飞秒激光烧蚀氟化钙晶体表面特性

郭太勇¹,张立木¹,任莹莹^{1*},蔡阳健^{1**},Carolina Romero²,Javier R. Vázquez de Aldana² ¹山东师范大学物理与电子科学学院光场调控及应用中心,山东省光学与光子器件技术重点实验室,山东 济南 250014; ²萨拉曼卡大学应用物理系激光微加工组,西班牙 萨拉曼卡 37008

摘要 采用飞秒激光对氟化钙晶体表面进行加工。通过调控激光参数,采用静止聚焦和动态扫描两种方式在晶体 表面加工出一系列微结构(烧蚀孔和烧蚀线)。分别对两种加工方式烧蚀后的氟化钙晶体表面微结构进行系统研 究,包括参数依赖关系、材料表面烧蚀阈值等。计算结果表明:在静止聚焦情况下,累积因子为 0.0033;在动态扫描 情况下,当扫描方向与激光偏振方向垂直或平行时,累积因子分别为 0.0043 和 0.0052。飞秒激光加工过程中的脉 冲累积效应能够对晶体的烧蚀产生重要影响。

关键词 物理光学;飞秒激光烧蚀;微结构;累积效应;氟化钙晶体 中图分类号 O437 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0126019

Surface Characteristics of CaF₂ Crystal Ablated by Femtosecond Laser

Guo Taiyong¹, Zhang Limu¹, Ren Yingying^{1*}, Cai Yangjian^{1**},

Carolina Romero², Javier R. Vázquez de Aldana²

 ¹ Center of Light Manipulations and Applications, Shandong Provincial Key Laboratory of Optics and Photonic Device, School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan, Shandong 250014, China;
 ² Laser Microprocessing Group, Department of Applied Physics, University of Salamanca, Salamanca 37008, Spain

Abstract Femtosecond laser is used to ablate a CaF_2 crystal surface. By varying the laser parameters, we produce the microstructures (including ablation holes and lines) using stationary focusing ablation and dynamic scanning. The laser-induced microstructures on CaF_2 crystal surface under both processing modes are investigated to obtain the parameter dependence and ablation threshold. The calculation results reveal that the incubation factor is 0.0033 in the stationary focusing case; whereas, in the case of dynamic scanning, the incubation factor is 0.0043 or 0.0052 when the scanning direction is perpendicular or parallel to the laser polarization, respectively. The results reveal that the incubation effect plays an important role in the process of femtosecond laser ablation on crystal surface. **Key words** physical optics; femtosecond laser ablation; microstructure; incubation effect; CaF_2 crystal **OCIS codes** 260.1180; 140.3390; 140.3440; 220.4000; 160.4670

1引言

近年来,利用飞秒激光与固体之间的相互作用 对透明材料进行烧蚀和改性的研究引起了科学家们 的广泛关注^[1-5]。通过精确控制飞秒脉冲的各项参 数(如激光能量、脉冲数量以及加工速度等),研究人 员已经可以提前设计和动态调节辐照区域所产生的 结构变化,实现对不同材料的烧蚀和改性。迄今为 止,研究人员通过实验和理论研究了透明材料中激 光微加工产生的微尺寸结构(如烧蚀孔和烧蚀 线)^[6-16]。烧蚀孔是由激光光束静止聚焦在样品表 面特定位置烧蚀而成;烧蚀线是由聚焦飞秒激光光 束扫描样品表面烧蚀而得。在飞秒激光微加工过程 中,能量通过多光子或隧道效应的非线性光子吸收 沉积在材料中,材料表面能流密度达到临界密度(材 料表面的激光诱导损伤阈值),最终导致材料被损坏 和烧蚀^[12]。研究表明,在多脉冲激光微加工过程 中,这一阈值依赖于材料属性以及激光脉冲数或扫 描速度等参数。此外,与激光诱导损伤有关的累积 效应能够对材料的烧蚀阈值产生重要的影 响^[8,13-16]。Sanner等^[12]已经设计了几种实验方法 来确定材料的激光烧蚀阈值(LIAT)。

收稿日期: 2018-08-30; 修回日期: 2018-10-07; 录用日期: 2018-10-18

基金项目:国家自然科学基金(11404194,11874243)

^{*} E-mail: ryywly@sdnu.edu.cn; ** E-mail: yangjiancai@sdnu.edu.cn

氟化钙(CaF₂)晶体是一种非常重要的光功能 晶体,具有良好的光学性能、力学性能和化学稳定 性,被广泛用作激光晶体和无机闪烁晶体。CaF,晶 体透光范围极宽,自真空紫外至中红外波段 (0.125~10 µm)。此外,CaF2晶体具有特殊的折射 指数与相对色散值,是复消色差透镜理想的光学材 料^[17]。然而,CaF2晶体的热导率低,生长过程中容 易形成较大的热应力;热膨胀系数大,较小的温差就 会引起变形;大尺寸晶体在加工过程中极易炸裂,必 须不断进行热处理来避免晶体的破裂[18-20]。同时, 由于 CaF, 晶体质地软目脆, 对它进行加工的难度较 大。飞秒激光微加工技术是一种新型的且非常有效 的材料加工手段。飞秒激光微加工技术具有很多优 点,包括加工区域高度局域、加工过程具有很高的精 确度、具有广泛的材料适用性、材料加工用时较短、 无需使用超净环境和传统的光刻掩模等。飞秒激光 微加工技术的上述优势使得对 CaF, 晶体的精密烧 蚀加工成为可能。目前已有少量关于利用飞秒激光 对 CaF2晶体进行加工的研究,包括晶体表面自组织 现象引起的表面不稳定性、光诱导局部位错的形成 和部分恢复以及准周期性结构的自形成等[21-24]。

本文采用飞秒激光对 CaF2 晶体表面进行一系 列加工,通过大范围地改变激光加工参数,探索并研 究了静止聚焦和动态扫描两种加工方式下 CaF2 晶 体表面飞秒激光诱导的微尺寸结构;系统地研究激 光加工参数对 CaF2 晶体表面微结构的影响;获得了 不同加工方式下 CaF2 晶体激光诱导烧蚀阈值;研究 了加工过程中激光脉冲累积效应对微结构的影响, 并获得了相应的累积因子。

2 实验过程

利用飞秒激光微加工技术对 CaF₂ 晶体进行表 面烧蚀。首先,对所采用的 CaF₂ 晶体进行切割,切 割后晶体尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm,随后对 其 10 mm×10 mm 的表面进行光学抛光并用于飞 秒激光加工。实验所采用的飞秒激光器为钛宝石再 生放大器(Spitfire, Spectra-Physics,美国),其输出 激光为线偏振光,中心波长为 795 nm,输出脉冲宽 度为 120 fs,重复频率为 1 kHz,光强近似高斯分 布。在加工过程中,通过半波片和偏振片对激光的 偏振和强度进行调节,通过机械快门(Uniblitz)对作 用于晶体表面的脉冲数量进行控制。CaF₂晶体置 于计算机控制的三维位移台上,飞秒激光经过 10× 显微镜物镜聚焦于样品表面。经飞秒激光烧蚀后, 为了去除激光改性所产生的碎屑颗粒,将烧蚀后的样品置于质量分数为7%的盐酸溶液中腐蚀5 min,随后使用去离子水对其进行超声清洁。最后,利用光学显微镜以及扫描电子显微镜(SU8010,Hitachi,日本)对样品表面进行观察、测量和分析。

采用静止聚焦和动态扫描两种不同加工方式对 样品进行烧蚀,并且在每种加工方式下都对加工参 数(脉冲能量、脉冲数量、扫描速度和激光偏振方向) 进行调控。表1所示为两种加工方式的不同加工参 数。在两种方式下,作用于样品表面的脉冲激光能 量均依次从 0.11 μJ 增加到 4.0 μJ,激光偏振方向为 垂直扫描方向 S 或平行于扫描方向 S;在静止聚焦 情况下脉冲数量分别为 5、10、20、50、100、1000、 10000。同时,为了避免样品表面偶然缺陷对烧蚀的 影响,相同脉冲数量下的样品烧蚀重复两次;在动态 扫描情况下,扫描速度分别为 5、10、20、40、60、100、 200 μm/s。飞秒激光加工形成 224 个烧蚀孔以及 112 条烧蚀线。

3 结果与讨论

图 1(a)所示为利用光学显微镜观察到的两种加 工方式下 CaF₂晶体表面烧蚀情况。可以看到:当脉 冲激光能量低于 0.2 μ J 时,烧蚀区域很难被观察到; 在其余加工条件下,均形成了清晰的烧蚀孔和烧蚀 线。图 1(b)所示为一组烧蚀孔和烧蚀线,相应的激 光能量为 2.4 μ J,激光电场 *E* 的偏振方向与扫描方向 *S* 平行。利用扫描电子显微镜对激光能量高于 0.4 μ J 时产生的烧蚀孔直径和烧蚀线宽度进行测量。

3.1 烧蚀孔

在静止聚焦情况下,分别采用不同偏振和不同能 量的多脉冲激光对CaF2晶体表面进行加工。图2所



- 图 1 (a) Nd:CaF₂表面烧蚀区域光学显微镜示意图;
 (b)能量为 2.4 μJ 的一组烧蚀孔和烧蚀线
- Fig. 1 (a) Optical microscope schematic of the ablation areas on Nd:CaF₂ surface; (b) a set of ablation holes and ablation lines at energy of 2.4 μJ

表1 静止聚焦和动态扫描两种情况下的加工参数	
------------------------	--

Table 1 Processing parameters for stationary focusing case and dynamic scanning case

Number of groups	Set 1	Set 2	Set 3	Set 4	Set 5	Set 6	Set 7	Set 8
Measured energy $E_{\mathrm{m}}/\mu\mathrm{J}$	3	5	10	15	20	40	60	100
Energy on sample $E_{ m p}/\mu{ m J}$	0.11	0.2	0.4	0.6	0.8	1.6	2.4	4



图 2 不同参数时 CaF₂晶体表面烧蚀孔的 SEM 图。(a) A=0.4 μJ, N=10;(b) A=0.6 μJ, N=20; (c) A=4 μJ, N=100;(d) A=4 μJ, N=1000

Fig. 2 SEM images of ablation holes on CaF2 crystal surface with different parameters.

(a)
$$A = 0.4 \ \mu J$$
, $N = 10$; (b) $A = 0.6 \ \mu J$, $N = 20$; (c) $A = 4 \ \mu J$, $N = 100$; (d) $A = 4 \ \mu J$, $N = 1000$

示为部分烧蚀孔在加工能量 A 和脉冲数量 N 时的 扫描电子显微镜(SEM)图像,其中红色圆形所示区 域为烧蚀孔。

研究表明,在飞秒激光微加工过程中,激光的脉 冲能量和材料表面的烧蚀阈值对加工的质量有很大 的影响。烧蚀直径与烧蚀阈值能量以及样品表面激

$$F_{\rm th} = \frac{2E_{\rm th}}{\pi\omega^2} \,. \tag{2}$$

根据(1)式和(2)式,对不同脉冲数量下的有效 光束直径和烧蚀能量阈值以及相应的烧蚀能流密度 阈值进行计算。图 3(a)所示脉冲数量分别为 5、50、 10000时,在不同脉冲能量下烧蚀孔的直径平方 D² 与材料表面脉冲能量之间的关系,当 D²=0 时,可 以得到有效光束半径和表面烧蚀能量阈值。计算结 果表明,当激光脉冲数为5,50,10000时,有效光束 半径分别为 2.761、3.030、3.142 µm,材料表面烧蚀 能量阈值分别为 0.411、0.397、0.378 μJ,相应的烧蚀 能流密度阈值为 3.432、2.775、2.437 J/cm²。由此可 见,CaF2晶体表面烧蚀能量阈值约为 0.4 μJ,当作用 于材料表面的激光能量远小于这一数值时,激光脉 冲不能对材料产生改性作用,这与实验观察结果一 致,即当激光能量低于 0.2 µJ 时,晶体材料表面并 未产生明显的烧蚀痕迹。其他脉冲数下有效光束半 径、材料表面烧蚀能量阈值及能流密度阈值如 表2所示。可以看到,激光束的有效半径随着脉冲 数量的增加而增加,脉冲数量达到 1000 后增长缓 慢。图 3(b)所示为材料表面烧蚀能流密度阈值与 脉冲数量的关系。可以看到,晶体的烧蚀阈值在 脉冲数量较少时急剧下降,随后在脉冲数量约为

光能量的关系可表示为[25]

$$D^2 = 2\omega^2 \ln(E_{\rm p}/E_{\rm th}), \qquad (1)$$

式中:D 为烧蚀孔的直径;E_p 为样品表面的脉冲能量;E_{th}为材料表面烧蚀能量阈值;ω 为高斯光束的有效半径。材料表面的烧蚀阈值能流密度 F_{th}可表示为^[26]

1800时保持不变。上述现象与多脉冲的累积效应 有关,即在脉冲的作用下,材料表面产生不可逆的 损伤变化,这种变化使得后一脉冲相较于前一脉 冲更容易引起材料的损伤。因此,在累积效应的 影响下,材料表面烧蚀阈值随脉冲数量的增加而 减小,同时激光作用的有效半径随着脉冲数的增 加而增大,而当脉冲数量达到某一数值时,累积效 应达到饱和,因此本实验中,当脉冲数量约为 1800 时,激光束的有效半径以及烧蚀能流密度阈值都 基本不变。

在静止聚焦情况下,累积效应可表示为[14]

$$F_{\rm th}(N) = F_{\rm th}(\infty) +$$

 $[F_{th}(1) - F_{th}(\infty)] \exp[-k(N-1)]$, (3) 式中: $F_{th}(N)$ 表示脉冲数量为 N 时相应的材料表 面烧蚀能流密度阈值; $F_{th}(\infty)$ 为脉冲数量无限大时 的烧蚀能流密度阈值; $F_{th}(1)$ 为单脉冲烧蚀能流密 度阈值;k 为累积因子。

根据(3)式,不同脉冲数下的烧蚀阈值可以按照 指数函数进行拟合。拟合结果表明,单脉冲烧蚀阈 值为 3.442 J/cm²,无限脉冲烧蚀阈值为 2.437 J/cm²,累积因子k为0.0033,如图3(b)所示。 当脉冲数量为1800时,累积效应达到饱和,此时烧 蚀能流密度阈值 $F_{\rm th}(1800)$ 为2.440 J/cm²,与单脉 冲烧蚀阈值 $F_{th}(1)$ 相比降低约 29.1%。

不同脉冲数下烧蚀孔的直径与激光能流密度的 变化关系如图 3(c)所示。可以清楚地看到,不同脉 冲数下烧蚀孔直径随着能流密度的增加而增大。此 外,研究表明,在静止聚焦情况下,脉冲激光的偏振 方向对烧蚀孔的直径无影响。



图 3 静止聚焦情况下 CaF₂晶体的激光诱导烧蚀的参数变化情况。(a)烧蚀孔直径平方 D²与激光能量的变化关系; (b)能流密度阈值与激光脉冲数量的变化关系;(c)烧蚀孔直径与表面能流密度的变化关系

Fig. 3 Parameters of CaF_2 crystal in stationary focusing case. (a) Squared diameter D^2 of the ablation holes versus the pulse energy E_p ; (b) energy flux density threshold versus laser pulse number; (c) energy flux density versus the diameters of ablation holes

表 2	不同脉冲数量了	「激光烧蚀孔的	有效半径	、烧蚀能量阈	值和烧蚀	能流密度阈值
-----	---------	---------	------	--------	------	--------

Table 2 Calculated results of effective radius, threshold of energy and energy flux density of ablation holes

on the cry	stal surface	obtained	under	different	pulse	number
------------	--------------	----------	-------	-----------	-------	--------

Pulse number	5	10	20	50	100	1000	10000
$\omega / \mu m$	2.760	2.908	2.994	3.030	3.074	3.117	3.142
$E_{ m th}/\mu{ m J}$	0.411	0.406	0.405	0.401	0.397	0.386	0.378
$F_{\rm th}/({ m J} \cdot { m cm}^{-2})$	3.432	3.061	2.876	2.775	2.675	2.529	2.438

3.2 烧蚀线

图 4 所示为动态扫描情况下,利用不同参数(偏 振方向、加工能量和扫描速度 v)的飞秒激光在 CaF2晶体表面形成烧蚀线的 SEM 图像。可以清楚 看到,在上述加工参数下,晶体材料表面均产生了边 界清晰的烧蚀线。

为了将动态扫描与静止聚焦的烧蚀结果进行对

比,采用有效脉冲数量表征扫描速度。有效脉冲数 量可表示为^[16]

$$N_{\rm eff} = \frac{\omega}{d} = \frac{\omega f}{v},\tag{4}$$

式中:d 为脉冲间距;f 为激光脉冲的重复频率(本 文中取 1 kHz)。

由(4)式可知,当激光脉冲的重复频率一定时,



图 4 CaF₂ 晶体表面部分烧蚀线的 SEM 图。(a)(d) A=0.8 μJ, v=60 μm/s;(b)(e) A=1.6 μJ, v=5 μm/s; (c)(f) A=2.4 μJ, v=5 μm/s

Fig. 4 SEM images of ablation lines on CaF₂ crystal surface with different parameters. (a)(d) $A=0.8 \ \mu$ J, $v=60 \ \mu$ m/s; (b)(e) $A=1.6 \ \mu$ J, $v=5 \ \mu$ m/s; (c)(f) $A=2.4 \ \mu$ J, $v=5 \ \mu$ m/s 扫描速率的降低等效于作用在固定烧蚀区域上的脉冲数量的增多,样品表面会出现较高的脉冲交迭,产 生累积效应,进而降低了材料的烧蚀阈值,因此,当 脉冲能量一定时,扫描速率降低使得激光脉冲烧蚀 的区域变大,烧蚀线宽增加。反之,扫描速度越快, 有效脉冲数越少,烧蚀产生的线宽越细。图 5 所示 为烧蚀线宽与激光扫描速度的变化关系。可以看 到,当扫描速度小于 60 μm/s 时,烧蚀线宽度随扫



描速度的增加而减小,与理论分析结果一致。当扫 描速度大于 60 μm/s,且激光作用能量较高(大于 0.6 μJ)时,样品烧蚀线宽度随速度的增加而增大。 产生上述现象的机制较为复杂,初步推测,当激光扫 描速度较小时,烧蚀线宽变窄可能与激光扫描过程 中碎屑的再沉积或激光烧蚀过程中热累积效应对烧 蚀区域的恢复作用等有关。在后续工作中,将对产 生这一现象的具体原因进行更为深入全面的研究。



图 5 烧蚀线宽度与激光扫描速度的变化关系。(a) $E \perp S$;(b) E//SFig. 5 Widths of ablation lines as a function of scanning speed. (a) $E \perp S$; (b) E//S

图 6(a)、(b)所示为动态扫描情况下,材料表面 烧蚀能流密度阈值与有效脉冲数量的关系。扫描烧 蚀的累积效应可将(3)式的 N 表示为有效脉冲数 N_{eff},因此可以相应地拟合得到材料表面烧蚀能流

密度阈值。由计算结果可知,当 $E \perp S$ 时,单脉冲和 无限脉冲烧蚀能流密度阈值分别为 5.048 J/cm² 和 4.065 J/cm²,累积方程可描述为 $F_{th}(N_{eff}) =$ 4.065+(5.048-4.065)×exp[-0.0043×(N_{eff} -



图 6 动态扫描情况下 CaF₂ 晶体的激光诱导烧蚀的参数变化情况。(a)(b)烧蚀能流密度阈值与有效脉冲数量的关系; (c)(d)烧蚀线宽度与能流密度的关系



1)]。当 E//S 时,累积方程则为 $F_{th}(N_{eff})$ = 3.265+(3.805-3.265)×exp[-0.0052×(N_{eff} -1)],相应的单脉冲烧蚀能流密度阈值为 3.805 J/cm²,无限脉冲能流密度烧蚀阈值为 3.265 J/cm²。 $E \perp S$ 以及 E//S 两种加工方式下 相应的累积因子 k 分别为 0.0043 和0.0052。因此,在动态扫描的加工方式下,累积效应不仅受样 品表面脉冲数量的影响,而且还受到激光偏振的 影响。尽管 CaF₂晶体在飞秒激光加工时的累积因 子远小于蓝宝石晶体^[8]、铌酸锂晶体^[15]和玻璃^[13] 等,但对 CaF₂晶体的烧蚀加工同样有着非常重要 的影响。

图 6(c)、(d)所示为烧蚀线宽度与脉冲能流密 度的关系。可以看到,两种不同方法(E⊥S 和E// S)下烧蚀线宽度和脉冲能流密度的变化趋势非常 相似,且与静止聚焦情况所得出的结论一致,即对于 固定的扫描速度(固定的有效脉冲数),烧蚀线宽会 随着脉冲能流密度的增加而增大。

4 结 论

在静止聚焦和动态扫描两种加工方式下,对飞 秒激光诱导 CaF2 晶体表面的烧蚀孔和烧蚀线进行 了研究,通过实验测量以及理论计算获得了两种加 工情况下的烧蚀微结构线宽度与多项加工参数的关 系,对加工过程中的脉冲累积效应进行研究,并获得 了 CaF2 晶体烧蚀能流密度阈值与脉冲数量的关系 以及相应的累积因子。在静止聚焦情况下,累积因 子为 0.0033, 在动态扫描情况下, 当 $E \perp S$ 和 E / / S时,累积因子分别为 0.0043 和 0.0052。研究表明, 飞秒激光加工过程中激光能量、脉冲数量、扫描速度 等参数对脉冲累积效应产生一定的影响,进而影响激 光诱导微结构的线宽度及其烧蚀阈值。此外,在动态 扫描的加工方式下,激光偏振与激光扫描方向的相对 取向能够对累积效应产生影响,进而影响材料的烧 蚀。本研究所获得的烧蚀阈值、累积因子等加工参数 对飞秒激光微加工制备 CaF2 晶体微纳结构提供了重 要实验依据以及理论参考,促使 CaF2 晶体更好地应 用于光学微器件以及集成光子学芯片等领域。

参考文献

- [1] Gattass R R, Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials [J]. Nature Photonics, 2008, 2(4): 219-225.
- [2] Burghoff J, Grebing C, Nolte S, et al. Efficient

frequency doubling in femtosecond laser-written waveguides in lithium niobate [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(8): 081108.

- [3] Schaffer C B, Jamison A O, Mazur E. Morphology of femtosecond laser-induced structural changes in bulk transparent materials [J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(9): 1441-1443.
- [4] Li H Y, Ki H. Effect of ionization on femtosecond laser pulse interaction with silicon [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(10): 104907.
- [5] Tan D Z, Sharafudeen K N, Yue Y Z, et al. Femtosecond laser induced phenomena in transparent solid materials: fundamentals and applications [J]. Progress in Materials Science, 2016, 76: 154-228.
- [6] Xu S Z, Qiu J R, Jia T Q, et al. Femtosecond laser ablation of crystals SiO₂ and YAG [J]. Optics Communications, 2007, 274(1): 163-166.
- [7] Ashkenasi D, Rosenfeld A, Varel H, et al. Laser processing of sapphire with picosecond and subpicosecond pulses [J]. Applied Surface Science, 1997, 120(1/2): 65-80.
- [8] Qi L T, Nishii K, Yasui M, et al. Femtosecond laser ablation of sapphire on different crystallographic facet planes by single and multiple laser pulses irradiation [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2010, 48(10): 1000-1007.
- [9] Li X X, Jia T Q, Feng D H, et al. Ablation induced by femtosecond laser in sapphire[J]. Applied Surface Science, 2004, 225(1/2/3/4): 339-346.
- [10] Samad R E, Vieira N D, Jr. Geometrical method for determining the surface damage threshold for femtosecond laser pulses [J]. Laser Physics, 2006, 16(2): 336-339.
- [11] Shimotsuma Y, Hirao K, Qiu J R, et al. Nanofabrication in transparent materials with a femtosecond pulse laser [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(6/7): 646-656.
- [12] Sanner N, Utéza O, Bussiere B, et al. Measurement of femtosecond laser-induced damage and ablation thresholds in dielectrics [J]. Applied Physics A, 2009, 94(4): 889-897.
- [13] Fernández-Pradas J M, Comas D, Morenza J L, et al. Irradiation of glass with infrared femtosecond laser pulses[J]. Applied Physics A, 2013, 112(1): 203-207.
- [14] Lorenz M, Stoian R, Ashkenasi D, et al. Surface damage threshold and structuring of brittle dielectrics with ultra-short laser pulses [C]. Conference on Lasers and Electro-Optics, 1999: 383-384.
- [15] Lao H, Zhu H, Chen X. Surface ablation of congruent and Mg-doped lithium niobate by

femtosecond laser[J]. Laser Physics, 2010, 20(1): 245-249.

- [16] Ren Y Y, Zhang L M, Romero C, et al. Femtosecond laser irradiation on Nd: YAG crystal: surface ablation and high-spatial-frequency nanograting[J]. Applied Surface Science, 2018, 441: 372-380.
- [17] Dressler L, Rauch R, Reimann R. On the inhomogeneity of refractive index of CaF₂ crystals for high performance optics [J]. Crystal Research and Technology, 1992, 27(3): 413-420.
- [18] Su L B, Dong Y J, Yang W Q, et al. CaF₂ 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.
- [19] Duan A F, Fan Y, Liu J H, et al. Studies on CaF₂ single crystals and its processing technique [J]. Journal of Changchun University of Science and Technology, 2007, 30(2): 97-99.
 段安锋,范翊,刘景和,等. CaF₂晶体及加工技术研究[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2007, 30 (2): 97-99.
- [20] Su L B, Xu J. Calcium fluoride crystal and its applications[M]. Beijing: Science Press, 2006: 152-158.
 苏良碧,徐军.氟化钙晶体材料及其应用[M].北

京:科学出版社, 2006: 152-158.

- [21] Varlamova O, Costache F, Reif J, et al. Selforganized pattern formation upon femtosecond laser ablation by circularly polarized light [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(13):4702-4706.
- [22] Qian B, Song J, Dong G P, et al. Formation and partial recovery of optically induced local dislocations inside CaF₂ single crystal[J]. Optics Express, 2009, 17(10): 8552-8557.
- [23] Hu X, Dai Y, Yang L Y, et al. Self-formation of quasiperiodic void structure in CaF₂ induced by femtosecond laser irradiation[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(2): 023112.
- [24] Rafique M S, Bashir S, Husinsky W, et al. Surface analysis correlated with the Raman measurements of a femtosecond laser irradiated CaF₂ [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(7): 3178-3183.
- [25] Choi H W, Farson D F, Bovatsek J, et al. Directwrite patterning of indium-tin-oxide film by high pulse repetition frequency femtosecond laser ablation [J]. Applied Optics, 2007, 46(23): 5792-5799.
- [26] Mannion P T, Magee J, Coyne E, et al. The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air [J]. Applied Surface Science, 2004, 233(1/2/3/4): 275-287.