

# 溶胶-凝胶法制备隔板玻璃三层减反膜

熊怀<sup>1,2\*</sup>, 唐永兴<sup>1,2</sup>, 胡丽丽<sup>2,3</sup>, 沈斌<sup>1</sup>, 李海元<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光物理重点实验室, 上海 201800;

<sup>2</sup>中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049;

<sup>3</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所高功率激光单元技术研发中心, 上海 201800

**摘要** 以钛酸正丁酯、正硅酸乙酯为前驱体,在薄膜设计软件的辅助下,采用溶胶-凝胶法在 K9 光学玻璃上制备了  $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/2$  膜系宽带减反膜。该膜层的光学性能良好,在 500~900 nm 波长范围内的平均透过率为 99.25%,透过率增益随入射角增加而增大,斜入射光入射角从 0°增至 60°仍能有效覆盖钕玻璃的主吸收峰,此时平均透过率增益从 7.2%增至 10.2%;在 150 °C 下进行热处理后,膜层具有一定的耐擦拭性能,表面均匀性良好,均方根粗糙度为 4.00 nm。

**关键词** 材料; 溶胶-凝胶法; 减反膜; 膜层设计; 薄膜

中图分类号 O484.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0703001

## Sol-Gel-Derived Tri-Layer Antireflective Coatings for Blast Shields

Xiong Huai<sup>1,2\*</sup>, Tang Yongxing<sup>1,2</sup>, Hu Lili<sup>2,3</sup>, Shen Bin<sup>1</sup>, Li Haiyuan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of High Power Laser and Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

<sup>2</sup>Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

<sup>3</sup>Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

**Abstract** Based on the coating design software, a type of  $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/2$  tri-layer broadband antireflective coating was deposited on the K9 substrate via sol-gel dip coating using tetrabutylorthotitanate and tetraethoxysilane as precursors. A broadband antireflective coating with a high average transmission of 99.25% (500-900 nm) was obtained, and the transmittance gain increased with the increasing incident angle. The main absorption peak of the Nd glass could be effectively covered even at an oblique incident angle range of 0°-60°, increasing the average transmittance gain from 7.2% to 10.2%. After heat treatment at 150 °C, the film had a certain rubbing resistance and good surface uniformity with a root mean square roughness of 4.00 nm.

**Key words** materials; sol-gel method; antireflection coatings; coating design; thin films

**OCIS codes** 160.4670; 160.6060; 310.1210; 310.4165; 310.6860

## 1 引言

与化学气相沉积、离子刻蚀、磁控溅射等方法相比<sup>[1-2]</sup>,溶胶-凝胶技术是一种工艺简单、制备成本低廉、光学性能好、折射率易调控的方法<sup>[3-4]</sup>。在高功率激光装置中采用溶胶-凝胶法制备的膜层,具有激光损伤阈值高、光学性能好等特点,已被应用于磷酸二氢钾晶体防潮膜与减反膜、三倍频石英元件减反

膜、隔板玻璃减反膜等光学薄膜上<sup>[3,5-13]</sup>。

在高功率激光装置的主放大器中,为了防止氙灯炸裂损伤钕玻璃等元件,需要在主放大器与氙灯间放置隔板玻璃进行保护<sup>[9,14]</sup>。为了减少能量损失和提高光透过率,隔板玻璃表面需涂一层在 500~900 nm 之间宽光谱减反的膜层,该膜层应具有一定的耐擦除性能。Prené 等<sup>[10]</sup>研制了  $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$   $\lambda/4-\lambda/2$  ( $\lambda$  为波长)双层减反膜,该膜层具有优良的光学

收稿日期: 2019-01-21; 修回日期: 2019-02-23; 录用日期: 2019-03-21

\* E-mail: xhuai1998@siom.ac.cn

性能和耐磨性能,能满足兆焦耳激光装置的使用需求,主放大器增益接近 6%。贾巧英等<sup>[5-6]</sup>研究了  $\text{SiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}$   $\lambda/4-\lambda/2$  双层减反膜,该膜在 450~900 nm 光谱范围内的平均透过率较大幅度提高,使得“神光 II”第九路主放大器的实际增益提高了 5.5%~6.5%。由于  $\lambda/4-\lambda/2$  膜系光谱为 M 型,中心波长处的透过率较低(96%~98%),故在斜入射时,该膜系对钽玻璃主吸收峰的有效覆盖会逐渐减弱。

结合薄膜设计软件,本文设计并制备了一种 500~900 nm 波长宽光谱减反的  $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/2$  三层宽带减反膜,该膜层的透过光谱曲线平坦,在斜入射光时,透过率增益更高,且具有一定的耐磨性能。该膜层在入射光非正入射条件下的光学元件上具有一定的应用价值。

## 2 实验

### 2.1 涂膜液制备

$\text{TiO}_2$  溶胶的制备:采取分步法制备,按物质的量比为 33.7:1:0.92:2.5:0.72 依次加入无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (部分)、钛酸正丁酯、乙酰丙酮、水( $\text{H}_2\text{O}$ )和盐酸( $\text{HCl}$ ), $\text{HCl}$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 分批加入。密闭搅拌 4 h,室温下陈化后得到  $\text{TiO}_2$  溶胶。

$\text{SiO}_2$  酸催化溶胶制备:将正硅酸乙酯( $\text{TEOS}$ )、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  按物质的量比为 1:4:0.01:20 进行配制,详见文献<sup>[5]</sup>。

$\text{SiO}_2$  悬胶体的制备:将  $\text{TEOS}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  按物质的量比为 1:3:0.5:34.2 进行配制,常温下搅拌 4~5 h,在 60 °C 下经过一定时间陈化后回流除氨即可获得  $\text{SiO}_2$  悬胶体。

底层膜涂膜液选用  $\text{SiO}_2$  酸催化溶胶;中间层涂膜液由 135 mL  $\text{TiO}_2$  溶胶和 54 mL  $\text{SiO}_2$  酸催化溶胶混合搅拌而成;表层涂膜液由 20 mL  $\text{SiO}_2$  酸催化溶胶与 100 mL  $\text{SiO}_2$  悬胶体混合而成。

### 2.2 三层减反膜的制备

使用清洗干净的尺寸为  $\Phi 35 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  ( $\Phi$  为直径)的 K9 玻璃作为基片,在自制提拉涂膜设备上涂膜。首先,将  $\text{SiO}_2$  底层膜涂膜液涂制在 K9 基片上,拉膜速度为  $11 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ,在 150 °C 下热处理 5 min 后冷却至室温,再次浸入底层膜涂膜液中,拉膜速度为  $11 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ,在 150 °C 热处理 5 min 后冷却至室温,即可完成底层膜的涂制。在上述涂膜 K9 基片上进行中间层涂膜液的涂制,两次拉膜速度

均为  $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ,每次均在 150 °C 下热处理 5 min。最后,以  $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  的拉膜速度涂制表层涂膜液,在 150 °C 下进行热处理后完成三层减反膜的制备。

### 2.3 性能测试

采用美国 Perkin Elmer 公司型号为 Lambda 900 和 Lambda1050 的分光光度计分别测试膜层的正入射透过率(150 mm 积分球)和斜入射透过率;采用法国 SOPRALAB 公司型号为 GES-5E 的椭圆偏振光谱仪测试膜层的折射率,基底选用硅片;采用美国 Digital Instruments 公司型号为 Dimension<sup>TM</sup> 3100 的原子力显微镜(AFM)测试膜层的表面形貌和粗糙度。

## 3 结果讨论

### 3.1 膜层的设计

$\lambda/4-\lambda/2$  膜系为 M 型透过光谱,其中心波段的透过率偏低,氙灯光源的多角度入射光会造成膜层的透过光谱向短波偏移<sup>[10]</sup>,无法有效覆盖钽玻璃的主吸收峰。为此,设计了一种透过光谱平坦、在 500~900 nm 波长范围内透过率较高的  $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/2$  膜系膜层。采用薄膜设计软件 TFCalc 模拟光学折射率的变化对膜层光学性能的影响。基于溶胶-凝胶法制备的膜层材料的折射率为 1.2~1.9,折射率易于调控。为简化设计,在唐晋发等<sup>[15]</sup>研究的三层增透膜理论模型的基础上,设定底层膜的折射率为 1.43,中间层膜的折射率选取范围为 1.43~1.9,表层膜的折射率选取范围为 1.20~1.43。钽玻璃的 5 个主吸收峰在 500~900 nm 之间,故设定膜层的中心波长为 700 nm。三层宽带减反膜的理论模拟结果如图 1 所示。由图 1(a)可知:随着中间层的折射率从 1.90 降至 1.50,光谱的高透波段逐渐变宽,但折射率降至 1.50 时,光谱高透波段的透过率明显降低。由图 1(b)可知:随着表层膜的折射率从 1.20 升至 1.30,高透波段范围逐渐变宽,折射率升至 1.28 后,光谱高透波段的透过率明显降低。综合分析后选取 1.25/1.60/1.43 膜系,此膜系的透过光谱平坦且在 500~900 nm 波长范围内的透过率较高。

### 3.2 膜层的折射率

中间层膜和表层膜的折射率通过调整混合溶胶的体积比来控制。为了达到设计指标,分析了 3 种单层膜的折射率。图 2(a)是通过椭偏仪测得的膜层折射率曲线,底层膜、中间层膜和表层膜在

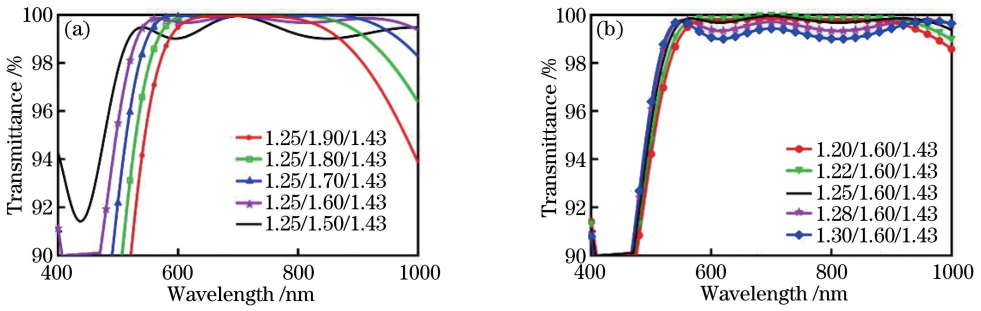


图 1 三层宽带减反膜的理论模拟结果。(a)改变中间层折射率;(b)改变表层膜折射率

Fig. 1 Theoretical simulation results of tri-layer broadband antireflection coatings. (a) Change refractive index of middle layer; (b) change refractive index of top layer

700 nm处的折射率分别为 1.43、1.61 和 1.25。由图 2 可以看出:表层膜和底层膜的透过光谱与设计光谱重合性好;在 800 nm 处,椭偏仪测得中间层膜的折射率为 1.59,测试的透过光谱与设计光谱之间存在偏差(测试的透过率峰谷位于 805 nm 处)。为了验证中间层折射率的准确性,可以通过膜层的透过率推算膜层的折射率  $n_f$  [15-16],即:

$$n_f = \frac{\sqrt{(1 + \sqrt{R})n_0 n_s}}{\sqrt{1 - \sqrt{R}}}, \quad (1)$$

式中: $R$  为单面薄膜峰值波长处的反射率; $n_0$  和  $n_s$

分别为入射介质的折射率(入射介质为空气时, $n_0 = 1$ )和基片的折射率(K9 基片, $n_s = 1.52$ )。在图 2(b)中,中间层在 805 nm 处的透过率为 86.51%,计算可得该波长处的折射率为 1.61,800 nm 处椭偏仪测试的折射率为 1.59。计算值与椭偏仪的测试值相差 0.02。发生偏差原因是,中间层的折射率随波长变化大[如图 2(a)所示],而在薄膜软件中进行设计时忽略了这种变化对膜层性能的影响[17],因此后文中的折射率均采用椭偏仪测试的数据。

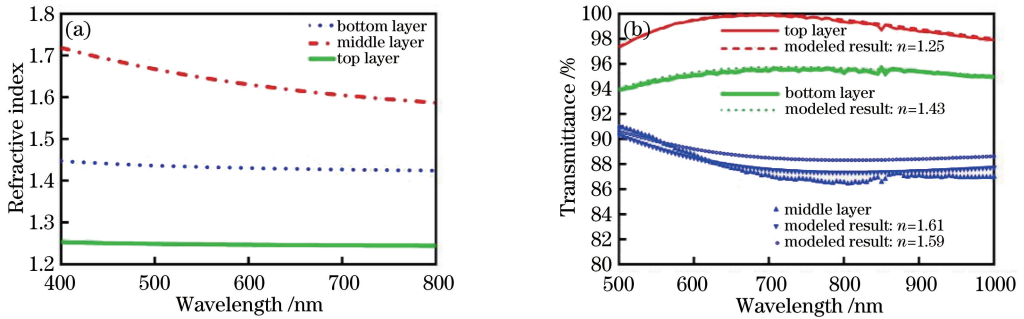


图 2 单层膜的折射率。(a)椭偏仪测得的膜层的折射率;(b)膜层的测试透过率与理论透过率

Fig. 2 Refractive index of single layer. (a) Refractive index of coating measured by ellipsometer; (b) test and theoretical transmittance of layer

### 3.3 工艺条件对薄膜性能的影响

在制备三层膜时,各层膜厚度的精确控制存在一定困难。为了减小热处理引起的各层膜厚的偏差,并使三层膜的制备更加简单,分析了各层膜的透过光谱与热处理时间的关系。图 3(a)是以 11,10,10  $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$  拉膜速度制备的底层膜、中间层膜和表层膜的透过光谱。表层膜和底层膜的透过光谱不受热处理时间的影响,而中间层膜的透过光谱向短波偏移,其透过率峰谷随着热处理时间延长从 805 nm 移向 770 nm 和 675 nm。根据  $nd = \lambda/4$  ( $n$  为膜层折射率, $d$  为膜层的物理厚度)可知:热处理时间为

5,15,35 min 时,中间层膜的厚度分别为 127,121,105 nm,中间层膜的厚度随着热处理时间增加而变薄。因此,要减小各层膜的厚度偏差,重点在于中间层膜。在制备三层膜时,中间层膜上涂制表层膜后需要再次进行热处理,而热处理时间的增加会导致中间层膜变薄,制备中间层膜时需增加膜厚以抵消热处理时间延长而引起的膜层变薄。

拉膜速度是决定膜层厚度的一个重要因素,拉膜速度越大,膜层越厚。预先在 K9 基片上镀三种单层膜,通过改变拉膜速度控制来各膜层的厚度,并确定单层膜透过光谱的中心波长在 700 nm 附近的



拉膜速度。根据制备各单层膜的相应拉膜速度制备三层膜。首先,在基片上涂制  $\lambda/2$  ( $\lambda = 700 \text{ nm}$ ) 底层膜,膜厚设计值为  $245 \text{ nm}$ 。为了避免单次拉膜速度过大引起膜层开裂和膜面边缘效应扩大,分两次以  $11 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  的拉膜速度涂膜,每次涂膜后均放入  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  的烘箱中热处理  $5 \text{ min}$ , 峰值波长接近  $1400 \text{ nm}$ , 如图 3(b) 所示。其次,中间层折射率为  $1.61$  的  $\lambda/2$  膜层在最终的三层膜样品中的设计厚度是  $217 \text{ nm}$ , 但为了应对三层膜层后续进行的热处理,中间层膜的厚度应增加,分两次以  $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  的拉膜速度涂膜,每次涂膜后均放入  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  的烘箱

中热处理  $5 \text{ min}$ 。由图 3(b) 可以发现:以此提拉速度制备的中间层单层膜的光谱向长波方向偏移,其中心波长位置偏至  $880 \text{ nm}$  处。最后,涂制折射率为  $1.25$  的表层膜,拉膜速度为  $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在图 3(b) 中,三层宽带减反膜的透过光谱随着热处理时间增加逐渐向短波偏移(中间层膜逐渐变薄,透过光谱向短波偏移),三层宽带减反膜在  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中累计热处理  $35 \text{ min}$  后,平均透过率( $500 \sim 900 \text{ nm}$ ) 提升明显(与未热处理时相比)。通过延长热处理时间,中间层的最终厚度接近设计厚度,此时三层膜的透过光谱也与图 1 的设计结果相符。

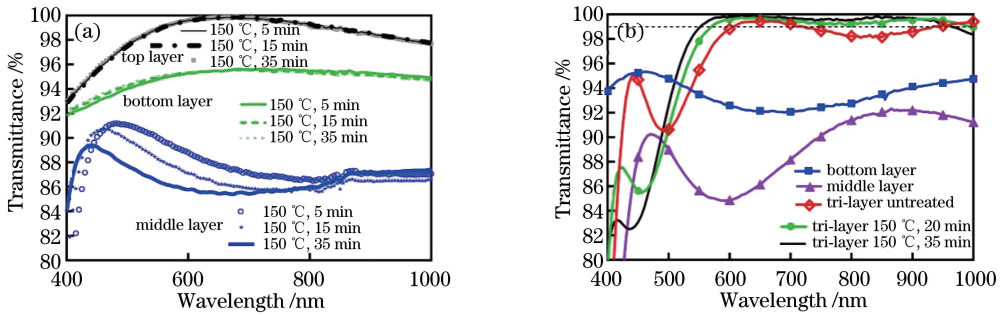


图 3 热处理时间对膜层的影响。(a)对膜层透过率的影响;(b)三层宽带减反膜的透过率曲线

Fig. 3 Effect of heat treatment time on coating. (a) Variation of transmittance of coating with heat treatment time; (b) transmittance curve of tri-layer broadband antireflective coating

### 3.4 三层膜的减反性能

图 4(a) 为三层宽带减反膜的透过率曲线与  $1.25/1.61/1.43$  膜层的模拟曲线,三层减反膜透过

光谱的高透波段范围比理论值稍窄,这与膜厚仍有偏差、膜层界面处渗透以及软件设计时忽略了膜层折射率随入射波长变化等因素有关。正入射时,三

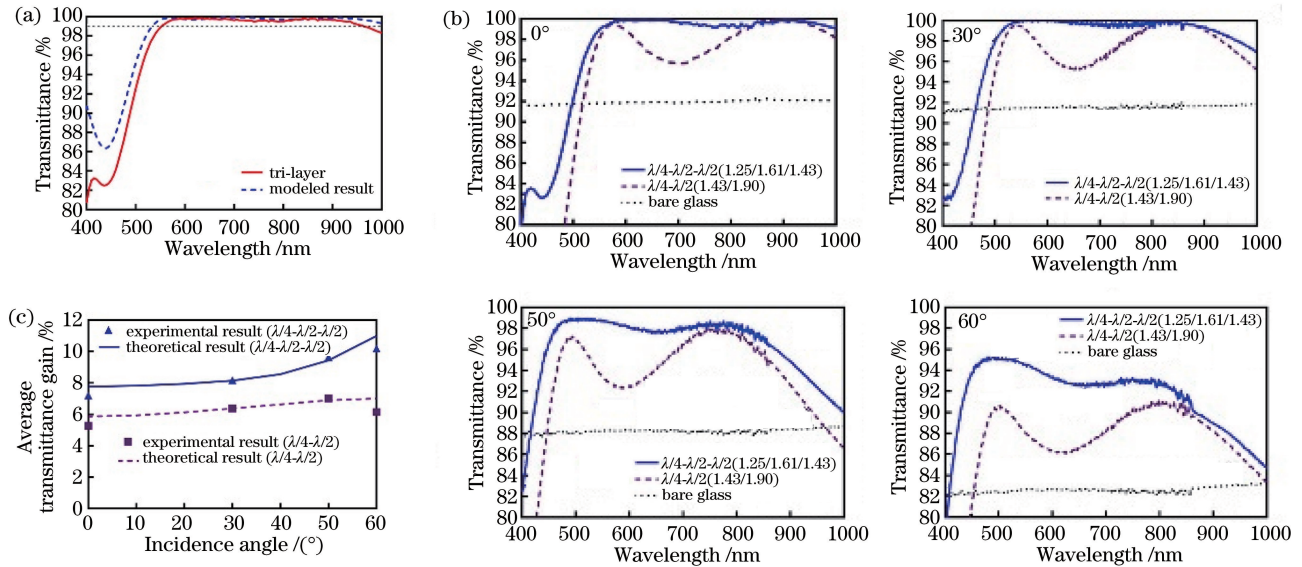


图 4 三层膜的减反性能。(a) $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/2$  三层宽带减反膜的透过实验曲线与模拟曲线;

(b)不同角度入射光的透过率曲线;(c) $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/2$  与  $\lambda/4-\lambda/2$  膜层在斜入射时的平均透过率增益

Fig. 4 Antireflection properties of tri-layer coatings. (a) Transmission and simulation curves of  $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/2$  tri-layer broadband antireflective coating; (b) transmittance curves of coating at different incident angles; (c) oblique incident average transmittance gain of  $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/2$  and  $\lambda/4-\lambda/2$  broadband antireflective coatings



层膜在 500~900 nm 波长范围内的平均透过率为 99.25%，透过光谱可有效覆盖铍玻璃 500~900 nm 之间的 5 个主吸收峰。为了分析斜入射光时膜层的减反效率，对 0°、30°、50°、60° 入射角下的透过率进行了测试(斜入射光透过率使用 Lambda 1050 分光光度计测试)。由图 4(b)可知：随着斜入射角增加， $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/2$  三层宽带减反膜与  $\lambda/4-\lambda/2$  双层膜的透过光谱均向短波方向偏移，其中， $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/2$  三层膜是宽光谱减反，斜入射角增至 60° 时透过光谱仍能有效覆盖铍玻璃在 500~900 nm 之间的 5 个主要吸收峰；双层膜是 M 型透过光谱，光线斜入射时，该膜层对吸收峰的覆盖不是很有效，入射角增大后，透过光谱对 500~600 nm 之间的 2 个铍玻璃吸收峰的覆盖变差，700~900 nm 间 3 个铍玻璃吸收峰处的透过率也低于三层膜。 $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/2$  三层膜在 0°、30°、50°、60° 入射角下的平均透过率(500~900 nm) 分别为 99.14%、99.72%、97.89%、92.77%； $\lambda/4-\lambda/2$  双层膜在 0°、30°、50°、60° 入射角下的平均透过率分别为 97.21%、97.93%、95.23%、88.71%；空白片在 0°、30°、50°、60° 入射角下的平均透过率为 91.94%、91.56%、88.22%、82.57%。随着入射角从 0° 增加到 30°，两种膜层的平均透过率略有提升，原因是透过光谱向短波移动后提高了 500~

550 nm 间的透过率；入射角增加到 50° 后，两种膜层和空白基片的平均透过率明显降低。由图 4(b) 的透过率光谱计算得到了两种膜层在斜入射时的平均透过率增益，如图 4(c) 所示，可见：当入射角从 0° 变为 30°、50°、60° 时， $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/2$  三层膜相对空白基片在 500~900 nm 的平均透过率增益从 7.2% 提高到 8.16%、9.64%、10.2%， $\lambda/4-\lambda/2$  双层膜对应的平均增益从 5.27% 提高到 6.37%、7.01%、6.14%，双层膜在各角度下的平均增益均低于三层膜。由此可知：斜入射时三层宽带减反膜的透过率增益更大，斜入射角增至 60° 时仍能有效覆盖铍玻璃的主要吸收峰，具有良好的宽带减反效果。

### 3.5 膜层的表面粗糙度

通过 AFM 技术对膜层的表面粗糙度进行分析。图 5 为底层膜、中间层、表面层和三层宽带膜的表面形貌和均方根粗糙度  $R_q$ 。底层膜和中间层膜的  $R_q$  较低，分别为 0.453 nm 和 1.05 nm，表层膜的  $R_q$  为 4.03 nm，三层宽带减反膜的  $R_q$  为 4.00 nm。这说明三层膜的表面粗糙度主要由表面层的粗糙度决定。当工作波长范围大于 200 nm 且膜层表面粗糙度小于 20 nm 时，可以忽略表面光散射对膜层的影响<sup>[12]</sup>，因此，三层宽带减反膜的表面粗糙度能满足使用要求。

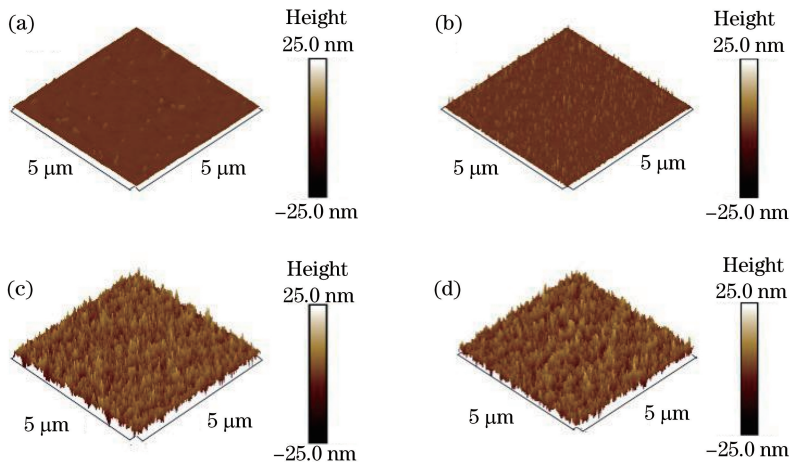


图 5 膜层的表面粗糙度。(a)底层膜；(b)中间层膜；(c)表面层膜；(d)三层宽带减反膜  
Fig. 5 Surface roughness of coating. (a) Bottom layer; (b) middle layer; (c) top layer; (d) tri-layer broadband antireflection coating

### 3.6 耐擦拭性能

隔板玻璃属于大尺寸光学元件，膜面的指纹污染很难避免，容易造成散射和薄膜表面局部吸热过高等问题。在图 6 中，实线和虚线分别表示三层宽带减反膜用蘸酒精的绸布擦拭 10 次前后的透过光谱，可见，擦拭前后减反膜的透过光谱几乎没有变

化，说明该膜层的耐擦除性能可以满足常规的擦洗指纹或灰尘的要求。

## 4 结 论

采用溶胶-凝胶法在 K9 光学玻璃上制备了以酸碱催化混合溶胶制备的  $\text{SiO}_2$  膜为表层膜、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$

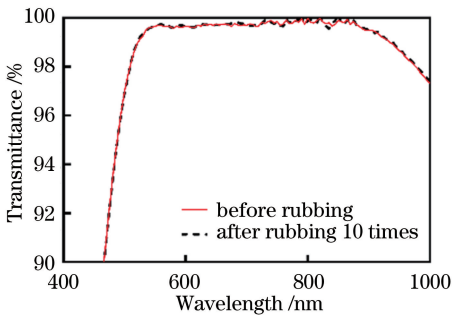


图 6 三层宽带减反膜擦拭实验前后的透过光谱

Fig. 6 Transmittance spectra of tri-layer broadband antireflective film before and after rubbing experiment

SiO<sub>2</sub> 复合膜为中间层膜、酸催化的 SiO<sub>2</sub> 膜为底层膜的  $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/2$  膜系宽带减反膜,该膜层的光学性能良好,在 500~900 nm 波长范围的平均透过率为 99.25%,斜入射光角度增至 60°时仍能有效覆盖钕玻璃的主吸收峰,并且斜入射下的透过率增益比正入射时更大。该膜层具有一定的耐擦拭性能,表面均匀性良好。

### 参 考 文 献

[1] Fei L, Cui Y, Wan D Y, *et al.* Design and fabrication of bionic broadband antireflective microstructure on zinc selenide [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(1): 0105004.  
费亮, 崔云, 万冬云, 等. 硒化锌衬底表面仿生宽带增透微结构的设计及制作 [J]. *光学学报*, 2018, 38(1): 0105004.

[2] Cui Y, Zhang H Y, Zhao Y A, *et al.* Microscopic properties changes of Au film under action of femtosecond laser [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(2): 0203001.  
崔云, 张晗宇, 赵元安, 等. 飞秒激光作用下金膜的微观特性变化 [J]. *中国激光*, 2019, 46(2): 0203001.

[3] Thomas I M. High laser damage threshold porous silica antireflective coating [J]. *Applied Optics*, 1986, 25(9): 1481-1483.

[4] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26(1): 62-69.

[5] Jia Q Y, Le Y Q, Tang Y X, *et al.* Broadband and scratch-resistant antireflective coating composed of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> prepared from sol-gel processing [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, 24(1): 65-69.  
贾巧英, 乐月琴, 唐永兴, 等. 溶胶-凝胶法制备耐磨宽带 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 增透膜 [J]. *光学学报*, 2004, 24(1): 65-69.

[6] Jia Q Y, Tang Y X, Le Y Q. Preparation and performance of broadband antireflective coating for amplifier blastshields [J]. *Journal of Functional Materials*, 2007, 38(A01): 314-317.  
贾巧英, 唐永兴, 乐月琴. 隔板玻璃表面宽光谱增透膜的制备与性能 [J]. *功能材料*, 2007, 38(A01): 314-317.

[7] Yang W, Lei X Y, Hui H H, *et al.* Fabrication of refractive index tunable coating with moisture-resistant function for high-power laser systems based on homogeneous embedding of surface-modified nanoparticles [J]. *Molecules*, 2018, 23(5): E1105.

[8] Zhang X X, Cai S, You D, *et al.* Template-free sol-gel preparation of superhydrophobic ORMOSIL films for double-wavelength broadband antireflective coatings [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(35): 4361-4365.

[9] Belleville P F, Prene P. Sol-gel broadband antireflective and scratch-resistant coating for megajoule-class laser amplifier blastshields [J]. *Proceedings of SPIE*, 1999, 3492: 230-237.

[10] Prené P, Priotton J J, Beaurain L, *et al.* Preparation of a sol-gel broadband antireflective and scratch-resistant coating for amplifier blastshields of the french laser LIL [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, 19(1/2/3): 533-537.

[11] Li X G, Shen J. A scratch-resistant and hydrophobic broadband antireflective coating by sol-gel method [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(19): 6236-6240.

[12] Cui X M, Ding R M, Wang M C, *et al.* *In situ* surface assembly derived ultralow refractive index MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> hybrid film for tri-layer broadband antireflective coating [J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(5): 722-730.

[13] Shen B, Li H Y, Xiong H, *et al.* Study on the colloidal regularity of porous SiO<sub>2</sub> antireflective coatings [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(9): 0906002.  
沈斌, 李海元, 熊怀, 等. 多孔性二氧化硅减反膜胶体规律性研究 [J]. *中国激光*, 2014, 41(9): 0906002.

[14] Hu L L, Chen S B, Tang J P, *et al.* Large aperture N31 neodymium phosphate laser glass for use in a high power laser facility [J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2014, 2: e1.

[15] Tang J F, Zhen Q. *Applied optics of thin film* [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1984: 115-124.  
唐晋发, 郑权. *应用薄膜光学* [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984: 115-124.

[16] Li H Y, Tang Y X, Hu L L, *et al.* Preparation of

ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> antireflective hard coating from sol-gel processing[J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(2): 556-559.

李海元, 唐永兴, 胡丽丽, 等. 溶胶-凝胶法制备 ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 双层减反硬膜[J]. 光学学报, 2009, 29(2): 556-559.

[17] Ye L Q, Zhang Q H, Zhang Y L, *et al.* Design and

preparation of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> antireflective coatings with excellent abrasion-resistance and transmittance via sol-gel process [J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(8): 871-875.

叶龙强, 张清华, 张雨露, 等. 耐摩擦和高透过 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 增透膜的设计和制备[J]. 无机材料学报, 2012, 27(8): 871-875.