

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

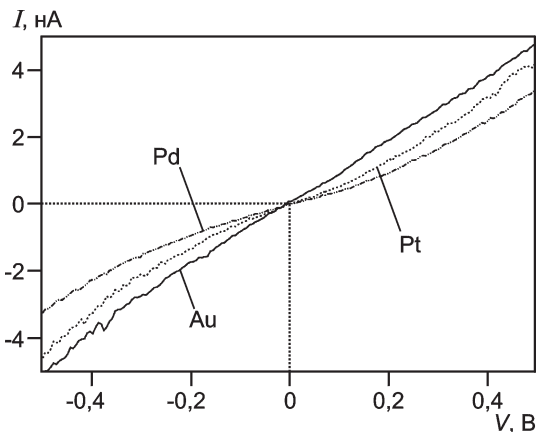


Рис. 1. Экспериментальные туннельные ВАХ, полученные при атмосферном давлении и комнатной температуре на воздушном сканирующем зондовом микроскопе СММ-2000 (с использованием платинового зонда) для металлических образцов Au, Pd и Pt при значениях тока и напряжении обратной связи $I_0 = 10$ нА и $V_0 = 1$ В

практически невозможным. Это обусловлено тем, что в классических условиях при измерении абсолютного значения термоЭДС физико-химические свойства таких систем могут неконтролируемым образом меняться, изменяя размеры наночастиц и фазовое состояние (переход жидкость—твердое тело), приводя к появлению или сглаживанию развитой поверхности, вызывающей явление электронной локализации.

В настоящее время возникла необходимость исследования термоэлектрических свойств таких наноразмерных систем, как квантовые точки, молекула, плененная между подложкой и иглой туннельного микроскопа, нанотрубки и нанопроволоки между двумя металлическими контактами и т. д. [1—3]. Указанные наносистемы используют в самых различных областях, например, при создании преобразователей тепловой энергии в электрическую, наноразмерных охладителей и детекторов излучения, тепловых транзисторов и выпрямителей, приборов тепловой памяти и логических вентилей [4—8].

Суть термоэлектрических явлений в наноразмерных системах заключается в связи между переносом тепловой энергии и током электронов через контакт. Ключевой величиной при этом является коэффициент Зеебека, описывающий падение напряжения на контакте, вызываемое градиентом температуры. Однако, как уже было отмечено, при проведении экспериментов по измерению термоэлектрических свойств материалов наноразмерного масштаба возникает ряд проблем, к основной из которых можно отнести локальное изменение потенциалов вблизи контакта, вносящее статическую погрешность в измерения. Оно должно быть учтено при расчете конечного результата. К настоящему времени проведено много экспериментальных работ с нанопроволоками из различных материалов, нанотрубками, молекулярными контактами, которые в той или иной степени компенсируют рассматриваемую проблему [9—11].

Также возникает задача локального определения термоэлектрических свойств одиночных нанообъектов (кластеров, нанотрубок, нанонитей и пр.) заданного размера, которая в настоящее время интенсивно обсуждается в научной литературе [2], в частности, с точки зрения использования зондовой микроскопии.

Авторами предложена оригинальная методика определения термоЭДС металлов, основанная на измерении дифференциальной туннельной проводимости методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). Преимуществом предлагаемого метода является отсутствие необходимости проведения температурных измерений и нагрева образцов, а также возможность локального исследования не только металлических, но и одиночных нанокластеров, сформированных на поверхности проводящих подложек.

Туннельные вольт-амперные характеристики (ВАХ) на металлических образцах измеряли методом СТС, реализованным в воздушном сканирующем зондовом микроскопе СММ-2000 (Протон-МИЭТ, Зеленоград). Измерения проводили при атмосферном давлении и комнатной температуре с использованием платинового зонда при силе тока $I_0 = 10$ нА и напряжении обратной связи $V_0 = 1$ В. На протяжении всех измерений зонд не меняли, а напряжение прикладывали к образцу. В качестве образцов были выбраны металлы с низкой химической активностью (Au, Pd, Pt), что позволило минимизировать изменение химического состава на их поверхности при измерениях методом СТС в атмосфере. Химический состав поверхности Au, Pd и Pt до и после измерений туннельных ВАХ контролировали (на уровне 0,1 %) с помощью рентгеновской фотоэлектронной и оже-спектроскопии.

Типичные туннельные ВАХ для образцов Au, Pt, Pd представлены на рис. 1. В области малых напряжений ($V = \pm 0,1$ В) зависимость туннельного тока от прикладываемой разности потенциалов между зондом и образцом $I(V)$ линейна в пределах погрешности измерений, и ее наклон различен для разных образцов. В результате анализа 30 ВАХ, измеренных в разных точках поверхности, были построены гистограммы дифференциальной туннельной проводимости

$f(dI/dV|_{V=0})$ исследуемых образцов (рис. 2). Рассчитанное среднее значение дифференциальной туннельной проводимости $dI/dV|_{V=0}$ составило $(8,6 \pm 1,2)$ нА/В для Au, $(4,4 \pm 0,6)$ нА/В для Pd и $(5,3 \pm 0,7)$ нА/В для Pt. Такое различие значений $dI/dV|_{V=0}$ для исследуемых образцов может быть вызвано их разной электронной структурой.

Ранее при исследованиях электронных свойств методом СТС нанокластеров Au на поверхности высокоориентированного пиролиитического графита (ВОПГ) было показано, что интегро-дифференциальный вид туннельной проводимости не позволяет количественно восстановить плотность электронных состояний на уровне Ферми, а дает представление лишь о ее качественном поведении [12]. Однако, как будет показано далее, дифференциальная туннельная проводимость дает возможность восстановить информацию о логарифмической производной от плотности электронных состояний на уровне Ферми образца, значение которой также определяет и термоЭДС металла.

Действительно, для металлического образца измеряемая методом СТС дифференциальная туннельная проводимость зависит от плотности электронных состояний исследуемого объекта

$\frac{dI}{dV}(eV) = A\rho(E)$ [13]. Однако для разных металлов коэффициент пропорциональности A , в силу особенностей метода СТС, зависит от электронных свойств

образца. В приближении идеального ферми-газа при низких температурах ($kT \ll E_F$) туннельный ток между металлической поверхностью и зондом СТМ в случае заземленного образца можно представить в виде [13]:

$$I(\mathbf{r}, V) = \int_{E_F - eV}^{E_F} dE \rho_3(E + eV) \rho_0(\mathbf{r}, E) T(\mathbf{r}, E, eV),$$

где $\rho_3(E + eV)$, $\rho_0(\mathbf{r}, E)$ — плотности электронных состояний зонда и образца в точке, определяемой радиусом-вектором $\mathbf{r}$, заданным в плоскости поверхности подложки, соответственно; $T(\mathbf{r}, E, eV)$ — прозрачность туннельного барьера (вероятность туннелирования электрона с энергией E между зондом и образцом в точке $\mathbf{r}$ при данной разности потенциалов V). Величину $T(\mathbf{r}, E, eV)$ можно представить в следующем виде [13]:

$$T(\mathbf{r}, E, eV) = \exp\left(-\frac{2s(\mathbf{r})}{\hbar} \sqrt{2m} \sqrt{(\phi_0 + \phi_3)/2 + E_F - eV/2 - E}\right), \quad (1)$$

где $s(\mathbf{r})$ — расстояние между зондом и образцом, которое в режиме постоянного тока задано током I_0 и напряжением обратной связи V_0 ; ϕ_0 , ϕ_3 — работы выхода материала зонда и образца, соответственно; m — масса электрона.

Тогда для дифференциальной ВАХ имеем [13]:

$$\frac{dI}{dV}(\mathbf{r}, V) = \rho_3(E_F) \rho_0(\mathbf{r}, E_F - eV) T(\mathbf{r}, E_F - eV, eV) + \dots$$

В условиях эксперимента значение $eV = \pm 0,1$ эВ намного меньше средней работы выхода образца и зонда, т. е. $eV \ll (\phi_0 + \phi_3)/2$ при $\phi_0 \approx 5,2$ эВ (Au) [14], $\phi_3 \approx 5,3$ эВ (Pt), следовательно, можно предположить, что прозрачность $T(\mathbf{r}, E, eV)$ в соответствии с (1) не зависит от eV , а плотность состояний может быть разложена в ряд до линейного члена. В результате обратную дифференциальную туннельную проводимость образца можно записать как:

$$\left(\frac{V_0}{I_0} \frac{dI}{dV}\right)_{V=0}^{-1} = 1 - \frac{eV_0}{2} \left(\frac{d \ln \rho_0}{dE} \Big|_{E=E_F} + \frac{d \ln \rho_3}{dE} \Big|_{E=E_F} \right) + \frac{(eV_0)^2}{3} \frac{d \ln \rho_0}{dE} \Big|_{E=E_F} \frac{d \ln \rho_3}{dE} \Big|_{E=E_F}, \quad (2)$$

где $\frac{d \ln \rho_0}{dE} \Big|_{E=E_F}$, $\frac{d \ln \rho_3}{dE} \Big|_{E=E_F}$ — логарифмические производ-

ные от плотности состояний электронов на уровне Ферми E_F образца и зонда, соответственно; I_0 , V_0 — ток и напряжение обратной связи, постоянные для всех образцов в режиме сканирования при постоянном токе обратной связи.

Особенностью уравнения (2) является то, что с его помощью из измеренных методом СТС туннельных ВАХ можно

определить не только значение $\frac{d \ln \rho_0}{dE} \Big|_{E=E_F}$ для каждого об-

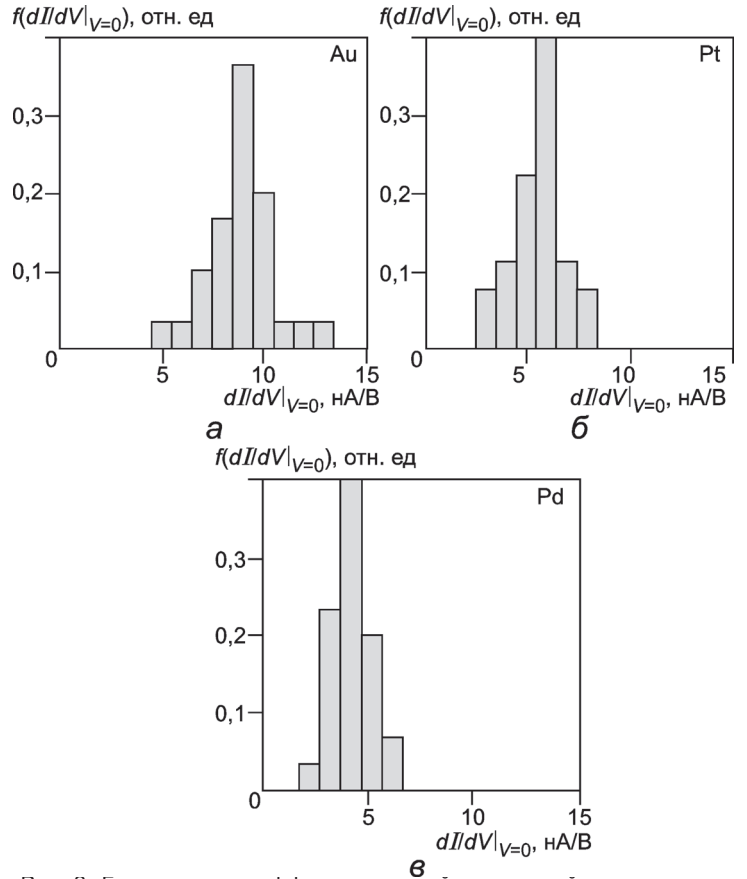


Рис. 2. Гистограммы дифференциальной туннельной проводимости $f(dI/dV|_{V=0})$, полученные из анализа 30 ВАХ, снятых для каждого металлического образца Au (а), Pt (б) и Pd (в) в разных точках

разца, но и значение его термоЭДС S . В приближении свободных электронов для узкозонных металлов S можно записать в виде [15]:

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \frac{d \ln \rho(E)}{dE} \Big|_{E=E_F}, \quad (3)$$

где k — константа Больцмана; T — температура. С учетом (3) имеем:

$$\left(\frac{V_0}{I_0} \frac{dI}{dV}\right)_{V=0}^{-1} = 1 - \frac{eV_0}{2} B S_3 + S_0(d) \left(\frac{eV_0^2}{3} B^2 S_3 - \frac{eV_0}{2} B \right), \quad (4)$$

где $B^{-1} = \frac{2\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e^2 V_0}$; S_3 , S_0 — термоЭДС зонда и образца.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные и рас-

считанная по (4) зависимость $\left(\frac{V_0}{I_0} \frac{dI}{dV}\right)_{V=0}^{-1}$ от известных

значений термоЭДС для исследуемых металлов [14]. Расчетная зависимость в пределах погрешности измерений описывает экспериментальные данные. Это свидетельст-

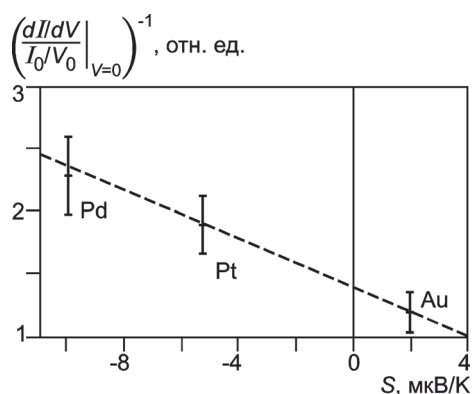


Рис. 3. Зависимость обратной дифференциальной туннельной проводимости металлических образцов Au, Pt и Pd, нормированной на отношение тока и напряжения обратной связи ($I_0 = 10$ нА, $V_0 = 1$ В), от известных значений термоЭДС [14] (сплошная линия соответствует расчетной зависимости, построенной в соответствии с (4))

ует о том, что в рамках предложенной методики при измерении туннельной ВАХ можно восстановить его термоЭДС. Следует заметить, что величина BS не зависит от T , и туннельные ВАХ в рамках рассматриваемых приближений не зависят от температуры. Это делает предложенный метод определения термоЭДС уникальным при исследовании систем нанокластеров металлов, сформированных на поверхности подложек, так как нет необходимости проводить трудоемкие температурные измерения, которые могут приводить к активации поверхностной диффузии с последующей коагуляцией кластеров. Возможность использования данного метода при исследовании таких систем является предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-08-01098) и Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашений о предоставлении гранта в форме субсидии № 14.A18.21.1107 и № 14.A18.21.0939 ФЦП «Научные и педагогические кадры инновационной России 2009—2013».

Л и т е р а т у р а

1. **Scheibner R. e. a.** Sequential and cotunneling behavior in the temperature-dependent thermopower of few-electron quantum dots // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. N. 4. P. 041301-1—041301-4.

2. **Baheti K. e. a.** Probing the Chemistry of Molecular Heterojunctions Using Thermoelectricity // *Nano Lett.* 2008. V. 8. N. 2. P. 715—719.

3. **Hochbaum A. I. e. a.** Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires // *Nature.* 2008. V. 451. N. 10. P. 163—167.

4. **Bell L. E.** Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems // *Science.* 2008. V. 321. N. 5895. P. 1457—1461.

5. **Shakouri A.** Nanoscale thermal transport and micro-refrigerators on a chip // *Proc. IEEE.* 2006. V. 94. P. 1613—1638.

6. **Saira O.-P., e. a.** Heat Transistor: Demonstration of Gate-Controlled Electronic Refrigeration // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. N. 2. P. 027203-1—027203-4.

7. **Giazotto P. e. a.** Opportunities for mesoscopes in thermometry and refrigeration: Physics and applications // *Rev. Mod. Phys.* 2006. V. 78. N. 1. P. 217—274.

8. **Wang L., Li B.** Thermal Memory: A Storage of Phononic Information // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. N. 26. P. 267203-1—267203-4.

9. **Seol J. H. e. a.** Measurement and analysis of thermopower and electrical conductivity of an indium antimonide nanowire from a vapor-liquid-solid method // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 023706-1—023706-6.

10. **Lee C. H. e. a.** Thermoelectric power measurements of wide band gap semiconducting nanowires // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 022106-1—022106-3.

11. **Tan A., Sadat S., Reddy P.** Measurement of thermopower and current-voltage characteristics of molecular junctions to identify orbital alignment // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 013110-1—013110-3.

12. **Борман В. Д. и др.** Наблюдение локализации электронов в шероховатых нанокластерах золота на поверхности графита // *Письма в ЖЭТФ.* 2007. Т. 86. С. 450—455.

13. **Hamers R. J.** Atomic-Resolution Surface Spectroscopy with the Scanning Tunneling Microscope // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1989. V. 40. P. 531—559.

14. **Физические величины:** справочник, под ред. И. С. Григорьева и Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.

15. **Займан Дж.** Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974.

Дата принятия 19.05.2014 г.