

## 水溶液法合成钼酸锂粉体及其晶体生长

薛名君<sup>1,2</sup>, 陈良<sup>2</sup>, 熊巍<sup>2</sup>, 周尧<sup>2</sup>, 李颖<sup>1\*</sup>, 袁晖<sup>2\*\*</sup><sup>1</sup>上海理工大学材料科学与工程学院, 上海 200093;<sup>2</sup>中国科学院上海硅酸盐研究所人工晶体中心, 上海 200050

**摘要** 采用水溶液法合成了钼酸锂多晶粉体, 该方法相比高温烧结合成工艺有效提高了粉体的均匀性及纯度。采用水溶液法在室温下生长了钼酸锂晶体, 晶体外形规则, 尺寸约为 20 mm×30 mm×40 mm; 该晶体按晶面方向规则生长, 其主晶面为(100)面和(110)面。利用金相显微镜观察了钼酸锂晶体的微观形貌, 晶体呈现台阶形式生长。钼酸锂晶体吸收边截止波长约为 292 nm, 室温下激发峰波长为 370 nm, 发射峰波长为 445 nm, 低温(10 K)下的激发峰波长为 275 nm, 发射峰波长为 520 nm; 随着温度降低, 晶体的发射峰波长逐步红移, 同时发光强度逐步明显增大。

**关键词** 材料; 光谱分析; 水溶液法;  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ; 粉体制备; 晶体生长

中图分类号 O782+.1

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1116004

## Synthesis of $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ Powder with Aqueous Solution Method and $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ Single Crystal Growth

Xue Mingjun<sup>1,2</sup>, Chen Liang<sup>2</sup>, Xiong Wei<sup>2</sup>, Zhou Yao<sup>2</sup>, Li Ying<sup>1\*</sup>, Yuan Hui<sup>2\*\*</sup><sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;<sup>2</sup> Center of Artificial Crystals Research, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

**Abstract** The  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  powder was synthesized and its crystal was grown at room temperature by the aqueous solution method, respectively. Compared with the common high-temperature sintering, this method effectively improved the uniformity and purity of the powder. The  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  ingot has a regular shape with a size of 20 mm×30 mm×40 mm. The crystal grows regularly in the crystal-face directions and its main crystal planes are (100) and (110) planes. The morphology of  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  was observed by a metallographic microscope and the crystal was of step-like growth. The cutoff wavelength on the absorption edge of the crystal is about 292 nm. At room temperature, the wavelengths of excitation and emission peaks are 370 nm and 445 nm respectively, while they shift to 275 nm and 520 nm respectively at low temperatures (10 K). As the temperature decreases, the wavelength of the emission peak has a redshift and the emission intensity increases sharply.

**Key words** materials; spectral analysis; aqueous solution method;  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ; powder preparation; crystal growth

**OCIS codes** 070.4790; 260.1180

## 1 引言

由于<sup>100</sup>Mo元素具有较高的无中微子双贝塔衰

变( $0\nu\beta\beta$ )Q值, 因此用含<sup>100</sup>Mo的探测材料制造低温晶体量热器, 可使其达到10 keV的能量分辨率以及小于0.001 counts/(keV·kg·yr)的本底计数

收稿日期: 2021-01-21; 修回日期: 2021-02-24; 录用日期: 2021-03-08

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(11875310)

\* E-mail: liying@usst.edu.cn

率,从而使得含 $^{100}\text{Mo}$ 的材料成为无中微子双贝塔衰变研究中低温晶体量热器装置的理想探测材料。钼酸锂晶体( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,简称“LMO”)具有最高浓度的 $^{100}\text{Mo}$ (质量分数为 55%)及相对较高的本征放射性纯度<sup>[1]</sup>,同时又是一种闪烁材料,低温下可同时读出声子和光子能量,能够很好地区分 $\alpha$ 和 $\gamma$ 事件<sup>[2]</sup>。此外,该晶体材料的熔点较低,仅为 705 $^\circ\text{C}$ <sup>[3]</sup>。由于具有上述优点,钼酸锂晶体已被确定为新一代低温晶体量热器实验装置用探测材料。

钼酸锂粉体作为化工原料已被广泛应用于环保型制冷机缓蚀剂、电极材料及金属陶瓷中,其制备方法主要有两种:一是溶液法<sup>[4]</sup>,即通过酸沉、碱溶反应合成;二是固相烧结法<sup>[5]</sup>,就是将三氧化钼与碳酸锂在高温下烧结而成。但钼酸锂晶体的制备及其应用方面的研究极少,直到 2010 年才出现了钼酸锂晶体生长的研究。鉴于钼酸锂晶体在无中微子双贝塔衰变方面的潜在应用,近年来人们才开始钼酸锂晶体的制备与性能研究。

钼酸锂晶体的制备方法主要是提拉法<sup>[6-8]</sup>及坩埚下降法<sup>[9-10]</sup>,也有采用水溶液法<sup>[11]</sup>进行制备的。目前,提拉法<sup>[7]</sup>及坩埚下降法<sup>[9-10]</sup>制备的钼酸锂晶体已能满足低温晶体量热器要求的 45 mm $\times$ 45 mm $\times$ 45 mm 的尺寸要求。但由于钼酸锂属于 R-3 空间群,晶体具有明显的各向异性,在熔融法生长过程中易因热应力而出现晶体开裂现象,使得大尺寸钼酸锂晶体的制备仍存在一定困难<sup>[12]</sup>。由于钼酸锂完全溶于水,因此可在室温条件下采用水溶液法进行晶体生长,如 Barinova 等<sup>[11]</sup>在低频振动溶液条件下采用水溶液法成功生长出了钼酸锂晶体,该方法可以避免高温应力引起的开裂问题,有望进行大尺寸晶体的生长。

本文旨在对合成钼酸锂粉体的水溶液法以及钼酸锂晶体的生长工艺进行探索,并对所制备的晶体的光学性能进行研究。

## 2 实 验

### 2.1 粉体的制备

基于 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉体微溶于水的特性,本课题组采用水溶液法合成钼酸锂多晶粉体。将 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末(纯度为 99.99%)与 $\text{MoO}_3$ 粉末(纯度为 99.95%)按化学计量比称取,并置于烧杯中搅拌均匀,其中 $\text{MoO}_3$ 过量 0.5%,以确保 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 完全反应。在该混合粉末中逐步加入去离子水,同时不断搅拌直至该混合溶液至透明状。加热该透明溶液直

至不再产生气泡,将所得溶液进行过滤,即得到完全反应后的钼酸锂溶液。将得到的钼酸锂溶液进行高温干燥,得到白色多晶粉末,该粉末即为钼酸锂多晶粉体。

### 2.2 晶体的生长

将粉体制备过程中得到的完全反应后的钼酸锂溶液进行加热,待其适量蒸发后得到饱和钼酸锂溶液。将该饱和钼酸锂溶液置于水浴中恒定加温,温度控制在 $(32\pm 0.5)^\circ\text{C}$ ,以使溶液得到持续恒定蒸发。随机选取坩埚下降法生长的无定向不规则小晶块作为晶种,将晶种完全浸入上述钼酸锂饱和溶液中,并以约 24 r/min 的转速进行搅拌。待晶种生长 21 d 后,从溶液中提出晶种,干燥后即可得到生长后的钼酸锂晶体。

### 2.3 粉体及晶体的表征

采用 Rigaku 公司的 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)对水溶液法制备的钼酸锂粉体及晶体样品进行物相分析;利用 Thermo Fisher 公司的 ICP-MS(X series)检测粉体中的微量元素分布;采用 Motic 公司的 BA310-Met-T 金相显微镜对晶体进行微观形貌分析;利用 X 射线晶体定向仪对晶体进行定向分析;采用 Shimadzu 公司的 UV2401PC 紫外-可见分光光度计测量晶体的吸收光谱;采用 Horiba 公司的 JY Fluorolog-3-tau 稳态-瞬态荧光光谱仪测量晶体在室温及低温下的激发光谱及发射光谱。

## 3 结果与讨论

### 3.1 粉体的物相

对水溶液法合成的钼酸锂粉体及所生长的晶体进行 XRD 物相分析,XRD 图谱如图 1 所示。对比钼酸锂的标准 PDF 卡片(JCPDS 12-0763)可以看出,钼酸锂粉体和晶体的衍射峰位置与其标准卡片

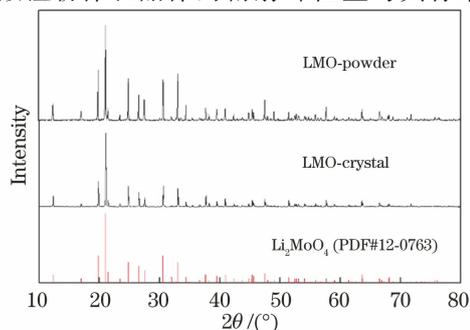


图 1 钼酸锂粉体及晶体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of LMO powder and crystal

的峰位相匹配。

本文所用水溶液方法合成的钼酸锂粉体中微量元素 ICP-MS 分析结果如表 1 所示,除了  $K^+$  浓度略高外,其他杂质离子的浓度均较低,总杂质的质量分数小于  $2.4 \times 10^{-5}$ ;而已有研究中采用水溶液法制备的钼酸锂晶体是以高温烧结粉体 ( $Li_2CO_3$  的纯度为 99.99%,  $MoO_3$  的纯度为 99.9992%) 为原料的,晶体中总杂质的质量分数小于  $4 \times 10^{-5}$ <sup>[11]</sup>。可见,虽然本实验所用钼酸锂原料的纯度相对较低,但反应合成粉体的纯度却大大提高。与传统高温烧结制备工艺相比,水溶液法制备工艺可以在常温的中性水溶液中进行,反应完全且均匀,对产物进行过滤就可以有效去除不溶性杂质,制备的粉体纯度明显高于原料纯度,有利于高纯钼酸锂晶体的生长。

表 1 本文方法合成的钼酸锂粉体的 ICP-MS 测试结果

Table 1 ICP-MS analysis of LMO powder prepared with our aqueous solution method

Element	Mass fraction / $10^{-9}$	Element	Mass fraction / $10^{-9}$
Na	<805	Sr	140
Al	1380	Ag	53.6
K	15814	Sn	<1.37
V	<7.13	Cs	285
Cr	55.0	Ba	1020
Mn	26.1	Pt	2.03
Fe	<1501	Tl	133
Co	440	Pb	163
Ni	<44.4	Bi	55.3
Cu	<23.5	Th	10.3
Ga	30.2	U	8.16
Rb	1545		

### 3.2 晶体形貌

图 2(a) 为水溶液法生长的钼酸锂晶体,晶体尺寸约为  $20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 。晶体外形规则,呈现明显的生长取向,说明本文方法对晶种形状取

向没有特定要求,即使晶种本身形状不规则、无取向,也能进行有效的晶体生长。与高温熔融法相比较,本文方法大幅降低了晶体的生长温度,能够避免由高温应力导致的开裂现象;与已有水溶液法<sup>[11]</sup>相比,本文方法在省去低频振动后也取得了类似的生长效果,具有较明显的技术优势。

钼酸锂晶体经定向后,其外形取向示意图如图 2(b) 所示。钼酸锂晶体属六方晶系,晶体由  $LiO_4^-$  和  $MoO_4^{2-}$  以氧原子为中心连接的三维网格排列而成<sup>[3]</sup>,其网面密度递降顺序为  $(110)$ ,  $(100)$ ,  $(211)$ , ...<sup>[13]</sup>。由布拉维(Bravais)法则和晶体周期键链(PBC)理论可知,在晶体格子构造中网面密度较大的晶面生长相对缓慢,易形成主晶面。由图 2(b) 可知,晶体的主晶面为  $(100)$  面及  $(110)$  面。在本文所用水溶液法中,由于钼酸锂晶体不存在定向生长,因此其最终的显露面取向符合理论上的推测。该结果与 Barinova 等<sup>[11]</sup>在振动条件下生长得到的  $(110)$  面及  $(11\bar{1})$  面稍有偏差。这是因为晶体的显露面形态依赖于结晶条件,由晶面的热力学稳定性和表面能共同决定,而外加振动引入的对流效应远远超过了晶种转动引起的溶液流动,可能会在晶体生长界面附近降低钼酸锂饱和溶液的黏度,从而导致晶面的显露发生变化。

图 3 为通过金相显微镜观察到的钼酸锂晶体的微观形貌。一般认为晶体在水溶液中生长时,其生长面是由多个基本生长台阶聚并而成的台阶的移动结果<sup>[14]</sup>。图 3 表明钼酸锂晶体在水溶液生长过程中呈现类似的生长台阶形式,而在外加低频振动条件下,晶体表面会呈现较为平滑的微观表面<sup>[11]</sup>。这表明晶体在水溶液生长过程中,低频振动导致的强迫对流会显著破坏生长边界扩散层,使生长由分子扩散模式转变为受强迫对流控制的动态模式,从而导致晶面生长时厚度变小<sup>[11]</sup>,台阶效应减弱,因此晶体表面变得相对光滑。

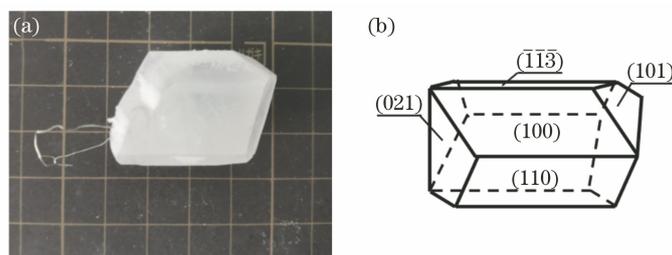


图 2 水溶液法制备的钼酸锂晶体及其外形示意图。(a) 钼酸锂晶体照片;(b) 外形示意图

Fig. 2 LMO ingot grown with our aqueous solution method and its outline drawing.

(a) Photo of LMO ingot; (b) outline drawing

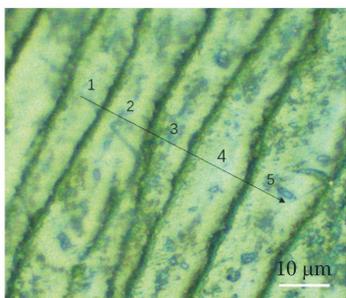


图 3 钼酸锂晶体的微观形貌(箭头代表台阶运动方向)

Fig. 3 Morphology of LMO crystal grown (arrow represents the step moving direction)

### 3.3 晶体光谱

分别选取钼酸锂晶体的 $(\bar{1}\bar{1}\bar{3})$ 与 $(100)$ 面进行切片抛光,样品厚度为 1 mm。采用紫外-可见分光光度仪测试样品的吸收光谱,测试结果如图 4 所示。采用本文水溶液法制备的钼酸锂晶体的吸收截止边波长约为 292 nm,而提拉法生长的晶体的吸收截止边波长为 295 nm<sup>[8]</sup>,下降法生长的晶体在 290 nm<sup>[9]</sup>,三者比较接近。图 4 中晶体样品的吸收谱明显偏高,应该是晶体样品在抛光之后吸潮导致

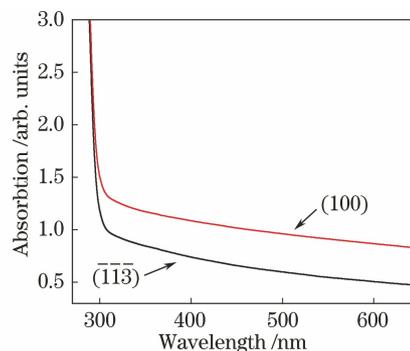


图 4 钼酸锂晶体的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of LMO crystal

表面抛光质量下降引起的,说明该晶体的潮解因素对其透射率具有重要影响。

采用稳态-瞬态荧光光谱仪对钼酸锂晶体的发光性能进行了研究,结果如图 5、6 所示。在室温和低温(10 K)下,钼酸锂晶体的激发峰波长分别为 370 nm 和 275 nm,而下降法生长的钼酸锂晶体的激发峰波长为 355 nm<sup>[9]</sup>,存在较大差别,这可能是晶体中的杂质及相应缺陷的差别造成的。

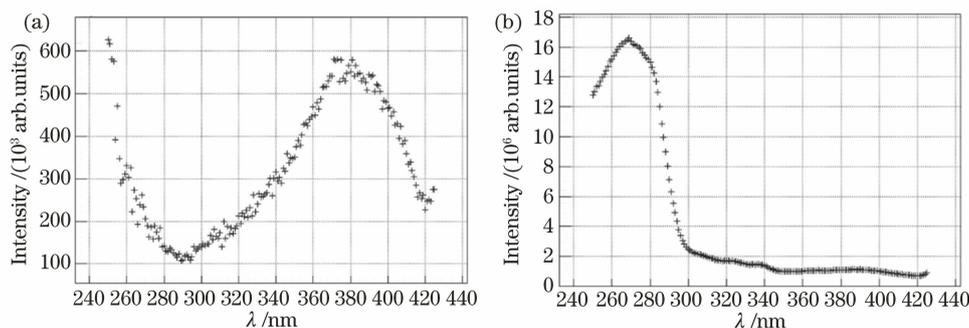


图 5 钼酸锂晶体在不同温度下的激发光谱。(a)室温;(b)低温(10 K)

Fig. 5 Excitation spectra of LMO crystal grown at different temperatures. (a) At room temperature; (b) at low temperature (10 K)

由图 6 可见,钼酸锂晶体在室温下的闪烁发光极为微弱,随着温度降低,发光强度逐步明显增大。提拉法<sup>[2]</sup>及下降法<sup>[9]</sup>制备的钼酸锂晶体的发光强度也存在类似现象。这表明室温下钼酸锂晶体出现了发光猝灭现象,温度对晶体发光强度具有显著影响。钼酸锂闪烁发光是四面体  $\text{MoO}_4^{2-}$  的本征发光,晶体的发光强度与其参与发光的载流子数量密切相关。在较高的温度下,晶体中的缺陷诱导产生的陷阱较多,较深能级的陷阱能够俘获更多载流子,使参与发射的载流子数量减少,因此发光微弱;而在较低的温度下,情况恰好相反,晶体发光变强。

钼酸锂晶体在室温下的发光峰波长在 445 nm 处,随着温度下降,波长逐步红移至 520 nm(10 K)并且发光强度达到峰值。提拉法<sup>[2]</sup>制备的晶体在室温(295 K)下的发光峰波长为 543 nm,在 10 K 时红移至 580 nm,而下降法<sup>[9]</sup>制备的晶体的发光峰波长同样随着温度下降而逐步红移至 550 nm(22 K)。不同方法制备的钼酸锂晶体在低温下的发光峰波长位置的明显差异可能源于晶体中杂质种类及其含量的影响;而不同方法制备的钼酸锂晶体的发光峰波长均会随温度下降而红移的这一相同表现,可能是由钼酸锂晶体的晶格因温度降低而收缩以及晶体从较高激发态回到较低激发态导致的<sup>[15]</sup>。

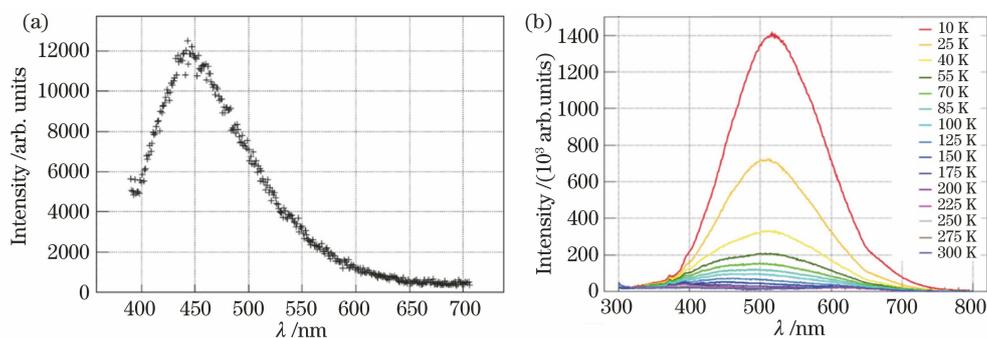


图 6 钼酸锂晶体在不同温度下的发射光谱。(a)室温;(b)低温

Fig. 6 Emission spectra of LMO crystal at different temperatures. (a) At room temperature; (b) at low temperature

## 4 结 论

在室温下通过水溶液法合成了高纯钼酸锂多晶粉体,并生长了钼酸锂晶体。晶体表面平整,呈现明显的规则的晶面方向,(100)面及(110)面为主晶面。钼酸锂晶体在水溶液中呈现台阶形式生长,其吸收边截止波长为 292 nm。室温下钼酸锂晶体的激发峰波长为 370 nm,发光峰波长为 445 nm,发光较弱;随着温度降低,晶体的发光峰波长红移,同时发光强度明显增强;低温(10 K)下晶体的激发峰波长为 275 nm,发光峰波长为 520 nm。

**致谢** 文中 ICP-MS 分析由上海应用物理研究所唐晓星老师提供,激发及发射光谱测试由中国科学技术大学近代物理系薛明莹博士提供,在此一并致谢!

### 参 考 文 献

- [1] Barinova O P, Cappella F, Cerulli R, et al. Intrinsic radiopurity of a  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  crystal [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2009, 607(3): 573-575.
- [2] Barinova O P, Danevich F A, Degoda V Y, et al. First test of  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  crystal as a cryogenic scintillating bolometer[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2010, 613(1): 54-57.
- [3] O'Hare P A G, Jensen K J, Hoekstra H R, et al. Thermochemistry of molybdates IV: standard enthalpy of formation of lithium molybdate, thermodynamic properties of the aqueous molybdate ion, and thermodynamic stabilities of the alkali-metal molybdates [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1974, 6(7): 681-691.
- [4] Sun Y L, Wang Z C, Hao S P, et al. Production of the industrial lithium molybdate [J]. China Molybdenum Industry, 2004, 28(3): 22-24.
- [5] Yang Y, Chen B N, Li Y X, et al. The preparation of lithium molybdate and corrosion-inhibiting experiment[J]. Inorganic Chemicals Industry, 1997, 29(5): 33-34.
- [6] Cardani L, Casali N, Nagorny S, et al. Development of a  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  scintillating bolometer for low background physics[J]. Journal of Instrumentation, 2013, 8(10): P10002.
- [7] Spassky D A, Nagirnyi V, Savon A E, et al. Low temperature luminescence and charge carrier trapping in a cryogenic scintillator  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  [J]. Journal of Luminescence, 2015, 166: 195-202.
- [8] Barinova O, Kirsanova S, Sadovskiy A, et al. Properties of  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  single crystals grown by Czochralski technique[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 401: 853-856.
- [9] Chen P, Jiang L W, Chen Y P, et al. Bridgman growth and luminescence properties of  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  single crystal[J]. Materials Letters, 2018, 215: 225-228.
- [10] Chen P, Wei R, Jiang L W, et al. Crystal defects of  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  scintillators grown by Bridgman method [J]. Journal of Crystal Growth, 2018, 500: 80-84.
- [11] Barinova O, Sadovskiy A, Ermochenkova I, et al.  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  crystal growth from solution activated by low-frequency vibrations [J]. Journal of Crystal Growth, 2017, 457: 151-157.
- [12] Barinova A V, Rastsvetaeva R K, Nekrasov Y V, et al. Crystal structure of  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  [J]. Doklady Chemistry, 2001, 376(1): 16-19.
- [13] Zhong W Z, Hua S K. Crystal growth morphology [M]. Beijing: Science Press, 1999: 14-15.
- [14] Li W D, Wang S L, Yu G W, et al. Influence of

supersaturation on growth and surface morphology of potassium dihydrogen phosphate crystals[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(7): 955-960.

李伟东, 王圣来, 于光伟, 等. 过饱和度对 KDP 晶体生长及表面形貌的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017,

45(7): 955-960.

- [15] Kim J S, Park Y H, Kim S M, et al. Temperature-dependent emission spectra of  $M_2SiO_4:Eu^{2+}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) phosphors for green and greenish white LEDs[J]. Solid State Communications, 2005, 133(7): 445-448.