

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ
ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԿԻՐԱՊԱԿԱՆ ՊՐՈԲԼԵՄՆԵՐԻ ԻՆՍԻՏՈՒՏԻ

ԴԱՆՂՅԱՆ ԱՍՏՂԻԿ ԱՆԴՐԱՆԻԿԻ

ԱՄԻՆՈԹԹՈՒՆԵՐԻ ԽԱՌԱՊԵԿՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԼԻԹԻՈՒՄԻ ՅՈՒԱՏԻ
ՄԻԱԲՅՈՒՐԵԼՆԵՐԻ ԱՃԵՑՈՒՄԸ ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ա.04.07 - «Կոնդենսացված վիճակի ֆիզիկա» մասնագիտությամբ
ֆիզիկամաթեմատիկական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի
հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ - 2026

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНЫХ ПРОБЛЕМ ФИЗИКИ

ДАНГЯН АСТГИК АНДРАНИКОВНА

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЙОДАТА ЛИТИЯ В
ПРИСУТСТВИИ ПРИМЕСЕЙ АМИНОКИСЛОТ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»

ЕРЕВАН - 2026

**Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Ֆիզիկայի կիրառական
պրոբլեմների ինստիտուտում**

Գիտական դեկանալիքար՝

ֆ.մ.գ.թ. **Ա.Վ. Աթանեսյան**

Պաշտոնական ընդունմախոսներ՝

ֆ.մ.գ.դ., պրոֆեսոր **Վ.Գ. Թրունի**

ֆ.մ.գ.թ. **Վ.Պ. Մկրտչյան**

Առաջատար կազմակերպություն՝ «Ա. Բ. Ալիխանյանի Անվան Ազգային Գիտական Լաբորատորիա (Երևանի Ֆիզիկայի Ինստիտուտ)» հիմնադրամ

Ատենախոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2026թ.-ի փետրվարի 19-ին ժամը 14:00-ին, ՀՀ ԳԱԱ Ֆիզիկայի կիրառական պրոբլեմների ինստիտուտի ֆիզիկայի 053 մասնագիտական խորհրդի նիստում: Հասցե՝ ք. Երևան 0014, Հր. Ներսիսյանի փ. 25:

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ ՖԿՊԻ գրադարանում:
Սեղմագիրն առարված է 2026թ հունվարի 15-ին

Մասնագիտական խորհրդի
գիտական քարտուղար՝



ֆիզ.մաթ. գիտ. թեկնածու,
Հ.Ֆ. Խաչատրյան

Тема диссертации утверждена Институтом прикладных проблем физики НАН РА

Научный руководитель: **кандидат физ.-мат. наук, А.К. Атанесян**

Официальные оппоненты: **доктор физ.-мат. наук, профессор К.Г. Труни
кандидат физ.-мат. наук В.П. Мкртчян**

Ведущая организация: Фонд «Национальная научная лаборатория им. А.И. Алиханяна (Ереванский институт физики)»

Зашита диссертации состоится 19-го февраля 2026 года в 14:00 на заседании специализированного совета по физике 053 Института прикладных проблем физики НАН РА по адресу Ереван, 0014, ул. Гր. Нерсесяна, 25.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИППФ.

Автореферат разослан 15-го января 2026 г.

Ученый секретарь



кандидат физ.-мат. наук,

специализированного совета

Г. Ф. Խաչատրյան

ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Актуальность исследования

Быстрое развитие современных оптических систем связи, лазерной техники и оптоэлектроники обусловило возрастание интереса к нелинейным оптическим (НЛО) материалам и, в частности, к функциональным кристаллическим системам с управляемыми оптическими, электрическими и механическими свойствами. В этом контексте особое внимание в физике твёрдого тела и материаловедении уделяется исследованию нецентросимметричных кристаллов, способных эффективно преобразовывать параметры электромагнитного излучения. Среди таких материалов значительный научный и практический интерес представляют йодат лития (LiIO_3), обладающий выраженными нелинейно-оптическими, пьезоэлектрическими и пироэлектрическими свойствами. Благодаря совокупности этих характеристик монокристаллы гексагональной модификации йодата лития ($\alpha\text{-LiIO}_3$) нашли применение в нелинейной оптике, лазерной технике, сенсорных и оптоэлектронных устройствах.

Одним из перспективных и в то же время недостаточно изученных способов целенаправленной модификации свойств применяемых кристаллов является введение органических примесей, в частности, аминокислот в маточный раствор в процессе роста кристаллов. Аминокислоты, обладая выраженной дипольной природой и функциональными группами NH_2 , COOH и CH , способны активно взаимодействовать с ионной подсистемой кристалла, влиять на процессы зарождения и роста. Введение аминокислот в маточный раствор приводит к изменению кинетики кристаллизации, морфологии кристаллов, а также их оптических, нелинейно-оптических и механических характеристик.

Экспериментальные данные, полученные для ряда неорганических и органо-неорганических кристаллов, свидетельствуют о том, что присутствие аминокислотных примесей может приводить к увеличению оптической прозрачности, усилению генерации второй гармоники, росту порога лазерного разрушения, уменьшению диэлектрических потерь и повышению степени совершенства реальной кристаллической структуры. Однако для монокристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$ исследования влияния аминокислотных примесей на процессы роста, структурные особенности и физические свойства до настоящего времени практически отсутствуют.

В связи с этим актуальность настоящей работы обусловлена комплексным исследованием влияния аминокислотных примесей на рост, структурное состояние и физические свойства монокристаллов йодата лития, а также установлением корреляции между условиями введения аминокислотных

примесей, изменениями кристаллической структуры и функциональными характеристиками материала. Полученные результаты расширяют фундаментальные представления о возможностях органо-неорганической модификации нецентросимметричных кристаллов и могут служить научной основой для разработки новых функциональных материалов с заданными свойствами, перспективных для применения в нелинейной оптике, фотонике, сенсорике и современных оптоэлектронных устройствах.

Цель работы

Основной целью диссертационной работы является попытка улучшения физических и физико-химических свойств монокристалла α -LiIO₃, а также повышение степени совершенства его реальной структуры за счёт введения примесных количеств аминокислот в маточный раствор йодата лития.

Для достижения представленной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Вырастить монокристаллы гексагональной модификации йодата лития из низкотемпературных водных растворов в присутствии примесных количеств аминокислот.
2. Исследовать физические свойства монокристаллов α -LiIO₃, выращенных в присутствии аминокислотных примесей и провести сравнительный анализ со свойствами монокристаллов чистого α -LiIO₃.
3. Выявить те аминокислоты и их оптимальные концентрации в маточном растворе, при которых наблюдается улучшение физических свойств выращенных монокристаллов и повышение степени совершенства их реальной кристаллической структуры.
4. Предложить причину и возможный механизм улучшения физических свойств монокристаллов α -LiIO₃, выращенных в присутствии аминокислотных примесей.

Научная новизна

1. Впервые из низкотемпературных водных растворов были выращены монокристаллы гексагональной модификации йодата лития в присутствии аминокислотных примесей L-аргинина, L-аланина, L-нитроаргинина и глицина в концентрациях 1, 3 и 5 моль %.
2. Установлено, что концентрация 5 моль % является оптимальной, при которой присутствие аминокислотных примесей не приводит к изменению кристаллической решётки выращенных кристаллов, однако оказывает влияние на их физические свойства.

3. Впервые выполнена экспериментальная оценка ширины запрещённой зоны как для чистых кристаллов α -LiIO₃, так и для кристаллов α -LiIO₃, выращенных в присутствии аминокислотных примесей L-аргинина, L-аланина, L-нитроаргинина и глицина. Установлено изменение энергии запрещённой зоны при наличии аминокислотных примесей.
4. Получено усиление эффективности генерации второй гармоники кристаллов α -LiIO₃, выращенных в присутствии аминокислотных примесей L-аргинина, L-аланина, L-нитроаргинина и глицина.
5. Впервые показано, что присутствие аминокислотных примесей L-аргинина, L-аланина, L-нитроаргинина и глицина приводит к увеличению скорости роста кристаллов α -LiIO₃, к увеличению оптической прозрачности, а также к улучшению их механических и тепловых свойств.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Выращивание монокристаллов α -LiIO₃ из низкотемпературных водных растворов в присутствии аминокислотных примесей различной концентрации.
2. Выявление оптимальных концентраций аминокислотных примесей увеличивающихся скорость роста кристаллов.
3. Результаты рентгеноструктурного анализа, полученные методами порошковой и монокристальной рентгеновской дифракции, для монокристаллов α -LiIO₃, выращенных в присутствии аминокислотных примесей.
4. Экспериментальные результаты исследований монокристаллов α -LiIO₃, выращенных в присутствии аминокислотных примесей методами ИК и УФ-видимой спектроскопии.
5. Результаты определения ширины запрещенной зоны как для чистых монокристаллов α -LiIO₃, так и для монокристаллов α -LiIO₃, выращенных в присутствии аминокислотных примесей.
6. Результаты по усилиению эффективности генерации второй гармоники кристаллов α -LiIO₃, выращенных в присутствии аминокислотных примесей L-аргинина, L-аланина, L-нитроаргинина и глицина.

Практическая значимость

Расширение областей применения функциональных кристаллических материалов в современных направлениях прикладной физики и материаловедении сопровождается возрастающими требованиями к качеству, управляемости свойств и структурному совершенству

моноокристаллов. В этом контексте выращивание и исследование моноокристаллов гексагональной модификации йодата лития (α -LiIO₃) в присутствии примесных количеств аминокислот, проведенное в данной диссертационной работе представляет значительный практический интерес, поскольку позволяет рассматривать органо-неорганическую модификацию как эффективный технологический подход к управлению процессом кристаллизации и формированием физических свойств материала.

Личный вклад

Все научные результаты, изложенные в диссертации, получены автором самостоятельно либо в соавторстве при её непосредственном участии. На всех этапах работы автор принимала участие в проведении экспериментов и анализе полученных данных. Основная экспериментальная часть работы выполнена автором. Обсуждение задач исследования и результатов экспериментов, а также окончательная редакция всех научных статей, выносимых на защиту научных положений и выводов диссертационной работы, проводились совместно с научным руководителем и сотрудниками лаборатории.

Объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения, изложенных на 123 страницах, включая 33 рисунков, 9 таблиц и списка литературы из 183 наименований.

Представление диссертационной работы

Основные результаты работы были представлены на следующих международных конференциях: *Optics and Its Applications in Quantum Technologies, Armenian-German WE-Heraeus-Seminar, 26 Sep - 30 Sep 2025, Armenia, Yerevan, XLV Max Born Symposium: 13th International Symposium "Optics & its applications", June 27- July 1, 2025, Wroclaw, Poland, 66th Polish Crystallographic Meeting, June 25 – 27, 2025, Wroclaw, Poland, IV International Scientific School for Radiation Physics and Related Applications named after Academician Alpic Mkrtchyan, 16-21 June, 2025, Yerevan-Gyumri, Armenia, The 12th International Symposium "Optics & its applications", 15-19 October, 2024, Armenia, Yerevan, III International Scientific School-Conference on Acoustophysics named after Academician A. R. Mkrtchyan, 24 – 28 June, 2024, Yerevan – Sevan, The 8th European Conference on Crystal Growth, 21-25 July, 2024, Warsaw, Poland, International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-20), 30 July – 4 August, 2023, Naples, Italy, XIV International Symposium "Radiation from Relativistic Electrons in Periodic Structures" & VIII International Conference "Electron, Positron, Neutron and X-ray Scattering under the External Influences, 18 - 22 September, 2023, Armenia, Tsaghkadzor, The International Scientific School-Conference on Acoustophysics named after Academician A.R.*

Публикации

Основные результаты диссертационной работы полностью отражены в 5 научных публикациях, в том числе в 3 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Две статьи опубликованы без соавторов. Список опубликованных работ представлен в конце авторефера.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы, определяется цель работы, новизна и практическая значимость представленной работы, перечисляются основные положения защиты, приводится структура работы и список опубликованных работ по теме диссертации.

В главе 1 представлен обзор литературы по теме диссертационной работы. Она состоит из 4 подразделов. Кристаллы, обладающие нелинейно-оптическими, пьезоэлектрическими, пироэлектрическими и акустооптическими свойствами, широко применяются в современной оптоэлектронике, фотонике, лазерной технике и телекоммуникациях. Среди них особое место занимает гексагональная модификация йодата лития (α -LiIO₃), которая благодаря своей нецентросимметричной структуре характеризуется высокой нелинейно-оптической активностью и широким диапазоном оптической прозрачности [1].

Литературные данные свидетельствуют о существовании различных модификаций LiIO₃, формирование которых зависит от условий роста, pH раствора и температуры. Подробно изучены кристаллическая структура α -LiIO₃, а также его оптические, пьезоэлектрические, акустические и тепловые свойства и методы выращивания. Вместе с тем отмечаются характерные недостатки α -LiIO₃, такие как гигроскопичность, сравнительно низкая механическая твёрдость и низкий порог лазерного повреждения.

В литературе широко представлены исследования по улучшению физических свойств кристаллов KDP, ADP и LiNbO₃ выращенных в присутствии неорганических и органических примесей, в частности аминокислот [2-4]. Показано, что аминокислотные примеси способны существенно повысить скорость роста кристаллов, оптическую прозрачность, эффективность генерации второй гармоники и механическую устойчивость без изменения кристаллической решётки [5,6].

В то же время анализ литературных данных показывает, что практически отсутствуют систематические исследования, направленные на улучшение

физических свойств гексагональной модификации йодата лития выращенных в присутствии аминокислотных примесей. Данное обстоятельство определяет актуальность и научную новизну настоящей диссертационной работы.

Во второй главе диссертации представлены исходные материалы, оборудование и экспериментальные методы, применённые в ходе выполнения работы. В качестве основного материала использован йодат лития, а в качестве органических примесей — аминокислоты L-аргинин, L-аланин, L-нитроаргинин, глицин и L-гистидин, обладающие высокой растворимостью в воде и амфотерными свойствами.

Описаны методы выращивания монокристаллов йодата лития из водных растворов — метод изотермического испарения и метод конвекционных потоков, а также конструктивные особенности применяемых кристаллизаторов. Особое внимание удалено обеспечению высокой чистоты растворов, точному контролю pH и температуры, а также подготовке затравочных кристаллов.

В главе изложены применённые методы физического исследования, включая инфракрасную спектроскопию, монокристальную и порошковую рентгеновскую дифракцию, ультрафиолетово-видимую спектроскопию, порошковый метод генерации второй гармоники, методы термического анализа (TG/DTA/DSC) и измерения микротвёрдости по Виккерсу. Приведены основные условия проведения измерений и используемое оборудование.

Данный раздел обеспечивает достоверность и воспроизводимость экспериментальных результатов, представленных в последующих главах диссертации.

В третьей главе диссертации изложены результаты выращивания монокристаллов гексагональной модификации йодата лития α -LiI₃ из низкотемпературных водных растворов методом изотермического испарения. Для обеспечения стабильных и воспроизводимых условий роста использовались специально модифицированные кристаллизаторы, позволяющие регулировать скорость испарения растворителя и исключать резкие изменения степени пересыщения раствора.

Высокая степень чистоты маточного раствора достигалась методом многократной перекристаллизации по Розину, что является необходимым условием для получения оптически однородных и дефектно-минимизированных монокристаллов.



Рис. 1. Выращенные монокристаллы α -Li $_{2}$ O $_{3}$, α -Li $_{2}$ O $_{3}$:L-Arg, α -Li $_{2}$ O $_{3}$:L-Ala, α -Li $_{2}$ O $_{3}$:L-NNA и α -Li $_{2}$ O $_{3}$:Gly.

Оптимальные параметры роста выбирались на основании литературных данных и предварительных экспериментов и составляли pH = 1,83 и T = 36,6°C, что обеспечивает формирование именно гексагональной (α) модификации Li $_{2}$ O $_{3}$ и предотвращает образование β - и γ -фаз.

В ходе экспериментов в маточный раствор вводились аминокислотные примеси L-аргинина, L-аланина, L-нитроаргинина и глицина в концентрациях 1, 3 и 5 моль %. Установлено, что концентрация 5 моль % является оптимальной: при меньших концентрациях влияние примесей выражено слабо, тогда как при более высоких концентрациях ухудшается качество выращиваемых кристаллов вследствие ограниченной растворимости отдельных аминокислот.

Аминокислоты вводились в раствор после закрытия фантомной части кристалла, что исключало их накопление в фантоме и способствовало включению примесей непосредственно в растущий кристалл. В присутствии аминокислот зафиксировано существенное увеличение скорости роста (Таблица 1), особенно вдоль полярной оси Z, а также заметное ускорение роста вдоль осей X и Y, что является нетипичным для чистого α -Li $_{2}$ O $_{3}$.

Таблица 1. Скорости роста и размеры выращенных монокристаллов.

Монокристалл	Скорость роста после введения аминокислот (мм/сут).	Размеры кристаллов после 80 суток выращивания (мм).
α -Li $_{2}$ O $_{3}$	0.001 x 0.001 x 0.45	30.08 x 30.08 x 38.0
α -Li $_{2}$ O $_{3}$:L-Arg	0.005 x 0.005 x 0.53	30.28 x 30.28 x 42.0
α -Li $_{2}$ O $_{3}$:L-Ala	0.006 x 0.006 x 0.60	30.33 x 30.33 x 45.5
α -Li $_{2}$ O $_{3}$:L-NNA	0.005 x 0.005 x 0.56	30.28 x 30.28 x 43.5
α -Li $_{2}$ O $_{3}$:Gly	0.004 x 0.004 x 0.50	30.23 x 30.23 x 40.5

Полученные результаты указывают на то, что аминокислоты действуют как модификаторы поверхности кристалла, увеличивая ионную силу раствора и снижая энергетический барьер встраивания частиц в кристаллическую грань.

Для выявления характера взаимодействия аминокислот с матрицей α -LiO₃ моноокристаллы, выращенные в присутствии примесей, были исследованы методом инфракрасной спектроскопии с использованием метода вазелиновой суспензии. Анализ ИК-спектров показал сохранение характерных полос поглощения, соответствующих колебаниям IO₃⁻ групп, что свидетельствует о сохранении кристаллической матрицы йодата лития.

Одновременно в ИК-спектрах кристаллов, выращенных в присутствии аминокислот, зафиксированы дополнительные полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям ν (N-H), δ (N-H), ν (O-H) и CH₂ групп, характерных для соответствующих аминокислот. Наличие этих полос подтверждает включение аминокислотных примесей в кристаллы, при этом отсутствие новых интенсивных полос, характерных для образования отдельных фаз, указывает на то, что аминокислоты не образуют самостоятельных соединений, а присутствуют в структуре в виде примесей.

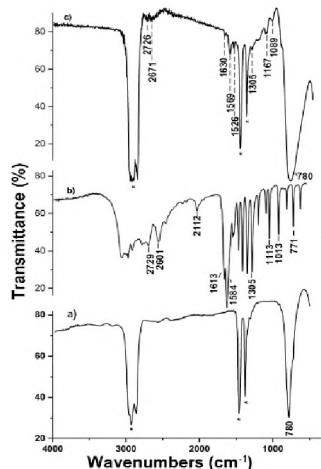


Рис. 2. ИК-спектры материалов:
a) α -LiO₃, b) L-Arg, c) α -LiO₃:L-Arg.

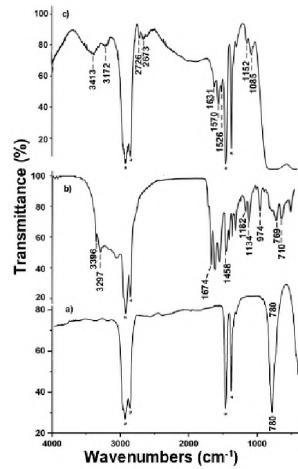


Рис. 3. ИК-спектры материалов:
a) α -LiO₃, b) L-Ala, c) α -LiO₃:L-Ala.

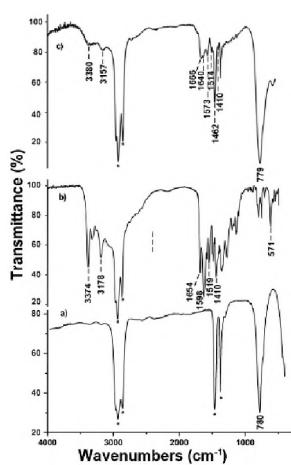


Рис. 4. ИК-спектры материалов: a) α -LiIO₃, b) L-NNA, c) α -LiIO₃:L-NNA.

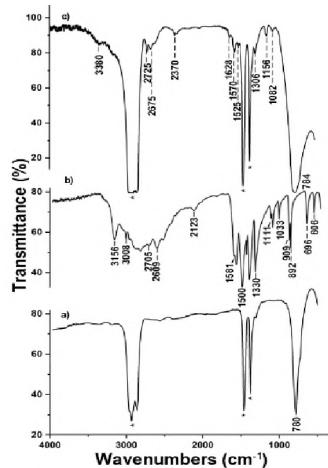


Рис. 5. ИК-спектры материалов: a) α -LiIO₃, b) Gly, c) α -LiIO₃:Gly

Структурное состояние выращенных монокристаллов исследовано методами монокристальной и порошковой рентгеновской дифракции. Результаты показали, что все образцы, включая кристаллы, выращенные в присутствии аминокислотных примесей, кристаллизуются в гексагональной сингонии и принадлежат пространственной группе Р6₃.

Таблица 2. Параметры кристаллической решётки выращенных монокристаллов.

	α -LiIO ₃	α -LiIO ₃ : L-Ala	α -LiIO ₃ : Gly	α -LiIO ₃ : L-Arg	α -LiIO ₃ : L-NNA
a (Å)	5.4587(7)	5.4592(7)	5.4629(7)	5.4589(9)	5.4667(10)
b (Å)	5.4587(5)	5.4592(7)	5.4629(6)	5.4589(7)	5.4667(8)
c (Å)	5.1353(6)	5.1359(9)	5.1336(6)	5.1329(9)	5.1446(11)
$\alpha = \beta$ (°)	90	90	90	90	90
γ (°)	120	120	120	120	120
V (Å ³)	132.52(3)	132.52(3)	132.68(3)	132.47(4)	133.15(5)

Параметры элементарной ячейки и объём ячейки для модифицированных образцов практически совпадают с соответствующими параметрами чистого $\alpha\text{-LiIO}_3$, что свидетельствует об отсутствии существенных искажений кристаллической решётки (Таблица 2). Порошковые рентгенограммы всех образцов имеют монофазный характер, при этом дополнительных дифракционных максимумов не обнаружено (Рис. 6).

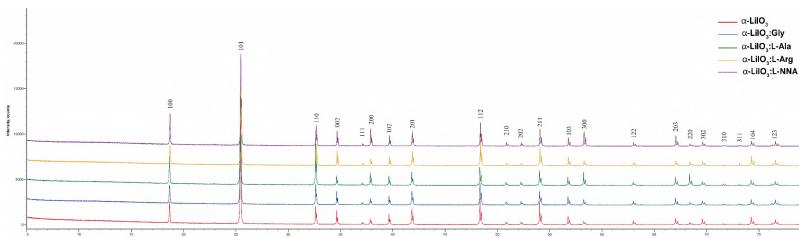


Рис.6. Порошковые рентгенодифракционные картины кристаллов α -LiIO₃, выращенных в чистом виде и в присутствии аминокислотных примесей L-аланина, L-аргинина, L-нитроаргинина и глицина.

В то же время в дифракционных картинах зафиксированы изменения интенсивностей отдельных отражений при одинаковых углах 20, что связано с изменением структурного фактора. Эти изменения интерпретированы как результат присутствия аминокислотных примесей, влияющих на распределение электронной плотности в элементарной ячейке. Совокупный анализ данных ИК-спектроскопии и рентгеноструктурных исследований позволяет заключить, что аминокислоты включаются в структуру α -LiO₃ в форме межузельного легирования или включений, не нарушая основную кристаллическую матрицу.

В третьей главе также представлены результаты синтеза и исследования новых соединений йодата лития — $(\text{H}_3\text{O})\text{Li}_2(\text{IO}_3)_3$ и $\text{Li}_2(\text{IO}_3)_2\text{HIO}_3$, полученных в системе $\text{LiIO}_3\text{--HIO}_3\text{--H}_2\text{O}$ в присутствии аминокислот, выполнявших роль катализаторов.

Монокристаллы $(\text{H}_3\text{O})\text{Li}_2(\text{IO}_3)_3$ были выращены методом испарения при постоянной температуре и исследованы методами FT-IR-спектроскопии, термического анализа и монокристальной рентгеновской дифракции. Установлено, что данное соединение кристаллизуется в моноклинной кристаллической системе (пространственная группа $P2_1/n$) и обладает

уникальной структурой, содержащей катион гидроксония (H_3O^+), ранее не зафиксированный в структуре металлических йодатов.

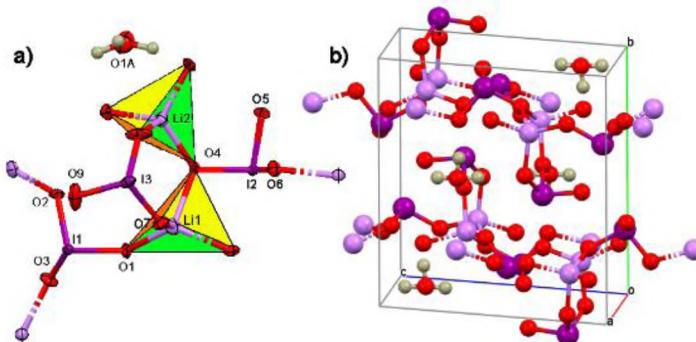


Рис.7. Независимая часть элементарной ячейки кристалла $(\text{H}_3\text{O})\text{Li}_2(\text{IO}_3)_3$ (а) и изображение упаковки кристалла (б).

Показано, что при нагревании до 230°C соединение $(\text{H}_3\text{O})\text{Li}_2(\text{IO}_3)_3$ теряет связанный воду и превращается в $\text{Li}_2(\text{IO}_3)_2\text{HPO}_4$, которое при дальнейшем нагревании разлагается при температуре около 359°C. Исследования оптической прозрачности показали, что $(\text{H}_3\text{O})\text{Li}_2(\text{IO}_3)_3$ прозрачен в диапазоне 280–1100 нм, что представляет интерес для возможных оптоэлектронных применений.

Четвёртая глава посвящена комплексному исследованию оптических, нелинейно-оптических, механических и термических свойств монокристаллов α - LiIO_3 , выращенных в чистом виде и в присутствии аминокислотных примесей L-аргинина, L-аланина, L-нитроаргинина и глицина.

Оптические исследования проведены в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной спектральных областях.

Полученные результаты показали, что монокристаллы, выращенные в присутствии аминокислотных примесей, характеризуются повышенной оптической прозрачностью в видимой и ближней инфракрасной областях по сравнению с чистым α - LiIO_3 .

Анализ спектров поглощения и построение графиков Таука позволили впервые экспериментально определить ширину оптической запрещённой зоны кристаллов α - LiIO_3 .

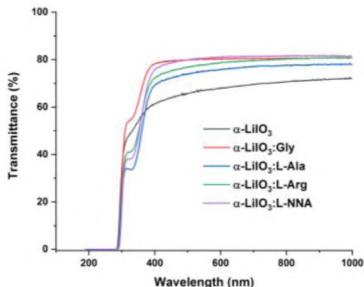


Рис.8. Кривые оптической прозрачности выращенных моно-кристаллов в ультрафиолетовой и видимой спектральных областях.

Установлено, что для чистого кристалла значение ширины запрещённой зоны составляет около 4.15 эВ, тогда как для кристаллов, выращенных в присутствии аминокислотных примесей, оно уменьшается до ~3.2 эВ. Наблюдаемое сужение запрещённой зоны обусловлено появлением локальных электронных состояний в кристаллической решётке и модификацией электронной структуры материала.

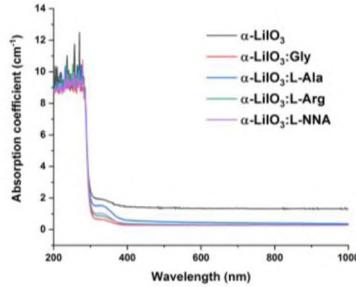


Рис.9. Зависимости коэффициента поглощения выращенных монокристаллов от длины волн.

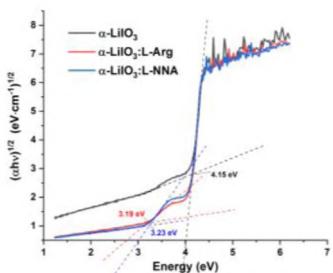


Рис.10. График Таука для кристаллов LiIO_3 , $\text{LiIO}_3:\text{L-Arg}$ и $\text{LiIO}_3:\text{L-NNA}$ при определении ширины запрещённой зоны в случае прямых оптических переходов.

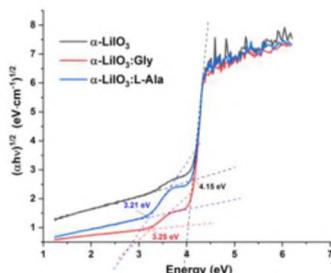


Рис.11. График Таука для кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$, $\alpha\text{-LiIO}_3:\text{L-Ala}$ и $\alpha\text{-LiIO}_3:\text{Gly}$ при определении ширины запрещённой зоны в случае прямых оптических переходов.

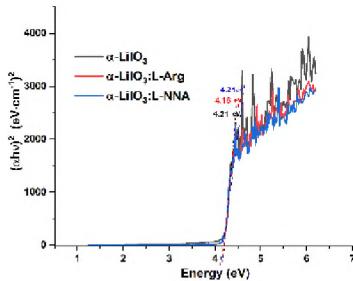


Рис.12. График Тaucка для кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$, $\alpha\text{-LiIO}_3\text{:L-Arg}$ и $\alpha\text{-LiIO}_3\text{:L-NNA}$ при определении ширины запрещённой зоны в случае непрямых оптических переходов.

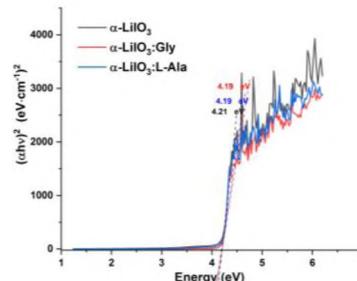


Рис.13. График Тaucка для кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$, $\alpha\text{-LiIO}_3\text{:L-Ala}$ и $\alpha\text{-LiIO}_3\text{:Gly}$ при определении ширины запрещённой зоны в случае непрямых оптических переходов.

Исследования нелинейно-оптических свойств показало, что эффективность генерации второй гармоники у кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$, выращенных с аминокислотными примесями, существенно возрастает по сравнению с чистым кристаллом. Наиболее выраженное увеличение нелинейно-оптического отклика наблюдается для образцов, выращенных в присутствии L-аланина и L-нитроаргинина, что связано с особенностями их молекулярной структуры, повышенной поляризуемостью и усилением нецентросимметричности кристаллической среды. Установлено, что рост нелинейно-оптической эффективности коррелирует с уменьшением ширины запрещённой зоны, что свидетельствует о тесной взаимосвязи оптических и нелинейно-оптических свойств.

Таблица 3. Сравнительная таблица эффективности генерации второй гармоники выращенных монокристаллов.

Образцы	Среднее значение $I^{2\omega}$	$I^{2\omega}$	$I^{2\omega}$
		$\frac{I^{2\omega}}{I^{2\omega}_{\text{LiIO}_3}}$	$\frac{I^{2\omega}}{I^{2\omega}_{\text{KDP}}}$
$\alpha\text{-LiIO}_3$	23.449	1	2.140
$\alpha\text{-LiIO}_3\text{:L-Ala}$	37.141	1.584	3.390
$\alpha\text{-LiIO}_3\text{:Gly}$	29.901	1.275	2.729
$\alpha\text{-LiIO}_3\text{:L-Arg}$	31.835	1.358	2.906
$\alpha\text{-LiIO}_3\text{:L-NNA}$	35.019	1.493	3.152

Механические свойства кристаллов исследованы методом микротвёрдости по Виккерсу в широком диапазоне нагрузок. Установлено, что монокристаллы α -LiIO₃, выращенные в присутствии аминокислотных примесей, характеризуются повышенными значениями микротвёрдости и предела текучести по сравнению с чистым кристаллом.

Таблица 4. Усреднённые значения твёрдости по Виккерсу, индекса Мейера и предела текучести чистого α -LiIO₃ и α -LiIO₃, выращенного в присутствии аминокислотных примесей.

Образцы	α -LiIO ₃	α -LiIO ₃ : L-Arg	α -LiIO ₃ : L-NNA	α -LiIO ₃ : L-Ala	α -LiIO ₃ : Gly
\bar{Hv} (кг·с/мм ²)	217.50	253.63	234.44	222.69	241.19
\bar{Hv} (ГПа)	2.13	2.49	2.30	2.18	2.37
n	2.57	2.09	1.88	1.90	1.69
σ_y (ГПа)	0.71	0.83	0.77	0.73	0.79

Одновременно зафиксировано уменьшение и стабилизация индекса Мейера в области высоких нагрузок, что указывает на более устойчивый и предсказуемый характер идентификационной деформации. Полученные результаты свидетельствуют о перераспределении дефектов и локальных напряжений в кристаллической решётке при введении аминокислотных примесей, что приводит к повышению механической устойчивости кристаллов к локальным деформационным воздействиям.

Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия показали, что монокристаллы α -LiIO₃, выращенные в присутствии аминокислотных примесей, сохраняют достаточную термическую стабильность. Наблюдаемые потери массы являются незначительными и соответствуют ограниченному включению органических компонентов в структуру кристалла. На DSC-кривых сохраняются характерные для йодата лития фазовые переходы, однако в присутствии аминокислотных примесей они приобретают более широкий и сглаженный характер, что свидетельствует о диффузном характере структурных превращений.

В целом в четвёртой главе показано, что выращивание α -LiIO₃ в присутствии аминокислотных примесей является эффективным методом целенаправленного управления физическими свойствами монокристаллов, обеспечивающим одновременное улучшение оптической прозрачности, нелинейно-оптической эффективности, механической устойчивости и термического поведения, что открывает широкие перспективы для их применения в современной оптоэлектронике и нелинейной оптике.

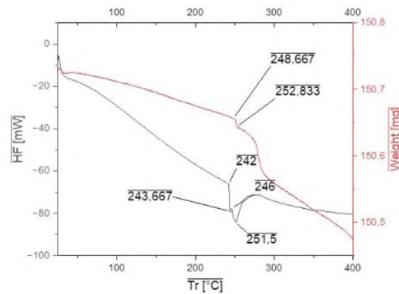


Рис.14. Кривые термического анализа кристалла α -LiIO₃.

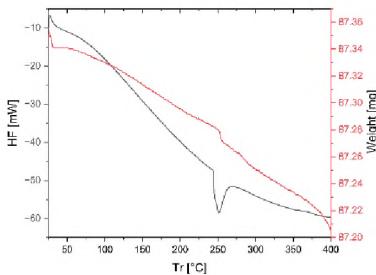


Рис.15. Кривые термического анализа кристалла α -LiIO₃:L-Arg .

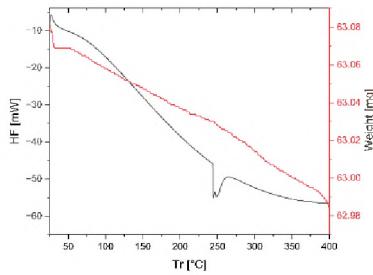


Рис.16. Кривые термического анализа кристалла α -LiIO₃:L-Ala .

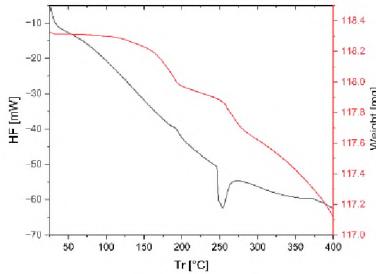


Рис.17. Кривые термического анализа кристалла α -LiIO₃:Gly .

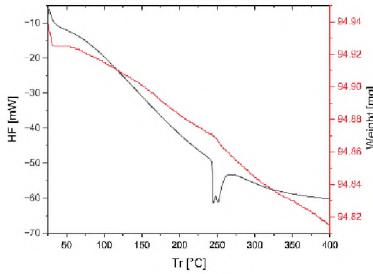


Рис.18. Кривые термического анализа кристалла α -LiIO₃:L-NNA .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ниже представлены основные результаты исследования, проведенного в рамках диссертации, которые отражают актуальность, научную новизну, а также практическую значимость темы:

1. Впервые из низкотемпературных водных растворов в присутствии аминокислотных примесей L-аргинина, L-аланина, L-нитроаргинина и глицина в концентрациях 1, 3 и 5 моль % были выращены монокристаллы гексагональной модификации йодата лития.
2. Установлено, что оптимальная концентрация аминокислотных примесей, при которой кристаллическая решётка выращенных кристаллов не изменяется, тогда как изменяются скорость роста и их физические свойства, составляет 5 моль %.
3. Впервые выполнена экспериментальная оценка ширины запрещённой зоны чистых кристаллов α -LiIO₃, а также кристаллов α -LiIO₃, выращенных в присутствии аминокислотных примесей L-аргинина, L-аланина, L-нитроаргинина и глицина. Установлено, что энергия запрещённой зоны изменяется при наличии примесей.
4. Исследования нелинейно-оптической активности показали, что эффективность генерации второй гармоники кристаллов α -LiIO₃, выращенных в присутствии аминокислотных примесей L-аргинина, L-аланина, L-нитроаргинина и глицина, возрастает.
5. Показано, что выращивание α -LiIO₃ в присутствии аминокислотных примесей приводит к увеличению микротвёрдости по Виккерсу и предела текучести, а также к уменьшению и стабилизации индекса Мейера в области высоких нагрузок, что свидетельствует о повышении механической устойчивости к локальным деформационным воздействиям.
6. Получен и исследован ранее неизвестный кристалл (H₃O)₂Li₂(IO₃)₃. Его кристаллическая структура определена методом рентгеновской дифракции на монокристалле при температуре 1000 К. Установлено, что кристалл обладает необычной структурой, содержащей катион гидрония (H₃O)⁺, ранее не наблюдавшийся в металлических йодатах.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. K.I. Avdienko, et.al, Lithiumiodate. Crystal Growing, Properties and Applications, The Science, Novosibirsk, 1980.

2. Zeng, X., Lv, T., Zhang, X., Zeng, Z., Yang, B., Pogrebniak, A., ... & Liu, S. (2024). Enhancement of piezoelectric response in V doped LiNbO₃ films deposited by RF magnetron sputtering.
3. Sun Z., Fan Z., Jin G., & Xin C., The Structural and Optical Properties of Mn/Fe-Doped KDP Crystals: A First-Principles Calculation. *Journal of Electronic Materials*, (2024) 53(2).
4. Albert, H. M., Saarwin, S. S., & Gonsago, C. A. (2023). Growth, structural, optical, and thermal characterizations of l-serine-doped succinic acid (LSSA) crystals for nonlinear optical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(18), 1407.
5. Pritula, I. M., Kostenyukova, E. I., Bezkravnaya, O. N., Kolybaeva, M. I., Sofronov, D. S., Dolzhenkova, E. F., ... & Tsurikov, V. (2016). KDP crystal doped with L-arginine amino acid: growth, structure perfection, optical and strength characteristics. *Optical Materials*, 57, 217-224.
6. Rajesh, P., & Ramasamy, P. (2015). Growth and characterization of large size ADP single crystals and the effect of glycine on their growth and properties. *Optical Materials*, 42, 87-93.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. A.A. Danghyan, R.P. Sukiasyan, R.A. Apreyan, A.K. Atanesyan, Growth and improved properties of single crystal α -LiIO₃ doped with amino acids, *Journal of Crystal Growth*, 2024, 627, 127534.
2. A.A. Danghyan, Single Crystals of α -LiIO₃ Doped with L-arginine and L-nitroarginine, *Armenian Journal of Physics*, 2022, Volume 15, Issue 2-3, pp. 74-78.
3. A.A. Danghyan, L.S. Bezhanova, R.A. Apreyan, R.P. Sukiasyan, N.B. Margaryan, A.K. Atanesyan, Determination of energy band gap of α -LiIO₃ doped with L-Arginine and L-Nitroarginine amino acids using diffuse reflectance spectroscopy, *Journal of Instrumentation*, 2024, 19 (05), C05003
4. R.P. Sukiasyan, A.A. Danghyan, R.A. Apreyan, N.S. Gharibyan, A.K. Atanesyan, $(\text{H}_3\text{O})\text{Li}_2(\text{IO}_3)_3$: crystal structure and IR spectrum, *Journal of Instrumentation*, 2024, 19 (04), C04018.
5. A.A. Danghyan, Single Crystals of α -LiIO₃ Doped with L-arginine and L-nitroarginine, *Proceedings of International Conference on Electron, Positron, and X-ray Scattering under the External Influences*, 2021, 1, 142-147.

ԱՍՓՈՓԱԳԻՐ

Ստորև ներկայացված են ատենախոսության շրջանակներում կատարված հետազոտությունների հիմնական արդյունքները, որոնք արտացոլում են թեմայի արդիականությունը, գիտական նորույթը ինչպես նաև կիրառական նշանակությունը.

1. Առաջին անգամ ցածր ջերմաստիճաննային ջրային լուծույթներից L -արգինին, L -ալանին, L -իստրոարգինին և զիջին ամինոթթունների խառնուկների (1, 3 և 5%) առկայությամբ աճեցվել են լիթիումի յոդատի հեքազոնալ մոդիֆիկացիայի միաբրյուքներ:
2. Պարզվել է, որ ամինոթթունների խառնուկների օպտիմալ կրնցենսարացիան, որի դեպքում չի փոխվում աճեցված բյուրեղների բյուրեղային ցանցը, սակայն փոխվում է դրանց աճի արագությունն ու ֆիզիկական հատկությունները, կազմում է 5 մլ%:
3. Առաջին անգամ իրականացվել է մաքուր և L -արգինին, L -ալանին, L -իստրոարգինին և զիջին ամինոթթունների խառնուկների առկայությամբ α - $LiIO_3$ բյուրեղների արգելված գոտիների լայնության փորձարարական գնահատում: Պարզվել է, որ արգելված գոտիների էներգիան փոխվում է խառնուկների առլայության դեպքում:
4. Ոչ զծային օպտիկական ակտիվության ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ L -արգինին, L -ալանին, L -իստրոարգինին և զիջին ամինոթթունների առկայությամբ աճեցված α - $LiIO_3$ բյուրեղների երկրորդ հարմոնիկի էֆեկտիվությունը մեծանում է:
5. Ցույց է տրվել, որ ամինոթթունների խառնուկներով աճեցումը հանգեցնում է α - $LiIO_3$ միաբրյուքների Վիկերսի միկրոկարծրության և հորի լարման աճին, ինչպես նաև Մէյերի ինդեքսի նվազմանն ու կայունացմանը բարձր բեռների շրջանում, ինչը վկայում է դրանց մեխանիկական կայունության բարձրացման մասին տեղային դեֆորմացիոն ազդեցությունների նկատմամբ:
6. Ստացվել և ուսումնասիրվել է նախկինում անհայտ $(H_3O) Li_2(IO_3)_3$ բյուրեղը: Բյուրեղային կառուցվածքը որոշվել է 1000K ջերմաստիճանում միաբրյուքի ռենտգենյան դիֆրակցիայի միջոցով: Բյուրեղն ունի անսովոր կառուցվածք՝ պարունակում է հիդրոնիումի կատիոն $(H_3O)^+$, որը նախկինում չի դիտարկվել մետաղական յոդատներում:

CONCLUSION

Below are presented the main results of the research conducted within the framework of the dissertation, which reflect the relevance, scientific novelty, as well as practical significance of the topic:

1. For the first time, single crystals of the hexagonal modification of lithium iodate were grown from low-temperature aqueous solutions in the presence of amino acid additives L-arginine, L-alanine, L-nitroarginine, and glycine at concentrations of 1, 3, and 5 mol%.
2. It was established that the optimal concentration of amino acid additives is 5 mol%, at which the crystal lattice of the grown crystals remains unchanged, while their growth rate and physical properties are modified.
3. For the first time, an experimental evaluation of the optical band gap width was performed for both pure α -LiO₃ crystals and α -LiO₃ crystals grown in the presence of amino acid additives L-arginine, L-alanine, L-nitroarginine, and glycine. It was found that the band gap energy changes in the presence of additives.
4. Studies of nonlinear optical activity have shown that the second harmonic generation efficiency of α -LiO₃ crystals grown in the presence of L-arginine, L-alanine, L-nitroarginine, and glycine is enhanced.
5. It has been demonstrated that crystal growth in the presence of amino acid additives leads to an increase in the Vickers microhardness and yield stress of α -LiO₃ single crystals, as well as to a decrease and stabilization of the Meyer index at higher loads, indicating an enhancement of their mechanical stability against localized deformation effects.
6. A previously unknown crystal, (H₃O)Li₂(IO₃)₃, was obtained and investigated. Its crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction at a temperature of 1000 K. The crystal exhibits an unusual structure containing the hydronium cation (H₃O)⁺, which has not previously been observed in metal iodates.

