

## 溶胶-凝胶 $\text{SiO}_2$ 减反膜的制备与光学性能研究

沈斌<sup>1,2</sup>, 张旭<sup>1</sup>, 熊怀<sup>1</sup>, 李海元<sup>1</sup>, 谢兴龙<sup>1,2</sup>

(1. 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; 2. 中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049)

**摘要:** 碱催化溶胶-凝胶多孔  $\text{SiO}_2$  减反膜具有优异的光学性能及抗激光损伤性能, 是高功率激光装置中的重要组成部分, 但其与光学元件之间的结合强度低, 使得膜层易发生接触破坏。本研究以“神光 II”高功率激光装置溶胶-凝胶多孔  $\text{SiO}_2$  减反膜为基础, 通过提拉法在其表层涂覆致密的  $\text{SiO}_2$  薄层后得到机械强度提升的双层  $\text{SiO}_2$  减反膜 ( $\text{SiO}_2$ -MTES), 并与常用的单层氨固化  $\text{SiO}_2$  减反膜 ( $\text{SiO}_2$ -HMDS) 进行相关应用性能的综合比较。结果表明, 涂覆  $\text{SiO}_2$ -MTES 的熔石英在约 800 nm 处的峰值透过率大于 99.6%, 运用 1-on-1 激光损伤阈值测试方法测得该双层  $\text{SiO}_2$  减反膜的零几率激光损伤阈值为 51.9 J/cm<sup>2</sup> (1064 nm, 9.1 ns), 与涂覆  $\text{SiO}_2$ -HMDS 的性能相当。同时,  $\text{SiO}_2$ -MTES 膜层与水的接触角达到 117.3°, 且在相对湿度大于 90% 的高湿环境中膜层的透过率较稳定。多次擦拭实验结果表明  $\text{SiO}_2$ -MTES 的耐摩擦机械强度明显优于  $\text{SiO}_2$ -HMDS, 有效提升了膜层与光学元件之间的结合强度。

**关键词:** 溶胶-凝胶; 减反膜;  $\text{SiO}_2$ ; 机械强度

中图分类号: O484 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)05-0525-06

## Preparation and Optical Properties of Sol-Gel $\text{SiO}_2$ Antireflective Films

SHEN Bin<sup>1,2</sup>, ZHANG Xu<sup>1</sup>, XIONG Huai<sup>1</sup>, LI Haiyuan<sup>1</sup>, XIE Xinglong<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of High Power Laser and Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Base-catalyzed sol-gel porous  $\text{SiO}_2$  antireflective film, an important part of high power laser (such as "Shenguang II" high power laser) facilities, has excellent optical properties and laser damage resistance. However, its low binding strength with optical components can lead to the film frustrated with contact destruction. Based on this antireflective film, a double-layer  $\text{SiO}_2$  antireflective film ( $\text{SiO}_2$ -MTES) was prepared with improved mechanical strength by coating a thin dense  $\text{SiO}_2$  film on its surface using dip coating method. Then the  $\text{SiO}_2$ -MTES was compared with a commonly used single-layer ammonia cured  $\text{SiO}_2$  antireflective film ( $\text{SiO}_2$ -HMDS). Results indicate that the peak transmittance of the fused quartz substrate coated with  $\text{SiO}_2$ -MTES reaches greater than 99.6% at about 800 nm and the zero probability laser damage threshold is measured to be 51.9 J/cm<sup>2</sup> (1064 nm, 9.1 ns) by 1-on-1 laser induced damage threshold testing method, equivalent to the performances of the fused quartz substrate with

收稿日期: 2023-12-08; 收到修改稿日期: 2024-01-09; 网络出版日期: 2024-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(12074399); 中国科学院战略性先导科技专项 A 类(XDA25020305)

National Natural Science Foundation of China (12074399); Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (XDA25020305)

作者简介: 沈斌(1987-), 男, 博士研究生, 高级工程师. E-mail: bingo2011@siom.ac.cn

SHEN Bin (1987-), male, PhD candidate, senior engineer. E-mail: bingo2011@siom.ac.cn

通信作者: 谢兴龙, 研究员. E-mail: xiexl329@mail.shcnc.ac.cn

XIE Xinglong, professor. E-mail: xiexl329@mail.shcnc.ac.cn

SiO<sub>2</sub>-HMDS. Meanwhile, the contact angle between SiO<sub>2</sub>-MTES and water reaches 117.3°, and the transmittance stability of the SiO<sub>2</sub>-MTES is good in the high humidity environment with relative humidity greater than 90%. Results of multi-wiping experiments show that the friction-resistant mechanical strength of SiO<sub>2</sub>-MTES is significantly better than that of SiO<sub>2</sub>-HMDS, which effectively improves the binding strength between the film and the optical components.

**Key words:** Sol-Gel; antireflective film; SiO<sub>2</sub>; mechanical strength

溶胶-凝胶技术在材料科学领域得到广泛应用, 涉及陶瓷<sup>[1-2]</sup>、光纤<sup>[3-4]</sup>、粉体<sup>[5]</sup>、薄膜<sup>[6-7]</sup>等方面。在薄膜材料的发展过程中, 采用 Stöber 法制备的溶胶-凝胶薄膜在惯性约束聚变中发挥了重要作用, 是高功率激光装置中的重要组成部分之一。美国国家点火装置(National Ignition Facility, NIF)、法国兆焦耳激光装置(Laser Megajoule, LMJ)、中国神光系列装置(Shenguang, SG)中由晶体、熔石英、B33 等材料加工的靶场终端光学元件需要涂制不同的溶胶-凝胶化学膜, 在不同波长处起增透效果<sup>[8-10]</sup>, 最终将中心波长为 1053 nm 的基频光转换为波长为 351 nm 的三倍频光后完成激光物理实验。

高功率激光装置中使用的溶胶-凝胶碱催化 SiO<sub>2</sub> 减反膜在涂膜过程中利用溶胶粒子与基底表面的附着力成膜, 因此膜层与基底的结合强度较弱, 膜层的结构疏松, 其不仅容易受到湿度的影响, 而且在膜层制备、膜层后处理及元件装夹使用等后续工艺中容易发生触碰刮擦损伤, 使得相关膜层无法使用而影响实验周期。Kesmez 等<sup>[11]</sup>在 SiO<sub>2</sub> 溶胶制备过程中利用酸催化得到了高强度的薄膜, 但薄膜的透过率相对较低。Avicé 等<sup>[12]</sup>通过气相氨固化使碱催化 SiO<sub>2</sub> 薄膜在保证透过率的前提下强度略有提升。沈军等<sup>[13]</sup>采用碱/酸两步催化法制备了 SiO<sub>2</sub> 溶胶, 但成膜的过程中需经过高温钢化才能得到机械强度和光学性能都较好的薄膜。然而, 利用 SiO<sub>2</sub> 薄膜制备双层高强度复合膜, 并将其应用于高功率激光装置元件的研究鲜有报道。张伟清等<sup>[14-15]</sup>对甲基三乙氧基硅烷(MTES)进行水解, 得到一种带甲基硅氧烷的预聚合物玻璃树酯, 进而形成致密的膜层。为了保证碱催化 SiO<sub>2</sub> 减反膜多孔性的整体结构, 需要将 MTES 参与的带有疏水基团的小颗粒 SiO<sub>2</sub> 薄膜层与其表面形成键合, 薄膜强度经表层填充颗粒后得到提升, 从而减少多孔膜层与空气的接触。

本研究以成熟应用于“SG II”高功率激光装置的碱催化 SiO<sub>2</sub> 减反膜技术为基础, 在粒径及孔隙较大的 SiO<sub>2</sub> 膜层表面再涂制一层具有疏水性且较致密的 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 得到膜层光学性能、损伤阈值、粗糙度等较优异的双层复合减反膜。同时, 膜层的机械强度也得到明显提升。

## 1 实验方法

### 1.1 溶胶制备

采用本课题组应用于“SG II”高功率激光装置的碱催化方法制备底层膜的 SiO<sub>2</sub> 溶胶<sup>[15-16]</sup>。将正硅酸乙酯(TEOS)、乙醇(EtOH)、氨(NH<sub>3</sub>)、水(H<sub>2</sub>O)和相对分子质量为 200 的聚乙二醇(PEG200)按 1:34.2:0.9:2:0.08 物质的量比进行混合, 然后在 5 °C 和室温环境下分别搅拌若干小时; 搅拌完成后将溶液密封置于 50 °C 烘箱中陈化一定时间。最后回流除氨, 得到质量分数为 3% 的 SiO<sub>2</sub> 溶胶(溶胶 1)。

采用分步法制备表层粒径较小的 SiO<sub>2</sub> 溶胶(溶胶 2), 其制备流程如图 1 所示。将 TEOS、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>、EtOH 及 PEG200 按一定物质的量比混合搅拌, 经水解缩聚反应后在 50 °C 下陈化若干天, 经过回流后得到固含量为 4.5% 的 SiO<sub>2</sub> 溶液 A 和溶液 B。同时, 将 MTES、H<sub>2</sub>O 和 EtOH 按一定物质的量比混合反应, 经多次回流与蒸馏后得到溶液 C。最后, 将溶液 A、溶液 B、溶液 C、EtOH 和正丁醇按体积比 2:1:1:5:1 混合搅拌后得到溶胶 2 用于涂膜。

### 1.2 膜层制备

**单层氨固化 SiO<sub>2</sub> 减反膜(SiO<sub>2</sub>-HMDS)的制备** 使用自制拉膜机在清洗干净的  $\phi 32$  mm $\times$ 7 mm 熔石英上进行提拉法涂膜, 将浸渍于溶胶 1 的基片以约 1.25 mm/s 的提拉速度拉出, 膜层干燥一定时间后在 180 °C 烘箱中热处理 24 h 得到初始 SiO<sub>2</sub> 减反膜(SiO<sub>2</sub>-AR)。然后再将 SiO<sub>2</sub>-AR 置于含有 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 和六甲基二硅氮烷(HMDS)的化学气氛烘箱中进行 180 °C/48 h 氨固化处理, 得到常用于“SG II”高功率激光装置的 SiO<sub>2</sub>-HMDS。

**双层 SiO<sub>2</sub> 减反膜(SiO<sub>2</sub>-MTES)的制备** 底层 SiO<sub>2</sub>-AR 完成热处理后再在其表面涂覆一层致密的 SiO<sub>2</sub> 薄层(SiO<sub>2</sub>-MR)。表层膜从溶胶 2 中以一定的提拉速度拉出液面, 再经一次 180 °C/24 h 热处理强化后得到双层 SiO<sub>2</sub>-MTES。

### 1.3 性能测试

采用 PerkinElmer 公司的 Lambda900 和 Data Physics 公司的 OCA40 接触角测量仪分别测试涂膜

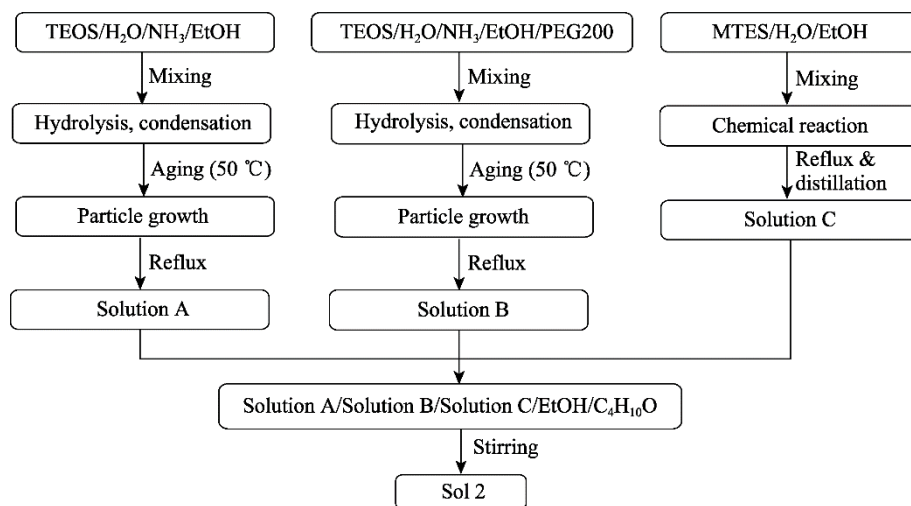


图1 溶胶2的制备流程图

Fig. 1 Preparation process of Sol 2

基片的透过率和水膜接触角。使用 Micromeritics 公司的 ASAP2020 HD88 物理吸附仪及 3Flex 三站全功能型多用气体吸附仪测试胶体粉末的特性及水汽吸附状态。运用 Veeco 公司的 Dimension 3100 原子力显微镜(AFM)分析膜层的表面状态。利用 Gaertner 公司的 L116 椭圆仪测试膜层的折射率及厚度。在中国科学院上海光学精密机械研究所薄膜光学实验室运用 1-on-1 方法测试膜层的激光损伤阈值。使用 Leica DM4000 金相显微镜观察涂膜基片摩擦后的表面状况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{SiO}_2$ -MTES 膜层设计

为了减少高功率激光装置靶场终端元件的能量损耗,最简单的办法就是在光学元件上涂制一层低折射率薄膜来提高各元件在特定波段的光学性能。常用的熔石英玻璃的折射率为 1.46,根据单层增透膜原理,可见光范围内折射率为 1.18~1.21 的  $\text{SiO}_2$ -HMDS 膜层为理想的薄膜材料<sup>[15-16]</sup>。根据双层增透膜的设计原理,在较窄光谱范围内实现“V 型”减反膜,通常需要先镀一层高折射率膜层,再镀一层低折射率膜层才能获得较好的效果<sup>[17]</sup>。涂制于  $\text{SiO}_2$ -MTES 表层的  $\text{SiO}_2$ -MR 膜层的折射率如图 2 所示。可以看到,表层  $\text{SiO}_2$ -MR 膜层的折射率在可见光范围内均大于  $\text{SiO}_2$ -HMDS,这是因为该膜层的致密性较好,利用比表面及孔径分析仪得到该膜层的 BET 比表面积仅为  $0.0208 \text{ m}^2/\text{g}$ 。因此,为了实现底层低折射率和表层高折射率复合膜层的减反效果,表层的膜层必须很薄。利用 TFCalc 膜系设计软件对

$\text{SiO}_2$ -MTES 膜层在 400~1100 nm 范围内的光学性能进行模拟。在折射率一定的情况下,通过变换膜层厚度可以模拟得到最优光谱特性的膜层<sup>[13]</sup>。 $\text{SiO}_2$ -HMDS 和  $\text{SiO}_2$ -MTES 是在  $\text{SiO}_2$ -AR 膜层的基础上分别进行了氨固化和涂覆薄层后处理,因此  $\text{SiO}_2$ -MTES 的膜层厚度略大于  $\text{SiO}_2$ -HMDS。 $\text{SiO}_2$ -HMDS 和  $\text{SiO}_2$ -MTES 的透过率如图 3 所示,可

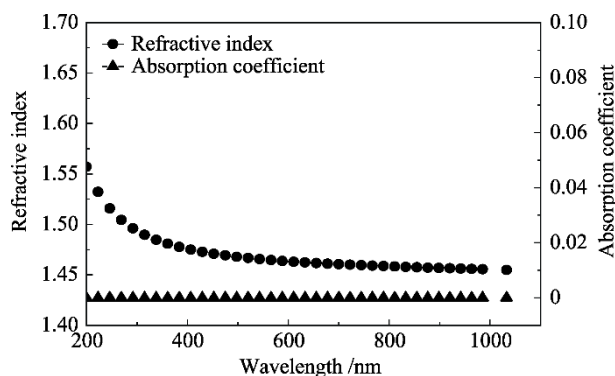
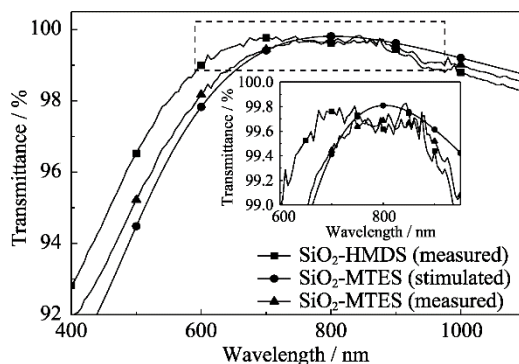
图2  $\text{SiO}_2$ -MR 膜层的折射率Fig. 2 Refractive index of  $\text{SiO}_2$ -MR film

图3 不同膜层的透过率

Fig. 3 Transmittances of different films

以看到,  $\text{SiO}_2$ -HMDS 和  $\text{SiO}_2$ -MTES 的透过率峰值均大于 99.6%, 在 800 nm 波长附近增透效果明显。 $\text{SiO}_2$ -MTES 的透过率测试结果基本与模拟曲线相同, 通过椭偏仪测得表层致密  $\text{SiO}_2$  膜层的厚度为 12.7 nm, 与模拟的膜层厚度相近, 并且远小于底层  $\text{SiO}_2$ -AR 膜层的厚度。

## 2.2 膜层接触角

膜层与水之间的接触角大小与薄膜的润湿性有关, 长时间安装于高功率激光装置中进行实验的涂膜元件通常会受到环境中水汽变化的影响。通过测试膜层与水的接触角判断膜层对环境湿度的敏感性, 不同膜层与水的接触角及  $\text{SiO}_2$  溶胶粉末的水吸附性能如图 4 和图 5 所示。从图 4 可以看出,  $\text{SiO}_2$ -HMDS 和  $\text{SiO}_2$ -MTES 的水膜接触角比未经后处理的  $\text{SiO}_2$ -AR 明显增大, 这是因为 HMDS 和 MTES 带有疏水基团支链, 经过氨固化或者涂覆薄层后处理的膜层疏水性能得到提升。将涂膜测试基片置于 pH 6、相对湿度(Relative Humidity, RH)大于 90% 的饱和硫酸钾气氛玻璃干燥器皿中(90% RH), 并将干燥器皿置于 20 °C 百级超净工作台 14 d 后, 测得  $\text{SiO}_2$ -HMDS 和  $\text{SiO}_2$ -MTES 的水膜接触角分别减小到 53.8° 和 84.6°。结合图 5 可以看到, 底层  $\text{SiO}_2$ -AR 和表层  $\text{SiO}_2$ -MR 的水汽吸附-脱

附曲线是非闭合的, 说明  $\text{SiO}_2$  材料对水汽有较强作用, 但  $\text{SiO}_2$ -MR 对于水汽吸附的截止量明显小于  $\text{SiO}_2$ -AR, 表明  $\text{SiO}_2$ -MTES 减反膜表层的致密性使其抗环境湿度性能略优于  $\text{SiO}_2$ -HMDS 膜层, 水汽对  $\text{SiO}_2$ -MTES 膜层的影响过程放缓。

## 2.3 膜层表面性能

### 2.3.1 表面粗糙度

平滑的光学元件涂膜表面有利于提升靶场终端光束的质量, 控制膜层表面粗糙度将有利于减小膜层表面散射对激光装置系统中光通量及能量损耗的影响。利用 AFM 测试得到的膜层表面形貌如图 6 所示, 可以看到,  $\text{SiO}_2$ -MTES 的表面起伏较小, 比  $\text{SiO}_2$ -HMDS 表面平滑, 其表面粗糙度( $R_a$ )为 2.13 nm, 可以满足大型激光器光束精密化的要求。这是因为致密的  $\text{SiO}_2$ -MR 小颗粒薄层覆盖  $\text{SiO}_2$ -AR

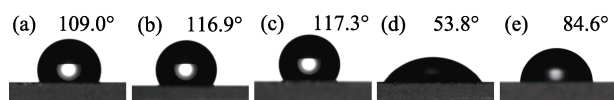


图 4 膜层与水的接触角

Fig. 4 Water contact angles of films

(a)  $\text{SiO}_2$ -AR; (b)  $\text{SiO}_2$ -HMDS; (c)  $\text{SiO}_2$ -MTES; (d)  $\text{SiO}_2$ -HMDS (90% RH); (e)  $\text{SiO}_2$ -MTES (90% RH)

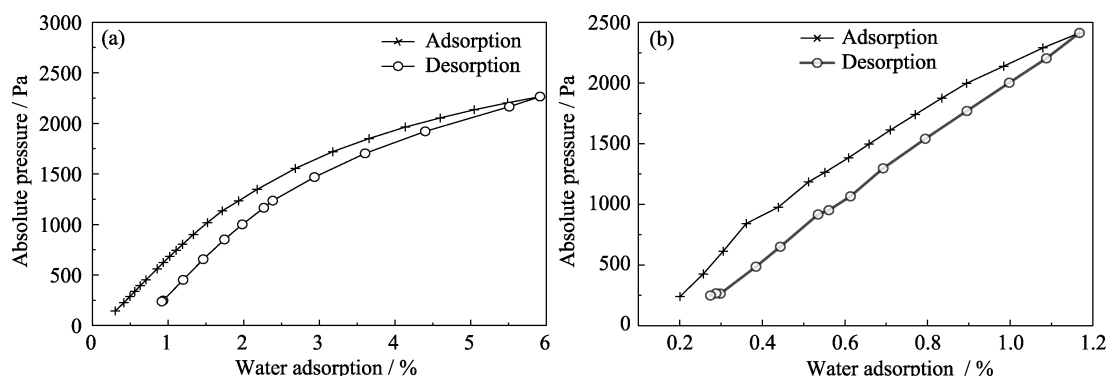


图 5  $\text{SiO}_2$  溶胶粉末的水吸附性能

Fig. 5 Water adsorption performance of  $\text{SiO}_2$  sol powders

(a)  $\text{SiO}_2$ -AR; (b)  $\text{SiO}_2$ -MR

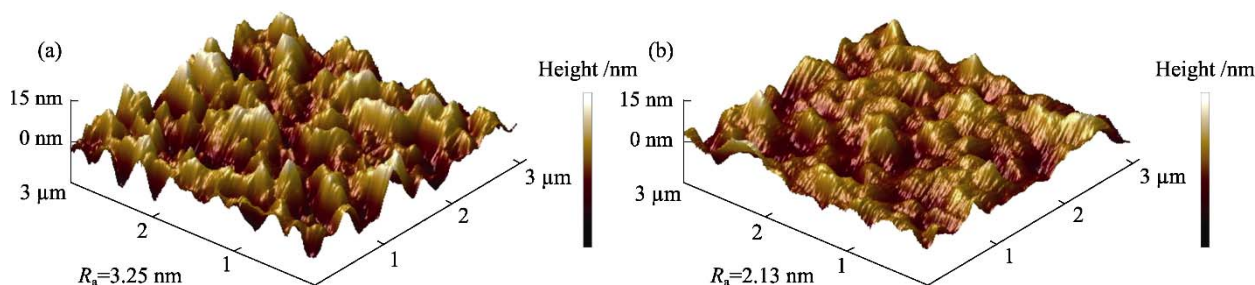


图 6 膜层表面 AFM 形貌

Fig. 6 AFM morphologies of films

(a)  $\text{SiO}_2$ -HMDS; (b)  $\text{SiO}_2$ -MTES

表面后, 在两个膜层界面处的小颗粒会向孔隙少量渗透, 起到填补孔隙的作用, 从而降低了膜层整体的粗糙度。

2.3.2 机械强度

常用的碱催化制备得到的 SiO<sub>2</sub> 减反膜膜层的内部以及其与基底之间主要以物理结合为主, 结合强度较低。进行适当的热处理后, 膜层内部颗粒之间发生少量聚合, 但与基底之间却几乎不发生化学键合作用, 因此其结合强度较弱, 甚至会发生接触破坏<sup>[18]</sup>。在保证涂膜元件各项性能的基础上, 适当提升膜层的机械强度可以延长膜层的使用寿命。施加 0.98 N 的正压力, 用 Micro Denier Winer PRT 2091 绸布擦拭涂膜元件, 对薄膜的耐摩擦机械强度进行测试, 结果见表 1, 图 7 为 10 次摩擦测试后各膜层的表面状况。由表 1 可知, 经过 10 次来回擦拭后, SiO<sub>2</sub>-HMDS 在 760 nm 处的峰值透过率由原先的 99.84% 降至 92.90%, 接近于未涂膜熔石英基片的透过率。结合图 7(b) 可以看到仅 10 次擦拭后 SiO<sub>2</sub>-HMDS 已基本被擦除, 基底的表面仅有残余印记。而 SiO<sub>2</sub>-MTES 经 10 次擦拭后, 在 830 nm 处的峰值透过率由原先的 99.75% 降至 99.44%, 仅降低了 0.31%。图 7(c) 表明经过 10 次擦拭后 SiO<sub>2</sub>-MTES 表面有明显划痕, 但其光学性能受到的影响较小, 增加擦拭次数后透过率才明显下降。因此, SiO<sub>2</sub>-MTES 具有良好的耐刮擦性能。

表 1 绸布擦拭后膜层的光学性能  
Table 1 Optical properties of the films after rubbing with silk fabric

Coating category	Peak transmittance	Peak transmittance after rubbing	
		10 times	100 times
SiO <sub>2</sub> -HMDS	99.84% @ 760 nm	92.90% @ 760 nm	—
SiO <sub>2</sub> -MTES	99.75% @ 830 nm	99.44% @ 830 nm	93.04% @ 830 nm

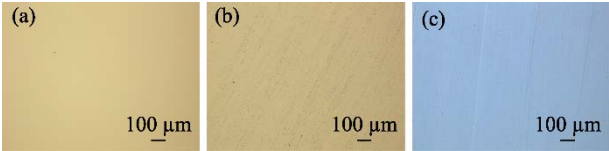


图 7 经 10 次擦拭后膜层表面状况  
Fig. 7 Surface conditions of the films after 10 rubs  
(a) Blank substrate; (b) SiO<sub>2</sub>-HMDS; (c) SiO<sub>2</sub>-MTES

2.4 膜层损伤阈值

溶胶-凝胶 SiO<sub>2</sub> 薄膜因其多孔特性而具有激光损伤阈值高且膜层应力小、镀治成本低等优点<sup>[19]</sup>。通过激光损伤测试平台测试了熔石英基底上 SiO<sub>2</sub>-HMDS 和 SiO<sub>2</sub>-MTES 膜层的损伤性能, 结果如图 8 所示。可以看到, 熔石英基底上涂覆 SiO<sub>2</sub>-HMDS 和 SiO<sub>2</sub>-MTES 膜层的基频零几率损伤阈值分别为 47.9、51.9 J/cm<sup>2</sup> (1064 nm, 9.1 ns), 两者的抗激光损伤性能相当。虽然 SiO<sub>2</sub>-MTES 膜层是在多孔 SiO<sub>2</sub> 膜层表面增加了一层薄的致密膜层, 但其整体依旧保持着多孔性、高激光损伤阈值的特性, 即当激光辐照薄膜时, 激光热能会在孔壁中迅速传播<sup>[16,20]</sup>。

2.5 膜层光学性能的稳定性

涂膜元件透过率的稳定性对激光器能否长期稳定运行至关重要, 是高功率激光装置进行实验前判断单路终端透过率的一个主要因素, 膜层对环境的光学稳定性是评价膜层质量的重要参数之一。将涂膜元件置于 90% RH 环境 14 d 后测试其透过率性能并分析光学性能的稳定性, 测试结果如图 9 所示。可以看到, 置于高湿环境 14 d 后, SiO<sub>2</sub>-MTES 与 SiO<sub>2</sub>-HMDS 膜层的透过率仅下降约 0.1%, 这说明两种带有疏水基团的膜层在高湿环境下的透过率性能均较稳定。其中, SiO<sub>2</sub>-MTES 中的致密薄层对底层多孔膜形成了良好的保护, 隔绝了大部分 SiO<sub>2</sub> 颗粒层与空气的接触, 只有少量水汽进入膜层内部,

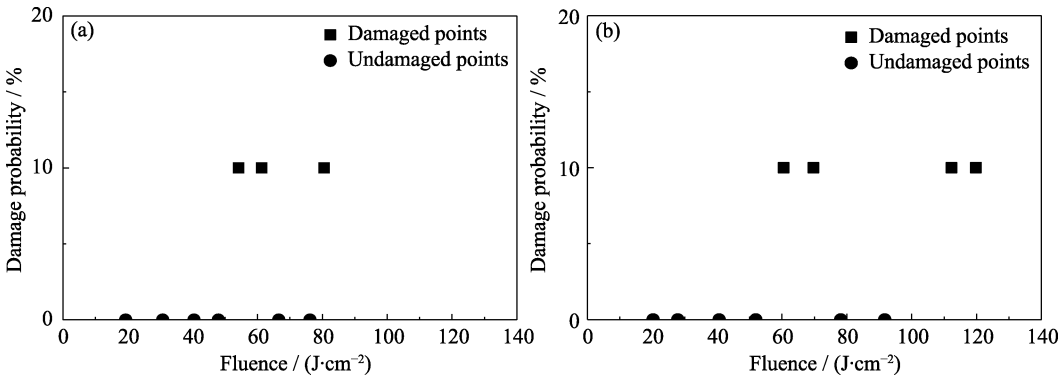


图 8 膜层的激光损伤阈值  
Fig. 8 Laser induced damage threshold of films  
(a) SiO<sub>2</sub>-HMDS; (b) SiO<sub>2</sub>-MTES



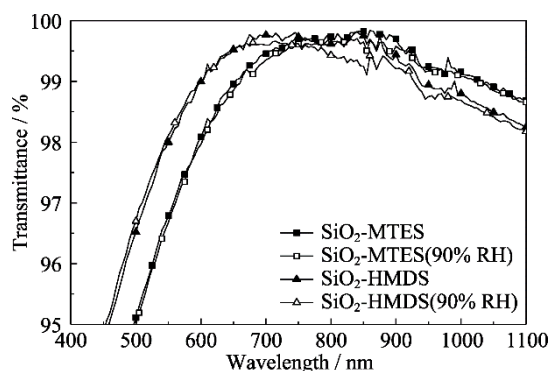


图 9 膜层的透过率变化情况

Fig. 9 Changes in transmittance of films

膜层表面的封闭性较好, 具有抵御水汽的能力。

### 3 结论

通过在碱催化多孔  $\text{SiO}_2$  减反膜的表面涂覆致密性较高的薄层, 制得在 800 nm 附近增透的双层  $\text{SiO}_2$ -MTES 复合减反膜。该膜层的透过率峰值大于 99.6%, 基频损伤阈值为  $51.9 \text{ J/cm}^2$  (1064 nm, 9.1 ns), 不仅具有优异的膜层疏水性能、表面粗糙度和膜层光学稳定性, 而且膜层的耐摩擦机械性能得到显著提升。本研究为制备高性能溶胶-凝胶  $\text{SiO}_2$  减反膜硬膜提供了方向。

### 参考文献:

- [1] MAN X, WU N, ZHANG M, *et al.*  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -MgO nano-powder: synthesis and fabrication of composite infrared transparent ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(12): 1263.
- [2] CHEN C, DING J X, WANG H, *et al.* Nd-doped mesoporous borosilicate bioactive glass-ceramic bone cement. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(11): 1245.
- [3] SHEN X, YANG G L, WANG Y F, *et al.* Preparation of highly  $\text{Tm}^{3+}$ -doped silica fibers and study of 2.0  $\mu\text{m}$  laser performance. *Acta Optica Sinica*, 2023, **43**(4): 0414001.
- [4] LIU Y, XU C Y, XU Y T, *et al.* High-performance passively Q-switched fiber laser based on  $\text{CuFeO}_2/\text{SiO}_2$  as saturable absorber. *Optics Communications*, 2023, **546**: 129793.
- [5] LIU Q, WANG J C, ZHOU Z Z, *et al.* Research progress on high throughput parallel synthesis of micro-nano powders libraries. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(12): 1237.
- [6] WANG T Y, WANG M Y, HUANG Q J, *et al.* Preparation of lithium titanate thin film for electrochromic smart window by sol-gel spin coating method. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(5): 471.
- [7] ZÄLL E, KARLSSON S, JÄRN M, *et al.* Durability of antireflective  $\text{SiO}_2$  coatings with closed pore structure. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, **261**: 112521.
- [8] LI F Q, HAN W, WANG F, *et al.* Research status of final optics assembly in high-power laser facility. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, **50**: 060002.
- [9] SHAO J D, DAI Y P, XU Q. Progress on optical components for ICF laser facility. *Optics and Precision Engineering*, 2016, **24**(12): 2889.
- [10] FLOCH H G, BELLEVILLE P F. Damage-resistant Sol-Gel optical coatings for advanced lasers at CEL-V. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1994, **2**: 695.
- [11] KESMEZ Ö, BURUNKAYA E, KIRAZ N, *et al.* Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous  $\text{SiO}_2$  coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, **357**: 3130.
- [12] AVICE J, BROTONS G, RUELLO P, *et al.* Vapor phase ammonia curing to improve the mechanical properties of antireflection optical coatings designed for power laser optics. *Gels*, 2023, **9**(140): 9020140.
- [13] SHEN J, XIE Z Y, OUYANG L, *et al.* Scratch-resistant  $\text{SiO}_2$  antireflective coatings prepared by dip coating method. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2007, **29**(S1): 180.
- [14] ZHANG W Q, TANG Y X, LE Y Q, *et al.* Study on the preparation performances of antireflective and protective coatings of KDP crystals. *High Power Laser and Particle Beams*, 1999, **11**(2): 220.
- [15] XIONG H, TANG Y X, HU L L, *et al.* Stability of surface-modified porous silica antireflective coating. *Acta Optica Sinica*, 2019, **39**(8): 0831001.
- [16] SHEN B, XIONG H, ZHANG X, *et al.* Porous silica antireflective film at ultraviolet laser wavelength (266 nm). *Acta Optica Sinica*, 2020, **40**(22): 2216001.
- [17] 唐晋发, 郑权. 应用薄膜光学. 上海: 上海科学技术出版社, 1984: 115-125.
- [18] XIONG H. Moisture-resistant Antireflective Coatings for Potassium Dihydrogen Phosphate (KDP) Crystals. Shanghai: Master's Thesis of Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2010.
- [19] YANG F, SHEN J, WU G M, *et al.* Laser damage of sol-gel thin film. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, **15**(5): 439.
- [20] YANG Y J, ZHANG L, XU Y, *et al.* Anti-reflective mesoporous  $\text{SiO}_2$  films with high laser-induced damage threshold. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, **20**(6): 935.