

不同浓度 Y^{3+} 离子掺杂对 CaF_2 晶体性能的影响

王旭^{1,2}, 李翔¹, 寇华敏², 方伟^{2,3}, 吴庆辉², 苏良碧²

(1. 上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 201899; 3. 武汉工程大学 材料科学与工程学院, 武汉 430205)

摘要: 氟化钙(CaF_2)晶体具有良好的光学性能和化学稳定性, 常常在极端边缘的光学窗口场景中用作基底材料。值得关注的是, CaF_2 晶体的抗辐照损伤性能作为紫外激光器窗口材料的关键性能之一, 由于解理效应导致的损伤增长过快, 实际损伤阈值远低于理论值, 无法满足紫外大功率激光器件的需求, 是限制其在高功率紫外激光器中应用的主要因素。本研究运用材料组分设计, 通过掺杂惰性稀土 Y^{3+} 引入 F_i^- , 利用 Y^{3+} 与 F_i^- 之间的团簇作用增加解理面之间的键合数, 以达到增强层间结合力, 降低解理效应, 提高损伤阈值的目的。采用坩埚下降法的晶体生长工艺, 使用多孔坩埚在同一条件下制备了不同 Y^{3+} 掺杂浓度的 CaF_2 晶体, 并对掺杂的 CaF_2 晶体的光学质量、机械性能以及热学性能进行分析表征。实验结果表明, 适量 Y^{3+} 掺杂对 CaF_2 晶体的光学性能和热学性能, 如透过率、热膨胀系数和热导率等改变较小, 不影响 CaF_2 晶体的使用; 而对机械性能, 如剪切强度影响相对突出, 当掺杂浓度为原子分数 0.36% 时, 其剪切强度提高了 68.4%, 对应 $Y:CaF_2$ 晶体的激光损伤阈值提高了 166%。

关键词: CaF_2 晶体; 团簇结构; 剪切应力; 损伤特性

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)09-1029-06

Effect of Doping with Different Concentrations of Y^{3+} Ions on the Properties of CaF_2 Crystals

WANG Xu^{1,2}, LI Xiang¹, KOU Huamin², FANG Wei^{2,3}, WU Qinghui², SU Liangbi²

(1. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China; 3. Department of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: Calcium fluoride (CaF_2) crystals have good optical properties and chemical stability, and are often used as substrate materials in extreme edge optical window scenes. It is noteworthy that as one of the key properties of UV laser window materials, the radiation damage resistance of CaF_2 crystal increases too fast due to the cleavage effect, and the actual damage threshold is much lower than the theoretical value, which cannot meet the needs of UV high-power laser devices, and is the main factor limiting its application in high-power UV lasers. In this study, material composition design was used to introduce F_i^- by doping inert rare earth Y^{3+} , and the cluster effect between Y^{3+} and F_i^-

收稿日期: 2024-02-02; 收到修改稿日期: 2024-03-11; 网络出版日期: 2024-03-22

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFE0104800); 国家自然科学基金(U2230103024, 52072245); 上海市科委项目(23511102700, 23YF1413400); 中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划(YSBR-024)
Key R&D Program of China (2021YFE0104800); National Natural Science Foundation of China (U2230103024, 52072245); Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (23511102700, 23YF1413400); CAS Project for Young Scientists in Basic Research (YSBR-024)

作者简介: 王旭(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: wx265432@163.com

WANG Xu (1997-), male, Master candidate. E-mail: wx265432@163.com

通信作者: 寇华敏, 正高级工程师. E-mail: huaminkou@mail.sic.ac.cn; 李翔, 教授. E-mail: xiangli@usst.edu.cn

KOU Huamin, professor. E-mail: huaminkou@mail.sic.ac.cn; LI Xiang, professor. E-mail: xiangli@usst.edu.cn

was used to increase the bonding number between the cleavage planes, so as to enhance the interlayer bonding force, reduce the cleavage effect and raise the damage threshold. CaF_2 crystals doped with Y^{3+} were prepared under the same condition by using a porous crucible, and their optical quality, mechanical properties and thermal properties of the doped CaF_2 crystals were characterized and analyzed. The experimental results show that appropriate amount of Y^{3+} doping has little effect on the optical and thermal properties of CaF_2 crystals, such as transmittance, thermal expansion coefficient and thermal conductivity, and does not affect the performance of CaF_2 crystals. However, the influence on mechanical properties, such as shear strength, is relatively prominent. When the optimized doping concentration is 0.36% (in atom), the shear strength is increased by 68.4%, and the corresponding laser induced damage threshold of $\text{Y}:\text{CaF}_2$ crystal is increased by 166%.

Key words: CaF_2 crystal; cluster structure; shear stress; damage characteristic

氟化钙(CaF_2)具有良好的光学性能、机械性能和化学稳定性^[1-2],是非常重要的光学材料,在极端边缘的光学应用中是不可替代的基底材料^[3-4]。在紫外和可见波段 CaF_2 晶体由于其特殊的折射指数与相对色散值,被称为理想的复消色差透镜光学材料^[5-7]。窗口材料的激光损伤会限制紫外激光器的能量输出上限、光束分布均匀性和分辨率,影响系统运行的可靠性和运行寿命,是紫外激光器研制过程中亟待解决的“瓶颈”问题之一^[4-9]。因此,迫切需要研制出一种超高损伤阈值的紫外窗口材料,以满足紫外激光系统输出能量不断提高的发展需求。

据报道,目前 CaF_2 晶体的损伤阈值普遍较低,355 nm 激光辐照下的损伤阈值最高为 21 J/cm^2 ^[8],248 nm 激光辐照下的损伤阈值为 $3\sim 10 \text{ J/cm}^2$ ^[9-10],193 nm 下的损伤阈值为 $\sim 3 \text{ J/cm}^2$ ^[11],远低于理论值^[12],无法满足紫外大功率激光器件的需求。 CaF_2 晶体属于立方晶系,是典型的离子晶体,键能较低。在强激光作用下,晶体容易出现激光损伤,发生解理开裂等问题。 CaF_2 晶体结构中具有丰富的间隙位置,容易产生间隙氟,并且由于 Ca^{2+} 半径与三价稀土离子半径(RE^{3+})接近,故而在 CaF_2 晶体中容易掺进 RE^{3+} 。当 CaF_2 晶体中 RE^{3+} 取代 Ca^{2+} 的格位时,由于电荷平衡作用,在 CaF_2 晶胞稀土离子格位附近会同时引入 F_i^- ,占据间隙格位的 F_i^- 与 RE^{3+} 相互作用形成 $[\text{RE}^{3+}-\text{F}_i^-]$ 电偶极子,这些偶极子之间的相互作用导致 RE^{3+} 产生自发团聚而形成团簇^[13]。因此,本研究提出利用 RE^{3+} 在 CaF_2 晶体中形成团簇的特性,增大 CaF_2 晶体(111)面间的键合数,从而增强层间作用力,降低晶体的解理效应。本研究选择三价 Y^{3+} 作为掺杂稀土离子主要基于以下三点:首先, Y^{3+} 具有稳定的价电子结构,在紫外波段没有吸收,理论上对 CaF_2 的透过率几乎没有影响。此外, Y^{3+} 离子半径为 0.089 nm , Ca^{2+} 离子半径为 0.126 nm ,两种离子

半径尺寸接近,从理论角度说明引入 Y^{3+} 离子具有可行性且容易进入晶格。再者,研究表明,室温条件下低浓度的 Y^{3+} 掺杂对 CaF_2 热导率的影响较小^[14]。

本研究采用坩埚下降法制备高质量的 CaF_2 单晶,所用坩埚单次可同时生长多根 CaF_2 晶体棒。研究了不同浓度 Y^{3+} 离子掺杂 CaF_2 晶体的晶体结构、光学质量、机械性能和晶体损伤等,探讨了 Y^{3+} 离子对 CaF_2 晶体性能的影响规律。

1 实验方法

1.1 晶体制备

采用坩埚下降法生长不同浓度 Y^{3+} 掺杂的 CaF_2 晶体。使用的多孔坩埚,主要由坩埚体和坩埚盖组成,由高纯石墨加工而成,坩埚结构如图 1 所示,其轴对称结构有利于温场的合理分布。

晶体生长所用的原料为高纯 CaF_2 、 YF_3 ,按照 $x\%\text{Y}:\text{CaF}_2$ ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$, $x\%$ 为原子分数)比例进行配料。在晶体生长过程中为了消除晶体因水解和氧化作用生成的氧化物,在原料中加入一定量的 PbF_2 作为除氧剂。



图 1 多孔坩埚结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of porous crucible

将原料混合均匀后装入坩埚, 完成装炉, 采用机械泵和分子泵抽真空, 并通过一定的温控程序生长晶体。待晶体生长结束, 冷却至室温后取出, 后续通过机械加工和光学加工的方式制样, 用于不同的性能测试。

1.2 性能测试

采用德国的 Bruker D8 ADVANCE 高分辨 X 射线衍射仪(XRD)进行分析, 扫描步长为 $2\theta=0.02^\circ$ 。采用实时原位激光共聚焦显微拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司, Invia 型, 激发波长为 532 nm)进行拉曼光谱测试。采用 Cary5000 光谱仪测试晶体的透过光谱(测试波长范围为 200~800 nm, 室温)。采用大口径应力双折射仪(Ser3635Rev.01 型)进行晶体的应力双折射测试。采用万能试验机(美国 Instron Co., Ltd., 5566 型)测试晶体的剪切应力。采用 MHTC96 高温比热测试仪测试晶体的比热、热容, 测试温度范围为 25~400 $^\circ\text{C}$; 采用 LFA467 激光导热仪测试热扩散系数, 测试温度范围为 25~400 $^\circ\text{C}$; 采用德国 TMA402F3 热膨胀分析仪测试热膨胀系数, 测试温度范围为 25~800 $^\circ\text{C}$ 。采用 Nd-YAG 调 Q 固体激光器, 按照国际标准 ISO21254 的区域扫描方法测试激光诱导损伤阈值, 起始能量密度为 1 J/cm^2 , 间隔能量密度为 1 J/cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 晶体成分分析与结构表征

2.1.1 成分分析

采用坩埚下降法生长出尺寸为 $\phi 50\text{ mm}\times 180\text{ mm}$

的 $x\%\text{Y}:\text{CaF}_2$ ($x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 系列晶体, 生长出的晶体结构完整且无明显宏观缺陷。采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)检测晶体中 Y^{3+} 的实际掺杂含量, 结果如表 1 所示。

$x\%\text{Y}:\text{CaF}_2$ ($x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 晶体中 Y^{3+} 的实际掺杂浓度分别为 0.23%、0.36%、0.46%和 0.56%, 与加入量基本一致, 并且晶体中的 Pb 杂质含量均 $< 0.001\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。总体来看, Y^{3+} 离子掺杂 CaF_2 晶体质量较好, 符合实验要求。

2.1.2 结构表征

图 2 为 0、0.23%、0.36%、0.46%和 0.56% $\text{Y}:\text{CaF}_2$ 晶体的结构性能。图 2(a)为粉末 XRD 谱图, 与标准卡片 PDF#35-0816 对比, 没有出现杂质峰, 并且 (111)晶面的衍射峰很强, 峰位在 28.25° , 表明 Y^{3+} 的掺入没有改变 CaF_2 原本的晶体结构。与纯 CaF_2 相比, $\text{Y}:\text{CaF}_2$ 的衍射峰向高角度偏移, 0、0.23%、0.36%、0.46%和 0.56% $\text{Y}:\text{CaF}_2$ 晶体的晶格常数分别为 0.546305、0.548232、0.546874、0.546566 和 0.54803 nm, 表明晶体的晶格体积略微有所增大。这是由于 Y^{3+} 取代 Ca^{2+} , 为了维持电荷平衡, 晶体中将引入 F_i^- , F_i^- 含量会随着 Y^{3+} 含量的增加而增加。此

表 1 $\text{Y}:\text{CaF}_2$ 晶体的 ICP-OES 测试结果
Table 1 ICP-OES test results of $\text{Y}:\text{CaF}_2$ crystals

Design concentration of $\text{Y}/\%$ (in atom)	Actual concentration of $\text{Y}/\%$ (in atom)	Concentration of Pb/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
0.2	0.23	<0.001
0.3	0.36	
0.4	0.46	
0.5	0.56	

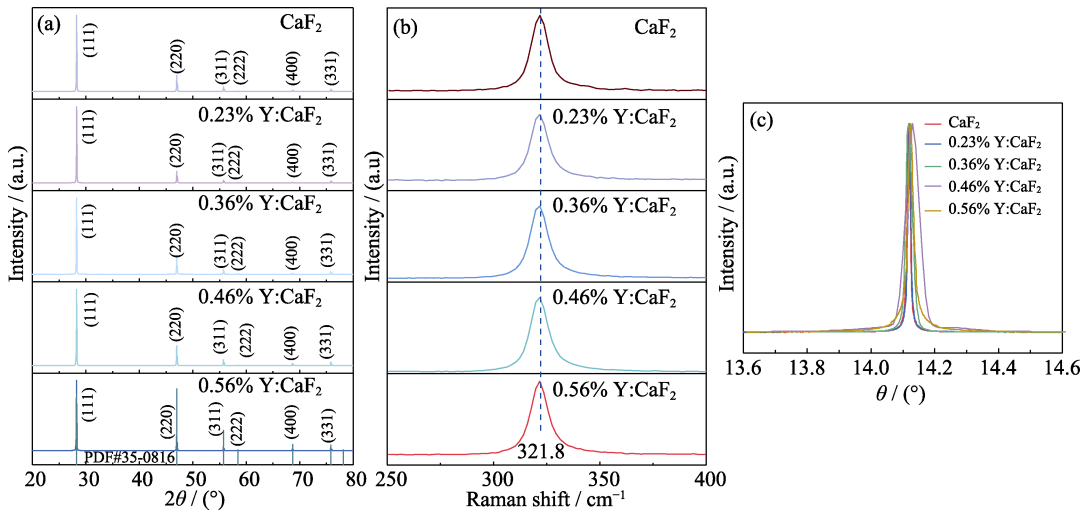


图 2 $\text{Y}:\text{CaF}_2$ 晶体的结构性能
Fig. 2 Structural properties of $\text{Y}:\text{CaF}_2$ crystals
(a) XRD patterns; (b) Raman spectra; (c) Twin swing curves

时,晶格 F^- 与 F_i^- 之间的静电斥力使 CaF_2 的晶格体积膨胀^[15-16]。

图 2(b)为 0、0.23%、0.36%、0.46%和 0.56%Y: CaF_2 晶体的拉曼光谱图,激发波长为 532 nm,从图中观察到 250~400 cm^{-1} 范围内只有 321.8 cm^{-1} 处有唯一的振动峰,且对应着 CaF_2 晶体的 T_{2g} 模式振动^[17],表明微量 Y^{3+} 的掺杂使 CaF_2 晶体仍然保持着萤石结构。表 2 为 321.8 cm^{-1} 处 Raman 峰和双晶摇摆曲线的半峰宽(Full Width Half Maximum, FWHM)随 Y^{3+} 掺杂浓度的变化结果。与纯 CaF_2 相比,随着掺杂浓度增加,该振动峰的半峰宽略微增大,晶体的局域无序度增大^[18],这是因为 Y^{3+} 聚集成团簇导致晶格畸变。

图 2(c)为不同 Y^{3+} 掺杂 CaF_2 晶体的双晶摇摆曲线。双晶摇摆曲线是晶体质量的综合表征,其 FWHM 越小说明晶体结晶质量越好,晶体内参与布拉格衍射的畸变原子数越少,畸变的原子偏离程度越小,晶体成分和结构越均匀。结果表明,0、0.23%、0.36%、0.46%和 0.56%Y: CaF_2 晶体均只有一个衍射峰,其 FWHM 均较小(表 2),说明晶体仍然保持着原有的单晶结构,且具有较好的结晶质量^[19]。

2.2 光学性能

图 3 为 Y: CaF_2 晶体的透过光谱图。在 200~800 nm 波长范围内,Y: CaF_2 晶体的透过率变化不大,在常用的 355 nm 激光波段,0、0.23%、0.36%、0.46%和 0.56%Y: CaF_2 晶体透过率分别为 93.53%、92.92%、93.44%、93.81%和 94.15%,在 244 nm 处出现 Ce^{3+} 离子吸收峰^[20],主要是晶体生长前粉末原料被污染导致。由此可见,掺入适量 Y^{3+} 离子不会影响 CaF_2 晶体的透过光学性能。

2.3 机械性能

解理面间的剪切应力可用于表征晶体的解理特性,剪切应力越大,表明其层间结合力越强,解理效应越弱。测试样品加工尺寸为 $\phi 9.5\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 的圆柱体,端面为晶体的(111)晶面,圆柱侧面为受力面。为尽可能降低测试带来的实验误差,每个组分

表 2 Raman 光谱图和双晶摇摆曲线的半峰宽

Table 2 FWHM of Raman spectra and twin oscillation curves of Y: CaF_2 crystal

$x\%Y:CaF_2$	FWHM/ cm^{-1}	FWHM/(°)
0	11.160	0.014
0.23	11.560	0.014
0.36	11.796	0.025
0.46	11.948	0.050
0.56	11.945	0.031

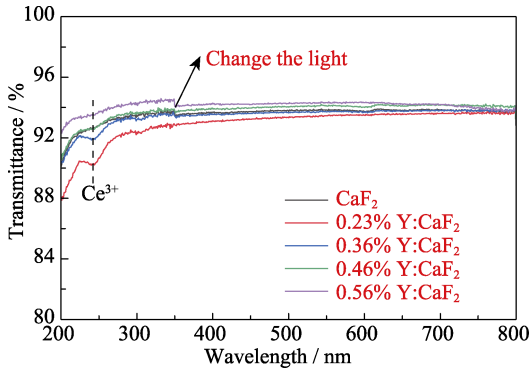


图 3 Y: CaF_2 晶体的透过光谱图
Fig. 3 Transmission spectra of Y: CaF_2 crystals

浓度的样品数量在 7 个以上,测试结果取其平均值和标准方差。

图 4 为 Y: CaF_2 晶体的剪切强度。与纯 CaF_2 相比,0.23%、0.36%和 0.46%Y: CaF_2 晶体的剪切强度分别提高了 63.3%、68.4%和 38.4%,0.56%Y: CaF_2 晶体的剪切强度降低了 26.1%,表明适量的 Y^{3+} 掺杂可增大 CaF_2 层间作用力,降低解理效应。这是因为当 RE^{3+} 进入 CaF_2 晶格中时,电荷平衡作用会引入 F_i^- 离子,偶极子相互作用,使 RE^{3+} 与 F_i^- 离子在晶格内部形成团簇。对 Er: CaF_2 晶体的研究表明^[21],当 Er^{3+} 掺杂量达到 0.3%时,形成团簇的 Er^{3+} 占掺杂 Er^{3+} 的百分比超过 90%。团簇模拟表明, Er^{3+} 和 Y^{3+} 掺杂氟化钙的团簇构型和结合能都极其相似^[21],可以推测, Y^{3+} 和 Er^{3+} 的团簇形成规律相似。当 CaF_2 晶体中掺入 Y^{3+} 时, Y^{3+} 在晶体中形成团簇,团簇作用增大了层间作用力,降低了晶体的解理效应。随着掺杂浓度增大, F_i^- 离子含量随之增大,增大了 F_i^- 离子与晶格中 F^- 离子之间的静电斥力,使得层间作用力有所减弱,故而在 0~0.56%掺杂浓度范围内,Y: CaF_2 晶体的剪切强度先增大后减小。

2.4 热学性能

图 5 为 0、0.23%、0.36%、0.46%和 0.56%Y: CaF_2

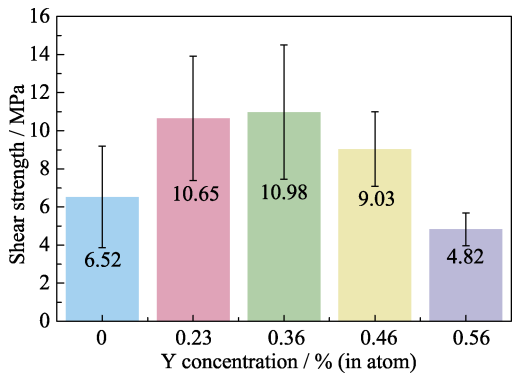


图 4 Y: CaF_2 晶体的剪切强度
Fig. 4 Shear strength of Y: CaF_2 crystals

晶体的热学性能。图5(a)为Y:CaF₂晶体的热膨胀系数。热膨胀系数是表征材料在不受外力作用下,体积随温度变化的参量。当温度升高时,声子的非简谐振动加剧,导致振动过程中产生一定的斥力,从而引起材料热膨胀现象。在100~800℃的测试范围内,与纯CaF₂相比,当Y³⁺取代Ca²⁺时,CaF₂的晶格发生畸变,随着浓度增大,其畸变程度增大,晶体内部的混乱度增大,从而导致非简谐振动加剧。因此,随着掺杂浓度提高,热膨胀系数会相应增大。从本研究来看,(0.23%~0.56%)Y:CaF₂晶体的热膨胀系数变化较小,变化量均在5%以内,这是由Y³⁺离子掺杂含量低导致的。

图5(b)为Y:CaF₂晶体的热导率。热导率是评价激光晶体综合性能的重要参考指标。高导热性有助于晶体在使用过程中释放内部废热,避免晶体因内部热量积累而损坏。分别测试了晶体的热扩散系数、比热容和密度。热导率由以下公式计算得到:

$$\kappa = \rho \times D \times C_p \quad (1)$$

式中, κ 、 ρ 、 D 和 C_p 分别代表热导率(W·m⁻¹·℃⁻¹)、晶体密度(g·cm⁻³)、热扩散系数(mm²·s⁻¹)和比热容(J·g⁻¹·℃⁻¹)^[14]。

在25~400℃测试范围内,随着Y³⁺掺杂浓度增大,Y:CaF₂晶体的热导率降低。非金属的热导率主要受电化平均自由程的影响,当晶体结构发生畸变和

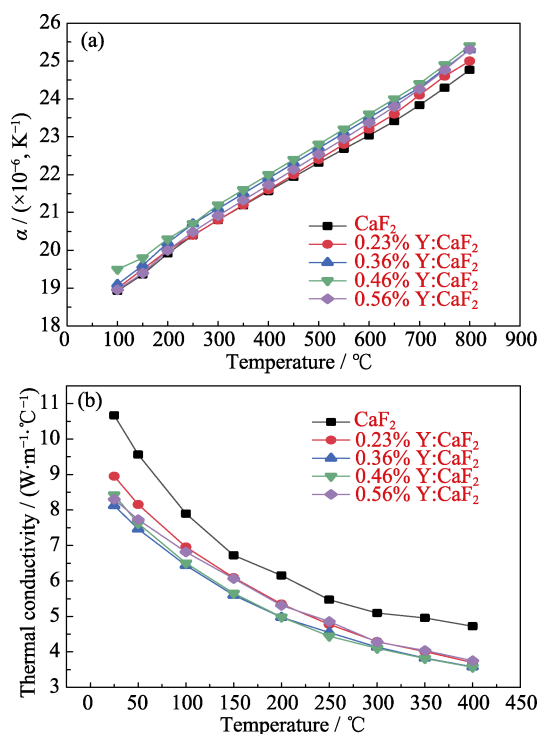


图5 Y:CaF₂晶体的热学性能

Fig. 5 Thermal properties of Y:CaF₂ crystals

(a) Coefficient of thermal expansion; (b) Thermal conductivity

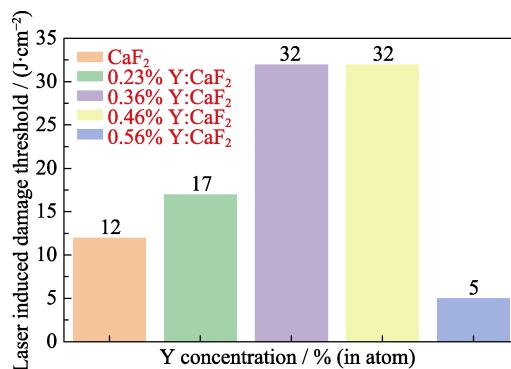


图6 Y:CaF₂晶体的激光损伤阈值

Fig. 6 Laser induced damage threshold of Y:CaF₂ crystals

晶体内出现点缺陷时,这些缺陷会导致电化平均自由程减小。Y³⁺离子掺杂到CaF₂中会引起点缺陷密度增加,从而降低热导率。Y³⁺与Ca²⁺的离子半径、价态和质量相差不大,Y³⁺离子掺杂浓度在0~0.56%范围内,热导率降低幅度不大,不影响材料的基本使用性能。

2.5 损伤性能

激光损伤阈值是表征材料被激光辐照的介质抗激光损伤能力的重要参量。激光能量的高度集中会引起介质内部或表面局部变形甚至完全被损坏。介质在单位面积上所能承受的最大激光功率,被称为该介质的激光损伤阈值。图6为Y:CaF₂晶体在355 nm波段损伤的测试结果。0、0.23%、0.36%、0.46%和0.56%Y:CaF₂晶体的激光损伤阈值先增大后减小,分别为12、17、32、32和5 J/cm²。与纯CaF₂晶体相比,0.23%、0.36%和0.46%Y:CaF₂晶体的激光损伤阈值分别提高了41.6%、166%和166%,对应剪切强度分别提高了63.3%、68.4%和38.4%;而0.56%Y:CaF₂晶体的激光损伤阈值降低了58.3%,与之相对应的剪切强度降低了26.1%。二者变化趋势相同,表明少量Y³⁺离子掺杂可以提高CaF₂晶体的剪切强度,增强晶面层间作用力,降低解理效应,提高抗辐照性能。0.36%和0.46%Y:CaF₂晶体的激光损伤阈值均为32 J/cm²,比目前报道的最高损伤阈值21.3 J/cm²提高了50.2%^[8]。

3 结论

本研究通过坩埚下降法生长不同浓度Y³⁺离子掺杂的CaF₂晶体,掺入稀土Y³⁺离子没有明显改变CaF₂单晶的晶体结构,其仍然保持着萤石结构,且(111)晶面为晶体的解理面。晶体质量相对较好,具有良好的光学性能,在200~800 nm范围内晶体透

过率较好,在紫外 355 nm 波段透过率可达 93% 以上,满足透镜窗口的使用要求。晶体的力学性能和损伤性能随掺杂浓度增加呈现相同的变化规律,与纯 CaF_2 晶体相比,0.36%Y: CaF_2 晶体剪切强度和损伤阈值分别增加了 68.4% 和 166%,表明 Y^{3+} 离子的引入增强了晶面之间的结合力,降低了解理效应,能显著提高晶体抗激光损伤能力。

参考文献:

- [1] DUAN A F, SHEN Y H, LIU J H. Spectra of large-sized calcium fluoride single crystals. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, **35**(1): 85.
- [2] ZHANG Z H, SUO Z Y, JIANG F, *et al.* Growth process of calcium fluoride crystals. *China Rubber/Plastics Technology and Equipment (Plastics)*, 2015, **41**(22): 11.
- [3] HINSMANN P, FRANK J, SVASEK P, *et al.* Design, simulation and application of a new micromixing device for time resolved infrared spectroscopy of chemical reactions in solution. *Lab on A Chip*, 2001, **1**(1): 16.
- [4] TAO P, KELLY R T, ASPLUND M C, *et al.* Fabrication of calcium fluoride capillary electrophoresis microdevices for on-chip infrared detection. *Journal of Chromatography A*, 2004, **1027**(1/2): 231.
- [5] LI Y H, JIANG G J. Study on application of CaF_2 single crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 2000(**S1**): 221.
- [6] DRESSLER L, RSUCH R, REIMANN R. On the inhomogeneity of refractive index of CaF_2 crystal or high performance optics. *Crystal Research Technology*, 1992, **27**(3): 413.
- [7] SU L B, YANG W Q, DONG Y J, *et al.* Research and progress of CaF_2 crystal growth. *Journal of Synthetic Crystals*, 2003, **32**(5): 476.
- [8] LI C H, KANG X L, HAN W, *et al.* Nanosecond laser-induced surface damage and material failure mechanism of single crystal CaF_2 (111) at 355 nm. *Applied Surface Science*, 2019, **480**: 1070.
- [9] LI X, DOU X, ZHU H, *et al.* Nanosecond laser-induced surface damage and its mechanism of CaF_2 optical window at 248 nm KrF excimer laser. *Scientific Reports*, 2020, **10**: 5550.
- [10] GOGOLL S, STENZEL E, REICHLING M, *et al.* Laser damage of CaF_2 (111) surfaces at 248 nm. *Applied Surface Science*, 1996, **96–98**: 332.
- [11] SHAO J Z, LIANG X, YOU L B, *et al.* Laser-induced damage and periodic stripe structures of a CaF_2 single crystal by an ArF excimer laser. *Chinese Optics Letters*, 2020, **18**: 56.
- [12] YU Z K, HE H B, QI H J, *et al.* Characteristics of 355 nm laser damage in bulk materials. *Chinese Physics Letters*, 2013, **30**(6): 067801.
- [13] YURII V, ORLOVSKII, TASOLTAN T, *et al.* Fluorescence line narrowing (FLN) and site-selective fluorescence decay of Nd^{3+} centers in CaF_2 . *Journal of Luminescence*, 1999, **82**: 251.
- [14] POPOV P A, FEDOROV P P, OSIKO V V. Thermal conductivity of single crystals of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ solid solution. *Doklady Physics*, 2014, **59**: 199.
- [15] SHEN Y H, YAN D M, WANG Q. Calcium fluoride crystal growth with multi-hole-crucible. *Optics and Precision Engineering*, 2007, **15**(10): 1474.
- [16] FANG Z, YU H, ZHANG B, *et al.* Suppression of Eu^{2+} luminescence and enhancement of Eu^{3+} emission in Eu: CaF_2 single crystal via Gd^{3+} co-doping. *Journal of Luminescence*, 2021, **233**: 117877.
- [17] KERAMIDAV G, WHITE W B. Raman-spectra of oxides with fluorite structure. *Journal of Chemical Physics*, 1973, **59**: 1561.
- [18] ZHANG Z. Study on Local Structure, Spectral Properties and Laser Performance of Er^{3+} Doped $\text{CaF}_2/\text{SrF}_2$ Crystals. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2021.
- [19] ZHENG J X. Study on the influence mechanism of defect on stress birefringence of CaF_2 crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, **49**(6): 1049.
- [20] LOH E. Ultraviolet absorption spectra of Ce^{3+} in alkaline-earth fluorides. *Physical Review*, 1967, **154**(2): 270.
- [21] MA F K, SU F, ZHOU R F, *et al.* The defect aggregation of RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La-Lu}$) in MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) fluorites. *Materials Research Bulletin*, 2020, **125**: 110788.