

溶胶-凝胶法制备用于氟磷酸盐玻璃的 氟化镁减反射膜

胡文杰^{1,2} 贾红宝^{1,2} 孙菁华^{1,2} 丁瑞敏¹ 吴东¹ 徐耀¹

(¹ 中国科学院山西煤炭化学研究所, 炭材料重点实验室, 山西 太原 030001)

² 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 以甲醇镁与氢氟酸为原料,用溶胶-凝胶法,在惰性气氛和常温常压条件下制备了稳定的 MgF₂ 溶胶。利用透射电子显微镜观察溶胶颗粒的形貌与尺寸,结果显示溶胶颗粒是由 10 nm 左右的晶粒聚集而成。X 射线衍射分析表明,凝胶粉末和薄膜为典型四方晶相结构的 MgF₂,晶粒尺寸为 8.9 nm。通过提拉法在精密加工的氟磷酸盐玻璃基底上制备 MgF₂ 减反射薄膜。采用原子力显微镜观察薄膜的表面形貌,膜层表面较平整,其均方根粗糙度最低为 1.6 nm。薄膜的紫外可见光谱测试表明膜层对氟磷酸盐玻璃基底具有较好光学减反效果,在 351 nm 波长处透射率最高可增加 6.49%,大大提高了氟磷酸盐玻璃的透射率。使用 351 nm 脉冲(脉宽 8 ns)激光测试薄膜的激光损伤阈值,薄膜和基底的损伤阈值都高于 35 J·cm⁻²。

关键词 薄膜;氟化镁;溶胶-凝胶;氟磷酸盐玻璃

中图分类号 O484.4; O613.41

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201333.0531001

Magnesium Fluoride Anti-Reflective Films for Fluorophosphate Glass Prepared by Sol-Gel Method

Hu Wenjie^{1,2} Jia Hongbao^{1,2} Sun Jinghua^{1,2} Ding Ruimin¹ Wu Dong¹ Xu Yao¹

(¹ Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, Shanxi 030001, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Stable MgF₂ sols are synthesized by sol-gel method under nitrogen atmosphere at room temperature, with magnesium methoxide and hydrofluoric acid aqueous solution as reactants. Characterized by transmission electron microscopy, MgF₂ sols are accumulated by irregular particles of about 10 nm diameter. The X-ray diffraction results that xerogels and films all show tetragonal crystalline MgF₂ and the average grain size is about 8.9 nm. With prepared MgF₂ sols, MgF₂ anti-reflective films are dip-coated on well-polished and well-cleared fluorophosphate glass substrates. Atomic force microscope images of films indicate that the surfaces of films are very smooth, and the root mean square roughness is as small as 1.6 nm. At 351 nm wavelength, the transmittance of fluorophosphate glass coated by anti-reflective film is 6.49% higher than that of the substrate. The laser damage thresholds of films and substrate are both higher than 35 J·cm⁻², tested by 351 nm pulse laser (8 ns pulse width).

Key words thin films; MgF₂; sol-gel; fluorophosphate glass

OCIS codes 310.1210; 310.1860; 160.4670; 160.4760; 160.6060

1 引言

大口径高功率激光系统由大量光学元件组成,该系统对光学元件的抗激光损伤能力和激光传输效

率要求很高。普通的光学玻璃表面都存在约 8% 的反射,当激光经过很多透射元件后,能量将损失殆尽,因此需要在透射元件上镀制减反射薄膜来提高

收稿日期: 2013-01-05; 收到修改稿日期: 2013-01-31

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(10835008)资助课题。

作者简介: 胡文杰(1987—),女,硕士研究生,主要从事光学薄膜制备方面的研究。E-mail: huwenjie@sxicc.ac.cn

导师简介: 徐耀(1972—),男,研究员,博士生导师,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: xuyao@sxicc.ac.cn

(通信联系人)

激光传输效率。除了透射率外,元件基材的耐激光损伤阈值(LIDT)也是制约激光能量的重要因素,探寻传统熔融石英之外的新型紫外透射材料是重要研究方向。氟磷酸盐玻璃因色散低、在实用玻璃中非线性折射率最低、受激发截面积高、激光损伤阈值高等的特点,特别为各国科学家所重视^[1~5],有望作为新型透射光学材料,因此为氟磷酸盐玻璃研制减反射膜是必然的趋势。目前,在氟磷酸盐玻璃上镀制高阈值减反射膜还少有报道。鉴于氟磷酸盐玻璃是各种金属氟化物及磷酸盐等的固熔体,传统 SiO₂ 减反射膜层与基底材料间的润湿性差、结合力弱,只有氟化镁溶胶才可能得到高质量减反射膜,因此选择氟磷酸盐玻璃为研究对象,为其制备高损伤阈值的 MgF₂ 减反射膜。MgF₂ 材料化学稳定性高、机械强度高,其透明波段为 110~8500 nm,在紫外、可见光和红外波段都有很高的透射率,且其折射率和消光系数都相对较低,这使得它成为紫外区最常用的窗口材料^[6]。制备薄膜的方法主要有物理气相沉积法^[7],化学气相沉积法(CVD),化学溶胶-凝胶(sol-gel)法^[8]。本文采用简单易行的溶胶-凝胶法镀膜技术为氟磷酸盐玻璃制备氟化镁减反射膜。

目前,溶胶-凝胶法制备 MgF₂ 薄膜主要有以下三种方法:1)以三氟醋酸为氟源^[9~11]与醋酸镁混合制备出前驱体溶胶,然后镀膜,在一定热处理条件下,膜层凝胶分解释放气体,得到多孔 MgF₂ 薄膜。该方法制备的薄膜需要后期热处理,这样得到的薄膜表面粗糙度大,表面结构差,而且目前还没有该法用于制备 MgF₂ 减反射膜的报道;2)醋酸镁与氢氟酸水热法制备 MgF₂ 溶胶^[12~14],该方法制备溶胶时需要高温水热法,溶胶受实验条件影响很大,实验过程复杂,不适用于制备大面积薄膜;3)在惰性气氛及非水条件下,甲醇镁^[15~20]或氯化镁^[21]与氟化氢气体反应制备 MgF₂ 溶胶,虽然能够制备减反射膜,但是使用氟化氢气体毒性很大,不利于溶胶批量制备及封闭空间内操作。

鉴于上述情况,应该在探索温和条件下,通过甲醇镁-氢氟酸路线制备 MgF₂ 溶胶^[22,23]。文献^[22]中原料采用商业化的 Mg(OCH₃)₂ 或 Mg(OCH₂CH₃)₂ 的甲醇溶液,溶胶合成也未进行系统研究,虽然在石英上镀膜,但是未给出薄膜的直观光学性能,只给出两个薄膜阈值。文献^[23]使用镁条和甲醇反应制备 Mg(OCH₃)₂,加入双氧水(作者没有解释其作用),然后与氢氟酸反应制备溶胶,最后回流 23 h,目的是老化胶体或除去 HF,该文只是在

硅片上镀制了薄膜,并没有涉及薄膜光学性能及激光损伤性能。本文自制 Mg(OCH₃)₂ 的甲醇悬浮液,未使用双氧水,因为 Mg(OCH₃)₂ 的氟化反应对氧化很敏感,制备简单,不需回流。

2 实 验

2.1 MgF₂ 纳米晶溶胶制备

称取一定量新鲜镁条(国药集团化学试剂有限公司,高纯试剂)与无水甲醇(天津光复精细化工有限公司,分析纯)在氮气保护下 80 ℃ 回流反应,制备甲醇镁的甲醇悬浮液。在室温氮气保护下,将甲醇镁悬浮液缓慢滴加到搅拌中的氢氟酸(天津市化学试剂研究所,质量分数为 40%)无水甲醇溶液中,滴加完毕继续搅拌 3 h,超声振荡 15 min 后得 0.15 mol/L 的 MgF₂ 溶胶,然后密封老化 7, 14, 30 d,根据溶胶老化温度 20 ℃, 40 ℃, 60 ℃,将最终所得溶胶编号为 S_{T/t},其中 T 代表胶体老化温度, t 代表胶体老化时间,所得溶胶分别记为 S_{20/7}, S_{20/14}, S_{20/30}, S_{40/7}, S_{60/7}。

2.2 MgF₂ 薄膜制备

将氟磷酸盐玻璃基底(尺寸为 35 mm×35 mm×6 mm, N-FK5, Schott)首先用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液浸泡 30 min,再用蒸馏水冲洗 5 min,然后用丙酮超声清洗 10 min,最后用乙醇和蒸馏水反复超声清洗,再用乙醇漂洗晾干,得到表面洁净的基底,以备使用。采用垂直提拉法,在清洗洁净的氟磷酸盐玻璃基底上镀制 MgF₂ 薄膜。用上述 5 种溶胶采用相同提拉速度(2.7 mm/s)制备单层薄膜,分别记为 F_{20/7}, F_{20/14}, F_{20/30}, F_{40/7}, F_{60/7},其中下标含义与 2.1 节溶胶编号相同。

2.3 溶胶和薄膜表征

使用透射电镜(TEM, Hitachi-600-2 型)考察溶胶颗粒形貌和颗粒间相互交联状况。使用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker AXS D8 Advance, Cu 靶, 40 kV, 100 mA)测定凝胶粉末晶型组成结构,扫描范围 10°~80°。在北京同步辐射漫散射实验站(1W1A)测试薄膜样品的掠入射 X 射线衍射(GIXRD),入射波长 0.1547 nm,扫描范围 25°~75°。利用紫外-可见光谱仪(UV-Vis, Shimadzu UV-3150)测量薄膜透射率。采用原子力显微镜(AFM, PSIA XE-100)观察薄膜表面形貌。

薄膜厚度和折射率采用光谱扫描式椭圆偏振仪(SE, Sentech SE850, 入射角 70°)测定,为了测试效果,将薄膜镀在硅片上进行测试。椭圆偏振仪的实

测数据为 Ψ 和 Δ 曲线,以 $\tan \Psi$ 表示反射前后光波 p、s 两分量的振幅衰减比,以 Δ 表示光波 p、s 两分量因反射引起的相位变化之差。以这两个数据为基础,根据 Sellmeier 模型计算折射率色散关系,拟合计算使用仪器自带软件进行。由于薄膜的消光系数 k 值拟合所得几乎为 0,正文中未给出。

薄膜的激光损伤实验在同济大学精密光学工程技术研究所进行,实验使用的 Nd:YAG 激光器 (Spectra-Physics),输出激光波长 351 nm,激光脉宽为 8 ns,激光发射频率 10 Hz,分光比为 16,样品放置于 1.5 m 焦点位置,光斑面积约为 0.397 mm²,采用“R-ON-1”模式测试,每步增加 0.25 mJ 能量,最后利用相差光学显微镜 (LEICA DM4000M) 观察膜层在激光辐照后的损伤形貌。

3 分析与讨论

3.1 溶胶颗粒形貌

对溶胶 S_{20/7}, S_{20/14}, S_{20/30}, S_{40/7}, S_{60/7} 进行 TEM 跟踪测试,所有溶胶的 TEM 图都相似,因此只给出溶胶 S_{20/7} 的 TEM 图,如图 1 所示。从图中可以观察到溶胶中颗粒尺寸均在 10 nm 左右,为不规则颗粒。溶胶并不是单分散,而是颗粒之间都有一定的交联。不同老化时间的溶胶颗粒形貌变化不明显,溶胶中颗粒尺寸大小并不随老化时间而变化,只是溶胶中胶团略有变化;不同老化温度溶胶的 TEM 测试结果相似。

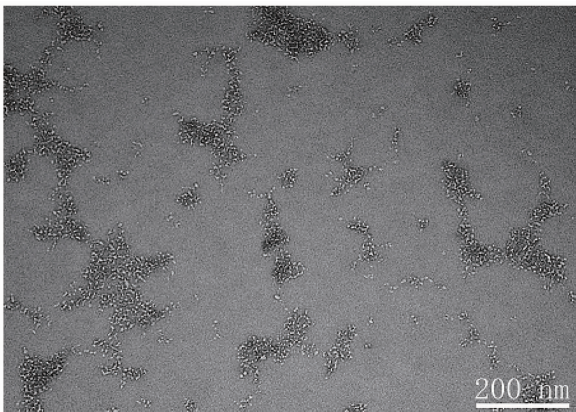


图 1 S_{20/7} 溶胶的 TEM 图

Fig. 1 TEM image of the sol S_{20/7}

3.2 凝胶和薄膜的物相

图 2 为由 S_{20/7} 溶胶所得凝胶粉末的 XRD 谱图,图 3 为 5 个薄膜样品的 GIXRD 谱图。由于所有凝胶粉末的 XRD 谱图均相似,因此只给出 S_{20/7} 的谱图。凝胶法粉末谱线与 MgF₂ 标准卡片 PDF41-

1443 对应,典型的 4 个衍射峰分别为 27.22°、40.18°、53.62°、67.74°,对应的晶面分别为 (110)、(111)、(211)、(112),表明凝胶粉末为四方相的 MgF₂。从图 2 观察到衍射峰较为宽化,说明粉末结晶度不高,晶粒尺寸较小,由 (110) 晶面衍射峰的半高宽代入谢乐公式: $L = K\lambda / (\beta \cos \theta)$ (L 为晶粒尺寸大小, K 为常数 0.89, λ 为 X 射线波长 0.1541 nm, θ 为衍射角度 13.61°) 计算得粒径尺寸为 8.9 nm,与 TEM 结果相近;图 3 由于薄膜较薄,在 25°~30° 之间基底强衍射峰将薄膜 (110) 晶面峰覆盖。另外 F_{20/7} 与 F_{20/14} 样品膜层太薄,而没有出现明显的衍射峰, F_{20/30}、F_{40/7} 和 F_{60/7} 三个薄膜样品均出现了另外三个衍射峰 40.40°、53.79°、67.72° 与干凝胶对应得很好,表明薄膜组成也是 MgF₂ 四方相。

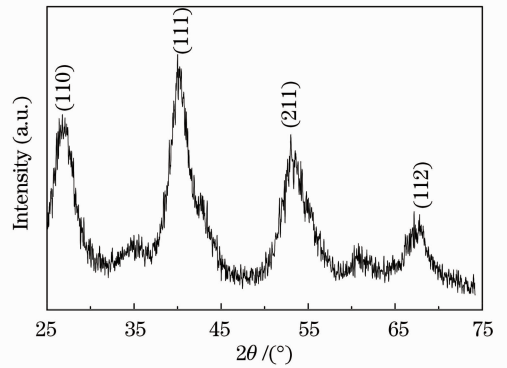


图 2 S_{20/7} 凝胶粉末 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of xerogel powder S_{20/7}

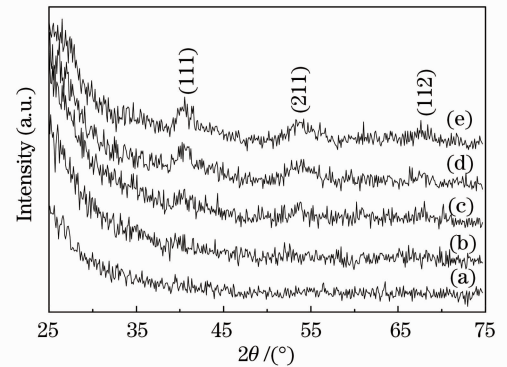


图 3 薄膜的掠入射 X 射线衍射图谱。(a) F_{20/7}; (b) F_{20/14}; (c) F_{20/30}; (d) F_{40/7}; (e) F_{60/7}

Fig. 3 GIXRD patterns of films. (a) F_{20/7}; (b) F_{20/14};

(c) F_{20/30}; (d) F_{40/7}; (e) F_{60/7}

3.3 MgF₂ 薄膜的光学性质

图 4 为不同老化时间或不同老化温度溶胶所得薄膜的紫外可见透射谱图,图 5 为薄膜的折射率色散曲线。由图 4 可知,氟磷酸盐玻璃基底在 351 nm 处的透射率为 91.31%,氟磷酸盐玻璃基底折射率

为 1.505(Schott 公司提供)。在提拉法制备 MgF_2 薄膜过程中,液膜中的溶剂快速蒸发使其凝胶化,胶团失去溶剂化层,堆积产生孔隙,降低折射率,提高透射率,从而达到减反射效果,薄膜的具体光学性质如表 1 所示。由图 4 可见,随着溶胶老化时间延长,相同提拉速度时,薄膜在 351 nm 处的透射率增加;随着溶胶老化温度提高,薄膜在 351 nm 处的透射

率也在增加。定性分析为,溶胶老化时间延长和老化温度提高应该有类似的效应,胶体颗粒的交联性提高使团簇增大,也使溶胶黏度增大,镀膜时附着于基底上的胶粒数量增加,孔隙率提高,折射率则相应降低,因此透射率提高。从图 5 所示的折射率色散曲线可知,在 300~800 nm 波长范围内,氟化镁薄膜色散非常低,符合其物理本质和应用需求。

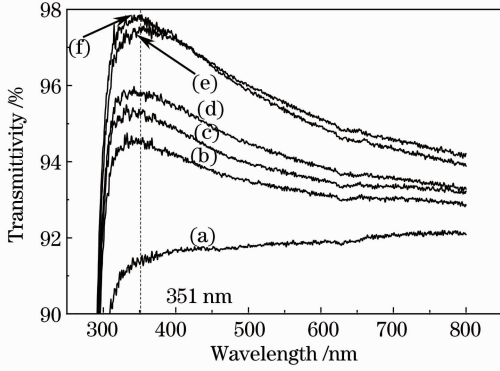


图 4 不同老化时间或老化温度溶胶下所得薄膜透射谱图。(a) N-FK5; (b) $F_{20/7}$; (c) $F_{20/14}$; (d) $F_{20/30}$; (e) $F_{40/7}$; (f) $F_{60/7}$

Fig. 4 Transmittance spectra of films prepared by sols with different aging times or different aging temperatures. (a) N-FK5; (b) $F_{20/7}$; (c) $F_{20/14}$; (d) $F_{20/30}$; (e) $F_{40/7}$; (f) $F_{60/7}$

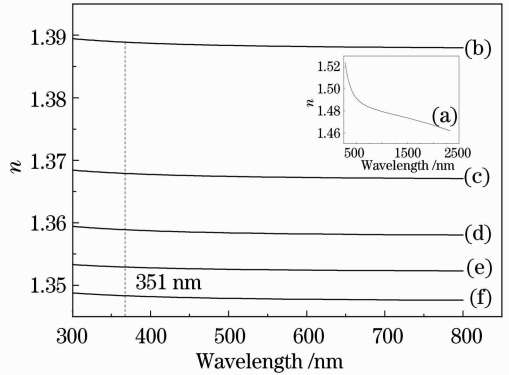


图 5 基底和薄膜的折射率色散曲线。(a) N-FK5; (b) $F_{20/7}$; (c) $F_{20/14}$; (d) $F_{20/30}$; (e) $F_{40/7}$; (f) $F_{60/7}$

Fig. 5 Refraction index dispersion curves of substrate and film. (a) N-FK5; (b) $F_{20/7}$; (c) $F_{20/14}$; (d) $F_{20/30}$; (e) $F_{40/7}$; (f) $F_{60/7}$

表 1 MgF_2 薄膜与基底的光学性质、表面粗糙度及激光损伤阈值

Table 1 Optical properties, surface roughness and LIDT of MgF_2 films and substrate

Sample	$T / \%$	$\Delta T / \%$	n	d / nm	R_q / nm	$V_{\text{LIDT}} / (\text{J} \cdot \text{cm}^{-2})$
N-FK5	91.31	—	1.505	—	1.9	51.4
$F_{20/7}$	94.53	3.22	1.389	54.0	2.7	49.7
$F_{20/14}$	95.07	3.76	1.368	55.2	3.1	47.4
$F_{20/30}$	95.74	4.43	1.359	58.5	3.4	37.8
$F_{40/7}$	97.46	6.15	1.353	67.0	2.2	49.7
$F_{60/7}$	97.80	6.49	1.348	67.5	1.6	46.6

由表 1 中数据可知, $F_{20/30}$ 在 351 nm 峰值处透射率相对于基底增加 4.43%。表中 T 为透射率; ΔT 为透射率增加值; n 为折射率; d 为膜层厚度; R_q 为均方根粗糙度; LIDT 为激光损伤阈值(351 nm 脉冲激光, 脉宽 8 ns)。在研究过程中发现, 继续延长老化时间并不能再提高透射率, 因此老化时间对溶胶的调控能力有限。但是, 提升溶胶老化温度可以大幅度提高薄膜透射率, $F_{60/7}$ 在 351 nm 处的透射率最高, 相对于基底透射率增加 6.49%, 达到了较好的减反射效果, 这表明老化温度对溶胶的调控能力较强, 但进一步提高老化温度将使溶剂甲醇沸腾。因此, 老化温度受到限制。

3.4 薄膜表面形貌

图 6 为 $F_{60/7}$ 薄膜样品的 AFM 图。薄膜样品的表面形貌相似, 均为颗粒状表面, 因此只给出 $F_{60/7}$ 样品 AFM 图。表 1 列出了具体薄膜粗糙度数值, 薄膜表面粗糙度 R_q 随溶胶老化时间延长而增大, 但随溶胶老化温度升高而下降, 二者变化趋势相反。溶胶老化时, 单个胶体颗粒相互碰撞, 一部分会相互交联起来形成团簇, 最终决定薄膜粗糙度的是团簇的大小和结构。溶胶老化时间和老化温度对粗糙度的不同影响说明老化时间延长使溶胶中的胶粒长大、自发团聚越来越不均匀, 致使薄膜的均方根粗糙度 R_q 增大; 在加热作用下, 溶胶颗粒碰撞频率加

大,在团簇形成中也增加了团簇的解体速度,从晶体成核的角度看,加热使成核更快,最终团簇大小较为均匀,因此薄膜表面起伏降低, R_q 减小。

3.5 薄膜的抗激光损伤性能

图 7(a)为基底 N-FK5 损伤形貌图,图 7(b)为 $F_{60/7}$ 损伤形貌图,薄膜样品损伤形貌均相似,因此薄膜样品只给出 $F_{60/7}$ 的激光损伤形貌图。由图 7 可知,在强激光的辐照下,基底发生体损伤,而镀有薄膜的样品损伤面积大,且呈炸裂状态,主要发生薄膜损伤。

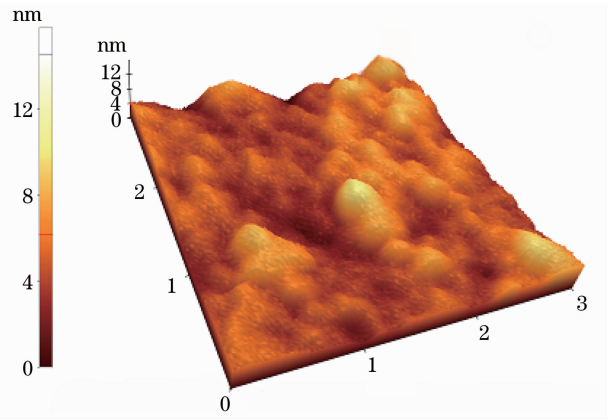


图 6 $F_{60/7}$ 薄膜原子力显微镜

Fig. 6 AFM image of film $F_{60/7}$

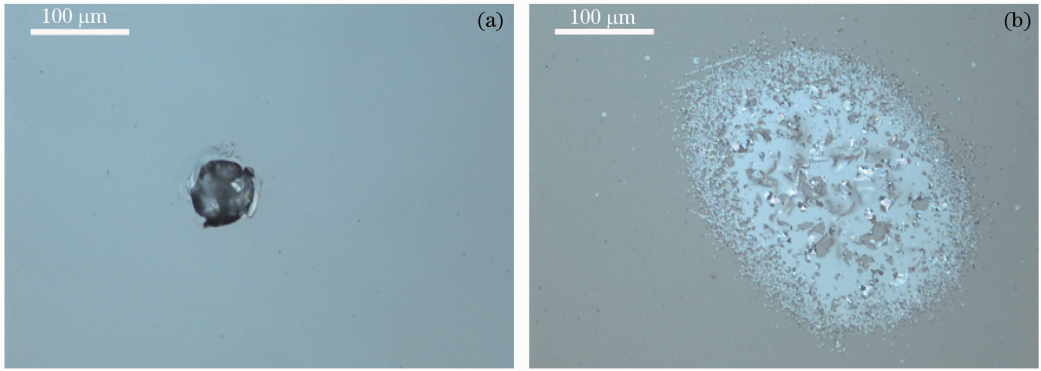


图 7 激光损伤形貌图。(a) 基片 N-FK5; (b) 薄膜 $F_{60/7}$

Fig. 7 Morphologies of laser induced damage. (a) Substrate N-FK5; (b) film $F_{60/7}$

表 1 中列出了具体的损伤阈值数据。在 351 nm 脉冲(脉宽 8 ns)激光辐照下,基底与薄膜样品的 LIDT 均高于 $35 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$,高于目前报道的结果:石英基底 $5.87 \sim 8.03 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ (351 nm, 6 ns, R-ON-1 测试模式)^[24] 及 $13 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ (355 nm, 2.5 ns, raster scan damage testing 模式)^[25] 和相应薄膜 $10.85 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ (355 nm, 6 ns, R-ON-1 测试模式)^[13]。由表 1 可知,镀制减反射膜后损伤阈值相比基底都略微有所降低,类似的实验结果已有文献报道^[26~28],并被 Yoshida 等^[29]的理论研究所证实:基底与膜层界面处,能量传输在一定程度上被约束,而此处结构缺陷较多^[30],应力又较大,极易吸收聚集能量形成巨大的放射状热冲量,以热应力方式对膜层形成瞬时冲击,膜料受到强烈热冲击从而喷溅脱落,形成图 7(b)所示的损伤斑。激光诱导薄膜元件损伤的机理很复杂,不确定因素很多,包括激光能量、光斑面积、各能量密度处损伤几率的综合^[31]等,还需进一步深入研究。

根据以往科学家的研究结果,块体材料的激光损伤主要由三种原因造成,即雪崩电离、多光子电离

和杂质吸收^[32],但是薄膜的损伤机理有所不同。减反射薄膜的损伤机理主要是由于薄膜与基底间的界面约束了能量的传递,而界面处的各种缺陷又容易吸收聚集能量,最终引起损伤^[29]。

在相同条件下比较了薄膜与基底的激光损伤阈值。对于氟磷酸盐玻璃这种新材料,即使在镀膜后阈值比基底有少许降低,但仍然比其他基材的阈值高很多。

4 结 论

本文摒弃了以剧毒氟化氢气体为原料制备氟化镁溶胶的方法,转而采用氢氟酸为氟化试剂,与新鲜甲醇镁在常温常压和惰性气氛保护下,制得稳定的氟化镁溶胶。采用提拉法在氟磷酸盐玻璃基底上成功镀制了减反射性能较好的氟化镁薄膜。其中采用 60 °C 老化 7 d 溶胶所制备的薄膜表面形貌、透射率、激光损伤阈值等综合性能最好。这种基底和薄膜组合可能成为新的高功率激光用紫外透射元件。

致谢 感谢北京同步辐射 1W1A-漫散射实验站的

各位老师和学生 GIXRD 测试中的热情帮助,同时感谢同济大学精密光学工程技术研究所程鑫彬教授和马宏平硕士在激光损伤实验中的热情帮助。

参 考 文 献

- 1 S. E. Stokowski, W. E. Martin, S. M. Yarema. Optical and lasing properties of fluorophosphate glass [J]. *J. Non-Cryst Solids*, 1980, **40**(1-3): 481~487
- 2 Gan Fuxi. Optical properties of fluoride glasses: a review [J]. *J. Non-Cryst Solids*, 1995, **184**: 9~20
- 3 N. Rigout, J. L. Adam, J. Lucas. Chemical and physical compatibilities of fluoride and fluorophosphate glasses [J]. *J. Non-Cryst Solids*, 1995, **184**: 319~323
- 4 G. A. Kumar, E. De la Rosa-Cruz, A. Martinez *et al.*. Influence of borate content on the radiative properties of Nd³⁺ ions in fluorophosphate glasses [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, **64**(1): 69~76
- 5 Zhang Junjie, He Dongbing, Duan Zhongchao *et al.*. Progress of applied study on fluorophosphates glasses [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2005, **42**(7): 12~16,41
张军杰, 何冬冰, 段忠超等. 氟磷酸盐玻璃的应用研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2005, **42**(7): 12~16,41
- 6 Xue Chunron, Yi Kui, Wei Chaoyan *et al.*. Optical properties of vacuum ultraviolet and deep ultraviolet region substrate materials [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2009, **21**(2): 287~290
薛春荣, 易 葵, 魏朝阳等. 真空紫外到深紫外波段基底材料的光学特性[J]. *强激光与粒子束*, 2009, **21**(2): 287~290
- 7 J. M. Ko, Y. Terada, H. J. Ko *et al.*. Epitaxial growth of NdF₃:Er³⁺ film on CaF₂(111) substrate by molecular beam epitaxy [J]. *J. Cryst Growth*, 1998, **192**(1): 157~163
- 8 Li Chensong, Xu Tingxian. Preparation of the inorganic film [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2003, **22**(2): 21~25, 56
李晨松, 徐廷献. 无机薄膜的制备技术[J]. *硅酸盐通报*, 2003, **22**(2): 21~25, 56
- 9 D. B. John, B. Cédric, N. Lionel. Thermally induced porosity in CSD MgF₂-based optical coatings: an easy method to tune the refractive index [J]. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(17): 5550~5556
- 10 F. Shinobu, T. Munehiro, K. Toshio. Controlling factors for the conversion of trifluoroacetate sols into thin metal fluoride coatings [J]. *J. Sol-Gel Sci. & Technol.*, 2000, **19**(1-3): 311~314
- 11 F. Shinobu, K. Toshio, T. Munehiro. Preparation and characterization of MgF₂ thin film by a trifluoroacetic acid method [J]. *Thin Solid Films*, 1997, **304**(1): 252~255
- 12 M. Tsuyoshi, I. Hitoshi, M. Izumi *et al.*. Investigations of MgF₂ optical thin films prepared from autoclaved sol [J]. *J. Sol-Gel Sci. & Technol.*, 2004, **32**(1-3): 161~165
- 13 Cui Yanxia, Zhang Lei, Xu Yao *et al.*. Preparation and properties of MgF₂ anti-reflective thin film by sol-gel process [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, **20**(3): 401~405
崔延霞, 张 磊, 徐 耀等. 溶胶-凝胶法 MgF₂ 紫外增透膜的制备和性能研究[J]. *强激光与粒子束*, 2008, **20**(3): 401~405
- 14 F. Y. Wang, Y. F. Zhu, Y. Jiang *et al.*. Fabrication and properties of MgF₂ composite film modified with carbon nanotubes [J]. *J. Sol-Gel Sci. & Technol.*, 2011, **58**(3): 587~593
- 15 E. Kemnitz, U. Groß, S. Rüdiger *et al.*. Amorphous metal fluorides with extraordinary high surface areas [J]. *Angew Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**(35): 4251~4254
- 16 H. Krüger, E. Kemnitz, A. Hertwig *et al.*. Transparent MgF₂-films by sol-gel coating: synthesis and optical properties [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(12): 4175~4177
- 17 H. Krüger, E. Kemnitz, A. Hertwig *et al.*. Moderate temperature sol-gel deposition of magnesium fluoride films for optical UV-applications: a study on homogeneity using spectroscopic ellipsometry [J]. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2008, **205**(4): 821~824
- 18 S. Wuttke, A. Lehmann, G. Scholz. Investigation of the fluorolysis of magnesium methoxide [J]. *Dalton Trans.*, 2009, (24): 4729~4734
- 19 H. Krüger, A. Hertwig, U. Beck *et al.*. Low temperature sol-gel metal oxide and fluoride layer stacks for optical applications [J]. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(21): 6080~6086
- 20 J. Noack, F. Emmerling, H. Kirmse *et al.*. Sols of nanosized magnesium fluoride: formation and stabilisation of nanoparticles [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(38): 15015~15021
- 21 J. Noack, K. Scheurell, E. Kemnitz *et al.*. MgF₂ antireflective coatings by sol-gel processing: film preparation and thermal densification [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(35): 18535~18541
- 22 P. A. Sermon, R. Badheka. MgF₂ xerogels [J]. *J. Sol-Gel Sci. & Technol.*, 2004, **32**(1-3): 149~153
- 23 A. A. Rywak, J. M. Burlitch. Sol-gel synthesis of nanocrystalline magnesium fluoride: its use in the preparation of MgF₂ films and MgF₂-SiO₂ composites [J]. *Chem. Mater.*, 1996, **8**(1): 60~67
- 24 Zheng Zhi, Zu Xiaotao, Jiang Xiaodong *et al.*. Effect of HF etching on the surface quality and laser-induced damage of fused silica [J]. *Opt. & Laser Technol.*, 2012, **44**(4): 1039~1042
- 25 J. Neauport, P. Cormont, L. Lamaignère *et al.*. Concerning the impact of polishing induced contamination of fused silica optics on the laser-induced damage density at 351 nm [J]. *Opt. Commun.*, 2008, **281**(14): 3802~3805
- 26 D. S. Hobbs, B. D. MacLeod. High laser damage threshold surface relief micro-structures for anti-reflection applications [C]. *SPIE*, 2007, **6720**(68):
- 27 Xu Yao, Zhang Lei, Wu Dong *et al.*. Abrasion-resistant solgel antireflective films with a high laser-induced damage threshold for inertial confinement fusion [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2005, **22**(9): 1899~1910
- 28 K. Yoshida, H. Yoshida, Y. Kato *et al.*. Highly damage resistant, broadband, hard antireflection coating for high power lasers in the ultraviolet to near-infrared wavelength regions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **47**(9): 911~913
- 29 K. Yoshida, T. Yabe, H. Yoshida *et al.*. Mechanism of damage information in antireflection coatings [J]. *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**(4): 1545~1546
- 30 Gao Xiang, Feng Guoying, Han Jinghua *et al.*. Investigation of laser-induced damage by nanoabsorbers at the surface of fused silica [J]. *Appl. Opt.*, 2012, **51**(13): 2463~2468
- 31 N. Kaiser. Resistance of coated optics to UV laser irradiation [C]. *SPIE*, 1994, **2253**: 722~730
- 32 T. W. Walker, A. H. Guenther, P. E. Nielsen. Pulsed laser-induced damage to thin-film optical coatings-part I: experimental [J]. *IEEE J. Quantum Elect.*, 1981, **17**(10): 2041~2052