

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

**Костенюкова Олена Ігорівна**



УДК [548.524:546.34'11'18'21]:547.587.1

**НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ  
МАТРИЦІ KDP З ІНКОРПОРОВАНИМИ ОРГАНІЧНИМИ  
МОЛЕКУЛАМИ**

05.02.01 – матеріалознавство

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків-2021

**Дисертацією є рукопис.**

Робота виконана в Інституті монокристалів НАН України

**Науковий керівник:** член-кореспондент НАН України,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор  
**Притула Ігор Михайлович,**  
Інститут монокристалів НАН України,  
директор інституту

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Пилипенко Микола Миколайович,**  
Національний науковий центр  
«Харківський фізико-технічний інститут»  
НАН України,  
завідувач відділу чистих металів, металофізики  
та технологій нових матеріалів.

кандидат технічних наук  
**Бармін Олександр Євгенович,**  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
доцент кафедри матеріалознавства.

Захист відбудеться « 24 » березня 2021 р. о 14:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України (61072, м. Харків, пр. Науки, 60).

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України: (61072, м. Харків, пр. Науки, 60) та на веб-сайті інституту за посиланням: [http://isc.kharkov.ua/page-specialized\\_concuil.html](http://isc.kharkov.ua/page-specialized_concuil.html)

Автореферат розісланий « 22 » лютого 2021 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
кандидат фізико-математичних наук

М.В. Добротворська

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Монокристали групи KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  та ін.) є одними з найбільш важливих, що використовуються в нелінійній оптиці. Використання кристалів цієї групи для створення електрооптичних елементів і для подвоєння/потроєння частоти когерентного випромінювання, незважаючи на їх відносно невисокі значення нелінійно-оптичних коефіцієнтів, визначається наступними факторами: кристали мають високу променеву міцність до впливу лазерних імпульсів з високою щільністю потужності; монокристали групи KDP можуть бути отримані великих розмірів, що забезпечують апертуру оптичних елементів до 40 см, і мають високу оптичну якість. Головними недоліками кристалів групи KDP є їх низька прозорість в інфрачервоній області спектра і порівняно низькі показники заломлення ( $n = 1,46 \dots 1,49$ ), що визначає їх низькі нелінійно-оптичні характеристики. Тому пошук можливих шляхів підвищення ефективності генерації вищих гармонік в кристалах KDP є актуальною проблемою сучасного матеріалознавства.

Останнім часом інтенсивно досліджуються композитні матеріали на основі кристалів групи KDP з інкорпорованими неізоморфними органічними молекулами, які володіють великими нелінійно-оптичними коефіцієнтами, наприклад, амінокислотами. У науковому плані такі середовища можна розглядати як композитні матеріали, які повинні мати прогнозовані структуру і функціональні властивості. Органічні молекули входять в кристал між шарами в процесі пошарово-дислокаційного росту. Молекули амінокислот мають високу поляризованість завдяки процесам внутрішнього переносу заряду між донорними ( $\text{COO}^-$ ) і акцепторними ( $\text{NH}_2^+$ ) групами. Поява нових властивостей композитних середовищ може бути зумовлено збільшенням числа водневих зв'язків типу  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  в структурі матриці і оптимізації їх просторового розташування за рахунок колективної взаємодії органічних молекул з матрицею. Однак, незважаючи на досить великий масив експериментальних даних щодо вивчення композитних систем, процеси взаємодії органічних молекул з неорганічної матрицею, які призводять до збільшення ефективності генерації другої гармоніки (ГДГ) в даний час вивчені недостатньо.

Специфіка застосування KDP обумовлює високі вимоги, що пред'являються до їх функціональних характеристик. Слід зазначити, що величина порога лазерного руйнування кристала KDP, яка є критичним параметром, що визначає здатність оптичних елементів витримати вплив потужного лазерного випромінювання, значно нижче теоретичного.

Нові задачі, які виникають в процесі технічного використання KDP, викликають необхідність вивчення механічних характеристик даних кристалів. Кристали групи KDP відносяться до м'яких і надзвичайно крихких матеріалах. Таке поєднання властивостей виводить кристал KDP в ряд найбільш важкообробляємих матеріалів. Якщо невеликі елементи вдається

досить легко обробити методами традиційної полірування, то для обробки широкоапертурних елементів для перетворення частоти лазерного випромінювання використовують нові високотехнологічні прецизійні методи обробки. Для цього необхідні додаткові дані про механізми пластичної деформації і руйнування під дією неоднорідного поля напружень. Літературні дані щодо впливу органічних молекул амінокислот на міцнісні властивості кристалів KDP суперечливі.

Виходячи з цього створення нових композитних матеріалів на основі кристалів KDP з високою ефективністю перетворення лазерного випромінювання у вищі гармоніки та покращеним комплексом міцнісних властивостей є актуальною задачею в галузі матеріалознавства.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дослідження, які складають зміст дисертації, виконувались відповідно до затвердженої теми дисертаційної роботи й особистого плану аспіранта Інституту монокристалів НАН України (протокол Вченої ради ІМК НАНУ № 20 від 27.11.2014 р.), а також відповідно до тематичного плану науково-дослідної роботи Інституту монокристалів НАН України в рамках держбюджетних тем “Оптичні гетерогенні середовища на основі кристалів фосфатів з наночастинками і люмінофорами: процеси формування та властивості” («Активатор-3», 2014-2016 рр., номер держреєстрації № 0114U003152), «Створення нових радіаційно стійких сцинтиляційних матеріалів для детекторів інтенсивних потоків іонізуючого випромінювання» («Грань», 2013-2015 рр., номер держреєстрації № 01130003452), «Розробка науково-технологічних основ отримання нелінійно-оптичних кристалів для генерації терагерцового та інфрачервоного випромінювання» («Фотоніка-1», 2017-2019 рр., номер держреєстрації № 0117U000288).

#### **Мета та задачі дослідження.**

**Мета** – створення композитних систем на основі кристалів KDP з інкорпорованими органічними молекулами; встановлення основних закономірностей їх формування, структури та оптичних властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні основні задачі:

- отримання композитних систем на основі кристалів дигідрофосфату калію з інкорпорованими органічними молекулами;
- дослідження механізмів входження органічних молекул в кристал;
- оптимізація умов вирощування кристалів з органічними молекулами;
- дослідження впливу інкорпорованих органічних молекул на оптичні, структурні, міцнісні та нелінійно-оптичні властивості кристалів;
- визначення оптимальних концентрацій домішок органічних молекул, які забезпечують отримання нових високоефективних середовищ для нелінійної оптики;
- визначення аспектів практичного застосування допованих кристалів.

**Об'єкт дослідження** – процес отримання композитних матеріалів, а також структурні, оптичні, міцнісні та нелінійно-оптичні властивості цих матеріалів.

**Предмет дослідження** – композитні матеріали на основі матриці KDP з інкорпорованими органічними молекулами N,N'-діметил мочевины (NN'DU), L-аргінін фосфату (LAP) та L-аргініну (L-arg).

**Методи дослідження.** Отримання чистих та допованих органічними домішками кристалів, що досліджувались в роботі, здійснювалося кристалізацією з водних розчинів методом зниження температури на точковій затравці. Дослідження структури та хімічного складу вирошених монокристалів проводилося за допомогою рентгенівської дифрактометрії, атомно-абсорбційної спектрометрії та з використанням нінгідринової реакції. Оптичні властивості досліджувались методами спектрофотометрії (УФ-Вид-ближня ІЧ) та оптичної мікроскопії. Визначення міцнісних характеристик проводилося за допомогою методів вимірювання лазерної міцності, мікротвердості за Віккерсом та вимірювання тріщиностійкості. Дослідження термічних властивостей проводили за допомогою диференціально-термічного та термогравіметричного аналізів. Для вивчення нелінійно-оптичних властивостей використовували метод аналізу просторового розподілу інтенсивного пучка в далекому полі, метод вимірювання ефективності генерації другої гармоніки (ГДГ).

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в наступних вперше встановлених положеннях:

1. Отримано об'ємні монокристали KDP з інкорпорованими органічними молекулами NN'-діметил мочевины, L-аргінін фосфатом та амінокислотою L-аргінін методом зниження температури.

2. Визначено оптимальний діапазон концентрацій амінокислоти L-arg у маточному розчині (1-1,4 мас.% L-arg), що забезпечує отримання нового високоефективного оптичного матеріалу, перспективного для створення нелінійно-оптичних елементів для лазерної техніки. Встановлено, що концентрація в розчині 1,4 мас.% L-arg забезпечує оптимальне поєднання оптичних, міцнісних і нелінійно-оптичних властивостей композитної системи KDP:L-arg.

3. Встановлено збільшення лазерної міцності на ~ 25-33 % і механічної міцності ~ 5-18 % та 2-7 % для кристалів KDP:L-arg KDP:LAP, в порівнянні з чистим KDP. Показано, що характер змінення міцності в секторах росту призми і піраміди кристалу відрізняється. Показано, що зміни в значеннях механічної міцності та порогу лазерного пошкодження, які спостерігаються для допованих кристалів KDP, корелюють між собою.

4. Встановлено зменшення величин провідності та діелектричної проникності в кристалах KDP:L-arg в діапазоні концентрацій L-аргініну в розчині від 0,7 до 1,4 мас.%, що обумовлене зменшенням кількості протонних вакансій (L-дефектів), які утворюються в результаті входження в кристал неконтрольованих домішок. Найбільш сильно ефект виражено в

секторі росту  $\{100\}$ . Зміна електричних властивостей кристала KDP:L-arg корелює з максимальним входженням органічної молекули в ґратку KDP.

5. Встановлено, що входження молекул L-arg у кристалічну матрицю KDP призводить до збільшення на порядок ефективності рефрактивного нелінійно-оптичного відгуку ( $\text{Re}(\chi^{(3)}) \sim 10^{-8}$  esu) і зміни його знаку, самодефокусування лазерного випромінювання, що спостерігається для чистого KDP, змінюється на самофокусування для кристалів KDP:L-arg. Це явище може забезпечити підвищення ефективності генерації оптичних гармонік за рахунок локалізації лазерного випромінювання.

#### **Практичне значення отриманих результатів.**

1. Розроблено лабораторну методику вирощування кристалів KDP:L-arg. Технологічні режими вирощування KDP:L-arg, запропоновані у дисертаційній роботі, можуть бути використані при розробці технології отримання композитних матеріалів на основі монокристалів KDP з інкорпорованими молекулами амінокислот (Патент України на корисну модель № UA 115640 U від 25.04.2017).

2. Отримані нові композитні матеріали: KDP:NN'DU, KDP:LAP, KDP:L-arg, придатні для використання в якості ефективного перетворювача лазерного випромінювання в наносекундному діапазоні тривалості імпульсів. В системі KDP:L-arg визначена оптимальна концентрація допantu, яка дозволяє застосувати матеріал в якості нелінійно-оптичного матеріалу.

#### **Особистий внесок здобувача:**

У дисертаційній роботі узагальнено результати досліджень, виконаних безпосередньо автором або за його визначальною роллю. Автору належить аналіз стану проблеми та вибір об'єктів дослідження, формулювання мети, завдань та основних напрямків досліджень, проведення основних експериментів, узагальнення результатів та формулювання висновків. Планування експериментів і аналіз отриманих результатів виконувався спільно з науковим керівником дисертаційної роботи д.ф.-м.н, професором І.М. Притулою. Досліджено оптичні властивості кристалів KDP, KDP:NN'DU, KDP:LAP, KDP:L-arg – [2, 4, 6-13, 16-17]. За допомогою А.Г. Федорова проведено рентгеноструктурний аналіз отриманих кристалів – [2, 4-6, 8, 10, 12, 17]. За допомогою к.х.н. Д.С. Софронова виконано ідентифікацію амінокислоти в матриці KDP [2, 8-9, 11-12] та по реакції Руеманна (нінгідрінова реакція) за допомогою к.х.н. С.В. Хімченко виявлено вміст органічних домішок в кристалі та розчині [5]. Проведено дослідження міцнісних (лазерне та механічне руйнування, тріщиностійкість) властивостей [1-4, 6-7, 9-19]. За допомогою к.т.н. А.Г. Дорошенка проаналізовано вплив органічних молекул на термічні властивості кристалів – [4-6]. Спільно з к.ф.-м.н. О.М. Левченко і к.ф.-м.н. Коваленко Н.О. вивчено вплив допуючих домішок на діелектричні – [5, 18] і нелінійно-оптичні властивості кристалів [4, 6-7, 14-17]. Проаналізовано експериментальні дані, щодо ефектів самовпливу лазерного випромінювання в кристалах [5]. Розроблено лабораторну методику вирощування кристалів KDP:L-arg [7].

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на всеукраїнських та міжнародних конференціях: VIII-й міжнародній школі-семинарі молодих учених «Рост кристаллов», Харків, Україна, 2014; VI International Conference for Young Scientists low temperature physics (ICYS–LTP–2015), Kharkov, Ukraine, 2015; 5th European Conference on Crystal Growth, Bologna, Italy, 2015; 5-th International conference «High MatTech», Kiev, Ukraine, 2015; XXIV Відкритій науково-технічній конференції молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України (КМН – 2015), Львів, Україна, 2015; XII Міжнародній науковій конференції «Фізичні явища в твердих тілах», Харків, Україна, 2015; VII International Conference for Young Scientists low temperature physics (ICYS–LTP–2016), Kharkov, Ukraine, 2016; 7th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL), Odessa, Ukraine, 2016; VIII International Conference for Young Scientists low temperature physics (ICYS–LTP–2017), Kharkiv, Ukraine, 2017; XXIV Відкритій науково-технічній конференції молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України «КМН-2017» Львів, Україна, 2017; IX International Conference for Professionals and Young Scientists low temperature physics (ICYS–LTP–2018), Kharkiv, Ukraine, 2018; Sixth European Conference On Crystal Growth «ECCG6», Varna, Bulgaria, 2018.

**Публікації.** Основний зміст дисертації викладено в 19 наукових роботах. З них: 6 статей у вітчизняних і зарубіжних журналах, 1 патент України на корисну модель.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку цитованої літератури і додатку. Дисертація містить 59 рисунків, 19 таблиць, 206 найменувань цитованої літератури і має загальний обсяг 142 сторінки.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи та її зв'язок із науковими програмами, темами досліджень, сформульовано мету та основні задачі щодо її досягнення, представлено інформацію про об'єкт, предмет та методи досліджень. Наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації за темою дисертації, особистий внесок, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

**У першому розділі** проаналізовано літературні дані щодо методів отримання сучасних композитних матеріалів. Розглянуто структуру, фізичні властивості кристалів KDP, проаналізовано вплив неізоморфних домішок, а саме органічних молекул на структурну досконалість, оптичні, міцнісні та нелінійно-оптичні властивості KDP. Особливу увагу приділено методам дослідження основних характеристик міцності та нелінійно-оптичних властивостей кристалів KDP. Розглянуто можливість збільшення ефективності ГДГ шляхом введення в матрицю KDP неізоморфних домішок,

зокрема органічних молекул. На підставі узагальнення літературних даних зроблено обґрунтування необхідності розробки методів отримання допованих композитних матеріалів на основі KDP-матриць, визначення оптимальних концентрацій допуючих домішок та вивчення нелінійно-оптичних, міцнісних властивостей композитних систем. Сформульовано проблему, що вирішувалась у дисертації, обґрунтовано мету та задачі роботи.

**Другий розділ** містить опис експериментальних методик і використаної науково-дослідної апаратури. Описано методики отримання чистих кристалів KDP та кристалів з інкорпорованими органічними молекулами. Всі досліджені кристали було вирощено методом зниження температури на точковій затравці. Структурна досконалість досліджувалась за допомогою трьохкристального рентгенівського дифрактометра високої роздільної здатності. Спектри оптичного пропускання композитних матеріалів вимірювались за допомогою спектрофотометра Lambda 35 PerkinElmer,  $\lambda=200-1100$  нм. ІЧ-спектри вимірювались за допомогою спектрофотометру Spectrum One PerkinElmer в діапазоні від 400 до 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Дослідження міцнісних характеристик отриманих кристалів проводили за допомогою твердоміру ПМТ-3 та оптичного мікроскопу ZEISS Axioskop 40. Наведено експериментальну установку для вимірювання лазерної міцності за допомогою Nd:YAG лазеру,  $\lambda=1,064$  мкм. Термічні властивості вивчали використовуючи диференційно-термічний та термогравіметричний аналізи за допомогою дериватографа Q-1500D. Ефективність генерації другої гармоніки досліджували з використанням експериментальної установки на основі твердотільного лазеру ЛОТІ-3 з активним елементом Nd:YAG.

**У третьому розділі** розглянуто вплив домішок NN'DU, LAP на структурні, оптичні, міцнісні, термічні властивості і ефективність ГДГ кристалів KDP:NN'DU, KDP:LAP. Чисті та доповані NN'DU, LAP монокристали KDP вирощували методом зниження температури на точковій затравці (рис.1). Концентрація домішки NN'DU у маточному розчині складала 0,15 та 0,45 мас.%; концентрація LAP складала 0,2; 0,5; 1,0; 2,2 та 4,4 мас.%. Коефіцієнт входження молекул LAP в кристал в обидва сектори росту складає 0,01-0,017 відносно введеного у маточний розчин (похибка вимірювань 30 %). Отримані чисті та доповані кристали (рис.1) мали розвинені сектори росту піраміди і призми, були прозорі (пропускання становило 80-90 % в видимій області спектру) і не містили видимих включень. Входження допантів NN'DU та LAP вплинуло на зміну морфології кристалів. Було виявлено незначне блокування граней  $\{100\}$  зростаючого кристала в порівнянні з чистим кристалом KDP при 0,15 мас.% NN'DU (в розчині). У кристалі KDP, отриманому з 4,4 мас.% LAP у розчині спостерігалися включення та домішково-смуриста структура (рис. 1. (д)). Збільшення концентрації NN'DU до 0,45 мас.% також призводить до блокування граней  $\{101\}$  (рис.1.(с)). При додаванні в розчин LAP у великій кількості, спостерігається блокування обох граней росту кристала, зниження швидкості росту кристала і зменшення його розмірів при збільшенні концентрації LAP.



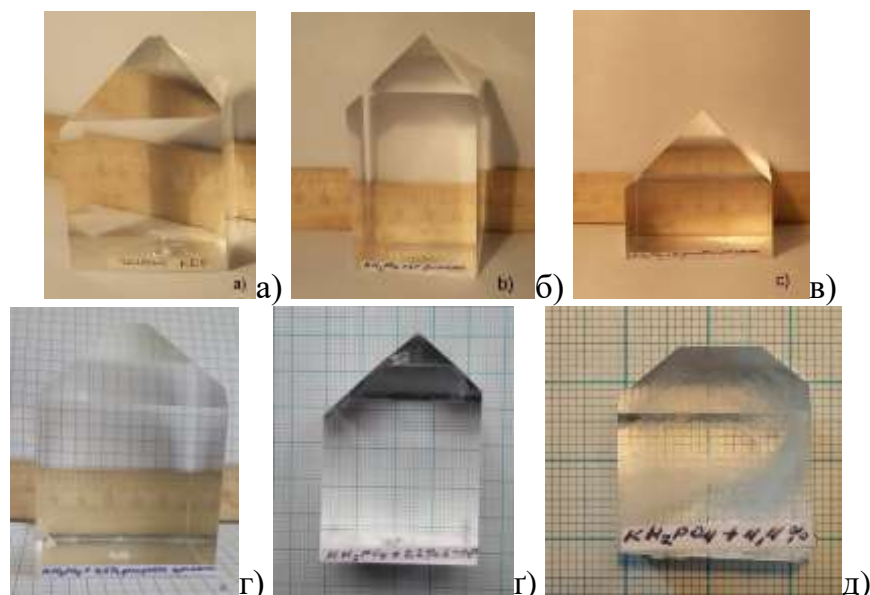


Рисунок 1 – Фото чистого KDP (а), кристалів KDP:NN'DU при різній концентрації NN'DU у маточному розчині: 0,15 ваг.% (б) та 0,45 ваг.% (в) та кристалів KDP:LAP, при концентрації LAP у маточному розчині: 0.2 мас.% (г); 2,2 мас.% (г) і 4,4 мас.% (д).

При дослідженні структурної досконалості кристалів KDP з різним вмістом домішок NN'DU (0,45 мас.% в розчині) та LAP (2,2 мас.% в розчині) було встановлено зменшення параметрів ґратки порівняно з чистими KDP ( $\Delta a = -5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$  і  $\Delta c = -6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ ) та ( $\Delta a = -4 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$  і  $\Delta c = -9 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$  у секторі  $\{101\}$ ,  $\Delta c = -5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$  у секторі  $\{100\}$ ). Входження молекул NN'DU в кристал KDP може бути пов'язане з утворення водневих зв'язків між атомами кисню та азоту молекули NN'DU з групою  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  на гранях  $\{100\}$  призматичного сектору росту кристала KDP. Входження молекул домішок у сектори росту  $\{101\}$  може бути пов'язано з взаємодією атома кисню з групи C-O молекули NN'DU та гранню  $\{101\}$  кристала KDP, яка заряджена позитивно, що обумовлено можливим інкорпоруванням в кристалічну ґратку KDP молекул LAP завдяки наявності фосфат-груп  $\text{PO}_4^{3-}$  в їх структурі.

Визначено вплив молекул NN'DU та LAP на термічні властивості кристала KDP. Виявлено безперервну втрату маси досліджуваних зразків на 10-13% при температурах до 400 °С. для зразків KDP:NN'DU (0,45 мас.%). Для кристалів KDP:LAP (2,2 мас.%) - спостерігається безперервна втрата маси досліджуваних зразків на 12-14 % при температурі до 450°С. Перерозподіл інтенсивності основних піків ДТА при температурах 260 і 275 °С зумовлений випарюванням NN'DU (температура кипіння NN'DU становить 268-270 °С). Тому пік при 260 °С інтенсивніший для допованих кристалів (рис.2). У високотемпературному діапазоні (380-550 °С), на відміну від номінально чистого кристалу KDP (для якого втрата маси в цьому регіоні становить 0,4 %), доповані кристали демонструють втрату маси в 1,3 % і 2,3 % в секторах росту  $\{100\}$  та  $\{101\}$ , відповідно.

Вочевидь, що процес випарювання NN'DU уповільнює видалення залишкових продуктів зневоднення кристалів KDP.

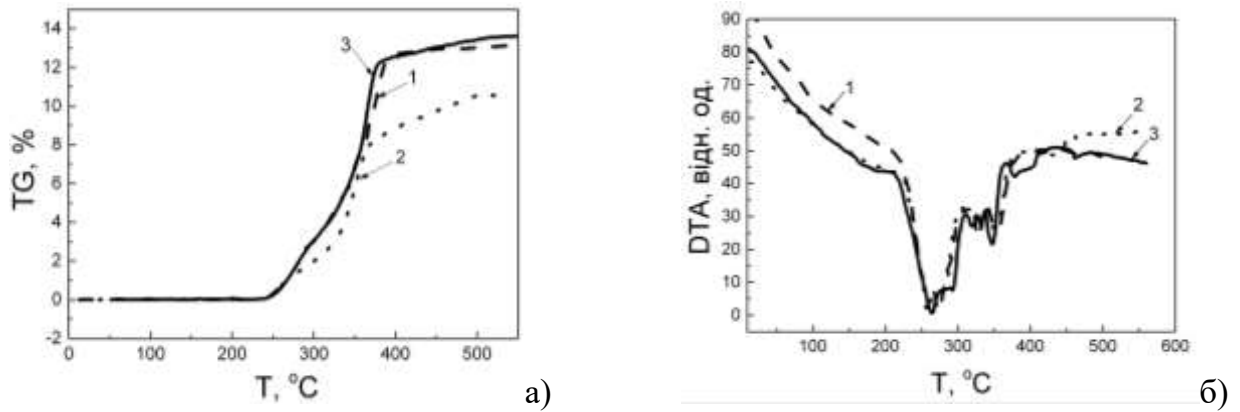


Рисунок 2 – ТГА (а) і ДТА (б) чистого (1) і допованого NN'DU (2, 3) кристала KDP.

Відмінність термічних характеристик кристалу KDP:NN'DU в різних секторах росту пояснюється формуванням більшою кількістю зв'язків з молекулами NN'DU, що входять до сектора росту  $\{101\}$ , у порівнянні з сектором росту  $\{101\}$ . На кривих ТГ для кристалів KDP:LAP в секторі росту  $\{101\}$  спостерігається зміщення в низькотемпературну область ділянки інтенсивної втрати маси. Для кристалів з концентрацією у розчині 2,2 мас.% LAP, діапазон температур становить 200-320°C (для чистого KDP становить 215-350°C). Зниження термічної стійкості кристалів KDP обумовлено присутністю домішки. При подальшому збільшенні концентрації LAP до 4,4 мас.% початок інтенсивної втрати маси співпадає з відповідним значенням для KDP, а завершення інтенсивної втрати маси зсувається на 10°C у бік більш високих температур. Для кристалів KDP:NN'DU встановлено зростання його мікротвердості в секторі росту  $\{101\}$  на 15-20 % (з похибкою вимірювання 2 %) та зниження величини мікротвердості для зразків із сектору росту  $\{100\}$ . Вплив NN'DU на механічну міцність кристала може бути обумовлений змінами його структури та силами взаємодії між атомами, а також зменшенням рухливості точкових дефектів та молекул домішки. В системі KDP:NN'DU зміцнення, мабуть, обумовлено збільшенням сили зв'язків в кристалічній ґратці в результаті інкорпорування молекул NN'DU. В той же час нами встановлено збільшення мікротвердості в секторі  $\{101\}$  на 8 % для кристалів KDP:LAP 1,0 мас.% і зменшення на 1-4 % для кристалів з концентрацією 2,2 мас.% LAP. При цьому мікротвердість кристалів KDP:LAP (1 мас.% і 2,2 мас.% LAP у розчині) відносно чистого KDP для зразків із сектору росту  $\{100\}$  практично не змінювалася.

Виявлено, що допування кристалів KDP молекулами NN'DU, LAP сприяє збільшенню ефективності ГДГ (рис.3). При концентраціях у розчині NN'DU 0,15 і 0,45 мас.% ефективність перетворення лазерного випромінювання в другу гармоніку для зразків кристалів KDP:NN'DU, порівняно з чистим KDP з сектору росту  $\{100\}$  збільшується приблизно в два рази, а для сектору росту  $\{101\}$  значення практично однакові. Для кристалів KDP:LAP (2,2 мас.%) спостерігається збільшення ГДГ ~ в 3 рази для сектору росту  $\{100\}$ , та 1,7 рази для сектору  $\{101\}$ .

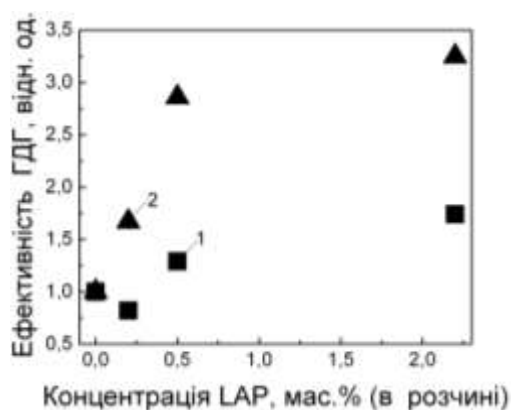


Рисунок 3 – Ефективність ГДГ в кристалах KDP і KDP:LAP при різній концентрації у вихідному розчині: 1 - {101}, 2 {100}.

$T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Відносне пересичення розчину складало  $\sim 2 \%$ , а швидкість зниження температури –  $0,3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{добу}$ . Для забезпечення динамічних умов росту кристалів, розчин в кристалізаторі перемішували зі швидкістю 70 об/хв. Середня швидкість росту допованих кристалів уздовж напрямків росту складала  $V_z = 2,0 \text{ мм/добу}$  і  $V_{x,y} = 1,3 \text{ мм/добу}$ . Входження амінокислоти в кристал KDP з концентрацією 1,4 мас.% L-arg у розчині було оцінено по реакції Руеманна (нінгідрінова реакція) та складало 0,1 мас.% L-arg у кристалі.

Вирощені кристали KDP:L-arg мають добре розвинені сектори росту {100} і {101} (рис.4). При наявності 3,1 мас.% L-arg в розчині в кристалі спостерігається незначна кількість непрозорих включень. Збільшення концентрації L-arg у маточному розчині до 3,8 мас.% призводило до формування домішково-смуغастої структури в секторі росту кристала {101}.



Рисунок 4 – Кристали KDP:L-arg з концентрацією L-arg в розчині: чистий KDP (а), 1,4 мас.% (б), 3,8 мас.% (в).

Для сектору росту {101} KDP:L-arg в УФ області спектра спостерігалось значне зниження пропускання до 38 % (порівняно з 85 % пропускання для чистого KDP) (рис.5).

Аналогічна картина спостерігалась і для сектору призми {100}, зокрема, на довжині хвилі 270 нм пропускання чистого KDP становило 50 %, а для

KDP:L-arg  $\sim 5\%$ . Таке значне зниження пропускання в секторах росту  $\{100\}$  і  $\{101\}$  кристала KDP:L-arg щодо чистого KDP ми пов'язуємо з присутністю молекул L-arg в обох секторах росту.

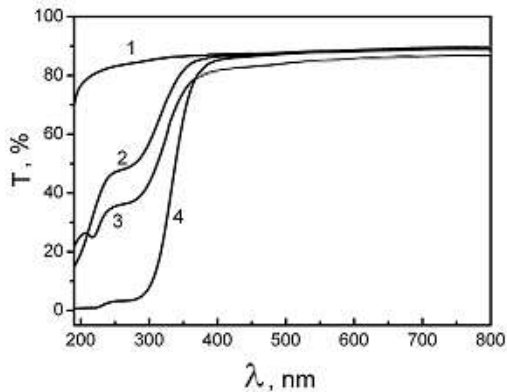


Рисунок 5 – Спектр пропускання зразків чистого KDP: 1 –  $\{101\}$ , 2- $\{100\}$  і KDP:L-arg: 3 –  $\{101\}$ , 4- $\{100\}$ .

В спектрах поглинання допованого кристала спостерігаються смуги поглинання з максимумами на 219 нм і 270 нм, які обумовлені входженням молекул L-arg в матрицю. Таким чином, наявність інтенсивних смуг поглинання в ультрафіолетовій області спектра для кристалів KDP:L-arg, які проявляються як в секторі  $\{101\}$ , так і в секторі  $\{100\}$ , є прямим свідченням входженням молекул амінокислоти в кристал.

В ІЧ спектрі кристала KDP:L-arg (рис. 6) з'являються додаткові смуги поглинання з максимумами на 617, 702, 868, 955, 1068, 1125, 1456, 1558, 1633 та 1658  $\text{cm}^{-1}$ , а також слабкі піки поглинання (проявляються у вигляді плеча) на 550 і 513  $\text{cm}^{-1}$ , що свідчить про присутність L-arg в кристалі.

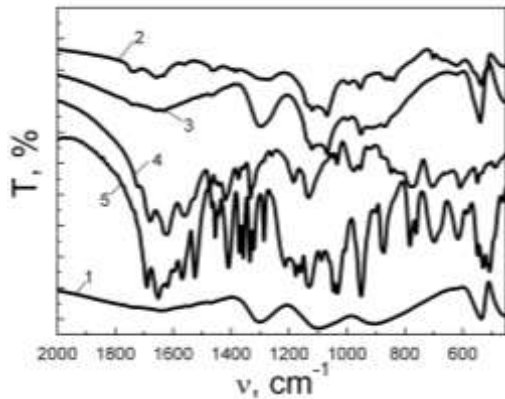


Рисунок 6 – ІЧ спектри зразків чистого кристала KDP (1), кристала KDP:L-arg (1,4 мас.% L-arg), вирізаних із секторів росту  $\{101\}$  (2) і  $\{100\}$  (3), порошку L-аргініну (4) та кристалічного порошку L-аргінін-фосфату (LAP) (5).

Положення додаткових смуг поглинання в кристалах KDP:L-arg збігаються з положенням смуг, характерних для спектра поглинання молекул L-аргінін-фосфату (смуги з піками на 617, 868, 1455, 1658  $\text{cm}^{-1}$ ), які відсутні в спектрі чистого L-arg. Той факт, що положення максимумів поглинання в ряді смуг, характерних для спектра молекул L-arg та L-аргінін фосфату, збігається з однією із смуг поглинання, що спостерігається для KDP:L-arg, свідчить про те, що амінокислота входить в обидві сектори росту. Це можна пояснити особливостями зарядного стану граней кристалів KDP. Ймовірно, молекули L-arg, входять в матрицю завдяки координації з фосфатними групами  $\text{PO}_4^{3-}$  кристала KDP. Молекули L-arg входять в сектор росту призми завдяки наявності в їх структурі карбоксильної й аміногрупи, які здатні утворювати водневі зв'язки з гранню

{100} і входити в сектор піраміди завдяки електростатичній взаємодії негативно заряджених груп  $\text{COO}^-$  з позитивно зарядженою гранню {101}.

На основі рентгендифрактометричних досліджень встановлено, що наявність допанта в кристалі призводить до розширення кривої хитання  $\beta$  відносно кривої хитання для чистого кристалу. Показано незначне збільшення значень структурно-чутливих параметрів  $\beta$  та  $\beta'$  – 3 % та 8 %, відповідно. Допування кристала KDP амінокислотою L-arg викликає невелике збільшення параметра ґратки  $a$  в порівнянні з чистим KDP на величину  $2,45 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$  і  $2,42 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ , відповідно, для зразків, вирізаних з сектору призми і сектору піраміди. При цьому, спостерігається зменшення параметра  $c$  у кристалі KDP:L-arg щодо чистого KDP:  $\Delta c = -8.0 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$  (призма) і  $\Delta c = -9,5 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$  (піраміда). Таким чином, в обох секторах росту має місце «розтягнення» елементарної комірки вздовж напрямку  $a$  й «стиснення» вздовж напрямку  $c$ , яке призводить до зменшення енергії ґратки внаслідок перебудови в системі водневих зв'язків і зміни сил електростатичної взаємодії між іонами К-О.

Входження молекул L-arg у KDP, яке впливає на формування додаткових водневих зв'язків у структурі кристала, проявляється також в термічних властивостях допованих кристалів (рис.7). Піки на кривих ТГА і ДТА допованих і номінально чистих кристалів практично співпадають у секторі росту {100}. Для зразків із сектору росту {101} спостерігається зсув кривої втрати маси в більш низькотемпературну область та суттєвий перерозподіл піків ДТА.

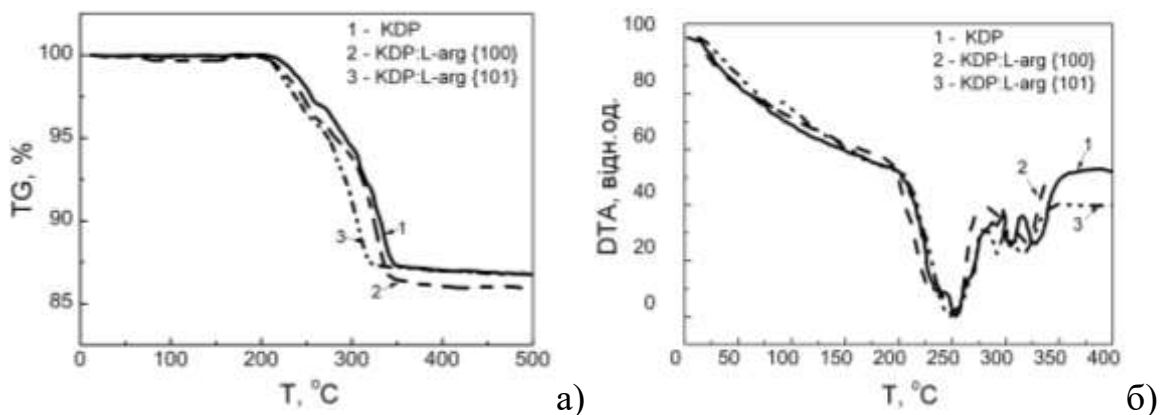


Рисунок 7 – ТГА (а) і ДТА (б) чистого (1) і допованого (2, 3) кристала KDP.

Це може бути обумовлено тим що, в секторі росту {101} адсорбується більша кількість молекул L-arg і це призводить до зниження термічної стабільності кристалів KDP.

В результаті вимірювань механічної міцності було встановлено, що в інтервалі навантажень від 0,2 до 0,5 Н як чисті, так і доповані зразки демонстрували «зворотний розмірний ефект» (рис.8), пов'язаний з впливом поверхневого шару кристала, яке найбільш істотно при малих навантаженнях на індентор. Виявлено, що в секторі {101} при концентрації L-arg

0,3-1,0 мас.% спостерігається збільшення мікротвердості  $H_V$ , в порівнянні з чистим KDP. В секторі  $\{100\}$  значення мікротвердості в зазначеному інтервалі концентрацій змінювались незначно в порівнянні з чистим кристалом. Подальше збільшення концентрації L-arg до 1,4 мас.% призвело до зниження мікротвердості кристала – на  $\sim 5-9\%$  у разі сектора піраміди і на  $\sim 14-18\%$  – призми. Значення твердості в секторі піраміди грані (100) допованого кристала перевищило значення, отримані для грані (001) на  $\sim 6\%$ . Для сектора призми анізотропія твердості площин (100) і (001) в кристалі, який містить амінокислоту, залишилась незмінною. А при введенні 2,2 мас.% спостерігається подальше зниження мікротвердості кристала в обох секторах в напрямках  $[100]$  і  $[001]$ .

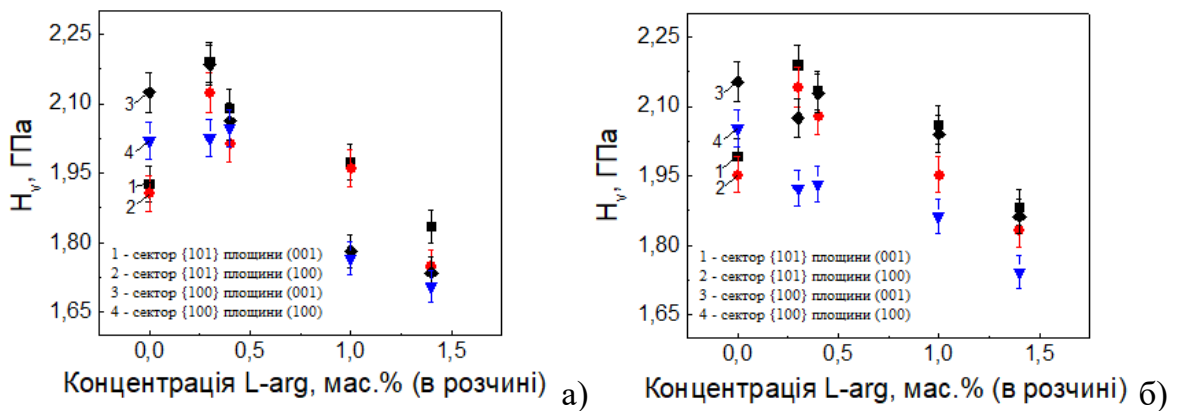


Рисунок 8 – Мікротвердість кристалів KDP і KDP:L-arg при різній концентрації L-arg при навантаженні індентора:  $P = 1,0\text{ Н}$  (а),  $P = 0,5\text{ Н}$  (б).

Такий характер впливу домішки L-arg на мікротвердість кристалів KDP обумовлено, ймовірно, ослабленням міжатомних зв'язків кристалічної ґратки в результаті входження в неї молекул L-arg в зазначеній кількості. Як було показано раніше, молекули L-arg входять в обидва сектора росту кристала KDP. Мікротвердість зразків, вирізаних з сектора призми, у середньому вище, ніж піраміди, при цьому величина твердості площини (001) перевищує такі для (100) (наприклад, на  $\sim 6-7\%$  для кристала KDP:L-arg, 1,4 мас.% L-arg). Це може бути пов'язано з переважним входженням іонів металу, які знаходяться в розчині, в сектор росту призми. Іони домішок ускладнюють рух дислокацій, сприяючи деякому підвищенню твердості кристала в даному секторі росту.

Вивчення картини індентування грані (001) та (100) показало, що площинами легкого поширення тріщин в кристалі є  $\{221\}$ , (001) та (100) (рис. 9).

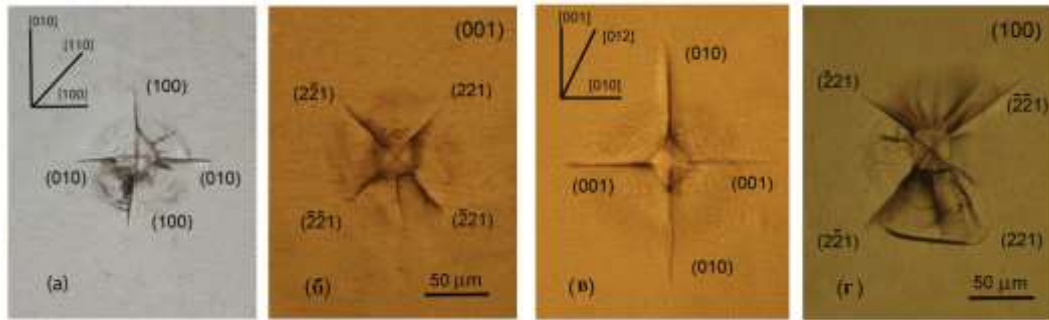


Рисунок 9 – Мікрофотографії тріщин кристалу KDP:L-arg (1,4 мас.%) поблизу відбитку ( $P = 1 \text{ Н}$ ) на поверхні (001) (а, б) та поверхні (100) (в, г). Діагоналі відбитку паралельні напрямкам [100] (а), [110] (б), [010] (в) та [011] (г).

Як для чистих, так і для допованих кристалів довжина тріщин закономірно зростає зі збільшенням навантаження на індентор, і при одній і тій же величині навантаження найбільш переважно тріщини поширюються паралельно площини  $\{221\}$  (рис. 10). Відносно висока крихкість кристалів KDP обумовлена наявністю в їх структурі водневих зв'язків.

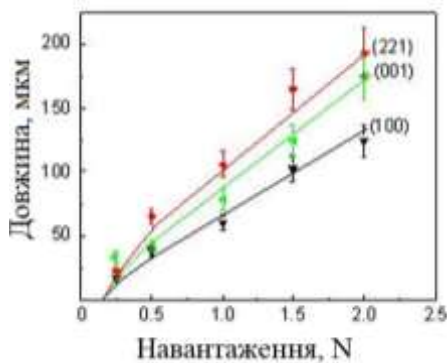


Рисунок 10 – Розмір напівтріщин, розповсюджених у кристалі KDP:L-arg (1,4 мас.%), вздовж площини легкого розширення тріщини  $\{221\}$ , (001), (100) в залежності від навантаження на індентор.

Нами вперше була виміряна лазерна міцність серії зразків кристалів KDP, вирощених з молекулами амінокислоти L-arg в діапазоні концентрацій 0,3-1,4 мас.% L-arg, вирізаних з секторів росту  $\{100\}$  і  $\{101\}$ . Введення молекул L-arg в матрицю KDP сектора  $\{101\}$  сприяло збільшенню порога лазерного руйнування кристала в обох напрямках [100] і [001] на  $\sim 33\%$  і на  $\sim 25\%$  (при 1,4 мас.% L-arg), в порівнянні з чистим KDP, відповідно. Таке підвищення лазерної міцності в допованому кристалі може бути пов'язано з тим, що зниження енергії ґратки в секторі піраміди кристала KDP:L-arg, ймовірно, компенсується за рахунок збільшення електростатичного притягання К-О в результаті дещо більшого зменшення параметра  $c$  в секторі піраміди, ніж в секторі призми, в порівнянні з чистим KDP.

Картина пошкоджених поверхонь KDP схожа на схему формування тріщин при деформації при концентрованому навантаженні. Певна незгода між отриманими значеннями стійкості до механічних та лазерних пошкоджень (рис. 11), здається, зумовлена різними умовами утворення тріщин у кристалі, в результаті прикладеного концентрованого навантаження та лазерними імпульсами.

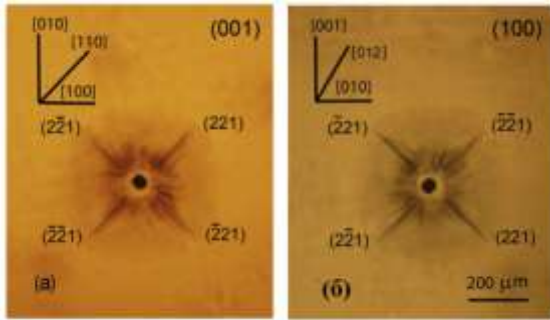


Рисунок 11 – Мікрофотографії слідів пошкодження в кристалі KDP:L-arg (1,4 мас.%), на площин (001) (а) та (100) (б).

Морфологія оптичного пробую в діапазоні наносекундних імпульсів представлена зоною плавлення з тріщинами, оскільки пошкодження утворюються в умовах локального нагрівання в точці фокусування лазера.

**У п'ятому розділі** проаналізовано вплив L-arg на нелінійно-оптичні та діелектричні властивості композитних кристалів.

На основі аналізу спектрів комбінаційного розсіювання показано, що присутність L-arg в кристалі не призводить до деформації чи спотворення кластера  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Для кристалу KDP:L-arg встановлено збільшення інтенсивності для піку коливання комбінаційного розсіювання на  $\nu=916 \text{ см}^{-1}$ , який відповідає асиметричній розтягуючій моді  $\text{P}(\text{OH})_2$ , в  $\sim 2,5$  і  $\sim 1,1$  рази відносно її величини в чистому KDP для геометрії розсіювання  $Z(\text{XY})\bar{Z}$  та  $X(\text{YZ})\bar{X}$ , відповідно. Ефект, що спостерігається, може бути обумовлений зростанням поляризаційної напруженості електричного поля в кристалі KDP з ростом концентрації L-arg, а також тим, що зміни в кристалі в напрямку  $[001]$  більш істотні, ніж уздовж напрямків  $[100]$  або  $[010]$ . Збільшення поляризованості кристала KDP:L-arg проявляється також в зміні нелінійно-оптичних властивостей.

В зразках KDP:L-arg спостерігається збільшення ефективності ГДГ відносно чистого KDP (табл.1).

Таблиця 1 – Ефективність ГДГ кристалів KDP та KDP:L-arg при різних концентраціях амінокислоти L-arg

Концентрація L-arg в розчині, мас.%	Сектор {101}	Сектор {100}
0	1	1
0.3	1.33	2.36
1.0	1.5	2.92
1.4	2.53	3.95
2.2	2.18	3.52

При цьому інтенсивність ГДГ зростала пропорційно збільшенню концентрації L-arg в кристалі. Підвищення ефективності ГДГ кристалів KDP:L-arg обумовлено високою рухливістю носіїв заряду через мережу  $\pi$ -зв'язків допанта і наявності водневих зв'язків між молекулами L-arg та матрицею кристала KDP.



Показано суттєвий вплив домішки L-arg на питому провідність. Залежно від концентрації L-arg провідність кристалів може або збільшуватися на порядок, або зменшуватися в 5 разів. Значення  $\sigma$  відрізняються залежно від частини кристала, що використовується для виготовлення досліджуваних зразків, а не напрямку в кристалі, уздовж якого виконувались вимірювання. Максимальні значення питомого опору відповідають інтервалу концентрацій аргініну ( $C_{Arg}$ )  $0,7 < C_{Arg} < 1,4$  мас.%. Показано, що вплив L-arg на діелектричну проникність у секторі призми є більш суттєвим, ніж у секторі піраміди. Слід зазначити, що цей ефект відбувається в тому ж діапазоні концентрацій 0,7-1,4 мас.% L-arg, де також спостерігається зростання питомого опору  $\rho$ . Це можна пояснити тим, що внаслідок введення L-arg в матрицю відбувається утворення додаткових водневих зв'язків, останнє призводить до зникнення протонних вакансій, пов'язаних з аліовалентними домішками, і, отже, до зменшення числа диполів, які впливають на діелектричну проникність.

Проаналізовано змінення знаку рефрактивного нелінійно-оптичного (НЛО) відгуку чистого кристалу KDP та кристалу KDP:L-arg. Показано, що для зразків номінально чистого KDP величини фотоіндукованих змін осьового пропускання значно вищі, ніж зміни у випадку вимірювань нелінійно-оптичного поглинання (рис.12).

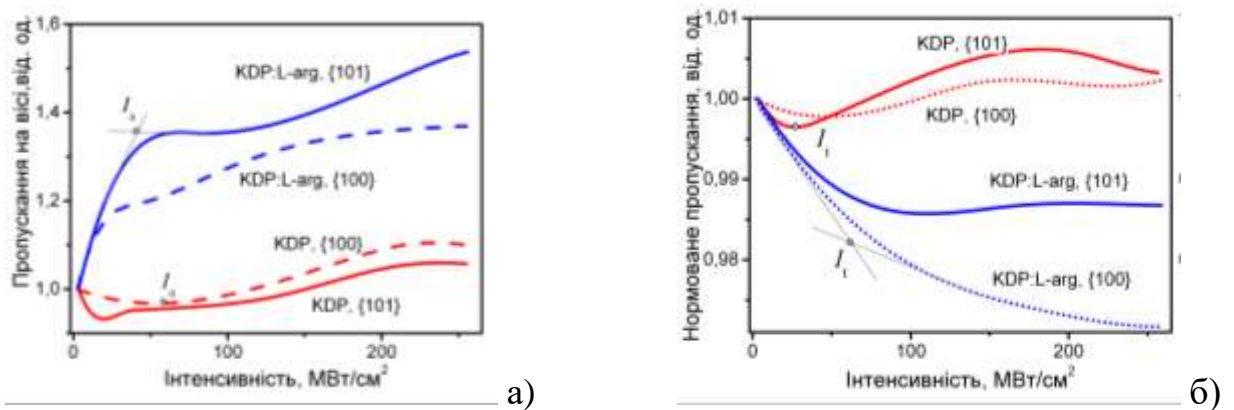


Рисунок 12 – Фотоіндуковані зміни загального (а) і осьового (б) пропускання від пікової інтенсивності лазерних імпульсів для монокристалів KDP і KDP:L-arg вирізаних із секторів росту {101} і {100}.

Встановлено, що входження молекул L-arg в кристалічну матрицю KDP призводить до збільшення на порядок ( $\text{Re}(\chi^{(3)}) \sim 10^{-8}$  CGSE) ефективності рефрактивного (НЛО) відгуку в кристалах для KDP:L-arg і зміни його знаку, самодефокусування лазерного випромінювання, що спостерігається для чистого KDP, змінюється на самофокусування. Посилення фотоіндукованого показника заломлення у порівнянні з втратами на резонансне поглинання на довжині хвилі 1,064 мкм може відбуватися за рахунок впорядкування водневої підсистеми в параелектричній фазі під дією

молекул L-arg, інкорпорованих в матрицю KDP. При цьому, часткова впорядкованість протонів у водневій підсистемі KDP призводить до збільшення нелінійної поляризованості середовища. Це вказує на резонансне походження вивчених процесів у кристалах. Таким чином, кристал KDP, допований органічними молекулами L-arg, є перспективним середовищем для перетворення лазерної частоти внаслідок прояви як квадратичної (прямого впливу), так і виродженої кубічної рефракції (непрямого впливу через ефект самофокусування).

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена актуальна задача створення композитних матеріалів на основі кристалів дигідрофосфату калію (KDP) з інкорпорованими органічними молекулами і проведено комплексне дослідження структури, оптичних, міцнісних, діелектричних і нелінійно-оптичних властивостей композитних систем KDP:NN'DU, KDP:LAP і KDP:L-arg. Встановлено закономірності впливу органічних молекул на функціональні характеристики монокристалу KDP.

На основі рішення наукових і технологічних завдань отримані наступні наукові результати:

1. Вперше методом зниження температури вирощено кристали дигідрофосфату калію з інкорпорованими органічними молекулами L-arg. Визначено оптимальні умови кристалізації, що забезпечують отримання композитного матеріалу KDP:L-arg: пересичення – 1 %, швидкість перемішування – 70 об./хв., введення молекул амінокислоти у розчин у вигляді порошку при температурі на 5-10 °C вище за температуру насичення. Розроблено лабораторну методику вирощування кристалів KDP:L-arg.

2. Встановлено механізм входження органічної молекули L-arg в кристал і характер їх взаємодії з кристалічною матрицею. Показано, що L-arg входить в процесі росту в недосконалі гратки, оскільки на рентгенограмі KDP:L-arg не спостерігалось регулярних піків інкорпорованої молекули.

3. Показано, що кристали KDP, KDP:L-arg при індентуванні за методом Вікерсу демонструють «зворотний розмірний ефект», який ймовірно обумовлений напругами у приповерхневому шарі кристала. Досліджено характер залежності мікротвердості KDP від концентрації в кристалі органічних молекул.

4. Встановлено, що введення молекул LAP (1,0 мас.% у маточному розчині) в матрицю KDP сприяє збільшенню механічної міцності на 2-7 %. Допування кристалу KDP молекулами L-arg призводить до підвищення лазерної міцності на 25-33 %, механічної міцності – на 5-18 %, відповідно. Зміцнення зумовлено передусім створенням перешкод руху дислокацій в кристалі KDP при зовнішньому впливі. Показано, що характер змінення міцності в секторах росту призми і піраміди кристалу відрізняється, що обумовлено різною концентрацією іонів металу в цих секторах росту. Однак в усіх випадках зміни механічної та лазерної міцності, які спостерігаються,

переважно корелюють між собою.

5. Встановлено, що входження молекул L-arg у кристалічну матрицю KDP призводить до збільшення на порядок ефективності рефрактивного нелінійно-оптичного відгуку ( $\text{Re}(\chi^{(3)}) \sim 10^{-8} \text{ esu}$ ) і зміни його знаку, самодефокусування лазерного випромінювання, що спостерігається для чистого KDP, змінюється на самофокусування для кристалів KDP:L-arg. Ймовірно, що це явище забезпечує підвищення ефективності генерації оптичних гармонік за рахунок локалізації лазерного випромінювання і поліпшення реалізації умов фазового синхронізму. Таким чином, допування кристалів KDP органічними молекулами: NN'DU, LAP та амінокислоти L-arg призводить до збільшення ефективності перетворення випромінювання в другу гармоніку кристалу  $\sim 2 - 3,5$  рази. Ефект, що спостерігається, домінує у секторі призми  $\{100\}$ , що обумовлено формуванням органічною молекулою водневих зв'язків переважно з цим сектором росту.

6. Визначено оптимальний діапазон концентрацій амінокислоти L-arg у маточному розчині (1-1,4 мас.% L-arg), що забезпечує отримання нового високоефективного композитного матеріалу, перспективного для створення нелінійно-оптичних елементів для лазерної техніки. Встановлено, що концентрація L-arg (1,4 мас.%) у розчині, забезпечує оптимальне поєднання фізико-хімічних та механічних властивостей композитної системи KDP:L-arg.

## ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Microhardness, laser damage threshold and SHG efficiency studies of potassium dihydrogen phosphate crystals doped with L-arginine amino acid / **E.I. Kostenyukova**, O.N. Bezkrovnyaya, M.I. Kolybaeva, E.F. Dolzhenkova, N.O. Kovalenko, A. Kanaev, I.M. Pritula // *Functional Materials*. – 2016. – Vol.23. – №1. – P.27-31.

2. KDP crystal doped with L-arginine amino acid: growth, structure perfection, optical and strength characteristics / I.M. Pritula, **E.I. Kostenyukova**, O.N. Bezkrovnyaya, M.I. Kolybaeva, D.S. Sofronov, E.F. Dolzhenkova, A. Kanaev, V. Tsurikov // *Optical Materials*. – 2016. – Vol.57. – P.217-224.

3. Effect of doping of KDP crystal with amino acid L -arginine on the strength properties and character of laser damage / E.F. Dolzhenkova, **E.I. Kostenyukova**, O.N. Bezkrovnyaya, I.M. Pritula // *J. of Crystal Growth*. – 2017. – Vol.478. – P.111-116.

4. Optical, thermal, strength properties and SHG efficiency of KDP single crystals doped with N,N'-dimethyl urea / **E. Kostenyukova**, O. Bezkrovnyaya, I. Pritula, E. Dolzhenkova, A. Dorochenko, M. Chaika, S. Khimchenko, A. Fedorov // *Functional materials*. – 2018. – Vol. 25.№1. – P.034-042.

5. Effect of L-arginine additive on the growth and physical properties of Potassium Dihydrogen Phosphate single crystals / **E.I. Kostenyukova**, A.V. Uklein, V.V. Multian, I.M. Pritula, O.N. Bezkrovnyaya, A.G. Doroshenko, S.V.

Khimchenko, A.G. Fedorov, A.N. Levchenko, A.I. Starikov // *Functional materials*. – 2018. – Vol. 25.№2. – P. 246-257.

6. Effect of L-arginine-phosphate doping on structural, optical and strength properties of KDP single crystal / **E.I. Kostenyukova**, I.M. Pritula, O.N. Bezkravnaya, N.O. Kovalenko, A. Doroshenko, S. Khimchenko, A. Fedorov // *Optics*. – 2019. – Vol. 22.№1. – P. 60-66.

7. Патент на корисну модель № 115640 Україна, МПК С30В 7/00, «Спосіб вирощування допованих кристалів дигідрофосфату калію» / **О.І. Костенюкова**, І.М. Притула, О.М. Безкровна, М.І. Колибаєва, Н.О. Коваленко; власник Інститут монокристалів НАН України.– заяв. № у 2016 10639 від 24.10.2016; опубл. 25.04.2017, Бюл. № 8.

8. Спектральные и структурные свойства кристаллов KDP, допированных аминокислотами (L-аргинин, L-аспарагиновая кислота) / **Е.И. Костенюкова**, О.Н. Бекровная // VIII-я международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов», 10-12 сентября 2014: тезисы докладов. – Украина, Харьков. – С. 34.

9. KDP single crystal doped with L-arginine amino acid / **E.I. Kostenyukova**, O.N. Bezkravnaya // VI International Conference for Young Scientists low temperature physics (ICYS–LTP–2015), 2-5 June, 2015: Book of Abstracts. – P. 61.

10. Optical, Structural and Microhardness Properties of KDP Crystals Grown from L-arginine Doped Solutions / I. Pritula, O. Bezkravnaya, **E. Kostenyukova**, D. Sofronov, E. Dolzhenkova // 5th European Conference on Crystal Growth, 9-11 September 2015. P. 23.

11. Growth of KDP:L-arginine crystals and study of their optical and strength properties / **E.I. Kostenyukova**, O.N. Bezkravnaya, I.M. Pritula // 5-th International conference «High MatTech», October 5-8, 2015, Kiev, Ukraine. – P. 201.

12. Влияние допирования аминокислотой L-аргинин на прочностные свойства и характер лазерного разрушения кристалла KDP / **Е.И. Костенюкова**, Е.Ф. Долженкова, О.Н. Безкровная // Відкрита науково-технічна конференція молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України «Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи «КМН-2015». 20-22 жовтня, 2015, Україна, Львів. – С. 163.

13. Влияние допирования аминокислотой L-аргинин на прочностные свойства и характер лазерного разрушения кристалла KDP / **Е.И. Костенюкова**, Е.Ф. Долженкова, О.Н. Безкровная // XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах». 1-4 грудня, 2015, Україна, Харьков. – С. 110.

14. Effect of doping amino acids L-arginine on the strength and nonlinear optical properties of KDP crystals / **E.I. Kostenyukova**, O.N. Bezkravnaya // VII International Conference for Young Scientists low temperature physics (ICYS–LTP–2016). 6-10 June, 2016: Book of Abstracts. – P. 171.

15. Effect of L-arginine on the laser damage threshold and SHG efficiency of the KDP crystals / **E.I. Kostenyukova**, O.N. Bezkrovnyaya, I.M. Pritula, N.O. Kovalenko // 2016 IEEE 7th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL). 12-15 September, 2016: Book of Abstracts. – Ukraine, Odessa. – P. 88-90.

16. Effect of doping amino N,N'-dimethyl urea on the strength and nonlinear optical properties of KDP crystals / **E.I. Kostenyukova** // VIII International Conference for Young Scientists low temperature physics (ICYS–LTP–2017) May 29 - June 2, 2017, Kharkiv. – P.183.

17. Вплив L-аргінін фосфату (LAP) на міцнісні та нелінійно-оптичні властивості кристалів KDP / **О.І. Костенюкова**, О.М. Безкровна // Відкрита науково-технічна конференція молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України «Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи «КМН-2017». 27-27 вересня, 2017, Україна, Львів. – С.137.

18. Electrical dc conductivity and laser damage threshold of pure and L-arginine-doped KDP single crystals / **E.I. Kostenyukova**, O.N. Bezkrovnyaya, I.M. Pritula // IX International Conference for Professionals and Young Scientists low temperature physics (ICYS–LTP–2018) June 4 - 8, 2018, Kharkiv. – P.164.

19. Crack resistance and crystallographic characteristics of KDP crystals / **E. Kostenyukova**, E. Dolzhenkova, I. Pritula, V. Baumer // Sixth European Conference On Crystal Growth «ECCG6», September , 2018, Bulgaria, Varna. – P.79.

#### Анотація

**Костенюкова О.І. Нелінійно-оптичні матеріали на основі діелектричної матриці KDP з інкорпорованими органічними молекулами.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01. – матеріалознавство. – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2021.

Дисертація присвячена дослідженню закономірностей формування, структури та функціональних властивостей кристалів KDP, допованих органічними молекулами амінокислот.

Вперше методом зниження температури вирощено кристали KDP з інкорпорованими органічними молекулами N,N'-діметил мочевины (NN'DU), L-аргінін фосфату (LAP) та L-аргініну. Розроблено лабораторну методику отримання кристалів KDP:L-arg. Досліджено закономірності впливу домішок на процес вирощування, морфологію та структурну досконалість кристалів.

Показано, що допування органічними молекулами NN'DU, LAP та L-arg призводить до збільшення ефективності ГДГ кристала KDP в порівняння з чистим кристалом у ~2-3,5 рази. Встановлено, що ефективність перетворення лазерного випромінювання максимальна в секторі {100}. Найбільш імовірно це обумовлено тим, що утворення нових водневих зв'язків в структурі

кристала за рахунок колективної взаємодії органічних молекул з матрицею відбувається переважно у секторі призми.

Досліджено вплив молекул амінокислоти на механічну міцність та характер лазерного руйнування кристалів KDP. Встановлено, що зміни механічної та лазерної міцності допованих кристалів, які спостерігаються, переважно корелюють між собою.

**Ключові слова:** дигідрофосфат калію, композитні матеріали, органічні молекули, механічні властивості, поріг лазерного руйнування, генерація другої гармоніки.

### Аннотація

**Костенюкова Е.И. Нелинейно-оптические материалы на основе диэлектрической матрицы KDP с инкорпорированными органическими молекулами. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01. – материаловедение. – Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2021.

Диссертация посвящена исследованию закономерностей формирования, структуры и функциональных свойств кристаллов KDP, допированных органическими молекулами.

Впервые методом снижения температуры выращено кристаллы KDP с инкорпорированными органическими молекулами N,N'-диметил мочевины (NN'DU), L-аргинин фосфата (LAP) и L-аргинина. Разработано лабораторную методику получения кристаллов KDP L-arg. Исследованы закономерности влияния допанта на процесс выращивания, морфологию и структурное совершенство кристаллов.

Установлен механизм вхождения органической молекулы L-arg в кристалл и характер её взаимодействия с кристаллической матрицей.

Исследовано влияние молекул аминокислоты на механическую прочность и характер лазерного разрушения кристаллов KDP. Установлено, что наблюдаемые изменения механической и лазерной прочности допированных кристаллов в основном коррелируют между собой. Установлено, что допирование L-arg кристалла KDP приводит к увеличению лазерной прочности на 25-33 %, механической прочности – на 5-18 %. Показано, что характер упрочнения в секторах роста призмы и пирамиды кристалла отличается.

Подтверждено, что в кристаллах KDP:L-arg под действием сосредоточенной нагрузки трещины распространяются вдоль плоскостей (001), (100) та {221}. Показано, что закономерности хрупкого разрушения допированного кристалла KDP при механическом и лазерном воздействии подобны.

Показано, что допирование органическими молекулами NN'DU, LAP и L-arg приводит к увеличению эффективности преобразования излучения во

вторую гармонику кристалла KDP по сравнению с чистым кристаллом в ~ 2-3,5 раза. Наблюдаемый эффект доминирует в секторе роста призмы {100}.

Установлена концентрация L-arg (1,4 мас.%) в растворе, которая обеспечивает оптимальное сочетание физико-химических и механических свойств композитной системы KDP:L-arg.

Установлено, что вхождение молекул L-arg в кристаллическую матрицу KDP приводит к увеличению на порядок эффективности рефрактивного нелинейно-оптического отклика ( $\text{Re}(\chi^{(3)}) \sim 10^{-8} \text{ esu}$ ) и изменению его знака, самодефокусировка лазерного излучения, наблюдаемая для чистого KDP, изменяется на самофокусировку для кристаллов KDP:L-arg.

**Ключевые слова:** дигидрофосфат калия, композитные материалы, органические молекулы, механические свойства, порог лазерного разрушения, генерация второй гармоники.

### Summary

**Kostenyukova O.I.** Nonlinear optical materials based on the KDP dielectric matrix with incorporated organic molecules. – Manuscript.

Thesis for scientific degree of Candidate of Technical Sciences in specialty 05.02.01. – Material Science. – Institute for Single Crystals NAS of Ukraine, Kharkiv, 2021.

This thesis is devoted to the development to the study of the patterns of formation, structure and functional properties of KDP crystals doped organic molecules.

For the first time, the KDP crystals with incorporated organic molecules of N, N'-dimethyl urea (NN'DU), L-arginine phosphate (LAP) and L-arginine have been grown. The laboratory method for obtaining KDP:L-arg crystals is developed. The laws of influence of dopants on the process of cultivation, morphology and structural perfection of crystals are investigated.

It is shown that doping with organic molecules NN'DU, LAP and L-arg leads to an increase in the efficiency SHG of the KDP crystal in comparison with a pure crystal ~ 2-3.5 times. It has been established that the efficiency of the laser radiation conversion is always maximal in the sector {100}. Most likely, this is due to the fact that the formation of new hydrogen bonds in the structure of the crystal due to the collective interaction of organic molecules with a matrix occurs predominantly in the sector of prisms.

The influence of amino acids molecules on mechanical strength and character of laser destruction of KDP crystals was studied. It is established that changes in the mechanical and laser strength of doped crystals that are observed are mainly correlated with each other.

**Key words:** dihydrophosphate, composite materials, organic molecules, mechanical properties, laser damage threshold, second harmonic generation.