

Разработка стандартных образцов диаметра наночастиц коллоидных растворов оксида алюминия и диоксида титана

А. А. ЛИЗУНОВА*, Е. Г. КАЛИНИНА**, И. В. БЕКЕТОВ**, В. В. ИВАНОВ***

* Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия,
e-mail: anna.lizunova@gmail.com

** Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*** Метрологический центр РОСНАНО, Москва, Россия

Исследованы процессы получения стабильных деагломерированных коллоидных растворов наночастиц оксида алюминия и диоксида титана на основе сухих нанопорошков соответствующих материалов, полученных методом лазерного испарения и конденсации. Стабилизация коллоидных растворов с узким распределением частиц по размерам проводилась с применением методов ультразвуковой обработки и высокоскоростного центрифугирования суспензий из сухих порошков. Разработаны и утверждены типы государственных стандартных образцов диаметра наночастиц коллоидных растворов оксида алюминия и диоксида титана.

Ключевые слова: стандартные образцы диаметра наночастиц, нанопорошки и коллоидные растворы оксида алюминия, диоксида титана, метод лазерного испарения и конденсации.

The processes of obtaining the stable disaggregated aluminum oxide and titanium oxide nanoparticles colloids based on these materials dry nanopowders obtained by laser evaporation and condensation method — have been studied. The stabilization of colloids with a narrow particle size distribution was performed by using the methods of ultrasonic processing and high speed centrifugation of dry nanopowders suspensions. The types of state certified reference materials of aluminum oxide and titanium dioxide colloids nanoparticles diameter were developed and certified.

Key words: certified reference materials of nanoparticles diameter, aluminum oxide and titanium dioxide colloids and nanopowders, laser evaporation and condensation method.

Широкое применение ультрадисперсных порошков оксидов металлов в производстве инструментальных и строительных материалов, конструкционной керамики, оптических приборов, лакокрасочных материалов и фармацевтических препаратов является мощным импульсом для развития и усовершенствования метрологической базы наноматериалов. Необходимость в контроле качества продукции и обеспечении безопасности при производстве, использовании, транспортировке и утилизации изделий с применением нанотехнологий — основание для создания стандартных образцов (СО) на основе наночастиц оксида алюминия (Al_2O_3) и диоксида титана (TiO_2) [1]. Данные наноматериалы входят в группу широко распространенных в nanoиндустрии материалов, в том числе используемых компаниями в Российской Федерации. Например, для повышения износостойкости, твердости, термостойкости и химической инертности керамики с крупнокристаллической структурой в качестве добавок применяют слабо агрегированные суспензии из нанопорошков оксида алюминия. Это позволяет изготавливать из композиционной керамики высокопрочные детали машин, подвергающиеся интенсивному воздействию абразивного, эрозийного и ударного характера [2]. В свою очередь, наночастицы TiO_2 используют как катализатор в солнцезащитных кремах, оптике, пищевых и печатных красителях, солнечных батареях [3].

С развитием наукоемких промышленных предприятий, работа которых основана на нанотехнологиях, возрастают потребности в метрологическом контроле наночастиц на

протяжении жизненного цикла продуктов — от производства качественного сырья до выхода конечного изделия. Необходимо контролировать допустимое количество наночастиц в воздухе рабочей зоны и в водной среде отходов производства.

В настоящее время разработано несколько СО диаметра наночастиц из таких материалов, как золото (ГСО 9629—2010), серебро (ГСО 9967—2011), полистирол (ГСО 9442—2009), диоксид кремния (ГСО 10145—2012). Данные СО успешно используют для метрологического контроля и надзора в нанотехнологиях [4—6].

Для дальнейшего развития метрологического обеспечения нанотехнологий данных типов материалов требуется разработка новых СО. В настоящее время наиболее востребованными материалами для создания СО являются TiO_2 и Al_2O_3 , так как около 25 % мирового производства наночастиц приходится на эти типы материалов [7]. Для создания СО необходимо разработать стабильный в течение длительного времени коллоидный раствор сферических наночастиц, имеющих узкий диапазон размеров. Известно большое количество химических и физических методов получения слабоагломерированных наночастиц TiO_2 и Al_2O_3 , однако не все являются подходящими для создания СО [8, 9]. В частности, методы плазмохимического синтеза частиц обладают высокой производительностью, экономичностью и характеризуются частицами неправильной геометрической формы [9]. Наиболее оптимальными методами получения наночастиц считают методы электрического взрыва проволоки (ЭВП) [10]

и лазерного испарения и конденсации (ЛИ) [11, 12], обладающие такими преимуществами, как чистота, малые размеры и сферическая форма частиц. При этом ширина распределения числа частиц по размерам, полученных методом ЛИ, примерно на 25 % уже по сравнению с методом ЭВП [13]. Агломерация мелких частиц — единственный минус газофазных методов производства наночастиц, так как готовой продукцией являются сухие нанопорошки.

Цель настоящей работы — создание стабильных суспензий с узким распределением деагломерированных частиц по размерам на основе наночастиц, полученных методом ЛИ, и проведение необходимых испытаний в целях утверждения типа таких суспензий как СО диаметра наночастиц коллоидных растворов TiO_2 и Al_2O_3 . Для достижения указанной цели проведены эксперименты по подбору оптимальных условий приготовления водной суспензии из сухих нанопорошков комбинированием процессов длительной ультразвуковой обработки и высокоскоростного центрифугирования.

Приборы и методы. Рентгенофазовый анализ исходных сухих нанопорошков Al_2O_3 и TiO_2 проводили на дифрактометре D8 DISCOVER в медном $K\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Результаты обрабатывали с использованием программы TOPAS-3 с ритвельдовским алгоритмом уточнения структурных параметров. Удельную поверхность исходных порошков оксидов определяли низкотемпературной сорбцией паров азота в смеси с гелием по методу Брунауэра—Эммета—Тейлора (БЭТ) на установке Micromeritics TriStar 3000.

Ультразвуковую обработку (УЗО) водных суспензий проводили на диспергаторе ColePalmer C750 и в ультразвуковой ванне УЗВ-13/150-ТН. Центрифугирование суспензий нанопорошков после УЗО выполняли с помощью центрифуги HermleZ383. Средний гидродинамический диаметр наночастиц и их распределение по размерам (геометрическое стандартное отклонение) в водных суспензиях измеряли методом динамического рассеяния света (ДРС) с применением анализатора дисперсий Brookhaven ZetaPlus. Для метрологической аттестации диаметр наночастиц и дзета-потенциал растворов контролировали с помощью измерителя размеров частиц Malvern Zetasizer Nano. Форму, среднечис-

ленный диаметр, распределение численной доли наночастиц по размерам исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100. Для определения водородного показателя использовали pH-метр S220-Kit Seven Compact.

Исходные материалы. Мишени для лазерного испарения были изготовлены из крупного порошка оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Inframat Advanced Materials LLC, США). Нанопорошок Al_2O_3 был получен в непрерывном режиме работы лазера при средней мощности излучения 990 Вт, расходе рабочего газа 70 л/мин. Удельная поверхность нанопорошка составляла $78 \text{ м}^2/\text{г}$ ($D_{\text{БЭТ}} = 20 \text{ нм}$ — диаметр, пересчитанный из удельной поверхности, определенной методом БЭТ); по данным рентгенофазового анализа его кристаллическая фаза на 100 мас.% состояла из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с областью когерентного рассеяния (ОКР) 17 нм, также присутствовала аморфная составляющая.

Мишени для изготовления нанопорошка TiO_2 были сделаны из крупного порошка соответствующего материала, полученного методом ЭВП с удельной поверхностью $21 \text{ м}^2/\text{г}$. Фазовый состав материала: анатаз — 16 мас.% и рутил 84 мас.% с ОКР соответственно 94 и 145 нм. При испарении материала лазер работал в импульсном режиме на частоте 5 кГц с длительностью импульса 100 мкс, средняя мощность излучения 380 Вт, расход рабочего газа 70 л/мин. В результате синтеза получен нанопорошок TiO_2 с удельной поверхностью $78 \text{ м}^2/\text{г}$ ($D_{\text{БЭТ}} = 18 \text{ нм}$), по данным рентгенофазового анализа его кристаллическая фаза на 75 мас.% состояла из анатаза и на 25 мас.% — из рутила с ОКР 15 и 11 нм.

Схема установки для производства сухих порошков методом ЛИ показана на рис. 1. В качестве источника лазерного излучения использовали волоконный иттербиевый лазер ЛК1 мощностью 1 кВт и длиной волны 1,07 мкм. Лазерное излучение фокусировалось с помощью продуваемой воздухом линзы 4, которая также служила входным окном испарительной камеры 3. Пучок взаимодействовал с вращающейся мишенью 2, на поверхности которой возникал лазерный факел из паров мишени. Газовая система установки состояла из испарительной камеры 3 с продуваемой линзой 4, циклона 5 для удаления крупных частиц и осколков мишени, электрического 6 и механического 7 фильтров, вентилятора 8. В случае работы в замкнутой газовой системе очищенный от частиц порошок газ подавался с помощью вентилятора на вход испарительной камеры через линзу. Перед получением порошка газовая система вакуумировалась и заполнялась рабочим газом требуемого состава и давления.

Изготовление устойчивых суспензий. В настоящее время наиболее надежным способом получения деагрегированных суспензий оксидных порошков является сочетание длительной УЗО суспензии и центрифугирования при высоких значениях центробежного ускорения. Такой способ описан в [14].

Отработанная методика приготовления устойчивых коллоидных растворов TiO_2 и Al_2O_3 включает следующие стадии:

приготовление исходных водных суспензий TiO_2 и Al_2O_3 с концентрацией 10 г/л в 5 мМ растворе цитрата натрия;

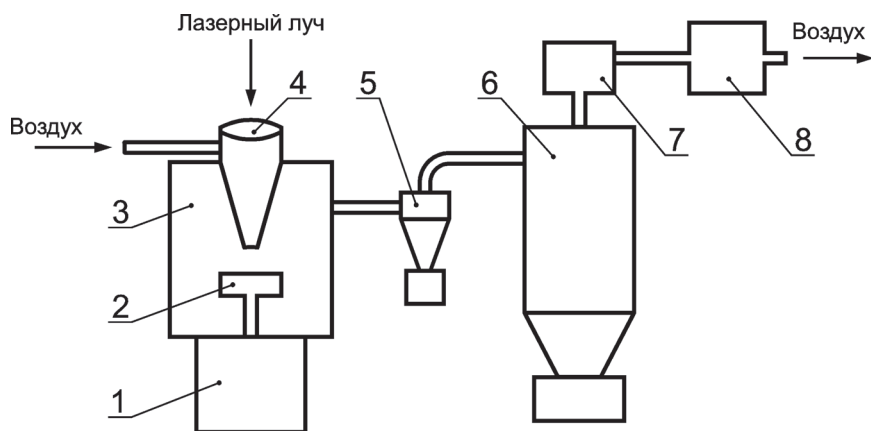


Рис. 1. Схема установки для производства сухих порошков методом лазерного испарения и конденсации:

1 — привод мишени; 2 — мишень; 3 — испарительная камера; 4 — линза; 5 — циклон для удаления крупных частиц и осколков мишени; 6, 7 — электрический и механический фильтры, соответственно; 8 — вентилятор

ультразвуковая обработка суспензий Al_2O_3 и TiO_2 в течение 6 ч в УЗ-ванне и в течение 30 мин с помощью диспергатора с контролем среднего размера частиц/агрегатов методом ДРС (УЗО заканчивали, когда средний размер частиц опускался до 130 нм);

центрифугирование суспензии Al_2O_3 на скорости 10000 мин⁻¹ (9000g) в течение 5 мин; центрифугирование суспензии TiO_2 — 10000 мин⁻¹ (5 мин), затем 10000 мин⁻¹ (2 мин) и 9000 мин⁻¹ (6 мин);

декантация золя от осадка;

определение концентрации дезагрегированной суспензии и среднего размера взвешенных в жидкости наночастиц, оставшихся после центрифугирования, методом ДРС.

Определение метрологических характеристик. Для аттестации разработанных СО необходимо провести измерения среднего диаметра наночастиц. По данным электронной микроскопии наночастицы имеют преимущественно сферическую форму, поэтому возможны два подхода по проведению подобных измерений: расчет среднего арифметического диаметра частиц по набору характерных изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), и определение среднего гидродинамического диаметра $\langle D \rangle_{\text{ДРС}}$ по результатам анализа автокорреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света в предположении сферичности частиц.

Методом ДРС непосредственно можно определить распределение частиц по интенсивности светорассеяния, которая пропорциональна диаметру частиц D . В этом случае средний гидродинамический диаметр выражается следующей формулой:

$$\langle D \rangle_{\text{ДРС}} = \int D^6 P(D) dD / \int D^5 P(D) dD,$$

где $P(D) = dN/dD$ — численная доля частиц; dN — фракция частиц с диаметрами в диапазоне от D до $D+dD$.

С помощью метода ПЭМ можно построить распределение числа частиц по размеру и определить их средний арифметический диаметр

$$\langle D \rangle_{\text{ПЭМ}} = \int D P(D) dD.$$

Сопоставим ПЭМ-распределение числа частиц по размерам и ДРС-распределения частиц по интенсивности светорассеяния, пересчитав данные ПЭМ-гистограммы на распределение по интенсивности рассеяния. Вероятность интенсивности рассеяния для фракции частиц со средним размером D_i , измеренным методом ПЭМ, найдем как

$$P_i(D_i) = D_i^5 N_i / \sum D_i^5 N_i,$$

где D_i — средний размер фракции частиц; N_i — число частиц данной фракции.

Однако пересчитанный из ПЭМ-распределения $\langle D \rangle_{\text{ПЭМ}}$ может не соответствовать $\langle D \rangle_{\text{ДРС}}$, так как не учитывает толщину слоя поверхностно-активных веществ и сольватной оболочки, агрегацию частиц в жидкости. Поэтому в качестве метрологических характеристик диаметра наночастиц кол-

лоидных растворов выбраны две физические величины $\langle D \rangle_{\text{ПЭМ}}$ и $\langle D \rangle_{\text{ДРС}}$.

Установление значений метрологических характеристик СО, единых для всех образцов в одной партии, проводили на экземплярах, произвольно отобранных для целей аттестации [15]. На каждом из отобранных 10 образцах были измерены $\langle D \rangle_{\text{ПЭМ}}$ и $\langle D \rangle_{\text{ДРС}}$ с помощью аттестованных в соответствии со стандартом [16] методик измерений. Для каждого из образцов в условиях повторяемости были получены изображения наночастиц, по результатам обработки которых определен эффективный диаметр 2000 частиц и найден $\langle D \rangle_{\text{ПЭМ}}$. Аттестованные $\langle D \rangle_{\text{ПЭМ}}$ и $\langle D \rangle_{\text{ДРС}}$ определяли как средневзвешенный диаметр по 10 образцам (рис. 2). Расчет действительных значений аттестуемых характеристик СО и их неопределенностей, обусловленных методом аттестации, представлены в таблице. Гистограммы распределения наночастиц коллоидных растворов Al_2O_3 и TiO_2 по диаметру описываются функцией логарифмически-нормального распределения, как большинство порошков, изготовленных газозольным синтезом:

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma x} \exp\left(-\frac{(\ln x - \ln m)^2}{2\sigma^2}\right),$$

где m , σ — параметры ПЭМ-распределения (см. таблицу).

Рассчитанный средневзвешенный по интенсивности светорассеяния диаметр частиц по данным ПЭМ-распределения для наночастиц Al_2O_3 составляет 32,9 нм, для TiO_2 — 24,0 нм. Сравнив аттестованные значения $\langle D \rangle_{\text{ПЭМ}}$ наночастиц (Al_2O_3 — 68,3 нм, TiO_2 — 45,3 нм) с пересчитанным диаметром, заметили существенные различия, которые могут быть вызваны как слоем поверхностно-активных веществ, так и небольшой степенью агломерации.

Исследование однородности и стабильности. Неопределенность аттестованных значений характеристик СО коллоидных растворов наночастиц Al_2O_3 и TiO_2 , обусловленную неоднородностью, определяли согласно рекомендации [17]. Для этого от всей массы материала СО случайным образом отбирали в ампулы 10 проб объемом 3 мл, соответствующим объемом ампулы. Из каждой ампулы отбирали 3 пробы по 1 мл и два раза измеряли диаметр $\langle D \rangle_{\text{ДРС}}$ наночастиц в каждой пробе. Далее оценивали дисперсии неоднородности в пределах одного экземпляра СО и всей партии СО (по разным образцам) и стандартное отклонение повторяемости результата. На основе полученных значений оценивали

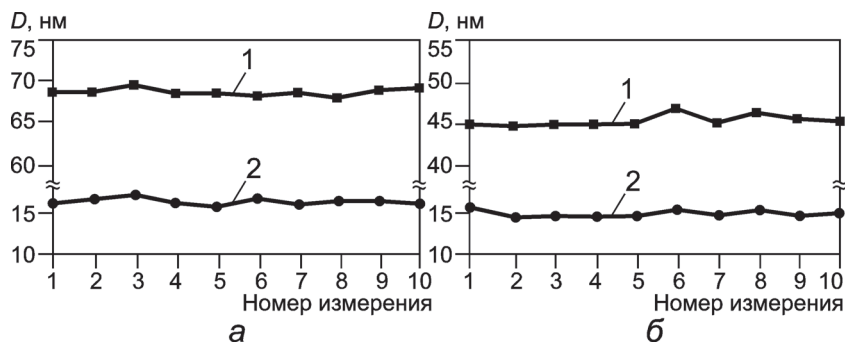


Рис. 2. Зависимости аттестованных значений диаметров $\langle D \rangle_{\text{ДРС}}$ (1) и $\langle D \rangle_{\text{ПЭМ}}$ (2) наночастиц коллоидных растворов Al_2O_3 (а) и TiO_2 (б) по 10 образцам партии

Результаты испытаний партии № 1 СО диаметра наночастиц коллоидных растворов

СО	Аттестуемая характеристика	Значение, нм	Стандартная неопределенность				Дополнительные характеристики				
			Метод аттестации	Неоднородность	Нестабильность	Суммарная	Параметры ПЭМ-распределения	Концентрация, г/л	Геометрическое стандартное отклонение	Дзета-потенциал, мВ	pH
ГСО Al_2O_3 —МЦ РОСНАНО	$D_{\text{ПЭМ}}$	16,1	1,3	0,3	0,5	1,4	$\sigma = 0,37$ $m = 15,5$ нм	8,4	1,39	-37,7	8,6
	$D_{\text{ДРС}}$	68,3	2,7	0,3	1,3	3,0					
ГСО TiO_2 —МЦ РОСНАНО	$D_{\text{ПЭМ}}$	14,3	1,1	0,5	0,5	1,3	$\sigma = 0,33$ $m = 13,2$ нм	7,7	1,38	-41,8	7,9
	$D_{\text{ДРС}}$	45,3	1,8	0,5	1,5	2,4					

стандартные отклонения, характеризующие неоднородность по партии в целом и в пределах одного экземпляра СО (см. таблицу).

Неопределенность аттестованных значений характеристик коллоидных растворов наночастиц Al_2O_3 и TiO_2 , обусловленную нестабильностью образцов, находили способом изохронного исследования стабильности [18]. При определении стабильности СО оценивали устойчивость коллоидных растворов по отношению к агрегации наночастиц методом «ускоренного старения»: в несколько раз усиливали воздействие факторов, вызывающих тренд аттестованной характеристики. Пробы отбирали после приготовления материала СО и его расфасовки по емкостям. Неопределенность рассчитывали в соответствии с алгоритмами, приведенными в [17].

Нестабильность диаметров $\langle D \rangle_{\text{ПЭМ}}$ и $\langle D \rangle_{\text{ДРС}}$ исследовали на 8 экземплярах СО, которые были произвольным образом отобраны из партии. Четыре отобранных образца помещали в сушильный шкаф при температуре 80 °С, а оставшиеся — хранили при комнатной температуре (20 ± 2) °С. Длительность испытаний (9 сут) выбирали на основе предполагаемой температуры хранения СО и требований к его сроку службы (1 год).

Для оценки характеристик неопределенности, обусловленной нестабильностью, за период исследования провели 4 пары измерений диаметров частиц $\langle D \rangle_{\text{ПЭМ}}$, $\langle D \rangle_{\text{ДРС}}$ через

равные промежутки времени (3 сут). Результаты оценки данной неопределенности представлены в таблице.

Долгосрочные исследования стабильности при нормальных условиях хранения в течение 12 мес показали отсутствие изменений аттестованных значений диаметров $\langle D \rangle_{\text{ПЭМ}}$, $\langle D \rangle_{\text{ДРС}}$ наночастиц, что подтверждает результаты проведенных испытаний методом «ускоренного старения» (рис. 3).

Выводы. Разработан технологический процесс приготовления устойчивых слабоагломерированных коллоидных растворов наночастиц Al_2O_3 и TiO_2 с узким распределением числа частиц по размерам, включающий стадии ультразвуковой обработки и высокоскоростного центрифугирования водных суспензий сухих порошков для получения концентрированных коллоидных растворов индивидуальных частиц.

На основе полученных коллоидных растворов созданы СО диаметра наночастиц коллоидных растворов оксида алюминия (ГСО Al_2O_3 — МЦ РОСНАНО) и диоксида титана (ГСО TiO_2 — МЦ РОСНАНО) утвержденного типа (регистрационные номера в Госреестре СО — ГСО 10147—2012 и ГСО 10144—2012, соответственно). ГСО предназначены для градуировки и калибровки средств измерений размеров наночастиц, метрологической аттестации и контроля точности методик измерений, применяемых при определении размеров наночастиц в жидких средах, поверки и испытаний средств измерений размеров наночастиц в жидких средах в целях утверждения типа.

Литература

1. **Env/jm/mono(2009)20/rev.** Guidance manual for the testing of manufactured nanomaterials: OECD'S sponsorship programme. [Электрон. версия] [http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono\(2009\)20/rev&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono(2009)20/rev&doclanguage=en) (дата обращения 04.04.2014 г.)
2. **Иванов В. В. и др.** Прочная керамика на основе оксида алюминия, получаемая с использованием магнито-импульсного прессования композитных нанопорошков // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1—2. С. 201—208.
3. **Chen X., Mao Samuel S.** Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications // Chem. Rev. 2007. V. 107. N. 7. P. 2891—2959.

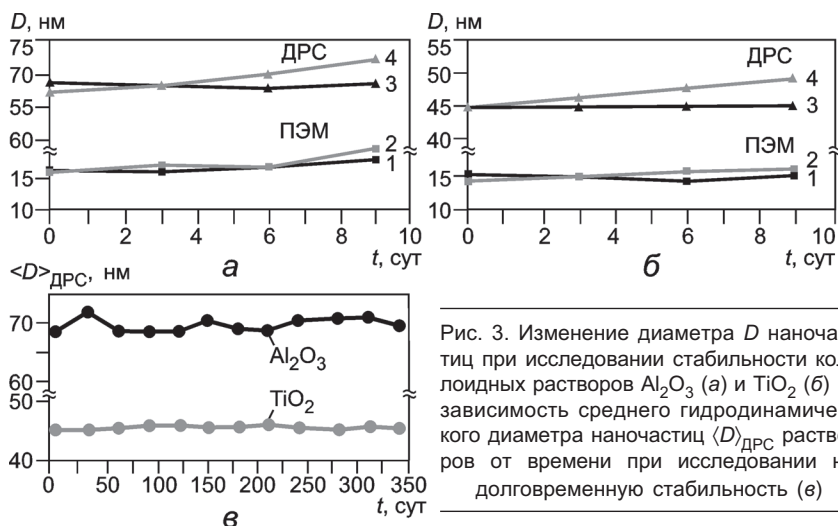


Рис. 3. Изменение диаметра D наночастиц при исследовании стабильности коллоидных растворов Al_2O_3 (а) и TiO_2 (б) и зависимость среднего гидродинамического диаметра наночастиц $\langle D \rangle_{\text{ДРС}}$ растворов от времени при исследовании на долговременную стабильность (в)

4. **Bienert R., Emmerling F., Thunemann A. F.** The size distribution of "gold standard" nanoparticles // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 395. P. 1651—1660.

5. **Mulholland G. W. e. a.** Measurement of 100 nm and 60 nm Particle Standards by Differential Mobility Analysis // *J. Res. NIST.* 2006. V. 111. P. 257—312.

6. **Ефимов А. А. и др.** Определение эффективного радиуса острого зонда атомно-силового микроскопа с использованием монодисперсных наночастиц оксида кремния // *Метрология.* 2013. № 10. С. 32—37; **Efimov A. A. e. a.** The Determination of the Effective Radius of the Tip of the Probe of an Atomic Force Microscope Using Monodispersed Silicon Oxide Nanoparticles // *Measurement Techniques.* 2013. V. 56. N. 12. P. 1343—1346.

7. **Rittner M. N.** Market analysis of nanostructured materials // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2002. V. 81. P. 33—36.

8. **Андреевский Р. А.** Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // *Успехи химии.* 1994. № 63 (5). С. 431—448.

9. **Гусев А. И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2009.

10. **Kotov Yu. A.** Electric Explosion of Wires as a Method for Preparation of Nanopowders // *J. Nanoparticle Res.* 2003. V. 5. N. 5—6. P. 539—550.

11. **Котов Ю. А. и др.** Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим CO₂ лазером // *ЖТФ.* 2002. Т. 72. № 11. С. 76—82.

12. **Котов Ю. А., Иванов В. В.** Порошковые нанотехнологии для создания функциональных материалов и устройств электрохимической энергетики // *Вестник РАН.* 2008. Т. 78. № 9. С. 777—791.

13. **Хрустов В. Р.** Разработка и исследование керамик на основе нанопорошков оксидов алюминия, циркония и церия: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. тех. наук. Екатеринбург, 2010.

14. **Калинина Е. Г. и др.** Получение суспензий на основе нанопорошка оксида алюминия с узким распределением частиц по размерам // *Российские нанотехнологии.* 2013. Т. 8. № 7—8. С. 78—83.

15. **МИ 2838—2003.** ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие требования к программам и методикам аттестации.

16. **ГОСТ Р 8.563—2009.** ГСИ. Методики (методы) измерений.

17. **РМГ 93—2009.** ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов.

18. **Р 50.2.031—2003.** ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности.

Дата принятия 04.06.2014 г.

537.322:681.2.083

Измерение локальной термоЭДС металлов методом сканирующей туннельной спектроскопии

В. И. ТРОЯН, П. В. БОРИСЮК, О. С. ВАСИЛЬЕВ, А. В. КРАСАВИН, В. В. ФЛОРЕНЦЕВ

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия,
e-mail: troyan@mephi.ru

Представлены результаты исследований туннельных вольт-амперных характеристик металлических образцов Au, Pt и Pd при комнатной температуре. Обнаружено, что в области малых напряжений ($V = \pm 0,1$ В) зависимость туннельного тока от прикладываемой разности потенциалов между зондом и образцом линейна, и ее наклон различен для разных образцов. Предложена оригинальная методика локального измерения термоЭДС металлических образцов и нанокластеров металлов на поверхности подложки бесконтактным методом.

Ключевые слова: нанокластеры, термоЭДС, сканирующая туннельная микроскопия, эффект Зеебека.

The results of study of tunneling current voltage characteristic for metal samples of Au, Pt and Pd at room temperature are presented. It was found that at low voltages ($V = \pm 0,1$ V) the dependence of the tunneling current from the applied potential difference between the probe and the sample is linear and its slope is different for different samples. The observed features of the tunneling current voltage characteristic allow to offer an original procedure of non-invasive probing of the thermo-voltage of metallic samples and nanoclusters on the substrate surface.

Key words: nanoclusters, thermo-voltage, scanning tunneling microscopy, Zeebeck effect.

При измерении термоЭДС материалов, имеющих макроразмеры, возникает ряд сложностей, связанных с необходимостью проведения точных температурных измерений

термоэлектрической разности потенциалов на контактах (классические условия). В наноразмерных системах решение данной задачи при измерении термоЭДС становится