

用于 ArF 准分子激光器的 CaF₂ 衬底性能的实验表征

邓文渊 金春水 靳京城

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘要 对用于 ArF 准分子激光器的 CaF₂ 衬底进行了表征实验研究。采用分光光度计测量了 CaF₂ 衬底的透射光谱和反射光谱, 利用激光量热法测量了 CaF₂ 衬底吸收, 分别利用原子力显微镜 (AFM) 和白光干涉仪 (WLI) 测量了 CaF₂ 衬底的表面粗糙度, 并计算了功率谱密度 (PSD) 和表面散射, 最后分别测量了 CaF₂ 衬底的荧光光谱、红外光谱和拉曼光谱。激光量热法测量 5 mm 厚准分子级 CaF₂ 衬底的吸收结果为 922×10^{-6} 。AFM 和 WLI 测得的 CaF₂ 衬底表面粗糙度均方根值分别为 0.22 和 1.24 nm, 计算表面散射损耗分别为 0.005% 和 0.25%。荧光光谱在紫外 (UV) 级 CaF₂ 衬底中检测到 Ce³⁺ 等杂质离子。红外光谱和拉曼光谱在 CaF₂ 衬底表面没有检测到水气和有机污染物。实验结果表明, 激光量热法可以精确地测量和评价准分子级 CaF₂ 衬底的吸收, 表面粗糙度的测量结果需要与散射的实测结果综合起来进行评价, 荧光和红外等光谱技术是检测 CaF₂ 衬底内部痕量杂质及表面污染的有效手段。

关键词 激光器; ArF 准分子激光器; CaF₂ 衬底; 激光量热吸收; 表面粗糙度; 光谱术

中图分类号 O734 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.1002004

Characterization of CaF₂ Substrates for ArF Excimer Laser

Deng Wenyuan Jin Chunshui Jin Jingcheng

(State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130033, China)

Abstract Experimental characterizations of the CaF₂ substrates for applications of ArF excimer lasers are performed. The measured absorption for an excimer-grade CaF₂ substrate with 5 mm thickness is equal to 922×10^{-6} . The root-mean-square (RMS) surface roughness measured by atomic force microscope (AFM) and white light interferometer (WLI) are 0.22 and 1.24 nm, respectively, and the corresponding calculated surface scattering losses are 0.005% and 0.25%, respectively. The emission of impurity of Ce³⁺ and Eu³⁺ ions in the ultraviolet (UV)-grade CaF₂ substrates is detected and ascertained by fluorescence. No water molecular or other contamination on the surface of CaF₂ is detected in Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy. The experimental results prove that laser calorimeters are suited to precisely measure the weak absorption of excimer-grade CaF₂ substrates; the power spectral densities (PSDs) obtained by different measuring methods should be compared with each other and combined with the practical scattering losses to appropriately evaluate the surface roughness of CaF₂ substrates; spectroscopy methods, such as fluorescence, FTIR and Raman spectroscopy, can effectively detect the trace impurities or defects in the CaF₂ crystal and the contaminations on the surface of the polished CaF₂ substrates.

Key words lasers; ArF excimer laser; CaF₂ substrate; laser calorimeter; surface roughness; spectroscopy

OCIS codes 140.2180; 290.5880; 300.2530; 170.5660

1 引言

ArF 准分子激光在光刻、医疗及工业应用等领

域有着十分重要的应用^[1~3]。ArF 准分子激光的高光子能量使得只有熔石英和 CaF₂ 两种光学材料适

收稿日期: 2011-05-05; 收到修改稿日期: 2011-06-08

基金项目: 国家重大科技专项(2009ZX02206-005)资助课题。

作者简介: 邓文渊(1974—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事紫外及深紫外光学薄膜器件制备与表征等方面的研究。

E-mail: dwy101@yahoo.com.cn

合用作其光学元件的衬底。由于在 193 nm 的高透射率、好的化学和物理稳定性以及小的双折射, CaF_2 衬底成为 193 nm 激光光学元件最重要的衬底之一, 在 ArF 准分子激光器等高激光能量密度应用中尤其如此^[4~7]。然而, CaF_2 晶体内部残余的痕量杂质和晶格缺陷、软质地等因素, 使得在高能量密度激光辐射下, CaF_2 衬底的性能稳定性与寿命仍然是制约 ArF 激光光学元件性能的主要瓶颈^[6~10]。

研究表明: 一方面, 在高能 ArF 激光辐射下, 晶体生长过程中 CaF_2 晶体内部残余的杂质和晶格缺陷所引起的吸收和散射会严重影响 CaF_2 的光学透射率、稳定性和使用寿命, 不同应用要求需要选用不同质量等级的晶体材料^[4~14]; 另一方面, CaF_2 晶体质地较软, 在其光学表面加工过程中产生的表面粗糙度、亚表面损伤及亚表面污染等表面问题也是影响 CaF_2 衬底吸收、稳定性和使用寿命的主要原因之一^[15, 16]。因此, 综合利用分光光度计、激光量热吸收、表面形貌、散射及荧光光谱等检测技术^[17~25]对 CaF_2 衬底进行系统表征, 既是对 CaF_2 衬底材料选择和光学表面加工的需要, 也是进一步制备 ArF 激光光学薄膜元件的基础。

本文对用于 ArF 激光器的 CaF_2 衬底进行了表征实验研究。采用分光光度计测量了 CaF_2 衬底的透射光谱和反射光谱, 利用激光量热法准确测量了 CaF_2 衬底吸收, 利用原子力显微镜 (AFM) 和白光干涉仪 (WLI) 测量了表面粗糙度, 并由表面粗糙度计算了功率谱密度 (PSD) 和表面散射, 测量了 CaF_2 衬底的荧光光谱、傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱和拉曼 (Raman) 光谱, 最后对上述表征实验测试结果及其意义进行了讨论。

2 实验

测量的 CaF_2 衬底样品 1 是选用肖特公司的 ArF 准分子级的 CaF_2 材料, 并委托国外的光学加工厂家, 经切割、粗磨、精磨及精细抛光得到, 样品的尺寸为直径 38.1 cm, 厚度 5 mm。 CaF_2 衬底样品 2 是选用紫外 (UV) 级的 CaF_2 材料, 并由国内的光学加工厂家经切割、粗磨、精磨及精细抛光得到, 样品的尺寸为直径 25.4 cm, 厚度 1.5 mm。

CaF_2 衬底的透射光谱和反射光谱采用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda 950 分光光度计及其反射附件测量, 光谱的测量误差小于 $\pm 0.2\%$ 。为了确保在深紫外波段光谱测量结果的准确性, 测量之前先向分光光度计中通入 N_2 , 直到测试系统的 100%

线光谱测量结果完全稳定, 才开始进行样品的光谱测量, 光谱扫描步长为 1 nm。

CaF_2 衬底吸收采用激光量热吸收法测量, 该测量系统是委托德国汉诺威激光中心基于 ISO-11551 国际标准定制生产的。系统采用 Coherent 公司生产的 IndyStar 1000 作为光源, 其最大重复频率为 1000 Hz, 脉冲宽度为 15 ns。利用一个可变功率衰减器调节样品表面的脉冲辐射激光功率密度在 3~50 mJ/cm^2 之间变化。采用一个高灵敏的温度传感器对样品温度进行实时监测。测量时先通 2 h 的高纯 N_2 , 然后降低气体流量并保持稳定, 利用低功率密度的激光脉冲辐射样品表面 2 h, 进行表面清洁, 再逐步提高样品表面脉冲激光功率密度, 测量不同功率密度辐射下的 CaF_2 衬底吸收。测量时脉冲激光辐射样品的时间为 120 s。

利用瑞士 NanoSurf 公司的 EASYSCAN 2 原子力显微镜对 CaF_2 衬底表面粗糙度进行测量。采用的 Si 探针的半径为 15 μm , 采样数为 512×512 。此外还利用 Zygo 公司的 WLI 测量了 CaF_2 衬底表面粗糙度。

荧光光谱是利用 Edinburgh Instruments 的 FSL920 光谱仪测量得到的。红外光谱是利用美国 Bio-Rad 公司的 FS3000 型 FTIR 光谱仪测量得到的。拉曼光谱是利用 Jobin-Yvon-630 微区拉曼光谱仪测量得到的, 采用的激发光源是 Ar^+ 的 488 nm 激光, 通过调焦可以对样品表面局部进行聚焦扫描测量。

3 结果与讨论

3.1 分光光谱与吸收

图 1 是空白 CaF_2 衬底在 190~800 nm 区域的透射光谱曲线、反射光谱曲线以及两者相加的曲线。

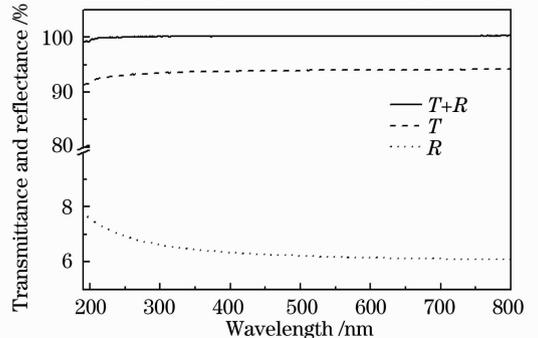


图 1 CaF_2 衬底的透射和反射测量光谱

Fig. 1 Measured transmittance and reflectance of CaF_2 bare substrate

从图中可以看到,在大于 200 nm 的波长区域,透射率和反射率的加和在 100%±0.2% 以内,在系统测量精度的误差范围内;当波长小于 200 nm 时,透射率和反射率的加和明显小于 100%,表明波长小于 200 nm 时 CaF₂ 衬底的吸收和散射导致的损耗显著增大。

图 2(a)是 ArF 激光辐射能量密度为 12.4 mJ/cm² 时测得的样品 1 温度变化曲线。从图中测试记录开始的 200 s 时间内的信号可以看到,该 ArF 激光量热吸收测试系统的温度灵敏度小于 0.1 mK。采用 e 指数方法对上述温度变化曲线进行拟合得到的样品吸收值为 925.1×10⁻⁶。为了进一步了解

CaF₂ 衬底的吸收行为,分别测量了 CaF₂ 衬底 ArF 激光辐射能量密度在 2~20 mJ/cm² 范围时的吸收值。图 2(b)是样品的吸收测量值随 ArF 激光辐射的变化曲线。从图中可以看到,随着 ArF 激光辐射能量密度的增大,样品的吸收值呈现微弱增大,表明样品的双光子吸收较小。利用吸收 A 与脉冲激光辐射能量密度 I 之间的关系式 $A = A_0 + A_1 I$ (其中 A_0 为线性吸收, A_1 为非线性吸收),对图 2(b)的数据进行拟合,得到 $A_0 = (644 \pm 140) \times 10^{-6}$, $A_1 = 0.00346 \text{ cm}^2/\text{mJ}$ 。上述 CaF₂ 衬底样品的吸收结果与 CaF₂ 材料商提供的透射率典型技术指标相符。

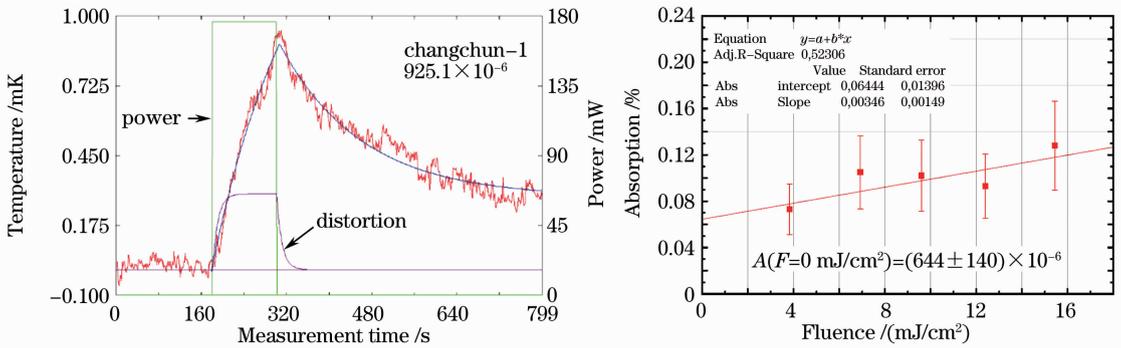


图 2 (a) 193 nm 激光量热吸收测试中样品温度变化曲线; (b) CaF₂ 衬底吸收随辐射激光能量密度的变化
 Fig.2 (a) Variation of sample temperature with time obtained by 193 nm laser calorimeter;
 (b) variation of CaF₂ substrate absorption with laser fluence level

3.2 表面粗糙度与散射

原子力显微镜是表征光学表面粗糙度最常用的方法,但是这种方法仅仅限于局部表面的测量表征,因此,其他测量范围更大的方法,如轮廓仪和 WLI 等也经常用于表征光学表面粗糙度^[20]。图 3(a)是扫描范围为 5 μm×5 μm 时,由原子力显微镜测量得到的 CaF₂ 衬底表面粗糙度结果,均方根 (RMS)

值为 0.22 nm。图 3(b)是测量范围为 0.94 mm×0.70 mm 时,由 WLI 测量得到的 CaF₂ 衬底表面粗糙度的结果,RMS 值为 1.24 nm。由上述结果可以看到,不同测量方法和测量范围,得到的表面粗糙度值相差较大,这主要是由于这两种方法实际上反映了不同空间频率范围内的粗糙度信息。为了进一步了解不同空间频率范围内粗糙度的大小情况,由表

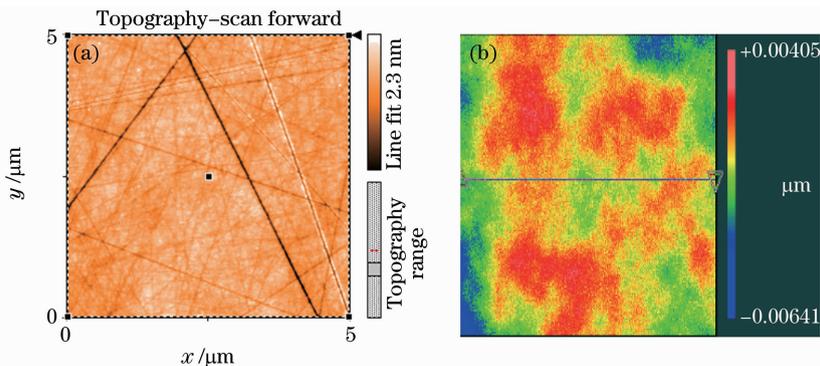


图 3 CaF₂ 衬底表面粗糙度测量结果。(a) 原子力显微镜(5 μm×5 μm)测量结果;
 (b) 白光干涉仪(0.94 mm×0.70 mm)测量结果
 Fig.3 Surface roughness of CaF₂ substrate. (a) Measured by AFM (5 μm×5 μm);
 (b) measured by WLI (0.94 mm×0.70 mm)

面粗糙度值计算了反映空间频率信息的 PSD 函数, 得到的结果如图 4 所示。从图 4 可以看到, 虽然上述两种测量方法得到的 PSD 总的变化趋势基本相同, 但是在交叠的空间频率范围内, PSD 的数值并不完全相同, 说明需要对不同表面粗糙度测量方法得到的结果及其相互之间的差异进行深入研究, 从而提高表面粗糙度表征结果的精确度和可靠性^[20]。为此, 表 1 给出了透射率 T 、反射率 R 、吸收率 A 、由两种不同表面粗糙度结果计算得到的散射 (S_1 和 S_2) 及相应的总的光能量 (E_{tot1} 和 E_{tot2})。表 1 的结果同样说明由表面粗糙度表征光学元件散射时, 仅仅采用单一方法得到的结果并不可靠, 需要综合考虑不同空间频率的表面粗糙度对散射的影响, 并与散射的实测值结合起来分析。

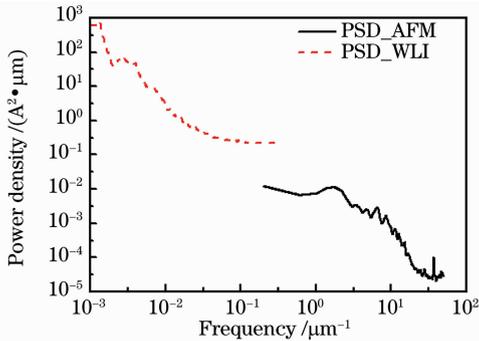


图 4 CaF₂ 衬底表面的一维 PSD 函数

Fig. 4 One-dimensional PSD function of polished CaF₂ substrate surface

表 1 透射、反射、吸收、散射及总的光能量 (%)

Table 1 Transmittance, reflectance, absorption, scattering and the total light energy (%)

T	R	A	S_1	S_2	E_{tot1}	E_{tot2}
91.46	7.72	0.092	0.005	0.25	99.28	99.53

3.3 荧光光谱、FTIR 光谱与拉曼光谱

对于 ArF 准分子激光应用, 尤其是激光器腔内光学元件, 即便是准分子级 CaF₂ 衬底, 其内部的痕量杂质和缺陷依然是影响 CaF₂ 衬底性能长期稳定性的主要因素^[7~13]。利用荧光光谱、FTIR 光谱及拉曼光谱等技术监测 CaF₂ 衬底的内部痕量杂质和缺陷, 并与 CaF₂ 衬底的透光性及激光损伤阈值等光学性能结合起来, 成为研究 CaF₂ 衬底性能长期稳定性的重要手段^[17~24]。

图 5 是 CaF₂ 衬底的光致发光光谱。由于目前还没有 193 nm 激光激发光源, 而采用 Xe 灯作激发光源时, 在 250 nm 以下波长的激发功率很低, 因此本文采用 250 nm 波长作为激发光源, 探测光谱范

围为 280~700 nm。图中的样品 1 是准分子级 CaF₂ 衬底, 样品 2 是 UV 级 CaF₂ 衬底。从图 5 可以看到, 准分子级 CaF₂ 衬底中没有检测到发光信号, 或者说发光信号非常弱, 而 UV 级 CaF₂ 衬底在 320、340 及 422 nm 波长附近出现 3 个发射峰, 并且可以用肉眼看到样品发出蓝色光。从发射峰的峰值波长和光谱带宽, 并结合以往的文献结果^[19,25], 可以确认 320 和 340 nm 发光源于 Ce³⁺ 的 4f→5d 跃迁发射, 而 422 nm 发光源于 Eu³⁺ 的 4f→5d 跃迁发射, 这表明 UV 级 CaF₂ 衬底中包含痕量杂质离子, 相比而言, 准分子级 CaF₂ 衬底中杂质含量则很低。采用 250 nm (4.96 eV) 激发波长, 由于其双光子能量 (9.92 eV) 低于 CaF₂ 材料的带隙宽度 (11.6 eV), 因此, 无论是准分子级 CaF₂ 衬底还是 UV 级 CaF₂ 衬底, 都没有探测到 CaF₂ 材料内部缺陷形成的束缚激子发光^[19]。

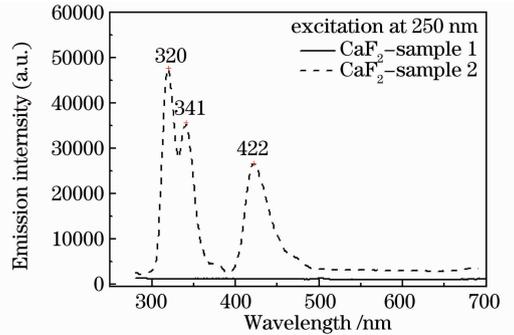


图 5 CaF₂ 衬底的光致发光光谱

Fig. 5 Photoluminescence spectrum of CaF₂ substrate

加工好的 CaF₂ 衬底暴露在空气中, 其表面会容易吸附空气中的水气和一些有机污染物。采用 FTIR 光谱和拉曼光谱不仅可以检测 CaF₂ 衬底内部材料, 也可以检测其表面的水气和污染物^[22~25]。图 6 是 CaF₂ 衬底的 FTIR 光谱, 从中可以看到光谱中除了在红外区域的信号之外, 没有探测到水气和有机物的信号, 因此, 可以排除 CaF₂ 衬底表面水气

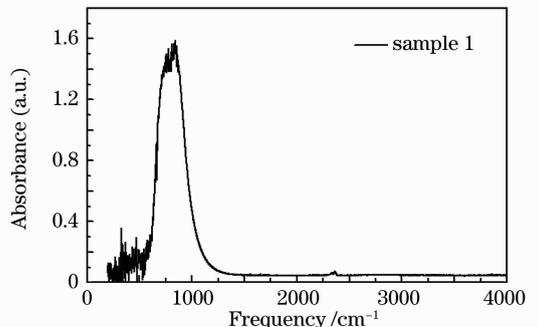
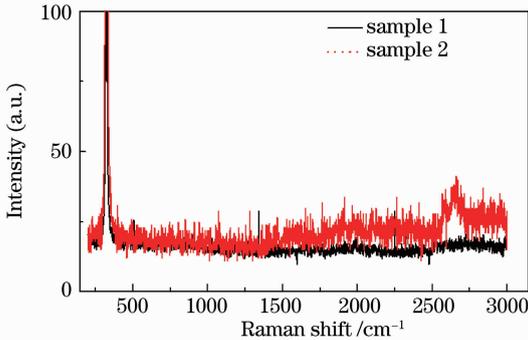


图 6 CaF₂ 衬底的 FTIR 光谱

Fig. 6 FTIR spectrum of CaF₂ substrate

和有机污染物的存在。图 7 是 CaF₂ 衬底的拉曼光谱,从中可以看到除了 322 cm⁻¹ 的特征散射峰之外,准分子级 CaF₂ 衬底中没有探测到其他的散射信号。UV 级的 CaF₂ 衬底除了 322 cm⁻¹ 的特征散射峰之外,在 2680 cm⁻¹ 还有一个较弱的散射峰,其归属需要进一步分析。比较聚焦衬底表面和衬底内部以及进行横向扫描得到的结果,发现得到的光谱没有明显的差异。因此认为拉曼光谱结果同样可以排除 CaF₂ 表面水气和有机污染物的存在。

图 7 CaF₂ 衬底的拉曼光谱Fig. 7 Raman spectra of CaF₂ substrate

4 结 论

对用于 ArF 准分子激光的 CaF₂ 衬底进行了系统的表征实验研究,分别测量了 CaF₂ 衬底的透射/反射光谱、吸收、表面粗糙度及荧光、红外吸收和拉曼等光谱。激光量热法测量得到 5 mm 厚准分子级 CaF₂ 衬底的吸收为 922×10^{-6} ,实验结果与材料提供商提供的透射率技术指标相符,表明激光量热法可以精确地测量和评价 CaF₂ 衬底的吸收。AFM 和 WLI 测得的 CaF₂ 衬底表面粗糙度 RMS 值分别为 0.22 和 1.24 nm,由此计算得到的表面散射分别为 0.005% 和 0.25%。结合透射/反射和吸收的测量结果,认为应该综合考虑不同空间频率的表面粗糙度的影响,需要结合散射的实测对表面粗糙度的测量结果进行综合评价。荧光光谱测试在 UV 级 CaF₂ 衬底中检测到 Ce³⁺ 和 Eu³⁺ 等杂质离子的存在,而在准分子级的 CaF₂ 衬底中则没有检测到杂质离子光谱的信号。红外光谱和拉曼光谱测试没有检测到 CaF₂ 衬底表面有水气和污染物的存在。上述光谱实验结果表明,由于非接触式测试的特点,荧光光谱等光谱技术是检测 CaF₂ 衬底内部痕量杂质及表面污染的非常实用和有效的手段。上述对 CaF₂ 衬底的性能表征测试实验是进一步深入进行 CaF₂ 衬底的激光损伤阈值和光学性能长期稳定性

研究的必要基础。

致谢 感谢中国科学院激发态重点实验室的刘星云、曲松楠和骆永石等老师对光谱测试提供的帮助。

参 考 文 献

- 1 D. Basting, G. Marowsky eds. Excimer Laser Technology[M]. Berlin: Springer, 2005
- 2 Koji Kakizaki, Yoichi Sasaki, Toyoharu Inoue. High-repetition-rate, 6 kHz and long-pulse-duration, 50 ns ArF excimer laser for sub-65 nm lithography[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2006, **77**(3): 035109
- 3 Yu Yinshan, You Libing, Liang Xu *et al.*. Progress of excimer lasers technology [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(9): 2253~2270
余吟山, 游利兵, 梁 勳 等. 准分子激光技术发展[J]. *中国激光*, 2010, **37**(9): 2253~2270
- 4 N. Komine, S. Sakuma, M. Shiozawa *et al.*. Influence of sodium impurities on ArF excimer-laser-induced absorption in CaF₂ crystals[J]. *Appl. Opt.*, 2000, **39**(22): 3925~3930
- 5 Su Liangbi, Dong Yongjun, Yang Weiqiao *et al.*. Crystal growth and optical properties of calcium fluoride [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2004, **33**(1): 88~91
苏良碧, 董永军, 杨卫桥 等. CaF₂ 晶体的生长与光学性能[J]. *人工晶体学报*, 2004, **33**(1): 88~91
- 6 Zhang Haibo, Lou Qihong, Zhou Jun *et al.*. ArF excimer laser line narrowing technique[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2009, **46**(12): 46~51
张海波, 楼祺洪, 周 军 等. ArF 准分子激光器线宽压缩技术[J]. *激光与光电子学进展*, 2009, **46**(12): 46~51
- 7 Lou Qihong, Xu Jianqiu, Luo Shan. Resistance to laser radiation of optical materials and films for ArF and KrF excimer lasers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 1997, **34**(5): 9~15
楼祺洪, 徐剑秋, 罗 山. ArF 和 KrF 准分子激光器用的光学材料和膜层的抗激光强度[J]. *激光与光电子学进展*, 1997, **34**(5): 9~15
- 8 Ch. Mühlig, W. Triebel, D. Keutel *et al.*. Investigating the ArF laser stability of CaF₂ at elevated fluencies[C]. *SPIE*, 2005, **5878**: 58780E
- 9 C. R. Clar, M. J. Dejneka, R. L. Maier *et al.*. Extended Lifetime Excimer Laser Optics[P]. US Patent 7,242,843, 2007
- 10 M. Mizuguchi, H. Hosono, H. Kawazoe *et al.*. Generation of optical absorption bands in CaF₂ single crystals by ArF excimer laser irradiation: effect of yttrium impurity[C]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1998, **16**(5): 3052~3057
- 11 V. Liberman, M. Rothschild, J. H. C. Sedlacek *et al.*. Excimer-laser-induced degradation of fused silica and calcium fluoride for 193-nm lithographic applications[J]. *Opt. Lett.*, 1999, **24**(1): 58~60
- 12 J. Kohli, B. Rosch, G. Kohnke. CaF₂ Today [R]. SPIE conference (Santa Clara), 2003
- 13 N. Beermann, H. Blaschke, H. Ehlers *et al.*. Long term tests of resonator optics in ArF excimer lasers[C]. *SPIE*, 2008, **7131**: 713117
- 14 Michael Bauer, Martin Bischoff, Sigrid Jukresch. Exterior surface damage of calcium fluoride out coupling mirrors for DUV lasers[J]. *Opt. Express*, 2009, **17**(10): 8253~8263
- 15 A. Duparre, R. Thielsch, N. Kaiser *et al.*. Surface finish and optical quality of CaF₂ for UV lithography applications [C]. *SPIE*, 1998, **3334**: 1048~1054
- 16 H. Johansen, G. Kastner. Surface quality and laser-damage behaviour of chemo-mechanically polished CaF₂ single crystals

- characterized by scanning electron microscopy [J]. *J. Mater. Sci.*, 1998, **33**(15): 3839~3848
- 17 V. Liberman, M. Rothschild, J. H. Sedlacek *et al.*. Testing of optical materials for 193 nm applications [C]. *SPIE*, 1998, **3427**: 411~418
- 18 Ch. Mühlig, W. Triebel, G. Töpfer *et al.*. Calcium fluoride for ArF laser lithography-characterization by in situ transmission and LIF measurements[C]. *SPIE*, 2003, **4932**: 458~466
- 19 A. Duparré, J. Ferre-Borrull, S. Gliech *et al.*. Surface characterization techniques for determining the root-mean-square roughness and power spectral densities of optical components[J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(1): 154~171
- 20 Sven Schröder, Stefan Gliech, Angela Duparré. Measurement system to determine the total and angle-resolved light scattering of optical components in the deep-ultraviolet and vacuum-ultraviolet spectral regions [J]. *Appl. Opt.*, 2005, **44**(29): 6093~6107
- 21 M. Mizuguchi, H. Hosono, H. Kawazoe *et al.*. Time-resolved photoluminescence for diagnosis of resistance to ArF excimer laser damage to CaF₂ single crystals[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1999, **16**(7): 1153~1159
- 22 Masahiro Katoh, Nobuaki Olamp, Toshihide Horikawa *et al.*. FTIR study on molecular contamination on surface of optical materials[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2006, **20**(25-27): 3860~3865
- 23 Liangbi Su, Jun Xu, Weiqiao Yang *et al.*. Raman spectra of undoped and uranium doped CaF₂ single crystals[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2005, **3**(4): 219~221
- 24 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Raman Spectra Database of Minerals and Inorganic Materials (RASMIN)[DL]. <http://riodb.ibase.aist.go.jp/rasmin/>
- 25 M. Schlesinger, P. W. Whippey. Investigations of 4f ↔ 5d transitions of Ce³⁺ in CaF₂ [J]. *Phys. Rev.*, 1968, **171**(2): 361~364