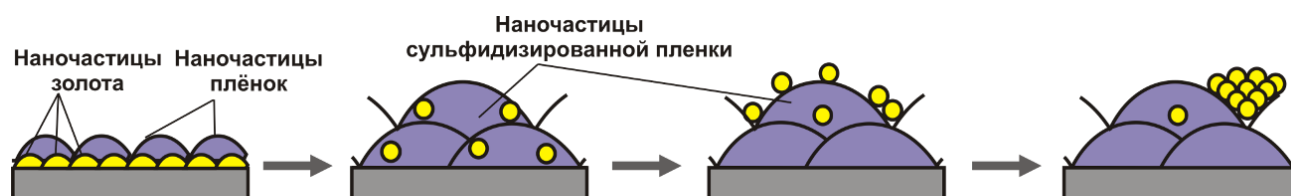


Рис. 18. Механизм вытеснения наночастиц золота при сульфидизации металлических плёнок.

Основные выводы.

1. Решены методические проблемы, связанные с особенностями использования методов РФЭС, Оже-спектроскопии, РСМА, СЭМ, СЗМ для количественного анализа морфологии и химического состава микро- и наногетерогенных поверхностей кристаллов.
2. Разработана методика двухстадийного синтеза поверхностных сульфидных неавтономных фаз на минеральных подложках, основанная на процессе сульфидизации тонких металлических пленок. Преимущества данной методики по сравнению, например, с реакционным магнетронным распылением, электронно-лучевым или плазмохимическим получением тонких сульфидных пленок, обусловлены однородностью получаемых металлических пленок, контролируемостью толщин (начиная с 1 нм), параметров шероховатости поверхности и размера частиц на стадии нанесения пленок методом магнетронного распыления металлических мишеней.
3. На основе данных РСМА изучены особенности роста и состав микрокристаллов на поверхности образцов, определены источники поступления элементов, участвующих в синтезе поверхностной фазы.
4. По данным РФЭС и СЗМ установлены формы нахождения серы в поверхностном слое на различной глубине; выявлены изменения в структуре поверхностных плёнок после сульфидизации, получены пространственные характеристики и размеры поверхностных частиц.
5. Показано, что образующиеся в процессе сульфидизации металлических пленок Fe (Fe+Cu) поверхностные НФ обладают необычным фазовым и химическим составом, который соответствует смешанновалентным сульфидам железа и меди.

6. На поверхности гидротермально синтезированных в присутствии CdS кристаллах гексагонального пирротина обнаружены НФ, имеющие сложную иерархическую структуру и повышенные концентрации Cd. Физико-химическое моделирование позволило установить причины концентрирования примесей неавтономными фазами. Ими могут быть когерентные НФ, которые находятся в деформированном состоянии и повышают свою устойчивость за счет избыточного растворения примесей или дислокационные структуры, образующиеся при срыве когерентности межфазной границы НФ.
7. Изучено поведение наночастиц Au и их распределение в поверхностном слое при сульфидизации металлических плёнок Fe и Cu на поверхности арсенопирита и халькопирита. Частицы размером около 5 нм "выталкиваются" на поверхность сульфидизированной пленки и агломерируются. Показано, что этот процесс не связан с плавлением наночастиц, а скорее всего, вызван их высокой подвижностью.
8. Методами СЗМ, РСМА, РФЭС получены данные о формах вхождения наночастиц золота в сульфидные поверхностные неавтономные фазы. Показано, что наночастицы частично "захватываются" растущими НФ, а частично химически сорбируются на НФ с образованием связи Au-S.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Акимов В.В., Герасимов И.Н., Таусон В.Л., Логинов Б.А., Смагунов Н.В. Особенности микроструктуры и химического состава фаз на поверхности кристаллов гидротермально синтезированного пирротина (Fe_{1-x}S) //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.–2006.– №12.– С.27-32.
2. Акимов В.В., Герасимов И.Н., Таусон В.Л., Логинов Б.А. Микроструктура и химический состав неавтономных поверхностных фаз на кристаллах пирротина (Fe_{1-x}S) //Известия РАН. Серия физическая.–2006.– 70, №7.– С.928-931.
3. Акимов В.В., Герасимов И.Н. Получение ультрадисперсных поверхностных фаз (на примере процесса сульфидизации тонких металлических пленок) //Известия РАН. Серия физическая.–2010.– 74, №8.– С.1122-1125. (Akimov V.V., Gerasimov I.N. Synthesis of Superdispersed Surface Phases: An Example from the Sulfidization of Thin Metallic Films //Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.–2010.– 74, №8.– С.1073-1076.)
4. Акимов В.В., Герасимов И.Н., Таусон В.Л. и др. Особенности микроструктуры и химического состава поверхностных неавтономных фаз на кристаллах гидротермально синтезированного пирротина (Fe_{1-x}S) //Тезисы докладов V национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем. – М.: Институт кристаллографии РАН, 2005.– С.154
5. Akimov V.V., Tauson V.L., Lipko S.V., Gerasimov I.N. и др. Physicochemical analysis of nanometric phases formed on mineral surfaces //Тезисы доклада Topical meeting of the European ceramic society. Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites. – С.-Пб.: Институт химии силикатов РАН, 2006.– С.80-81
6. Акимов В.В., Герасимов И.Н., Липко С.В. Особенности морфологии поверхности частиц из твердого осадка снежного покрова (байкальского региона) по данным сканирующей зондовой микроскопии //Федоровская сессия 2006. Тезисы докладов международной научной конференции.– С.-Пб.: Федеральное агентство по образованию Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет), 2006.– С.4-6.
7. Акимов В.В., Герасимов И.Н., Таусон В.Л. и др. Особенности микроструктуры тонких пленок, полученных методом реакционного магнетронного напыления //Тезисы докладов XII Национальной конференции по росту кристаллов.– М.: Институт Кристаллографии РАН, 2006.– С.363
8. Акимов В.В., Герасимов И.Н. Синтез и свойства поверхностных нанопаз, полученных термической обработкой тонких металлических пленок на кристаллах арсенопирита и халькопирита //Тезисы докладов VI национальной конференции по применению

- рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем.— М.: Институт Кристаллографии РАН, 2007.— С.258.
9. Акимов В.В., Герасимов И.Н., Смагунов Н.В. и др. Химический состав и термическая устойчивость поверхностных нанопаз на монокристаллах арсенопирита (FeAsS) и халькопирита (CuFeS_2) //Тезисы докладов XIII Национальной конференции по росту кристаллов.— М.: Институт Кристаллографии РАН, 2008.— С.83.
10. Акимов В.В., Герасимов И.Н., Михлин Ю.Л. и др. Поверхностные наноразмерные фазы: особенности роста, микроструктура и химический состав //Тезисы докладов МИССФМ-2009.— Новосибирск.: Институт катализа СО РАН, 2009.— С.43
11. Герасимов И.Н., Акимов В.В., Михлин Ю.Л. и др. Формы нахождения золота в сульфидных поверхностных фазах //Тезисы докладов МИССФМ-2009.— Новосибирск.: Институт катализа СО РАН, 2009.— С.187
12. Акимов В.В., Герасимов И.Н., Михлин Ю.Л. и др. Тонкие пленки, полученные методом магнетронного распыления металлических мишеней. Особенности строения, структуры и процесса окисления //Тезисы докладов РСНЭ-НБИК-2009.— М.: Институт кристаллографии РАН, 2009.— С.147
13. Герасимов И.Н., Акимов В.В., Михлин Ю.Л. и др. Поведение наночастиц золота при отжиге в вакууме //Тезисы докладов РСНЭ-НБИК-2009.— М.: Институт кристаллографии РАН, 2009.— С.172
14. Герасимов И.Н., Акимов В.В. Влияние химического состава и структуры минеральных подложек на образование наноразмерных неорганических покрытий //Тезисы докладов XXI Всероссийского совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям.— С.-Пб.: Институт химии силикатов РАН, 2010.— С.18-19.
15. Герасимов И.Н., Акимов В.В. Строение, структура и окисление пленок металлов, осажденных из мишеней чистых металлов и сплавов //Тезисы докладов XX Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь».— Новосибирск.: Институт катализа СО РАН, 2010.— С.172
16. Акимов В. В., Герасимов И.Н., Смагунов Н.В., Липко С.В. Синтез и термическая устойчивость поверхностных нанопаз на монокристаллах сульфидов //Труды I международного симпозиума "Физика низкоразмерных систем".— Ростов н/Дону: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2008.— С.10-13
17. Акимов В. В., Герасимов И.Н. Получение ультрадисперсных поверхностных фаз (на примере процесса сульфидизации тонких металлических пленок) //Труды 12-го международного симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" .— Ростов н/Дону: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2009.— С.7-10
18. Герасимов И.Н., Акимов В.В. Размерные эффекты при образовании сульфидных поверхностных микро- и нанопаз на монокристаллах арсенопирита и халькопирита //Труды 12-го международного симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" .— Ростов н/Дону: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2009.— С.184-186
19. Акимов В.В., Герасимов И.Н., Липко С.В. Применение сканирующей зондовой микроскопии для исследования ультрадисперсных минеральных систем //Электронный научно-информационный журнал "Вестник Отделения наук о Земле РАН".—2006.— С.http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/elaborat-1.pdf.
20. Герасимов И.Н., Акимов В.В. Морфологические особенности и химический состав поверхностных фаз, синтезированных на монокристаллах арсено- и халькопирита //Электронный научно-информационный журнал "Вестник Отделения наук о Земле РАН".—2007.— С.http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/mineral-12.pdf.