基于脉冲喷射技术的硫系玻璃光纤制备方法探索

郭永昶[1,2,3],李 粲[2,4],冯少尉[1,2,3],陶海征[4],王 会[2,3,5],李建强[1,2,3,5]

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083;2. 中国科学院过程工程研究所,多相复杂系统国家重点实验室,北京 100190;
3. 中国科学院大学化学工程学院,北京 100049;4. 武汉理工大学,硅酸盐建筑材料国家重点实验室,武汉 430070;
5. 中国科学院绿色过程制造创新研究院,北京 100190)

摘要:硫系玻璃光纤因具有独特的红外光学特性,在红外成像、激光传输和传感等诸多领域具有广阔的应用前景。目前,硫系玻璃光纤的拉制方法主要包括双坩埚法和预制棒拉制法。其中,双坩埚法装置复杂,预制棒拉制法需要提前制备高质量的预制棒。此外,这两种方法均要求玻璃具有较高的抗析晶能力,限制了硫系玻璃光纤新材料的开发。本工作创新性地将脉冲喷射技术引入到硫系玻璃光纤制备领域,通过硫系玻璃光纤纤芯的拉制,探索该方法在玻璃光纤制备上的可行性。通过对玻璃熔体施加持续性的脉冲扰动,坩埚底部小孔处能产生连续的射流,并且在下落过程中发生凝固,从而获得玻璃纤芯。采用该方法,成功制备了一种组成为 $Ge_{28}Sb_{12}Se_{60}$ 的玻璃光纤纤芯。脉冲喷射法具有装置简单、操作容易等优点,通过连续且规律的脉冲和坩埚内外压力差实现硫系玻璃光纤的拉制,与传统依靠重力拉制的方法相比,脉冲喷射法具有更为丰富的调控手段,从而为新型硫系玻璃光纤的制备提供参考。

关键词:红外玻璃; 玻璃光纤; 硫系玻璃; Ge-Sb-Se 玻璃; 光纤纤芯制备; 脉冲喷射法

中图分类号:TQ171 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-1625(2022)11-3756-05

Exploration of Chalcogenide Glass Fiber Preparation Method Based on Pulse Injection Technology

GUO Yongchang[1,2,3], *LI Can*[2,4], *FENG Shaowei*[1,2,3], *TAO Haizheng*[4], *WANG Hui*[2,3,5], *LI Jianqiang*[1,2,3,5]

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
3. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
4. State Key Laboratory Silicate Materials Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
5. Innovation Academy for Green Manufacture, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Due to their unique infrared optical properties, such as excellent transmission in infrared band, low phonon energy and good chemical stability, chalcogenide glass fiber has promising applications in many fields such as infrared imaging, laser transmission and sensing. At present, the preparation of chalcogenide glass optical fiber mainly includes double-crucible method and rod-in-tube method. The double-crucible method is complicated, and the rod-in-tube method needs to prepare high-quality preforms in advance. In addition, both methods require high crystallization resistance of glass, which limits the development of new materials for chalcogenide glass optical fiber. In this work, the pulse injection technology was innovatively introduced into the field of chalcogenide glass fiber preparation, and the feasibility of this method for glass fiber preparation by drawing chalcogenide glass fiber core was explored. By applying continuous pulse perturbation to glass melt, a continuous jet was generated at the bottom hole of the crucible and solidified during falling, resulting in glass fiber core. Using this method, a chalcogenide glass fiber with the composition of $Ge_{28}Sb_{12}Se_{60}$ was successfully prepared. The pulse injection method is simple and easy to operate, and the pulling of chalcogenide glass fiber

收稿日期:2022-08-16;**修订日期:**2022-09-16

基金项目:北京市科学技术委员会、中关村科技园区管理委员会资助课题(Z221100006722022);国家自然科学基金(51972304,51971208);北京市科技项目(Z191100004819002);中国载人空间站科学实验项目;高校基本科研业务费

作者简介:郭永昶(1995—),男,博士研究生。主要从事玻璃与氧化物功能陶瓷方面的研究。E-mail:guoyongchang18@mails.ucas.ac.cn

通信作者:李建强,博士,教授。E-mail:jianqiangli@ustb.edu.cn

is achieved by continuous and regular pulses and pressure difference between the inside and outside of crucible, which has more abundant control means than traditional gravity-based glass fiber pulling. This method provides a potential reference for the preparation of new chalcogenide glass fiber.

Key words: infrared glass; glass fiber; chalcogenide glass; Ge-Sb-Se glass; fiber core preparation; pulse injection method

0　引　言

硫系玻璃是一种特殊的无机玻璃材料,体系中一般含有一种及以上的硫系元素(S、Se 和 Te),以及多种其他的元素如 Ge、As、Sb 等[1-4]。由于成分上的特殊性,硫系玻璃与传统玻璃相比具有独特的优势,如在 0.6 ~ 20 μm 红外波段具有优异的透过性、低的声子能量(200 ~ 300 cm^{-1})、良好的化学稳定性以及优异的非线性光学性能等[5-8]。硫系玻璃具有非常广泛且重要的应用,在红外监测领域,它可以用于红外视觉系统的透镜、窗口以及光纤束的制备;在非线性光学系统中,它是中红外激光器、变频器和超连续介质发生器、高速开关等的关键材料;此外,硫系玻璃还可以用于生物、医学、化学工业等化学传感器的制备以及作为高功率激光器的辐射传输介质[1-3,9]。目前,硫系玻璃在不同红外波长范围内已经形成了组成丰富的体系,如在 0.6 ~ 8 μm 波段内透过的 As-S、As-S-Se、Ge-S、Ge-As-S 和 Ge-Ga-Sb-S 基玻璃体系,在 1 ~ 11 μm 波段透过的 As-Se、Ge-Se、As-Se-Te、As-Sb-Se-Te、Ge-As-Se、Ge-Se-Te 和 Ge-As-Se-Te 基玻璃体系以及在 12 μm 以上波段内透过的 $GeTe_4X$(X = Se, I, Ga, AgI)玻璃体系[1,2,10]。

随着设备向小型化、集成化的方向发展,对硫系玻璃提出了新的要求。通过拉丝工艺制备硫系玻璃光纤,能够极大地拓展硫系玻璃的应用领域。除了具有硫系玻璃的一系列优点,硫系玻璃光纤还具有纤维特有的小体积和良好的可弯曲性能,尤其适用于热像、红外信息等光能的中转和传输[7-8,11]。为了满足红外光的高效长距离稳定传输,玻璃光纤需要具有高的光学均匀性、低的杂质含量、宽的光谱透射区间和较高的机械强度[1,2,10,12]。硫系玻璃光纤的杂质主要有 O、H、C 以及微量的其他反应产物,光纤之间与玻璃组分之间会发生反应,生成一系列如 O—H、H—O—H、Ge—O、Se—H 等在特定波段发生红外吸收的衍生杂质,进而导致玻璃光纤均匀性变差以及红外波段透过性变低[13-16]。近年来,为了获得具有超高纯度的玻璃光纤,硫系玻璃的研究主要集中在以下两个方面:(1)通过优化工艺或制备方法实现玻璃光纤体系提纯;(2)开发全新的高纯度硫系玻璃光纤新材料[11,17]。

现有玻璃光纤体系的提纯以及高纯度硫系玻璃光纤新材料的开发很大程度上依赖于高纯度玻璃制备和玻璃光纤拉制两方面的技术突破。在高纯度玻璃的制备上,目前已经有多种方法可以降低玻璃中杂质的含量,如进行多次蒸馏,添加除氧剂和除氢剂,减少反应温度和时间,以及采用气相沉积方法等[18-21]。与高纯硫系玻璃丰富的制备方法相比,玻璃光纤的拉制方法则相对单一,目前商用硫系玻璃光纤的制备主要采用双坩埚法和预制棒拉制法。双坩埚法具有内外两个坩埚,将硫系玻璃芯料放入内部的芯料坩埚,将包层玻璃放入外部的包层坩埚,在保护气氛下同时将内外坩埚中的玻璃加热至熔化,熔化后的玻璃流入拉丝同心管,通过控制两个坩埚的压力来实现硫系玻璃光纤的拉制。预制棒拉制法首先需要制备具有芯包结构的硫系玻璃预制棒,通过旋管法或钻孔的方式制备得到包层玻璃,然后将合适尺寸的硫系玻璃芯棒插入包层制成预制棒,包层玻璃的折射率要低于芯棒玻璃,在保护气氛下加热熔化直接拉制得到硫系玻璃光纤。上述两种方法均具有应用范围广、成本低、效率高的优点,此外,拉制得到的玻璃光纤一般具有良好的芯包结构,但是存在一些不足。双坩埚法装置复杂,光纤拉制过程中对压力控制的要求较高;预制棒拉制法装置较为简单,但是预制棒制备过程中要求芯棒和包层玻璃吻合度良好和界面整洁,此外,这两种方法还要求玻璃具有较好的抗结晶性[19,22]。

脉冲喷射法是一种新兴的微米级尺度材料制备方法,目前广泛应用于微米级球形颗粒的制备,该方法具有设备及工艺简单、样品粒径分布窄、一致性好等优点[23-25]。在微球颗粒的制备过程中,通过对熔体施加连续的脉冲扰动,控制液流以断续的液滴状态流出,在下落过程中快速凝固得到球形微球。微球液滴在脉冲作用下几乎呈连续的液体流动,液滴之间极为接近,通过调节脉冲、坩埚内外压差等参数理论上能够制备得到连续的玻璃光纤。针对目前硫系玻璃光纤制备方法较为单一且对玻璃抗结晶性要求较高这一现状,本文尝

试将脉冲喷射技术引入到玻璃光纤制备领域,选取目前硫系玻璃中最为常见的 $Ge_{28}Sb_{12}Se_{60}$玻璃作为样品成分,利用现有脉冲喷射装置进行玻璃光纤纤芯的拉制,探索该方法在玻璃光纤制备上的可行性。

1　实　验

1.1　原料与表征

单质原料 Ge、Sb 和 Se 均购买自阿拉丁试剂(上海)有限公司,纯度为99.999%(质量分数),通过熔融淬火的方法制备得到 $Ge_{28}Sb_{12}Se_{60}$玻璃前驱体。采用荷兰帕纳科公司制造的 X'Pert PRO MPD 型多晶 X 射线衍射仪测试得到玻璃纤芯非晶态结构的曲线,X 射线阳极靶材为 Cu 靶,测试角度范围为 5°~90°,样品扫描速度和步长分别为 15 (°)/min 和 0.02°。

1.2　脉冲喷射装置

脉冲喷射装置的结构示意图如图 1 所示,设备的主体是不锈钢真空腔体,腔体主要包括加热炉腔以及一根长约 2 m 的落管,加热炉腔内包括感应加热线圈和放置样品的坩埚。根据试验对温度和压力等的要求,脉冲喷射装置主要由温度控制系统、压力控制系统、真空系统、脉冲控制系统、样品收集系统以及配套的水冷系统几个部分组成。各个系统的部件组成以及功能分别如下:(1)温度控制系统主要由温度控制器、感应加热线圈、中高温热电偶以及样品坩埚组成,主要用于不同样品的加热熔化、升降温控制等操作,样品坩埚由坩埚主体以及微孔装置组成,其中坩埚材料、微孔尺寸的大小是玻璃纤芯成功制备的关键;(2)压力控制系统主要由压力控制器、压差传感器、气体流量控制器以及电磁阀门组成,主要用于控制坩埚内熔体与加热炉腔之间的压力差,使熔体在这个压力差的作用下能够源源不断地克服阻力从微孔中流出;(3)真空系统主要由分子泵、机械泵、氧含量测量仪、真空管路、电磁阀门以及各种大大小小的真空计组成,吸附氧等杂质的存在是硫系玻璃红外透过性能下降的主要原因,真空系统的主要作用是通过抽真空以及抽真空-充惰性气体的方式降低腔体内的氧含量以保证高性能玻璃纤芯的成功制备;(4)脉冲控制系统主要由脉冲信号控制器、脉冲信号放大器、压电陶瓷以及传动杆组成,通过控制坩埚与炉腔之间的压力差,可以使熔体从微孔中流出,但是由于压力的稳定性较低,液流流动不稳定,脉冲控制系统的主要作用是通过对压电陶瓷施加一定的脉冲信号,使其带动传动杆做恒定的上下扰动,从而使熔体稳定持续流出,脉冲信号的控制是制备玻璃纤芯的最为关键的技术参数;(5)样品收集系统主要由落管和样品收集仓组成,微孔中流出的熔体液流在落管中缓缓下落,下落的过程中凝固形成玻璃纤芯,通过收集仓对制备得到的样品进行收集;(6)水冷系统主要由冷水机以及各种管路组成,主要用于腔室、落管等特定部件的冷却,以避免热辐射导致的温度升高问题。脉冲喷射装置设备整体高度接近 4 m,为了操作方便在约 2 m 的高度搭建一个操作平台,平台以上为温度、压力等的操作区域,平台以下为样品收集、水冷以及样品存储等的支撑区域,通过控制脉冲曲线以及坩埚内外压力差等参数驱动玻璃熔体从微孔中流出,进而实现玻璃纤芯的拉制。

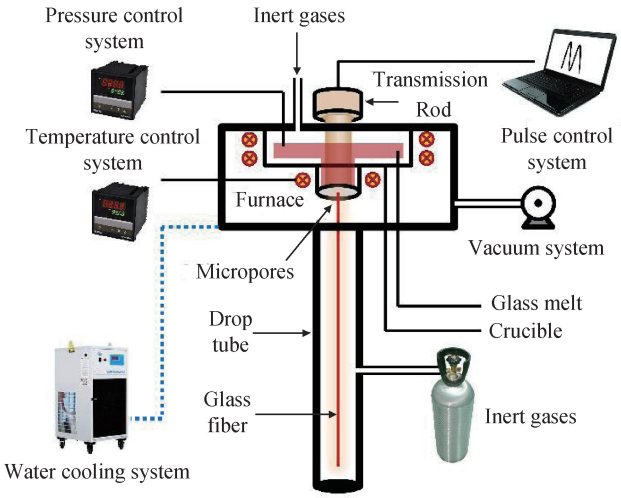


图 1　脉冲喷射装置结构示意图及实物图

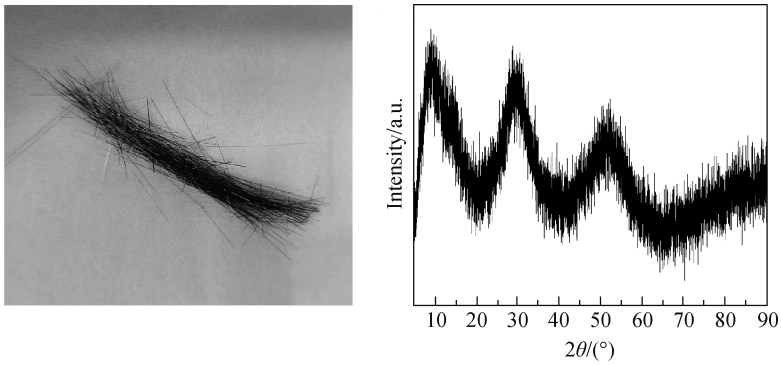
Fig. 1　Structure diagram and physical picture of pulsated ejection device

1.3　玻璃纤芯制备

利用脉冲喷射装置进行硫系玻璃纤芯的拉制,具体的操作流程如下:(1)样品放置,开启冷水机总开关、气瓶总开关,打开腔门,将含有样品的坩埚旋入腔体内顶部螺纹后套上石墨加热套,调节热电偶高度,使其顶部感应部分接触到石墨加热套表面后固定,关闭腔门;(2)抽真空与配气,启动机械泵,待真空计示数达到 5 Pa 以下启动分子泵,待真空计示数达到 8×10^{-3} Pa 时向腔室及坩埚内充氩气,重复抽真空三次使腔室内氧含量保持在 5×10^{-6} 以内;(3)脉冲设置,打开压电陶瓷脉冲信号控制器及脉冲信号放大器,设置脉冲波形参数(矩形波,最高振幅为 7 V,最低振幅为 0 V,上升沿时间为 150 μs,平衡沿时间为 850 μs,下降沿时间为 1 000 μs);(4)玻璃的炉腔温度设定为 450 ℃,充分加热 3 ~ 5 min,待温度稳定在 450 ℃后调节坩埚内外压力差,打开传动杆开关,手动调节传动杆高度,待坩埚底部出现单一液流时固定传动杆高度,收集样品;(5)试验结束对设备抽真空封存后关闭设备。

2　结果与讨论

制备得到的样品如图 2(a)所示。由图可知,得到的样品均为纤维状,未发现微球或椭球状样品的存在,说明通过调控工艺参数成功实现了断续液滴的连续化流动,采用脉冲喷射法制备光纤具有可行性。尽管制备得到了纤芯样品,但是纤芯的长度仍然较短,普遍在 10 cm 以内,制备过程中,玻璃熔体在落管中完成拉丝并且快速凝固,落管的长度为 2 m,理论上可以获得米级长度的纤芯,但是现有设备的样品收集仓是参照微球的标准进行设计,纤芯样品在收集仓内(高度约 10 cm)混乱堆积,缺乏固定方向的引导和缠绕,如果要获得更长的光纤纤芯,需要对现有脉冲喷射装置的样品收集系统进行优化。



(a) Macrostructure　　(b) XRD pattern

图 2　硫系玻璃光纤的宏观形貌及 XRD 谱

Fig. 2　Macrosturcture and XRD pattern of chalcogenide glass fiber

纤芯样品的 X 射线测试结果如图 2(b)所示。在大约 10°、30°和 50°处可以观察到三个明显的宽泛“馒头峰”,这种宽泛的峰是非晶态结构材料特有的特征散射,表明制备得到的纤维样品为玻璃。尽管采用脉冲喷射法成功制备得到了 $Ge_{28}Sb_{12}Se_{60}$ 玻璃纤芯,但是该样品与常规意义上的光纤仍有差距,因此,如何优化脉冲喷射装置直接获得具有多包层结构的玻璃光纤是后续需要解决的关键性问题。针对脉冲喷射法直接制备硫系玻璃光纤,提出以下两种装置优化方法:(1)对坩埚底部的微孔片进行加厚并且对内部结构进行优化,注入包层玻璃,玻璃纤芯在脉冲作用下从微孔中流出的同时实现包层;(2)在坩埚外侧增加一个同心坩埚,内部注入包层玻璃,在感应加热条件下纤芯玻璃和包层玻璃同时熔化,纤芯玻璃从微孔流出后实现包层。

3　结　论

脉冲喷射法是一种全新的纤维材料制备方法,主要由温度控制系统、压力控制系统、真空系统、脉冲控制系统、样品收集系统以及配套的水冷系统组成,该方法操作工艺简单,可通过调控脉冲及坩埚内外压力等参数实现样品的制备。本文首次将脉冲喷射法引入到硫系玻璃光纤制备领域,采用多次抽真空与充氩气的方式使腔室内氧含量保持在 5×10^{-6} 以内,通过调控工艺参数,在特定脉冲参数(矩形波,最高振幅为 7 V,最低

振幅为0 V,上升沿时间为150 μs,平衡沿时间为850 μs,下降沿时间为1 000 μs)及450 ℃的温度下成功制备得到$Ge_{28}Sb_{12}Se_{60}$玻璃光纤纤芯。所有样品均为非晶态的纤维,未发现微球或椭球状样品的存在,玻璃纤芯的长度普遍在10 cm以内,以上结果表明脉冲喷射法是一种具有潜力的玻璃光纤制备方法。

参 考 文 献

[1] SNOPATIN G E, SHIRYAEV V S, PLOTNICHENKO V G, et al. High-purity chalcogenide glasses for fiber optics[J]. Inorganic Materials, 2009, 45(13): 1439-1460.

[2] ADAM J L, ZHANG X. Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014.

[3] SANGHERA J S, AGGARWAL I D. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 256/257: 6-16.

[4] 王小虎,薛建强,陶海征,等. 硫系玻璃材料的研究进展[J]. 建材发展导向,2003,1(2):28-31.
WANG X H, XUE J Q, TAO H Z, et al. Progress of research on chalcogenide glass materials [J]. Development Guide to Building Materials, 2003, 1(2): 28-31 (in Chinese).

[5] 周 鹏,赵 华,祖成奎,等. 若干硫系玻璃黏度变化速率的结构起源探索[J]. 硅酸盐通报,2021,40(5):1692-1697.
ZHOU P, ZHAO H, ZU C K, et al. Structural origin of change rate in viscosity for several chalcogenide glasses[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(5): 1692-1697 (in Chinese).

[6] ZAKERY A, ELLIOT S R. Optical nonlinearities in chalcogenide glasses and their applications[M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2007.

[7] ZAKERY A, ELLIOTT S R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 330(1/2/3): 1-12.

[8] ASOBE M. Nonlinear optical properties of chalcogenide glass fibers and their application to all-optical switching[J]. Optical Fiber Technology, 1997, 3(2): 142-148.

[9] 尹冬梅,戴世勋,王训四,等. 红外硫系玻璃光纤在传感领域的研究进展[J]. 激光与光电子学进展,2013,50(2):92-99.
YIN D M, DAI S X, WANG X S, et al. Research progress of infrared chalcogenide glass fibers in sensing fields[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(2): 92-99 (in Chinese).

[10] SHIRYAEV V S, CHURBANOV M F. Trends and prospects for development of chalcogenide fibers for mid-infrared transmission[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, 377: 225-230.

[11] 许彦涛,郭海涛,陆 敏,等. 低损耗芯包结构Ge-Sb-Se硫系玻璃光纤的制备与性能研究[J]. 红外与激光工程,2015,44(1):182-187.
XU Y T, GUO H T, LU M, et al. Preparation and properties of low-loss core-cladding structural Ge-Sb-Se chalcogenide glass fibers[J]. Infrared and Laser Engineering, 2015, 44(1): 182-187 (in Chinese).

[12] SANGHERA J S, AGGARWAL I D. Infrared fiber optics[M]. Boca Raton: CRC Press, 1998.

[13] CHURBANOV M F. High-purity chalcogenide glasses as materials for fiber optics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 184: 25-29.

[14] DEVYATYKH G G, DIANOV E M, PLOTNICHENKO V G, et al. Fiber waveguides based on high-purity chalcogenide glasses[J]. High-Purity Substances, 1991, 5: 1-27.

[15] KETKOVA L A, CHURBANOV M F. Heterophase inclusions as a source of non-selective optical losses in high-purity chalcogenide and tellurite glasses for fiber optics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, 480: 18-22.

[16] CHURBANOV M F, PLOTNICHENKO V G. Optical fibers from high-purity arsenic chalcogenide glasses[J]. Semiconductors and Semimetals, 2004, 80: 209-230.

[17] SHIRYAEV V S, CHURBANOV M F. Recent advances in preparation of high-purity chalcogenide glasses for mid-IR photonics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 475: 1-9.

[18] NGUYEN V Q, SANGHERA J S, COLE B, et al. Fabrication of arsenic sulfide optical fiber with low hydrogen impurities[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85: 2056-2058.

[19] 郭海涛,崔 健,许彦涛,等. 低损耗硫系红外光纤制备及其应用研究进展[J]. 激光与光电子学进展,2019,56(17):93-111.
GUO H T, CUI J, XU Y T, et al. Progress in preparation and applications of low-loss chalcogenide infrared fibers[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(17): 93-111 (in Chinese).

[20] SHIRYAEV V S, MISHINOV S V, CHURBANOV M F. Investigation of adhesion of chalcogenide glasses to silica glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 408: 71-75.

[21] MISHINOV S, CHURBANOV M, GOROKHOV A N, et al. Adhesion mechanism of destruction of silica-glass surface during the preparation and treatment of optical glassy arsenic chalcogenides[J]. Inorganic Materials, 2016, 52: 716-720.

(下转第3767页)

2012, 51(23): 5649-5656.

[12] DENOUE K, LECOQ D, CALERS C, et al. New synthesis route for glasses and glass-ceramics in the $Ga_2S_3Na_2S$ binary system[J]. Materials Research Bulletin, 2021, 142: 111423.

[13] YANG A P, QIU J H, REN J, et al. 1.8 ~ 2.7 μm emission from As-S-Se chalcogenide glasses containing ZnSe: Cr^{2+} particles[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 508: 21-25.

[14] XIA K L, LIU Z J, YUAN Y, et al. Broadband mid-infrared emission from Cr^{2+} in crystal-in-glass composite glasses by hot uniaxial pressing[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(11): 6618-6625.

[15] WOOLLAM J A, JOHS B D, HERZINGER C M, et al. Overview of variable-angle spectroscopic ellipsometry (VASE): I. Basic theory and typical applications[C]//SPIE's International Symposium on Optical Science, Engineering, and Instrumentation. Proc SPIE 10294, Optical Metrology: A Critical Review, Denver, CO, USA. 1999, 10294: 3-28.

[16] YANG Y, YANG Z Y, LUCAS P, et al. Composition dependence of physical and optical properties in Ge-As-S chalcogenide glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2016, 440: 38-42.

[17] REUX V, CALVEZ L, BILLON S, et al. High refractive index IR lenses based on chalcogenide glasses molded by spark plasma sintering[J]. Optical Materials Express, 2021, 11(6): 1622.

[18] SHIRYAEV V S, CHURBANOV M F. Recent advances in preparation of high-purity chalcogenide glasses for mid-IR photonics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 475: 1-9.

[19] 陈国荣,程继健. 高纯透红外硫系玻璃材料的制备[J]. 硅酸盐通报,1997,16(4):63-69.
CHEN G R, CHENG J J. Preparation of high purity chalcogenide glasses as an IR transmitting material[J]. Bulletin of Thechinese Ceramic Society, 1997, 16(4): 63-69 (in Chinese).

[20] LUCAS P, COLEMAN G J, JIANG S B, et al. Chalcogenide glass fibers: optical window tailoring and suitability for bio-chemical sensing[J]. Optical Materials, 2015, 47: 530-536.

[21] NAKAMOTO K. Comprar infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part A, theory and applications in inorganic chemistry[M]. 6th ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009: 174-175.

[22] LI W Y, SEAL S, RIVERO C, et al. Role of S/Se ratio in chemical bonding of As-S-Se glasses investigated by Raman, X-ray photoelectron, and extended X-ray absorption fine structure spectroscopies[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(5): 053503.

(上接第 3760 页)

[22] WU Z H, XU Y S, QI D F, et al. Progress in preparation and applications of Te-As-Se chalcogenide glasses and fibers[J]. Infrared Physics & Technology, 2019, 102: 102981.

[23] MASUDA S, TAKAGI K, DONG W, et al. Solidification behavior of falling germanium droplets produced by pulsated orifice ejection method[J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(11): 2915-2922.

[24] LI C, LI J Q, HU Y Y, et al. Preparation and solidification process of mono-sized Cu-Ni-Sn microspheres by pulsated orifice ejection method[J]. Materials Research Express, 2019, 6(5): 056517.

[25] GUO Y C, LI C, DENG N, et al. Preparation of high sphericity monodisperse aluminum microspheres by pulsated orifice ejection method[J]. Materials Today Communications, 2022, 30: 103110.