



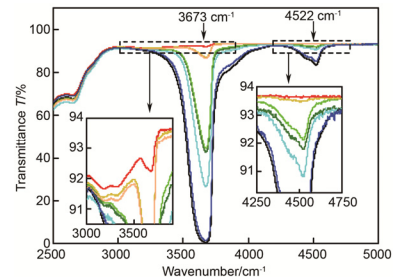
# 傅里叶变换红外光谱测量熔石英中宽范围的 Si—OH 含量

周江宁<sup>1,2</sup>, 李斌成<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>中国科学院光电技术研究所, 成都 610209;

<sup>2</sup>中国科学院大学, 北京 100049;

<sup>3</sup>电子科技大学光电信息学院, 成都 610054



**摘要:** 傅里叶变换红外光谱法被广泛应用于融石英 Si—OH 含量测量中。然而, 低 Si—OH 含量下水吸收峰的干扰和高 Si—OH 含量下吸收峰饱和限制了测量范围。使用傅里叶变换红外光谱法测量不同 Si—OH 含量和厚度的熔石英样品在 2500 cm<sup>-1</sup>~5000 cm<sup>-1</sup> 波段的透过率, 消除水分子吸收带对 3673 cm<sup>-1</sup> 波数 Si—OH 吸收峰的干扰; 分别使用 3673 cm<sup>-1</sup> 和 4522 cm<sup>-1</sup> 峰对不同样品的 Si—OH 含量、均方根误差, 以及 3673 cm<sup>-1</sup> 和 4522 cm<sup>-1</sup> 峰的检测限进行计算。结合实验结果和比尔定律, 建立 Si—OH 浓度、样品厚度、测量透过率误差与测量浓度误差之间的关联模型。根据模型, 在 2 mm 厚度时使用 3673 cm<sup>-1</sup> 吸收峰测量 Si—OH 含量小于 8.17×10<sup>-4</sup> 的样品, 使用 4522 cm<sup>-1</sup> 弱吸收峰测量 Si—OH 含量大于 8.17×10<sup>-4</sup> 的样品, 可优化测量精度和扩大测量动态范围, 实现 2 mm 厚度时熔石英(0.4~10000)×10<sup>-6</sup> 大范围 Si—OH 含量测量。

**关键词:** 傅里叶变换红外光谱; 熔石英; Si—OH; 测量动态范围

中图分类号: O433.1

文献标志码: A

## Measurement of Si—OH content in fused silica with extended dynamic range by Fourier transform infrared spectroscopy

Jiangning Zhou<sup>1,2</sup> and Bincheng Li<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610209, China; <sup>2</sup>Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; <sup>3</sup>School of Optoelectronic Information, University of Electronic and Science and Technology of China, Chengdu 610054, China

**Abstract:** Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy Si—OH group is widely used in Si—OH content measurement of fused silica optics. However, the measurement accuracy is influenced by water molecular absorption bands in low Si—OH content samples and absorption saturation in high Si—OH content samples, leading to limited measurement range. FTIR spectroscopy is employed to measure 2500~5000 cm<sup>-1</sup> transmittance spectra of fused silica samples with different OH contents and thicknesses. The interference of water molecular absorption band to 3673 cm<sup>-1</sup> is eliminated. Then Si—OH contents, corresponding measurement errors and limits of detection at 3673 cm<sup>-1</sup> and 4522 cm<sup>-1</sup> bands are calculated. Based on the experimental results and Beer's law, a model to correlate Si—OH content, sample thickness, measurement error of transmittance, and measurement error of Si—OH content is established. From this model, by using 3673 cm<sup>-1</sup> band for fused silica samples with Si—OH content less than 8.17×10<sup>-4</sup> and 4522 cm<sup>-1</sup>

收稿日期: 2017-07-21; 收到修改稿日期: 2017-09-11

\*E-mail: bcli@uestc.edu.cn

band for samples with Si—OH content more than  $8.17 \times 10^{-4}$  to measure the Si—OH content, a dynamic range from  $0.4 \times 10^{-6}$  to  $10^{-2}$  Si—OH can be achieved with optimized accuracy for fused silica samples with 2 mm thickness.

**Keywords:** Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy; fused silica; Si—OH; measurement dynamic range

**DOI:** 10.3969/j.issn.1003-501X.2017.10.008

**Citation:** *Opto-Elec Eng*, 2017, **44**(10): 997–1003

## 1 引言

Si—OH 是熔石英材料中的一种常见缺陷,对光学性能和材料的结构有极大影响。在紫外石英中, Si—OH 键可以降低熔石英内张力结构和氧缺陷的浓度,同时 Si—OH 在大于 7.4 eV 才具有明显吸收<sup>[1]</sup>,适当含量的 Si—OH 可以改善紫外石英的光学性能。然而,在深紫外光源照射下 Si—OH 会分解<sup>[2]</sup>,并产生在 4eV~7.8 eV 具有连续吸收带的非桥氧缺陷(吸收截面大于  $1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ )<sup>[3]</sup>。另外,在低能量密度的深紫外光照下, Si—OH 含量过低的材料会由于大量张力结构的存在产生更强的散射吸收<sup>[4]</sup>。而在过高 Si—OH 含量的熔石英材料中, Si—OH 导致材料在深紫外光源照射下发生明显的膨胀并影响折射率<sup>[5]</sup>。所以在紫外熔石英光学材料中,过低或过高 Si—OH 含量均会影响材料的光学性能。而在红外石英中,由于 Si—OH 结构的振动基频在  $1.5 \mu\text{m} \sim 3.0 \mu\text{m}$ ,在红外区域(特别是  $2.7 \mu\text{m}$ )<sup>[6]</sup>有较强的吸收峰。为了提升熔石英材料的红外透过率需要抑制其 Si—OH 含量<sup>[7]</sup>。例如应用于激光干涉引力波探测项目 CEO600 中的分束片基片,需要将 Si—OH 含量控制到小于  $5 \times 10^{-5}$  才能保证材料在 1064 nm 的吸收小于  $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ <sup>[8]</sup>。因此,熔石英材料中 Si—OH 含量需要根据不同的用途进行精确控制,准确测量熔石英中的 Si—OH 含量对提升材料光学性能有重要意义。

对于 Si—OH 含量大于  $1 \times 10^{-6}$  的熔石英材料,可通过拉曼散射谱和红外吸收谱两种方法对 Si—OH 含量进行测量<sup>[9]</sup>。拉曼散射谱方法通过测量 Si—OH 振动对应的约  $3690 \text{ cm}^{-1}$  拉曼散射峰获得 Si—OH 含量<sup>[10]</sup>,需要使用标准样品或样品本身的网格拉曼散射峰进行标定<sup>[11]</sup>。红外吸收谱方法则通过直接测量 Si—OH 振动对应的  $3673 \text{ cm}^{-1}$  红外吸收峰获得 Si—OH 含量<sup>[12]</sup>。相比于拉曼散射谱方法,红外吸收谱方法不受样品荧光和材料局部激发光照射加热干扰,因此被广泛用于熔石英材料的 Si—OH 含量测量当中。

然而,在直接使用  $3673 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰测量熔石英材料的 Si—OH 含量时,过低或过高的 Si—OH 含量都会使测量误差显著上升。当测量低 Si—OH 含量熔石英样

品时,由于  $3673 \text{ cm}^{-1}$  峰附近存在水分子吸收带 ( $3450 \text{ cm}^{-1} \sim 3220 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[13]</sup>,使用  $3673 \text{ cm}^{-1}$  峰直接测量 Si—OH 含量很容易受到水吸收带的干扰;而当测量高 Si—OH 含量熔石英样品时, $3673 \text{ cm}^{-1}$  峰的吸收饱和会导致测量精度严重降低,在 Si—OH 含量过高时甚至无法测量,因此一般用于测量 Si—OH 含量为  $(1 \sim 10^3) \times 10^{-6}$  的样品。除了  $3673 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰, Si—OH 在  $4522 \text{ cm}^{-1}$  还存在一个未与其他吸收带混叠的吸收峰,由于该吸收峰的吸收系数较弱,一般不被应用于 Si—OH 含量测量中。本文通过测量不同 Si—OH 含量和厚度的熔石英样品在  $2500 \text{ cm}^{-1} \sim 5000 \text{ cm}^{-1}$  波段的透过率,使用 Si—OH 的  $3673 \text{ cm}^{-1}$  峰和  $4522 \text{ cm}^{-1}$  峰测量 Si—OH 含量并对结果进行比较,建立了一个透过率与 Si—OH 含量测量相对误差的模型。通过消除水吸收带的干扰和使用  $4522 \text{ cm}^{-1}$  峰避免饱和现象,扩展了 Si—OH 含量的测量范围。在 2 mm 厚度时,将 Si—OH 含量的测量范围从  $(6.0 \sim 1810.0) \times 10^{-6}$  扩展至  $(0.4 \sim 10000.0) \times 10^{-6}$ 。

## 2 理论

根据 Beer-Lambert 定律,当光束穿过被测样品时,在光散射可被忽略的情况下,透过率  $T$  与缺陷浓度  $C$  之间的关系可表示为

$$T = 10^{(-A)} = 10^{(-\varepsilon \times l \times C)}, \quad (1)$$

式中: $\varepsilon$  为缺陷对应的摩尔吸光系数( $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ), $l$  为样品厚度( $\text{cm}$ )。Davis<sup>[15]</sup>使用热处理下 III 型熔石英中 Si—OH 的损失重量标定得到  $3673 \text{ cm}^{-1}$  和  $4522 \text{ cm}^{-1}$  峰的摩尔吸光系数分别为  $\varepsilon_{3673} = (77.50 \pm 1.5) \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ <sup>[12]</sup> 和  $\varepsilon_{4522} = (1.53 \pm 0.03) \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。厚度  $l$  可通过两种方法得到:1) 直接测量,2) 测量熔石英网格在  $1700 \text{ cm}^{-1} \sim 2250 \text{ cm}^{-1}$  振动带获得样品厚度信息<sup>[14]</sup>。由于 Si—O 振动带吸收较强,该方法一般用于几百微米厚度的薄样品测量。将厚度  $l$ 、摩尔吸光系数  $\varepsilon$ 、材料密度  $\rho$  ( $\sim 2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) 和 OH 的相对分子质量  $M_{\text{OH}}$  ( $\sim 17.0 \text{ g}/\text{mol}$ ) 代入式(1)可以计算出样品 Si—OH 的浓度  $C$  (单位  $10^{-6}$ ):

$$C = 1000 \times M \times A / (\varepsilon \times l \times \rho). \quad (2)$$

### 3 实验结果

实验测量了 9 种高纯熔石英材料样品(Si—OH 含量在  $(0\sim 1100)\times 10^{-6}$  范围,金属杂质含量均远小于  $2\times 10^{-5}$ )。其中 8 种熔石英样品来自 Heraeus 公司,为直径 25.0 mm、厚度 2.0 mm 的熔石英基片(Infrasil 302、Spectrosil 2000、Herasil 3、Herasil 102、HOQ 310、Suprasil 711、Suprasil 501 和 Suprasil 401),另 1 种来自 Corning 公司(Corning 7980)为直径 25.0 mm,厚度分别为 2.0 mm、4.0 mm、6.0 mm 和 8.0 mm 的熔石英基片。使用傅里叶变换红外光谱仪(PerkinElmer Frontier)测量样品在  $2500\text{ cm}^{-1}\sim 5000\text{ cm}^{-1}$  的透过率,光谱分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ 。在样品测量前,先测量背景以消除环境中  $\text{CO}_2$  和水汽的干扰。每一种样品重复测量 30 次。

图 1 为 9 种 2.0 mm 厚样品在  $2500\text{ cm}^{-1}\sim 5000\text{ cm}^{-1}$  波段的透过率。在  $3673\text{ cm}^{-1}$  和  $4522\text{ cm}^{-1}$  有两个非常明显的吸收峰,对应为 Si—OH 的两个吸收带。在  $3673\text{ cm}^{-1}$  附近,除了 Si—OH 吸收峰,还存在峰值位置约为  $3190\text{ cm}^{-1}$  的水分子吸收带<sup>[13]</sup>。由于水分子吸收带的存在,通过  $3673\text{ cm}^{-1}$  峰测量得到的 Si—OH 含量会偏高约  $2.0\times 10^{-6}$ ,因此使用  $3673\text{ cm}^{-1}$  峰测量低 Si—OH 含量样品时,水分子吸收带会严重影响 Si—OH 含量的测量精度,其影响必须消除。

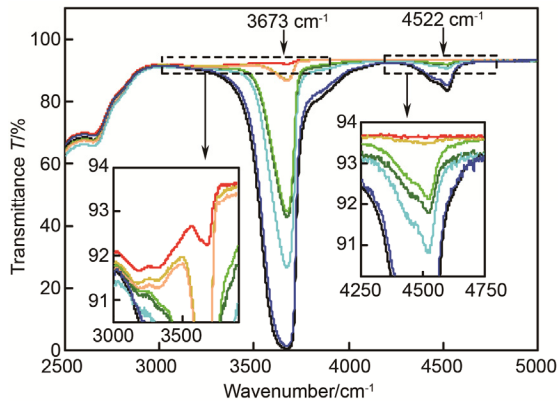


图 1 9 种 2.0 mm 厚熔石英样品在  $2500\text{ cm}^{-1}\sim 5000\text{ cm}^{-1}$  波数 30 次测量平均后的透过光谱。样品按 Si—OH 吸收峰强度由高到低分别为: Infrasil 302、HOQ 310、Suprasil 711、Suprasil 501、Herasil 3、Suprasil 401、Herasil 102、Corning 7980 和 Spectrosil 2000。

Fig. 1 Transmittance spectra of 9 fused silica samples with 2.0 mm thickness at  $2500\text{ cm}^{-1}\sim 5000\text{ cm}^{-1}$  wavenumber measured 30 times. The results show Si—OH absorption bands with the absorption intensity becoming smaller: Infrasil 302, HOQ 310, Suprasil 711, Suprasil 501, Herasil 3, Suprasil 401, Herasil 102, Corning 7980, Spectrosil 2000.

图 2 为不同厚度 Corning7980 熔石英样品在  $2500\text{ cm}^{-1}\sim 5000\text{ cm}^{-1}$  波段的透射谱。随着样品厚度的增加,  $4522\text{ cm}^{-1}$  和  $3673\text{ cm}^{-1}$  波数的透过率显著下降。由于 Si—OH 在  $3673\text{ cm}^{-1}$  峰的摩尔吸光系数较高,厚度大于等于 4.0 mm 时熔石英样品  $3673\text{ cm}^{-1}$  处的透过率已经接近 0,呈明显饱和状态。因此,仅使用  $3673\text{ cm}^{-1}$  吸收峰无法对高 Si—OH 含量及厚的熔石英样品进行测量,而此时则可使用  $4522\text{ cm}^{-1}$  峰进行测量。

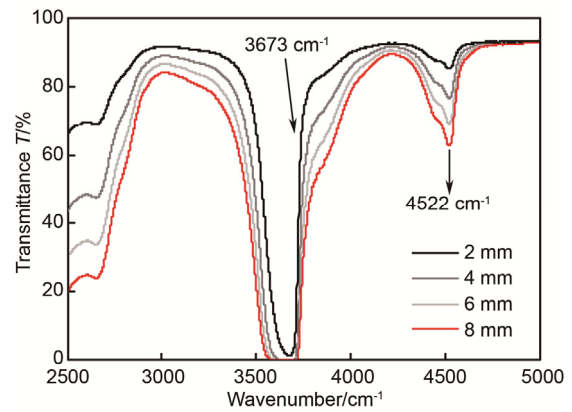


图 2 不同厚度 Corning7980 熔石英样品在  $2500\text{ cm}^{-1}\sim 5000\text{ cm}^{-1}$  波数 30 次测量平均后的透射谱。

Fig. 2 Transmittance spectra of Corning7980 samples with different thicknesses at  $2500\text{ cm}^{-1}\sim 5000\text{ cm}^{-1}$  wavenumber measured 30 times.

### 4 数据分析

#### 4.1 $3673\text{ cm}^{-1}$ 波数水分子吸收带影响的消除

在所有样品的  $3000\text{ cm}^{-1}\sim 3100\text{ cm}^{-1}$  波段,水分子吸收带均未被 Si—OH 吸收峰覆盖(图 1),因此可使用该波段的透过率和水吸收带的线型得到混叠区域水分子的透射谱。由于低 Si—OH 含量样品的 Si—OH 吸收峰对混叠的影响较弱,通过高斯拟合低 Si—OH 含量样品在  $3000\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  波段的吸光度谱可得到水吸收带的线型。图 3 给出了 9 种 2.0 mm 厚样品实际测量(实线)和水吸收带(虚线)的透过率谱。在  $3673\text{ cm}^{-1}$  波数,使用实线与虚线的透过率之比计算吸光度可消除水吸收带的影响。

由于  $4522\text{ cm}^{-1}$  峰未被其他吸收峰覆盖,可用  $4522\text{ cm}^{-1}$  峰的测量结果评价水吸收带消除前后  $3673\text{ cm}^{-1}$  峰测量误差的变化情况。对低 Si—OH 含量的 Suprasil 501 样品,使用  $4522\text{ cm}^{-1}$  峰测量 Si—OH 含量为  $C_{4522\_S501}=4.96\times 10^{-5}$ ,直接使用  $3673\text{ cm}^{-1}$  峰测量 Si—OH 含量为  $C_{3673\_S501}=5.25\times 10^{-5}$ ,去除水吸收带影响

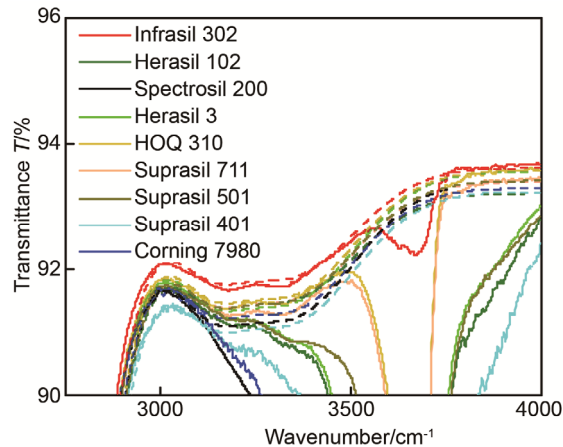


图3 9种2.0 mm厚熔石英样品在2750 cm<sup>-1</sup>~4000 cm<sup>-1</sup>波数的实测透射谱(实线)和水分子透射谱(虚线).

Fig. 3 Transmittance spectra (full line) and resolved water molecule band (dotted line) of 9 fused silica samples with 2.0 mm thickness at 2750 cm<sup>-1</sup>~4000 cm<sup>-1</sup> wavenumber.

后,使用3673 cm<sup>-1</sup>峰测量Si—OH含量为 $C_{3673\_S501}=5.09 \times 10^{-5}$ 。相比于直接使用3673 cm<sup>-1</sup>峰计算,去除水吸收带影响后的计算值降低了 $1.6 \times 10^{-6}$ ,比4522 cm<sup>-1</sup>峰的相对偏差下降了约2.5%。考虑到Si—OH含量更低的样品中,水分子吸收带造成的相对测量误差更大。对Si—OH含量远小于 $5 \times 10^{-5}$ 的样品,消除水分子吸收峰后3673 cm<sup>-1</sup>的相对测量误差会远小于未处理时的相对误差值。

#### 4.2 Si—OH含量的计算

使用文献[15]中两个吸收峰的摩尔吸光系数和式(2),可得到各样品的Si—OH含量。表1给出厚度2 mm的9种样品在两个吸收峰的吸光度、Si—OH含量和三

种样品(Infracil 302, Herasil 102及Spectrosil 2000)30次测量吸光度以及Si—OH含量的均方根误差,其中Herasil 102、HOQ 310和Suprasil 711样品在4522 cm<sup>-1</sup>峰的吸收太弱,无法测量。除去这3种样品,厚度2 mm的6种样品的3673 cm<sup>-1</sup>峰与4522 cm<sup>-1</sup>峰吸光度呈线性关系(图4),吸光度之比为50.0,与文献值50.6<sup>[12,15]</sup>非常吻合。由于石英样品的Si—OH含量无法直接测量,难以直接获得浓度真值,因此将3673 cm<sup>-1</sup>峰(去除水吸收带)30次测量计算的Si—OH含量均值作为浓度参考值。根据式(2),浓度参考值的不确定度受透过率、厚度和Si—OH的摩尔消光系数(干燥失重法标定得到<sup>[15]</sup>)的不确定度影响,计算得到的相对不确定度约为2.9%。表1给出30次独立测量下不同样品的测量

表1 9种2 mm熔石英样品3673 cm<sup>-1</sup>和4522 cm<sup>-1</sup> Si—OH吸收峰的吸光度A和对应的Si—OH含量C。其中“n. d.”为未检测到。

Table 1 Absorbance A and corresponding Si—OH content C calculated via 3673 cm<sup>-1</sup> and 4522 cm<sup>-1</sup> absorption bands for 9 fused silica samples with 2 mm thickness. “n. d.” represents not detectable.

	$A_{3673}$	$C_{3673}/10^{-6}$	$A_{4522}$	$C_{4522}/10^{-6}$
Infracil 302	0.0046±0.0003	2.4±0.2	n. d.	n. d.
Herasil 102	0.3623±0.0008	180.6±5.6	0.0074±0.0002	186.8±9.3
Spectrosil 2000	2.3146±0.0322	1153.9±49.5	0.0465±0.0003	1174.3±40.2
Herasil 3	0.341	170.1	0.007	172.0
HOQ 310	0.024	12.1	n. d.	n. d.
Suprasil 711	0.027	13.3	n. d.	n. d.
Suprasil 501	0.102	50.9	0.002	49.6
Suprasil 401	0.546	272.2	0.011	274.6
Corning 7980	1.853	923.7	0.039	991.5

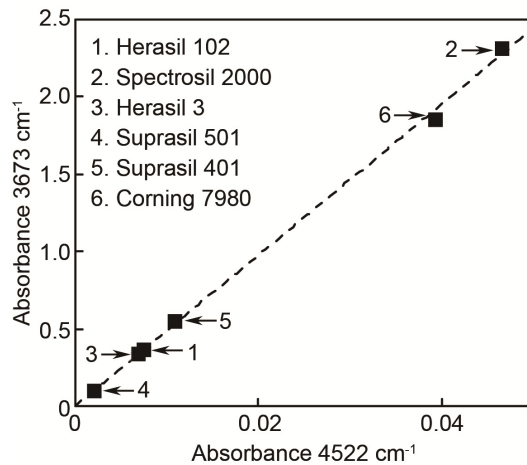


图 4 6 种样品中 3673 cm<sup>-1</sup>峰和 4522 cm<sup>-1</sup>峰的吸光度对比图。

Fig. 4 Measured absorbance values at 3673 cm<sup>-1</sup> and 4522 cm<sup>-1</sup> of 6 fused silica samples.

误差,比较不同样品的测量误差,使用 3673 cm<sup>-1</sup>峰和 4522 cm<sup>-1</sup>峰测量的均方根误差随样品 Si—OH 含量增加而增加。由于 3673 cm<sup>-1</sup>峰的摩尔吸光系数远高于 4522 cm<sup>-1</sup>峰,3673 cm<sup>-1</sup>峰相比于 4522 cm<sup>-1</sup>峰在高 Si—OH 含量时更容易饱和。因此,使用 3673 cm<sup>-1</sup>峰测量的均方根误差随 Si—OH 含量的变化非常明显,而使用 4522 cm<sup>-1</sup>峰测量的均方根误差在不同 Si—OH 含量样品中的变化并不明显。

由于 3673 cm<sup>-1</sup>峰在厚度大于等于 4.0 mm 的样品中已明显饱和(图 2),仅使用 4522 cm<sup>-1</sup>峰对不同厚度的 Corning 7980 熔石英样品中 Si—OH 含量进行测量。四种厚度样品的 Si—OH 含量分别为:  $C_{2\text{ mm}}=(991.5\pm 5.6)\times 10^{-6}$ 、 $C_{4\text{ mm}}=(983.0\pm 3.3)\times 10^{-6}$ 、 $C_{6\text{ mm}}=(992.3\pm 2.0)\times 10^{-6}$ 、 $C_{8\text{ mm}}=(979.1\pm 1.7)\times 10^{-6}$ 。四种厚度样品测量的 Si—OH 含量非常接近(相对偏差<0.6%),而测量均方根误差与厚度呈反比。考虑到 4522 cm<sup>-1</sup>峰的吸光度误差  $dA$  在不同透过率的样品中变化不明显,根据式(1),测量均方根误差可表示为  $dA/(l\times \epsilon)$ ,与样品厚度成反比。因此,在吸收峰未饱和时,适当增加样品厚度可减小测量误差,提升检测精度。

#### 4.3 检测限

根据 IUPAC 标准<sup>[16]</sup>,检测限(limit of detection, LOD)定义为使用一种给定的测量方法能够合理检测到的最小值  $x_L$ (一般用浓度或质量来表示):

$$x_L = \bar{x}_{bi} + k \cdot s_{bi}, \quad (3)$$

式中  $\bar{x}_{bi}$  为多次空白测量的平均值,  $s_{bi}$  为多次空白测量对应的均方根误差,  $k$  为根据置信区间选择的因子。通

常选取置信区间的 95%(对应  $k=3$ )来计算检测限。

当厚度  $l=2.0$  mm 时,选取 OH 含量最低的 Infrasil 302 样品作为空白样品对检测限进行评估。由于吸光度与浓度成正比,首先将透过率谱转化为吸光度谱(如图 5 所示)。结合式(2)可得两个吸收峰 30 次空白测量的标准差。代入式(3)得到 2.0 mm 样品在 3673 cm<sup>-1</sup>和 4522 cm<sup>-1</sup> 的检测限分别为:  $x_{L3673}=4\times 10^{-7}$  和  $x_{L4522}=1.37\times 10^{-5}$ 。由于 3673 cm<sup>-1</sup>峰的摩尔吸光系数远大于 4522 cm<sup>-1</sup>峰,3673 cm<sup>-1</sup> 的检测限明显低于 4522 cm<sup>-1</sup>峰。

结合 4.2 节中的讨论,测量均方根误差随厚度  $l$  增加而减小,因此检测限与样品厚度有关。不同厚度 Conning 7980 样品在 4522 cm<sup>-1</sup> 峰的检测限分别为:  $x_{L2\text{ mm}}=1.67\times 10^{-5}$ 、 $x_{L4\text{ mm}}=1.0\times 10^{-5}$ 、 $x_{L6\text{ mm}}=6.0\times 10^{-6}$ 、 $x_{L8\text{ mm}}=5.1\times 10^{-6}$ 。其中  $x_{L2\text{ mm}}$  与 2.0 mm 厚 Infrasil 302 样品的计算结果( $x_{L4522}=1.37\times 10^{-5}$ )接近。可以推断检测限与样品厚度呈反比,增加样品厚度可提高各吸收峰的检测限。

#### 4.4 测量范围的扩展

实验结果显示样品 Si—OH 含量  $C$  和厚度  $l$  会影响 Si—OH 含量测量的均方根误差,从而影响测量范围。为了讨论这些参数对测量范围的影响,使用比尔定理建立浓度均方根误差与测量透过率之间的理论模型对实验数据进行分析。假设透过率  $T$  的测量均方根误差为  $dT$ ,根据式(1),浓度  $C$  的均方根误差  $dC$  为  $dC = C \times dT / [T \times \lg(T)] = 10^{(\epsilon \times l \times C)} \times dT / (\epsilon \times l)$ 。 (4)

在  $dT$  不变的情况下,样品的 Si—OH 浓度  $C$  较低

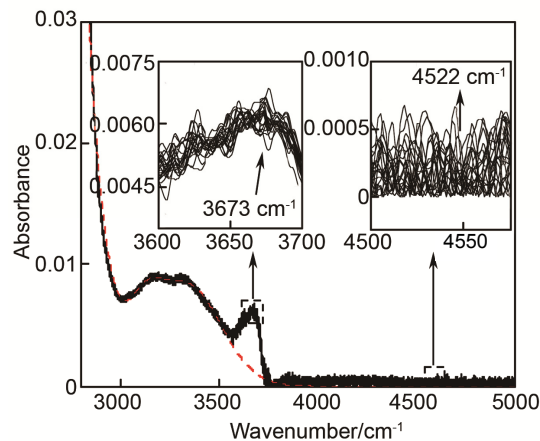


图5 Infracil 302 样品(2.0 mm 厚)在  $2800\text{ cm}^{-1}\sim 5000\text{ cm}^{-1}$  波数 30 次测量的吸光度谱(黑色实线)和使用  $3050\text{ cm}^{-1}$  波数吸光度分离得到的水分子吸光度谱(红色虚线)。

Fig. 5 Absorbance spectra for Infracil 302 fused silica sample with 2.0 mm thickness (black line) at  $2800\text{ cm}^{-1}\sim 5000\text{ cm}^{-1}$  wavenumber measured 30 times and  $\text{H}_2\text{O}$  molecule (red dot line) resolved by absorbance at  $3050\text{ cm}^{-1}$ .

时( $T>100\%$ ), 测量浓度均方根误差大小 $|dC|$ 可近似为 $|C|g(T)\times dT$ , 而当样品的浓度较高时( $T>0\%$ )时,  $|dC|$ 可近似为 $|C|T\times dT$ 。根据式(4), Si—OH 浓度  $C$  的增大会导致  $dC$  的增大, 与 4.2 节中 2 mm 厚不同 Si—OH 含量样品中测量误差的趋势一致, 而在 Si—OH 含量较低的情况下,  $dC$  与  $l$  成反比。与 4.2 节中不同厚度 Corning 7980 样品的测量结果吻合。

为了直观显示检测上限测量的差别, 使用式(4)计算不同 Si—OH 含量的相对均方根误差 $|dC/C|$ 。图 6 显示厚度 2.0 mm 时  $4522\text{ cm}^{-1}$  吸收峰、含水吸收带

$3673\text{ cm}^{-1}$  吸收峰和去除水吸收带  $3673\text{ cm}^{-1}$  吸收峰的测量误差随 Si—OH 含量变化的模拟曲线, 与实际测量结果吻合。由于去除水吸收带  $3673\text{ cm}^{-1}$  峰测量的误差曲线与  $4522\text{ cm}^{-1}$  峰测量的误差曲线交点横坐标约为  $8.17\times 10^{-4}$ , 对 Si—OH 含量低于  $8.17\times 10^{-4}$  的样品使用去除水吸收带  $3673\text{ cm}^{-1}$  峰测量, 对 Si—OH 含量高于  $8.17\times 10^{-4}$  的样品使用  $4522\text{ cm}^{-1}$  峰测量, 比直接使用  $3673\text{ cm}^{-1}$  峰测量相对误差更低, 精度更高。例如在 Si—OH 含量为  $2\times 10^{-4}$  时, 使用该优化方法比直接使用  $3673\text{ cm}^{-1}$  峰测量提升 1.0% 的测量精度, 而在 Si—OH

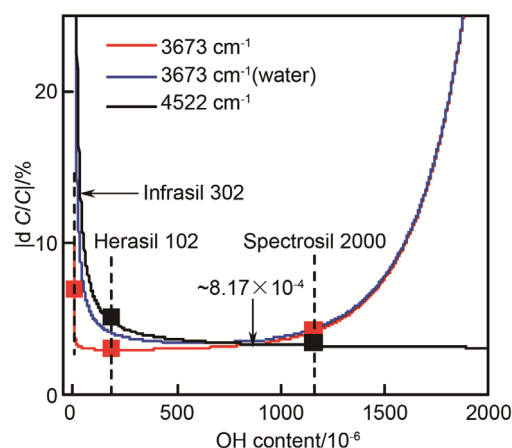


图6 2.0 mm 厚度时, 使用  $4522\text{ cm}^{-1}$  吸收峰(黑线)、含水吸收带的  $3673\text{ cm}^{-1}$  吸收峰(蓝线)和去除水吸收带的  $3673\text{ cm}^{-1}$  吸收峰(红线)测量 Si—OH 含量的相对均方根误差 $|dC/C|$ 随 Si—OH 含量的变化模拟曲线, 图中点为 Infracil 302, Herasil 102 和 Spectrosil 2000 样品在  $3673\text{ cm}^{-1}$  (红点)和  $4522\text{ cm}^{-1}$  (黑点)吸收峰 30 次测量的相对误差。

Fig. 6 Relative root mean square error  $|dC/C|$  of Si—OH content measured at  $4522\text{ cm}^{-1}$  band (black line),  $3673\text{ cm}^{-1}$  bands with water band (blue line) and  $3673\text{ cm}^{-1}$  bands without water band (red line) versus Si—OH content of fused silica samples with 2.0 mm thickness, and relative errors calculated with 30 times measurements for Infracil 302, Herasil 102 and Spectrosil 2000 samples with 2.0 mm thickness at  $3673\text{ cm}^{-1}$  (red points) and  $4522\text{ cm}^{-1}$  (black points).

含量为  $1 \times 10^{-3}$  时,该方法比直接使用  $3673 \text{ cm}^{-1}$  峰测量提升 1.0%。以相对误差 33.3% 作为检测上下限(对应式(3)中  $k=3$ ),  $4522 \text{ cm}^{-1}$  峰的检测范围为  $(13.7 \sim 10000.0) \times 10^{-6}$ 。含水吸收带的  $3673 \text{ cm}^{-1}$  峰的检测范围为  $(6.0 \sim 1810.0) \times 10^{-6}$ 。去除水吸收带的  $3673 \text{ cm}^{-1}$  峰的检测范围至少为  $(0.4 \sim 1810.0) \times 10^{-6}$ 。因此,在厚度 2.0 mm 时,通过去除水吸收带对低 Si OH 含量的干扰和使用  $4522 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰测量 Si OH 含量大于  $8.17 \times 10^{-4}$  的样品,可实现  $(0.4 \sim 10000.0) \times 10^{-6}$  范围内 Si OH 含量的准确测量,远高于仅使用  $3673 \text{ cm}^{-1}$  峰时的测量范围  $(6.0 \sim 1810.0) \times 10^{-6}$ 。

## 5 结论

采用傅里叶变换红外光谱仪测量不同 Si OH 含量和厚度的熔石英样品中 Si OH 的  $3673 \text{ cm}^{-1}$  和  $4522 \text{ cm}^{-1}$  透过率测量 Si OH 含量,讨论了 Si OH 测量误差及测量上下限的影响因素。对于低 Si OH 含量熔石英样品,水分子吸收带的干扰增大了 Si OH 含量测量误差,限制了测量下限。而对于高 Si OH 含量样品,吸收饱和增大了 Si OH 含量测量误差,限制了测量的上下限。对于不同厚度的样品,在吸收未饱和时 Si OH 含量测量误差与样品厚度近似成反比。本文提出了一种提高 Si OH 含量测量精度并扩展测量动态范围的方法。通过去除水吸收带的影响和使用  $4522 \text{ cm}^{-1}$  弱吸收峰避免吸收饱和,在厚度 2.0 mm 时,可将 Si OH 含量测量范围从  $(6.0 \sim 1810.0) \times 10^{-6}$  扩展至  $(0.4 \sim 10000.0) \times 10^{-6}$ 。该方法可广泛应用于高性能熔石英材料的 Si OH 含量高精度检测,对熔石英光学材料的制备与应用均有重要意义。

## 参考文献

- Morimoto Y, Nozawa S, Hosono H. Effect of  $\text{Xe}_2^*$  light (7.2 eV) on the infrared and vacuum ultraviolet absorption properties of hydroxyl groups in silica glass[J]. *Physical Review B*, 1999, **59**(6): 4066–4073.
- Kajihara K, Skuja L, Hirano M, et al. In situ observation of the formation, diffusion, and reactions of hydrogenous species in  $\text{F}_2$ -laser-irradiated  $\text{SiO}_2$  glass using a pump-and-probe technique[J]. *Physical Review B*, 2006, **74**(9): 094202.
- Skuja L, Kajihara K, Hirano M, et al. Visible to vacuum-UV range optical absorption of oxygen dangling bonds in amorphous  $\text{SiO}_2$ [J]. *Physical Review B*, 2011, **84**(20): 205206.
- Schröder S, Kamprath M, Duparré A, et al. Bulk scattering properties of synthetic fused silica at 193 nm[J]. *Optics Express*, 2006, **14**(22): 10537–10549.
- Kühn B, Uebbing B, Stamminger M, et al. Compaction versus expansion behavior related to the OH-content of synthetic fused silica under prolonged UV-laser irradiation[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, **330**(1-3): 23–32.
- Humbach O, Fabian H, Grzesiek U, et al. Analysis of OH absorption bands in synthetic silica[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, **203**(1): 19–26.
- Ebendorff-Heidepriem H, Kuan K, Oermann M R, et al. Extruded tellurite glass and fibers with low OH content for mid-infrared applications[J]. *Optical Materials Express*, 2012, **2**(4): 432–442.
- Hild S, Lück H, Winkler W, et al. Measurement of a low-absorption sample of OH-reduced fused silica[J]. *Applied Optics*, 2006, **45**(28): 7269–7272.
- Mercier M, Di Muro A, Métrich N, et al. Spectroscopic analysis (FTIR, Raman) of water in mafic and intermediate glasses and glass inclusions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, **74**(19): 5641–5656.
- Stolen R H, Walrafen G E. Water and its relation to broken bond defects in fused silica[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1976, **64**(6): 2623–2631.
- Galeener F L, Mikkelsen Jr J C. Raman diffusion profilometry: OH in vitreous  $\text{SiO}_2$ [J]. *Applied Physics Letters*, 1981, **38**(5): 336–338.
- Davis K M, Tomozawa M. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, **201**(3): 177–198.
- DeRosa R L, Schader P A, Shelby J E. Hydrophilic nature of silicate glass surfaces as a function of exposure condition[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, **331**(1-3): 32–40.
- Agrinier P, Jendrzejewski N. Overcoming problems of density and thickness measurements in FTIR volatile determinations: a spectroscopic approach[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2000, **139**(3): 265–272.
- Davis K M, Agarwal A, Tomozawa M, et al. Quantitative infrared spectroscopic measurement of hydroxyl concentrations in silica glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, **203**(1): 27–36.
- Cremers D A, Radziemski L J. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 2006: 115.