粉体热压法制备 As_2Se_3 硫系玻璃研究

马 成[1,2],杨安平[1],李 雷[2],陈 倩[1],田康振[1],刘自军[3],沈 祥[3],杨志勇[1,2]
(1. 江苏师范大学物理与电子工程学院,江苏省先进激光材料与器件重点实验室,徐州 221116;
2. 杭州光学精密机械研究所,杭州 311421;3. 宁波大学高等技术研究院,红外材料及器件实验室,宁波 315211)

摘要:本研究尝试将 As_2Se_3 红外硫系透镜生产过程中产生的块体玻璃废料进行回收利用,首先将清洗后的块体玻璃废料球磨成粉体,然后采用粉体热压技术实现高光学质量 As_2Se_3 玻璃片的制备。研究了粉体粒度、热压参数对制备的 As_2Se_3 玻璃光学性能的影响,对比了粉体热压法和熔融淬冷法制备的 As_2Se_3 玻璃的性能,评估了通过粉体热压途径制备红外硫系玻璃的可行性。结果表明:随着球磨时间的延长,As_2Se_3 玻璃粉体的平均颗粒尺寸逐渐减小,且颗粒尺寸的分布趋于更加均匀;使用平均颗粒尺寸为 9.7 μm 的粉体(球磨 10 min),在压力为 40 MPa、热压温度为 250 ℃、热压时间为 10 min 的条件下获得的热压玻璃的致密度达到 99.8%,其折射率与熔融淬冷法制备的玻璃的折射率接近(在 10 μm 波长的折射率差仅为 0.003),在 10 μm 波长的透过率达 61%(理论透过率为 63.7%)。通过进一步提高玻璃粉体的纯度和尺寸均匀性,有望制备出与熔融淬冷法制备的玻璃性能相当的热压玻璃。

关键词:硫系玻璃; 球磨; 热压; 红外透镜; 热成像; 红外技术
中图分类号:TN213 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-1625(2022)11-3761-07

Preparation of As_2Se_3 Chalcogenide Glasses by Powder Hot Pressing Method

MA Cheng[1,2], *YANG Anping*[1], *LI Lei*[2], *CHEN Qian*[1], *TIAN Kangzhen*[1], *LIU Zijun*[3], *SHEN Xiang*[3], *YANG Zhiyong*[1,2]
(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices, School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China; 2. Hangzhou Institute of Optics and Fine Mechanics, Hangzhou 311421, China; 3. Laboratory of Infrared Materials and Devices, Advanced Technology Research Institute, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: This research attempts to recycle the bulk glass waste produced in the production of As_2Se_3 infrared chalcogenide lenses. First, the cleaned bulk glass waste was ground into powder, and then the powder hot pressing technique was used to achieve the high optical quality As_2Se_3 glass disks. The effects of powder size and hot pressing parameters on the optical properties of hot-pressed As_2Se_3 glasses were studied, the properties of As_2Se_3 glasses prepared by powder hot pressing method and melt quenching method were compared, and the feasibility of preparing infrared chalcogenide glass by powder hot pressing technique was evaluated. The experimental results show that the mean particle size of As_2Se_3 glass powder decreases gradually with the prolongation of milling time, and the distribution of particle size tends to be more uniform. Using the powder with mean particle size of 9.7 μm (the milling time is 10 min), a glass disk with compactness of 99.8% is obtained under the conditions of pressure of 40 MPa, hot pressing temperature of 250 ℃ and holding time of 10 min. The refractive index of the hot-pressed glass is close to that of the glass prepared by melt quenching method (the difference is only 0.003 at 10 μm), and its transmittance is as high as 61% at 10 μm (the theoretical transmittance is 63.7%). By further improving the purity and size uniformity of glass powder, it is expected to prepare hot-pressed glass with the same performance as the glass prepared by melt quenching method.

Key words: chalcogenide glass; ball milling; hot pressing; infrared lens; thermal imaging; infrared technology

收稿日期:2022-08-11;**修订日期**:2022-09-05
基金项目:国家自然科学基金区域发展联合基金(U21A2056);浙江省重点研发计划(2021C01025)
作者简介:马 成(1998—),男,硕士研究生。主要从事红外玻璃的研究。E-mail:2482831426@qq.com
通信作者:杨安平,博士,副教授。E-mail:apyang@jsnu.edu.cn

0 引 言

近年来,随着低成本非制冷红外探测器技术的发展,红外热成像产品已被广泛应用于民用领域,如电力电工、冶金石化、生物医疗、消防救援、轨道交通、安防夜视等[1-4]。特别是2019年新型冠状病毒肺炎的大流行,对于工作波段在8~12 μm的红外热像仪和非接触式温度计的需求呈现出爆发性增长。在红外热像仪中,红外透镜是其光学系统的关键元件,透镜材料主要采用价格昂贵的锗、硒化锌等晶体[5-6],而这类透镜须采用单点金刚石车削工艺进行非球面形状的加工,导致热成像产品的价格整体偏高,限制了其应用范围。

与现有晶体材料相比,透光范围覆盖8~12 μm的硫系玻璃具有成本低、温度折射率系数低、折射率连续可调等优点,是一种备受关注的新型红外透镜材料[7-10]。由于玻璃材料具有优异的流变性能,采用精密模压工艺即可生产出复杂形状的透镜(如非球面衍射透镜),在无需模具维修的情况下可以进行数千次模压,显著降低红外透镜的生产成本并实现高产量[11]。目前,基于As-Se、Ge-As-Se、Ge-Sb-Se等硫系玻璃生产的低成本红外透镜已成为温度自适应红外热成像产品中必备的光学元件。

目前,硫系玻璃的生产均采用真空熔融淬冷法,即首先将原料密封在真空石英安瓿内,然后进行高温熔制,淬冷和退火。由于原料需要在石英安瓿内熔融化合,硫系玻璃口径和单次产能均受限于石英管的尺寸,且单次生产周期长;此外,透镜加工过程中玻璃的切割、研磨、抛光等环节会损耗大量材料,使得最终材料的利用率只有30%左右;冷加工还会产生额外的废料排放,造成环境污染。针对上述问题,研究人员[12-14]提出了一种基于粉体热压技术的高效低成本硫系玻璃镜片生产方法。首先,通过机械球磨法制备硫系玻璃粉体;然后,对粉体进行真空热压制备预成型玻璃毛坯;最后,采用精密模压技术制备镜片。该方法不涉及玻璃的切割和研磨,有望使材料的利用率大幅提高至80%以上,从而显著降低硫系玻璃镜片的生产成本。

作为前期工艺探索,本研究尝试将As_2Se_3硫系玻璃透镜生产过程中产生的块体废料(主要来自玻璃的切割)进行回收利用,首先将As_2Se_3块体废料球磨成粉体,然后对粉体进行真空热压制备成高光学质量的As_2Se_3玻璃片。重点研究了粉体粒度、热压参数对制备的As_2Se_3玻璃光学性能的影响,对比了粉体热压法和熔融淬冷法制备的玻璃的性能,评估了通过粉体热压途径制备红外硫系玻璃的可行性。

1 实 验

1.1 材料制备

粉体热压法制备As_2Se_3玻璃分为两个步骤:(1)As_2Se_3玻璃粉体的制备。首先,将As_2Se_3玻璃废料放入无水乙醇中超声清洗并烘干;然后,在充满氮气的手套箱中用不锈钢模具粉碎玻璃并过50目筛(筛孔直径为355 μm),获得初始玻璃颗粒;之后,将质量为400 g的初始玻璃颗粒装入气氛保护搅拌式球磨机(青岛思创,SC-L)的球磨罐内,同时装入4 kg直径为5 mm的碳化钨研磨球;接着,向球磨罐内通入高纯氮气30 min,使罐内的空气排出;最后,以450 r/min的转速研磨初始玻璃颗粒10~60 min,获得不同球磨时间的As_2Se_3玻璃粉体。为了防止球磨罐内温度过高导致玻璃粉体粘连,采用水冷系统控制球磨罐内温度为5 ℃左右。(2)As_2Se_3玻璃的制备。取2 g左右As_2Se_3玻璃粉体放入内径为12.5 mm的石墨模具中;然后将模具放入真空热压机中并抽真空至模具内压强低于10^{-2} Pa;之后将装有玻璃粉体的模具加热至240~260 ℃,在压力为40 MPa条件下保压5~15 min;最后卸载压力,使模具随炉冷却至室温,即获得所需As_2Se_3玻璃片。

为了评估粉体热压法制备的As_2Se_3玻璃性能,将其与传统熔融淬冷法制备的As_2Se_3玻璃进行对比。熔融淬冷法制备As_2Se_3玻璃步骤如下:将纯度为99.999 9%的单质原料砷和硒按照化学计量比在手套箱中称量,放入预先清洗干净的石英管中;然后将石英管真空封接,放入摇摆炉中;之后将摇摆炉升温至800 ℃,使石英管中的原料在此温度下熔制12 h;然后将炉温降至600 ℃,取出盛有玻璃熔体的石英管放入水中淬冷;最后将形成的玻璃在180 ℃退火3 h,可得到As_2Se_3玻璃棒;将玻璃棒切割、研磨和抛光后可获得所需As_2Se_3玻璃片。

1.2 性能表征

As_2Se_3玻璃粉体的形貌以及块体玻璃的断面形貌均采用日本电子JSM-6510扫描电子显微镜(SEM)进

行观察。玻璃粉体的平均颗粒尺寸采用美国布鲁克海文 NanoBrook Omni 激光粒度分析仪进行测量。玻璃粉体的玻璃化转变温度采用美国 TA 公司 Q2000 差示扫描量热仪进行测量,升温速率为 10 ℃/min,测量误差为 ±1 ℃。玻璃的密度采用阿基米德排水法进行测量,测量误差为 ±0.005 g/cm^3。玻璃在 3.5 ~ 20 μm 波段的透射光谱采用德国布鲁克 Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪进行测量。玻璃的拉曼光谱采用自制拉曼光谱仪进行测量,激发光源为 785 nm 半导体激光器,线宽小于 0.005 cm^{-1}。玻璃在不同波长的折射率采用美国 J. A. Woollam 公司的红外可变角椭偏仪(IR-VASE)进行测量,测量误差为 ±0.001,文献[15-16]详细地介绍了其测试原理和过程。

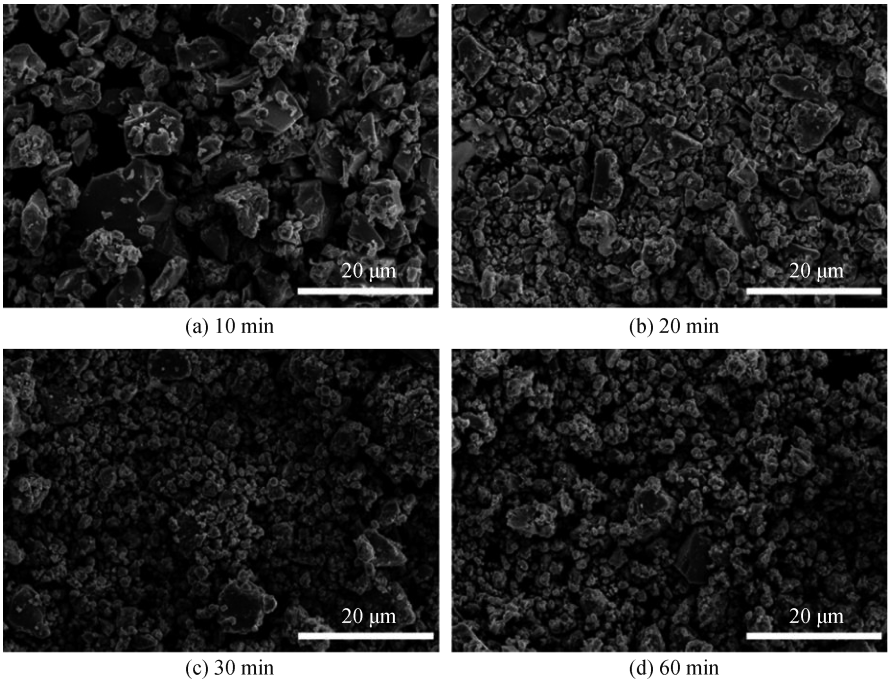
2　结果与讨论

硫系玻璃粉体的颗粒尺寸和非晶状态会显著影响真空热压玻璃的光学性能[17]。表 1 列出了 As_2Se_3 玻璃在不同球磨时间下的平均颗粒尺寸和相应粉体的玻璃化转变温度(T_g)。可以看出:随着球磨时间的延长,粉体平均颗粒尺寸从 10 min 的 9.7 μm 减小至 60 min 的 0.8 μm;玻璃粉体的 T_g 无明显变化,均与 As_2Se_3 块体玻璃的 T_g(182 ℃)一致,表明 As_2Se_3 玻璃在球磨后仍保持原有的非晶状态。图 1 给出了不同球磨时间下获得的 As_2Se_3 玻璃粉体的 SEM 照片。从图中可知,随着球磨时间从 10 min 增加到 60 min,As_2Se_3 玻璃粉体中的大颗粒数量逐渐减少,颗粒的分布趋于更加均匀,粉体颗粒尺寸与表 1 所列平均尺寸基本一致。

表 1　不同球磨时间下获得的 As_2Se_3 玻璃粉体的平均颗粒尺寸和玻璃化转变温度(T_g)

Table 1　Mean particle size and glass transition temperature (T_g) of As_2Se_3 glass powders obtained at different milling time

Milling time/min	Mean particle size/μm	T_g/℃
10	9.7	181
20	5.3	183
30	1.5	183
60	0.8	182



(a) 10 min　(b) 20 min　(c) 30 min　(d) 60 min

图 1　不同球磨时间下获得的 As_2Se_3 玻璃粉体的 SEM 照片

Fig. 1　SEM images of As_2Se_3 glass powders obtained at different milling time

为了考察粉体颗粒尺寸对粉体热压 As_2Se_3 玻璃光学性能的影响,利用不同球磨时间下获得的 As_2Se_3 玻璃

粉体,在相同真空热压条件(40 MPa、240 ℃、5 min)下制备了一系列 As_2Se_3 玻璃片,并测试了其在 3.5 ~ 20 μm 波段的透射光谱,如图 2 所示。可以看出:使用球磨时间为 10 min 的玻璃粉体(平均颗粒尺寸为 9.7 μm)进行真空热压制备的玻璃具有最优的光学性能,2 mm 厚度的玻璃在 10 μm 波长的透过率约为 53%(理论透过率为 63.7%);随着球磨时间的增加(或颗粒尺寸的减小),玻璃的透过率逐渐下降,原因可能是在热压过程中,较小尺寸的颗粒易使玻璃中形成更多的微小散射界面,导致其透过率降低;然而,当采用尺寸较大的初始玻璃颗粒(球磨时间为 0 min,颗粒尺寸约为 355 μm)直接进行真空热压时,所得玻璃的透过率却较低,原因可能是当用于真空热压的玻璃粉体颗粒过大时,玻璃片中易形成较多的微小气孔,导致其透过率显著降低。此外,通过粉体热压法制备的 As_2Se_3 玻璃在 9.5 μm 和 12.6 μm 波长附近表现出显著的吸收,其属于 As—O 杂质[18-19],这些杂质的引入主要与球磨环境中仍存在微量氧气有关。值得指出的是,图 2 中15.3 μm 波长附近的吸收为 As_2Se_3 玻璃的本征多声子吸收[20]。

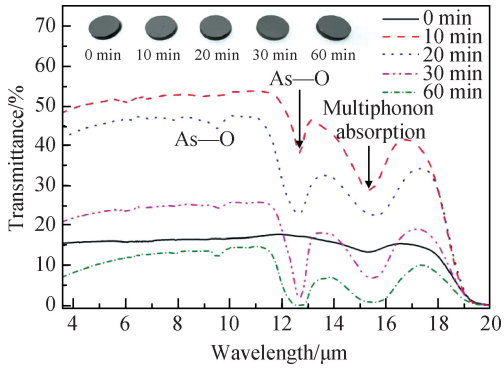


图 2　通过粉体热压法利用不同球磨时间下获得的 As_2Se_3 玻璃粉体制备的玻璃的透射光谱(厚度为 2 mm)

Fig. 2　Transmission spectra of glasses prepared by powder hot pressing method with As_2Se_3 glass powders obtained at different milling time (thickness is 2 mm)

为了进一步优化粉体热压法制备 As_2Se_3 玻璃的热压时间和温度,首先,在压力为 40 MPa、热压温度为 240 ℃的条件下,使用球磨时间为 10 min 的玻璃粉体在不同热压时间下制备玻璃,玻璃的透射光谱如图 3 所示。随着热压时间从 5 min 增加到 15 min,As_2Se_3 玻璃在 3.5 ~ 20 μm 波段的透过率呈先提高后降低的趋势;当热压时间为 10 min 时,相应玻璃的透过率最高,2 mm 厚度的玻璃在 10 μm 波长的透过率约达到 58%。然后,采用上述的最佳热压时间(10 min),在压力为 40 MPa 的条件下,使用球磨时间为 10 min 的玻璃粉体在不同热压温度下制备玻璃,玻璃的透射光谱如图 4 所示。随着热压温度从 240 ℃增加到 260 ℃,As_2Se_3 玻璃在 3.5 ~ 20 μm 波段的透过率先增大后减小;当热压温度为 250 ℃时,相应玻璃的透过率最高,2 mm 厚度的玻璃在 10 μm 波长的透过率达到 61%。基于上述试验,在压力为 40 MPa、热压温度为 250 ℃、热压时间为 10 min 的条件下,采用球磨时间为 10 min 的玻璃粉体进行真空热压制备的玻璃具有最优的光学性能。

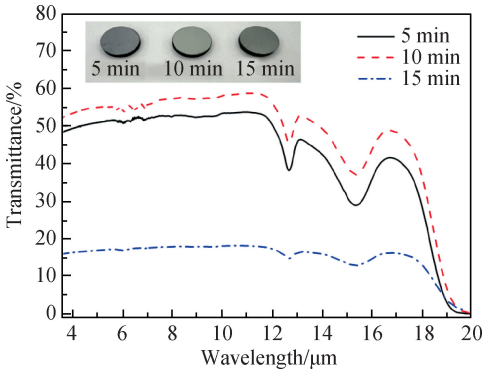


图 3　不同热压时间下制备的 As_2Se_3 玻璃的透射光谱(厚度为 2 mm)

Fig. 3　Transmission spectra of As_2Se_3 glasses prepared at different hot pressing time (thickness is 2 mm)

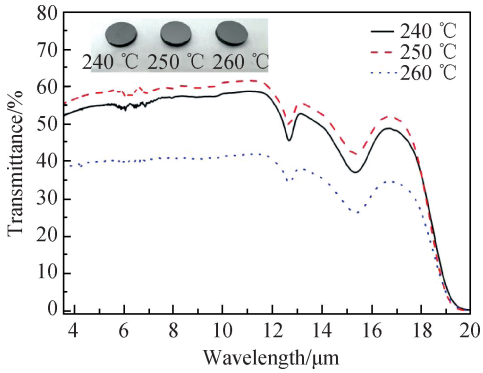


图 4　不同热压温度下制备的 As_2Se_3 玻璃的透射光谱(厚度为 2 mm)

Fig. 4　Transmission spectra of As_2Se_3 glasses prepared at different hot pressing temperatures (thickness is 2 mm)

为了评估粉体热压法制备的 As_2Se_3 玻璃的光学性能,将制备的透过率最高的热压玻璃与熔融淬冷法制备的玻璃进行对比,测试了玻璃的密度、折射率、拉曼光谱和透射光谱,并观察了玻璃断面。表 2 列出了粉体热压法和熔融淬冷法制备的 As_2Se_3 玻璃的密度以及 3 μm、5 μm 和 10 μm 波长的折射率。可以看出:粉体

热压法制备的玻璃的密度(4.626 g/cm^3)与熔融淬冷法制备的玻璃的密度(4.634 g/cm^3)相当接近,热压玻璃的致密度达到了 99.8%;粉体热压法制备的玻璃在 3 μm、5 μm 和 10 μm 波长的折射率分别为 2.797、2.786 和 2.775,略微小于熔融淬冷法制备的玻璃在相应波长的折射率,二者在 10 μm 波长的折射率仅相差 0.003。图 5 和图 6 分别给出了粉体热压法和熔融淬冷法制备的 As_2Se_3 玻璃的拉曼光谱和断面图。图 5 中 115 cm^{-1}和 225 cm^{-1}附近的拉曼位移带分别主要归属于[$AsSe_{3/2}$]三角锥结构单元的弯曲振动和伸缩振动[21-22],可以看出,两种方法制备的玻璃的拉曼光谱无明显差异,表明二者的内部结构无显著不同。从图 6 可以看出,与熔融淬冷法制备的玻璃一样,在粉体热压法制备的玻璃中未观察到明显的气孔,进一步证实了本研究中粉体热压法制备的玻璃具有高致密度。

表 2　粉体热压法和熔融淬冷法制备的 As_2Se_3 玻璃的密度和折射率

Table 2　Densities and refractive indices of As_2Se_3 glasses prepared by powder hot pressing method and melt quenching method

Preparation method	Density/(g·cm^{-3})	Refractive index		
		3 μm	5 μm	10 μm
Melt quenching method	4.634	2.802	2.790	2.778
Powder hot pressing method	4.626	2.797	2.786	2.775

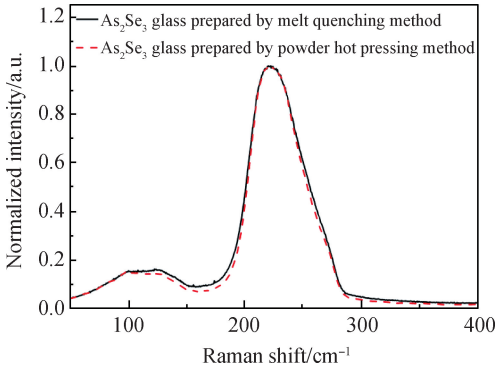
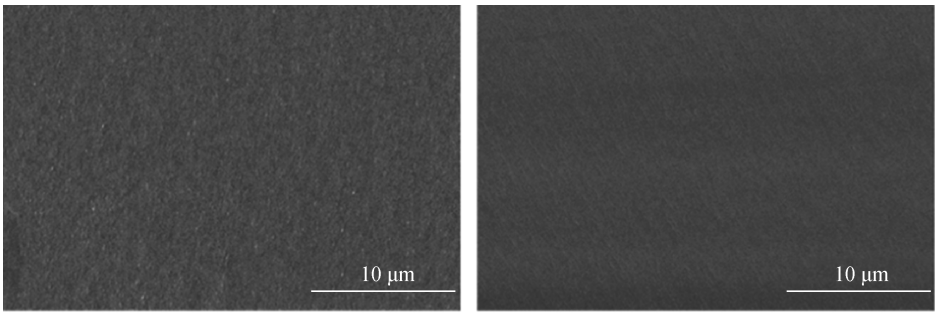


图 5　粉体热压法和熔融淬冷法制备的 As_2Se_3 玻璃的拉曼光谱

Fig. 5　Raman spectra of As_2Se_3 glasses prepared by powder hot pressing method and melt quenching method



(a) Powder hot pressing method　　(b) Melt quenching method

图 6　粉体热压法和熔融淬冷法制备的 As_2Se_3 玻璃的断面图

Fig. 6　Cross section images of As_2Se_3 glasses prepared by powder hot pressing method and melt quenching method

图 7 给出了粉体热压法和熔融淬冷法制备的 As_2Se_3 玻璃的透射光谱。可以看出,粉体热压法制备的厚度为 2 mm 的玻璃在 8~12 μm 波段的透过率均大于 59%,在 10 μm 波长的透过率达到 61%,比熔融淬冷法制备的相同厚度的玻璃的透过率低约 2.5 个百分点。目前造成热压玻璃透过率偏低的主要原因可能是:(1)粉体中存在微量外来杂质(如研磨环境中的微量氧、研磨介质的污染等),其在红外波段的吸收或散射会导致玻璃透过率下降;(2)粉体颗粒尺寸分布不均匀,使真空热压的玻璃内部存在少量界面散射,引起透过

率下降。在将来的实验研究中,通过消除研磨环境中的微量氧、将研磨的玻璃粉体分级过筛等方法有望提高粉体的纯度和尺寸均匀性,从而进一步提高热压玻璃的光学性能,最终获得满足应用要求的热压玻璃。

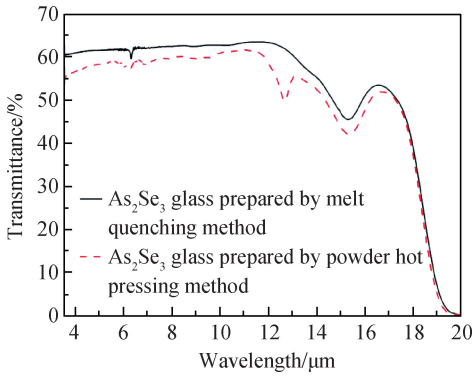


图7 粉体热压法和熔融淬冷法制备的 As_2Se_3 玻璃的透射光谱(厚度为2 mm)

Fig. 7 Transmission spectra of As_2Se_3 glasses prepared by powder hot pressing method and melt quenching method (thickness is 2 mm)

3 结 论

使用气氛保护型搅拌式球磨机可将尺寸小于355 μm的初始 As_2Se_3 玻璃颗粒在10~60 min研磨成颗粒尺寸为9.7~0.8 μm的玻璃粉体,随研磨时间的延长,颗粒尺寸逐渐减小且分布更趋均匀。使用平均颗粒尺寸为9.7 μm的玻璃粉体,在压力40 MPa、热压温度250 ℃、热压时间10 min的条件下,可真空热压出致密度达99.8%的 As_2Se_3 玻璃片,其在10 μm波长的折射率仅比熔融淬冷法制备的 As_2Se_3 玻璃低0.003,透过率达到61%,仅比熔融淬冷法制备的 As_2Se_3 玻璃低约2.5个百分点。通过进一步优化制备工艺,有望制备出与熔融淬冷法制备的玻璃性能相当的热压玻璃,从而满足应用要求。

参 考 文 献

[1] SEDDON A B, NAPIER B, LINDSAY I, et al. Prospective on using fibre mid-infrared supercontinuum laser sources for in vivo spectral discrimination of disease[J]. The Analyst, 2018, 143(24): 5874-5887.

[2] MOHD ALI M, HASHIM N, AZIZ S A, et al. Emerging non-destructive thermal imaging technique coupled with chemometrics on quality and safety inspection in food and agriculture[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 105: 176-185.

[3] GLOWACZ A. Fault diagnosis of electric impact drills using thermal imaging[J]. Measurement, 2021, 171: 108815.

[4] 孙继平,范伟强. 矿井红外热成像远距离测温误差分析与精确测温方法[J]. 煤炭学报,2022,47(4):1709-1722.
SUN J P, FAN W Q. Error analysis and accurate temperature measurement method of infrared thermal imaging long-distance temperature measurement in underground mine[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(4): 1709-1722 (in Chinese).

[5] ZHU J Q, ZHU H, XU H L, et al. Ge-based mid-infrared blocked-impurity-band photodetectors[J]. Infrared Physics & Technology, 2018, 92: 13-17.

[6] KARAMI E, TAVOOSI M, GHASEMI A, et al. Fabrication of IR windows grade zinc selenide by the reactive diffusive process[J]. Ceramics International, 2019, 45(6): 7956-7960.

[7] CHOI J H, CHA D H, KIM J H, et al. Development of thermally stable and moldable chalcogenide glass for flexible infrared lenses[J]. Journal of Materials Research, 2016, 31(12): 1674-1680.

[8] KIM W H, NGUYEN V Q, SHAW L B, et al. Recent progress in chalcogenide fiber technology at NRL[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2016, 431: 8-15.

[9] 刘永华,祖成奎,赵 华,等. 红外热成像系统用硫系玻璃的熔制技术[J]. 红外与激光工程,2015,44(5):1472-1476.
LIU Y H, ZU C K, ZHAO H, et al. Melting technology of chalcogenide glass for infrared thermal imaging system[J]. Infrared and Laser Engineering, 2015, 44(5): 1472-1476 (in Chinese).

[10] LAVANANT E, CALVEZ L, CHEVIRÉ F, et al. Radial gradient refractive index (GRIN) infrared lens based on spatially resolved crystallization of chalcogenide glass[J]. Optical Materials Express, 2020, 10(4): 860.

[11] CHA D H, KIM H J, HWANG Y, et al. Fabrication of molded chalcogenide-glass lens for thermal imaging applications[J]. Applied Optics,

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.