



微重力环境下钼酸钠晶体生长结构研究

潘秀红^{*}, 刘学超, 汤美波, 邓伟杰, 陈锬, 贺欢, 方婧红, 倪津崎

中国科学院上海硅酸盐研究所, 功能晶体与器件全国重点实验室, 上海 201899

^{*} E-mail: xhpan@mail.sic.ac.cn

收稿日期: 2025-08-31; 接受日期: 2025-11-10; 网络版发表日期: 2025-12-08

中国载人航天工程空间应用系统项目(编号: KJZ-YY-NCL-1-10, KJZ-YY-NCL403, KJZ-YY-NCL01)和国家重点研发计划项目(编号: 2021YFA0716304)资助

摘要 在中国空间站上通过Bridgman法进行了钼酸钠晶体生长, 样品返回地面后利用X射线CT对内部结构和组织形貌进行了分析, 结果发现, 微重力环境下熔体自由表面结晶后的结构具有显著的非轴向对称性, 而内部由于液相凝固时体积收缩引起的孔隙也较地面情况下更不规则. 空间生长的单晶颗粒比地面对比实验得到的单晶颗粒尺寸更大, 显示了微重力在制备大尺寸晶体方面的优势, X射线劳尔衍射显示空间生长的样品较地面样品具有更高的结晶质量.

关键词 微重力, 钼酸钠, 晶体生长

1 引言

无中微子双贝塔衰变违背轻子数守恒定律, 是一种稀有核转变, 成为探索新物理现象的重要课题^[1,2]. 在不同双贝塔衰变的同位素中, ^{100}Mo 具有高的透过能量以及高的自然丰度, 因此含有 ^{100}Mo 的单晶是该领域探测的理想材料^[3]. 可用于双贝塔衰变研究实验的含钼化合物晶体如 CaMoO_4 ^[4]、 ZnMoO_4 ^[5]、 PbMoO_4 ^[6]、 Li_2MoO_4 ^[7,8]等已被大量研究. 大尺寸的钼酸盐晶体生长较为困难, 这是因为晶体生长过程中常出现缺陷^[9], 例如开裂、丝绸状包裹体、潮解, 其中丝绸状包裹体通常与重力场下钼元素的偏析有关. 空间微重力环境下与重力作用有关的浮力对流将大大减弱, 有助于界面形态的稳定性以及降低偏析作用, 因此空间微

重力下的晶体生长, 有望调控生长过程, 改善缺陷形成.

在众多的含钼化合物中, 含有低原子序数元素(Li、Na、Cs)的钼晶体, 由于没有重元素带来的天然放射性杂质, 因此是双贝塔衰变研究实验的首选产品. 其中钼酸钠(Na-O-Mo)由于奇异的热动力学和结构特征, 引起很多关注^[10,11]. 本团队利用中国空间站高温材料科学实验柜载荷, 于2024年在太空微重力环境下开展了钼酸钠晶体的生长实验, 本文重点对空间生长的晶体返回地面后的微观结构进行分析, 以获得微重力在调控晶体缺陷方面的作用.

对于 Na-O-Mo 体系来说, 存在一个稳定的低熔点相 $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 可进行单晶生长, $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 的熔点是 $\sim 530^\circ\text{C}$. 但是研究显示 $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 单晶很难获得, 在该

引用格式: 潘秀红, 刘学超, 汤美波, 等. 微重力环境下钼酸钠晶体生长结构研究. 中国科学: 技术科学, 2025, 55: 2060–2065

Pan X H, Liu X C, Tang M B, et al. Research on the crystal structure of sodium molybdate grown under microgravity condition (in Chinese). Sci Sin Tech, 2025, 55: 2060–2065, doi: 10.1360/SST-2025-0240

成分配比附近进行晶体生长, 常常得到 $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ 晶体^[12]. 这可能是因为高温下熔体中Mo元素更易挥发导致Mo元素与Na元素比例降低而发生化学计量比的偏离所致. $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ 的熔点为 529°C ^[10], 与 $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 的熔点非常接近, 且该晶体表现出较为优异的低温闪烁性能^[13], 因此本文选择 $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ 相作为研究对象, 在空间微重力下利用Bridgman法进行晶体生长.

2 实验

按照 $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ 成分进行实验样品制备, Na_2CO_3 (99.9 wt%)和 MoO_3 (99.9 wt%)按摩尔比3:11通过固相法进行合成, 按照化学计量比进行称重原材料, 称重后的粉体在塑料瓶中利用陶瓷珠进行球磨, 粉体球磨12 h, 旋转速度为120 r/min. 然后粉体转移到氧化铝坩埚中(有一个氧化铝的盖子)进行烧结. 烧结温度为 500°C , 保温15 h. 烧结后的粉体移入一个铂金坩埚内在 600°C 进行预熔化形成直径10 mm的多晶料棒.

空间晶体生长实验是在中国空间站高温材料科学实验柜内开展的, 直径10 mm的多晶料棒表面打磨后装在内径10 mm的Pt坩埚内, 考虑到钼酸钠样品熔化时体积会膨胀, 样品形状打磨成哑铃状: 两端位置直径10 mm以便能与Pt坩埚内壁紧贴以紧固, 中间位置直径9.2 mm以便留出足够的熔体空间. 为了降低单个哑铃状结构过长而引起发射过程中断裂的风险, 将钼酸钠多晶料棒分两段处理, 每段均为哑铃状, 两段样品串在一起总长度为75 mm. 装有钼酸钠多晶料棒的Pt坩埚装在内径13.5 mm的氧化铝安瓿内管内, 再进一步安装在内径26 mm、外径31 mm的氧化铝安瓿外管内, 安瓿内抽真空至 10^{-2} Pa后密封.

在轨实验是通过样品安瓿固定、炉体沿着轴向移动实现定向生长的, 炉体控温温度在 700°C , 炉体移动速度为1 mm/s. 生长后的样品返回地面后, 通过X射线断层扫描成像(CT)技术进行内部结构分析, 样品从Pt坩埚中剥离后通过X射线衍射(XRD)和劳厄单晶定向仪检测晶体结晶质量. 为了进行对比, 利用空间站高温材料科学实验柜的地面镜像设备开展了对比性晶体生长实验, 地面对比实验的样品封装、晶体生长工艺参数与空间实验条件一致. 地面对比实验过程中, 样品轴向是沿着重力的方向, 炉体自上向下移动, 晶体生长是自上端开始.

3 结果与讨论

3.1 空间生长样品的X射线透视结果

采用高分辨率的微焦X射线透射成像模式对生长的样品内部微观结构进行检测.

首先通过高功率X射线透视技术对整个样品区域进行二维成像观察, 成像对象包括返回的样品、Pt坩埚、安瓿内管、安瓿外管, 透视结果如图1所示, 图中颜色较深代表密度较小. 从图中看出, 在轨实验后的样品区可以分为4个部分, 分别用①、②、③、④来表示, 其中①、③的颜色较浅, 代表样品密实, ②、④颜色较浅, 代表空隙. 上述结果说明, 初始设计为哑铃状的样品在微重力下熔融再凝固后, 形成的样品不连续, 造成这种现象的原因是样品中预留的空隙在空间微重力下并没有如预期地完全分布在样品周边坩埚壁附近, 而是在熔体一端汇聚后形成整体的空隙.

3.2 自由表面附近微观结构的X射线CT形貌

为了研究存在气-液自由表面情况下空间生长的样品内部组织形态, 重点对图1的①、②交界区域(图1中虚线方框内的区域)形貌进行了微区的X射线断层扫描(即X射线CT)分析. 图2是从气相空隙②向固态样品①逐层扫描得到的不同位置横截面X射线成像形貌, 扫描的样品区长度10 mm, 图2中每两幅图间隔1 mm, 图2(a)是纯气相位置, 颜色较深的区域即气相. 随着扫描位置向固相推移, 在横断面上边缘处一侧先出现固体组织(图2(b)), 进一步推移时, 横断面上固体组织的比例越来越多(图2(c)~(f)), 最后全部呈现为固态组织形貌(图2(g)~(i)).

上述分析结果显示, 晶体生长时气体-液体的表面为非对称形式, 液体在自由表面附近沿着坩埚壁的一侧有爬移, 通常在空间各向同性的纯扩散输运条件下,

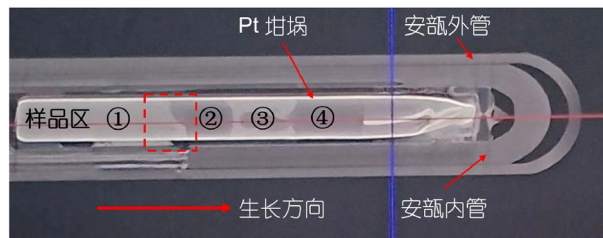


图1 空间生长样品的X射线透视图

Figure 1 Image of the sample grown in space by X-ray radiography.

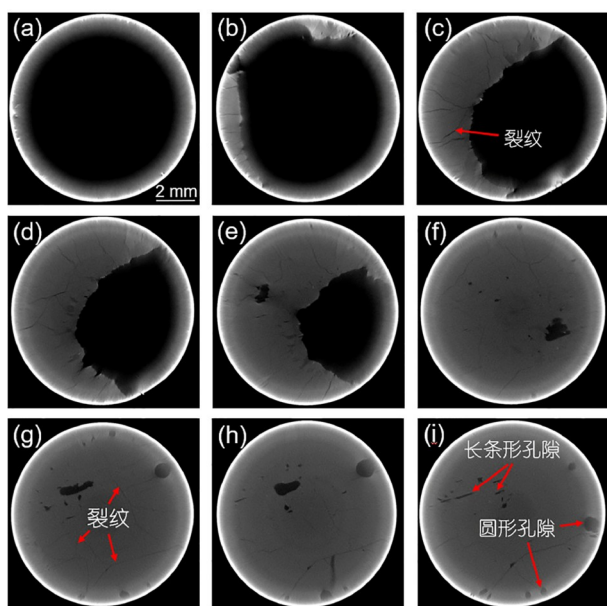


图2 空间生长样品自由表面附近样品沿着轴向上不同位置的横截面X射线断层扫描形貌。(a)→(i)依次为从气相至固相的方向, 相邻两层间隔1 mm

Figure 2 Images of the cross section with varying positions along the axial direction near free surface of the sample grown in space by X-ray computed tomography. (a)→(i) is the sequence from gas to crystal cross the interface with the distance of adjacent pictures being 1 mm.

自由表面形态应呈现对称状。本样品中的这种非对称行为与样品径向上存在不为零的重力加速度值有关, **图3**是钼酸钠晶体生长期间高温材料实验柜采集的X、Y、Z三个方向微重力加速度值 g 随时间 t 的变化曲线, 其中X、Y分别是两个垂直的径向方向, Z是沿着安瓿的轴向方向, 加速度的时间平均值均约为 0.1 m/s^2 。这说明在空间站上, 虽然加速度的平均量值很小 ($\sim 10^{-2}g_0$, g_0 为地面常重力加速度 9.8 m/s^2), 但是仍旧对熔体的运动和分布产生影响。

此外, **图2**横截面X射线成像形貌的一个重要特点是, 在固态样品内部有显著的裂纹存在(**图2(c)**示例), 这些裂纹起始于坩埚壁附近, 向固态样品内部延伸, 一系列的裂纹将固态样品分割成多个区域(**图2(g)**示例), 每个区域的尺寸大概数个毫米量级, 这说明空间生长样品中能得到单个尺寸达到数个毫米的单晶颗粒。在生长的固态样品内部存在两种形状的孔隙: 圆形孔隙和长条形孔隙, 圆形孔隙易于在坩埚壁附近存在, 这种孔隙的产生与坩埚壁处局部温度过冷有关。长条形孔隙更容易在晶体内部出现, 这种具有各向异

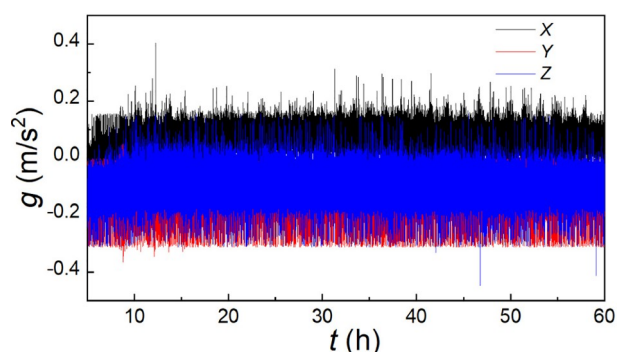


图3 空间钼酸钠晶体生长过程中X、Y、Z三个方向的加速度 g 随时间 t 的变化曲线

Figure 3 Variation curves of acceleration g in the X, Y, and Z directions versus time t during the crystal growth of sodium molybdate in space.

性形状的孔隙形成与熔体结晶时的各向异性相关: 对于钼酸钠材料体系, 其熔体密度小于固体密度, 熔体结晶时体积收缩, 因为晶体生长具有各向异性特征, 生长过程中体积收缩产生的孔隙在周围各向异性晶相影响下, 其形状成为具有规则几何形状的长条形。在空间微重力条件下, 熔体对流效应减弱, 密封在熔体中的气泡很难及时排出, 因此保存在生长后的样品中。

需要说明的是, **图2**中(a)→(i)的顺序是生长过程中自气相至液相的顺序, 实际空间晶体生长的顺序是相反的, 因此从图中相反的顺序可推测孔隙在晶体生长中的演化过程, 由图分析, 圆形孔隙的形成首先是在熔体内坩埚附近突然出现, 这种孔隙是由生长过程中熔体中的气泡引起的。前期本团队在进行氧化物晶体高温熔体对流实时观察时发现了圆形气泡瞬时产生的现象^[14], 这跟坩埚(热区)的局部温度不稳定有关。沿着晶体生长方向(**图2**中(i)→(h)→(g)→(f)), 气泡尺寸越来越小, 说明气泡有逐渐消失的趋势, 不过生长过程中还会不断有新的气泡在坩埚壁附近形成。空间微重力环境下对流效应很微弱, 坩埚壁处产生的气泡不会向熔体内部移动, 只在沿着生长方向发展或逐渐消失。

为了对比, 利用空间站高温材料科学实验柜地面镜像装置开展了地面对比实验, 地面实验的样品封装方式、样品位置、温度控制、炉体移动速度、炉体移动位移等条件与空间站上生长条件完全一致。**图4**显示了地面对比实验后的样品从气相向固态晶体逐层得到的不同位置横截面X射线形貌, 扫描的样品区长度10 mm, **图4**中每两幅图间隔1 mm。实验结果显示, 地

面情况下由于重力的存在, 熔化后的液体自动在坩埚下部沉积, 生长过程中气-液自由表面出现在样品的上方. 地面对比实验时, 由于炉体移动的方向是朝着重力方向, 熔体结晶首先在自由表面处开始, 因此与空间结果不同的是, 图4中(a)→(i)的顺序即晶体生长的方向.

图4(a)是纯气相位置, 随着位置向固相推移, 在边缘周边对称性出现固体组织(图4(b)), 进一步推移时, 横断面上位置固体组织比例越来越多(图4(c)~(e)), 与空间样品不同的是, 继续推移时, 地面样品横断面上并没有最后全部变为固态, 而是最后形成一个内径趋于不变的圆环形状(图4(f)~(i)), 这说明地面生长的晶体中心处形成一个自上而下的贯穿孔隙, 这个贯穿孔隙主要是生长过程中体积收缩造成的.

在地面对比实验样品内部, 除了直径较大的中空孔隙外, 其他固态区域内没有观察到明显分散的圆形或长条形孔隙, 这可能是生长过程中样品或坩埚附近产生的气泡, 在重力对流作用下很容易在熔体中移动、最后与中空的气孔汇集. 在地面对比实验样品横断面上, 存在一些细小的微裂纹, 相比较于空间样品的裂纹, 地面样品中的微裂纹不管是长度还是宽度均

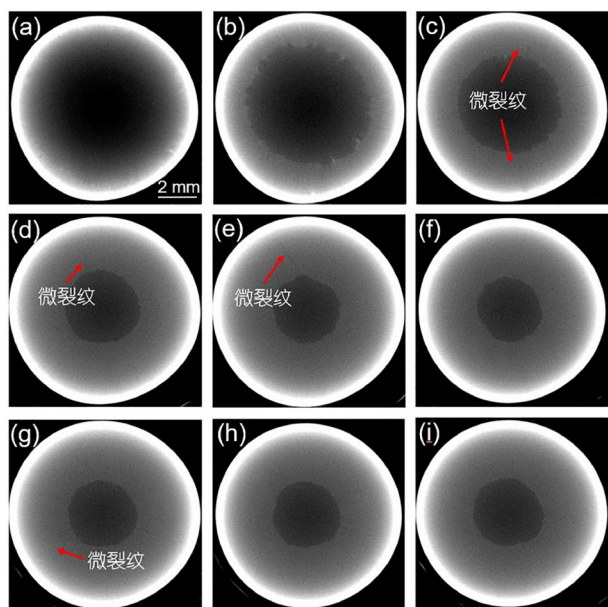


图4 地面对比实验生长样品自由表面附近沿轴向上不同位置的横截面X射线断层扫描形貌. (a)→(i)依次为从气相至固相的方向, 相邻两层间隔1 mm

Figure 4 Images of the cross section with varying positions along the axial direction near free surface of the sample grown on the ground by X-ray computed tomography. (a)→(i) is the sequence from gas to crystal cross the interface with the distance of adjacent pictures being 1 mm.

更小, 因此被微裂纹包围的晶体颗粒尺寸更小.

3.3 晶体的结晶质量分析

空间生长的钼酸钠样品, 把Pt坩埚剥离后, 由于样品内部裂纹的存在, 样品极易裂成为多个晶粒, 单个晶粒尺寸数个毫米, 最大的可达到近1 cm (图5所示), 且具有较高的透明性. 而地面对比实验得到的样品, 把Pt坩埚剥离后, 样品仍可保持完好的圆柱状, 样品断面观察会发现由多个晶粒构成, 单个晶粒尺寸大约1~2 mm, 空间生长样品的单个晶粒尺寸较地面样品更大, 国际空间站的沸石晶体溶液结晶实验就曾发现微重力环境可得到比地面尺寸更大的晶粒, 并推测可能原因是空间晶粒具有更小的累积外表面积^[15].

由于地面样品各个小晶粒之间的裂纹长度和宽度更小, 因此不至于使得样品裂开. 从一定程度上来说, 地面对比实验生长的样品内部微裂纹更接近于多晶陶瓷的晶界作用.

空间生长的样品裂成的单个晶粒往往具有较为规则的解理面, 对样品进行XRD分析, 典型的XRD谱如图6所示, 横坐标是衍射角 2θ , 纵坐标是相对衍射强度. 谱图上显示一个非常强的峰以及若干弱小的峰, 这种图谱结果说明生长的样品为单晶, 较强的峰对应解理

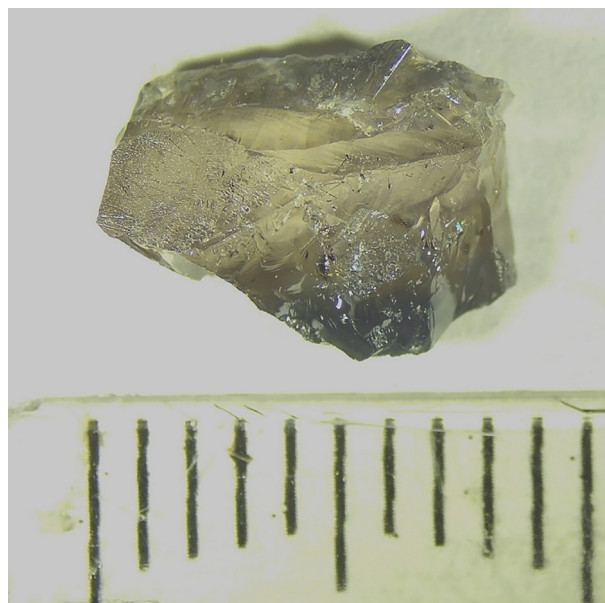


图5 空间生长样品裂开后的单个晶粒图片. 刻度尺的最小刻度为1 mm

Figure 5 Image of one typical grain separated from the sample grown in space. The minimum length scale is 1 mm.

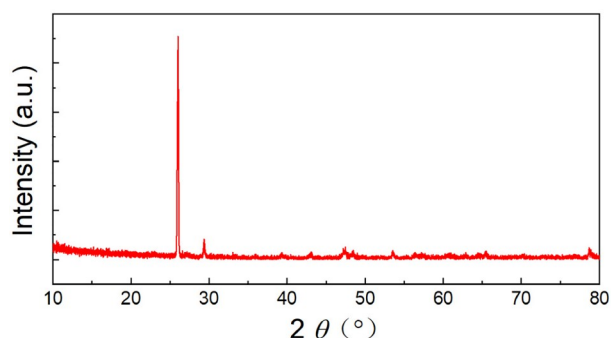


图6 (网络版彩图)空间生长样品晶粒的典型XRD图

Figure 6 (Color online) Typical XRD pattern of the grain grown in space.

面的衍射峰。

图7(a)显示的是空间生长的晶体的劳厄衍射斑点, 图中显示劳厄斑点清晰, 且有明显对称, 表明空间生长的晶体结晶质量较好。为了对比, 地面对比实验生长的样品的劳厄衍射斑点列在图7(b)中, 地面样品也具有较清晰的劳厄斑点, 说明也具有单晶特性, 但是其斑点对称性明显比空间样品差, 说明空间样品具有更好的结晶质量, 这是因为空间微重力削弱了高温下非稳

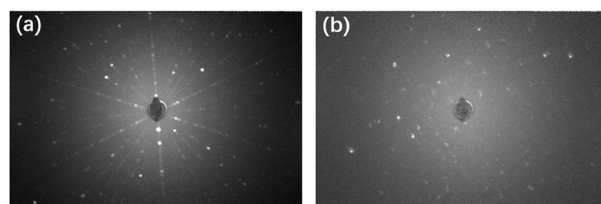


图7 晶体劳厄照片。(a) 空间样品; (b) 地面样品

Figure 7 Laue images of crystals. (a) Sample grown in space; (b) sample grown on the ground.

态的浮力对流, 使得生长更加平稳, 结晶质量更好、单个晶体尺寸更大。

4 结论

利用中国空间站高温材料科学实验柜, 通过Bridgman法生长了钼酸钠晶体, 空间生长样品的自由表面形态具有显著的非轴对称性, 这是由样品径向方向上存在不为0的重力加速度引起的。空间生长的样品较地面样品具有更大的晶粒尺寸和更高的结晶质量, 体现了微重力在提高晶体质量方面的优势。

致谢 感谢中国载人航天工程为本研究提供载人空间站实验数据。

参考文献

- 1 Aprile E, Aalbers J, Agostini F, et al. Observation of two-neutrino double electron capture in ^{124}Xe with XENON1T. *Nature*, 2019, 568: 532–535
- 2 Fang D L, Meng J, Niu Y F, et al. Progress of nuclear theory on studying the neutrinoless double- β decay (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2025, 55: 111007 [房栋梁, 孟杰, 牛一斐, 等. 无中微子双贝塔衰变的原子核理论研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2025, 55: 111007]
- 3 Chen W, Ma L, Chen J H, et al. Gamma-, neutron-, and muon-induced environmental background simulations for ^{100}Mo -based bolometric double-beta decay experiment at Jinping Underground Laboratory. *Nucl Sci Tech*, 2023, 34: 135
- 4 Zhang X, Lin J, Mikhailik V B, et al. Studies of scintillation properties of CaMoO_4 at millikelvin temperatures. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 241904
- 5 Wei R, Wang M G, Hu X B, et al. Growth and luminescence properties of ZnMoO_4 crystal (in Chinese). *J Synth Cryst*, 2015, 44: 3406–3410 [魏冉, 王敏刚, 胡旭波, 等. 钼酸锌晶体生长与发光特性研究. 人工晶体学报, 2015, 44: 3406–3410]
- 6 Achary S N, Patwe S J, Vishwanath A, et al. Evolution of crystal structure of PbMoO_4 between 5 and 300 K: A low temperature powder neutron diffraction study. *Mater Chem Phys*, 2021, 260: 124111
- 7 Liu W Y, Qian L, Li F J, et al. Growth and luminescence properties of Li_2MoO_4 crystal by Bridgman method (in Chinese). *J Synth Cryst*, 2025, 54: 793–800 [刘文字, 钱露, 李芳建, 等. Li_2MoO_4 晶体的坩埚下降法生长及其发光性能. 人工晶体学报, 2025, 54: 793–800]
- 8 Stelian C, Velazquez M, Veber P, et al. Experimental and numerical investigations of the Czochralski growth of Li_2MoO_4 crystals for heat-scintillation cryogenic bolometers. *J Cryst Growth*, 2020, 531: 125385

- 9 Chen P, Wei R, Jiang L, et al. Crystal defects of Li_2MoO_4 scintillators grown by Bridgman method. *J Cryst Growth*, 2018, 500: 80–84
- 10 Bramnik K G, Ehrenberg H. Study of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ system. $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ —A new oxide with anatase-related structure, and the crystal structures of Na_2MoO_4 . *Z Anorg Allg Chem*, 2004, 630: 1336–1341
- 11 Singh Mudher K D, Keskar M, Krishnan K, et al. Thermal and X-ray diffraction studies on Na_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$. *J Alloys Compd*, 2005, 396: 275–279
- 12 Pandey I R, Karki S, Kim H J, et al. Crystal growth, optical and luminescence properties of $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ single crystal. *J Cryst Growth*, 2019, 512: 1–5
- 13 Grigorieva V D, Kuznetsov A B, Ryadun A A, et al. Photonic $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ crystals: Growth, morphology, and crystal structure. *Cryst Growth Des*, 2025, 25: 986–995
- 14 Li S H, Pan X H, Liu Y, et al. Interactions between bubble and interface during $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ crystal growth. *J Inorg Mater*, 2017, 32: 1223–1227
- 15 Akata B, Yilmaz B, Jirapongphan S S, et al. Characterization of zeolite Beta grown in microgravity. *Microporous Mesoporous Mater*, 2004, 71: 1–9

Research on the crystal structure of sodium molybdate grown under microgravity condition

PAN XiuHong, LIU XueChao, TANG MeiBo, DENG WeiJie, CHEN Kun, HE Huan, FANG JingHong & NI JinQi

National Key Laboratory of Functional Crystals and Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China

Crystal growth of sodium molybdate was carried out by Bridgman method on Chinese Space Station, and its structure as well as the morphology was analyzed by X-ray CT after returning to the ground. It was found that the shape of the melt free surface under microgravity environment has significant non-axial symmetry and the porosity inside the grown sample is also more irregular than that grown on the ground due to the volume shrinkage of the liquid phase during solidification. The size of the single crystal grown in space is larger than that obtained by ground comparison experiment, which shows the advantages of microgravity in preparing large-size crystals. X-ray Laue diffraction shows that the sample grown in space has higher crystallinity than that obtained on the ground.

microgravity, sodium molybdate, crystal growth

doi: [10.1360/SST-2025-0240](https://doi.org/10.1360/SST-2025-0240)