第 49 卷第 4 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 4
2021 年 4 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　April，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200588

# 大截面 NaCl 晶体的生长和性能

李永涛[1]，孟凡萍[2]，徐　硕[1]，刘卉昇[1]，张学建[1]，刘景和[3]，李　春[3]，曾繁明[3]

(1. 吉林建筑大学，长春 130012；2. 中国兵器工业标准化研究所，北京 100089；3. 长春理工大学，长春 130022)

**摘　要：**采用电阻加热 Czochralski 法和坩埚底部补偿技术，在优化温场和工艺参数后，生长出了$\phi$130 mm×100 mm 的 NaCl 单晶。XRD 分析表明，NaCl 晶体为立方晶系，晶格常数为 $a$=0.564 02 nm。晶体的透光性能测试表明：厚度 4 mm 的样品的透过率大于 91.5%；晶体的 Virckers 硬度为 21.52 kg/mm$^2$，硬度系数为 1.672，证明 NaCl 晶体是一种软质材料；晶体的光学均匀性随着位错密度的增加而降低；热释光发光(TL)曲线表明，NaCl 晶体的发光峰位于 74.35 ℃和 221.14 ℃，后者的发光强度是前者的 5 倍以上，表明 NaCl 晶体是一种可用于剂量测定和红外领域的优质材料。

**关键词：**氯化钠；硬度；透过率；热释光；光学均匀性
**中图分类号：**　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)04–0743–06
**网络出版时间：**2021–03–17

## Study on Growth and Properties of Large-sized NaCl Crystal

*LI Yongtao*[1], *MENG Fanping*[2], *XU Shuo*[1], *LIU Huisheng*[1], *ZHANG Xuejian*[1], *LIU Jinghe*[3], *LI Chun*[3], *ZENG Fanming*[3]

(1. Jilin JianZhu Univesity, Changchun 130012, China; 2. China Ordnance Industry Standardization Institute, Beijing 100089, China; 3. Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

**Abstract:** After the optimization of temperature field and the process parameters，the NaCl single crystal with the size of $\phi$130 mm×100 mm was grown by the resistance heating Czochralski (Cz) method and the bottom of the crucible compensation technology. XRD analysis shows that the NaCl crystal is a cubic system with a lattice constant of $a$=0.564 02 nm. The transmittance test of the crystal suggests that the transmittance of a sample with a thickness of 4 mm is greater than 91.5%. The vickers hardness of the crystal is 21.52 kg/mm$^2$, and the hardness coefficient is 1.672, which proves that NaCl crystal is a soft material. The optical uniformity of the crystal decreases with the dislocation density increase. The thermoluminescence luminescence (TL) curve shows that the thermoluminescence peaks of the crystal are located at 74.35 and 221.14 ℃, respectively, and the luminous intensity of the latter is more than 5 times that of the former. The results show that NaCl crystal is a high-quality material, which can be used in dosimetry and infrared fields.

**Keywords:** sodium chloride; hardness; transmittance; thermoluminescence; optical uniformit

NaCl 晶体由于红外吸收系数小(2.7 μm 处为 1.64×10$^{-4}$ cm$^{-1}$)、结构简单、透光范围宽、透过率高等优点，广泛应用于红外领域和晶体基础理论研究[1–2]。此外，NaCl 晶体的 d$n$/d$T$ 为负值(–4.083×10$^{-5}$/℃)，可以抵消因热膨胀和热应力引起的光学畸变，从而使它具有优异的机械性能和光学性能。国内对 NaCl 晶体的生长和加工研究较少，已有研究主要集中在 NaCl 晶体的色心和理论计算上[3–5]。大尺寸 NaCl 晶体生长中，由于原料纯度低、温场分布不对称和生长参数不合理等，生长的晶体具有较大的内应力，

收稿日期：2020–08–07。　修订日期：2020–09–09。
基金项目：吉林省大学生创新创业训练计划(202010191150)；吉林省科技厅国际合作项目(20200801038GH，20200403158SF)；吉林省教育厅科研项目(JJKH20200271KJ，JJKH20200272KJ)。
第一作者：李永涛(1989—)，男，博士。
通信作者：张学建(1975—)，男，教授。
曾繁明(1976—)男，教授。

**Received date:** 2020–08–07.　**Revised date:** 2020–09–09.
**First author:** LI Yongtao (1989–), male, Master candidate.
**E-mail:** lyt4562874@163.com
**Correspondent authors:** ZHANG Xuejian (1975–), male, Ph.D., Professor.
ZENG Fanming (1976–), male, Ph.D., Professor.
**E-mail:** zxj_0620@163.com; zengfm@126.com

导致晶体开裂，降低了晶体的质量和生产率。因此，优化原料纯度和工艺参数是生长高质量 NaCl 晶体的关键所在。

NaCl 晶体在红外、激光和剂量测定等领域的广泛应用激发了研究者们的兴趣。由于 NaCl 具有较强的辐射敏感性，因此，NaCl 晶体的光激发特性被广泛研究，并将它用于地质测年和辐照食品鉴定[6–7]。Bailey[8]研究了 NaCl 的光激发发光(OSL)特性，并对用于回顾性剂量测定的可行性进行了分析。此外，NaCl 具有大的晶格常数(0.564 nm)和宽的带隙(8.5 eV)，使得它可以掺杂大量的杂质离子，不同价态杂质离子(如 Yb，Mn，In，Co)掺杂 NaCl 荧光粉的热释光(TL)和光致发光(PL)的研究已有报道[9–11]。但目前针对大截面 NaCl 晶体的生长、光学和力学性能的研究较少，已有研究主要集中在小尺寸(30 mm 以下)晶体的生长和光学性能上，而忽略了晶体生长过程中的熔体结构和液流流动等理论研究，Li 等[12]对 NaCl 晶体生长过程中的熔体结构、固–液界面和熔体热力学和动力学参数进行了研究，为生长大截面 NaCl 晶体奠定了坚实的理论基础。

采用电阻加热提拉法生长了大截面的 NaCl 晶体，对晶体的结构、光学和力学性能进行了测试分析，为 NaCl 晶体的广泛使用提供数据支持和理论支撑。

# 1 实验

## 1.1 原料处理与多晶料制备

采用天津大茂生产的氢氧化钠与盐酸反应制备原料，经过加热、过滤和浓缩，经两次结晶后，在真空干燥箱中 120 ℃烘干，时间为 48 h。将结晶后的细料粉碎成 3~5 mm，用 YE-2000A 型压力试验机在 400 kN 的压力下压制成 2 000 g 的饼料，模具尺寸选择$\phi$200 mm×30 mm，静压 5 min 后获得$\phi$200 mm×15 mm 块料，如图 1 所示，最后将压制成型的块料放在 300 ℃的烘箱里烘干 48 h，从而得到生长晶体的多晶料。



图 1 成型后的$\phi$200 mm×15 mm 氯化钠块料

Fig. 1 $\phi$200 mm×15 mm sodium chloride block after molding

## 1.2 晶体生长

将纯化后的 NaCl 多晶料装炉进行晶体生长，生长设备为自制 KB-I 型晶体生长炉，采用电阻加热，坩埚尺寸为$\phi$200 mm×80 mm。晶体生长步骤主要包括装炉、化料、烤晶、引晶、放肩、收肩、等径生长、收尾和退火。为获得最佳温场，经过多次试验，确定了坩埚的最佳位置(距离炉底 25 cm)；籽晶尺寸为 40 mm×20 mm×10 mm，采用[100]方向为晶体的生长方向，晶体生长的工艺参数为：拉速为

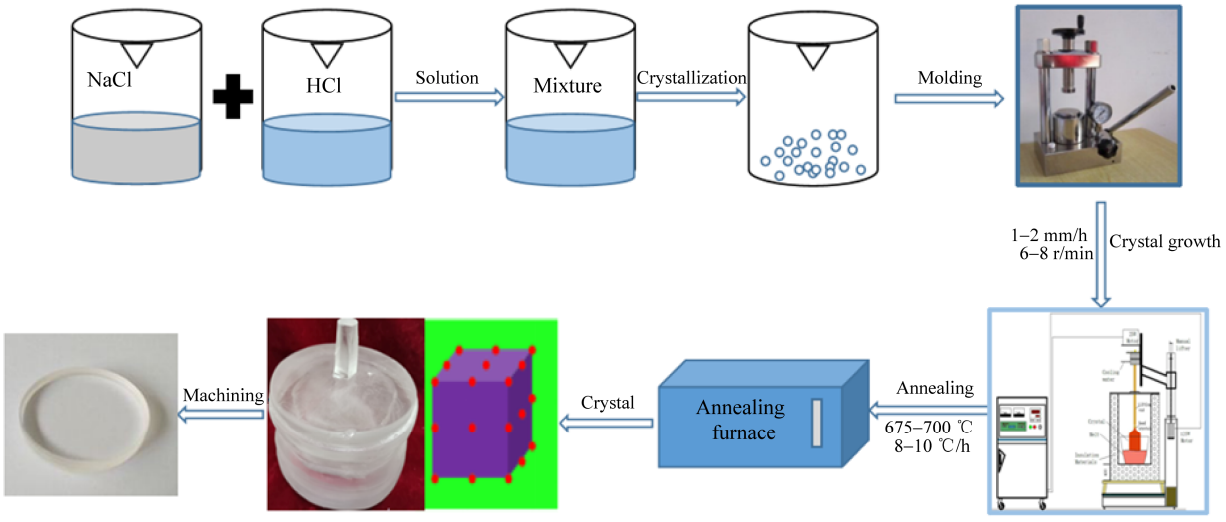



图 2 NaCl 单晶生长流程图

Fig. 2 Flow chart of NaCl single crystal growth

1~2 mm/h，转速为 6~8 r/min，循环水温度：28±1 ℃。生长完成后采用 KB-A1 型退火炉在 690 ℃处退火，降温速率为 15 ℃/h，在此工艺参数下长出了高质量的 NaCl 单晶，如图 3 所示。

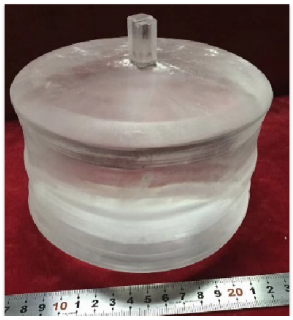


图 3　$\phi$130 mm×100 mm NaCl 单晶
Fig. 3　$\phi$130 mm×100 mm NaCl single crystal

### 1.3　样品表征

将晶体切割为 13 mm×1 mm×4 mm 并进行抛光，用于后续测试。用 X 射线粉末衍射仪(XRD-7000，SHIMADZU)分析晶体的物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA，扫描速率为 5(°)/min，扫描范围为 10°~80°。用 IR Prestige–21 型 Fourier 红外光谱仪对晶体的透过曲线进行测试，测量范围为 0.2~17.0 μm。用 MII-3 型 Virckers 显微硬度测试仪测试晶体(111)平面的显微硬度，测试条件：温度 25 ℃，载荷为 200 g，压痕时间为 5 s。用 Wyko RTI 4100 型激光干涉仪测量 NaCl 晶体的光学均匀性。采用侵蚀法观测 NaCl 晶体(111)面的位错密度，用 98-100%HF 溶液对晶体(111)面进行腐蚀，30 s 后将晶体取出，然后用酒精洗净吹干，再用 Nikon104 型显微镜在透射光场中观察腐蚀坑，根据单晶的取向和腐蚀条件，读取视场内每个点的腐蚀坑数目。用 FJ-427A1 型热释光测量仪测试晶体的热释光曲线，测试条件：气氛为 $N_2$，温度为 25 ℃到 400 ℃，加热速率为 12 ℃/min，晶体在剂量为 0.50 kGy/h 的 $\gamma$ 射线照射 3 min。

## 2　结果与讨论

### 2.1　NaCl 晶体的 XRD 分析

NaCl 晶体的 X 射线衍射谱如图 4 所示。NaCl 晶体的标准卡片(JCPDS 72–1688)列于图的底部，通过分析发现样品的匹配率因数 FOM 值为 3.1[13]，说明晶体的物相主要是立方晶系的 NaCl。未发现除 NaCl 相以外的其他杂质峰，说明经过原料处理后，生长出来的晶体纯度较高。晶格参数为：$\alpha$=$\beta$=$\gamma$=90，$a$=$b$=$c$=0.564 02 nm，在 16.5°出现的峰是由于环境噪音引起的。

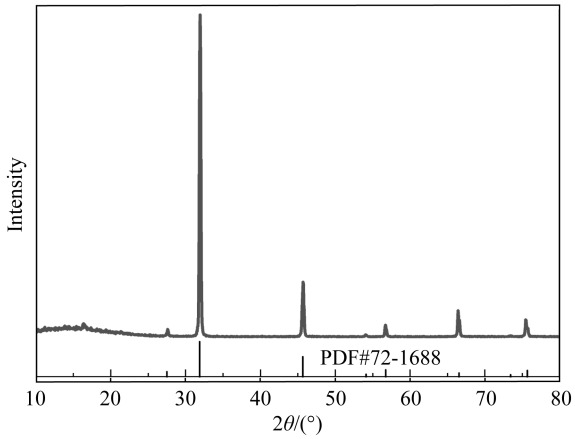



图 4　NaCl 晶体的 XRD 谱
Fig. 4　XRD pattern of NaCl crystal

### 2.2　NaCl 晶体的透光性能分析

在测试前，用乙醇将样品表面擦净，并在 200 ℃烘干，测试结果如图 5 所示。从图 5 可以看出，在 0.2~17.0 μm 范围内，NaCl 晶体的透过率大于 91.5%，在透过波段没有杂质吸收峰，说明晶体质量较高，能够较好的满足用户要求。

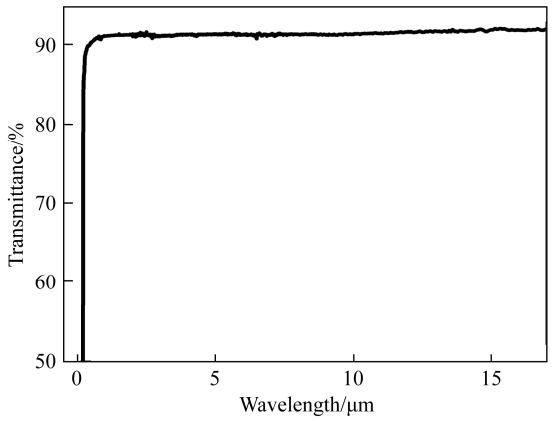


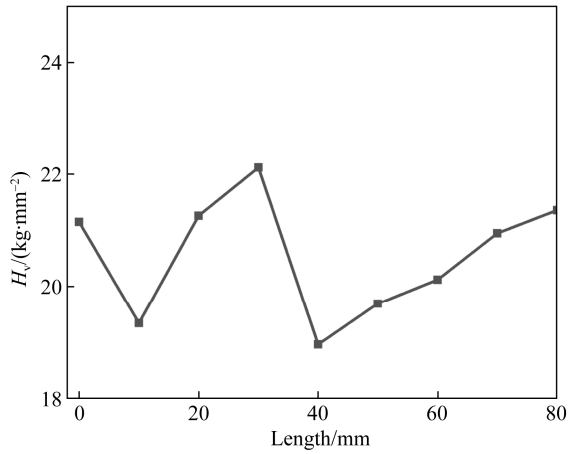

图 5　NaCl 晶体的透过率
Fig. 5　Transmittance of NaCl crystal

### 2.3　NaCl 晶体的硬度

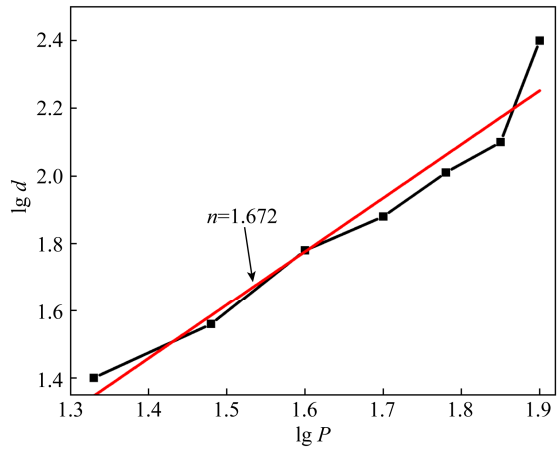
Li 等[14]研究了 Ce 掺杂 NaCl 晶体不同晶面的硬度，发现(111)晶面的硬度高于其他晶面，因此，对 NaCl 晶体不同长度上(111)晶面的硬度进行了分析。在本研究中，测量了不同长度($x$，从晶体的顶部到底部)的显微硬度，并使用式(1)计算了晶体的硬度值：

$$H_v = \frac{1.8544P}{d^2} \tag{1}$$

其中：$P$ 为施加的载荷(以 kg 为单位)；$d$ 为压痕的对角线长度(以 mm 为单位)。硬度值 $H_v$ 随长度 $x$ 值的变化如图 6a 所示。从图 6a 中可以看出，NaCl 晶体的硬度随位置的变化而变化，在长度为 30 mm 处最大，为 22.31 kg/mm$^2$，在 40 mm 处最小，为 19.05 kg/mm$^2$，这与 Kishan 等[15]观察到的硬度值(20.2 kg/mm$^2$)有一定差异，这可能与晶体生长过程中产生的应力和退火过程中产生的热缺陷有关。




(a) (111) plane hardness changes with crystal length




(b) Relationship between lg $P$ and lg $d$ of NaCl crystal

图 6 NaCl 晶体的硬度和硬度系数

Fig. 6 Hardness ($H_v$) and hardness coefficient of NaCl crystal

通过测量不同载荷下的压痕对角线，采用最小二乘拟合法可以得到 NaCl 晶体的 lg $P$ 对 lg $d$ 曲线及拟合线，如图 6b 所示。从拟合线的斜率中可以得到硬度系数($n$)值，从图 6b 可以看出，$n$=1.672。当 $n$ 值介于 1.0 和 1.6 之间时为硬质材料，$n$ 值大于 1.6 时为软质材料[16]。结果表明，所生长的 NaCl 晶体是一种软质材料。

### 2.4 NaCl 晶体的光学均匀性和位错密度

在测试光学均匀性时，将样品沿 $X$、$Y$、$Z$ 轴抛光为 6 mm×6 mm×3 mm，在晶片对称位置选取 9 个观察点，用 Wyko Vision32 软件将样品的(111)面等分为 2 mm×2 mm 的小块区域，如图 7 所示，从而测出等分后样品的光学均匀性。

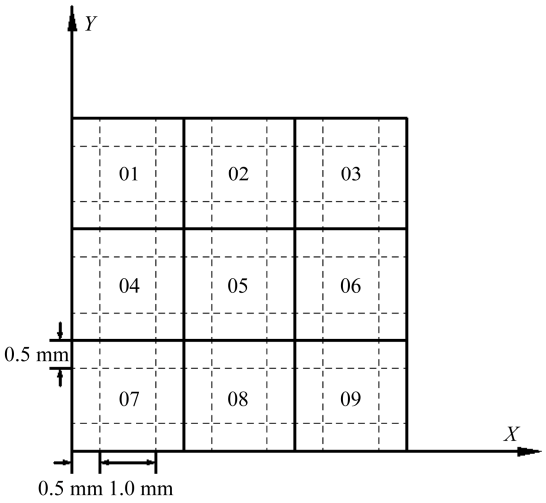



图 7 NaCl 晶体(111)面平面图

Fig. 7 Plan view of (111) plane of NaCl crystal

NaCl 晶体内平均位错密度的计算由式(2)给出：

$$\overline{N}_d = \frac{1}{9S}\sum_{i=1}^{9} n_i \tag{2}$$

式中：$S$ 为视场面积，单位为 cm$^2$；$n$ 为各点腐蚀坑数目。根据测量的数据，得到了 NaCl 晶体位错密度与光学均匀性的关系曲线，如图 8 所示，NaCl 晶体的平均位错密度为 2 517.44 /mm$^2$，光学均匀性为 11.07×10$^{-6}$/cm。从图 8 可以看出，NaCl 晶体随着位错密度增加，光学均匀性降低，这主要是由晶体中位错附近原子错排和长程晶格畸变引起的应力场所致。

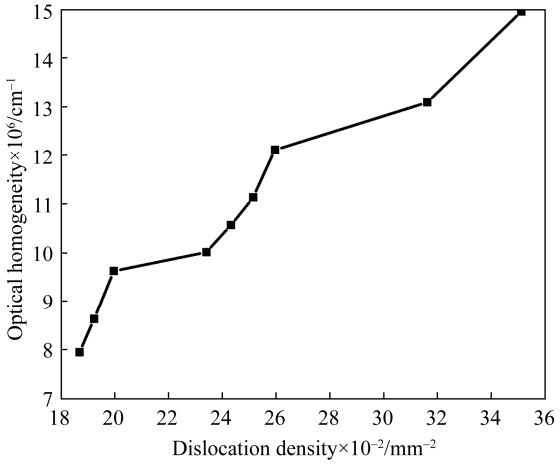



图 8 NaCl 晶体光学均匀性与位错密度关系曲线

Fig. 8 Relationship between the optical uniformity and the dislocation density of NaCl crystal

### 2.5 NaCl 晶体热释光曲线

NaCl 晶体的热释光曲线如图 9 所示，从图 9 可以看出，NaCl 晶体的发光曲线在 74.35 ℃和 221.14 ℃处有 2 处发光峰，这是由于电子从 F 中心热释放并与 $V^-$中心复合所致。在 221.14 ℃处的发光峰的强度(4 123.6)是 74.35 ℃处强度(788.15)的 5 倍以上。

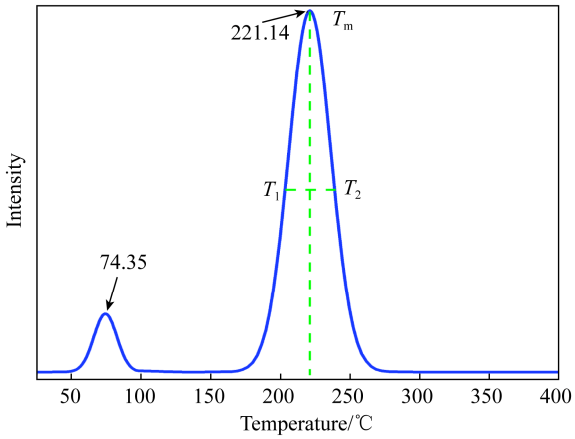



图 9　NaCl 晶体的热释光曲线

Fig. 9　Thermoluminescence curve of NaCl crystal

采用 Chen 的峰形法计算了热释光曲线参数[17]，如活化能和频率因子，使用以下关系式计算 NaCl 晶体 TL 峰的几何因子 $\mu_g$：

$$\mu_g = \frac{\delta}{\varepsilon} = \frac{(T_2 - T_m)}{(T_2 - T_1)} \tag{3}$$

式中：$T_1$，$T_2$ 和 $T_m$ 分别为低温和高温侧的一半强度温度以及 TL 峰的峰值温度，如图 9 所示。对于 221.14 ℃处的主峰，$T_1$=201.69 ℃，$T_2$=238.58 ℃，由此可以计算出 $\mu_g$ 的值为 0.490，对应于二阶动力学[17–18]。同样可以算出 74.35 ℃处的 $\mu_g$ 值为 0.493，也对应于二阶动力学。

NaCl 晶体的活化能从式(4)计算得出：

$$E = C_\eta \left( \frac{kT_m^{\,2}}{\eta} \right) - b_\eta \left( 2kT_m \right) \tag{4}$$

式中：$k$ 为 Boltzmann 常数；$\eta$ 为 $\tau$、$\delta$ 和 $\varepsilon$ 3 个参数中的 1 个；$\tau$=$T_m$–$T_1$ 和 $\delta$=$T_2$–$T_m$ 分别为低温和高温宽度；$\varepsilon$=$T_2$–$T_1$ 为整个宽度。$C_\tau$，$C_\delta$，$C_\varepsilon$，$b_\tau$，$b_\delta$ 和 $b_\varepsilon$ 可从以下关系式获得：

$$C_\tau = 1.51 + 3(\mu_g - \Delta) \tag{5}$$

$$C_\delta = 0.976 + 7.3(\mu_g - \Delta) \tag{6}$$

$$C_\varepsilon = 2.52 + 10.2(\mu_g - \Delta) \tag{7}$$

$$b_\tau = 1.58 + 4.2(\mu_g - \Delta) \tag{8}$$

$$b_\delta = 0 \tag{9}$$

$$b_\varepsilon = 1 \tag{10}$$

式中：一阶和二阶动力学分别对应于 $\Delta$=0.42 和 0.52，由此计算了活化能($E$)并列于表 1。NaCl 晶体的频率因子可以通过式(11)获得：

$$\frac{\beta E}{kT_m^{\,2}} = s \exp\left(\frac{-E}{kT_m}\right) \tag{11}$$

式中：$\beta$ 为 12 ℃/min 的升温速率，由此计算出了频率因子($s$)的值，如表 1 所示。

**表 1　NaCl 晶体的热释光参数**

**Table 1　Thermoluminescence parameters of NaCl crystals**

| Number | $T_m$/℃ | Intensity/cd | Activation energy $E$/eV | | | | Frequency factor×$10^4$ /$s^{-1}$ | Order |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $E_\tau$ | $E_\delta$ | $E_\varepsilon$ | $E_{mean}$ | | |
| 1 | 74.35 | 788.15 | 0.233 | 0.258 | 0.246 | 0.246 | 31.5 | 2 |
| 2 | 221.14 | 4 123.60 | 0.480 | 0.695 | 0.767 | 0.730 | 1.1 | 2 |

## 3　结论

采用电阻加热提拉法，优化工艺参数后生长出了$\phi$130mm×100 mm NaCl 单晶。XRD 证实生长的 NaCl 晶体为立方晶系，晶体在 0.2～17.0 μm 内的透过率高于 91.5%，晶体硬度为 21.52 kg/mm$^2$，NaCl 晶体的平均位错密度为 2 517.44 /mm$^2$；光学均匀性为 11.07×$10^{-6}$ /cm；NaCl 晶体在 221.14 ℃具有最强的热释光峰，活化能 $E$ 为 0.730 eV，频率因子为 1.1×$10^4$ $s^{-1}$，动力学阶数为二阶。

生长的 NaCl 晶体质量较高，是一种可用于红外和剂量测定的多功能材料。

**参考文献**:

[1] TAKEUCHI S, KOIZUMI H, SUZUKI T. Peierls stress and kink pair energy in NaCl type crystals[J]. Mater Sci Eng A, 2009, 521: 90–93.

[2] SHANKER J, KUMAR M. Studies on melting of alkali halides[J]. Phys Status Solidi, 2010, 158(1): 11–49.

[3] 顾洪恩. 氯化钠晶体的光致变色特性[J]. 光学学报, 1996, 16(5): 679–682.
GU Hongen. Acta Opt Sin (in Chinese), 1996, 16(5): 679–682.

[4] 林碧洲, 许承晃, 吴季怀, 等. NaCl 晶体中用 $OH^-$稳定的 $F_{2+}$型心及

其激光运转[J]. 厦门大学学报(自然版), 1993, 32(S2): 164–166.
LIN Bizhou, XU Chenghuang, WU Jihuan, et al. J Xiamen Univ: Nat Sci (in Chinese), 1993, 32(S2):164–166.

[5] 宋翠英. 点阳极电注入氯化钠晶体光谱特性及机理[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(4): 643–646.
SONG Cuiying. J Synth Cryst (in Chinese), 2013, 42(4): 643–646.

[6] SPOONER N A, SMITH B W, CREIGHTON D F, et al. Luminescence from NaCl for application to retrospective dosimetry[J]. Radiat Meas, 2012, 47(9): 883–889.

[7] TIMAR-GABOR A, TRANDAFIR O. On optically stimulated luminescence properties household salt as a retrospective dosimeter[J]. Radiat Prot Dosim, 2013, 155: 404–409.

[8] BAILEY R M, ADAMIEC G, RHODES E J. OSL properties of NaCl relative to dating and dosimetry[J]. Radiat Meas, 2000, 32(5/6): 717–723.

[9] CRUZ-ZARAGOZA E, QRTIZ A, FURETTA C, et al. Thermoluminescence analysis of co-doped NaCl at low temperature irradiations[J]. Appl Radiat Isot, 2011, 69(2): 334–339.

[10] HERNANDEZ J A, CAMARILLO E G, MUOZ G, et al. Red and green fluorescence of $Mn^{2+}$ in NaCl[J]. Opt Mater, 2001, 17: 491–495.

[11] TAKETOSHI Kawai, AKITOSHI Iguchi. Energy transfer processes from $I^-$ centers to $In^+$ centers at room temperature in co-doped NaCl: $I^-$, $In^+$ crystals[J]. J Lumin, 2019, 207: 58–62.

[12] LI Y, LI Y, YANG Z, et al. The structure and liquid flow effect of melt during NaCl crystal growth[J]. Cryst Res Technol, 2020: 1900229.

[13] ITOH N, STONEHAM A M. Materials Modification by Electronic Excitation[M]. Cambridge, U K: Cambridge University Press, 2000.

[14] LI Y, LI Y, LI C, et al. Optical and mechanical properties of NaCl:$Ce^{3+}$ crystal grown by the Czochralski method[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2020, 31: 13070–13077.

[15] RAO K K, SIRDESHMUKH D B. A simple instrument for relative microhardness measurement[J]. Pramana, 1984, 23(2): 251–256.

[16] MADHAVAN J, ARUNA S, ANURADHA A, et al. Growth and characterization of a new nonlinear optical L-histidine acetate single crystals[J]. Opt Mater, 2007, 29(9): 1211–1216.

[17] CHEN, REUVEN. On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves[J]. J Appl Phys, 1969, 40(2): 570–585.

[18] JOO S W, RAJU B D P, DILLIP G R, et al. Effect of cerium doping on the structural, morphological, photoluminescent and thermoluminescent properties of sodium strontium pentaborate microstructures[J]. Appl Phys A, 2016, 122(2): 1–10.