

# 退火处理对 Nd, Y: SrF<sub>2</sub> 激光晶体结构缺陷的影响

刘荣荣<sup>1,2</sup>, 朱基千<sup>1</sup>, 刘军芳<sup>1</sup>, 王静雅<sup>2</sup>, 苏良碧<sup>2</sup>, 唐 飞<sup>2</sup>, 姜大朋<sup>2</sup>, 钱小波<sup>2</sup>, 吴庆辉<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804;

<sup>2</sup> 中国科学院上海硅酸盐研究所人工晶体研究中心, 上海 200050

**摘要** 在 1060~1100 °C 的温度范围内和真空条件下对 Nd, Y: SrF<sub>2</sub> 激光晶体进行了高温退火处理, 测试了高温退火前后 Nd, Y: SrF<sub>2</sub> 晶体的 X 射线双晶摇摆曲线、抗弯强度、应力分布和波前畸变图谱。结果表明, 高温退火能有效改善晶体的结晶性能、抗弯强度、应力分布和光学均匀性。当退火温度为 1080 °C、退火时间为 36 h 时, 获得的晶体综合性能最优, 该温度和时间为最佳退火参数。

**关键词** 材料; Nd, Y: SrF<sub>2</sub> 晶体; 退火; 结晶性能; 抗弯强度; 应力分布; 光学均匀性

**中图分类号** O77 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201744.0303005

## Influence of Annealing Treatment on Structure Defects of Nd, Y: SrF<sub>2</sub> Laser Crystals

Liu Rongrong<sup>1,2</sup>, Zhu Jiqian<sup>1</sup>, Liu Junfang<sup>1</sup>, Wang Jingya<sup>2</sup>, Su Liangbi<sup>2</sup>, Tang Fei<sup>2</sup>, Jiang Dapeng<sup>2</sup>, Qian Xiaobo<sup>2</sup>, Wu Qinghui<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;

<sup>2</sup> Synthetic Single Crystal Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

**Abstract** Under the vacuum condition, the Nd, Y: SrF<sub>2</sub> laser crystals were annealed at high temperatures from 1060 °C to 1100 °C. The X-ray double crystal rocking curve, the bending strength, the stress distribution, and the wave-front aberration spectrum of Nd, Y: SrF<sub>2</sub> crystals were measured before and after annealing. The results show that the crystallization properties, the bending strength, the stress distribution and the optical homogeneity of the crystals are improved by annealing at a high temperature. When the annealing temperature is 1080 °C and the annealing time is 36 h, the crystal is obtained with the best integrated performance, and hence the annealing temperature of 1080 °C and the annealing time of 36 h are the optimal annealing parameters.

**Key words** materials; Nd, Y: SrF<sub>2</sub> crystal; annealing; crystallization properties; bending strength; stress distribution; optical homogeneity

**OCIS codes** 160.3380; 140.3380

## 1 引 言

碱土氟化物 AeF<sub>2</sub> 激光晶体 (Ae 为 Ca, Sr, Ba 等) 属于立方晶系, 空间群为 Fm3m, 一个晶胞中有 4 个立方对称的间隙位, 是一类重要的光功能材料。氟化物单晶具有良好的热力学和化学稳定性, 熔点较低, 硬

**收稿日期:** 2016-12-15; **收到修改稿日期:** 2016-12-21

**基金项目:** 国家重点研发计划 (2016YFB0402101)、中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (XDB16030000)、国家自然科学基金 (51432007)

**作者简介:** 刘荣荣 (1990—), 女, 硕士研究生, 主要从事 CaF<sub>2</sub>/SrF<sub>2</sub> 激光晶体的缺陷方面的研究。

E-mail: 15142034106@163.com

**导师简介:** 朱基千 (1958—), 男, 博士, 教授, 主要从事稀土掺杂氟化物玻璃方面的研究。

E-mail: jqzhu@stc.sh.cn (通信联系人)

度较高,且具有不易吸湿、透过波长范围宽、光子能量低、抗辐照能力强等优异性能。1960年,在 $\text{Sm}^{2+}$ 掺杂的 $\text{CaF}_2$ 中就实现了激光输出<sup>[1]</sup>,世界上第一个激光二极管(LD)抽运的激光输出是在 $\text{U}^{3+}$ 掺杂的 $\text{CaF}_2$ 中实现的<sup>[2]</sup>。由此,氟化物材料引起了研究者的极大兴趣,尤其是铈离子掺杂的氟化物激光材料。

早期研究者对铈掺杂的氟化物材料的研究主要集中在 $\text{Nd}^{3+}$ 团簇上<sup>[3-7]</sup>,包括团簇的结构、稳定性、离子迁移、铈离子间相互作用等,如Voronko等<sup>[4]</sup>详细研究了 $\text{Nd}^{3+}$ 掺杂的 $\text{CaF}_2$ , $\text{SrF}_2$ , $\text{BaF}_2$ 晶体中存在的发光中心。

近年来, $\text{Nd}^{3+}:\text{AeF}_2$ 晶体材料因其更出色的表现引起了研究者的广泛关注。2008年,研究者在 $\text{Yb}^{3+}$ 掺杂的 $\text{CaF}_2$ 晶体中实现了99 fs的超短激光脉冲输出<sup>[8]</sup>。Siebold等<sup>[9]</sup>采用全二极管抽运首次在 $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体中实现了脉宽为192 fs、峰值功率为1 TW的激光输出,被认为是激光核聚变领域中具有里程碑式意义的进展,值得一提的是,该样品是由本课题组提供的。2012年,本课题组在连续波(CW)钛宝石抽运的2%  $\text{Nd}^{3+}$ ,2%  $\text{Y}^{3+}:\text{CaF}_2$ (掺杂量均为原子数分数,下同)晶体中首次实现了连续激光输出<sup>[10]</sup>。之后,采用CW钛宝石抽运,Doualan等<sup>[11]</sup>在0.5%  $\text{Nd}^{3+}$ ,5%  $\text{Lu}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体中实现了连续激光输出,斜效率达到50%;在1%  $\text{Nd}^{3+}$ ,5%  $\text{Y}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体中其斜效率为33%。他们还采用400  $\mu\text{m}$ 光纤耦合二极管抽运在0.5%  $\text{Nd}^{3+}$ ,5%  $\text{Lu}^{3+}:\text{CaF}_2$ 晶体中实现了CW激光输出,斜效率为20%。这类材料在激光、闪烁、热释光测量等领域都具备了较大的应用潜力,在发光器件、光学成像、生物标记、阴离子导体等领域具有广泛的应用<sup>[12-13]</sup>。

铈玻璃在激光器领域的研究与应用已非常成熟<sup>[14-15]</sup>,而碱土氟化物 $\text{AeF}_2$ 晶体具有很多的优势<sup>[16]</sup>。铈离子掺杂氟化物激光晶体0.5%  $\text{Nd}^{3+}$ ,5%  $\text{Y}^{3+}:\text{SrF}_2$ 的吸收截面大、发光强度较高,其激光实验的斜效率较高,是最有可能代替铈玻璃的单晶之一<sup>[17]</sup>。

随着氟化物单晶材料在激光领域应用的成熟,其研究方向逐渐向其他领域拓展,晶体的可应用空间逐步扩大,需求更加多样化,大尺寸、超大尺寸单晶的出现对材料加工的要求逐渐提高。因此,改善晶体质量、减少晶体缺陷、获得大尺寸单晶成为关注的热点。

晶体退火是在一定的温度下,通过热力学扩散使晶体内部达到平衡的一种工艺。利用高温退火可以改善氟化物激光晶体的结晶性能,改善内部应力分布,增强晶体的力学性能和晶体的光学均匀性。国内外不少研究者采用退火方法对氟化物激光晶体进行处理,如利用真空退火改善和消除光散射体<sup>[18]</sup>,利用退火处理改善稀土掺杂氟化物纳米晶体的性能<sup>[19]</sup>,研究退火温度对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 $\text{SrF}_2$ 纳米晶体发光的影响及样品的协作敏化和声子辅助共振能量传递的上转换发光机制<sup>[20]</sup>。

本文主要通过探究在不同退火温度和退火时间下退火对 $\text{Nd,Y}:\text{SrF}_2$ 晶体的结晶性能、抗弯强度、应力分布、光学均匀性的影响,探寻较适宜的退火工艺并改善 $\text{Nd,Y}:\text{SrF}_2$ 晶体性能。

## 2 实 验

氟化物晶体不仅是光学晶体,而且是一种固体电解质材料,存在亚晶格熔化状态。如果退火温度低于熔点,高于氟化物晶体的亚晶格熔化温度,则晶体中的 $\text{F}^-$ 将离开正常的晶格位置,像“流体”那样在亚晶格的扩散隧道中随机运动。因此,退火温度应该低于亚晶格熔化温度<sup>[21-22]</sup>。 $\text{SrF}_2$ 晶体的熔点为1190  $^\circ\text{C}$ 。在Shigeru等<sup>[23]</sup>对氟化物进行退火的实验中,退火温度约为1080  $^\circ\text{C}$ ,退火时间为48 h时退火效果较好。为探究0.5%  $\text{Nd}^{3+}$ ,5%  $\text{Y}^{3+}:\text{SrF}_2$ 晶体的适宜退火条件,实验退火温度从1100  $^\circ\text{C}$ 开始逐渐下降(1100,1080,1060  $^\circ\text{C}$ ),退火时间分48 h和36 h两种。

实验使用温梯法生长了同批次0.5%  $\text{Nd}^{3+}$ ,5%  $\text{Y}^{3+}:\text{SrF}_2$ 单晶,其相同部位为等径部分,距轴心10 mm分别取20 mm $\times$ 20 mm $\times$ 50 mm样品,这可以保证样品之间晶体质量相当,样品的光程差差异为 $\pm 0.05$  nm/cm。通过改变退火温度和退火时间来进行对比实验,检测和对比样品的X射线双晶摇摆曲线、抗弯强度、应力分布和光学均匀性,得出真空退火条件下适合此晶体的退火参数。

退火工艺:由室温以20  $^\circ\text{C}/\text{h}$ 升温至退火温度(1100,1080,1060  $^\circ\text{C}$ ),保温至目标退火时间(48 h和36 h)后,以0.7~1.5  $^\circ\text{C}/\text{h}$ 速率降温至800  $^\circ\text{C}$ ,然后以3  $^\circ\text{C}/\text{h}$ 降温至500  $^\circ\text{C}$ ,最后以5  $^\circ\text{C}/\text{h}$ 降至室温。

先后进行五组实验,如表 1 所示,实验组 O 为空白对照,样品不进行退火。

表 1 Nd,Y:SrF<sub>2</sub> 晶体退火参数  
Table 1 Annealing parameters of Nd,Y:SrF<sub>2</sub> crystal

Sample	Annealing temperature / °C	Annealing time / h
O		
A	1100	48
A1	1100	36
B	1080	48
B1	1080	36
C	1060	48
C1	1060	36

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 X 射线双晶摇摆曲线

X 射线双晶摇摆曲线是表征单晶质量的指标之一,其中半峰全宽(FWHM)是评价晶体结晶质量的主要参数,能间接反映晶体中的结晶缺陷信息<sup>[20]</sup>,半峰全宽越窄,晶体的结晶质量越高。测试未退火样品与不同退火工艺处理后样品的 X 射线双晶摇摆曲线,并通过高斯拟合并计算各个样品的半峰全宽,结果如图 1 所示,其中  $\theta$  是衍射峰与被测(111)面的单倍衍射角的偏差。

由图 1 可知,样品 O 半峰全宽值最大,B1 样品半峰全宽最窄,结晶质量最好;退火后晶体的半峰全宽值会变小,结晶性能整体优于未退火样品 O 的。由图 1(a)可知,48 h 退火样品 A、B、C 的半峰全宽值均小于未退火样品 O 的,其中样品 B 的半峰全宽值最小。由图 1(b)可知,36 h 退火样品 A1、B1、C1 的半峰全宽值均小于未退火样品 O 的,其中样品 B1 的半峰全宽值最小。这主要是因为高温退火不会对晶体结构造成很大的改变,却可以通过高温能量启动部分位错线的移动,使晶体结构趋于稳定<sup>[21]</sup>。但对于氟化物来讲,退火温度并不是越高越好,氟化物晶体的最佳退火温度远低于通常的退火概念温度<sup>[22]</sup>,较高的退火温度会使样品的缺陷情况复杂化,不利于结晶质量的改善。因此,随着退火温度的降低和退火时间的缩短,样品的半峰全宽逐渐减小。另外,样品 C 和 C1 的半峰全宽值分别大于样品 B 和 B1 的,这主要是因为相对较低的温度降低了位错移动的概率,所以对晶体结晶质量改善较小。

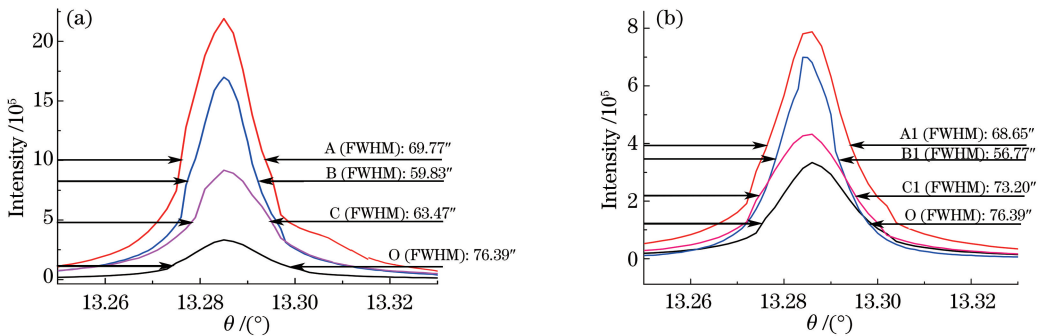


图 1 Nd,Y:SrF<sub>2</sub> 晶体退火后的 X 射线双晶摇摆曲线。(a)退火 48 h;(b)退火 36 h

Fig. 1 X-ray double crystal rocking curves of annealed Nd,Y:SrF<sub>2</sub> crystals. (a) Annealing for 48 h; (b) annealing for 36 h

#### 3.2 抗弯强度

晶体的力学性能制约晶体的生长与应用。实验通过样品的抗弯曲能力来表征不同退火条件对样品力学性能的影响,抗弯强度越大,力学性能越好。测试仪器为英斯特朗公司 5566 万能试验机,实验结果如表 2 所示。

由表 2 可知,样品抗弯强度随退火参数的改变不是线性的,呈现出一种复杂的关系。相较于未退火样品 O 的抗弯强度,样品 C、C1 的抗弯强度较低,即退火温度 1060 °C 不利于晶体抗弯强度的改善。主要是因为该温度较低,原子晶格振动频率较低,位错复合消失的概率较低。相较于未退火样品 O 的抗弯强度,样品

A、A1、B、B1 的抗弯强度较高,主要原因是晶体处于高温状态,原子的迁移率和晶格的振幅增大,增大了位错的复合消失概率,从而在高温下可以快速消除晶体的应力,改善晶体的力学性能<sup>[12]</sup>。因此,与未退火样品相比,退火样品的抗弯强度有所提升,温度越高,时间越长,抗弯强度提升的概率越大。另外,根据实验数据,样品 B1 的抗弯强度高于样品 A1、B 的,与样品 A 的抗弯强度相差较小,这与氟化物本身特性有关<sup>[21-22]</sup>。实验结果表明,样品 B1 的退火条件对抗弯强度的改善效果较好。

表 2 退火后 Nd, Y: SrF<sub>2</sub> 晶体的抗弯强度

Table 2 Bending strength of annealed Nd, Y: SrF<sub>2</sub> crystals

Sample	Annealing for 48 h		Sample	Annealing for 36 h	
	Annealing temperature / °C	Bending strength / MPa		Annealing temperature / °C	Bending strength / MPa
O		38.1	O		38.1
A	1100	53.0	A1	1100	47.6
B	1080	45.6	B1	1080	50.1
C	1060	32.4	C1	1060	30.2

### 3.3 应力分布

应力是晶体加工的隐患之一,应力分布越无序,越不利于加工。单位厚度样品的光程差可以表征样品的应力变量,光程差越大,应力越大。

使用苏州精创光学仪器有限公司的 PTC-702 应力仪观察各个样品的应力分布,结果如图 2 所示,其中晶体尺寸为 10 mm × 10 mm。通过测试单位厚度样品的光程差来表征各组样品的相对应力值,结果如表 3 所示。由图 2 可知,退火前晶体内部结构混乱,这是因为内部缺陷导致晶体在应力仪下的图样混乱,而退火后,样品图样均趋于均匀。其中,样品 A、A1、B、B1 的图样差异较小,整体较规整,样品 C、C1 的图样相对较紊乱,主要是因为晶体处于高温状态下,原子的迁移率和晶格的振幅增大,位错的复合消失概率增大,从而快速消除晶体的应力,且温度越高,消除晶体应力的概率越大。

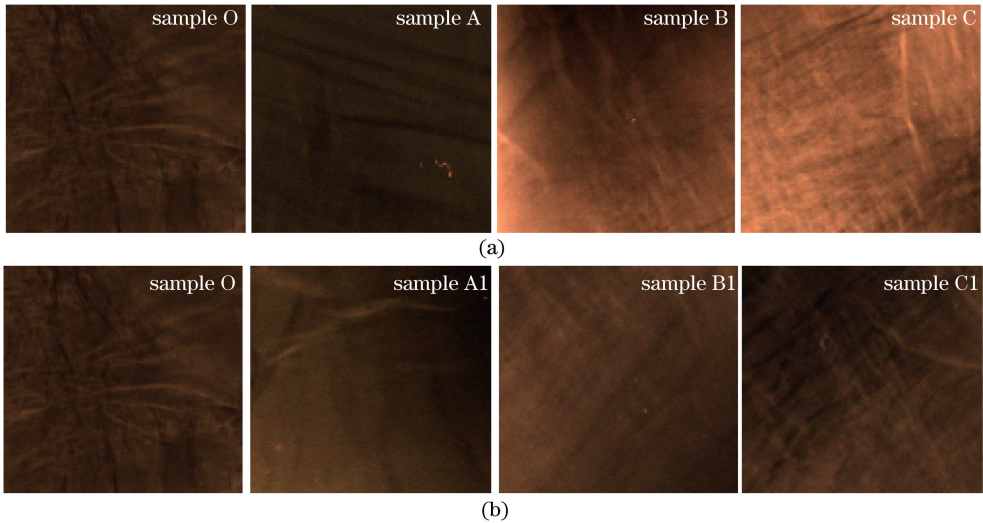


图 2 退火后 Nd, Y: SrF<sub>2</sub> 晶体的应力分布。(a)退火 48 h; (b)退火 36 h

Fig. 2 Stress distributions of annealed Nd, Y: SrF<sub>2</sub> crystals. (a) Annealing for 48 h; (b) annealing for 36 h

从表 3 可以看出,高温退火可以改善晶体质量,降低内部应力,因为较高的温度可以增加晶格的振动,但并不是温度越高晶体质量越好。退火处理减小了 Nd, Y: SrF<sub>2</sub> 晶体的光程差,样品 O、A、B、C 的光程差从小到大依次为 B、A、C、O,这主要是因为高温使晶体晶格振动频率增加,而相同温度下较短退火时间也会减小晶格振动的频率,所以样品 C 的光程差小于样品 C1 的;温度较高时,氟化物亚晶格的存在容易导致晶体内部的应力分布延伸,表现为样品 B 的光程差小于样品 A 的;长时间高温同样会增大应力延伸,因此样品 A1 的光程差小于样品 A 的,样品 B1 的光程差小于样品 B 的。

表 3 退火后 Nd,Y:SrF<sub>2</sub> 晶体的光程差

Table 3 Optical path difference of annealed Nd,Y:SrF<sub>2</sub> crystals

Sample	Annealing for 48 h		Sample	Annealing for 36 h	
	Annealing temperature /°C	Optical path difference /(nm/cm)		Annealing temperature /°C	Optical path difference /(nm/cm)
O		28.07	O		28.07
A	1100	14.50	A1	1100	13.05
B	1080	12.64	B1	1080	12.37
C	1060	22.35	C1	1060	26.04

### 3.4 光学均匀性

波前畸变图是以干涉原理为基础进行测试所得到的干涉图样。干涉图样的波前起伏越小,波形越规整,样品的光学均匀性越好。实验采用干涉仪测试了样品 O 与 B1 的波前畸变图。

退火处理对样品光学均匀性的改善效果与对应力的改善效果类似<sup>[21]</sup>。图 3 为样品 O 与 B1 的波前畸变图,退火后条纹变得平滑且有规律,波起伏幅度从 -0.26994~0.18458 降至 -0.21766~0.12324,波前畸变减小,样品 B1 的光学均匀性更好。

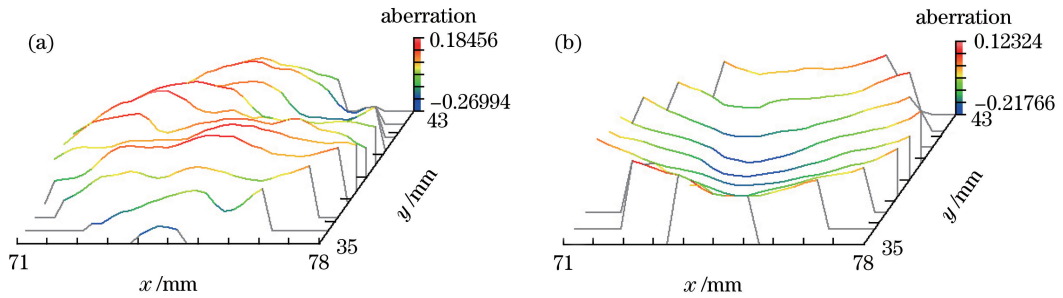


图 3 Nd,Y:SrF<sub>2</sub> 晶体的波前畸变图。(a) 样品 O; (b) 样品 B1

Fig. 3 Wavefront aberration of Nd,Y:SrF<sub>2</sub> crystals. (a) Sample O; (b) sample B1

## 4 结 论

采用不同的退火温度和退火时间,在真空条件下对 Nd,Y:SrF<sub>2</sub> 晶体进行了高温退火处理,测试了退火前后晶体的 X 射线双晶摇摆曲线、抗弯强度、应力分布和光学均匀性。结果表明:高温退火能有效改善 Nd,Y:SrF<sub>2</sub> 晶体的结晶性能、抗弯强度、应力分布和光学均匀性。当退火温度为 1080 °C、退火时间为 36 h 时,晶体双晶摇摆曲线的半峰全宽最窄,抗弯强度最大,内部应力最小,光学均匀性最优。

### 参 考 文 献

- [1] Kaiser W, Garrett C G B, Wood D L. Fluorescence and optical maser effects in CaF<sub>2</sub>:Sm<sup>++</sup> [J]. Phys Rev, 1961, 123(3): 766-776.
- [2] Sorokin P P, Stevenson M J. Stimulated infrared emission from trivalent uranium [J]. Phys Rev Lett, 1960, 5(12): 557-559.
- [3] Orlovskii Y V, Basiev T T, Osiko V V, et al. Fluorescence line narrowing (FLN) and site-selective fluorescence decay of Nd<sup>3+</sup> centers in CaF<sub>2</sub> [J]. J Lumin, 1999, 82(3): 251-258.
- [4] Voronko Y K, Osiko V V, Shcherbakov I A. Investigation of the interaction of Nd<sup>3+</sup> ions in CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> crystals (type I) [J]. Sov Phys JETP, 1969, 28(5): 838-844.
- [5] Voronko Y K, Kaminskii A A, Osiko V V. Analysis of the optical spectra of CaF<sub>2</sub>:Nd<sup>3+</sup> (type 1) crystals [J]. Sov Phys JETP, 1966, 22(2): 295-300.
- [6] Han T P J, Jones G D, Syme R W G. Site-selective spectroscopy of Nd<sup>3+</sup> centers in CaF<sub>2</sub>:Nd<sup>3+</sup> and SrF<sub>2</sub>:Nd<sup>3+</sup> [J]. Phys Rev B, 1993, 47(22): 14706-14723.
- [7] Alimov O K, Basiev T T, Doroshenko M E, et al. Investigation of Nd<sup>3+</sup> ions spectroscopic and laser properties in SrF<sub>2</sub> fluoride single crystal [J]. Opt Mater, 2012, 34(5): 799-802.

- [8] Friebel F, Druon F, Boudeile J, *et al.* Diode-pumped 99 fs Yb:CaF<sub>2</sub> oscillator[J]. Opt Lett, 2009, 34(9): 1474-1476.
- [9] Siebold M, Hornung M, Boedefeld R, *et al.* Terawatt diode-pumped Yb:CaF<sub>2</sub> laser[J]. Opt Lett, 2008, 33(23): 2770-2772.
- [10] Su L B, Wang Q G, Li H J, *et al.* Spectroscopic properties and CW laser operation of Nd, Y-codoped CaF<sub>2</sub> single crystals[J]. Laser Phys Lett, 2013, 10(3): 035804.
- [11] Doualan J L, Su L B, Brasse G, *et al.* Improvement of infrared laser properties of Nd:CaF<sub>2</sub> crystals via codoping with Y<sup>3+</sup> and Lu<sup>3+</sup> buffer ions[J]. J Opt Soc Am B, 2013, 30(11): 3018-3021.
- [12] Zhang C, Hou Z, Chai R, *et al.* Mesoporous SrF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln=Ce, Tb, Yb, Er) hierarchical microspheres: Hydrothermal synthesis, growing mechanism, and luminescent properties[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(15): 6928-6936.
- [13] Chen D, Yu Y, Huang F, *et al.* Modifying the size and shape of monodisperse bifunctional alkaline-earth fluoride nanocrystals through lanthanide doping[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(29): 9976-9978.
- [14] Wang Xiaofa, Fan Zhongwei, Yu Jin, *et al.* High energy and high efficiency Nd:glass regenerative amplifier[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(8): 0802002.  
王小发, 樊仲维, 余 锦, 等. 高能量高效率钕玻璃再生放大器[J]. 中国激光, 2012, 39(8): 0802002.
- [15] Tang Jingping, Hu Lili, Chen Shubin, *et al.* Properties of large size N31 Nd:phosphate laser glass prepared by continuous melting[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(2): 0206003.  
唐景平, 胡丽丽, 陈树彬, 等. 大尺寸连熔 N31 型掺钕磷酸盐激光玻璃的性能研究[J]. 中国激光, 2015, 42(2): 0206003.
- [16] Liu Jian, Liu Junfang, Su Liangbi, *et al.* Effects of Gd<sup>3+</sup>/Y<sup>3+</sup> co-doping on the spectral properties of Nd:CaF<sub>2</sub> crystals [J]. Acta Physica Sinica, 2016, 65(5): 054207.  
刘 坚, 刘军芳, 苏良碧, 等. Gd<sup>3+</sup>/Y<sup>3+</sup> 共掺对 Nd:CaF<sub>2</sub> 晶体光谱性能的影响[J]. 物理学报, 2016, 65(5): 054207.
- [17] Ma F K, Jiang D P, Su L B, *et al.* Spectral properties and highly efficient continuous-wave laser operation in Nd-doped Sr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> crystals[J]. Optics Letters, 2016, 41(3): 501-503.
- [18] Cui Chengjia, Liu Zhanguo, Zhu Haidong. Habit of fluoride under heating and crystal growth[J]. Journal of Synthetic Crystals, 1997, 3(3-4): 323.  
崔承甲, 刘占国, 朱海东. 氟化物的热习性和晶体生长[J]. 人工晶体学报, 1997, 3(3-4): 323.
- [19] Zhang Xiangyu, Li Lin, Mao Duolu, *et al.* Rare-earth doped fluoride nanocrystals: Grown mechanism and spectroscopy property[J]. Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica), 2013, 43(1): 23-30.  
张翔宇, 李 林, 毛多鹭, 等. 稀土掺杂氟化物纳米晶体的合成机理和光谱特性[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2013, 43(1): 23-30.
- [20] 许顺生, 冯 端. X 射线衍射衬相学[M]. 北京: 科学教育出版社, 1987.
- [21] Cui Chengjia, Ogawa Tomoya. Growth and characterization of large CaF<sub>2</sub> single crystals[J]. Journal of Synthetic Crystals, 1991, 20(1): 46-54.  
崔承甲, 小川智哉. 大型 CaF<sub>2</sub> 单晶生长和评价[J]. 人工晶体学报, 1991, 20(1): 46-54.
- [22] Cheng Zhaonian, Zhang Jing, Jia Zhengming, *et al.* Ca<sup>2+</sup> sublattice and F<sup>-</sup> sublattice in superionic conductor CaF<sub>2</sub>[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1991, 7(4): 390-393.  
程兆年, 张 静, 郑正明, 等. 超离子导体 CaF<sub>2</sub> 中的 Ca<sup>2+</sup> 亚晶格和 F<sup>-</sup> 亚晶格[J]. 物理化学学报, 1991, 7(4): 390-393.
- [23] Shigeru S, Tsutomu M, Kazuo K, *et al.* A manufacturing method for calcium fluoride and calcium fluoride for photolithography: EP0939147B1[P]. 2003-09-03.