

基于拉曼光谱数据挖掘的石英玻璃均化机制

周利生¹, 孙元成¹, 杜秀蓉¹, 王思雨^{1,2}, 刘 星¹, 陈志威^{1,3}, 孙鹏博¹, 杨雅楠¹, 李莹江¹, 李星宇¹

(1. 中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024; 2. 武汉理工大学材料与微电子学院, 武汉 430070;

3. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘 要: 石英玻璃作为光电子领域的关键基础材料, 其微观结构状态及分布对使用性能至关重要。通过对石英玻璃样品高温均化处理, 利用拉曼光谱表征均化前后的结构变化, 并借助主成分分析(PCA)进行数据分析。结果表明, 均化前样品峰中心离散, 表面结构不均一; 均化后数据点分布集中, 结构均一性增强, 拉曼位移数据离散程度显著降低, 各峰指标标准差减小, 其中对 D2 峰相关指标影响最大。同时利用 PCA 算法进行数据降维可视化, 对于峰中心及半峰宽的变化分析结果, 在整个均化过程中, D2 峰的变化是引导整个数据发生变化的主要因素。本工作揭示了均化工艺对材料热应力分布与微观结构的异质性调控机制, 为获取准确物质结构和成分信息、优化材料性能提供了依据。

关键词: 石英玻璃; 均化; 拉曼散射; 主成分分析; 结构

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)10-2830-11

网络出版时间: 2025-09-12



石英玻璃^[1-9]是以高纯度天然石英或合成硅化合物为原料, 通过超净高温熔融工艺制备的新型无机非晶态材料, 展现出卓越的物理化学特性谱系。该材料兼具优异的光学性能、极端热稳定性、超低热导率以及极优介电特性等特征。在中国光电技术产业指数级发展的背景下, 石英玻璃凭借独特的物化参数协同效应, 已成为光电子器件领域的战略性基础材料^[8-13]。值得注意的是, 随着微电子机械系统和晶圆级封装技术的迭代演进, 器件特征尺寸已突破百微米量级, 更是对石英玻璃的表面结构分析提出了更深层次的要求。

Hehlen^[14]利用拉曼测试得到了 3 种密度递增二氧化硅玻璃样品的相对拉曼散射强度, 发现在弯曲和拉伸模式下, 强度随致密化的变化是非常不同的, 对于 20% 的致密化, 发现网络角分布的最大值减少了约 5.7°; Jurca 等^[15]利用拉曼光谱探究标准商业浮法玻璃成分为 NaO-CaO-MgO-SiO₂ 硅酸盐玻璃在其热力学玻璃化转变温度(T_g)以下约 80 °C 时结构弛豫行为。结果表明时效过程中玻璃有效温度的降低导致了 $Q^2 + Q^4 \rightarrow 2Q^3$ 类型的 Q 类型歧化; Zhang 等^[16]在

CO₂ 激光抛光工艺中建立了温度场和流场耦合的结构松弛三维模型, 探讨了有效温度分布在熔融石英 CO₂ 激光抛光中的作用, 并且利用拉曼光谱对模型进行了验证; Jannotti 等^[17]描述了一种使用拉曼光谱表征 B₄C-SiC-Si 陶瓷复合材料晶粒级热失配应力空间分布的方法, 与检测残余应力的传统方法提供整个样品表面应力的平均值不同, 拉曼峰位移分析以高空间分辨率提供微观结构内的残余应力分布。尽管上述研究系统地揭示了拉曼光谱在材料结构表征中的独特优势, 但现有工作仍存在 3 方面局限性: Hehlen^[14]虽量化了致密化诱导的键角畸变, 但未涉及高温工艺条件下的结构演变动力学; Jurca 等^[15]聚焦于亚 T_g 温区的弛豫行为, 而均化工艺涉及的熔体-玻璃转变过程亟须更高温区的结构重组机制解析; Jannotti 等^[17]微观应力表征精度虽达微米级, 但难以直接关联宏观尺度的材料性能均匀性。基于此, 本工作针对石英玻璃均化工艺这一特殊场景, 通过耦合拉曼光谱分析与机器学习算法, 突破了传统研究的限制。这种多方法联用策略为揭示高温熔融态结构均化机制提供了新的研究范式。

收稿日期: 2025-04-15。 修订日期: 2025-05-30。

基金项目: 中国建材总院自立科研项目(ZT-20)。

第一作者: 周利生(2001—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 孙元成(1984—), 博士, 正高级工程师。

Received date: 2025-04-15. Revised date: 2025-05-30.

First author: ZHOU Lisheng (2001—), male, Master candidate.

E-mail: 18656220740@163.com

Correspondent author: SUN Yuancheng (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: sunych@foxmail.com

均化工艺在石英玻璃生产中处于核心工艺环节,是确保其性能一致性、消除内部缺陷的关键步骤,直接影响产品的光学性能、机械强度及热稳定性,尤其在高端光电子、半导体等领域中具有不可替代的作用。本工作通过对比均化前后石英玻璃表面的结构峰变化,利用拉曼光谱对均化前后的结构进行表征,并创新性地使用主成分分析(principal components analysis, PCA)算法对数据进行降维处理验证了合理的均化工艺制度可以明显改善石英玻璃的结构并使其均匀分布。

1 实验

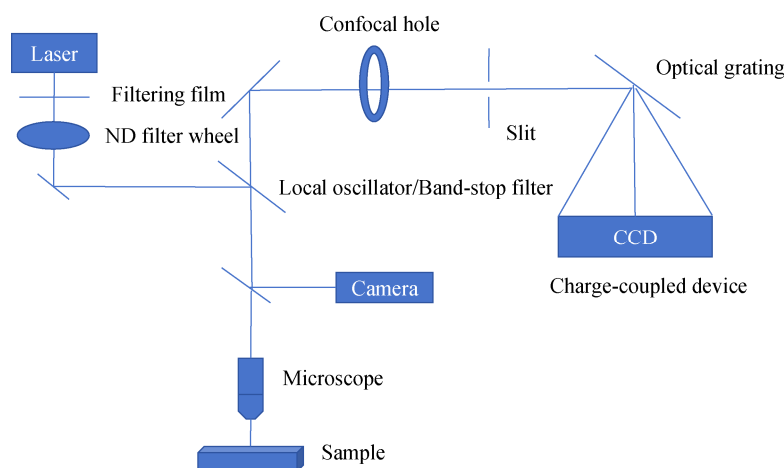
1.1 样品制备

石英玻璃样品为纯净的熔融石英,熔融石英碲

是由中国建筑材料科学研究总院炼制的无水石英碲,均化前样品从制备生长方向取尺寸为 $200\text{ mm} \times 200\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ 的正方体。玻璃从沉积炉内制备完成后,送入高温均化炉,在 $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h ,随后冷却至室温出料。分别对均化前后的玻璃进行切割、抛光得到尺寸为 $200\text{ mm} \times 200\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的玻璃样品,从左上方第 1 个取点位置开始,上下左右等 20 mm 取点进行拉曼结构测试。

1.2 测试方法及原理

1.2.1 拉曼测试方法 采用 inVia Reflex 共焦显微拉曼光谱仪,用 50 倍物镜测试石英玻璃试样的拉曼光谱,激光波长 532 nm ,激光功率 300 mW ,曝光时间 5 s ,每个位置测试 3 次取平均值,确保测试结果的准确性,拉曼测试的原理图如图 1 所示。



CCD is charge-coupled device.

图 1 拉曼光谱仪的测试原理图

Fig. 1 Schematic diagram of the test principle of the Raman spectrometer

1.2.2 PCA 算法 PCA 算法是一种很经典的多元数据分析工具,它能把原来的多个变量转换为少数几个综合指标,是一种很好的数据降维处理技术。假设有 N 个数据样本,每个样本用 n 个观测变量 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 来表示,则可以得到一个样本数据矩阵:

$$\begin{bmatrix} x_{11} & \dots & x_{1n} \\ \dots & & \\ x_{N1} & \dots & x_{Nn} \end{bmatrix} \quad (1)$$

设综合指标为 $y_1, y_2, \dots, y_m$ 它们是观测变量 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 的线性组合,即

$$y_1 = a_{11}x_1 + a_{21}x_2 + \dots + a_{n1}x_n$$

...

$$y_m = a_{1m}x_1 + a_{2m}x_2 + \dots + a_{nm}x_n$$

式中:系数 a_{ij} 由下列原则决定:

- 1) 任意 2 个综合指标之间不相关;
- 2) y_1 为 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 线性组合中方差最大的, $y_2, y_3, \dots, y_m$ 依次递减。

$y_1, y_2, \dots, y_m$ 分别称为 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 第 1, 2, ..., m 个主成分。它们可以看作是 1 组新特征,保留了原始特征集合中尽可能多的特征信息量;根据数学理论,系数 a 就是 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 的协方差矩阵的 m 个特征值对应的特征向量。

2 结果与讨论

2.1 拉曼测试结果

均化前后的拉曼光谱显示了文献[18]中确定的非晶态 SiO_2 的典型波段,如图 2 所示,主要的宽且不对称 R 波段(ω 约 440 cm^{-1})可归因于五元环、六

元环或者更多四面体之间的连接键 Si—O—Si 中 O 的振动, D1 峰在 490 cm^{-1} , D2 峰在 605 cm^{-1} , 分别属于四元环和三元环的弯曲振动, 在石英玻璃的主要环结构中, 五元环至九元环可以通过扭曲折叠进一步降低形成能, 三元环和四元环则只可通过断键降低形成能, D1 和 D2 峰被认为是缺陷峰^[19]。800 cm^{-1} 波段非对称峰属于 $[\text{SiO}_4]$ 结构单元中 O 和 Si 非对称振动, 图中记为 SS 峰。位于 1065 cm^{-1} 的拉曼峰与 $[\text{SiO}_4]$ 结构单元的非对称有关, 由于原子振动方向垂直于波的传播方向, 该峰代表横向光学模式 (Transverse optical mode), 记为 TO 峰; 位于 1180 cm^{-1} 的宽峰属于 $[\text{SiO}_4]$ 结构单元中 Si—O 的对称伸缩振动, 由于原子振动方向平行于波的传播方向, 该峰代表纵向光学模式 (Longitudinal optical mode), 记为 LO 峰^[20]。其中 Gaussian 函数拟合的决定系数均为 $R^2 > 0.99$, 以便能将拟合峰和面积的误差减小到可以忽略。

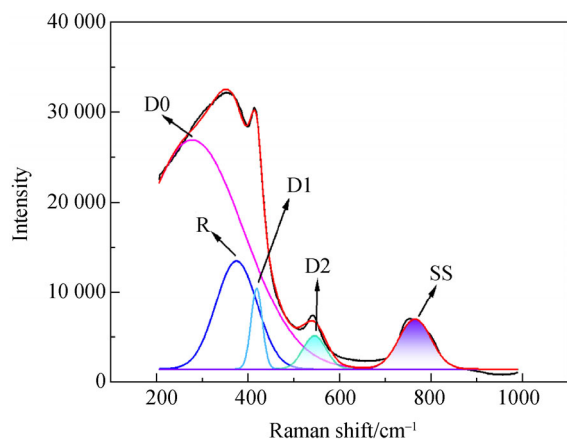
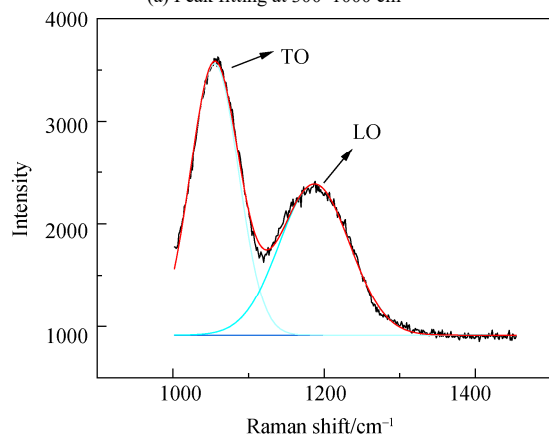
(a) Peak fitting at 300–1000 cm^{-1} (b) Peak fitting at 1000–1200 cm^{-1}

图2 Gaussian 函数分峰拟合拉曼光谱举例

Fig. 2 Examples of Raman spectra with peak fitting using the Gaussian function

高纯石英拉曼光谱的主要特征是大约 440 cm^{-1} 处有 1 个宽峰, 490 cm^{-1} 和 605 cm^{-1} 峰叠加在此峰

上。将该峰分解为高斯分量^[21], 得到在 330 、 440 cm^{-1} 和 490 cm^{-1} 处的 3 个峰, 峰强依次递减, 如图 2 所示。与 α -石英相比, 熔石英的峰是不对称的。波数 ω 大于 440 cm^{-1} 所对应的面积要比小于 440 cm^{-1} 所对应的面积小得多, 这种不对称性源于 330 cm^{-1} 峰与低波数峰的重叠, 下文记为 D0 峰。

α -石英晶体的弹性变形和热变形与倾斜角的变化有关^[21]。倾斜角 δ 是 2 个相邻平面之间的夹角, 每个相邻平面都包含 1 个 Si—O—Si 桥接键。 δ 的变化涉及 Si—O—Si 桥接键角的变化, 用 ϕ 表示。在所有这些力学和热变化过程中, 硅氧四面体是不变的, 即 Si—O 键长 r 和 O—Si—O 键角 α 保持不变。这种结构的几何形状决定了 δ 和 ϕ 之间的精确关系, 因此, δ 的变化导致 ϕ 的明确变化, 而 ϕ 的变化反过来又导致 Si—Si 距离 l 的变化^[21], 其中:

$$l = 2r \sin \frac{\phi}{2} \quad (2)$$

α -石英的体积模量是由 Si—O—Si 键的力常数 k 计算出来的, 它与 ϕ 和 l 的变化有关。

$$k = \frac{\partial^2 E}{\partial l^2} \quad (3)$$

式中: E 为理论确定的热硅酸能量 $[(\text{HO})_3\text{Si}]_2\text{O}$ ^[22]; k 在 $\phi = 144^\circ$ 和 $r = 0.161\text{ nm}$ 处 (α -石英中 Si—O—Si 键角和 Si—O 键长) 的 k 值为 92.6 N/m , 由此测得 k 值为 $3.97 \times 10^{10}\text{ N/m}^2$, 与实验值^[23] ($3.93 \times 10^{10}\text{ N/m}^2$) 非常接近, k 值对应于石英拉曼光谱的主峰, 波长为 $\omega = 460\text{ cm}^{-1}$ 。

熔石英的体积模量 ($3.65 \times 10^{10}\text{ N/m}^2$) 与 α -石英的体积模量非常接近; 因此, 使用 Si—O—Si 键的理论 k 值来计算熔石英的主拉曼峰是 1 个理论上的近似。文献[24]中已有证明 k 与 Si—O 键的函数 f_s 特征呈 99% 置信度线性相关, 其中:

$$f_s = \frac{1}{1 - \sec \phi} \quad (4)$$

从 $\phi = 144^\circ$ 处的 k 值和 k 对 f_s 的斜率 236 N/m , k 估计为:

$$k = 198.2 - 236 f_s \quad (5)$$

联立式(4)和式(5), 熔石英中具有 Si—O—Si 键角 ϕ 值的结构特征引起的拉曼位移波数可以近似为

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \left(\frac{k}{k_0} \right)^{1/2} = \left[\frac{198.2 - 236 / (1 - \sec \phi)}{198.2 - 236 / (1 - \sec 144^\circ)} \right]^{1/2} \quad (6)$$

结果为

$$\omega \approx 47.8 [198.2 - 236 / (1 - \sec \phi)]^{1/2} \quad (7)$$

通过式(7)估计 ϕ 分布 (130° 和 160°) 的半宽对应的 ω

值分别为 -490 cm^{-1} 和 -438 cm^{-1} 。这些值可以与分解后的高斯峰的相应值进行比较: 约 490 cm^{-1} 和约 440 cm^{-1} 。因此, 在约 440 cm^{-1} 处的分解峰与这些参数估计的值相当吻合。由此可知, 高纯石英在约 440 cm^{-1} 峰的宽度来自力常数 k 随 ϕ 的变化, 来自与邻近峰的重叠, 特别是与 330 cm^{-1} 的重叠, 也可能来自拉曼截面随 ϕ 的变化。

谢乐公式是 1918 年 Scherrer 提出通过粉末衍射数据获得晶粒尺寸的公式^[25], 表达式如下:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \Rightarrow \cos \theta = \frac{K\lambda}{D\beta} \quad (8)$$

式中: D 为晶粒尺寸; λ 为 X 射线波长; K 为常数, 一般取 0.94, 当使用积分宽度时, 可以取 0.89; β 为半峰宽(FWHM), rad。根据式(8), 用 ϕ 表示 θ , D 用 Si—O 键长 r 来表示, 则可得

$$\cos \phi = \frac{K\lambda}{r\beta} \quad (9)$$

式中: ϕ 为 Si—O 键的键角; r 为键长; K 为常数, 取 0.94; β 为半峰宽(FWHM), cm^{-1} , 通过谢乐公式关联键角畸变时, β 值需转换为弧度制 ($1\text{ cm}^{-1} \approx 5.24 \times 10^{-5}\text{ rad}$)。

分别以样品均化前后的拉曼各峰中心, 以不同的峰作为统计目标构建箱线图, 并在箱线图右侧将数据点拟合成正态曲线, 如图 3 所示。由图 3 可见, 各图中右上角附图为各峰半峰宽均化前后的对比变化, 箱线图右侧为各数据点以及拟合的正态曲线。

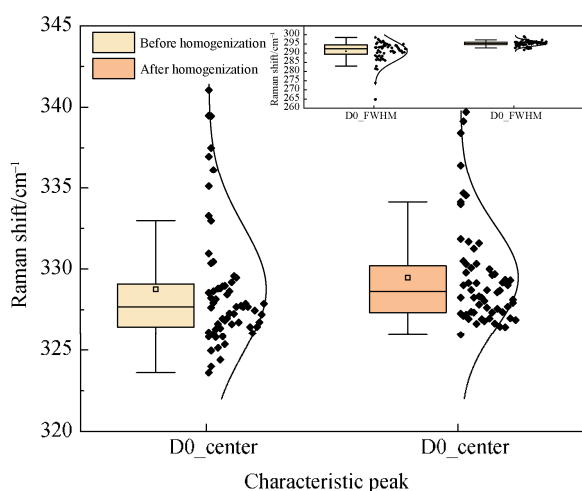


图 3 D0 峰的峰中心及半峰宽对比

Fig. 3 Comparison of the peak center and half-peak width of D0 peak

D0 峰的峰中心及半峰宽在均化前后的变化在文献[26]中出现的不多, 但是高斯拟合后会发现在 R

峰整个宽峰中占据着主导地位, 通常与表面结构中的更高环数的硅氧网络结构单元相关。对于均化前后的 D0 峰中心变化区别不大, 均值从 328.75 cm^{-1} 增加到了 329.48 cm^{-1} , 整体峰位发生蓝移, 初步判断约 330 cm^{-1} 处为该峰位的理想状态峰位, 该峰的半峰宽在均化后, 明显变得更加集中。

R 峰的峰中心及半峰宽在均化前后的变化如图 4 所示, 均化前 R 峰的中心波数均值为 439.30 cm^{-1} , 通过式(7)可计算出 Si—O—Si 键角 ϕ 值在 $\sim 158^\circ$, 在所有的样本点中, R 峰的波数最大值及最小值为 $\omega_{\max} = 442.18\text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\min} = 438.48\text{ cm}^{-1}$ 。

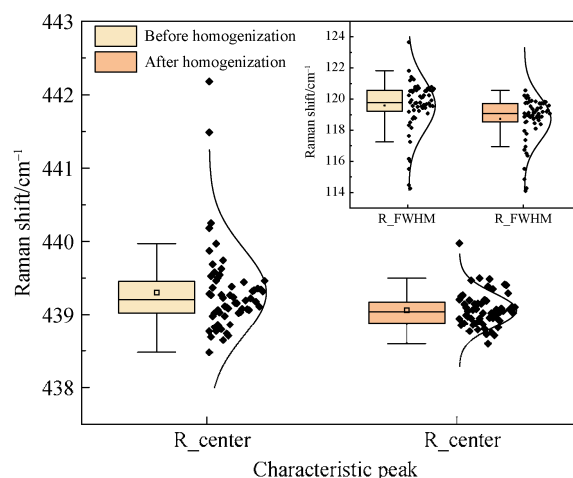


图 4 R 峰的峰中心及半峰宽对比

Fig. 4 Comparison of the peak center and half-width of R peak

对应的 Si—O—Si 键角 ϕ 值为 $\phi_{\max} = 160^\circ$, $\phi_{\min} = 156^\circ$, 该峰主要与硅氧网络中的 Si—O—Si 弯曲振动有关, 反映了石英玻璃表面结构的基本网络形成, 这一振动模式与桥氧原子的键合状态相关, 表征了表面结构的无序性和短程有序性。均化后的中心波数降低 0.20 cm^{-1} , $\omega_{\max} = 439.97\text{ cm}^{-1}$, 最大中心波数降低了 2.21 cm^{-1} , Si—O—Si 的键角 ϕ 降低了约 2° 。

D1 峰的峰中心及半峰宽在均化前后的变化如图 5 所示。由图 5 可见, 该峰通常与表面结构中的四元环缺陷结构相关。表面由于结构弛豫或者制备过程中的快速冷却, 形成较多的四元环, 表现为 D1 峰的出现。同时箱线图的四分位数间距(75%分位数~25%分位数)较大, 说明表面中程无序性大, 缺陷比较分散。均化后峰中心向低频拉曼偏移, 中程无序性降低, 缺陷趋于集中, 半峰宽向着更高的拉曼波数偏移, 由式(9)分析可得四元环的 Si—O—Si 键角的降低。均化过程中, 熔融状态下的保温使结构弛豫时间增加, 边

缘缺陷更加均匀分布。

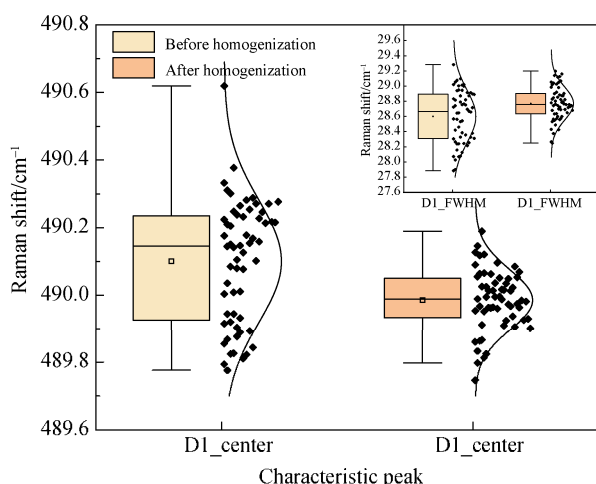


图5 D1 峰的峰中心及半峰宽对比

Fig. 5 Comparison of the peak center and half-width of D1 peak

D2 峰的峰中心及半峰宽在均化前后的变化如图 6 所示。由图 6 可见，通过箱线图可以发现均化前整体 D2 峰的中心波数均值大于中位数，整体数据偏向高波数范围，D2 峰在表面硅氧网络结构中三元环相关，对应于三元环缺陷结构，常见于高应变的表面区域，数据的偏离表现了表面靠近边缘区域的局部高应变和结构无序性。但是箱线图的四分位数间距很小，说明边缘区域的三元环缺陷结构很紧凑，高应变和结构无序性更加集中。相较于 D2 峰中心，半峰宽在均化前后的变化很大，由式(9)可知半峰宽与 Si—O 键角是呈现负相关的，均化后的区域 Si—O 键角结构无序性降低，均化前的应力得到释放，键角扩张。

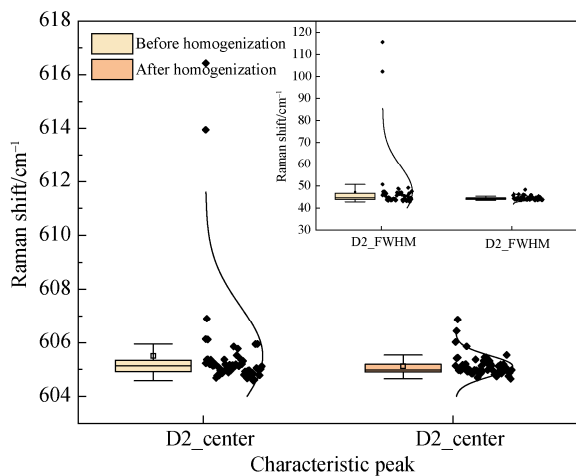


图6 D2 峰的峰中心及半峰宽对比

Fig. 6 Comparison of the peak center and half-width of D2 peak

SS 峰的峰中心及半峰宽在均化前后的变化如图 7 所示。由图 7 可见，均化前 SS 峰的中心波数均值为 802.19 cm^{-1} ，均化后的均值为 802.00 cm^{-1} ，半峰宽在均化前后没有明显变化，该峰可能与表面 Si—O 键的反对称伸缩振动模式有关，或者与表面桥氧原子的振动相关。此外，该峰也受表面改性(如羟基化)或杂质吸附的影响。

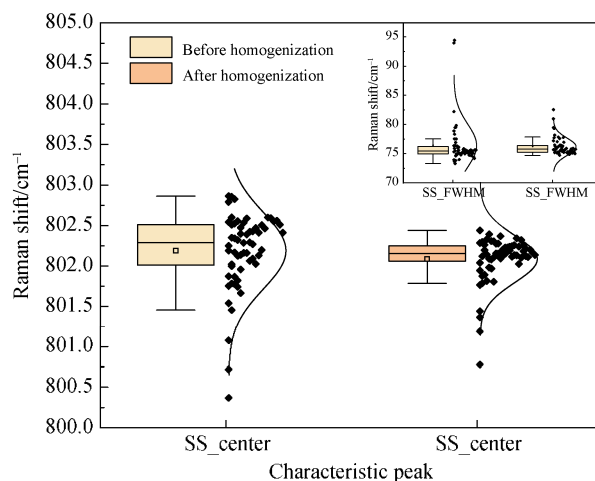


图7 SS 峰的峰中心及半峰宽对比

Fig. 7 Comparison of the peak center and half-width of SS peak

TO 峰的峰中心及半峰宽在均化前后的变化如图 8 所示。由图 8 可见，均化前 TO 峰的中心波数均值为 1053.68 cm^{-1} ，均化后的均值为 1054.00 cm^{-1} ，在均化前后没有明显变化，TO 峰对应于硅氧四面体的对称伸缩振动(Si—O 键的横向拉伸)，反映硅氧网络中桥氧原子(Si—O—Si)的横向振动模式。整体数据表现出均化前后该峰位变化趋势离散程度降低，该热处理对该峰的影响不明显。

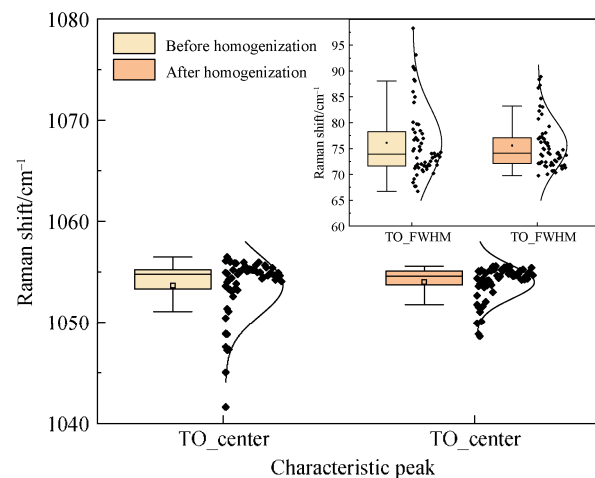


图8 TO 峰的峰中心及半峰宽对比

Fig. 8 Comparison of the peak center and half-width of TO peak

LO 峰的峰中心及半峰宽在均化前后的变化如图 9 所示。由图 9 可见, 均化前 LO 峰的中心波数均值为 1186.33 cm^{-1} , 均化后的均值为 1086.50 cm^{-1} , 在均化前后没有明显变化, LO 峰对应于硅氧四面体的反对称伸缩振动(Si—O 键的纵向拉伸), 涉及非桥氧原子(如缺陷或网络末端)的纵向振动。该峰的半峰宽在均化后整体数据变得更加集中, 箱线图的四分位数间距变窄, 说明均化对 Si—O 键的纵向拉伸有着一定的影响作用。

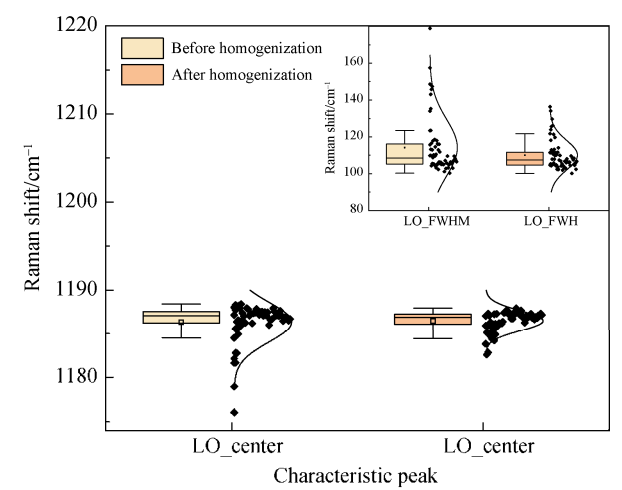


图 9 LO 峰的峰中心及半峰宽对比
Fig. 9 Comparison of the peak center and half-width of LO peak

在峰中心偏移箱线图中, 通过数据对比分析, 均化前样品峰中心更加离散, 在均化前, 各峰中心

数据点分布较为分散, 箱线图的箱体相对较宽, 且存在着离群点, 这表明均化前样品表面的结构波动大, 样本间差异明显, 说明未均化时石英玻璃表面体系内物质结构存在较大不均一性, 致使拉曼位移数据离散。

样品通过均化后, 数据点分布明显相对集中, 箱线图箱体变窄, 离群点减少, 说明均化处理使样本表面结构均一性增强, 体系内物质结构差异减小, 拉曼位移数据趋于稳定, 离散程度显著降低。均化前后中位数位置变化不大, 说明均化处理对各峰拉曼位移的中间值影响较小, 未显著改变数据的集中趋势位置。但结合离散程度变化可知, 均化后数据围绕中位数分布更集中。其中, 均化前后各指标描述性统计见表 1 和表 2。

对于各个峰位均化前后的变化趋势, 利用描述性统计对整体数据进行分析, 相同指标的均值(Mean)差异较小, 反映出指标在均化前后的总体水平相近。如表 1 中 SS_center 的均值为 802.19 cm^{-1} , 而表 2 中 SS_center 的均值为 802.09 cm^{-1} 。体现了均化前后, 表面的平均水平变化稳定。

中位数(Mean)与均值在部分指标上较为接近, 如 D0_center、R_center 等, 说明上述指标的数据分布相对较为对称; 而在某些指标上存在一定差异, 这意味着数据存在一定的偏态。如表 1 中 SS_FWHM, 均值为 76.44 cm^{-1} , 中位数为 75.51 cm^{-1} , 均值略大于中位数, 表明存在右偏态, 即有少数较大的值拉高了整体的均值。

表 1 均化前各个指标描述性统计
Table 1 Descriptive statistics of each indicator before normalization

Index	Count	Mean	Std	Min	25% percentile	Median	75% percentile	Max
D0_center	60.00	328.75	3.89	323.59	326.43	327.67	329.02	341.05
R_center	60.00	439.30	0.60	438.48	439.02	439.21	439.45	442.18
D1_center	60.00	490.10	0.18	489.78	489.93	490.15	490.23	490.62
D2_center	60.00	605.50	1.87	604.58	604.92	605.13	605.33	616.43
SS_center	60.00	802.19	0.47	800.37	802.02	802.29	802.51	802.86
D0_FWHM	60.00	291.04	5.62	264.80	289.60	292.44	294.41	298.52
R_FWHM	60.00	119.58	1.67	114.26	119.22	119.78	120.56	123.65
D1_FWHM	60.00	28.60	0.35	27.88	28.31	28.66	28.89	29.28
D2_FWHM	60.00	47.30	11.73	42.77	43.85	44.55	46.70	115.58
SS_FWHM	60.00	76.44	3.73	73.33	75.01	75.51	76.22	94.62
TO_center	60.00	1053.68	2.96	1041.62	1053.33	1054.79	1055.22	1056.48
TO_FWHM	60.00	76.10	6.90	66.74	71.66	73.94	78.19	98.28
LO_centei	60.00	1186.33	2.30	1176.05	1186.25	1187.07	1187.55	1188.40
LO_FWHM	60.00	114.13	15.43	100.28	105.28	108.51	116.06	178.79

标准差记为 Std, 它衡量了数据相对于均值的离散程度。表 1 中 D1_center 的标准差为 0.18 cm^{-1} , 相对较小, 说明该指标的数据较为集中在均值附近; 而 LO_FWHM 的标准差为 15.43 cm^{-1} , 相对较大, 表明该指标的数据分布较为分散。

各指标的最小值(Min)和最大值(Max)界定了数据的取值范围。如 D0_center 的最小值为 325.59 cm^{-1} , 最大值为 341.05 cm^{-1} , 取值范围的宽窄可以反映出

指标的变化幅度, 对于变化幅度大的指标, 会受到更多因素的影响, 需要进一步分析这些影响因素。

25%和 75%分位数进一步细化了数据的分布情况。通过观察四分位数间距(75% 分位数–25% 分位数), 可了解数据中间 50%的分布宽度。如表 2 中 D0_FWHM 的四分位数间距为 $295.96 \text{ cm}^{-1} - 294.68 \text{ cm}^{-1} = 1.28 \text{ cm}^{-1}$, 相对较小, 说明该指标中间 50%的数据分布较为紧凑。

表 2 均化后各个指标描述性统计

Table 2 Descriptive statistics of each indicator after normalization

Index	Count	Mean	Std	Min	25% percentile	Median	75% percentile	Max
D0_center	60.00	329.48	3.17	325.93	327.33	328.63	330.13	339.70
R_center	60.00	439.06	0.24	438.60	438.88	439.04	439.16	439.97
D1_center	60.00	489.99	0.09	489.75	489.93	489.99	490.05	490.19
D2_center	60.00	605.13	0.39	604.66	604.91	604.98	605.19	606.87
SS_center	60.00	802.09	0.29	800.78	802.07	802.15	802.25	802.44
D0_FWHM	60.00	295.26	1.36	291.86	294.68	295.30	295.96	299.05
R_FWHM	60.00	118.72	1.41	114.10	118.54	119.06	119.72	120.56
D1_FWHM	60.00	28.77	0.22	28.25	28.64	28.76	28.90	29.20
D2_FWHM	60.00	44.38	0.82	43.45	43.92	44.20	44.51	48.28
SS_FWHM	60.00	76.24	1.48	74.75	75.31	75.81	76.42	82.65
TO_center	60.00	1054.00	1.65	1048.58	1053.72	1054.58	1055.10	1055.59
TO_FWHM	60.00	75.60	4.78	69.78	72.13	74.14	77.05	88.89
LO_center	60.00	1186.50	1.15	1182.59	1186.11	1186.88	1187.24	1187.94
LO_FWHM	60.00	110.06	8.03	100.14	104.73	107.50	111.56	136.30

Std 是一种描述数据的离散程度的统计量^[27], 表示数据集合中每个数值与数据集平均值的偏离程度。Std 是方差的算术平方根。它的定义式为:

$$\zeta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2} \quad (10)$$

式中: ζ 为标准差; x_i 为第 i 个数据点; μ 为数据的均值; N 为数据点的总数。各峰指标在均化前后的标准差变化如图 10 所示。

均化前, LO_FWHM 和 D2_FWHM 的标准差分别为 15.43 、 11.73 cm^{-1} , 相对其他指标较大, 2 组数据的波动范围较大, 均值分别是 114.13 、 47.30 cm^{-1} ; 而 D1_center 的标准差仅为 0.18 cm^{-1} , 表明该指标的数据非常集中, 各数据点之间差异较小。在表 1 从最大值和最小值的差距也能看出类似情况, 如 LO_FWHM 最大值 178.79 cm^{-1} 与最小值 100.28 cm^{-1} 差距十分明显; D2_FWHM 最大值 115.58 cm^{-1} 与最小值 42.77 cm^{-1} 差距明显, 进一步证明 2 组数据均化前的离散性大。

均化后, D2_center 的标准差为 0.39 cm^{-1} , 较于均化前下降 79%; D2_FWHM 的标准差为 0.82 cm^{-1} ,

较于均化前下降 93%, LO_FWHM 的标准差为 8.03 cm^{-1} , 较于均化前下降了 48%, 各位置之间的数据波动明显降低, 而且对各指标的标准差统计发现,

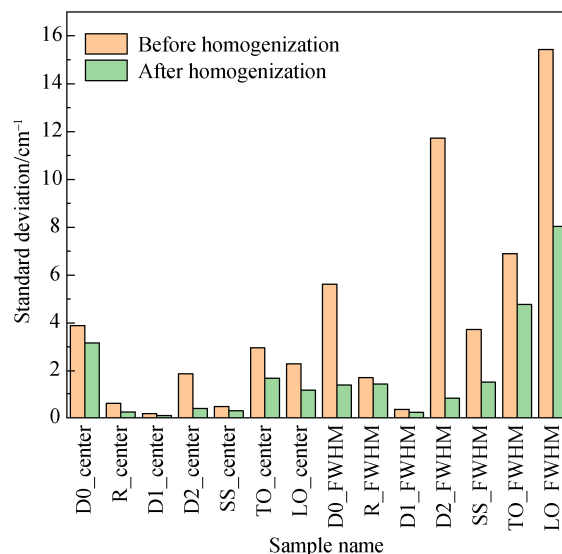


图 10 标准差均化前后变化

Fig. 10 Standard deviation—changes before and after homogenization

均有不同程度的降低, 其中, 对于 D2 峰的影响最大, D1 峰的影响最小。而 D1 峰、D2 峰又分别与结构中的四元硅氧环、三元硅氧环有关, 说明在同一样品表面, 均化工艺对于硅氧结构中的三元环的影响最大, Galeener 等^[28]认为, 三元环在石英玻璃中是预期的, 因为它们的 Si—O—Si 角度小于玻璃中的最低能量(最可能)角度。对产生这种环所需能量的估计更容易达到 D2 三元环的分配。同时所有环的硅氧键角趋于均值, 整体更加均一化。

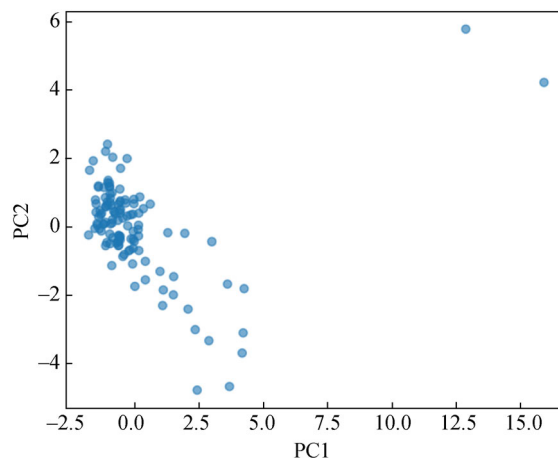
通过以上分析, 均化处理通过调整硅氧结构分子间相互作用等, 使体系更均匀。在拉曼光谱中体现为拉曼位移数据的离散度减小, 数据稳定性和重复性提高。这在材料分析、化学表征等领域意义重大, 有助于获取更可靠、准确的物质结构和成分信息。例如在材料合成中, 可通过均化处理优化材料性能, 使其更稳定、均一。石英玻璃在均化过程中, 在熔融状态下开始冷却时, 伴随着 Si—O 键的拉伸及断裂会产生三元硅氧环。在这种情况下, 含有更高能量拉伸后的 Si—O 键含量会随着结构的“冻结”而增加, 进而使 D2 峰的强度增强。这也就意味着此处单位体积内所包含的能量增多, 从而导致石英玻璃的局部密度增加^[29]。

2.2 PCA 算法结果

PCA 算法是一种使用最广泛的基于线性映射的特征提取技术, 该算法通过一定的变换将高维数据映射到一个新的低维空间, 使得任何数据投影的第 1 大方差在第 1 个坐标(称为第一主成分)上, 第 2 大方差在第 2 个坐标(第 2 主成分)上, 依此类推, 这些主成分能够反映绝大部分的变量信息^[30]。将各峰的峰中心及半峰宽进行统计, 利用 PCA 算法进行机器学习, 结果如图 11 和图 12 所示, 其中, 方差解释率统计如表 3 所示。

通过 PCA 可将多个材料性能参数简化为 2 个核心指标, 如图 11 所示。由图 12 可见, 载荷矩阵中主成分 PC1 分析中 D2_center=0.94, D2_width=0.88, 对于峰中心及半峰宽的变化, 在整个均化过程中, D2 峰的变化是引导整个数据发生变化第 1 因素。主成分 PC2 分析中 R_width=0.90。如表 3 所示, PC1 单独解释了 52% 的样本变异, 显示出了表面结构变化的核心驱动力来自表面体相缺陷(D2 峰)的变化。结合 PC2 补充解释的 20%, 两主成分累计覆盖 72% 的变异信息, 满足工程分析需求。特别值得注意的是, D2 峰参数(反映体相缺陷)在 PCA 中表现出接近 1 的显著载荷值, 这与拉曼光谱分析结果一致,

证实该缺陷特征在样品的均质化过程中受到的影响最为显著。



PC1 is first principal component; PC2 is second principal component.

图 11 基于 PCA 算法降维后的可视化结果

Fig. 11 Visualization results after dimensionality reduction based on the PCA algorithm

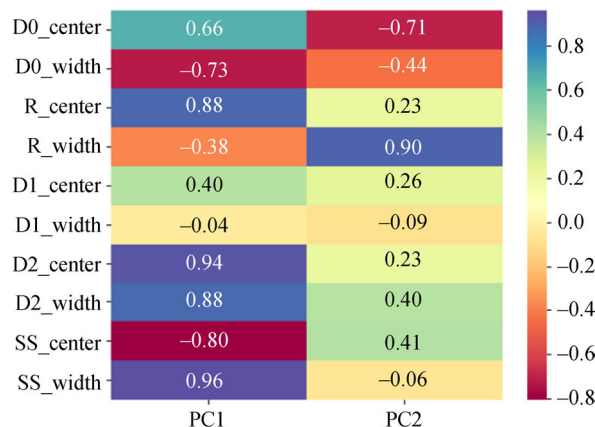


图 12 主成分载荷矩阵(其中: D0 峰在约 330 cm⁻¹ 位置)

Fig. 12 Principal component loading matrix(Where the D0 peak is located at approximately 330 cm⁻¹)

表 3 方差解释率统计表

Table 3 Statistical table of variance explanation rate

Principal component	Variance interpretation rate	Cumulative interpretation rate
PC1	0.523	0.523
PC2	0.199	0.722

3 结论

拉曼光谱通过探测硅氧网络中原子的振动模式(如 Si—O—Si 键角、环结构缺陷), 可精准表征石英玻璃均化前后的微观结构差异。具体而言: 对于结构均匀性分析, 通过峰中心离散度、半峰宽等参数, 量化玻璃表面及体相的结构均一性, 识别高应变区

(如三元环缺陷集中区域);在缺陷机制研究方面,借助 D1 峰(四元环)、D2 峰(三元环)缺陷特征峰,揭示均化过程中缺陷的迁移、重组规律,阐明热应力释放对结构弛豫的影响。最后结合 PCA 算法数据挖掘技术,建立拉曼参数与均化工艺的关联,为精准调控石英玻璃微观结构提供理论支撑。相关结论如下:

1) 均化前样品峰中心离散,表面结构边缘区域波动大,物质结构不均一;均化后数据点分布集中,表面结构均一性增强,拉曼位移数据趋于稳定,离散程度降低,且均化对各峰拉曼位移中间值影响小,数据围绕中位数分布更集中。均化处理可使体系更均匀,提高数据稳定性和重复性,利于获取可靠物质结构和成分信息,优化材料性能。

2) D1、D2 缺陷谱带强度变化可反映致密度变化,常用 D2 峰强度变化检测局部密度变化。均化后表面结构中的 D2_center、D2_FWHM 标准差分别降低了 79%、93%,表面的均一化程度显著增加。

3) PCA 算法分析得到 D2_center 的核心参数为 0.94,说明在整个均化过程中,D2 峰受到的影响占据整个拉曼峰变化的主导地位。

该研究范式突破了传统表征手段对高温结构演变解析的局限性,为玻璃材料的性能优化提供了“拉曼光谱数据挖掘”的跨学科研究方法。

(第二十七届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] 袁晶, 宋学富, 孙元成, 等. IV类石英玻璃光学均匀性影响因素研究[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(7): 2621–2628.
YUAN Jing, SONG Xuefu, SUN Yuancheng, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2023, 42(7): 2621–2628.
- [2] 袁晶. 热处理对IV类石英玻璃结构均匀性的影响[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2023.
YUAN Jing. Effect of heat treatment on structural uniformity of class IV Shi Ying glass [D]. Beijing: China Building Materials Research Institute, 2023.
- [3] MADER M, HAMBITZER L, SCHLAUTMANN P, et al. Melt-extrusion-based additive manufacturing of transparent fused silica glass[J]. Adv Sci, 2021, 8(23): 2103180.
- [4] KHYMYROV R S, PROTASOV C E, GRIGORIEV S N, et al. Crack-free selective laser melting of silica glass: Single beads and monolayers on the substrate of the same material[J]. Int J Adv Manuf Technol, 2016, 85(5): 1461–1469.
- [5] 隋梅, 孙元成, 宋学富, 等. CVD 合成石英玻璃的结构均匀性研究[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(22): 106–110.
SUI Mei, SUN Yuancheng, SONG Xuefu, et al. J Wuhan Univ Technol, 2010, 32(22): 106–110.
- [6] 向在奎, 王友军, 王玉芬, 等. 槽沉对合成石英玻璃光学均匀性的影响[J]. 中国建材科技, 2000, 9(1): 35–36.
XIANG Zaikui, WANG Youjun, WANG Yufen, et al. China Build Mater Sci Technol, 2000, 9(1): 35–36.
- [7] 王晶, 马千里, 刘忠义, 等. 大尺寸石英玻璃冷却过程的优化[J]. 工程热物理学报, 2020, 41(12): 3114–3121.
WANG Jing, MA Qianli, LIU Zhongyi, et al. J Eng Thermophys, 2020, 41(12): 3114–3121.
- [8] 孔敏, 隋梅, 王慧, 等. 高性能石英玻璃精密退火工艺研究[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(22): 149–152.
KONG Min, SUI Mei, WANG Hui, et al. J Wuhan Univ Technol, 2010, 32(22): 149–152.
- [9] 倪锐芳. 熔石英玻璃的 SBS 效应及界面结构对损伤过程影响研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
NI Ruifang. Study on SBS effect of molten Shi Ying glass and the influence of interface structure on damage process [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2015.
- [10] BUETTNER S, THIEME E, WEISSMANTEL S. Generation and characterization of fork gratings in fused silica[C]//Proceedings of the 11th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology. Lisbon, Portugal. SCITEPRESS - Science and Technology Publications, 2023: 40–45.
- [11] Sun Y, Du X, Zhang X, et al. Structural defects in ultra-low laser absorption fused silica[C]//Pacific-Rim Laser Damage, 2019.
- [12] 贺行洋, 代飞, 苏英, 等. 体相与表面结构对石英玻璃结构弛豫的影响[J]. 建材世界, 2016, 37(5): 1–3.
HE Xingyang, DAI Fei, SU Ying, et al. World Build Mater, 2016, 37(5): 1–3.
- [13] 汪永明. 石英玻璃热应力的形成及热处理过程研究[D]. 燕山大学, 2023.
WANG Yongming. Study on the formation of thermal stress and heat treatment process of Shi Ying glass [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2023.
- [14] HEHLEN B. Inter-tetrahedra bond angle of permanently densified silicas extracted from their Raman spectra[J]. J Phys Condens Matter, 2010, 22(2): 025401.
- [15] JURCA S, CHEN H, SEN S. Structural, shear and volume relaxation in a commercial float glass during aging[J]. J Non Cryst Solids, 2022, 589: 121650.
- [16] ZHANG T H, ZHAO L J, CHENG J, et al. Role of fictive temperature distribution involved in CO₂ laser polishing of fused silica and its optimization for achieving even heat-affected zones[J]. Appl Surf Sci, 2024, 670: 160605.
- [17] JANNOTTI P, SUBHASH G, ZHENG J, et al. Measurement of microscale residual stresses in multi-phase ceramic composites using Raman spectroscopy[J]. Acta Mater, 2017, 129: 482–491.
- [18] 王振林. 玻璃分析技术测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2021: 93.
- [19] HEILI M, POUMELLE B, BUROV E, et al. The dependence of Raman defect bands in silica glasses on densification revisited[J]. J Mater Sci, 2016, 51(3): 1659–1666.
- [20] 刘华松, 罗征, 刘幕霄, 等. SiO₂ 薄膜 TO 与 LO 振动模式的数值研究[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(11): 3746–3750.
LIU Huasong, LUO Zheng, LIU Muxiao, et al. Infrared Laser Eng, 2014, 43(11): 3746–3750.
- [21] WALRAFEN G E, KRISHNAN P N. Model analysis of the Raman spectrum from fused silica optical fibers[J]. Appl Opt, 1982, 21(3): 359–360.
- [22] NEWTON, M.D., GIBBS, G.V. Ab initio calculated geometries and charge distributions for H₄SiO₄ and H₆Si₂O₇ compared with

- experimental values for silicates and siloxanes[J]. *Phys Chem Minerals*, 1980(6): 221–246.
- [23] GALEENER F L. Planar rings in vitreous silica[J]. *J Non Cryst Solids*, 1982, 49(1/3): 53–62.
- [24] GIBBS G V, MEAGHER E P, NEWTON M D, et al. 9-A Comparison of Experimental and Theoretical Bond Length and Angle Variations for Minerals, Inorganic Solids, and Molecules[M]. Australia: Academic Press, 1981: 195–225.
- [25] Schuster A. An introduction to the theory of optics[M]. London, 1904: 11.
- [26] GEISSBERGER A E, GALEENER F L. Raman studies of vitreous SiO₂ versus fictive temperature[J]. *Phys Rev B*, 1983, 28(6): 3266–3271.
- [27] 陈希孺. 概率论与数理统计[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009.
- [28] GALEENER F L, GEISSBERGER A E, OGAR G W, et al. Vibrational dynamics in isotopically substituted vitreous GeO₂[J]. *Phys Rev B*, 1983, 28(8): 4768–4773.
- [29] REVESZ A G, WALRAFEN G E. Structural interpretations for some Raman lines from vitreous silica[J]. *J Non Cryst Solids*, 1983, 54(3): 323–333.
- [30] 张亮. 基于 PCA 和 SVM 的高光谱遥感图像分类研究[J]. *光学技术*, 2008, 34(增刊 1): 184–187.
- ZHANG Liang. *Opt Tech*, 2008, 34(Suppl 1): 184–187.

Homogenizing Mechanism of Silica Glass via Data Mining of Raman Spectra

ZHOU Lisheng¹, SUN Yuancheng¹, DU Xiurong¹, WANG Siyu^{1,2}, LIU Xing¹, CHEN Zhiwei^{1,3}, SUN Pengbo¹,
YANG Yanan¹, LI Yingjiang¹, LI Xingyu¹

(1. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China; 2. School of Materials and Microelectronics, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Extended Abstract

Introduction Quartz glass is a type of inorganic amorphous material prepared by ultra-clean high-temperature melting process with high-purity natural quartz or synthetic silicon compounds as raw materials, having an outstanding physical and chemical property. This material possesses superior optical performance, extreme thermal stability, ultra-low thermal conductivity, and superior dielectric properties. In the development of optoelectronic technology industry in China, quartz glass with its unique synergy of physical and chemical parameters becomes a strategic basic material in the field of optoelectronic devices. The feature size of devices is in a hundred-micron scale based on the iterative evolution of microelectromechanical systems and wafer-level packaging technologies, further demanding a deeper analysis of the surface structure of quartz glass.

Methods The glass was firstly prepared in a deposition furnace, and then heated in a high-temperature homogenization furnace at 1800 °C for 2 h. Afterwards, the glass was cooled to room temperature and discharged. The glass before and after homogenization was cut and polished to obtain glass samples with the sizes of 200 mm×200 mm×5 mm. Starting from the first point position in the upper left corner, some points were taken at intervals of 20 mm in all the directions (*i.e.*, up, down, left, and right) for the analysis of Raman spectroscopy. In addition, the PCA algorithm was utilized for data dimensionality reduction and visualization, and the results of the changes in peak center and half-peak width were also analyzed.

Results and discussion Before homogenization, the standard deviations of LO_FWHM and D2_FWHM are 15.43 cm⁻¹ and 11.73 cm⁻¹ respectively, which are relatively larger than those of other indicators. The fluctuation range of the two sets of data is also larger, with the mean values of 114.13 cm⁻¹ and 47.30 cm⁻¹, respectively. The standard deviation of D1_center is only 0.18 cm⁻¹, indicating that the data for this indicator are concentrated, with small differences between each data point. The difference between the maximum and minimum values is also similar. For instance, the maximum value of LO_FWHM is 178.79 cm⁻¹ and the minimum value is 100.28 cm⁻¹; the maximum value of D2_FWHM is 115.58 cm⁻¹ and the minimum value is 42.77 cm⁻¹. This further indicates that the dispersion before homogenization of the two sets of data is large.

After homogenization, the standard deviation of D2_center is 0.39 cm⁻¹, which is decreased by 79%, compared to that before homogenization. The standard deviation of D2_FWHM is 0.82 cm⁻¹, which is decreased by 93%, compared to that before homogenization. The standard deviation of LO_FWHM is 8.03 cm⁻¹, which is decreased by 48%, compared to that before homogenization. The data fluctuations between different positions significantly reduce, and the standard deviation statistics for each indicator also show a certain degree of reduction. Among them, the influence of D2 peak is dominant, and the influence of D1 peak is subordinate. The D1 peak and D2 peak are respectively related to the tetra-siloxane ring and tri-siloxane ring in the structure. This indicates that on the same sample surface, the homogenization process has a dominant impact on the tri-siloxane ring in the silicon-oxygen structure. The tri-siloxane ring is expected in quartz glass because their Si—O—Si angle is less than the lowest energy (most likely) angle in the glass. The estimation of the energy required to generate such rings is more likely to reach the distribution of the D2 tri-siloxane ring. Also, the silicon—oxygen bond angles of all rings tend to be averaged, and the overall is more normalized.

Conclusions The Raman spectroscopy could precisely characterize the microscopic structural differences of quartz glass before and after homogenization *via* detecting the vibration modes of atoms in the silicon-oxygen network (*i.e.*, Si—O—Si bond angles and ring

structure defects). For the analysis of structural uniformity, some parameters such as peak center dispersion and half-width were used to quantify the structural uniformity of the glass surface and bulk phase, and to identify high-strain areas (*i.e.*, the regions with concentrated trimer ring defects). In the study of defect mechanisms, the D1 peak (tetramer ring) and D2 peak (trimer ring) defect characteristic peaks were utilized to reveal the migration and recombination laws of defects during homogenization, and to clarify the influence of thermal stress release on structural relaxation. Finally, combined with the data mining technology of the PCA algorithm, a correlation between the Raman parameters and homogenization processes was established, thus providing a theoretical support for precisely regulating the microscopic structure of quartz glass.

Keywords quartz glass; homogenization; Raman scattering; principal components analysis; microstructure