

近红外车载激光雷达高耐磨双层减反膜

斯宇晗 叶晓军 王晓亮 李红波

High wear resistant double-layer antireflection coatings for near-infrared vehicular lidar

SI Yuhan, YE Xiaojun, WANG Xiaoliang, LI Hongbo

引用本文:

斯宇晗, 叶晓军, 王晓亮, 等. 近红外车载激光雷达高耐磨双层减反膜[J]. 应用光学, 2024, 45(1): 192–198. DOI: 10.5768/JAO202445.0105003

SI Yuhan, YE Xiaojun, WANG Xiaoliang, et al. High wear resistant double-layer antireflection coatings for near-infrared vehicular lidar[J]. Journal of Applied Optics, 2024, 45(1): 192–198. DOI: 10.5768/JAO202445.0105003

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.5768/JAO202445.0105003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

激光雷达辅助驾驶道路参数计算方法研究

Research on road parameters calculation for auxiliary driving with LIDAR

应用光学. 2020, 41(1): 209–213 <https://doi.org/10.5768/JAO202041.0107004>

星载激光雷达F-P标准具高效温控算法的设计与实现

Design and implementation of efficient temperature control algorithm for Fabry–Perot etalon of spaceborne lidar

应用光学. 2018, 39(1): 130–134 <https://doi.org/10.5768/JAO201839.0107003>

基于2D微电子机械系统(MEMS)镜全向激光雷达光学系统设计

Design on omnidirectional optical system of lidar based on 2D MEMS mirror

应用光学. 2018, 39(4): 460–465 <https://doi.org/10.5768/JAO201839.0401003>

基于机载激光雷达点云的雪道坡度提取算法

Slope extraction algorithm of ski tracks based on airborne LIDAR point cloud

应用光学. 2021, 42(3): 481–487 <https://doi.org/10.5768/JAO202142.0302005>

激光雷达电力巡线点云自动分类方法研究

Research on automatic classification of point cloud scanned by lidar during power-line patrol

应用光学. 2019, 40(6): 1077–1083 <https://doi.org/10.5768/JAO201940.0602005>

激光诱导荧光雷达探测系统仿真研究

Simulation of laser induced fluorescence lidar detecting system

应用光学. 2017, 38(1): 131–135 <https://doi.org/10.5768/JAO201738.0107003>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

文章编号: 1002-2082 (2024) 01-0192-07

近红外车载激光雷达高耐磨双层减反膜

斯宇晗¹, 叶晓军¹, 王晓亮², 李红波¹

(1. 华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237; 2. 宸光(上海)新材料科技发展有限公司, 上海 201100)

摘 要: 工作波长为 905 nm 的激光雷达在汽车自动驾驶领域具有强大的应用前景, 但工业常用的磁控溅射减反膜, 作为其光学窗口表面涂层之一, 存在耐磨性不足问题, 难以适应恶劣户外环境。采用溶胶凝胶法结合高温固化工艺, 为工作波长为 905 nm 的车载激光雷达减反膜提供高耐磨、低成本的解决方案, 并研究了固化温度、盐酸浓度、络合剂存在且低酸浓度下的含水量对 TiO₂ 折射率的影响。从反射率、粗糙度、硬度、耐磨性等方面对采用不同底层固化方式的双层减反膜的光学性能和机械性能进行评估, 结果表明: 当入射光波长为 905 nm 时, 薄膜表现出优良的减反性能, 入射角为 15° 时反射率小于 1%, 入射角为 60° 时反射率小于 5%, 粗糙度最低为 0.005 μm, 基本满足水平视角 120° 的激光雷达的光学需求。薄膜铅笔硬度达 8H, 最多能够承受 8000 次往复摩擦且无明显损伤, 具有优良的适应恶劣环境的能力。

关键词: 激光雷达; 溶胶凝胶; 减反膜; 折射率; TFCalc

中图分类号: TN205

文献标志码: A

DOI: 10.5768/JAO202445.0105003

High wear resistant double-layer antireflection coatings for near-infrared vehicular lidar

SI Yuhan¹, YE Xiaojun¹, WANG Xiaoliang², LI Hongbo¹

(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Chen Guang (Shanghai) New Material Technology Development Co., Ltd., Shanghai 201100, China)

Abstract: The lidar operates at 905 nm is considered to have essential application values in automotive autonomous driving. The antireflection coatings made by magnetron sputtering commonly used in industry have the problem of insufficient wear resistance, which is difficult to adapt to the harsh outdoor environment. The sol-gel method combined with high-temperature curing process was used to provide a solution of high wear resistance and low cost for antireflection coatings applied to vehicular lidar which operated at 905 nm, and the influences of curing temperature, concentration of hydrochloric acid (HCl), water content in weak acid environment on refractive index of TiO₂ were studied. The optical and mechanical properties of the coatings with different underlying curing methods were evaluated from the reflectivity, roughness, hardness and wear resistance. The results show that the coatings have excellent anti-reflection performance at the wavelength of 905 nm, the reflectivity is less than 1% when the incident angle is 15° and less than 5% when the incident angle is 60°, and the minimum roughness is 0.005 μm, which generally meets the optical requirements of the lidar with a horizontal angle of 120°. The coatings show the excellent capability of enduring harsh environments, with pencil hardness of 8H and withstanding 8 000 times of reciprocating friction without perceptible damages.

Key words: lidar; sol-gel; antireflection coatings; refractive index; TFCalc

收稿日期: 2022-12-06; 修回日期: 2023-09-14

基金项目: 上海市科学技术委员会科研计划项目 (19DZ1206503)

作者简介: 斯宇晗 (1998—), 女, 硕士研究生, 主要从事玻璃光学膜技术研究。E-mail: siyuhan123@126.com

通信作者: 王晓亮 (1983—), 男, 博士, 主要从事光学镀膜材料研究。E-mail: xlw@msolutions.cn

引言

随着自动驾驶系统的发展,对感知系统获取周围环境信息的能力要求愈发高涨,激光雷达的使用可以让车辆更好地“看到”周围的环境,其中,工作波长为 905 nm 的激光雷达是目前车载激光雷达中最常用的一款。激光雷达系统的发射光学窗口需确保对激光本身的高透明度且保护内部组件使其免受恶劣环境的影响^[1]。但其存在对激光光强具有一定的削弱作用,减反膜利用光的干涉现象,降低窗口玻璃表面反射率,在一定程度上能够解决这个问题^[2-3]。

随着干燥、真空技术的快速开发,磁控溅射成为工业中沉积减反膜的首选^[4]。但是磁控溅射工艺较为复杂,对环境、设备具有严苛要求,成本居高不下,并且低温磁控溅射制得的减反膜存在耐候性和机械性能不足的问题,虽然可以通过加热衬底^[5]或高温退火^[6-8]改善,但设备的磁铁通常耐温性能不高,溅射过程中保持较高的温度可能

会造成磁铁的损坏。大量研究证明,溶胶凝胶技术可实现宽带、单波长、双波长等各种光学要求的减反膜^[9-12],其在折射率调控上具有优秀的表现^[13-18],高温烧结同样给溶胶凝胶涂层带来高耐候性和高机械强度^[19],从而满足恶劣环境的工作需求。

本文利用溶胶凝胶法为工作波长为 905 nm 的车载激光雷达减反膜提供解决方案,得到在入射角 0~60°范围内反射率小于 5% 的高硬度、高耐磨性、低粗糙度的无裂纹双层复合减反膜。

1 样品的制备

1.1 TiO₂ 溶胶与 SiO₂ 溶胶的制备

1) TiO₂ 溶胶制备

实验探索了固化温度、盐酸浓度、弱酸性环境下含水量对 TiO₂ 薄膜折射率的影响。室温条件下分别将表 1 所示试剂混合,搅拌 45 min,在室温条件下密封陈化 24 h,得到 TiO₂ 镀膜液。

表 1 TiO₂ 薄膜折射率实验变量及溶胶配方

Table 1 Variables for refractive index and sol formulas of TiO₂ coatings

样品编号	固化温度/℃	盐酸浓度/mol/L	水/g	盐酸/g	钛酸四丁酯/g	乙酰丙酮/g	无水乙酸/g	乙醇/g	固化温度/℃
1	200	6	-	14	28	-	-	250	200
2	300	6	-	14	28	-	-	250	300
3	400	6	-	14	28	-	-	250	400
4	500	6	-	14	28	-	-	250	500
5	600	6	-	14	28	-	-	250	600
6	700	6	-	14	28	-	-	250	700
7	650	4	-	14	28	-	-	250	650
8	650	6	-	14	28	-	-	250	650
9	650	8	-	14	28	-	-	250	650
10	650	10	-	14	28	-	-	250	650
11	650	-	1	-	28	9	2	250	650
12	650	-	2	-	28	9	2	250	650
13	650	-	3	-	28	9	2	250	650
14	650	-	4	-	28	9	2	250	650

2) SiO₂ 溶胶制备

室温条件下将正硅酸乙酯、0.5 mol/L 盐酸、无水乙醇按照质量比 1 : 1 : 2 混合,搅拌 30 min,再加入 3 倍于上述混合物质量的异丙醇,继续搅拌 20 min。搅拌完成后,在室温条件下密封陈化 24 h,得到 SiO₂ 镀膜液。

1.2 薄膜的制备

采用旋涂方式镀膜,将清洗完毕的玻璃固定于旋涂仪托盘中心。待转速稳定后,快速将 TiO₂ 镀膜液倾倒在玻璃中心,继续旋转 10 min。旋转完成后,采用静置、烧结、饱和氨气熏蒸等方式形成底

层 TiO₂ 薄膜。再进行顶层 SiO₂ 层旋涂,将镀膜玻璃置于 650 ℃ 马弗炉中分别固化 4 min,即可得到双层 TiO₂-SiO₂ 复合减反膜。

2 结果与分析

2.1 薄膜表征

采用椭偏仪 (Semilab, SE-2000) 测量薄膜的折射率,椭偏仪直接测量得到物体表面反射光的 2 种偏振态 (p 波与 s 波) 的振幅衰减比和相位差,本文基于 Tauc-Lorentz 模型和 Cauchy 模型分别对 TiO₂ 和 SiO₂ 的椭偏数据进行折射率拟合。采用紫外分

光光度计(Perkin Elmer, LAMBDA 850+)测量薄膜的透射率。采用激光粒度仪(Malvern Panalytical, nano-zse 3700)进行溶胶粒径测试。采用光学薄膜设计和分析通用工具 TFCalc 软件进行膜式设计,并模拟复合薄膜 60°时的反射率曲线。采用激光共聚焦显微镜(Keyence, VK-X100K)拍摄薄膜的表面形貌以及测量粗糙度。采用 Avantes 光谱仪(AvaSpec-ULS4096CL-EVO 光谱仪和 AvaLight-DHc 紧凑型氙-卤素灯光源组合)测量薄膜的反射率,采用往复式磨耗试验机(Taber 5900)来评估涂层的耐磨性,依据标准 GB-T 6739-1996 采用推车式铅笔硬度计来评估涂层的硬度。

2.2 TiO₂ 薄膜折射率的影响因素

折射率是影响减反膜光学性能的重要参数。当入射光在减反膜上下表面反射时,产生 2 束相干光,选择折射率合适的薄膜材料并精确控制薄膜的厚度,以确保 2 束相干光的光程差符合干涉极小条件,使得特定波长的反射光能量被完全消除或显著减弱,达到减反或增透的目的。溶胶凝胶法中的溶胶配方和固化工艺对 TiO₂ 薄膜的折射率影响较大,为调控该膜层的折射率,得到符合目标光学性能的减反膜,探索了不同固化温度、盐酸(催化剂)浓度、含水量对 TiO₂ 薄膜折射率的影响,所得结果如图 1 所示。

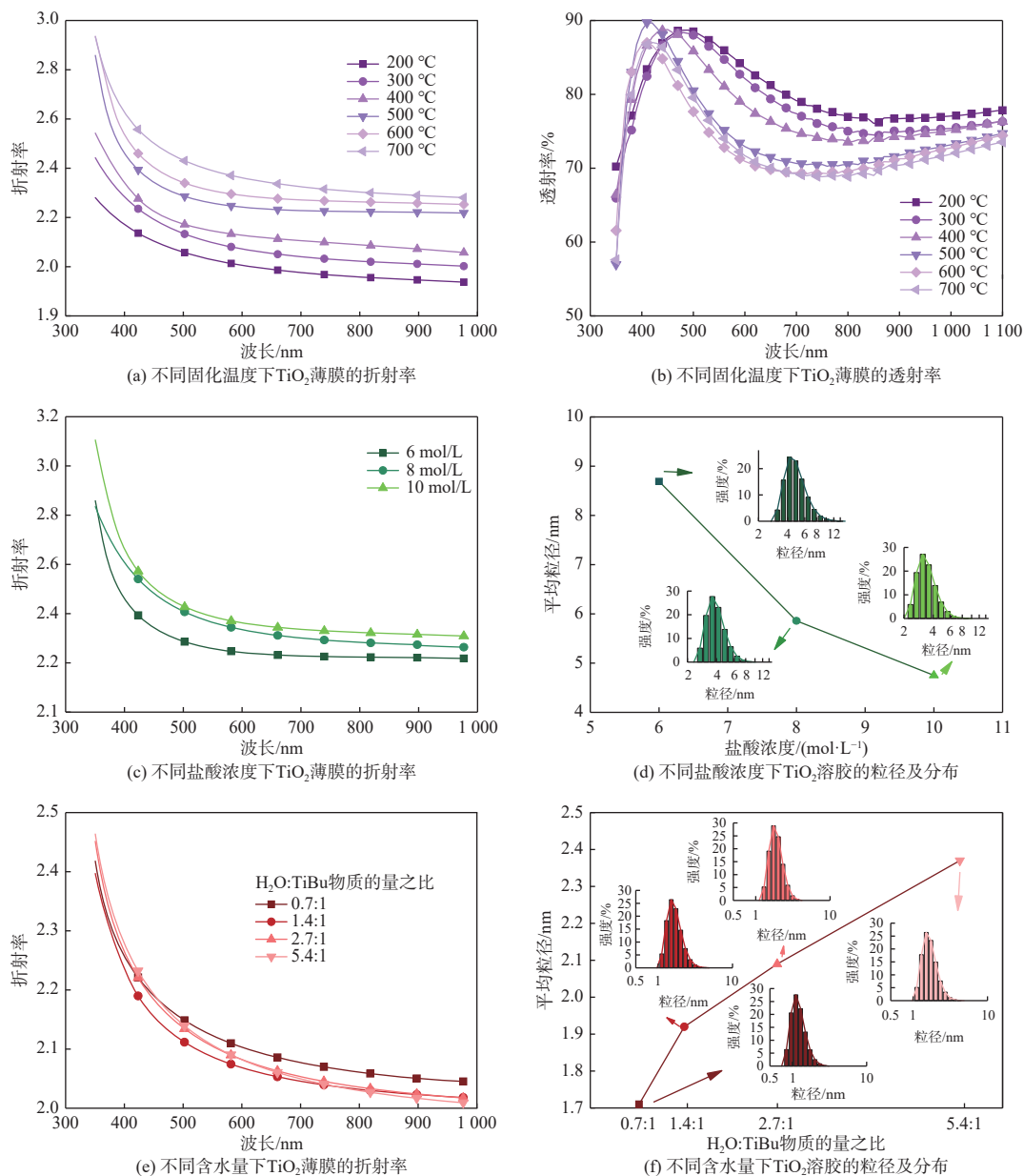


图1 薄膜的折射率、透射率及溶胶粒径测试结果

Fig. 1 Test results of refractive index, transmissivity and sol particle size

图 1(a)、1(b)为固化温度 200 ℃~700 ℃ 范围内的样品 1~6 的折射率和透射率曲线。随着固化温度的不断升高, TiO₂ 薄膜折射率呈现明显上升趋势, 透射率呈下降趋势, 折射率的上升为薄膜致密化程度增加所致, 其中 400℃~500℃ 之间折射率有相对比较大的变化, 可能是因为在这个温度范围内 TiO₂ 由锐钛矿结构转化为金红石结构^[20]。图 1(c)、1(d)为盐酸浓度分别为 6 mol/L、8 mol/L、10 mol/L 样品 7~10 的折射率曲线以及粒径大小和粒径分布。当盐酸浓度为 4 mol/L 时, 溶胶在搅拌过程中凝胶, 可见折射率随盐酸浓度升高呈现缓慢上升趋势, 这是由于氢离子浓度越大, 胶粒的聚合速度越慢, 经过相同的陈化时间, 盐酸浓度越高聚合度越低, 粒径越小, 固化后致密程度越高。图 1(e)、1(f)分别为 pH=6.55 且 H₂O:TiBu 物质的量之比分别为 0.7 : 1、1.4 : 1、2.7 : 1、5.4 : 1 时样品 11~14 的折射率曲线以及粒径大小和粒径分布。为阻止溶胶因酸浓度低而过快凝聚, 添加乙酰丙酮(AcAc)作为络合剂, 使 AcAc : TiBu 物质的量之比为 1 : 1。从图 1 中可见, 随着含水量上升, 溶胶中粒径呈微小的变大趋势, 薄膜折射率基本不变, 理论上含水量的增加抑制了脱水缩聚, 从而抑制了缩聚网络的形成, 使得粒径变小, 折射率上升, 但此处未呈现此现象, 可以理解为乙酰丙酮包覆水解产物, 进一步阻止了胶粒缩聚的进行, 使得粒径变化不大, 这一影响大于含水量对缩聚反应带来的影响。

此外, 薄膜的成膜效果也受溶胶配方中溶剂种类的影响。为了能够在两步镀膜间得到无裂纹的双层复合减反膜, 本文将 TiO₂ 溶胶中的溶剂替换为粘度更高的异丙醇和正丁醇, 并加入聚乙二醇(PEG600)。依据上述折射率变化趋势调节溶胶配方, 最终所得 TiO₂ 溶胶在固化温度为 650 ℃ 左右时, 折射率约为 2.10。

2.3 不同底层固化方式的双层薄膜的反射率

实验分别采用低湿度环境静置 2 h、200 ℃ 烧结 30 min、650 ℃ 烧结 4 min、饱和氨气熏蒸 5 s 的底层 TiO₂ 处理方式制备了 4 个双层薄膜样品。利用 Avantes 光谱仪测量入射角为 15°时(测量结果与入射角 0°相近)的反射率, 如图 2(a)所示。将椭圆偏仪测量得到的光学常数导入 TFCalc 软件, 再利用软件进行折射率厚度拟合, 得到样品的厚度及折射率数据, 并根据该拟合结果反演入射角为 60°时的反射率, 结果如图 2(b)所示。可见样品

2~4 均达到预期光学效果, 当入射光波长为 905 nm 时, 入射角为 15°时最小反射率为 0.26%, 入射角为 60°时最小反射率为 3.66%, 分别较无镀膜玻璃的反射率减少了 3.99%、5.58%, 且入射角为 60°时为入射角在 0°~60°变化范围内的反射率最大值, 即对于视野覆盖 120°的激光雷达而言, 任何角度都具有小于 5% 的反射率。

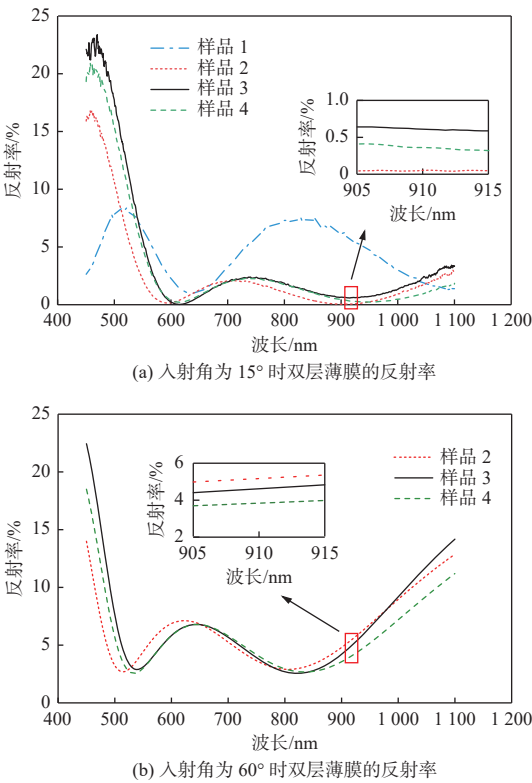


图 2 不同入射角双层薄膜的反射率

Fig. 2 Reflectivity of bilayer films at different incident angles

软件拟合得到的数据如表 2 所示。可见低湿度环境静置 2 h 后 TiO₂ 层凝胶网络尚未完全形成, 旋涂 SiO₂ 层时上下薄膜部分融合形成了中间层, 其余 3 种底层处理方式均得到良好的固化效果。

表 2 不同底层固化方式的双层薄膜的厚度及折射率拟合结果

Table 2 Fitting results of thickness and refractive index of bilayer coatings with different underlayer curing modes

	底层TiO ₂		中间层		顶层SiO ₂	
	厚度/nm	折射率	厚度/nm	折射率	厚度/nm	折射率
样品1	166.00	1.89	95.93	1.59	111.50	1.44
样品2	181.48	1.96	-	-	126.19	1.43
样品3	168.65	2.10	-	-	137.32	1.43
样品4	183.39	1.96	-	-	136.90	1.43

2.4 不同底层固化方式的双层薄膜的表面形貌与粗糙度

图3为激光共聚焦显微镜下4个不同底层固化方式的双层薄膜的表面形貌。样品1在静置过程中吸收了过多空气中的水蒸气,影响聚合反应,导致表面凹凸不平,宏观上引入一定雾度,表面粗糙度较大,为 $0.063\text{ }\mu\text{m}$ 。样品2与样品3相比表面微孔较大,可见更高的处理温度能够得到更致密的结构,表面粗糙度分别为 $0.007\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 。样品4表面呈现不规则放射状纹路,这是因为饱和氨蒸气使 TiO_2 溶胶的pH上升,加速凝胶过程,薄膜内分子聚合度快速上升,由线型向体型转变所致,表面粗糙度为 $0.019\text{ }\mu\text{m}$ 。薄膜表面总积分散射损耗与粗糙度的平方成反比,平整的薄膜表面有利于激光光束的精密化^[21],样品3的粗糙度最小,可见 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结4 min的底层固化方式更适用于此激光雷达减反膜。

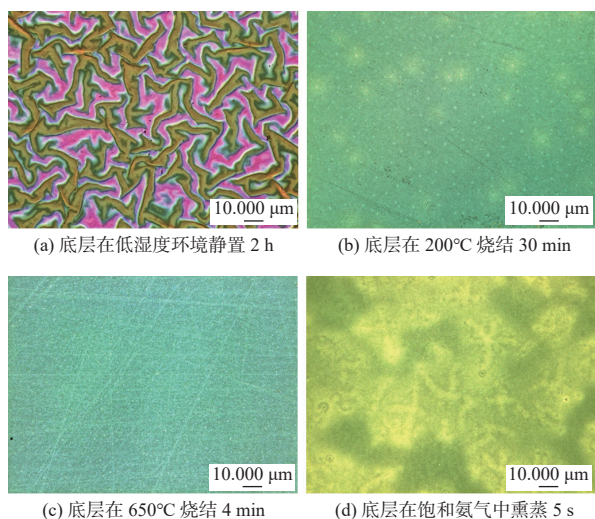


图3 不同底层固化方式的双层薄膜的表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of bilayer coatings with different underlayer curing modes

2.5 不同底层固化方式的双层薄膜的硬度与耐磨性

推车式铅笔硬度计负重 1000 g , 8H铅笔笔尖与膜平面呈 45° 角,划过5道5 cm距离,样品2~4均未观察到擦伤,说明样品硬度大于等于8H。

利用Taber磨损仪,在负重 750 g 下,以0000[#]钢丝绒为摩擦头,往复摩擦,样品2和样品4分别摩擦1000次和500次后,顶层 SiO_2 几乎被去除。样品3经过8000次摩擦后,表面出现轻微痕迹,摩擦前后反射率及三维表面形貌对比分别如图4、图5所示。摩擦后粗糙度由 $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 变为 $0.007\text{ }\mu\text{m}$,

且减反性能几乎不变,可见该减反膜具有优良的耐磨性。

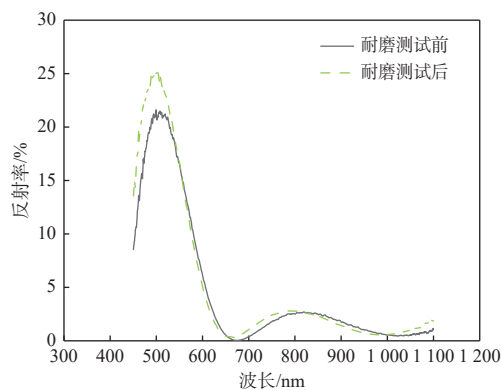
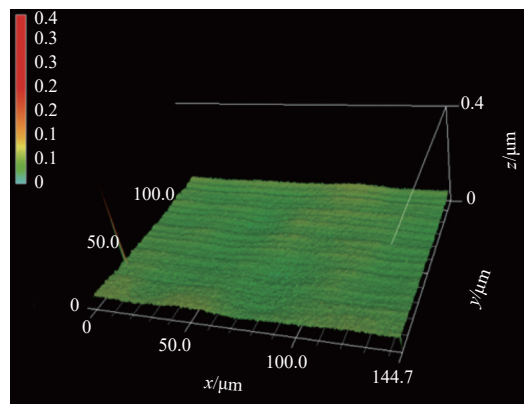
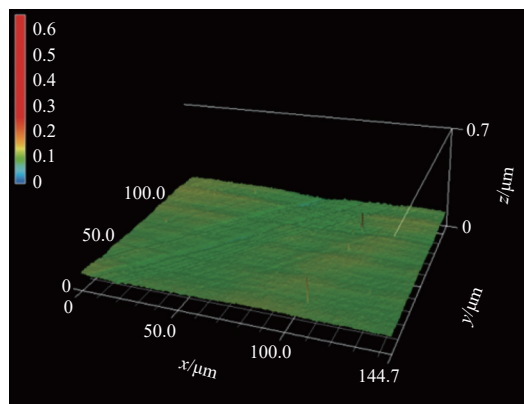


图4 样品3耐磨测试前后的反射率

Fig. 4 Reflectivity of sample 3 before and after wear test



(a) 样品3耐磨测试前的三维表面形貌



(b) 样品3耐磨测试后的三维表面形貌

图5 样品3耐磨测试前后的三维表面形貌

Fig. 5 3D surface morphology of sample 3 before and after wear test

3 结论

采用溶胶凝胶法制备了具有优良减反性能和机械性能的工作波长为 905 nm 的激光雷达的减反

膜。薄膜的减反性能与材料折射率息息相关,因此探索了固化温度、盐酸浓度、弱酸性环境下的含水量对 TiO_2 的折射率影响,其中固化温度对折射率影响最大,含水量的影响最小。探索了4种不同底层固化方式对双层薄膜表面反射率、表面形貌、粗糙度、硬度、耐磨性的影响,其中 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 4 min 的样品性能综合最佳。双层薄膜在波长 905 nm 处,入射角为 15° 时反射率最小为 0.26% ,入射角为 60° 时反射率最小为 3.66% ,最小粗糙度为 $0.005\text{ }\mu\text{m}$,基本满足水平视角 120° 的激光雷达的光学需求。薄膜铅笔硬度达 8H ,最多能够承受 8000 次往复摩擦且无明显损伤,具有优良的适应恶劣环境的能力。

参考文献:

- [1] HUMOOD M, BEHESHTI A, MEYER J L, et al. Normal impact of sand particles with solar panel glass surfaces[J]. *Tribology International*, 2016, 102: 237-248.
- [2] HEGAZY A A. Effect of dust accumulation on solar transmittance through glass covers of plate-type collectors[J]. *Renewable Energy*, 2001, 22(4): 525-540.
- [3] WIESINGER F, VICENTE G S, FERNÁNDEZ-GARCÍA A, et al. Sandstorm erosion testing of anti-reflective glass coatings for solar energy applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 179: 10-16.
- [4] MAZUR M, WOJCIESZAK D, KACZMAREK D, et al. Functional photocatalytically active and scratch resistant antireflective coating based on TiO_2 and SiO_2 [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 380: 165-171.
- [5] JEONG S H, KIM J K, KIM B S, et al. Characterization of SiO_2 and TiO_2 films prepared using RF magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating[J]. *Vacuum*, 2004, 76(4): 507-515.
- [6] ZAMBRANO D F, VILLARROEL R, ESPINOZA-GONZÁLEZ R, et al. Mechanical and microstructural properties of broadband anti-reflective $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ coatings for photovoltaic applications fabricated by magnetron sputtering[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 220: 110841.
- [7] PRADHAN S S, SAHOO S, PRADHAN S K. Influence of annealing temperature on the structural, mechanical and wetting property of TiO_2 films deposited by RF magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(23): 6904-6908.
- [8] ADOCHITE R C, MUNTEANU D, TORRELL M, et al. The influence of annealing treatments on the properties of Ag: TiO_2 nanocomposite films prepared by magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(8): 4028-4034.
- [9] TAO C, ZOU X, DU K, et al. Fabrication of robust, self-cleaning, broadband $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ double-layer antireflective coatings with closed-pore structure through a surface sol-gel process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 747: 43-49.
- [10] ZHAO W, JIA H, QU J, et al. Sol-gel synthesis of TiO_2 - SiO_2 hybrid films with tunable refractive index for broadband antireflective coatings covering the visible range[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2023, 107(1): 105-121.
- [11] XU S, JIA H, WANG C, et al. Low-temperature preparation of $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ - SiO_2 broadband antireflective coating for the visible via acid-catalyzed sol-gel method[J]. *Coatings*, 2020, 10(8): 737.
- [12] ZHANG S, ZHAO X, WANG P, et al. Preparation of superhydrophilic silicate coating by sol-gel for double-wavelength broadband antireflective coatings[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019, 92(3): 598-606.
- [13] BLANCO E, DOMÍNGUEZ M, GONZÁLEZ-LEAL J M, et al. Insights into the annealing process of sol-gel TiO_2 films leading to anatase development: The interrelationship between microstructure and optical properties[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 736-748.
- [14] MEDJALDI F, BOUABELLOU A, BOUACHIBA Y, et al. Study of TiO_2 , SnO_2 and nanocomposites TiO_2 : SnO_2 thin films prepared by sol-gel method: Successful elaboration of variable-refractive index systems[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(1): 016439.
- [15] ZOU X, TAO C, YAN L, et al. One-step sol-gel preparation of ultralow-refractive-index porous coatings with mulberry-like hollow silica nanostructures[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 341: 57-63.
- [16] XIA B, YAN L, LI Y, et al. Preparation of silica coatings with continuously adjustable refractive indices and wettability properties via sol-gel method[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(11): 6091-6098.
- [17] WANG X, ZHAO H, CAO Y, et al. Surface free energy and microstructure dependent environmental stability of sol-gel SiO_2 antireflective coatings: effect of combined

- vapor phase surface treatment[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 555: 124-131.
- [18] 马立云, 金良茂, 汤永康, 等. TiO_2 - SiO_2 / SiO_2 双层复合薄膜制备及折射率调控[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(4): 470-476.
- MA Liyun, JIN Liangmao, TANG Yongkang, et al. Refractive index of double-layer TiO_2 - SiO_2 / SiO_2 composite thin films prepared via sol-gel method[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 48(4): 470-476.
- [19] QUE W, HU X. Optical and mechanical properties of sol-gel silica-titania hard optical coatings derived from methyltrimethoxysilane and tetrapropylorthotitanate as precursors[J]. *Optical Materials*, 2003, 22(1): 31-37.
- [20] KIM D J, HAHN S H, OH S H, et al. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO_2 thin films prepared by sol-gel dip coating[J]. *Materials Letters*, 2002, 57(2): 355-360.
- [21] 沈斌, 熊怀, 张旭, 等. 紫外激光波长(266 nm)多孔二氧化硅减反膜[J]. *光学学报*, 2020, 40(22): 170-176.
- SHEN Bin, XIONG Huai, ZHANG Xu, et al. Porous silica antireflective film at ultraviolet laser wavelength (266 nm)[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(22): 170-176.