

06

Методы атомно-силовой микроскопии для исследования суперпротонных кристаллов

© Р.В. Гайнутдинов, А.Л. Толстихина,[¶] Е.В. Селезнева, И.П. Макарова

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,
119333 Москва, Россия

[¶] e-mail: alla@ns.crys.ras.ru

Поступило в Редакцию 3 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 3 апреля 2020 г.

Принято к публикации 3 апреля 2020 г.

Проведены комплексные исследования новых кристаллов-суперпротоников — кислых солей сульфата калия-аммония $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$, $x \geq 0.57$. Методами атомно-силовой микроскопии получены данные о морфологии поверхности, доменной структуре и проводимости образцов. Впервые стабильность и деградация поверхности суперпротонных кристаллов изучена на наноуровне. На основе данных микроскопии пьезоэлектрического отклика установлено, что при понижении температуры от 296 до 282 К кристалл $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ переходит из пара- в сегнетоэлектрическую фазу.

Ключевые слова: кристаллы-суперпротоники, пьезоэлектрический отклик, суперпротонный кристалл.

DOI: 10.21883/JTF.2020.11.49972.116-20

Введение

Кристаллы-суперпротоники состава $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \times yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4, AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$) рассматриваются как перспективные материалы для создания различных электрохимических устройств. Одна из важнейших характеристик этих кристаллов — высокая протонная проводимость, которая достигает $10^{-3} - 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ в диапазоне рабочих температур 320–500 К. Проводимость этих материалов связана с их структурными особенностями, а не с допирующими добавками, что обуславливает их уникальность в классе протонных проводников [1]. Все кристаллы этого семейства претерпевают структурные фазовые переходы, при которых повышение температуры или замещение атомов приводит к такой перестройке системы водородных связей, что формируются вакантные кристаллографически эквивалентные позиции для движения протонов и протонная проводимость становится аномально высокой [2,3].

Структурный анализ считается основным методом исследования механизмов фазовых переходов на атомном уровне. Однако для однозначной интерпретации полученных данных и установления закономерных связей между структурой и свойствами кристаллических материалов необходима дополнительная информация. С этой целью привлекаются различные динамические методы исследования, например, наблюдение образца в поляризованном свете при постоянном нагревании, дифференциальная сканирующая калориметрия и импедансная спектроскопия.

Ценным источником информации оказывается атомно-силовая микроскопия (АСМ). Хотя изначально этот метод был предназначен для характеристики на наноуровне поверхности материалов, в настоящее время

с помощью усовершенствованных техник можно получить качественно новые данные о функциональных свойствах материала в объеме — фазовых переходах, структурных субповерхностных неоднородностях, дефектной структуре, составе сложных гетерогенных систем и др. [4,5]. В этом плане особый интерес представляют электрические модификации АСМ [6]. Так, одна из них — микроскопия пьезоэлектрического отклика (МПО) — позволяет наблюдать *in situ* сегнетоэлектрические/сегнетоэластические фазовые переходы в кристаллах и тонких пленках [7,8]. Другая контактная электрическая методика — проводящая АСМ (ПАСМ) — дает возможность определять локальные электрические характеристики и устанавливать взаимосвязь топографической и электрической информации с пространственным разрешением в диапазоне от 0.1 до 100 nm [5,6]. В ПАСМ зонд действует как подвижный электрод, обнаруживающий локальные изменения электрического тока. На основе электростатической силовой микроскопии и ее разновидностей развиваются также методы бесконтактного картирования состава гетерогенной поверхности [9,10] и локальной диэлектрической спектроскопии [11].

Несмотря на широкие возможности АСМ для решения различных задач физического материаловедения, литературных данных по ее применению для изучения кристаллов-суперпротоников практически нет. Вероятно, это связано с техническими сложностями проведения подобных экспериментов. И прежде всего с ограничением температурного диапазона измерений коммерческих приборов, например, от 243 до 393 К в воздушной среде (ячейка MP6LC, НТ-МДТ Spectrum Instruments). У большинства же суперпротонников переходы в фазу с высокой проводимостью происходят при более высоких

температурах (320–500 К), недостижимых для измерений. Другой проблемой остается интерпретация целого ряда свойств суперпротонных фаз, что во многом связано с плохой воспроизводимостью экспериментальных результатов при повышенных температурах.

В настоящей работе мы представляем результаты исследования изоструктурных кристаллов-суперпротоников — кислых солей сульфата калия-аммония $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ с содержанием аммония от 57 до 80% методами электрической АСМ. Особое внимание уделено кристаллу состава $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, поскольку он проявляет суперпротонную проводимость уже при комнатной температуре и его атомная структура установлена с высокой точностью [12]. В этом достаточно редком случае температура предполагаемого структурного перехода отвечает возможностям прибора. Изменение энергии активации проводимости и аналогия с поведением изоструктурных соединений при понижении температуры заставляют заподозрить при $T < 293$ К наличие фазовых переходов (пара-сегнетофаза) у этого кристалла [12] и близких по составу фаз [13]. В центре внимания оказались и вопросы, связанные с устойчивостью кристаллов к воздействию различных внешних факторов, поверхностные явления, которые могут приводить к временным изменениям электрофизических свойств, а также методические аспекты подготовки образцов и проведения измерений.

1. Методика эксперимента

Кристаллы $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ были выращены в Институте кристаллографии методом управляемого снижения растворимости из водных растворов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ при соотношении $\text{K}^+:\text{NH}_4^+ \sim 3:7; 2:8, 1:9$. Кристаллизация проводилась в диапазоне температур 303–313 К. Выращенные монокристаллы имеют характерный пластинчатый габитус (рис. 1, а).

Кристаллы $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ с замещением калия на аммоний оптически изотропны и имеют тригональную симметрию, как и высокотемпературные суперпротонные фазы $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ [14] и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ [15]. При комнатной температуре кристаллы $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ имеют пространственную группу $R\bar{3}$, $Z = 3$, $a = b = 5.7768(3)$, $c = 22.0983(1)$ Å [12]. Кристаллическая структура $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ показана на рис. 1, б. Две другие исследуемые фазы $(\text{K}_{0.33}(\text{NH}_4)_{0.67})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{K}_{0.20}(\text{NH}_4)_{0.80})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ по предварительным структурным данным являются изоструктурными $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и отличаются соотношением заселенности позиций К/Н. На основе имеющихся данных можно предположить наличие низкотемпературных ($T < 293$ К) сегнетоэлектрических/сегнетоэластических фазовых переходов у всех трех суперпротонных фаз и особенностей в их кинетике из-за небольшого различия химического состава [13].

Объектом изучения была поверхность (001) кристаллов, полученная свежим сколом на воздухе и отполированная по стандартной процедуре подготовки образцов для электрофизических измерений. АСМ-исследование образцов было проведено на микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград) в условиях чистой зоны контрольно-измерительного комплекса „TRACKPORE ROOM-05“ (класс чистоты 5 ИСО (100), точность поддержания температуры воздушной среды в чистой зоне в диапазоне 298 ± 5 К составляла 0.05 К, относительная влажность воздуха $30-50 \pm 1\%$). Данные МПО, в основе которой лежит регистрация локального пьезоотклика материала при приложении переменного электрического поля к проводящему зонду, были получены в контактном режиме при напряжении амплитудой 4 В и частоты 350 кГц. Кремниевый кантилевер (NA_FM, балка В, Tipsnano, Эстония), покрытый Pt, имел следующие характеристики: резонансная частота $f = 72$ кГц, жесткость $k = 3.5$ Н/м, радиус закругления острия $R < 30$ нм. Токковые изображения получали методом ПАСМ в контактном режиме при подаче на нижний электрод постоянного напряжения U_{dc} . Локальные вольт-амперные характеристики (ВАХ) измерялись в диапазоне напряжений от -4 до $+4$ В. Рельеф поверхности образцов изучали в прерывисто-контактном режиме с использованием кантилеверов той же марки.

Температурные измерения локальных физических свойств кристаллов при понижении температуры проводили на микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград) со сканирующей измерительной головкой SMENA SFC102LNTF с контроллером PB2,0 для реализации прыжковой моды и ячейкой с контролем температуры MP6LC в пределах от 243 до 393 К в воздушной среде. Использовали кантилеверы марки NSG01/Pt того же производителя ($f = 150$ кГц, $k = 5.1$ Н/м, $R = 25$ нм). Переменное напряжение на острие зонда подавалось с амплитудой 8 В и частотой 160 кГц. Максимальная сила взаимодействия зондового датчика с поверхностью в процессе высокоскоростной силовой спектроскопии составляла 160 пН. Температура менялась трижды: с 296 ± 0.1 К до 278 ± 0.1 К и обратно.

2. Результаты и их обсуждение

Стандартным способом подготовки образцов водорастворимых кристаллов является раскол по плоскостям спайности. Методом АСМ были изучены особенности микро- и нанорельефа поверхности (001) кристаллов, формирующейся при свежем сколе на воздухе. На рис. 2, а показано характерное изображение нанорельефа участка поверхности размером 5×5 мкм кристалла $(\text{K}_{0.43}(\text{NH}_4)_{0.57})_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. На атомно-гладкой поверхности образуются выступы различных латеральных размеров 40–250 нм одной и той же высоты $\sim 0.7-0.8$ нм (рис. 2). На других участках ступенча-

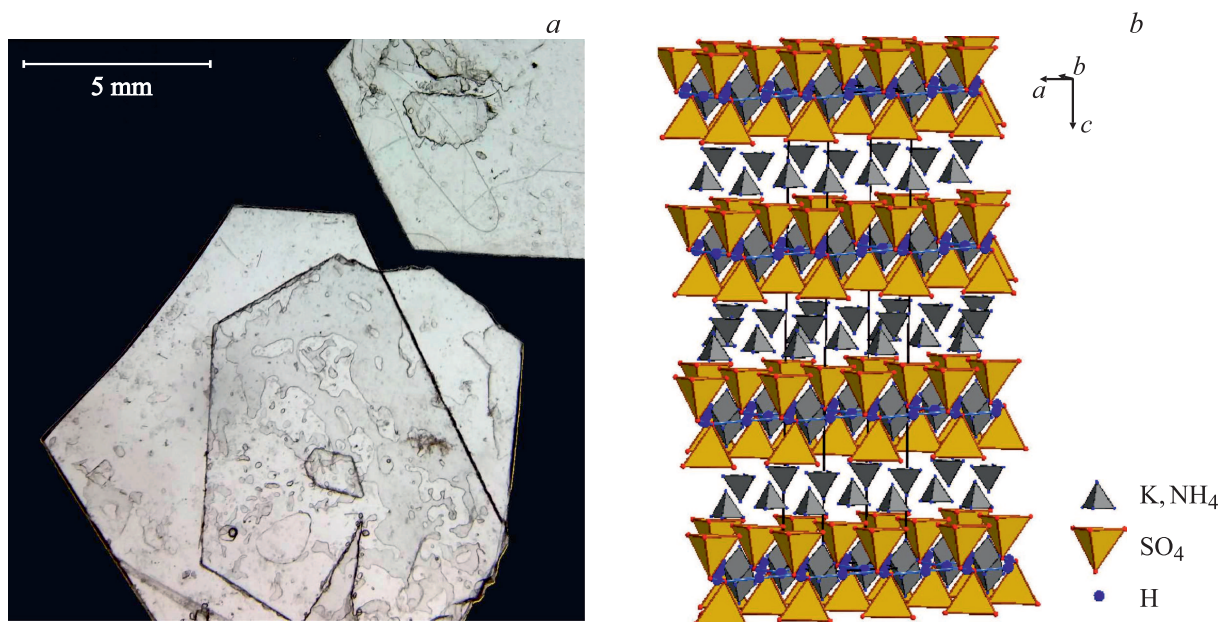


Рис. 1. Кристаллы $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$. *a* — габитус кристаллов, *b* — атомная структура. Показаны тетраэдры SO_4 , соединенные водородными связями; отмечено расположение атомов К и групп NH_4 .

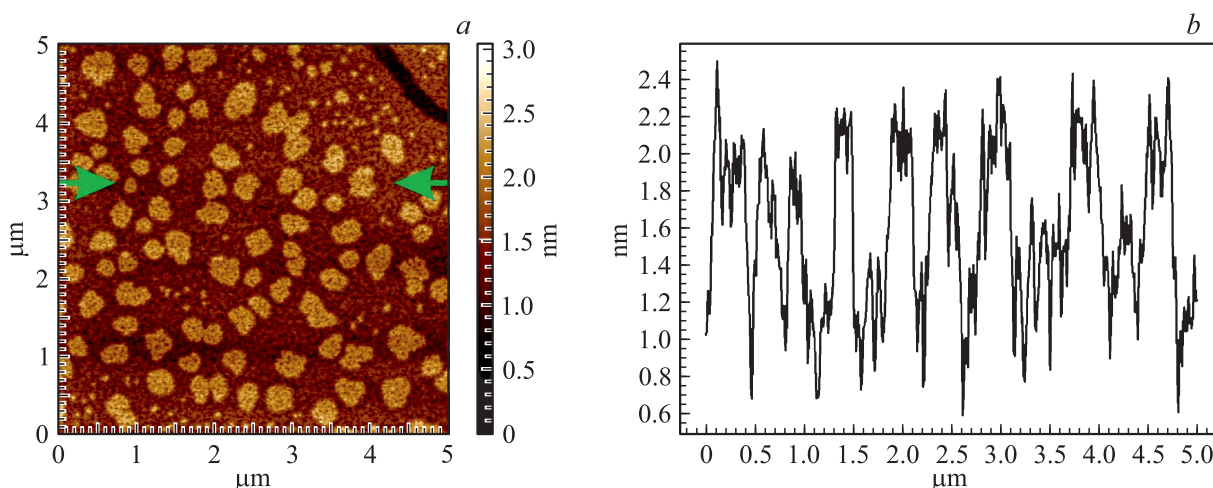


Рис. 2. *a* — АСМ-изображение поверхности (001) кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$, полученной свежим сколом на воздухе при 40% влажности, *b* — профиль сечения.

той поверхности наблюдаются также ямки глубиной ~ 0.7 nm с латеральными размерами 20–100 nm. Глубина/высота элементов нанорельефа поверхности исследуемого кристалла составляет примерно $1/3$ с (кратная доля параметра элементарной ячейки). Изучение изображений фазового контраста показывает, что поверхность кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$, полученная свежим сколом, однородна с точки зрения фазового состава. Образование ступенчатого нанорельефа в виде ямок и выступов с высотой/глубиной, кратной долям параметра элементарной ячейки, наблюдается также при расколе других водорастворимых кристаллов со спайностью, например, триглицинульфата [16], причем относитель-

ная стабильность и особенности нанорельефа атомно-гладкой поверхности позволяют косвенно оценивать дефектность кристалла в объеме.

Если обратиться к модели атомной структуры кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$, можно видеть, что вдоль оси *c* в элементарной ячейке располагаются три слоя тетраэдров SO_4 , соединенных водородными связями, среди которых и между которыми находятся позиции К/ NH_4 (рис. 1, *b*). То есть наблюдаемый поверхностный нанорельеф в виде ямок/выступов с глубиной/высотой, кратной $1/3$ параметра элементарной ячейки, коррелирует с особенностями слоистой структуры кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$.

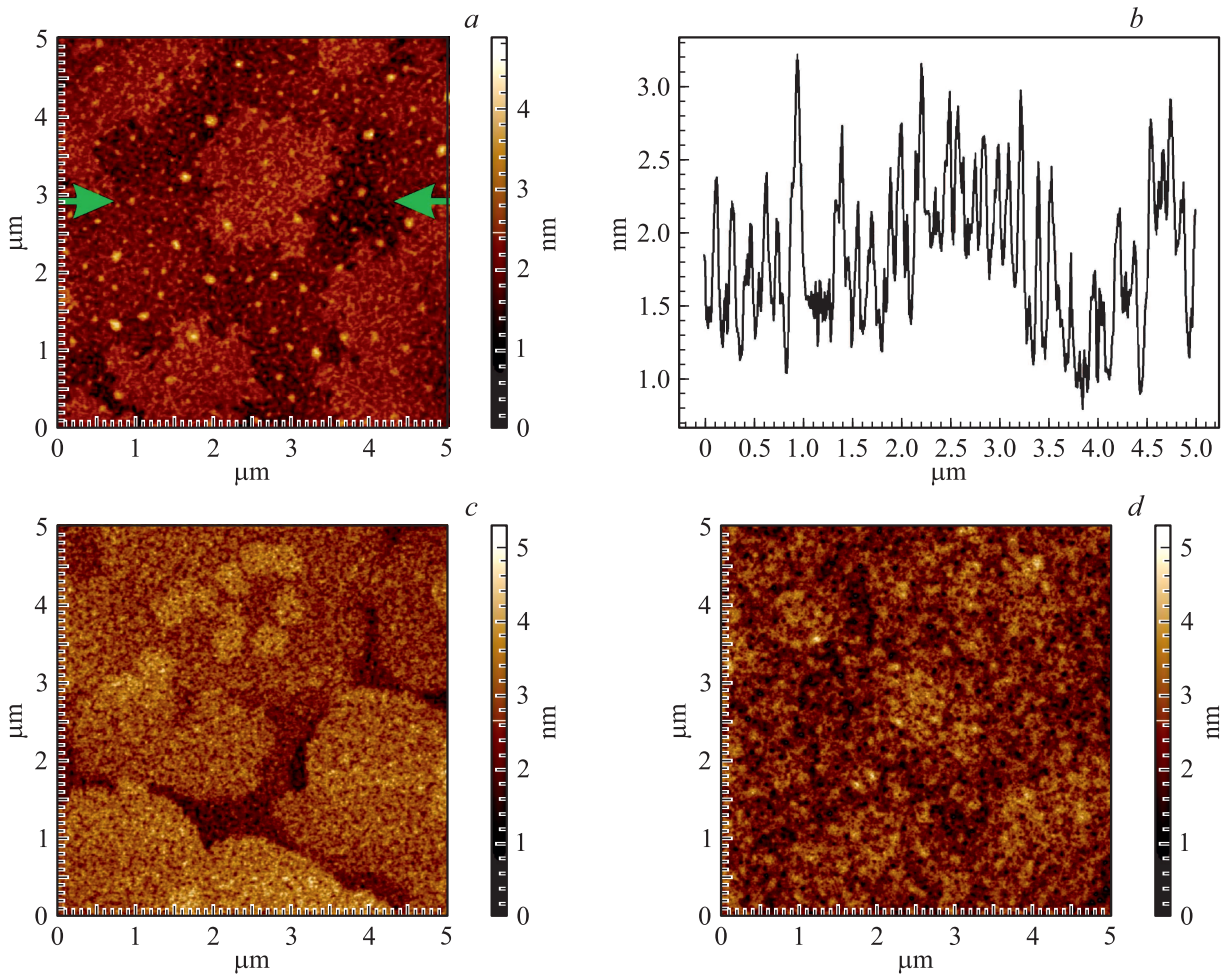


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности свежего скола: *a* — кристалла $(K_{0.33}(NH_4)_{0.67})_3H(SO_4)_2$ при 40% влажности; *b* — с соответствующим профилем сечения; *c* — $(K_{0.20}(NH_4)_{0.80})_3H(SO_4)_2$ при 30% влажности; *d* — при 40% влажности.

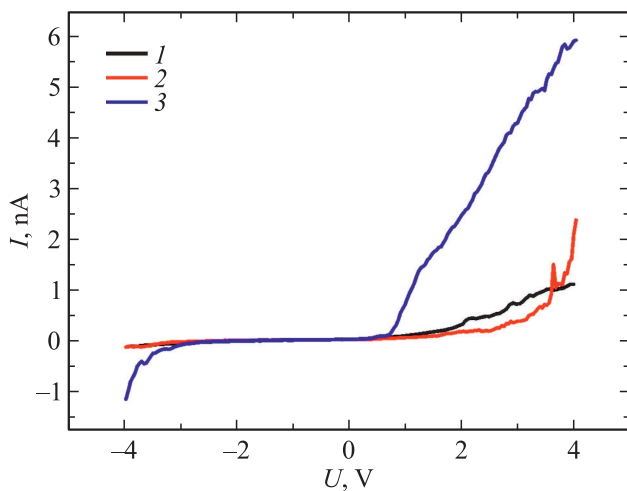


Рис. 4. Локальные ВАХ для кристаллов $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ с содержанием аммония от 57 (1), 67 (2) и 80% (3). Поверхность (001) получена свежим сколом.

В случае двух других фаз с более высоким содержанием аммония (67 и 80%) картина становится не столь очевидной. При свежем сколе на воздухе (40% влажность) поверхность (001) образцов $(K_{0.33}(NH_4)_{0.67})_3H(SO_4)_2$ имеет более неоднородный рельеф (рис. 3, *a, b*). Сравнение величины среднеквадратической шероховатости (R_q) для наиболее гладких участков поверхности размером $2 \times 2 \mu m$ показывает ее возрастание: 0.400 nm (57% NH_4), 0.445 nm (67% NH_4) и 0.531 nm (80% NH_4). На основании статистики измерений шероховатости можно сделать заключение, что при увеличении содержания аммония повышается внешняя удельная поверхность материала и растет его реакционная способность. Если на изображении поверхности (001) кристалла $(K_{0.20}(NH_4)_{0.80})_3H(SO_4)_2$, полученной свежим сколом при 30% влажности (рис. 3, *c*), еще проявляются элементы ступенчатого строения, как и у $(K_{0.33}(NH_4)_{0.67})_3H(SO_4)_2$ (рис. 3, *a*), то при 40% влажности морфология поверхности видоизменяется (рис. 3, *d*).

Для характеристики фаз с различным содержанием аммония были измерены локальные ВАХ вдоль

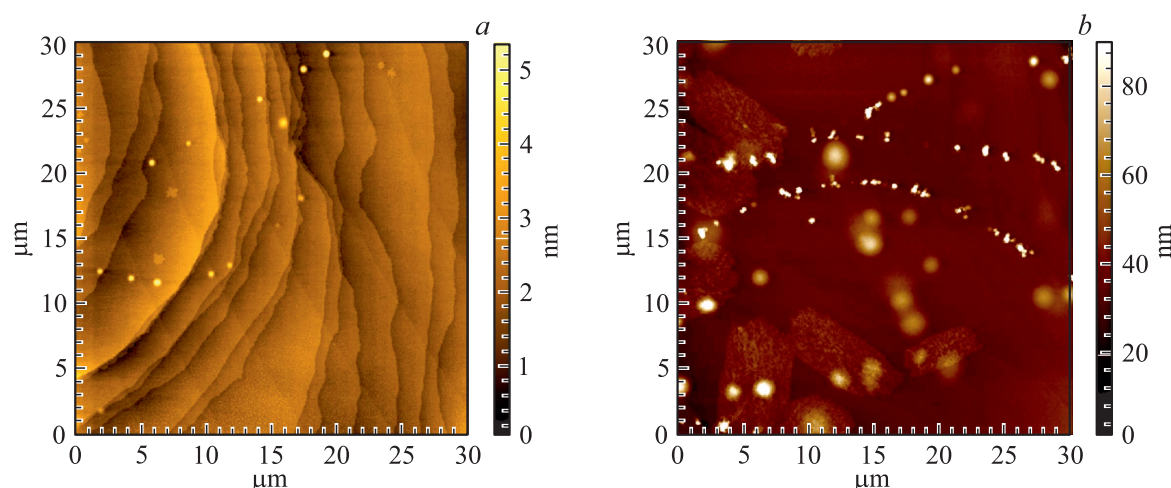


Рис. 5. *a* — АСМ-изображение ступенчатой поверхности кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ свежего скола и *b* — ее изменение в течение 24 h при 30% влажности воздуха.

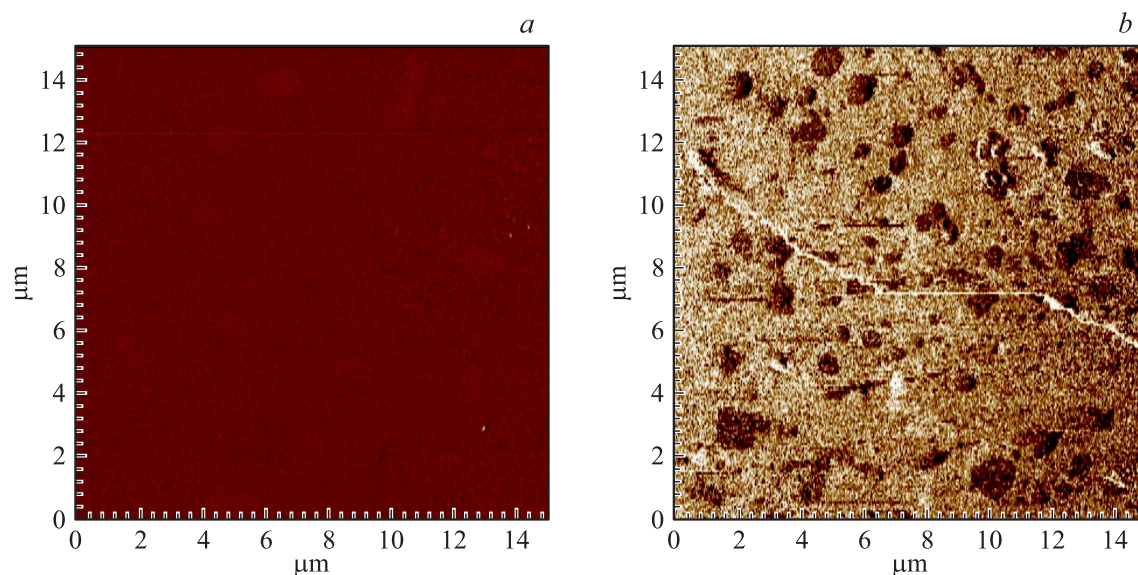


Рис. 6. МПО-изображение полированной поверхности кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$: *a* — 296, *b* — 282 К. Фаза латерального пьезоотклика.

направления *c*. Результат 20-кратного усреднения данных для каждого состава представлен на рис. 4. Проводимость образца $(K_{0.20}(NH_4)_{0.80})_3H(SO_4)_2$ возрастает (примерно в 6 раз при $U = 4$ V) по сравнению с $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ и $(K_{0.33}(NH_4)_{0.67})_3H(SO_4)_2$. Опираясь на результаты измерений параметров рельефа поверхности свежего скола и проводимости на наноровне, можно предположить, что замещение катионов (наличие 20% калия и 80% аммония) в структуре $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$ определенным образом проявит себя и на макроуровне, например во временной кинетике физико-химических процессов, стабильности и деградации суперпротонных фаз.

Опытным путем установлено, что подготовка образцов суперпротонных фаз и условия проведения из-

мерений имеют первостепенное значение для получения воспроизводимых результатов, и это относится не только к более реакционно-способной поверхности $(K_{0.20}(NH_4)_{0.80})_3H(SO_4)_2$. Наглядным примером служит рис. 5, *a*, на котором показана исходная ступенчатая поверхность свежего скола, характерная для кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$. Минимальная высота ступеней на участке размером $30 \times 30 \mu m$ составляет ~ 0.7 nm, $R_q = 2$ nm. При хранении образца в течение 24 h в воздушной атмосфере в условиях чистой зоны и влажности 30% рельеф кардинально меняется (рис. 5, *b*): уже не видно даже самих микроступеней. Шероховатость увеличивается по сравнению с исходной примерно в 5 раз ($R_q = 10.4$ nm). Изучение токовых изображений, полученных методом ПАСМ, показало,

что, деградируя, поверхность становится электрически неоднородной: присутствуют проводящие и непроводящие фазы. Это указывает на протекание локальных поверхностных химических реакций в твердой фазе, что должно стать предметом отдельного изучения.

Для изучения суперпротонных фаз с точки зрения наличия фазовых переходов была использована микроскопия пьезоэлектрического отклика, позволяющая визуализировать доменную структуру. Исследование кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ при комнатной температуре методом МПО не обнаружило пьезоэлектрический отклик как для образцов, полученных свежим сколом, так и после полировки поверхности. На рис. 6, *a* приведено МПО-изображение участка полированной поверхности (001) кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$, которое показывает, что в исходном состоянии при $T = 296$ К образец находился в парафазе. При понижении температуры до 282 К наблюдался переход в сегнетоэлектрическое состояние (рис. 6, *b*). На монодоменных участках видны небольшие домены размером около $1 \mu m$ противоположного знака. Измерение механических свойств в прыжковой моде АСМ обнаружило наличие на исследуемой поверхности небольших участков с твердостью ниже, чем у основной матрицы. При понижении температуры до 278 К каких-либо изменений структуры не происходило. При нагреве до 296 К кристалл из сегнетофазы опять переходил в парафазу. Повторное изменение температуры в интервале 278–296 К показало, что фазовый переход (сегнетофаза-парафаза) обратимый. Полученные микроскопические данные коррелируют с результатами диэлектрической спектроскопии и дополняют данные рентгеноструктурного анализа для кристалла $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ [12,13]. Однако для уточнения природы сегнетоэлектрического/сегнетоэластического перехода требуются дополнительные исследования, в частности температурные измерения на образцах, полученных свежим сколом, с привлечением комплекса методик прыжковой АСМ.

Заключение

На основе первых экспериментальных исследований морфологии поверхности, фазового перехода и локальных электрических характеристик трех новых изоструктурных кристаллов-суперпротоников $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$, $(K_{0.33}(NH_4)_{0.67})_3H(SO_4)_2$ и $(K_{0.20}(NH_4)_{0.80})_3H(SO_4)_2$ с помощью комплекса методов АСМ с привлечением данных структурного анализа можно сделать выводы относительно как свойств самих фаз, так и методических тонкостей подобных экспериментов.

Показано, что данные о топографии и локальных электрических характеристиках атомно-гладкой чистой поверхности, формирующейся при расколе кристалла по плоскости спайности, дают дополнительную информа-

цию о реальной структуре. На поверхности кристаллов $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ обнаружено образование сверхтонких деталей нанорельефа — ямок и выступов с устойчивыми параметрами по высоте (глубине) ~ 0.7 nm, что соответствует величине $1/3 c$ в элементарной ячейке. В этом случае прослеживается корреляция с параметрами слоистой структуры кристалла, найденными методом рентгеноструктурного анализа. При сколе кристалла с повышенным содержанием аммония формируется более неоднородная шероховатая поверхность, которая достаточно быстро деградирует. Скорость, с которой протекают процессы рекристаллизации и трансформируется субповерхностный слой с образованием проводящих и непроводящих фаз, зависит как от процентного замещения калия на аммоний, так и от влажности воздушной среды. Впервые с помощью АСМ получена информация о стабильности и деградации суперпротонных фаз на наноуровне, которая представляет интерес для дальнейших практических применений, например, при создании нанокомпозитов.

С помощью микроскопии пьезоотклика установлено, что при комнатной температуре исследуемые кристаллы находятся в параэлектрической фазе. Впервые методом МПО зарегистрирован сегнетоэлектрический фазовый переход (возможно сегнетоэластический) в кристалле $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ при $T \sim 282$ К, что находится в согласии с данными диэлектрической спектроскопии и структурного анализа.

Отдельного обсуждения требуют особые свойства поверхности водорастворимых суперпротонных кристаллов, которые следует учитывать при АСМ-исследовании в воздушной атмосфере. Необходимым условием для извлечения информации о структуре и локальных физических характеристиках является подготовка свежих сколов в условиях пониженной влажности воздуха и ее контроля (или в атмосфере азота в условиях специальных камер) и быстрое проведение экспериментов с чистой атомно-гладкой поверхностью. Способность поверхности скола деградировать требует одновременных быстрых неразрушающих измерений электрических и механических характеристик, как например в прыжковой АСМ, основанной на измерении силовых кривых и обработке сигнала в реальном времени [17].

На пути расширенного использования метода АСМ для изучения связей структура-свойства суперпротонных кристаллов имеются определенные сложности, связанные с ограниченным числом возможных объектов исследования. Новый суперпротонный кристалл $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$ оказывается скорее счастливым исключением из общих правил в силу того, что сегнетоэлектрический фазовый переход происходит при пониженных температурах, доступных для современных коммерческих приборов. Следует также отметить ограничения метода АСМ при проведении температурных измерений, связанные с невозможностью точного определения температуры начала фазового перехода в суперпротонную фазу. При измерении локальных ВАХ

нужна большая статистика, чтобы иметь возможность соотнести полученные данные с объемными. Тем не менее альянс электрических методов АСМ с классическим структурным анализом и диэлектрической спектроскопией открывает новые перспективы в физическом материаловедении суперпротонных кристаллов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность А.С. Калинину (NT-MDT Spectrum Instruments, Зеленоград) за измерения в прыжковой моде АСМ.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН и частично при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 1.2.П № 32. Эксперименты проводились с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Макарова И.П. // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 3. С. 432–439. [Makarova I.P. // Phys. Solid State. 2015. Vol. 57. P. 442–449.] <https://doi.org/10.1134/S1063783415030117>
- [2] Баранов А.И., Макарова И.П., Мурадян Л.А., Трегубченко А.В., Шувалов Л.А., Симонов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 3. С. 682–694. [Baranov A.I., Makarova I.P., Muradyan L.A., Tregubchenko A.V., Shuvalov L.A., Simonov V.I. // Kristallograf. 1987. Vol. 32. N 3. P. 682–694.]
- [3] Makarova I.P., Shuvalov L.A., Simonov V.I. // Ferroelectrics. 1988. Vol. 79. P. 111–116. DOI: 10.1080/00150198808229410
- [4] Soliman M., Ding Y., Tetard L. // J. Physics: Condens. Matter. 2017. Vol. 29. N 17. P. 173001 (1–24). DOI: 10.1088/1361-648X/aa5b4a
- [5] Oliver R.A. // Rep. Prog. Phys. 2008. Vol. 7. P. 076501 (1–37). DOI: 10.1088/0034-4885/71/7/076501
- [6] *Electrical Atomic Force Microscopy for Nanoelectronics* / Ed. Umberto Celano. NanoScience and Technology Springer. 2019. 408 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-15612-1>
- [7] Tolstikhina A.L., Gainutdinov R.V., Belugina N.V., Lashkova A.K., Kalinin A.S., Atepalikhin V.V., Polyakov V.V., Bykov V.A. // Physica B: Condens. Matter. 2018. Vol. 550. P. 332–339. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.025>
- [8] Everhardt A.S., Damerio S., Zorn J.A., Zhou S., Domingo N., Catalan G., Salje E.K.H., Chen L.-Q., Noheda B. // Phys. Rev. Lett. 2019. Vol. 123. P. 087603. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.087603>
- [9] Rodríguez T.R., García R. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. P. 449–451. <https://doi.org/10.1063/1.1663117>
- [10] Гайнутдинов Р.В., Толстикова А.Л., Лашкова А.К., Белугина Н.В., Шут В.Н., Мозжаров С.Е., Кашевич И.Ф. // ЖТФ. 2019. Т. 89. Вып. 11. С. 1692–1698. [Gainutdinov R.V., Tolstikhina A.L., Lashkova A.K., Belugina N.V., Shut V.N., Mozharov S.E., Kashevich I.F. // Tech. Phys. 2019. Vol. 64. N 11. P. 1602–1608.] DOI: 10.1134/S1063784219110094
- [11] Casalini R., Labardi M., Roland C.M. // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 146. P. 203315 (1–5). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4977785>
- [12] Selezneva E.V., Makarova I.P., Malyshkina I.A., Gavrilova N.D., Grebenev V.V., Novik V.K., Komornikov V.A. // Acta Cryst. B. 2017. Vol. 73. N 6. P. 1105–1113. <https://doi.org/10.1107/S2052520617012847>
- [13] Малышкина И.А., Селезнева Е.В., Макарова И.П., Гаврилова Н.Д. // Вестник Московского ун-та. Серия 3. Физика. Астрономия. 2019. № 4. С. 52–58. [Malyshkina I.A., Selezneva E.V., Makarova I.P., Gavrilova N.D. Moscow University Physics Bulletin. 2019. Vol. 74. P. 392–399.] <https://doi.org/10.3103/S002713491904012X>
- [14] Макарова И.П., Черная Т.С., Филаретов А.А., Васильев А.Л., Верин И.А., Гребенев В.В., Долбинина В.В. // Кристаллография. 2010. Т. 55. Вып. 3. С. 429–439. [Makarova I.P., Chernaya T.S., Filaretov A.A., Vasil'ev A.L., Verin I.A., Grebenev V.V., Dolbinina V.V. // Crystallogr. Rep. 2010. Vol. 55. P. 393–403.] <https://doi.org/10.1134/S1063774510030065>
- [15] Fukami T., Horiuchi K., Nakasone K., Furukawa K. // Jpn. J. Appl. Physics. 1996. Vol. 35(4A). P. 2253–2254.
- [16] Belugina N.V., Tolstikhina A.L., Gainutdinov R.V. // Ferroelectrics. 2001. Vol. 249. P. 237–255. DOI: 10.1080/00150190108226000
- [17] Интернет Ресурс NT-MDT Spectrum Instruments <https://www.ntmdt-si.ru/products/features/hybrid-mode>