Письма в ЖЭТФ, том 108, вып. 4, с. 236 – 242

Релаксационная кинетика изменения микротвердости кристаллов KDP после их экспозиции в магнитном поле

Е. В. Даринская[+], М. В. Колдаева[+], В. И. Альшиц[+1)], И. М. Притула[*], А. Э. Волошин[+]

[+]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова*
Федерального научно-исследовательского центра "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333 Москва, Россия

[*]*Институт Монокристаллов НАН Украины, 61001 Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 4 июля 2018 г.

Показано, что кристаллы дигидрофосфата калия после их экспозиции в магнитном поле $B = 0.8$ или 1.2 Тл в течение $t_\mathrm{m} = 7-90$ мин обратимо изменяют свою микротвердость. Оказалось, что меру магнитного воздействия удобно характеризовать величиной B^2t_m, поскольку вариация параметров, сохраняющая $B^2t_\mathrm{m} = \mathrm{const}$, не меняет результат. При $B^2t_\mathrm{m} < 10$ Тл^2 мин эффекта практически нет. Выше этого порога амплитуда изменений микротвердости растет, выходя на насыщение ~ 10 % при $B^2t_\mathrm{m} \approx 19$ Тл^2 мин. Образцы одного кристалла из секторов роста граней призмы и пирамиды по-разному реагируют на экспозицию. В первом случае они разупрочняются, во-втором – за стадией разупрочнения следует упрочнение, но в обоих случаях все заканчивается возвратом микротвердости к исходному уровню. В области B^2t_m от 19 до 37 Тл^2 мин амплитуды и длительности эффекта не меняются, но в узком интервале 37–43 Тл^2 мин происходит резкий рост времени жизни модифицированного состояния с переходом на новый уровень: "острые" пики полушириной ~ 2 сут превращаются в трапеции с шириной горизонтальной полки ~ 1–2 недель. Предложена физическая схема наблюдаемых эффектов.

DOI: 10.1134/S0370274X18160038

Введение. Сегнетоэлектрические кристаллы дигидрофосфата калия KH_2PO_4 (KDP) давно и широко известны, но продолжают привлекать к себе интерес, благодаря уникальному набору свойств, определяющих их применение в нелинейной оптике, оптоэлектронике, фотонике и т.д. [1, 2]. Замечено, что их физические характеристики весьма чувствительны к допированию примесями и наночастицами [3, 4]. Это касается и механических свойств этих кристаллов, в частности, их стойкости по отношению к лазерному разрушению [5–7]. С этой точки зрения, воздействовать на свойства кристалла через его примесную подсистему можно не только путем замены легирования, но и изменением состояния этой подсистемы.

Одним из относительно "свежих" способов такого воздействия является экспозиция кристалла в магнитном поле [8–12]. В результате такой экспозиции происходит изменение спинового состояния примесного комплекса, приводящее к снятию запрета на определенный электронный переход в системе, после которого комплекс радикально меняет свою конфигурацию, а значит и физические свойства кристалла чувствительные к легированию. Новое состояние примесного центра, как правило, является метастабильным, но может быть весьма долгоживущим. Согласно [13], выдержка кристалла KDP в магнитном поле 0.5 Тл в течение 1 ч приводит к заметному изменению его микротвердости на время ~ 3–4 сут.

К сожалению, в эксперименте [13] не изучалась кинетика эффекта при вариациях магнитной индукции B, времени экспозиции t_m, а также ориентации и примесного содержания кристалла. В настоящей работе будет показано, что эта кинетика имеет весьма неожиданный нетривиальный характер и радикально различается даже для образцов из одного и того же кристалла, вырезанных из разных секторов его роста. А время жизни трансформированных метастабильных состояний этих образцов может быть увеличено почти на порядок при переходе величины B^2t_m через весьма низкий порог ~ 40 Тл^2 мин.

1. Исследуемые кристаллы и методика экспериментов. В работе изучалось влияние предварительной магнитной обработки на микротвердость тетрагональных кристаллов KDP (класс $\bar{4}2m$), выращенных в Институте монокристаллов НАН Украины (г. Харьков) [14]. Образцы размером $5\times10\times1$ мм получались разделением пополам пластин $10 \times 10 \times 1$ мм, приготовленных в Харькове. Эти пластины вырезались из секторов роста разных граней призмы $\{100\}$ и пирамиды $\{101\}$ (рис. 1), но с одинако-

[1)]e-mail: valshits@mail.ru

Таблица 1. Различие примесного состава в образцах KDP, вырезанных из секторов роста призмы и пирамиды

Элемент	Содержание в кристалле, масс. %		Отношение
	Сектор призмы	Сектор пирамиды	призма/пирамида
Одновалентные примеси			
Na	$2.88 \cdot 10^{-4}$	$2.10 \cdot 10^{-4}$	1.37
Rb	$3.78 \cdot 10^{-5}$	$2.71 \cdot 10^{-5}$	1.39
Двухвалентные примеси			
Ba	$1.38 \cdot 10^{-3}$	$2.32 \cdot 10^{-4}$	5.95
Ca	$6.92 \cdot 10^{-4}$	$1.88 \cdot 10^{-5}$	36.81
Ni	$< 2.92 \cdot 10^{-4}$	$< 3.00 \cdot 10^{-4}$	0.97
Sr	$8.16 \cdot 10^{-5}$	$1.60 \cdot 10^{-5}$	5.10
Zn	$3.87 \cdot 10^{-5}$	$2.27 \cdot 10^{-5}$	1.70
Ti*	$< 2.56 \cdot 10^{-5}$	$< 2.63 \cdot 10^{-5}$	0.97
Mg	$2.15 \cdot 10^{-5}$	$1.98 \cdot 10^{-5}$	1.09
Zr*	$1.76 \cdot 10^{-5}$	$< 1.48 \cdot 10^{-6}$	11.89
Трехвалентные примеси			
Fe**	$4.90 \cdot 10^{-4}$	$2.45 \cdot 10^{-5}$	20.00
Al	$2.52 \cdot 10^{-4}$	$< 4.48 \cdot 10^{-7}$	562.50
B	$8.90 \cdot 10^{-5}$	$< 7.38 \cdot 10^{-5}$	1.21
Co	$5.34 \cdot 10^{-5}$	$3.63 \cdot 10^{-6}$	14.71
Cr**	$4.26 \cdot 10^{-5}$	$9.77 \cdot 10^{-6}$	4.36
Четырехвалентные примеси			
Si	$2.90 \cdot 10^{-4}$	$< 2.35 \cdot 10^{-4}$	1.23
Пятивалентные примеси			
As	$4.16 \cdot 10^{-4}$	$5.63 \cdot 10^{-4}$	0.74
Sb	$2.03 \cdot 10^{-4}$	$2.41 \cdot 10^{-5}$	8.42
Шестивалентные примеси			
Se	$< 4.75 \cdot 10^{-5}$	$< 4.87 \cdot 10^{-5}$	0.98
Mo*	$< 1.57 \cdot 10^{-5}$	$< 1.61 \cdot 10^{-5}$	0.98

*Может иметь валентность IV.
**Может иметь валентность II и VI.

вой кристаллографической ориентацией: их большая грань выбиралась ортогональной оси $z \parallel \bar{4}$, т.е. параллельной плоскости (001), а малые грани (100) и (010), перпендикулярными осям симметрии 2.

Анализ микропримесного состава исследованных образцов методом масс-спекрометрии с индуктивно связанной плазмой в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева показал, что общее количество катионных примесей в образце из сектора призмы значительно больше, чем в образце из сектора пирамиды. В таблице 1 частично приведены концентрации ряда примесей разной валентности в образцах из секторов призмы и пирамиды. Опущены примеси с концентрацией ниже 10^{-5} мас. % по обоим типам образцов.

Микротвердость образцов определялась с помощью специальной насадки на микроскоп Neophot-21. Нагрузка на индентор (пирамиду Виккерса) всегда была одинакова: 0.35 Н. Каждое экспериментальное значение микротвердости рассчитывалось стандартным способом по средней величине диагонали для 20 отпечатков индентора.

Оказалось, что после разрезания пластин микротвердость образцов меняется во времени в течение двух недель, а затем стабилизируется и сохраняется в течение всего периода исследований. Средние значения микротвердости вылежавшихся образцов из секторов призмы и пирамиды совпадали: $H_0 \approx 2.25$ ГПа. Эта величина и считалась исходной. Средний разброс значений начальной микротвердости $\sim 1\,\%$ тоже не различался для образцов двух типов.

2. Экспериментальные результаты. В работе изучались зависимости средней микротвердости образцов от величины индукции B приложенного магнитного поля, времени t_{m} выдержки образцов в поле и времени t, прошедшего после магнитной экспозиции кристаллов. Проверка показала, что экспозиция образцов обоих типов (из секторов призмы и пирамиды) в магнитном поле $\mathbf{B} \parallel z$ не влияет на микро-

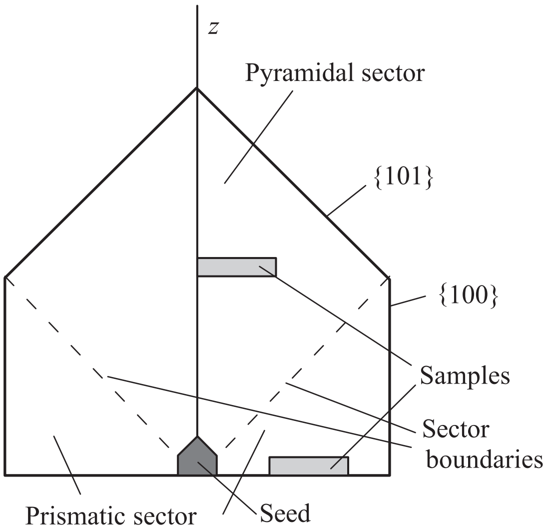

Рис. 1. Схема вырезания образцов из секторов роста граней призмы {100} и пирамиды {101} кристалла KDP

твердость. Все дальнейшие эксперименты проводились для ориентации вектора индукции **B** в базисной плоскости вдоль оси симметрии 2. Использовались два значения постоянного магнитного поля $B = 0.8$ или 1.2 Тл. Время экспозиции варьировалось в интервале $t_{\rm m} = 7{-}90$ мин. При этом величина $B^2t_{\rm m}$ изменялась в пределах 6.4–57.6 Тл^2 мин. Как будет показано, величина $B^2t_{\rm m}$ является удобным управляющим параметром в данных экспериментах.

На рисунке 2 представлена зависимость относительных изменений микротвердости $\Delta H/H_0$ (где $\Delta H = H - H_0$) от времени t, прошедшего после выдержки образцов обоих типов в магнитном поле для разных сочетаний индукции B и времени экспозиции $t_{\rm m}$, которые подбирались так, чтобы величина $B^2t_{\rm m}$ попадала в интервал 6.4–37.2 Тл^2 мин. Видно, что при низких значениях параметра $B^2t_{\rm m} \leq 10$ Тл^2 мин эффект магнитной экспозиции сказывается, скорее, в увеличении статистического разброса значений микротвердости до 3 % по сравнению с неэкспонированными образцами, для которых он составлял ~ 1 %. Однако уже при $B^2t_{\rm m} = 14.4$ Тл^2 мин довольно отчетливо проявляется различный характер зависимостей для образцов, вырезанных из разных секторов роста кристалла (см. кривые *1* на рис. 2a, b). В первом случае наблюдается пик разупрочнения: за 2 сут микротвердость достигает минимума, уменьшаясь на ~ 6 %, с возвратом еще через сутки до исходного фонового значения. Во втором случае за те же 3 суток реализуюся два пика, разупрочнения и упрочнения, с амплитудами $\sim 4{-}5$ %.

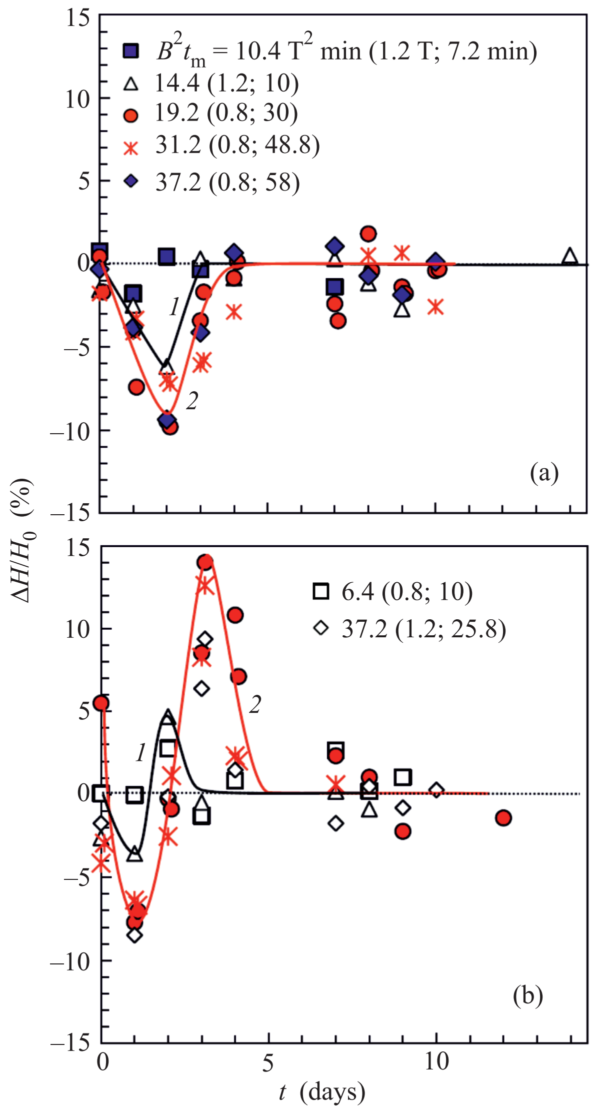

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость относительного отклонения микротвердости $\Delta H/H_0$ образцов из секторов роста призмы (a) и пирамиды (b) от времени t после магнитной экспозиции для серии значений $B^2t_{\rm m}$ в интервале 6.4–37.2 Тл^2 мин. (b) – Отдельно указаны только значения $B^2t_{\rm m}$, отсутствующие на (a). Кривые *1* и *2* описаны в тексте

С увеличением $B^2t_{\rm m}$ эффект растет и по амплитуде изменения микротвердости и по длительности стадий, но быстро выходит на насыщение. Как видно из рис. 2a, b, в довольно широком интервале $B^2t_{\rm m} = 19.2{-}37.2$ Тл^{2}мин стадии описываются универсальными кривыми *2*. Во всем этом интервале величина микротвердости образца из сектора призмы (рис. 2a) через 2 сут после выдержки в магнитном поле уменьшается примерно на 10 %, и еще через 1–2 сут релаксирует к исходному значению. А микротвердость образца, вырезанного из сектора пирамиды (рис. 2b) в тех же условиях через сутки образует минимум ~ 7–$8\,\%$, еще через сутки происходит возврат, а затем формируется пик упрочнения с максимумом $\sim 14\,\%$ через сутки и возвратом в течении следующих 1–2 сут к первоначальному значению.

Впрочем, довольно высокий уровень разброса измеренных значений микротвердости в образцах обоих типов через 7–9 сут после экспозиции (рис. 2), существенно превышающий фоновый разброс ($\sim 1\,\%$) до экспозиции, по-видимому, указывает на то, что к этому времени релаксация примесной структуры еще не завершена.

Более того, и сюрпризы деликатных процессов в изучаемых кристаллах после их магнитной экспозиции тоже пока не исчерпаны. Дальнейшие измерения при более высоких значениях параметра $B^2 t_{\rm m}$ показали, что в интервале $37 \le B^2 t_{\rm m} \le 43$ (Тл^2 мин) происходит переход к более глубокой трансформации примесной структуры, характеризующейся резким увеличением времени жизни магнитоиндуцированных метастабильных структурных состояний.

Увеличение $B^2 t_{\rm m}$ от 37.2 до 40.2 Тл^{2}мин приводит к резкому росту (фактически удвоению) времени существования измененного состояния микротвердости обоих образцов до ~ 9 сут (см. кривые *1* на рис. 3a, b). При дальнейшем увеличении $B^2 t_{\rm m}$ рост времени жизни продолжается. Но при переходе через уровень $B^2 t_{\rm m} = 43.2$ Тл^2 мин он прекращается, и возникают универсальные кривые *2* на рис. 3a, b, в равной степени относящиеся к целой серии значений параметра $B^2 t_{\rm m}$ вплоть до 57.6 Тл^2 мин. Заметим, что ключевой параметр $B^2 t_{\rm m} = 43.2$ Тл^{2}мин реализован при двух разных комбинациях сомножителей: $B_1 = 0.8$ Тл, $t_{\rm m1} = 67.5$ мин и $B_2 = 1.2$ Тл, $t_{\rm m2} = 30$ мин. При этом экспериментальные точки для микротвердости применительно к обоим типам образцов при всех временах t после их магнитной экспозиции хорошо согласуются для обеих комбинаций. Это и дало нам повод использовать $B^2 t_{\rm m}$ в качестве управляющего параметра (см. также следующий раздел).

Возвращаясь к рис. 3a, заметим, что для образца из сектора призмы характерна по-прежнему одна стадия разупрочнения, причем времена достижения минимума (~ 8–$10\,\%$) и возврата остаются неизменными ~ 2 сут, но теперь, вместо острого пика, мы имеем трапецию с почти горизонтальным основанием протяженностью в 14 сут при общей длительности стадии разупрочнения 17 сут. Изменения микротвердости образца из сектора пирамиды после аналогичного эксперимента тоже проходят в две стадии: трапеции разупрочнения и упрочнения длятся на этот

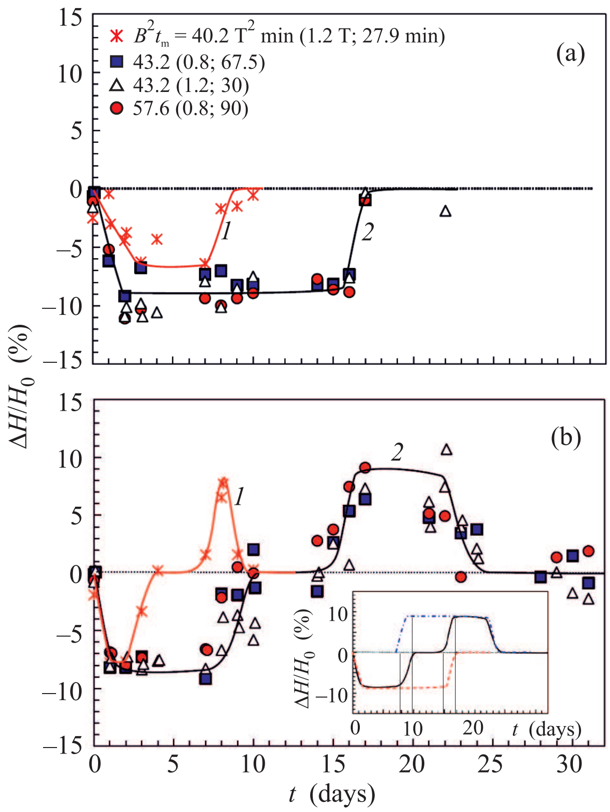

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость относительного отклонения микротвердости $\Delta H/H_0$ образцов из секторов роста призмы (a) и пирамиды (b) от времени t после магнитной экспозиции для серии значений $B^2 t_{\rm m}$ в интервале 40.2–57.6 Тл^{2}мин. На вставке к рис. (b) показана предположительная схема наложения и взаимной компенсации стадий разупрочнения и упрочнения. Кривые *1* и *2* описаны в тексте

раз по ~ 9 сут, причем их разделяет промежуточная стадия ~ 5 сут на уровне фона (рис. 3b). Общая длительность этих изменений составляет 23 сут.

3. Обсуждение. Кинетика изучаемых эффектов, по-видимому, определяется следующими процессами. Сначала в магнитном поле происходит спиновая эволюция радикальных пар в ряде примесных центров к состоянию, снимающему спиновый запрет на определенный электронный переход. Это приводит к структурной трансформации таких центров и нарушению локального равновесия в их окресности, что вызывает релаксационные диффузионные процессы в дефектной подсистеме кристалла и модификацию микротвердости. Ответим на ряд вопросов.

– *Почему величина $B^2 t_m$ служит в таких эффектах управляющим параметром?* Физически управляющим параметром в такого рода процессах должна быть величина, пропорциональная числу трансформированных центров за время экспозиции $t_{\rm m}$, например, произведение вероятности W спинового перехода в единицу времени на t_{m}. В случае дислокационного магнитопластического эффекта в кристаллах NaCl надежно установлено [8, 12], что применительно к центрам пиннинга на дислокациях $W \propto B^2$. Возможно, та же зависимость справедлива и для кристалла KDP, хотя это, скорее, надежда, чем уверенность. Такая надежда подкрепляется следующими соображениями. Почти пороговый переход к состоянию с резким увеличением времени жизни метастабильного состояния кристалла реализуется при двух разных сочетаниях поля и времени экспозиции $(B_{1,2}, t_{\mathrm{m}1,2})$, и, скорее всего, отвечает определенному числу преобразованных примесных центров, когда количество переходит в качество. Предположим, что в нашем случае $W \propto B^{\alpha}$. Тогда должно быть $B_1^{\alpha} t_{\mathrm{m}1} \approx B_2^{\alpha} t_{\mathrm{m}2}$, откуда

$$\alpha \approx \ln(t_{\mathrm{m}1}/t_{\mathrm{m}2})/\ln(B_2/B_1) \approx 2,$$

причем это относится к обоим типам образцов.

– *Что вызывает разницу в примесном содержании образцов из секторов призмы и пирамиды?* По данным кристаллохимического анализа [15] из-за структурных различий грань призмы {100} (рис. 1) кристалла KDP во время роста имеет отрицательный заряд – на нее выходят заряженные атомы кислорода групп $(\mathrm{PO_4})^{3-}$ (см. рис. 4a), а на гранях пирамиды {101} идет чередование фосфатных и калиевых слоев. В [16] при изучении структуры граней {101} и {100} на синхротронном источнике было показано, что поверхность грани пирамиды является монослойной, образованной только катионами K^+. Эти и другие данные объясняют повышенную адсорбцию катионных примесей при росте грани {100} и различие примесного состава в разных секторах роста. Сравнение, например, электрических свойств образцов из разных секторов роста кристаллов KDP указывает на различия в них проводимости и примесного состава [17]. Впрочем, микротвердость наших образцов из секторов роста призмы и пирамиды в исходном состоянии практически не отличается.

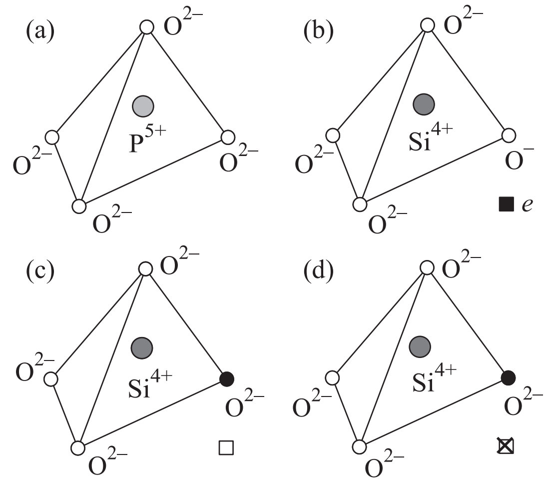

Рис. 4. Анионная группа $(\mathrm{PO_4})^{3-}$ (a) и ее дефектные формы: при замещении P $\to$ Si до магнитной экспозиции (b), и после нее при $B^2 t_{\mathrm{m}} < 37.2\,\text{Тл}^2\,\text{мин}$ (c) и $B^2 t_{\mathrm{m}} > 43.2\,\text{Тл}^2\,\text{мин}$ (d). Черный квадратик (b) отвечает электрону e, утраченному ионом O^{2-}, пустой квадратик (c) символизирует "дырку" после обратного захвата электрона на кислород; и перечеркнутая "дырка" (d) означает ее блокировку

– *Какого рода структурные трансформации в магнитном поле происходят в кристаллах KDP?* Конечно, возможные превращения дефектов в магнитном поле весьма многообразны. На этом этапе мы можем предложить лишь умозрительную модельную схему изучаемых процессов. Основным элементом структуры в KDP является группа $(\mathrm{PO_4})^{3-}$, которую обычно изображают в виде пирамиды с ионом P^{5+} в центре и анионами O^{2-} в вершинах (рис. 4a). Часть таких групп являются дефектными: в них фосфор замещен четырехвалентной примесью, например кремнием (рис. 4b), который присутствует примерно в одинаковых количествах в наших образцах обоих типов (табл. 1). При этом один из кислородов группы теряет электрон ($\mathrm{O}^{2-} \to \mathrm{O}^-$) для локальной электронейтральности. В магнитном поле оставшийся электрон может образовать радикальную пару с другим электроном в ближайшем окружении и, после спиновой эволюции этой пары в s-состояние, произойдет обратная реакция: $\mathrm{O}^- + e \to \mathrm{O}^{2-}$. Это и есть трансформированное метастабильное состояние дефектного комплекса $(\mathrm{SiO_4})^{4-}$ с находящейся рядом дыркой (рис. 4c). Впрочем, при достаточно большой "дозе" $B^2 t_{\mathrm{m}} > 43\,\text{Тл}^2\,\text{мин}$ магнитного воздействия, рядом с комплексом, по-видимому, образуется еще один центр другой структуры, который ликвидирует дырку. В результате захваченному электрону становится некуда возвращаться (рис. 4d), и время его жизни на метастабильном центре резко увеличивается.

– *Как в этой модели описываются наблюдаемые процессы в образцах двух типов?* Можно предположить, что метастабильные центры типа $(\mathrm{SiO_4})^{4-}$ в результате магнитной экспозиции образуются и в тех, и в других образцах. Последующая диффузия разупрочняющих дефектов полностью определяет изменение микротвердости образцов из сектора призмы. В образцах из сектора пирамиды этот процесс обеспечивает лишь первую стадию изменения микротвердости. Наряду с ним существует более медленная диффузия других, упрочняющих, дефектов, которые с некоторым запаздыванием приводят к увеличению микротвердости. При этом полное время метастабильного состояния кристаллов обоего типа, очевидно, определяется временем жизни трансформированного центра $(SiO_4)^{4-}$ в конфигурации рис. 4c (при $B^2t_m < 37$ Тл^2 мин) или рис. 4d (при $B^2t_m > 43$ Тл^2 мин). В первом случае эти времена практически совпадают, составляя $\sim$4–5 сут, а во втором – различаются: 17 и 23 сут для образцов из секторов призмы и пирамиды соответственно.

– *Что это за пауза между стадиями разупрочнения и упрочнения на рис. 3b?* По-видимому, в течении этих 5 суток в образце из сектора пирамиды происходит наложение и взаимная компенсация этих двух стадий, как схематически показано на вставке к рис. 3b в предположении об аддитивности воздействия на микротвердость двух диффузионных потоков.

Почему на рис. 2b упрочнение начинается на 2-е сутки, а на рис. 3b только на 15-е? Эти ситуации реализуются при $B^2t_m < 37$ Тл^2 мин и $B^2t_m > 43$ Тл^2 мин, когда диффузия упрочняющих дефектов стимулируется метастабильными возмущениями структуры типа показанных на рис. 4c, d, соответственно. Поэтому в рамках нашей модели первое возмущение должно быть гораздо более сильным стимулятором диффузии конкретных дефектов, чем второе. Это не значит, конечно, что упрочняющей диффузии нет при меньших временах. В свете упомянутого выше наложения (см. вставку к рис. 3b) эту стадию надо отсчитывать скорее от 7-х суток, а, может быть, и ниже. Просто накопление дефектов идет медленно, и их вклад в упрочнение маскируется сильным разупрочнением на первой стадии.

– *Отчего в более примесных образцах из сектора призмы нет стадии упрочнения?* Конечно, отсутствие в этих кристаллах второй стадии изменения микротвердости не означает, что в них нет носителей упрочнения, определяющих вторую стадию в образцах другого типа. Возможно, эти носители химически связаны с многочисленными катионными примесями, входящими в сектор призмы в гораздо больших, чем в сектор пирамиды, количествах (табл. 1), что подавляет или вовсе блокирует их диффузию.

4. Заключение. Таким образом, спин-зависимая трансформация структуры примесных центров в кристаллах KDP при их экспозиции в магнитном поле приводит к весьма нетривиальным последствиям для их микротвердости H, кинетика изменения которой после экспозиции радикально различается для образцов из секторов роста призмы и пирамиды. Скорость, величина и характер этих изменений зависят от "дозы" магнитного воздействия B^2t_m и времени t, прошедшего после экспозиции. Найдены две широкие области изменения B^2t_m, в каждой из которых формы зависимостей $H(t)$ остаются практически неизменными, сильно различаясь друг от друга. В первой области $B^2t_m = 19.2{-}37.2$ Тл^2 мин время жизни метастабильных состояний образцов с измененными значениями микротвердости составляет 4–5 сут для обоих типов кристаллов, а кривые $H(t)$ имеют форму пиков. Далее следует узкая область, где происходят резкие изменения всех кривых с переходом к новым стабильным зависимостям при $B^2t_m > 43.2$ Тл^2 мин. Здесь время жизни резко увеличивается, составляя 17 и 23 сут для образцов из секторов призмы и пирамиды соответственно, а пики вытягиваются в трапеции. Предложенная умозрительная модельная схема на качественном уровне хорошо описывает все эти особенности. Хотя, конечно, мы рассматриваем ее скорее как поясняющую версию, которую еще предстоит проверять, уточнять, конкретизировать, а, может быть, и заменять на другую.

Работа частично поддержана Министерством науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН и грантом Президиума РАН (Программа # 32 на 2018–2020 гг). Авторы благодарны Е.А. Петржик и Е.П. Ефремовой за полезные обсуждения; а также Е.Б. Рудневой и Т.Н. Турской за методическую помощь.

1. D. Xu and D. Xue, Physica B **370**, 84 (2005).
2. D. Wang, Sh. Wang, J. Wang, Ch. Shen, W. Li, P. Huang, H. Liu, and R.I. Boughton, Crystals **7**, 188 (2017)
3. D. Xu, D. Xue, and H. Ratajczak, J. Mol. Struct. **740**, 37 (2005).
4. V.G. Grachev, I.A. Vrable, G.I. Malovichko, I.M. Pritula, O.N. Bezkrovnaya, A.V. Kosinova, V.O. Yatsyna, V.Ya. Gayvoronsky, JAP **112**, 014315 (2012).
5. H. Yoshida, T. Jitsuno, H. Fujita, M. Nakatsuka, M. Yoshimura, T. Sasaki, and K. Yoshida, Appl. Phys. B **70**, 195 (2000).
6. I. Pritula, V. Gayvoronsky, M. Kolybaeva, V. Puzikov, M. Brodyn, V. Tkachenko, A. Kosinova, M. Kopylovsky, V. Tsurikov, and O. Bezkrovnaya, Opt. Mater. **33**, 623 (2011).
7. A.V. Kosinova, M.I. Kolybaeva, O.N. Bezkrovnaya, V.F. Tkachenko, E.V. Grishina, A.N. Levchenko, V.M. Puzikov, and I.M. Pritula, Cryst. Res. Technol. **49**, 965 (2014).

8. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, Кристаллография **48**, 826 (2003).
9. А. А. Урусовская, В. И. Альшиц, А. Е. Смирнов, Н. Н. Беккауэр, Кристаллография **48**, 855 (2003).
10. Ю. И. Головин, ФТТ **46**, 769 (2004).
11. Р. Б. Моргунов, УФН **174**, 131 (2004).
12. V. I. Alshits, E. V. Darinskaya, M. V. Koldaeva, and E. A. Petrzhik, in *Dislocations in Solids*, ed. by J. P. Hirth, Elsevier, Amsterdam (2008), v. 14, p. 333.
13. А. Е. Смирнов, Н. Н. Беккауер, А. Э. Волошин, ФТТ **47**, 1253 (2005).
14. В. М. Пузиков, И. М. Притула, М. И. Колыбаева, *Влияние внешних воздействий на структурно-чувствительные свойства монокристаллов группы KDP*, ИСМА, Харьков (2009), 228 с.
15. Т. А. Еремина, В. А. Кузнецов, Т. М. Охрименко, Н. Г. Фурманова, Кристаллография **41**(4), 717 (1996).
16. S. A. de Vries, P. Goedtkindt, S. L. Bennett, J. J. De Yoreo, W. J. P. van Enckevort, P. Bennema, and E. Vlieg, Phys. Rev. Lett. **80**(10), 2229 (1998).
17. Е. Д. Якушкин, Е. П. Ефремова, А. И. Баранов, Кристаллография **46**, 904 (2001).