

# 紫外激光波长(266 nm)多孔二氧化硅减反膜

沈斌\*, 熊怀, 张旭, 李海元

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

**摘要** 以正硅酸乙酯作为前驱体,乙醇作为溶剂,氨水作为催化剂,在碱催化体系下制备了高分散的 SiO<sub>2</sub> 溶胶;然后采用提拉法在不同浓度的 SiO<sub>2</sub> 溶胶涂膜液中制备了四倍频 266 nm 波长增透的 SiO<sub>2</sub> 减反膜,并对各膜层的性能进行了测试。测试结果表明:在浓度最大的 SiO<sub>2</sub> 溶胶中以 4.5 cm·min<sup>-1</sup> 的提拉速度制备得到的四倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜的性能最优,其在 266 nm 处的透过率达到了 99.307%,表面粗糙度为 1.339 nm,且透过率稳定性优异。

**关键词** 材料;溶胶凝胶;减反膜;二氧化硅;四倍频

中图分类号 O484.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.2216001

## Porous Silica Antireflective Film at Ultraviolet Laser Wavelength (266 nm)

Shen Bin\*, Xiong Huai, Zhang Xu, Li Haiyuan

Key Laboratory of High Power Laser and Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

**Abstract** Highly dispersed silica (SiO<sub>2</sub>) sol was prepared in a basic catalyst system using tetraethoxysilane, ethanol, and ammonium hydroxide as the precursor, solvent, and catalyst, respectively. SiO<sub>2</sub> antireflective films with fourth harmonic generation antireflection at 266 nm were prepared by dip coating each film in different concentrations of SiO<sub>2</sub> sol, and the properties of the as-prepared film were determined. Results show that the fabricated film pulled up at a speed of 4.5 cm·min<sup>-1</sup> from the highest concentration SiO<sub>2</sub> sol exhibited the best performance. The film was characterized by a maximum transmittance of 99.307% at 266 nm, surface roughness of 1.339 nm, and excellent stability.

**Key words** materials; sol-gel; antireflective coating; silica; fourth harmonic generation

**OCIS codes** 160.4670; 160.6060; 310.1210

## 1 引 言

随着激光技术的发展,各类光学元件上膜层的作用越来越大。溶胶凝胶减反膜是光学系统中重要的组成部分,通常需要在光学元件上设计具有不同折射率的单层或多层溶胶薄膜组成几十至几百纳米的减反膜。人们通常采用提拉法、旋涂法、喷涂法等涂膜工艺将涂膜液附着在基片表面,待溶剂挥发后溶胶颗粒即可沉积成膜。覆膜后的基片可以在不同波长范围内实现光学增透。溶胶凝胶 SiO<sub>2</sub> 减反膜具有低折射和多孔特性,这一特性决定了它的激光损伤阈值可以达到熔石英材料的水平<sup>[1]</sup>,从而使其在高功率激光装置系统的熔石英元件、晶体元件及 B33 玻璃元件中被广泛应用<sup>[2]</sup>。文献[3-7]采用不

同的涂膜工艺在熔石英、磷酸二氢钾(KDP)晶体等光学元件上制备得到了应用于激光装置的各类减反膜。随着高功率激光装置的功能日益丰富,从 1064 nm 基频光到 532 nm 倍频光再到 355 nm 三倍频光,激光器都需要使用减反射膜来保证各个波段的输出能量<sup>[8]</sup>。科研人员对产生上述波段激光所使用到的溶胶凝胶 SiO<sub>2</sub> 减反膜的光学性能、抗光损伤性能及稳定性等进行了大量研究,但对汤姆逊激光诊断系统中用于产生紫外激光波长 266 nm 四倍频光<sup>[9-11]</sup>的溶胶凝胶 SiO<sub>2</sub> 减反膜的研究还鲜有报道。

本文采用溶胶凝胶法通过碱催化的方式制备了不同浓度的 SiO<sub>2</sub> 溶胶(涂膜液),然后采用提拉法在熔石英基片上以不同的提拉速度制备了 266 nm 四

收稿日期: 2020-07-06; 修回日期: 2020-07-16; 录用日期: 2020-07-31

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 A 类(XDA25020305)

\* E-mail: bing2011@siom.ac.cn

倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜,最后研究了膜层性能与涂膜液浓度之间的关系,比较了不同膜层的光学稳定性,得到了最优的膜层制备工艺。

## 2 实 验

### 2.1 SiO<sub>2</sub> 溶胶的制备

以正硅酸乙酯作为前驱体,采用 Stöber 法制备实验用 SiO<sub>2</sub> 溶胶涂膜液。制备涂膜液使用的化学试剂为正硅酸乙酯 (TEOS)、乙醇 (EtOH)、氨水 (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) 和相对分子质量为 200 的聚乙二醇 (PEG)。其中,正硅酸乙酯和乙醇均为电子纯,氨水和聚乙二醇均为分析纯。在室温条件下将正硅酸乙酯、氨水、水、聚乙二醇、乙醇按 1:0.9:2:0.08:34.2 的物质的量比进行混合,然后在冰水和室温环境下分别搅拌若干小时;搅拌完成后,在 50 °C 条件下陈化 7 d,然后采用回流除去碱性催化剂,得到质量分数为 3% 的 SiO<sub>2</sub> 溶胶。将制备得到的初始 SiO<sub>2</sub> 溶胶与乙醇溶剂分别按体积比为 1:1、1:1.5、1:2、1:2.5、1:3 进行稀释,得到不同浓度的 SiO<sub>2</sub> 溶胶 (1#~5# 溶胶),用于四倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜的制备 (1#~5# 膜层)。

### 2.2 膜层的制备

选用直径为 32 mm 的熔石英基片和硅片作为测试基片进行实验测试,采用自制提拉涂膜机在 4~20 cm·min<sup>-1</sup> 的速度范围内进行膜层的制备。在涂膜前,采用蘸有乙醇溶剂的擦净布将熔石英基片表面清洗干净,然后用氮气吹拂后用于涂膜。涂膜结束后,将熔石英基片放置 12 h,然后在 180 °C 条件下热处理 2 h,得到膜层峰值透过率在 266 nm 附近的四倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜。

### 2.3 性能测试

使用美国 PerkinElmer 公司生产的 Lambda 900 测试涂膜熔石英基片的透过率;采用德国 DataPhysics 公司生产的 OCA40 接触角测量仪测

试膜层的接触角及涂膜液的表面张力,使用去离子水进行接触角测试,水滴与膜层接触 10 s 后再进行采样测试;采用法国 SOPRALAB 公司生产的 GES-5E 椭圆偏振光谱仪测试膜层的折射率及厚度,其中涂膜基片为硅片;采用美国 ZYGO 公司生产的 Nomad<sup>TM</sup> 3D 表面轮廓仪测量熔石英基底及涂覆在熔石英基底上膜层的表面粗糙度;采用日本 Hitachi 公司生产的 SU8020 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察膜层的表面形貌;分别采用英国 Malvern 公司生产的 Nano ZS 激光粒度仪、美国 TA 公司生产的 ARES G2 流变仪测试溶液的粒径和黏度。

## 3 分析与讨论

### 3.1 膜层厚度

采用提拉法在熔石英玻璃基片上涂制溶胶凝胶 SiO<sub>2</sub> 减反膜时,膜层的厚度会受到涂膜液浓度、提拉速度、涂膜液表面张力等因素的影响。一般情况下,基片从涂膜液中提拉时得到的湿膜厚度满足 Landau-Levich 关系式<sup>[12]</sup>,即

$$h = c \cdot \frac{(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}}, \quad (1)$$

式中: $h$  为膜层的厚度; $U$  为涂膜基片向上提拉的速度; $\eta$ 、 $\rho$ 、 $\gamma$  分别为涂膜液的黏度、密度和表面张力; $g$  为重力加速度; $c$  为牛顿流体中的常数,通常取 0.944 (以乙醇作为溶剂的 SiO<sub>2</sub> 涂膜液可以作为类牛顿流体)。

在准备阶段调整基片的提拉速度后,将熔石英基片在 1#~5# 溶胶 (涂膜液) 中分别以 4.5、5.5、7、8.5、10 cm·min<sup>-1</sup> 的提拉速度进行提拉法涂膜,溶剂挥发并经热处理后可得到干膜层厚度基本相近的四倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜。实验中,在不同 SiO<sub>2</sub> 溶胶涂膜液中制备得到的四倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜的厚度见表 1。

表 1 不同浓度 SiO<sub>2</sub> 溶胶中制备得到的膜层的厚度

Table 1 Thickness of the film prepared in SiO<sub>2</sub> sol with different concentrations

SiO <sub>2</sub> sol	Viscosity / (MPa·s)	Dip coating speed / (cm·min <sup>-1</sup> )	Surface tension / (mN·m <sup>-1</sup> )	Density / (g·cm <sup>-3</sup> )	Calculated thickness of wet coating / nm	Measured thickness of dry coating / nm
1#	1.408	4.5	22.60	0.8000	2079	54.559
2#	1.396	5.5	22.57	0.7974	2370	52.817
3#	1.375	7	22.85	0.7957	2750	54.922
4#	1.363	8.5	22.69	0.7944	3120	52.047
5#	1.345	10	22.85	0.7935	3440	52.396

从表 1 中可以看出,经提拉速度调整并经热处理后得到的干膜层厚度约为 52 nm。然而,通过(1)式计算可得湿膜在离开液面时的厚度随着 SiO<sub>2</sub> 溶胶涂膜液浓度的减小而增大。这是因为在影响湿膜厚度的因素中,提拉速度相对于溶液黏度、表面张力、密度等是影响较大的因素,湿膜的厚度随着提拉速度的增大而增大。

从图 1 所示的不同浓度 SiO<sub>2</sub> 溶胶涂膜液中 SiO<sub>2</sub> 的粒径分布可以看到, SiO<sub>2</sub> 溶胶浓度的减小并没有影响涂膜液中胶体颗粒的大小及分布趋势,涂膜液的浓度越大,等量 SiO<sub>2</sub> 胶体溶液所含的 SiO<sub>2</sub> 胶体颗粒越多,提拉过程中所增发的溶剂就越少<sup>[13]</sup>。为了最终制备得到膜厚基本相同的干膜,涂膜液的浓度越小,湿膜的厚度必定越大。

### 3.2 膜层的性能

#### 3.2.1 膜层透过率

通过溶胶凝胶法在光学元件上涂制得到的 SiO<sub>2</sub> 减反膜具有多孔特性和高的激光损伤阈值,而且在单波段下具有高的透过率。由不同浓度 SiO<sub>2</sub> 溶胶在特定提拉速度下得到的四倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜的光学性能如图 2 所示。

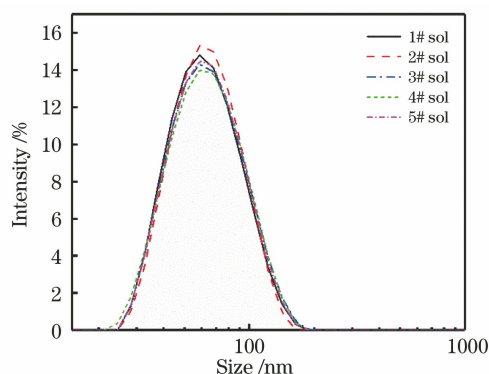


图 1 在不同浓度溶胶中 SiO<sub>2</sub> 的粒径分布  
Fig. 1 Particle size distributions of SiO<sub>2</sub> in sol with different concentrations

从图 2 中可以看出,熔石英基片在 1# 溶胶中以 4.5 cm · min<sup>-1</sup> 的提拉速度得到的四倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜的增透效果最好,熔石英空白基片在 266 nm 处的透过率为 90.899%,1# 膜层在 266 nm 处的增透值约为 8.4%,透过率为 99.307%。随着溶胶涂膜液浓度减小,基片涂膜时的提拉速度增大,溶胶涂膜液在基片表面沉积的时间变短,胶体颗粒在基底上排列的有序化程度降低,孔隙率增大,折射率减小<sup>[13]</sup>。

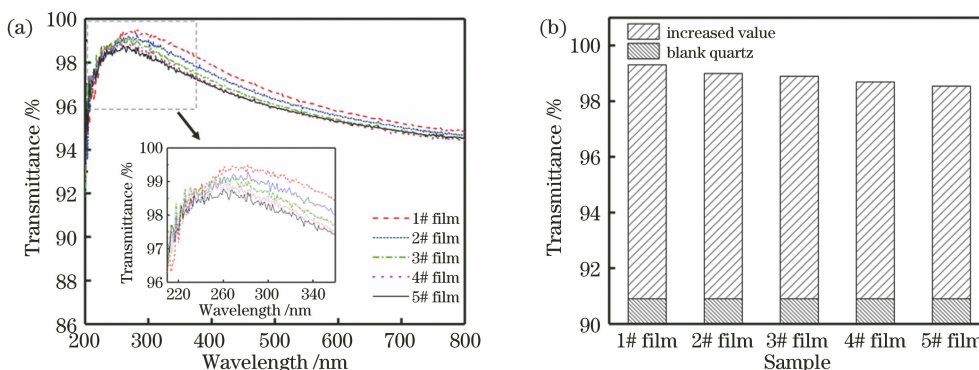


图 2 四倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜的光学性能。(a)透过率曲线;(b) 266 nm 波长处的透过率

Fig. 2 Optical properties of fourth harmonic generation SiO<sub>2</sub> antireflective films. (a) Transmittance curves; (b) transmittance values at 266 nm

采用椭圆偏振光谱仪测试得到的不同膜层的折射率如图 3 所示。可以看到,对于同一厚度的四倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜,膜层的折射率随着溶胶涂膜液浓度的增大而增大。理想的单层膜增透的条件是,膜层的光学厚度为四分之一波长,其折射率为入射介质和基片折射率乘积的平方根<sup>[14]</sup>。因此,在制备相同厚度四倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜干膜层时,膜层的折射率随着溶胶涂膜液浓度的增大而更接近最优值,膜层的透过率更理想。通常在熔石英基片上涂制 SiO<sub>2</sub> 减反膜,该膜可在 300~1100 nm 波长范围内实现单

波段透过率接近 100%。虽然,此次实验中的 SiO<sub>2</sub> 减反膜在 266 nm 处的最优透过率仅为 99.307%,但考虑到 SiO<sub>2</sub> 基底和膜层材料在紫外波段的色散和吸收现象都比较严重,从透过率的增加值判断,膜层的增透效果是明显的。

#### 3.2.2 膜层的表面粗糙度

光学表面总积分散射损耗会受到膜层表面粗糙度的影响,且与表面粗糙度的平方成反比<sup>[15-17]</sup>。在不同浓度 SiO<sub>2</sub> 溶胶涂膜液中制备的四倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜的表面粗糙度如图 4 所示。

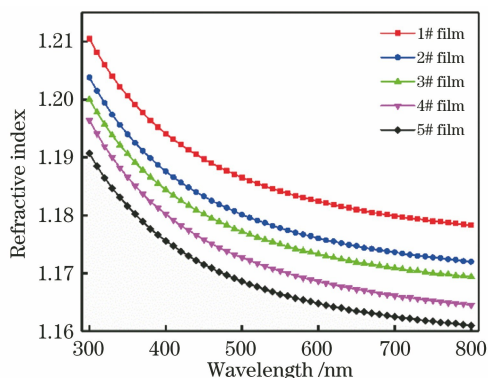


图 3 四倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜膜的折射率

Fig. 3 Refractive index of fourth harmonic generation SiO<sub>2</sub> antireflective films

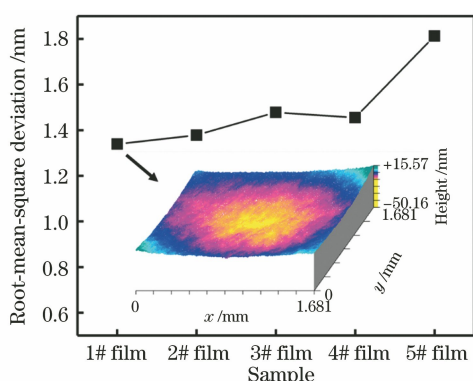


图 4 四倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜膜层的表面粗糙度(均方根)

Fig. 4 Surface roughness (root-mean-square) of fourth harmonic generation SiO<sub>2</sub> antireflective films

可以看出,在熔石英基底上由不同浓度 SiO<sub>2</sub> 溶胶涂膜液制备得到的四倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜的表面粗糙度随着涂膜液浓度的减小而增大。这是由于涂膜液浓度较大时,提拉涂膜的速度较小,膜层致密,孔隙率小,膜层的表面粗糙度小。涂膜元件膜层表面的平整度会影响激光装置光束的精密化。经测试,未涂膜熔石英基底的表面粗糙度为 1.266 nm,而由浓度最大的 1# 溶胶制备得到的四倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜的表面粗糙度是本实验所有膜层中最小的,仅为 1.339 nm。平滑的膜层表面有利于提高光束的质量。

### 3.2.3 膜层的抗激光损伤阈值

与介质膜相比,高的抗激光损伤阈值是溶胶凝胶化学膜的一个优势。光学薄膜的抗激光损伤性能涉及薄膜本身的结构、损耗、折射率、热物性、膜内缺陷等<sup>[18]</sup>。溶胶凝胶 SiO<sub>2</sub> 膜层的抗激光损伤示意图如图 5 所示。

从图 5 中可以看出,溶胶凝胶 SiO<sub>2</sub> 膜层的多孔疏松结构使得所有孔壁形成一个整体为固体的骨

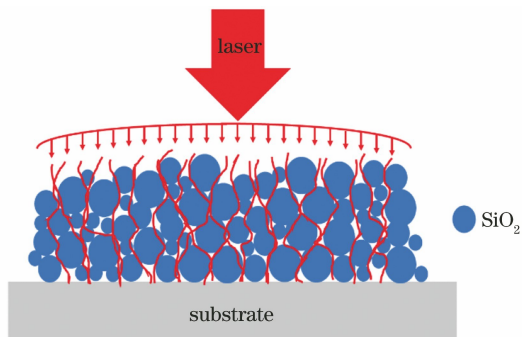


图 5 溶胶凝胶 SiO<sub>2</sub> 膜层的抗激光损伤示意图

Fig. 5 Schematic of laser damage resistance of sol-gel SiO<sub>2</sub> film

架,当激光辐照时,激光热能会在孔壁中迅速传播<sup>[19-20]</sup>。

采用扫描电镜对 5 个膜层表面进行观察分析,结果发现,各膜层都是由溶胶颗粒无规则堆积成膜的,膜层表面形貌相近。

图 6 为 1# 膜层表面的扫描电镜图,可以看出,该膜层表面存在大面积孔隙,膜层中堆积颗粒间的孔隙起到了一种储能的作用,形成了一种延缓效应,提高了膜层的抗激光损伤性能。光学元件薄膜的激光损伤是在激光辐照过程中通过热传导的方式影响膜层的,进而导致膜层发生热应力损伤<sup>[21-22]</sup>。具有多孔性结构的溶胶凝胶膜层的孔隙率可达到 50% 左右,因此,其对热能的储存阈值较大,损伤阈值相对较高。

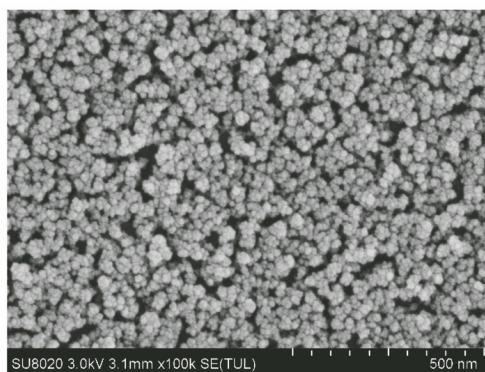


图 6 1# 膜层表面的扫描电镜图

Fig. 6 Scanning electron micrograph of 1# film surface

在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的激光损伤测试平台装置上,采用“1-on-1”的测试方式对一组在不同浓度溶胶涂膜液中制备得到的四倍频 SiO<sub>2</sub> 减反膜进行激光损伤阈值的测试,同时以空白的石英基片作为参考。每组实验选取的测试点均在 10 个以上,测试结果如图 7 所示。

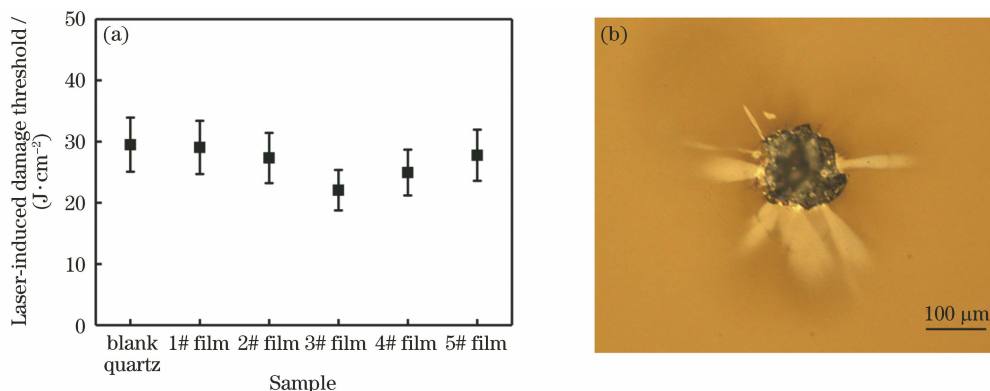


图 7 四倍频  $\text{SiO}_2$  减反膜的激光损伤测试。(a)激光损伤阈值;(b) 1#膜层的损伤形貌

Fig. 7 Laser damage test of fourth harmonic generation  $\text{SiO}_2$  antireflective films.

(a) Laser-induced damage threshold; (b) damage morphology of 1# film

从图 7(a)可以看出,所有涂膜样品的膜层损伤阈值都大于  $22.06 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $355 \text{ nm}$ ,  $8 \text{ ns}$ ),其中 1#膜层的激光损伤阈值是所有涂膜样品中最大的,达到了  $(29.05 \pm 4.36) \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $355 \text{ nm}$ ,  $8 \text{ ns}$ ),并接近空白熔石英基片的激光损伤阈值。

溶胶凝胶薄膜的结构特点决定了其激光损伤阈值可以达到熔石英材料的水平。涂膜元件如果没有好的基底支撑,即便是溶胶凝胶膜,破坏阈值也是比较低的<sup>[1]</sup>。图 7(b)是四倍频  $\text{SiO}_2$  减反膜膜层的典型损伤形貌,即:一个明显的熔融损伤斑,在损伤斑外有同心损伤带<sup>[20]</sup>。

### 3.3 膜层的稳定性

溶胶凝胶  $\text{SiO}_2$  减反膜的多孔性结构在提高膜层抗激光损伤性能的同时,也使其容易受到使用环境的影响。将热处理后的涂膜熔石英基片在相对湿

度大于 90%的容器(含有饱和硫酸钾)中放置 7 d,用高湿度环境下膜层在  $266 \text{ nm}$  处透过率的变化来判断其受环境的影响,结果如图 8(a)所示。可以看出,1#膜层透过率减小得最少,受水蒸气的影响最小。从图 8(b)所示的接触角的变化中可以看出,膜层的接触角都由原来的  $117^\circ$  左右减小到了  $70^\circ \sim 90^\circ$ 。这是因为在多孔结构的膜层中,高度分散的  $\text{SiO}_2$  溶胶颗粒堆积后有大的表面积,在水汽环境中放置一段时间后,膜层孔隙及表面均吸附了水汽,而相对致密的膜层受到的影响会较小,故其透过率下降得较小。从膜层接触角的变化可以看出,如果想在使用环境中获得稳定性能更好的四倍频  $\text{SiO}_2$  减反膜,需要在溶胶制备阶段对涂膜液进行改性,或者对膜层进行后处理,提高膜层的耐候性<sup>[23]</sup>。

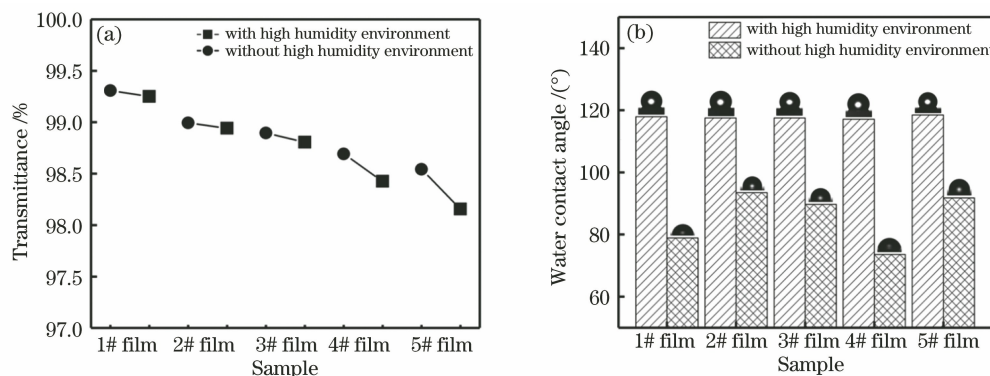


图 8 高湿度环境下四倍频  $\text{SiO}_2$  减反膜的性能。(a)在  $266 \text{ nm}$  处的透过率变化;(b)接触角变化

Fig. 8 Properties of fourth harmonic generation  $\text{SiO}_2$  antireflective films in high humidity environment.

(a) Transmittance change at  $266 \text{ nm}$ ; (b) contact angle change

## 4 结 论

采用提拉法在不同浓度的  $\text{SiO}_2$  溶胶中制备了

四倍频  $\text{SiO}_2$  减反膜。测试后可知,在浓度最大的  $\text{SiO}_2$  溶胶中以  $4.5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  的低速提拉得到的减反膜在四倍频处的透过率最大,而且该膜的表面

粗糙度、抗激光损伤性能及光学稳定性最佳。然而,受到拉膜机低速提拉的限制,本文未能得到 266 nm SiO<sub>2</sub> 减反膜的最优溶胶浓度及提拉速度。

展望未来的工作,本团队拟对更低速的提拉工艺参数进行研究,并从溶胶改性及膜层后处理方面开展研究,提高膜层的稳定性。此外,其他涂膜沉积方式在制备此膜层时是否可以得到更优性能的膜层也需要后续进行系统研究。

## 参 考 文 献

- [1] Fan Z X, Shao J D, Yi K. Optical film and its application [M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2014: 176-177.  
范正修, 邵建达, 易葵. 光学薄膜及其应用[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2014: 176-177.
- [2] Hunt J H. National ignition facility performance review 1999 [M]. California: Technical Information Department's Digital Library, 2000: 163-180.
- [3] 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.
- [4] Miller P E, Bude J D, Suratwala T I, et al. Fracture-induced subbandgap absorption as a precursor to optical damage on fused silica surfaces [J]. Optics Letters, 2010, 35(16): 2702-2704.
- [5] Spaeth M L, Manes K R, Kalantar D H, et al. Description of the NIF laser[J]. Fusion Science and Technology, 2016, 69(1): 25-145.
- [6] Zou L P, Li X G, Zhang Q H, et al. An abrasion-resistant and broadband antireflective silica coating by block copolymer assisted sol-gel method [J]. Langmuir, 2014, 30(34): 10481-10486.
- [7] Xiong H, Shen B, Chen Z Y, et al. Preparation of ultra-broadband antireflective coatings for amplifier blast shields by a sol-gel method [J]. High Power Laser Science and Engineering, 2017, 5: e29.
- [8] Kang J. Ultraviolet anti-reflective films [D]. Nanjing: Southeast University, 2016.  
康建. 紫外减反射薄膜的研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
- [9] Ross J S, Divol L, Sorce C, et al. Ultraviolet Thomson scattering measurements of the electron and ion features with an energetic 263 nm probe [J]. Journal of Instrumentation, 2011, 6(8): 08004.
- [10] Ross J S, Kline J L, Yang S, et al. 4 $\omega$  Thomson scattering probe for high-density plasma characterization at Titan[J]. The Review of Scientific Instruments, 2010, 81(10): 10D524.
- [11] Katz J, Boni R, Sorce C, et al. A reflective optical transport system for ultraviolet Thomson scattering from electron plasma waves on OMEGA[J]. Review of Scientific Instruments, 2012, 83(10): 10E349.
- [12] Aegerter M A, Mennig M. Sol-gel technologies for glass producers and users [M]. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004: 38-39.
- [13] Zhang R D, Yan H W, Lü H B, et al. Changes of thickness and refractive index of silica sol-gel film by dip coating process [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2014, 26(7): 072005.  
张日东, 严鸿维, 吕海兵, 等. 提拉法 SiO<sub>2</sub> 化学膜厚度与折射率的变化规律研究[J]. 强激光与粒子束, 2014, 26(7): 072005.
- [14] Tang J F, Zheng Q. Applied film optics [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1984: 117.  
唐晋发, 郑权. 应用薄膜光学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984: 117.
- [15] Zhu Y Q. Study on ultraviolet anti-reflection coating at 266 nm with high laser-induced damage threshold [J]. Vacuum, 2012, 49(4): 75-77.  
朱元强. 高激光损伤阈值 266 nm 紫外增透膜研究[J]. 真空, 2012, 49(4): 75-77.
- [16] 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.
- [17] Shang S Z, Shao J D, Fan Z X. Low-loss 193 nm anti-reflection coatings [J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(3): 1946-1950.  
尚淑珍, 邵建达, 范正修. 低损耗 193 nm 增透膜[J]. 物理学报, 2008, 57(3): 1946-1950.
- [18] Yang F, Shen J, Wu G M, et al. Laser damage of sol-gel thin film [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2003, 15(5): 439-443.  
杨帆, 沈军, 吴广明, 等. 溶胶-凝胶光学薄膜的激光损伤研究[J]. 强激光与粒子束, 2003, 15(5): 439-443.
- [19] Chen X Q, Zu X T, Zheng W G, et al. Experimental research of laser-induced damage mechanism of the sol-gel SiO<sub>2</sub> and IBSD SiO<sub>2</sub> thin films [J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(3): 1201-1206.  
陈习权, 祖小涛, 郑万国, 等. 单层 SiO<sub>2</sub> 物理膜与化学膜激光损伤机理的对比研究[J]. 物理学报, 2006, 55(3): 1201-1206.
- [20] Yang Y J, Zhang L, Xu Y, et al. Anti-reflective mesoporous SiO<sub>2</sub> films with high laser-induced damage threshold [J]. High Power Laser and Particle

- Beams, 2008, 20(6): 935-938.
- 杨瑜杰, 张磊, 徐耀, 等. 高抗激光损伤阈值介孔  $\text{SiO}_2$  减反射膜[J]. 强激光与粒子束, 2008, 20(6): 935-938.
- [21] Xu J, Zhong Z Q, Huang R S, et al. Thermal damages on thin-film components induced by surface impurities and its statistic characteristics [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(10): 103101. 徐娇, 钟哲强, 黄人帅, 等. 表面杂质诱导薄膜元件的热损伤及其统计特性分析[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(10): 103101.
- [22] Wang G X, Su J H, Xu J Q, et al. Ignition time of laser-induced film plasma and its influence factors [J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(4): 0431001. 汪桂霞, 苏俊宏, 徐均琪, 等. 激光诱导薄膜等离子体点燃时间及其影响因素[J]. 光学学报, 2017, 37(4): 0431001.
- [23] Xiong H, Tang Y X, Hu L L, et al. Stability of surface-modified porous silica antireflective coating [J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(8): 0831001. 熊怀, 唐永兴, 胡丽丽, 等. 表面改性多孔二氧化硅减反膜的稳定性研究[J]. 光学学报, 2019, 39(8): 0831001.