

Morphology evolution of CaMoO_4 crystals

Eun-Jee Choi and Young-Duk Huh[†]

Department of Chemistry, Dankook University, Yongin-si 448-701, Korea

(Received September 8, 2008)

(Accepted September 22, 2008)

Abstract CaMoO_4 crystals with ellipsoid, peanut, dumbbell, and notched sphere shapes were synthesized using a simple precipitation reaction. The morphology of CaMoO_4 crystals evolved from ellipsoids, through peanut-like structures and dumbbells, to notched spheres with increasing the concentration of Ca^{2+} and MoO_4^{2-} ions. This morphology evolution of CaMoO_4 crystals is attributed to a fractal mechanism. Branched crystal growth started at both ends of the ellipsoids. The peanut-like and dumbbell morphologies were formed by the first and second fractal growths, respectively. Finally, the notched spheres were formed by further fractal growth of dumbbells.

Key words CaMoO_4 , Morphology, Fractal model

CaMoO_4 결정 형태의 전개

최은지, 허영덕[†]

단국대학교 화학과, 용인, 448-701

(2008년 9월 8일 접수)

(2008년 9월 22일 심사완료)

요약 단순 침전법으로 타원, 땅콩, 아령, 마디가 있는 구형 모양의 CaMoO_4 결정을 합성하였다. Ca^{2+} 이온과 MoO_4^{2-} 이온 농도가 증가함에 따라서 CaMoO_4 의 형태는 타원형에서 땅콩 모양과 아령 모양을 거쳐서 마디가 있는 구형 모양으로 전개됨을 확인하였다. 이러한 CaMoO_4 결정의 형태의 전개는 프랙탈 메커니즘에 기인한다. 타원형의 양 끝 부분에서부터 가지를 치면서 결정 성장이 시작된다. 1차와 2차 프랙탈 성장에 의해서 땅콩 모양과 아령 모양이 각각 형성되었다. 아령 모양에서 더 프랙탈 성장을 하여 최종적으로 마디가 있는 구형이 형성되었다.

1. 서론

CaMoO_4 는 유도라만산란(stimulated Raman scattering, SRS) 현상이 잘 일어나므로 라만 이동용 결정(Raman shifter crystal)으로 많이 사용되고 있다[1,2]. CaMoO_4 의 광발광(photoluminescence)과 CaMoO_4 의 모체에 란탄족 활성제가 있는 형광체(phosphor)는 디스플레이용 발광 소재로 널리 이용되고 있다[3-7]. 마이크로파 보조법(microwave-assisted method), 용융염법(molten salt method), 알칼리 용액 무기화법(alkalescent aqueous mineralization method) 마이크로 에멀전 방법(micro-emulsion method) 등으로 나노 크기의 구형(sphere), 꽃 모양(flower-like), 땅콩형(peanut-like), 막대형(rod-like)과 같은 다양한 모양의 CaMoO_4 가 합성되었다[8-13]. 대

부분의 CaMoO_4 합성에 관한 연구는 CaMoO_4 결정의 최종 형태를 얻는데 제한되어있고, CaMoO_4 결정의 최종 형태가 만들어지는 과정에 대한 연구는 거의 진행되지 않았다. 따라서 CaMoO_4 결정 크기 및 형태를 적절하게 조절하는 합성 방법과 결정 성장 메커니즘을 확인하는 것은 중요한 과제이다.

기존의 마이크로 에멀전 방법 또는 마이크로파 보조법으로 CaMoO_4 를 합성하면 마이크로 에멀전의 크기 또는 마이크로파가 CaMoO_4 결정 성장 과정에 큰 영향을 미치므로 단순 수용액에서의 CaMoO_4 의 결정 성장 메커니즘을 확인하기가 어렵다. 또한 알칼리 수용액에서 CaMoO_4 를 합성하면 pH 영향에 의한 결정 성장이 영향을 받는다. 따라서 수용액에서 계면 활성제(surfactant)와 주형제(template)를 사용하지 않는 단순 침전법으로 CaMoO_4 를 합성해야만 결정 성장 과정을 정확히 확인 할 수 있게 된다. 이 때 수용액에서 Ca^{2+} 이온은 MoO_4^{2-} 이온과 빠르게 반응하여 CaMoO_4 를 형성한다. 따라서, 반응속도를 조절하는 유일한 방법은 적절하게 Ca^{2+} 이온과 MoO_4^{2-}

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-8005-3154

Fax: +82-31-8005-3148

E-mail: ydhuh@dankook.ac.kr

이온의 농도를 조절하는 것이다. 본 연구에서는 단순 침전법으로 상온에서 반응을 시켜서 6.0~8.5 μm 길이를 가진 다양한 모양의 CaMoO₄ 결정을 얻었다. 또한, 계면활성제를 이용한 마이크로 에멀전 방법을 사용하여 제한된 공간에서의 CaMoO₄ 결정이 어떤 형태로 형성되는지도 확인하였다.

2. 실험 방법

합성에 사용된 CaCl₂, Na₂MoO₄·2H₂O, cetyltrimethyl ammonium bromide(CTAB), cyclohexane, n-butanol 모두 Aldrich 시약을 사용하였다. 전형적인 단순 침전법의 합성 방법은 다음과 같다. CaMoO₄의 합성은 0.1 M CaCl₂ 수용액 10 ml를 0.1 M Na₂MoO₄·2H₂O 수용액 10 ml에 첨가하여 10분간 교반시킨 후 30분간 상온에서 방치하여 합성하였다. 반응물의 농도에 따른 결정 형태를 확인하기 위해서는 CaCl₂ 수용액과 Na₂MoO₄·2H₂O 수용액의 농도를 동일하게 유지하면서, 각각의 농도를 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M, 0.4 M 그리고 0.5 M로 조절하였다. 합성된 CaMoO₄은 에탄올과 증류수로 씻어 주면서 여과기로 거른 후 상온에서 24시간 건조시켰다. [Ca²⁺] = [MoO₄²⁻] = 0.1 M 조건과 w(=[H₂O]/[CTAB]) = 5 조건에서의 마이크로 에멀전의 전형적인 합성 방법은 다음과 같다. 2 ml 0.1 M CaCl₂ 수용액을 40 ml cyclohexane, 8 ml n-butanol, 8.0 g CTAB와 혼합하여 얻은 투명한 마이크로 에멀전을 2 ml 0.1 M Na₂MoO₄·2H₂O 수용액을 동일한 cyclohexane/n-butanol/CTAB 시스템 조건으로 만든 투명한 마이크로 에멀전에 첨가하였다. 혼합된 용액을 10분간 교반시켜 준 후 상온에서 24시간 동안 방치시켜서 CaMoO₄를 얻었다. w = 10, 15, 20의 조건에서 합성을 할 때는 앞에서 언급한 w = 5의 모든 조건은 고정시키고 CTAB의 농도를 조절하였다. 합성된 결정은 원심분리기로 거른 후 상온에서 24시간 건조시켰다.

X선 회절 분석은 Bruker D5005를 이용하였다. 사용된 조사 광은 Cu Kα(λ = 1.54 Å)이고 측정 범위는 2θ를 10~80°로 하였다. 생성물의 표면 및 입자의 크기와 결정 패턴을 측정하기 위해서 SEM(Scanning Electron Microscope, S-4300 HITACHI)을 이용하였다. 라만 스펙트럼은 아르곤 이온 레이저의 514.5 nm의 여기 광원을 가진 Raman spectrometer(HORIBA Jobin Yvon T64000)를 사용하여 얻었다. CaMoO₄ 결정의 광 특성은 형광 분광 광도계(photoluminescence spectroscopy)를 사용하여 확인하였다. 광원은 500 W의 Xe 램프를 사용했다. 시료의 표면에 수직으로 300 nm의 여기 광을 쬐어 주었으며, 검출 위치는 여기 광에 대해서 45°로 하였

다. 0.275 m의 단색화 장치(monochromator)와 PHV 400 광 증배 관(photomultiplier tube)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 0.5 M CaCl₂ 수용액에 0.5 M Na₂MoO₄·2H₂O 수용액을 혼합하여 얻은 CaMoO₄ 화합물의 분말 X선 회절 스펙트럼과 밀러 지수(Miller index)이다. 합성된 CaMoO₄의 X선 회절 스펙트럼은 정방 결정계(tetragonal system)이면서 a = 0.5226 nm와 c = 1.143 nm 격자 상수를 가지는 문헌 자료와 일치 한다(JCPDS 07-0212). 따라서 X선 회절 스펙트럼으로부터 순수한 CaMoO₄가 생성됨을 확인하였다. 다른 농도의 CaCl₂와 Na₂MoO₄·2H₂O로부터 합성된 CaMoO₄ 화합물의 X선 회절 스펙트럼도 Fig. 1과 동일한 패턴을 보이고 있으므로 순수한 CaMoO₄만 생성됨을 확인하였다. Fig. 2는 0.5 M CaCl₂ 수용액에 0.5 M Na₂MoO₄·2H₂O 수용액을 혼합하여 얻은 CaMoO₄ 화합물의 라만 스펙트럼이다. 880.4 cm⁻¹은 CaMoO₄ 격자 안에서 MoO₄²⁻ 그룹의 대칭 신축운동인 ν₁(A_g) 진동 모드에 의한 봉우리이다. 847.7 cm⁻¹과 797.7 cm⁻¹의 봉우리는 각각 MoO₄²⁻ 그룹의 비대칭 신축운동인 ν₃(B_g)와 ν₃(E_g) 진동모드에 해당된다. 또한 390.8 cm⁻¹과 323.6 cm⁻¹의 봉우리는 각각 MoO₄²⁻ 그룹의 비대칭 굽힘과 대칭 굽힘 운동인 ν₄(B_g)와 ν₂(A_g) 진동모드에 해당된다[11]. 따라서 Fig. 1과 Fig. 2로부터 불순물이 없는 순수한 CaMoO₄가 합성됨을 확인하였다.

Fig. 3은 CaCl₂ 수용액과 Na₂MoO₄·2H₂O 수용액의 농도를 변화시키면서 합성한 CaMoO₄의 SEM 사진들이

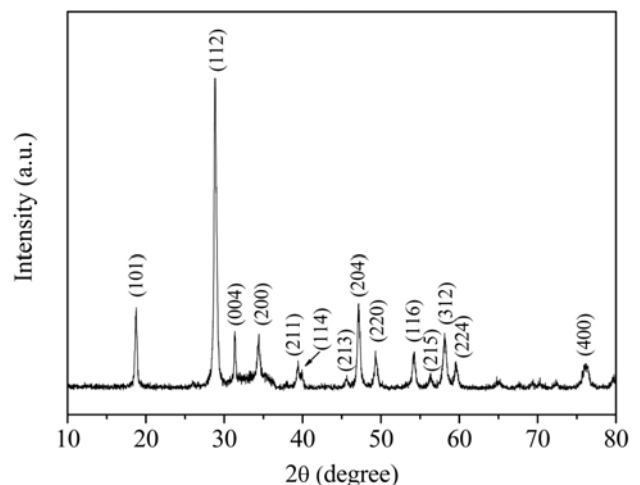


Fig. 1. XRD pattern and Miller indices of CaMoO₄ product synthesized by precipitation method at room temperature with [Ca²⁺] = [MoO₄²⁻] = 0.5 M.

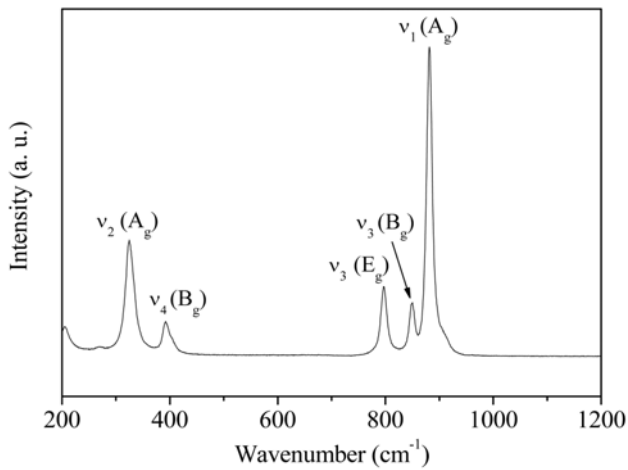


Fig. 2. Raman spectrum of CaMoO_4 product synthesized by precipitation method at room temperature with $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{MoO}_4^{2-}] = 0.5 \text{ M}$.

다. Fig. 3(A)과 같이 CaCl_2 수용액과 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 수용액의 농도를 모두 0.05 M로 유지한 경우는 대부분 $2.5 \mu\text{m}$ 두께와 $6.5 \mu\text{m}$ 길이를 가진 타원형 결정의 CaMoO_4 가 생성되었다. Fig. 3(A)의 삽입 그림에서 확인할 수 있듯이 합성된 CaMoO_4 결정이 전체적으로 매우 균일한 형태와 크기를 가지고 있다. Fig. 3(B)과 Fig. 3(C)은 수용액의 농도를 각각 0.1 M과 0.2 M로 하여 얻은 CaMoO_4 의 SEM 사진들이다. Fig. 3(B)과 Fig. 3(C)에서 확인할 수 있듯이 땅콩 모양을 가지고 있다. Fig. 3(C)을 자세히 보면 땅콩 모양은 Fig. 3(A)의 타원형의 양쪽 끝부분에 결정이 성장해서 얻어짐을 알 수 있다. Fig. 3(C)의 땅콩 모양의 결정은 대부분 $7.5 \mu\text{m}$ 길이를 가지고 있다. $7.5 \mu\text{m}$ 길이는 Fig. 3(A)의 타원형의 $6.0 \mu\text{m}$ 길이보다 약간 증가했음을 의미한다. 또한 땅콩 모양의 중간 부분에 폭은 $2.5 \mu\text{m}$ 으로 타원형의 두께와 일치한다.

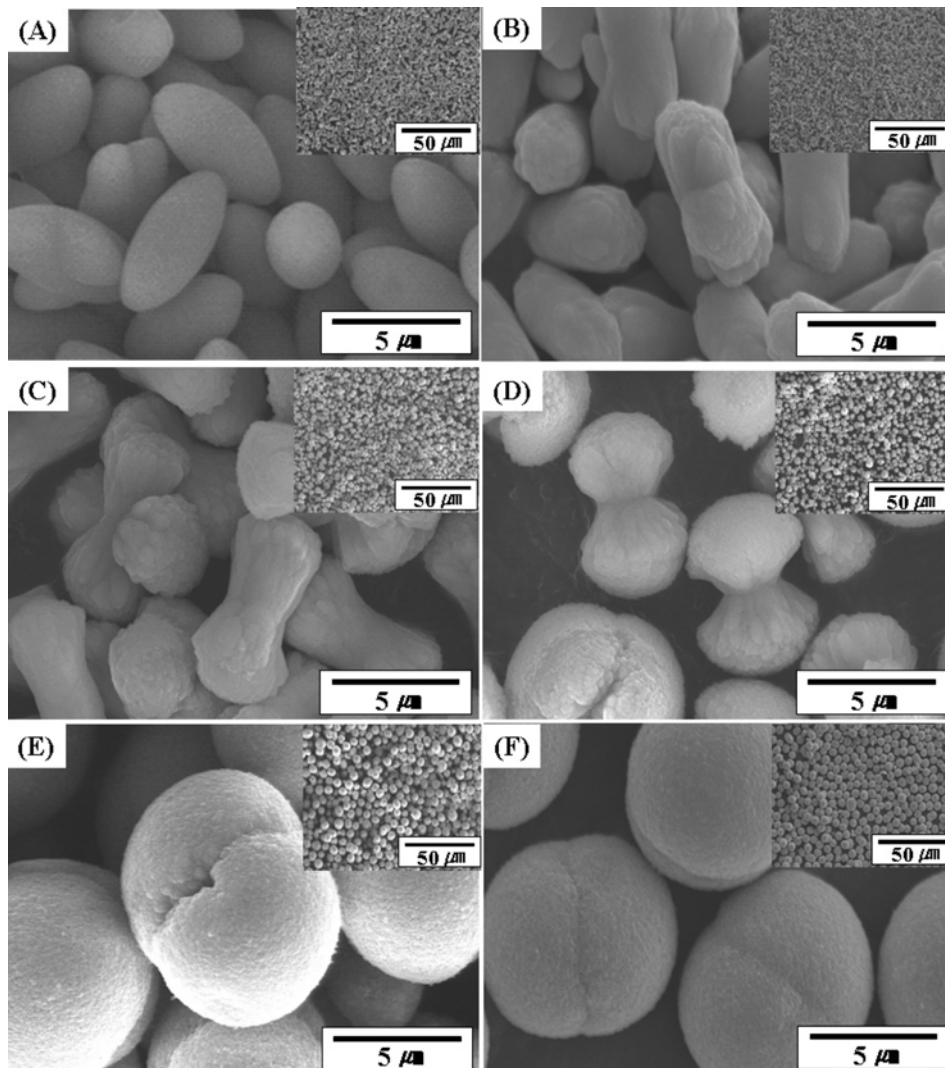


Fig. 3. SEM images of the CaMoO_4 crystals synthesized by precipitation method at room temperature with various concentrations of $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{WO}_4^{2-}]$: (A) 0.05 M, (B) 0.1 M, (C) 0.2 M, (D) 0.3 M, (E) 0.4 M, and (F) 0.5 M. The insets show SEM images of the CaMoO_4 crystals with different magnifications.

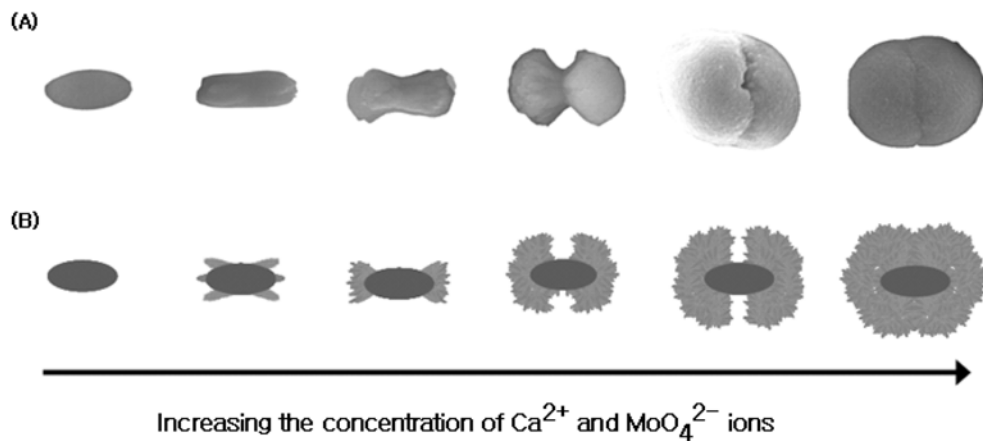


Fig. 4. (A) Representative SEM images of the CaMoO_4 crystals and (B) suggest mechanism for the crystal growth of the CaMoO_4 based on a simple fractal theory.

이것은 타원형에서부터 결정이 성장 할 때 중간부분은 그대로 있고 타원형의 양쪽 끝에서 성장 방향이 중심으로 퍼지면서 결정에 커짐을 의미한다.

CaCl_2 수용액과 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 수용액의 농도를 모두 0.3 M로 한 경우는 땅콩 모양의 양쪽 끝부분이 더 성장하게 되면서 Fig. 3(D)과 같이 아령 모양이 형성 된다. 이때의 아령형의 중간 부분이 두께도 거의 $2.5 \mu\text{m}$ 을 유지함을 확인하였다. CaCl_2 수용액과 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 수용액의 농도를 모두 각각 0.4 M와 0.5 M로 한 경우는 다시 결정이 더 성장하면서 Fig. 3(E)과 Fig. 3(F)과 같이 거의 구형에 가까운 모양의 결정이 얻어진다. Fig. 3(E)과 Fig. 3(F)의 삽입 그림에서 보면 전체적으로 매우 균일한 모양과 크기의 결정이 성장되었음을 알 수 있다. 또한, Fig. 3(E)과 Fig. 3(F)의 확대된 SEM 사진을 자세히 보면 구형의 CaMoO_4 모양의 중간 부분에 마디가 있음을 확인하였다. 이때 마디의 형성이 Fig. 3(E)에서는 뚜렷한 반면에 Fig. 3(F)에서는 희미해진다. 따라서 결정이 성장됨에 따라서 마디 부분에서 생기는 흠이 매워지면서 마디의 흔적이 없어지는 형태가 된다. Fig. 3(F)에서 확인 할 수 있듯이 결정이 완전히 성장된 상태의 결정은 $7.5 \mu\text{m}$ 두께와 $8.5 \mu\text{m}$ 길이를 가지고 있다.

Fig. 4는 반응물의 농도가 증가함에 따라 생성된 다양한 형태의 CaMoO_4 화합물의 결정의 대표적인 SEM 사진과 CaMoO_4 화합물의 결정 성장에 관한 개략적인 그림이다. 이때 CaMoO_4 화합물의 결정 성장에 관한 그림은 프랙탈 이론을 기초로 하여 그렸다. Fig. 4에서 확인할 수 있듯이 Ca^{2+} 이온과 MoO_4^{2-} 이온 농도가 증가 할수록 $2.5 \mu\text{m}$ 두께와 $6.5 \mu\text{m}$ 길이를 가진 타원형의 결정이 땅콩 모양을 거쳐서 $2.5 \mu\text{m}$ 두께와 $7.5 \mu\text{m}$ 길이의 아령 모양이 된 후에 결정이 더 성장하면 $7.5 \mu\text{m}$ 두께와 $8.5 \mu\text{m}$ 길이의 마디가 있는 구형으로 전개된다. Ca^{2+} 이온과 MoO_4^{2-} 이온 농도가 증가 할수록 CaMoO_4 화합

물의 생성 속도가 빠르게 되고 동시에 결정 성장이 진행 될 것이다. 따라서 낮은 Ca^{2+} 이온과 MoO_4^{2-} 이온 농도에서 생성된 $2.5 \mu\text{m}$ 두께와 $6.5 \mu\text{m}$ 길이를 가진 타원형의 결정은 Ca^{2+} 이온과 MoO_4^{2-} 이온 농도가 증가 할수록 반응이 진행됨과 동시에 결정이 성장하게 된다. SEM 사진으로 결정 성장 과정을 확인하듯이 반응은 타원형의 양끝 부분에서 시작이 된다. 따라서 CaMoO_4 결정의 중간 부분은 그대로 있는 상태에서 양쪽 끝부분이 성장하게 되므로 땅콩 형태가 생성되고, 반응이 더 진행하여 양쪽 끝 부분이 더 성장함과 동시에 성장 방향이 양쪽 끝부분에서 부터 중간부분으로 퍼지면서 아령 형태로 변하게 된다. 반응이 더욱 더 진행되면 양쪽 끝 부분에 성장은 거의 완성되고 성장 방향이 양쪽 끝부분에서 부터 중간부분으로 완전히 전개되면서 마디가 있는 거의 구형에 가까운 형태의 CaMoO_4 결정이 생성된다.

Fig. 4(B)는 프랙탈 이론에 근거하여 개략적으로 2차원의 그림을 그린 것이다. 수학 분야에서 널리 알려진 프랙탈 이론은 BaCO_3 와 $\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 화합물의 결정 성장을 설명하는데 자주 인용되었다[14, 15]. 초기의 타원형에서 양쪽 끝 부분에 1차 프랙탈 가지치기가 일어나면 땅콩형태가 생성되고, 다시 2차 프랙탈 가지치기가 일어나면 가지의 크기도 커짐과 동시에 가지들이 더 넓은 방향으로 퍼지게 되므로 아령 형태가 생긴다. 이것이 3차, 4차 또는 그 이상의 프랙탈 가지치기가 일어나면 가지들이 더 커짐과 동시에 여러 방향의 가지들이 생기므로 타원형의 모든 부분을 덮게 될 것이다. 따라서 외형적으로는 거의 구형과 같은 모양이 생기게 된다. 그러나 프랙탈 가지치기가 여러 번 일어난다고 해도 타원형의 양쪽 끝 부분에서 가지치기가 시작할 것이 타원형의 중심부분을 완전히 덮기는 힘들다. 따라서 Fig. 3(E)과 Fig. 3(F)의 확대된 사진에서 확인할 수 있듯이 구형의 CaMoO_4 모양의 중간 부분에 마디가 생기게 된다. 이것

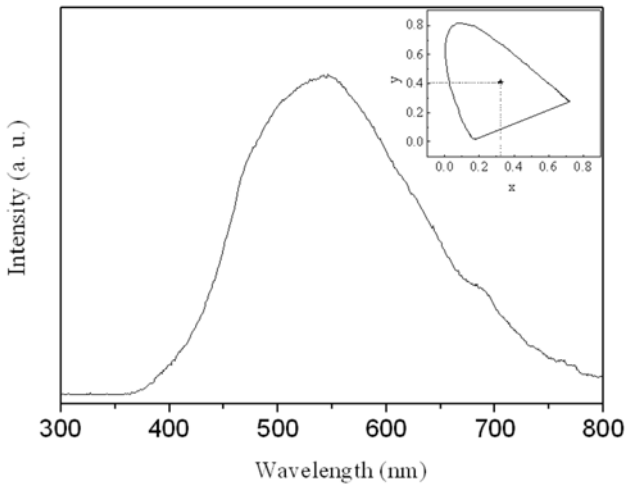


Fig. 5. Photoluminescence spectrum of the CaMoO_4 crystal synthesized by precipitation method at room temperature with $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{MoO}_4^{2-}] = 0.5 \text{ M}$. The excitation wavelength is 300 nm. The inset shows CIE diagram and chromaticity coordinate of photoluminescence spectrum of the CaMoO_4 crystal.

은 CaMoO_4 결정이 성장하는 것이 프랙탈 이론을 따르고 있다는 또 다른 증거가 된다.

Fig. 5는 0.5 M CaCl_2 수용액에 0.5 M $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 혼합하여 얻은 CaMoO_4 화합물의 발광 스펙트럼이다. 발광 스펙트럼은 400 nm 부터 800 nm의 넓은 영역의 봉우리를 가지고 있으며, 녹색 발광 영역인 540 nm의 최대 발광 파장을 가지고 있다. 따라서 청색,

녹색, 적색 영역을 모두 포함하고 있다. Fig. 5의 삽입 그림은 CaMoO_4 화합물의 발광 스펙트럼의 색 좌표를 CIE(Commission International de l'Eclairage) 도형 안에 표시 한 것이다. CaMoO_4 의 발광 스펙트럼의 색 좌표는 $x = 0.32$ 과 $y = 0.41$ 이다.

마이크로 에멀전 방법으로 얻은 CaMoO_4 결정의 모양을 단순 침전법으로 얻은 CaMoO_4 결정의 모양과 비교하는 것은 CaMoO_4 화합물의 결정 성장에 대한 이해를 높일 수 있다. 단순 침전법이 아닌 W/O(water in oil) 마이크로 에멀전 방법을 사용하면 반응에 참여하는 수용액의 공간이 외부의 계면활성제로 둘러싸여져 있게 된다. 따라서 계면 활성제로 둘러싸여 있는 수용액들이 서로 만나면서 반응이 일어날 때 공간의 제약을 받게 된다. 이때 마이크로 에멀전의 크기는 주로 계면 활성제의 농도에 대한 물의 농도비인 $w(= [\text{H}_2\text{O}]/[\text{surfactant}])$ 값에 크게 영향을 받는다. Fig. 6과 Fig. 7은 $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{WO}_4^{2-}]$ 농도를 각각 0.1 M과 0.5 M로 하고, 마이크로 에멀전을 $w = 5, 10, 15, 20$ 조건으로 하여 합성한 CaMoO_4 화합물의 SEM 사진들이다. Fig. 6에서 확인 할 수 있듯이 $w = 5$ 에서는 약 100 nm의 입자들이 형성되었다. $w = 20$ 인 경우는 100 nm 크기의 입자들이 응집되면서 500 nm 크기의 입자들이 형성된다. 따라서 w 값이 증가할수록 응집성이 강해짐을 확인하였다. 마찬가지로, Fig. 7에서도 w 값이 증가 할수록 입자들이 응집되는 것을 확인하였다. $w = 5$ 인 경우 Ca^{2+} 이온과 MoO_4^{2-} 이온이 반응하

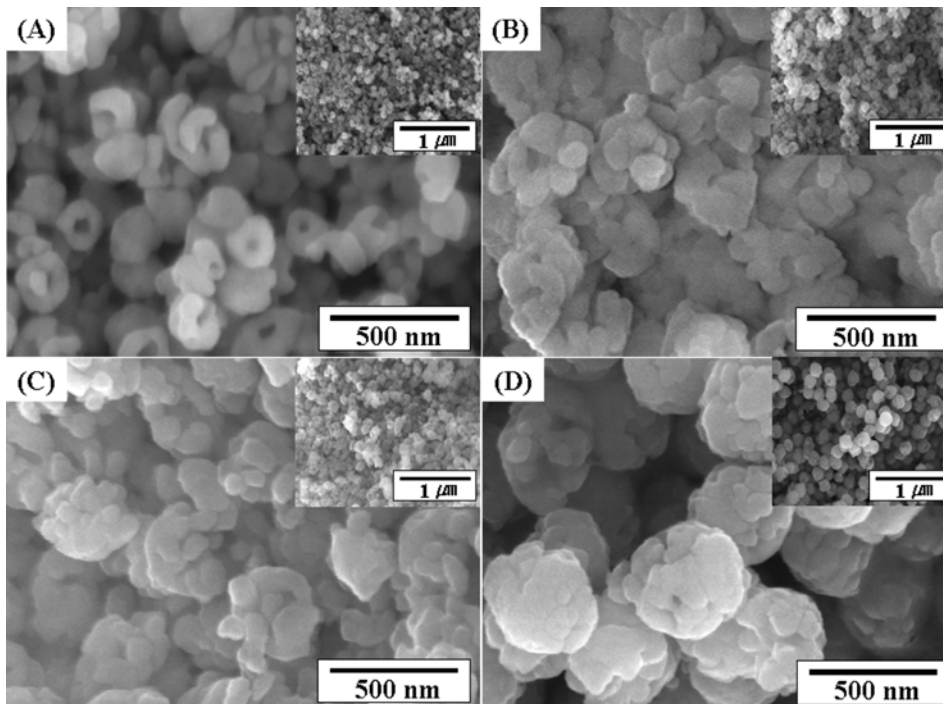


Fig. 6. SEM images of the CaMoO_4 crystals synthesized by microemulsion method with $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{WO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ M}$ for various values of w : (A) 5, (B) 10, (C) 15, and (D) 20.

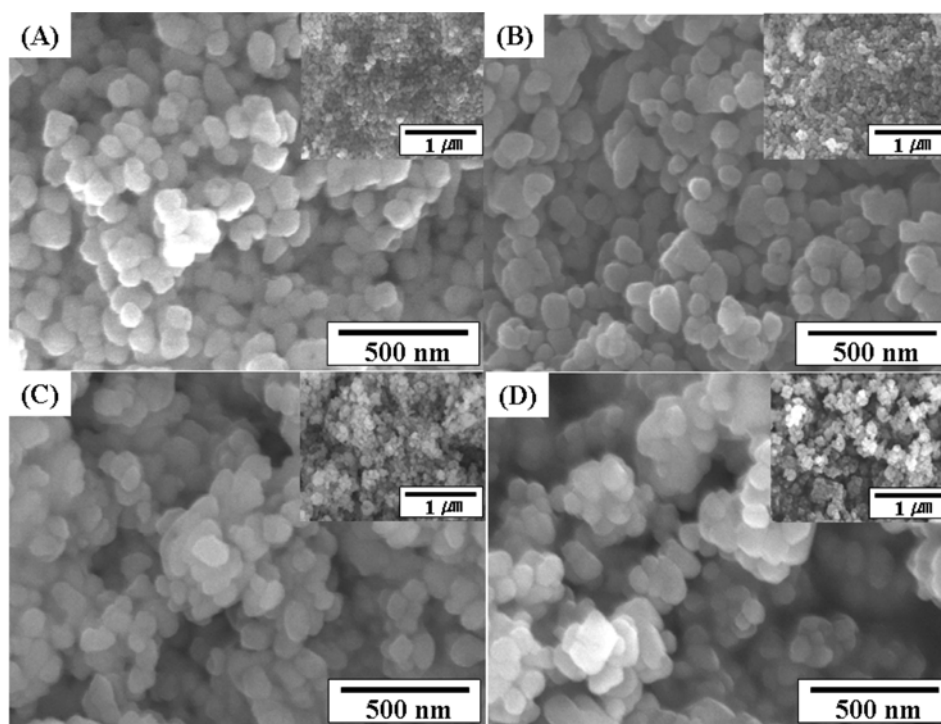


Fig. 7. SEM images of the CaMoO_4 crystals synthesized by microemulsion method with $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{WO}_4^{2-}] = 0.5 \text{ M}$ for various values of w : (A) 5, (B) 10, (C) 15, and (D) 20.

는 공간이 작아지므로 100 nm 크기의 작은 구형의 CaMoO_4 결정이 형성된다. 따라서 마이크로 에멀전 방법을 사용하면 침전법으로 확인할 수 없었던 수백 nm 크기의 결정을 확인하였다. 또한, 계면 활성제에 대한 물의 몰랄 농도비인 $w = 20$ 인 경우는 $w = 5$ 인 경우 보다 수용액의 공간이 증가하면서 작은 결정이 응집되어 상대적으로 큰 500 nm 크기의 응집된 구형의 CaMoO_4 결정이 만들어짐을 확인하였다. 마이크로 에멀전으로 CaMoO_4 결정을 얻을 경우는 초기 반응물의 농도가 결정 모양과 크기에 크게 영향을 주지 못함을 또한 확인하였다. 따라서 마이크로 에멀전은 제한된 공간에서의 반응이 일어나므로 CaMoO_4 결정의 성장 과정을 확인하는데 좋지 않은 방법이므로 앞에서 설명한 단순 침전법이 결정 성장 메커니즘을 확인하는데 가장 좋은 방법임을 재확인할 수 있었다.

4. 결 론

단순 침전법으로 다양한 형태의 CaMoO_4 결정을 합성하였다. Ca^{2+} 이온과 MoO_4^{2-} 이온의 농도가 증가할수록 CaMoO_4 결정은 타원형에서 땅콩 모양과 아령 모양을 거쳐서 마디가 있는 구형 모양으로 변함을 확인하였다. 반응물인 Ca^{2+} 이온과 MoO_4^{2-} 이온의 농도가 증가하면서 초기의 타원형의 양쪽 끝부분에서부터 가지가 성장하

면서 CaMoO_4 결정이 땅콩 모양과 아령 모양으로 생성됨을 확인하였다. 최종적으로는 마디가 있는 거의 구형 모양의 CaMoO_4 결정이 생성된다. 간단한 프랙탈 이론을 적용하여 CaMoO_4 결정의 형태가 타원형에서 구형으로 전개되는 결정 성장 메커니즘을 설명하였다. 또한 마이크로 에멀전으로 CaMoO_4 를 합성하였을 때는 계면 활성제의 농도에 대한 물의 농도비가 증가할수록 100 nm의 구형의 결정이 응집되면서 500 nm 크기의 입자가 생성됨을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 2008학년도 단국대학교 총동창회 연구비의 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] T.T. Basiev, A.A. Sobol, P.G. Zverev, L.I. Ivleva, V.V. Osiko and R.C. Powell, "Raman spectroscopy of crystals for stimulated Raman scattering", *Opt. Mater.* 11(4) (1999) 307.
- [2] T.T. Basiev, A.A. Sobol, Y.K. Voronko and P.G. Zverev, "Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers", *Opt. Mater.* 15(3) (2000) 205.

- [3] A.B. Campos, A.Z. Simoes, E. Longo, J.A. Varela, V.M. Longo, A.T. de Figueiredo, F.S. de Vincente and A.C. Hermandes, "Mechanism behind blue, green, and red photoluminescence emissions in CaWO_4 and CaMoO_4 powders", *Appl. Phys. Lett.* 91(5) (2007) 051923.
- [4] A.P. de Marques, V.M. Longo, D.M.A. de Melo, P.S. Pizani, E.R. Leite, J.A. Varela and E. Longo, "Shape controlled synthesis of CaMoO_4 thin films and their photoluminescence property", *J. Solid St. Chem.* 181(5) (2008) 1249.
- [5] F. Lei and B. Yan, "Hydrothermal synthesis and luminescence of $\text{CaMoO}_4 : \text{RE}^{3+}$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$) submicro-phosphors", *J. Solid St. Chem.* 181(4) (2008) 855.
- [6] Y. Jin, J. Zhang, S. Lü, H. Zhao, X. Zhang and X.J. Wang, "Fabrication of Eu^{3+} and Sm^{3+} codoped micro/nanosized MMoO_4 ($M = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{and Sr}$) via facile hydrothermal method and their photoluminescence properties through energy transfer", *J. Phys. Chem. C* 112(15) (2008) 5860.
- [7] S. Yu, Z. Lin, L. Zhang and G. Wang, "Preparation of monodispersed $\text{Eu}^{3+} : \text{CaMoO}_4$ nanocrystals with single quasihexagon", *Cryst. Growth Des.* 7(12) (2007) 2397.
- [8] J.H. Ryu, J.W. Yoon, C.S. Lim, W.C. Oh and K.B. Shim, "Microwave-assisted synthesis of CaMoO_4 nanopowders by a citrate complex method and its photoluminescence property", *J. Alloy Compd.* 390(1-2) (2005) 245.
- [9] T. Thongtem, A. Phuruangrat and S. Thongtem, "Characterization of MMoO_4 ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$ and Ca) with different morphologies prepared using a cyclic microwave radiation", *Mater. Lett.* 62(3) (2008) 454.
- [10] Y. Wang, J. Ma, J. Tao, X. Zhu, J. Zhou, Z. Zhao, L. Xie and H. Tian, "Low temperature synthesis of CaMoO_4 nanoparticles", *Ceram. Int.* 33(4) (2007) 693.
- [11] D. Chen, K. Tang, F. Li and H. Zheng, "A simple aqueous mineralization process to synthesize tetragonal molybdate microcrystallites", *Cryst. Growth Des.* 6(1) (2006) 247.
- [12] Y. Liang, X. Han, Z. Yi, W. Tang, L. Zhou, J. Sun, S. Yang and Y. Zhou, "Synthesis, characterization and lithium-intercalation properties of rod-like CaMoO_4 nanocrystals", *J. Solid St. Electrochem.* 11(8) (2007) 1127.
- [13] Q. Gong, X. Qian, X. Ma and Z. Zhu, "Large-scale fabrication of novel hierarchical 3D CaMoO_4 and SrMoO_4 mesocrystals via a microemulsion-mediated route", *Cryst. Growth Des.* 6(8) (2006) 1821.
- [14] S.H. Yu, H. Cölfen and M. Antonietti, "Polymer-controlled morphosynthesis and mineralization of metal carbonate", *J. Phys. Chem. B* 107(30) (2003) 7396.
- [15] S. Busch, H. Dolhaine, A. DuChesne, S. Heinz, O. Hochrein, F. Laeri, O. Podebrad, U. Vietze, T. Weiland and R. Kniep, "Biomimetic morphogenesis of fluorapatite-gelatin composites: fractal growth, the question of intrinsic electric fields, core/shell assemblies, hollow spheres and reorganization of denatured collagen", *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999(10) (1999) 1643.