

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 548.75

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.005

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ НА СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ И СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ КРИСТАЛЛОВ LiGaSe_2 , LiGaS_2 ПРИ СОЗДАНИИ АНТИОТРАЖАЮЩИХ МИКРОСТРУКТУР

Алина Александровна Голошумова¹, Александр Андреевич Шкляев²,
Людмила Ивановна Исаенко³, Сергей Иванович Лобанов⁴, Алексей Федорович Курусь⁵,
Андрей Алексеевич Бушунов⁶, Андрей Александрович Тесленко⁷,
Михаил Константинович Тарабрин⁸

^{1,2,3,4,5,6,7,8} Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск 630090

^{1,3,4,5} Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр-кт академика Коптюга, 3, г. Новосибирск 630090

² Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, пр-кт академика Лаврентьева, 13, г. Новосибирск 630090

^{6,7,8} Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, г. Москва 105005

¹ alingol-nsk@yandex.ru (ORCID 0000-0002-4100-9461)

² shklyayev@isp.nsc.ru (ORCID 0000-0001-7271-3921)

³ lisa@igm.nsc.ru (ORCID 0000-0001-9550-4137)

⁴ lobanovsi@igm.nsc.ru (ORCID 0000-0001-9685-8172)

⁵ kurusaf@igm.nsc.ru (ORCID 0000-0001-8397-7762)

⁶ zendel@yandex.ru (ORCID 0000-0002-2979-7039)

⁷ aateslenko@gmail.com (ORCID 0000-0001-9715-1099)

⁸ tarabrinmike@yandex.ru (ORCID 0000-0002-1419-530X)

Аннотация. Создание антиотражающих микроструктур (ARM) на поверхности оптических элементов из кристаллов халькогенидов позволяет существенно повысить их пропускание. Однако поверхность с микроструктурами может быть подвержена процессам, вызывающим избыточное поглощение на определенных длинах волн. Этот эффект характерен для селеногаллата и тиогаллата лития — перспективных нелинейно-оптических материалов для среднего ИК. Для указанных материалов сильное поглощение появляется на спектрах вблизи 3 и 6 мкм. В настоящей работе приведены результаты комплексного исследования изменений поверхности кристаллов LiGaSe_2 и LiGaS_2 после фемтосекундной лазерной абляции, а также описана методика снижения избыточного поглощения путем отжига оптических элементов с микроструктурами в специальной атмосфере. Установлено, что для LiGaSe_2 на поверхности с ARM присутствует избыточное количество селена, в то время как для LiGaS_2 характерно преобладание соединений галлия. При этом, в отличие от LiGaSe_2 , для LiGaS_2 на измененной поверхности с микроструктурами образуется плотный «налёт». В результате проведенных экспериментов было показано, что отжиг оптических элементов LiGaSe_2 , LiGaS_2 с ARM позволяет устранить поглощение на длинах волн 3 и 6 мкм.

Ключевые слова: селеногаллат лития LiGaSe_2 , тиогаллат лития LiGaS_2 , нелинейно-оптические кристаллы, антиотражающие микроструктуры (ARM), фемтосекундная лазерная абляция, поверхность оптического элемента, спектры пропускания, поглощение, спектроскопия комбинационного рассеяния, отжиг кристаллов.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-72-10027-П): рост кристаллов, изготовление оптических элементов, создание микроструктур, спектроскопические исследования. Анализ состава шихты для роста кристаллов выполнен в рамках государственного задания FSUS-2025-0011 «Новые волоконные короткоимпульсные лазерные системы, включающие передовые композиционные материалы, интеллектуальные технологии и метрологические расширения». Очистка исходных реактивов для выращивания кристаллов осуществлена в рамках государственного задания Института геологии и минералогии СО РАН (№ 122041400031-2). Авторы выражают благодарность Центрам коллективного пользования ЦКП «ВТАН» (ЦПТ) физического факультета НГУ и ЦКП «НАНОСТРУКТУРЫ» Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН за инструментальную поддержку, а

также глубокую признательность в.н.с. НГУ, профессору В.А. Володину за плодотворное обсуждение результатов.

Для цитирования: Голошумова А.А., Шкляев А.А., Исаенко Л.И., Лобанов С.И., Курусь А.Ф., Бушунов А.А., Тесленко А.А., Тарабрин М.К. Влияние лазерной абляции на состав поверхности и свойства оптических элементов из кристаллов LiGaSe_2 , LiGaS_2 при создании антиотражающих микроструктур. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 2. С. 174-183. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.005.

Original article

THE IMPACT OF LASER ABLATION DURING THE CREATION OF ANTIREFLECTION MICROSTRUCTURES ON THE SURFACE COMPOSITION AND PROPERTIES OF OPTICAL ELEMENTS OF LiGaSe_2 AND LiGaS_2 CRYSTALS

Alina A. Goloshumova¹, Alexander A. Shklyayev², Ludmila I. Isaenko³, Sergei I. Lobanov⁴,
Aleksy F. Kurus⁵, Andrey A. Bushunov⁶, Andrey A. Teslenko⁷, Mikhail K. Tarabrin⁸

^{1,2,3,4,5,6,7,8} Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, Russia

^{1,3,4,5} V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, 630090, Novosibirsk, Russia

² A.V. Rzhhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS, 630090, Novosibirsk, Russia

^{6,7,8} Bauman Moscow State Technical University, 105005, Moscow, Russia

¹ alingol-nsk@yandex.ru (ORCID 0000-0002-4100-9461)

² shklyayev@isp.nsc.ru (ORCID 0000-0001-7271-3921)

³ lisa@igm.nsc.ru (ORCID 0000-0001-9550-4137)

⁴ lobanovsi@igm.nsc.ru (ORCID 0000-0001-9685-8172)

⁵ kurusaf@igm.nsc.ru (ORCID 0000-0001-8397-7762)

⁶ zendel@yandex.ru (ORCID 0000-0002-2979-7039)

⁷ aateslenko@gmail.com (ORCID 0000-0001-9715-1099)

⁸ tarabrinmike@yandex.ru (ORCID 0000-0002-1419-530X)

Abstract. The creation of antireflection microstructures (ARM) on the surface of optical elements made of chalcogenide crystals makes it possible to significantly increase their transmission. However, a surface with microstructures may be subject to processes that cause excessive absorption at certain wavelengths. This effect is typical for lithium selenogallate and thiogallate, promising nonlinear optical materials for mid-IR. For these materials, strong absorption appears in the spectra near 3 and 6 microns. This paper presents the results of a comprehensive study of changes in the surface of LiGaSe_2 and LiGaS_2 crystals after femtosecond laser ablation, and describes a technique for reducing excess absorption by annealing optical elements with microstructures in a special atmosphere. It was found that LiGaSe_2 has an excessive amount of selenium on the surface with ARM, while LiGaS_2 is characterized by a predominance of gallium compounds. Unlike LiGaSe_2 crystals, a dense "plaque" forms on the modified surface with microstructures of LiGaS_2 . It was experimentally shown that annealing of optical elements LiGaSe_2 , LiGaS_2 with ARM makes it possible to eliminate absorption at wavelengths of 3 and 6 microns.

Keywords: lithium selenogallate LiGaSe_2 , lithium thiogallate LiGaS_2 , nonlinear optical crystals, antireflection microstructures (ARM), femtosecond laser ablation, optical element surface, transmission spectra, absorption, Raman spectroscopy, crystal annealing.

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 20-72-10027-P): crystal growth, optical elements production, microstructures fabrication, spectroscopic studies. The charge composition analysis for crystal growth was performed within the framework of the state assignment FSUS-2025-0011 "New fiber short-pulse laser systems incorporating advanced composite materials, intelligent technologies, and metrological extensions". The purification of the initial reagents for crystal synthesis was done on state assignment of the Institute of Geology and Mineralogy SB RAS (No. 122041400031-2). The authors express their gratitude to the "VTAN" in the ATRC department of NSU and "NANOSTRUKTUR" of the A.V. Rzhhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS for instrumental support, as well as deep gratitude to the NSU Leading Researcher, Professor V.A. Volodin for a fruitful results discussion.

For citation: Goloshumova A.A., Shklyayev A.A., Isaenko L.I., Lobanov S.I., Kurus A.F., Bushunov A.A., Teslenko A.A. & Tarabrin M.K. (2025). The impact of laser ablation during the creation of antireflection microstructures on the surface composition and properties of optical elements of LiGaSe_2 and LiGaS_2 crystals. *Fundamental'nye*

problemy sovremennogo materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS)), 22(2), 174-183. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.02.005.

Введение

Нелинейные кристаллы LiGaSe_2 (LGSe), LiGaS_2 (LGS) – востребованные материалы для преобразования лазерного излучения в среднем ИК диапазоне. Они характеризуются широким диапазоном прозрачности (0.37 – 13.2 мкм для LGSe; 0.32 – 11.6 мкм для LGS), высокой лучевой стойкостью (80 МВт/см², 5.6 нс для LGSe; 240 МВт/см², 14 нс для LGS) и достаточной нелинейной восприимчивостью [1]. Но при этом для них характерны значительные потери на отражение (25 % и более на одной поверхности) вследствие высоких показателей преломления (n_y , n_z около 2.32, 2.14 для LGSe и LGS, соответственно). Традиционные пленочные антиотражающие покрытия, как правило, обеспечивают просветление лишь в сравнительно узких диапазонах длин волн, при этом могут приводить к снижению оптической стойкости поверхности кристаллов, особенно в случае многослойных конфигураций. Принципиально другой способ обеспечить просветление заключается в создании на рабочей поверхности оптических элементов антиотражающих микроструктур (antireflection microstructures, ARM) – микро рельефа специальной конфигурации, сформированного под воздействием фемтосекундной лазерной абляции. Для кристаллов LiGaSe_2 , LiGaS_2 была показана эффективность такого подхода: пропускание удавалось повысить вплоть до 95-98% на отдельных образцах [2]. Однако было установлено, что при этом значительно увеличивается поглощение вблизи 3 и 6 мкм, которое характерно для спектров кристаллов литийсодержащих халькогенидов и обусловлено колебаниями связей О-Н [3]. Для улучшения пропускания кристаллы Li -содержащих халькогенидов подвергают постростовому высокотемпературному отжигу в специальной атмосфере [4,5]. Данная работа посвящена изучению изменений поверхности кристаллов LiGaSe_2 , LiGaS_2 после лазерной абляции и апробации методики снижения поглощения около 3 и 6 мкм путем отжига оптических элементов с ARM в специальной атмосфере.

Материалы и методы

Монокристаллы LGSe, LGS оптического качества были выращены модифицированным методом Бриджмена-Стокбаргера в условиях низких температурных градиентов [6]. Для дальнейших исследований из них были изготовлены оптические элементы – полированные плоскопараллельные пластинки с заданной ориентировкой: $\Theta=90^\circ$, $\Phi=39^\circ$ для LGSe и $\Theta=90^\circ$, $\Phi=42^\circ$ для LGS. Ориентировка была выбрана в соответствии с максимальной эффективностью реализации генерации второй гармоники 5 мкм. Размер пластинок составлял $5 \times 4 \times 1$ мм³ для LGSe и $5 \times 5 \times 1$ мм³ для LGS.

На поверхности полученных оптических элементов создавали антиотражающие микроструктуры. Параметры лазерной абляции для обработки кристаллов LGSe: средняя мощность 3.5 мВт, количество импульсов на отверстие: 20, смещение относительно поверхности -1 мкм, период 1 мкм, частота повторения импульсов 200 кГц, длина волны 513 нм. Параметры лазерной абляции для обработки кристаллов LGS: средняя мощность 0.7 мВт, количество импульсов на отверстие: 10, смещение относительно поверхности -1 мкм, период 1 мкм, частота повторения импульсов 200 кГц, длина волны 513 нм [2].

Рельеф поверхности пластинок с микроструктурами изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Raith PIONEER (Германия), состав поверхностного слоя образцов с ARM и с чистой полированной поверхностью - методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на сканирующем электронном микроскопе SU 8020 Hitachi (Япония).

Спектры пропускания были получены с помощью Инфракрасного микроскопа серии «МИКРАН» в комплексе с ИК фурье-спектрометром серии «ФТ-801» (ООО НПФ «СИМЕКС», Россия).

Для исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) использовали спектрометр Horiba Jobin Yvon «Т64000» (Франция).

Режимы отжига для элементов LGSe, LGS с ARM подбирали, исходя из полученных ре-

зультатов исследований с учетом необходимости сохранения особого рельефа микроструктур. Последнее условие исключало возможность воздействия слишком высокими температурами, чтобы избежать оплавления ARM. Каждую пластинку герметично запаивали в индивидуальную кварцевую ампулу длиной до 12 см со слабо разреженной атмосферой паров халькогена - около 0.7 атм. (рис.1). Готовую ампулу помещали в муфельную печь и медленно нагревали. Максимальная температура отжига составляла 400°C , длительность выдержки при высокой температуре - 120 минут. Далее происходило медленное охлаждение до комнатной температуры в выключенной печи.

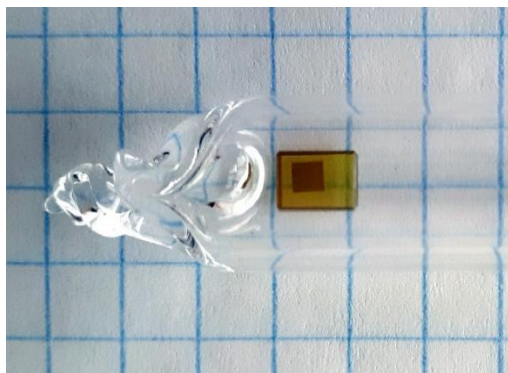


Рис. 1. Тестовый образец LGSe с ARM размером $5 \times 4 \times 1 \text{ мм}^3$ в запаянной кварцевой ампуле после отжига в атмосфере селена

Fig. 1. LGSe test sample with ARM $5 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ in size in a sealed quartz ampoule after annealing in Se atmosphere

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведено СЭМ изображение поверхности пластинки LGSe с микроструктурами.

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) показали, что для неизменной поверхности пластинок LGSe характерно пониженное содержание Se (в среднем $\text{Ga:Se} = 1:1.7$). Это объясняется постепенной деградацией полированной поверхности LGSe и образованием на ней пленки, наблюдаемой при длительном контакте с воздухом. Пленка может растворяться при обработке слабокислыми веществами и, вероятно, представляет собой соединения кислорода атмосферы с ионами лития, мигрирующими к поверхности. На это указывают и особенности

спектров пропускания и фотолюминесценции, связанные с дефектами, вызванными дефицитом лития [4]. Увеличение концентрации O^{2-} на поверхности может приводить к снижению относительного содержания ионов селена.

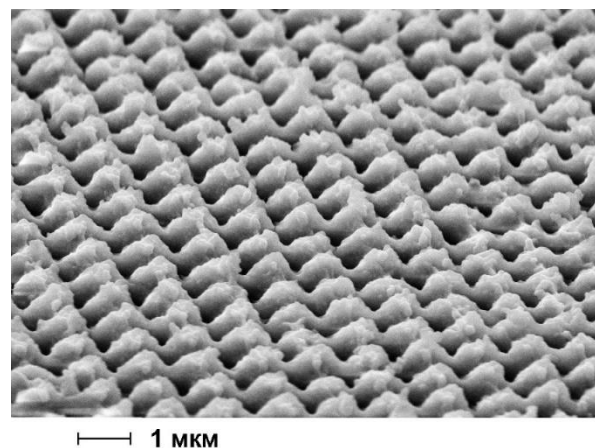


Рис. 2. Изображение поверхности пластинки LGSe с ARM, полученное с помощью СЭМ

Fig. 2. SEM image of the LGSe plate surface with ARM

Для областей поверхности пластинок LGSe с ARM ранее был зафиксирован избыток селена ($\text{Ga:Se} > 1:2.5$), что объясняется реакциями, возникающими вследствие мгновенного (фемтосекунды) точечного воздействия на поверхность высоких температур. Это приводит к образованию кислородсодержащих соединений катионов и высвобождению селена с его дальнейшим осаждением вблизи микроструктур [2,7].

На рис. 3 показаны спектры КР пластинки LGSe для полированной поверхности и участка с микроструктурами. Полученные данные для чистого LGSe хорошо согласуются с литературными [4,8]. Самыми важными представляются два выделенных отличия спектров КР для участков с ARM. Во-первых, возрастание интенсивности и уширение пиков вблизи $240\text{--}260 \text{ см}^{-1}$. Широкая полоса около 251 см^{-1} в халькогенидах указывает в том числе на присутствие аморфного селена [7,9]. Во-вторых, наличие слабо выраженного гало вблизи 500 см^{-1} на спектрах участков с микроструктурами, что может указывать на присутствие Ga_2O_3 на поверхности [7,10]. Оно полностью отсутствует на участках с неизменной поверхностью. Оксид галлия (III) – тугоплавкое вещество (1900°C), его полное удаление с поверхности микроструктур с помощью отжига или химиче-

ских реакций при условии сохранения их рельефа не представляется возможным. В спектрах пропускания он проявляется небольшим поглощением вблизи 8.5 мкм, в то время как интенсивность поглощения на длинах волн 3 и 6 мкм достигает десятки процентов (рис. 4). Эти полосы, обусловленные колебаниями связей О-Н, представляют большую проблему при использовании нелинейно-оптических элементов LGSe, LGS с ARM в качестве преобразователей лазерного излучения. Резкое возрастание интенсивности их поглощения в области микроструктур вызвано тем, что остаточные продукты после воздействия лазерной абляции осаждаются в измельченном виде на созданный рельеф поверхности оптического элемента и адсорбируют влагу из внешней среды. В данном случае отжиг в специальной атмосфере является достаточно эффективным решением.

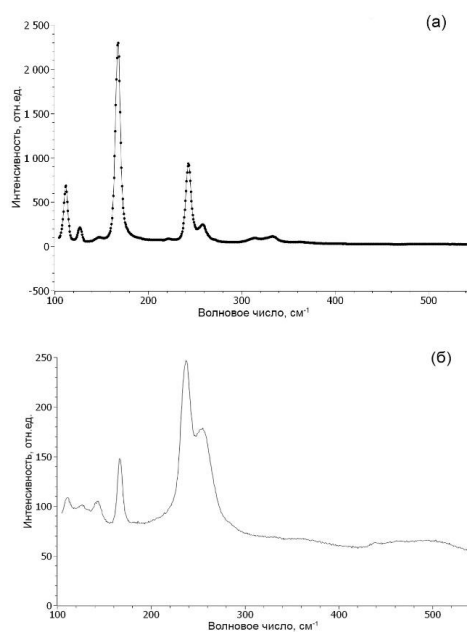


Рис. 3. Спектры КР для образца LGSe на участках с полированной поверхностью (а) и ARM (б)

Fig. 3. Raman spectra for the LGSe sample in areas with a polished surface (a) and ARM (b)

Спектры пропускания для исследованной пластинки LGSe, полученные для участков с чистой поверхностью и с ARM, приведены на рис. 4а. Видно, что в области 4-6 мкм удалось повысить общее пропускание с 70 до 80 %. Но при этом для области микроструктур поглощение вблизи 3 и 6 мкм составляет до 20 %. На

рис. 4б показаны спектры пропускания для тех же участков пластинки LGSe после отжига, проведенного по описанной в соответствующем разделе схеме. Установлено, что отжиг в атмосфере селена позволил снизить интенсивность полос поглощения до 5 %, однако при этом и общий уровень пропускания поверхности с микроструктурами снизился на 5 %. Такое снижение легко объяснимо. Для каждого материала подбирают специальную конфигурацию микроструктур, которая обеспечивает максимальный антиотражающий эффект [11]. Изменение состава на поверхности, а затем воздействие на нее температур приводит к изменениям ее рельефа, что сказывается на общем уровне пропускания. Для чистой неизменной поверхности его уровень не меняется после отжига по описанной методике.

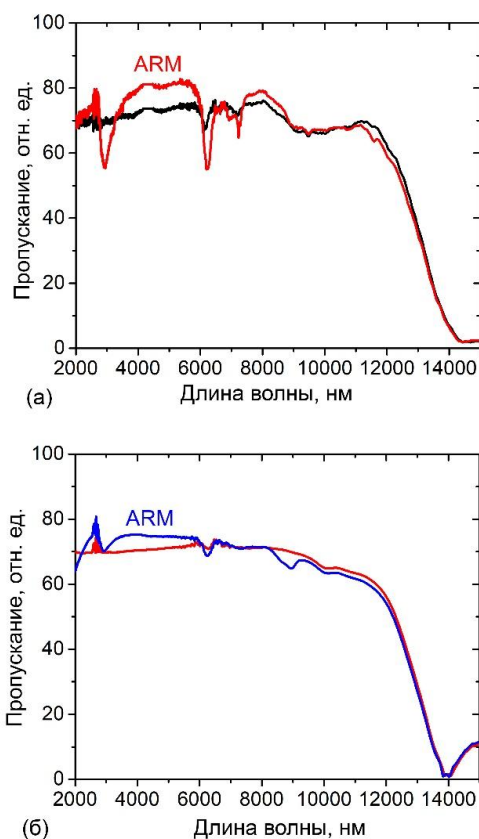


Рис. 4. Спектры пропускания пластинки LGSe размером $5 \times 4 \times 1$ мм³ с ARM до (а) и после (б) отжига в сравнении с LGSe без микроструктур

Fig. 4. Transmission spectra of LGSe plate $5 \times 4 \times 1$ mm³ in size with ARM before (a) and after (b) annealing compared to LGSe without microstructures

Поверхность кристаллов LGS с антиотражающими микроструктурами в значительной степени отличается от селенида (рис. 5а). Для нее характерно «оплывание», образование «налета» с возникновением микротрещин на некоторых участках. При этом неизменная поверхность образца остается чистой. Исследования методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что соотношение компонентов для полированной поверхности LGS также отличается от селеносодержащего аналога - для нее характерен лишь незначительный избыток галлия по отношению к сере (в среднем $\text{Ga/S} \approx 0.63$). В области микроструктур галлия существенно больше: $\text{Ga/S} \approx 1.35$ как для участков с плотным «налетом», так и в областях наименее измененных микроструктур.

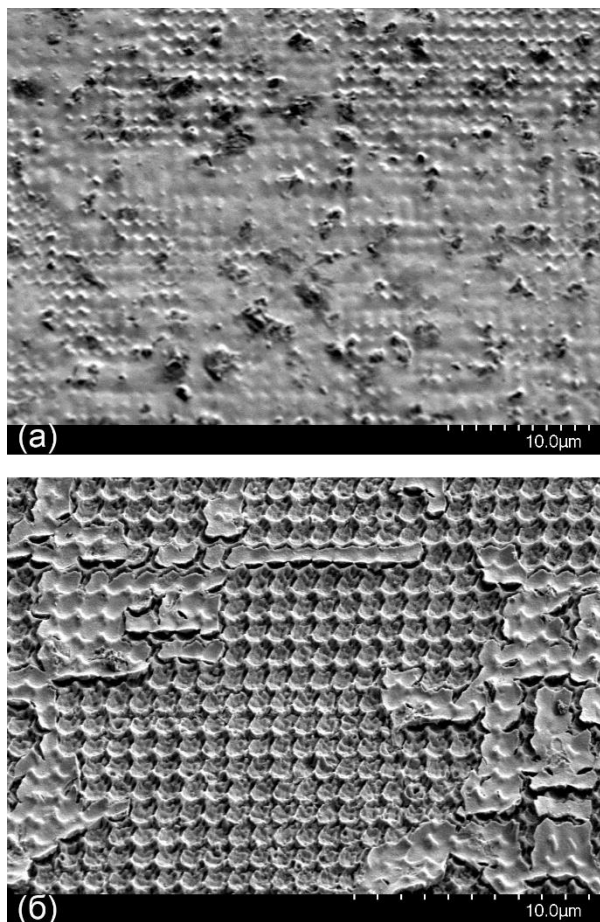


Рис. 5. Изображение поверхности пластинки LGS с ARM до отжига (а) и после (б), полученное с помощью СЭМ

Fig. 5. SEM image of the surface of LGS plate with ARM before annealing (a) and after (b)

При этом спектры КР для областей с микроструктурами и без отличаются незначительно. На рис. 6 приведен один из примеров полученных результатов для участков оптического элемента LGS с неизменной поверхностью и с антиотражающими микроструктурами.

Полученные данные для неизменной поверхности хорошо согласуются с представленными в литературе [8,12]. Заметное отличие в спектрах КР для участков поверхности с микроструктурами наблюдается лишь вблизи 350 см^{-1} . Согласно литературным данным, указанная группа колебаний относится к ковалентной связи Ga-S. При этом не наблюдается колебаний, характерных для соединений катионов с кислородом: для Ga_2O_3 вблизи 500 см^{-1} , для Li_2O , Li_2CO_3 , LiOH - около 300 и 331 см^{-1} [7,10,13].

Полученные результаты указывают на то, что «налет», образующийся на поверхности образцов LGS с ARM, преимущественно состоит из бескислородных соединений галлия. При этом пики поглощения вблизи 3 и 6 микрон на спектрах пропускания образцов с микроструктурами свидетельствуют о присутствии воды на измененной поверхности.

Спектры пропускания для пластинки LGS с ARM до отжига приведены на рис. 7а. Создание микроструктур на поверхности позволило увеличить пропускание до 90-95 %, но при этом, как и для LGSe , поглощение около 3 и 6 мкм по сравнению с неизменной поверхностью возросло значительно — до 20 %, что свидетельствует о присутствии воды на измененной поверхности. На спектрах пластинки после отжига в атмосфере серы поглощение на указанных длинах волн составляет всего несколько процентов, однако и общее пропускание падает с 90-95 до 80-85 % (рис. 7б). Важно отметить присутствие поглощения в области 7-8 мкм для образцов до отжига — оно может быть обусловлено колебаниями связей Ga-O и S-S [7].

Полученные результаты указывают на то, что «налет» на поверхности образцов LGS с ARM преимущественно состоит из сложных кислородсодержащих соединений галлия. Для определения их точного состава необходимо отдельное комплексное исследование.

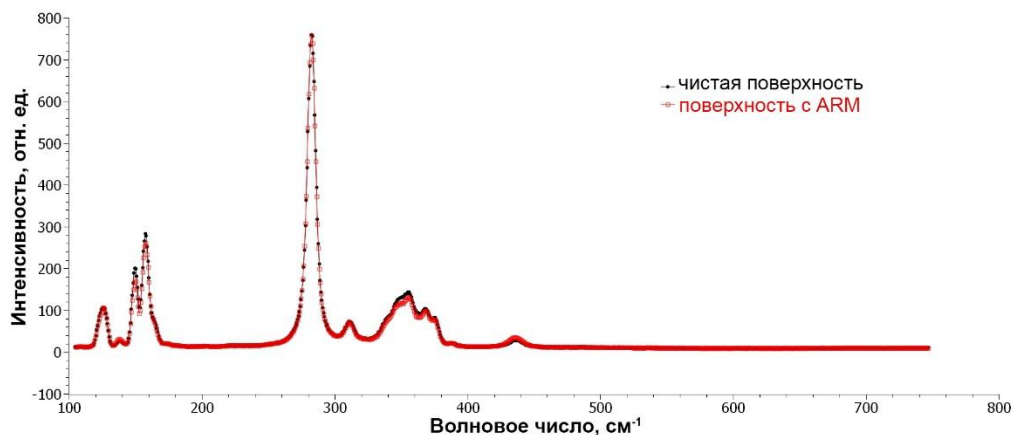


Рис. 6. Спектры КР разных участков поверхности образца LiGaS_2

Fig. 6. Raman spectra of different points of the LiGaS_2 sample surface

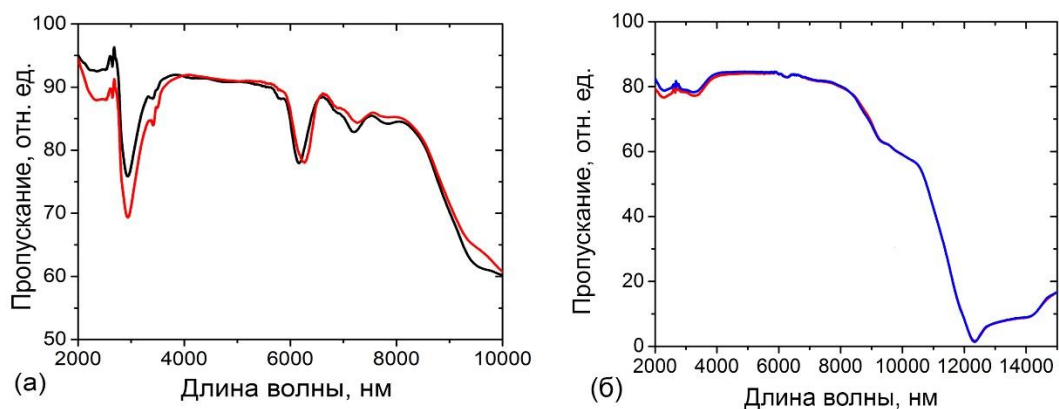


Рис. 7. Спектры пропускания пластинки LGS размером $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$ с ARM до (а) и после (б) отжига

Fig. 7. Transmission spectra of LGS plate $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$ in size with ARM before (a) and after (b) annealing

Выводы

Результаты проведенных исследований показали, что кристаллы LiGaSe_2 и LiGaS_2 после воздействия лазерной абляции ведут себя по-разному. На поверхности селенида зафиксировано избыточное количество селена, в то время как для сульфида характерно преобладание соединений галлия. При этом, в отличие от LiGaSe_2 , поверхность LiGaS_2 с микроструктурами подвержена изменениям (образование «налета»). Было установлено, что отжиг оптических элементов LiGaSe_2 , LiGaS_2 с ARM позволяет снизить поглощение на длинах волн 3 и 6 мкм, однако при этом снижается и общий уровень пропускания, что объясняется изменением рельефа поверхности с микроструктурами

в результате воздействия температур. Можно заключить, что целесообразность температурной обработки стоит оценивать в зависимости от конкретной задачи, для которой используется оптический элемент LiGaSe_2 или LiGaS_2 с микроструктурами. Так, для лазерных систем с длиной волны источника накачки, близкой к 3 мкм, или с длиной волны выходного излучения около 6 мкм отжиг кристалла-нелинейного преобразователя с ARM необходим, в то время как для прочих систем преобразование в диапазоне просветления микроструктур может быть успешно получено с использованием элементов без дополнительной обработки [14].

Список литературы

1. Isaenko L.I., Yelisseyev A.P. Recent study of nonlinear crystals for the mid IR // *Semiconductor Science and Technology*. 2016. V. 31. P. 123001. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/31/12/123001>.
2. Teslenko A., Bushunov A., Isaenko L., Shklyayev A., Goloshumova A., Lobanov S., Lazarev V., Tarabrin M. Antireflection microstructures fabricated on the surface of the LiGaSe_2 nonlinear crystal // *Optics Letters*. 2023. V. 48. P. 1196. <https://doi.org/10.1364/OL.480758>.
3. Kokorina V.F. *Glasses for Infrared Optics*. CRC Press, 1996.
4. Yelisseyev A.P., Liang F., Isaenko L., Lobanov S., Goloshumova A., Lin Z.S. Optical properties of LiGaSe_2 noncentrosymmetric crystal // *Optical Materials*. 2017. V. 72. P. 795. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.020> 317–321.
5. Yelisseyev A., Starikova M., Isaenko L., Lobanov S., Petrov V. Effect of post-growth annealing on the optical properties of LiGaS_2 nonlinear crystals // *Proc. of SPIE*. 2011. V. 7917. P. 79171S1-8. doi: 10.1117/12.874547
6. Kurus A., Lobanov S., Grazhdannikov S., Shlegel V., Isaenko L. LiGaS_2 crystal growth under low temperature gradient conditions by the modified Bridgman method // *Materials Science and Engineering: B*. 2020. V. 262. P. 114715. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114715> 806.
7. Yelisseyev A., Isaenko L., Lobanov S., Dostovalov A., Bushunov A., Tarabrin M., Teslenko A., Lazarev V., Shklyayev A., Babin S., Goloshumova A., Gromilov S. Effect of antireflection microstructures on the optical properties of GaSe // *Optical Materials Express*. 2022. V. 12. P. 1593-1608. <https://doi.org/10.1364/OME.455050> 574–586.
8. Eifler A., Riede V., Brückner J., Weise S., Krämer V., Lippold G., Schmitz W., Bente K., Grill W. Band Gap Energies and Lattice Vibrations of the Lithium Ternary Compounds LiInSe_2 , LiInS_2 , LiGaSe_2 and LiGaS_2 // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000. V. 39. P. 279. doi: 10.7567/JJAPS.39S1.279.
9. Isik M., Tugay E., Gasanly N. Temperature-dependent optical properties of GaSe layered single crystals // *Philosophical Magazine*. 2016. V. 96. P. 2564–2573. <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2016.1209593>
10. Onuma T., Fujioka S., Yamaguchi T., Itoh Y., Higashiwaki M., Sasak K., Masui T., Honda T. Polarized Raman spectra in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals // *Journal of Crystal Growth*. 2014. V. 401. P. 330–333. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.12.061>.
11. Bushunov A., Tarabrin M., Lazarev V. Review of Surface Modification Technologies for Mid-Infrared Antireflection Microstructures Fabrication // *Laser Photonics Reviews*. 2021. V. 15. P. 2000202 <https://doi.org/10.1002/lpor.202000202>
12. Isaenko L., Yelisseyev A., Lobanov S., Titov A., Petrov V., Zondy J.-J., Krinitsin P., Merkulov A., Vedenyapin V., Smirnova J. Growth and properties of LiGaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR // *Crystal Research and Technology*. 2003. V. 38. P. 379 – 387. <https://doi.org/10.1002/crat.200310047>
13. Gittleston F., Yao K., Kwabi D., Sayed S., Ryu W.-H., Shao-Horn Y., Taylor A. Raman Spectroscopy in Lithium–Oxygen Battery Systems // *ChemElectroChem*. 2015. V. 2. P. 1446 – 1457.
14. Харитонов П.Д., Сметанин С.Н., Исаенко Л.И., Смирнов И.В., Сироткин А.А., Зверев П.Г., Папашвили А.Г., Лобанов С.И., Елисеев А.П., Голошумова А.А., Бушунов А.А., Тесленко А.А., Лазарев В.А., Тарабрин М.К., Изучение работоспособности нелинейного преобразователя на кристалле LiGaSe_2 с антиотражающими микроструктурами поверхности под действием наносекундного лазерного возбуждения // *Оптика и спектроскопия*. 2025. Т. 133, С. 267-273. doi:10.61011/OS.2025.03.60242.13-25.

Информация об авторах

А. А. Голошумова – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории функциональных материалов физического факультета Новосибирского государственного университета, научный сотрудник лаборатории роста кристаллов Института геологии и минералогии СО РАН.

А. А. Шкляев – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории функциональной диагностики низкоразмерных структур для наноэлектроники Новосибирского государственного университета, главный научный сотрудник лаборатории нанодиагностики и нанолитографии Института физики полупроводников СО РАН.

Л. И. Исаенко – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории функциональных материалов физического факультета Новосибирского государственного университета, ведущий научный сотрудник лаборатории роста кристаллов Института геологии и минералогии СО РАН.

С. И. Лобанов – младший научный сотрудник лаборатории функциональных материалов физического факультета Новосибирского государственного университета, старший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов Института геологии и минералогии СО РАН.

А. Ф. Курусь – младший научный сотрудник лаборатории функциональных материалов физического факультета Новосибирского государственного университета, научный сотрудник лаборатории роста кристаллов Института геологии и минералогии СО РАН.

А. А. Бушунов – лаборант-исследователь лаборатории функциональных материалов физического факультета Новосибирского государственного университета, младший научный сотрудник лаборатории «Инфракрасные лазерные системы» НОЦ Фотоника и ИК-техника Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана.

А. А. Тесленко – лаборант лаборатории функциональных материалов физического факультета Новосибирского государственного университета, инженер лаборатории «Инфракрасные лазерные системы» НОЦ Фотоника и ИК-техника Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана.

М. К. Тарабрин – кандидат технических наук, инженер лаборатории функциональных материалов физического факультета Новосибирского государственного университета, старший научный сотрудник лаборатории «Инфракрасные лазерные системы» НОЦ Фотоника и ИК-техника Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана.

References

1. Isaenko L.I., Yelissev A.P. Recent study of nonlinear crystals for the mid IR // *Semiconductor Science and Technology*. 2016. V. 31. P. 123001. <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/31/12/123001>.
2. Teslenko A., Bushunov A., Isaenko L., Shklyayev A., Goloshumova A., Lobanov S., Laza-

rev V., Tarabrin M. Antireflection microstructures fabricated on the surface of the LiGaSe₂ nonlinear crystal // *Optics Letters*. 2023. V. 48. P. 1196. <https://doi.org/10.1364/OL.480758>.

3. Kokorina V.F. Glasses for Infrared Optics. CRC Press, 1996.

4. Yelissev A.P., Liang F., Isaenko L., Lobanov S., Goloshumova A., Lin Z.S. Optical properties of LiGaSe₂ noncentrosymmetric crystal // *Optical Materials*. 2017. V. 72. P. 795. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.020> 317–321.

5. Yelissev A., Starikova M., Isaenko L., Lobanov S., Petrov V. Effect of post-growth annealing on the optical properties of LiGaSe₂ nonlinear crystals // *Proc. of SPIE*. 2011. V. 7917. P. 79171S1-8. doi: 10.1117/12.874547

6. Kurus A., Lobanov S., Grazhdannikov S., Shlegel V., Isaenko L. LiGaSe₂ crystal growth under low temperature gradient conditions by the modified Bridgman method // *Materials Science and Engineering: B*. 2020. V. 262. P. 114715. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114715806>.

7. Yelissev A., Isaenko L., Lobanov S., Dostovalov A., Bushunov A., Tarabrin M., Teslenko A., Lazarev V., Shklyayev A., Babin S., Goloshumova A., Gromilov S. Effect of antireflection microstructures on the optical properties of GaSe // *Optical Materials Express*. 2022. V. 12. P. 1593–1608. <https://doi.org/10.1364/OME.455050> 574–586.

8. Eifler A., Riede V., Brückner J., Weise S., Krämer V., Lippold G., Schmitz W., Bente K., Grill W. Band Gap Energies and Lattice Vibrations of the Lithium Ternary Compounds LiInSe₂, LiInS₂, LiGaSe₂ and LiGaS₂ // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000. V. 39. P. 279. doi: 10.7567/JJAPS.39S1.279.

9. Isik M., Tugay E., Gasanly N. Temperature-dependent optical properties of GaSe layered single crystals // *Philosophical Magazine*. 2016. V. 96. P. 2564–2573. <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2016.1209593>

10. Onuma T., Fujioka S., Yamaguchi T., Itoh Y., Higashiwaki M., Sasak K., Masui T., Honda T. Polarized Raman spectra in β-Ga₂O₃ single crystals // *Journal of Crystal Growth*. 2014. V. 401. P. 330–333. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.12.061>.

11. Bushunov A., Tarabrin M., Lazarev V. Review of Surface Modification Technologies for Mid-Infrared Antireflection Microstructures Fabri-

cation // Laser Photonics Reviews. 2021. V. 15. P. 2000202 <https://doi.org/10.1002/lpor.202000202>

12. Isaenko L., Yelisseyev A., Lobanov S., Titov A., Petrov V., Zondy J.-J., Krinitsin P., Merkulov A., Vedenyapin V., Smirnova J. Growth and properties of LiGaX₂ (X = S, Se, Te) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR // Crystal Research and Technology. 2003. V. 38. P. 379 – 387. <https://doi.org/10.1002/crat.200310047>

13. Gittleson F., Yao K., Kwabi D., Sayed S., Ryu W.-H., Shao-Horn Y., Taylor A. Raman Spectroscopy in Lithium–Oxygen Battery Systems // ChemElectroChem. 2015. V. 2. P. 1446 – 1457.

14. Kharitonova P.D., Smetanin S.N., Isaenko L.I., Smirnov I.V., Sirotkin A.A., Zverev P.G., Pashvili A.G., Lobanov S.I., Yelisseyev A.P., Goloshumova A.A., Bushunov A.A., Teslenko A.A., Lazarev V.A., Tarabrin M.K., Investigation of the operability of LiGaSe₂ nonlinear crystal converter with surface antireflection microstructures under the action of nanosecond laser excitation // Optika i Spectroscopia (in Russ.). 2025. V. 133, P. 267-273. doi: 10.61011/OS.2025.03.60242.13-25.

Information about the authors

A. A. Goloshumova – PhD, Researcher at the Laboratory of Functional Materials of Faculty of Physics in Novosibirsk State University, Researcher at the Laboratory of Crystal Growth in Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

A. A. Shklyaev - DSc, Leading Researcher at the Laboratory of Functional Diagnostics of Low-dimensional Structures for Nanoelectronics in Novosibirsk State University, Chief Researcher at the Laboratory of Nanodiagnostics and Nanolithogra-

phy in the Institute of Semiconductor Physics SB RAS.

L. I. Isaenko - DSc, Senior Researcher at the Laboratory of Functional Materials of Faculty of Physics in Novosibirsk State University, Leading Researcher at the Laboratory of Crystal Growth in Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

S. I. Lobanov - Junior Researcher at the Laboratory of Functional Materials of Faculty of Physics in Novosibirsk State University, Senior Researcher at the Laboratory of Crystal Growth in Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

A. F. Kurus - Junior Researcher at the Laboratory of Functional Diagnostics of Low-dimensional Structures for Nanoelectronics in Novosibirsk State University, Researcher at the Laboratory of Crystal Growth in Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

A. A. Bushunov - Research Laboratory Assistant at the Laboratory of Functional Materials of Faculty of Physics in Novosibirsk State University, Junior Researcher at the Laboratory of Infrared Laser Systems of NOC Photonics and IR Technology in Moscow Bauman State Technical University.

A. A. Teslenko - Laboratory Assistant at the Laboratory of Functional Materials of Faculty of Physics in Novosibirsk State University, Engineer at the Laboratory of Infrared Laser Systems of NOC Photonics and IR Technology in Moscow Bauman State Technical University.

M. K. Tarabrin - PhD, Engineer at the Laboratory of Functional Materials of Faculty of Physics in Novosibirsk State University, Senior Researcher at the Laboratory of Infrared Laser Systems of NOC Photonics and IR Technology in Moscow Bauman State Technical University

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 11.04.2025; одобрена после рецензирования 22.04.2025; принята к публикации 05.05.2025.

The article was received by the editorial board on 11 Apr. 2024; approved after reviewing 22 Apr. 2025; accepted for publication 05 May 2025.