فصل‌نامه علمی ـ پژوهشی
مواد پیشرفته در مهندسی

سنتز و مشخصه‌یابی پودر CaB_4O_7 تولید شده به‌روش واکنش حالت جامد

سمیه سلگی[1*]، مجید جعفر تفرشی[1] و مرتضی ساسانی قمصری[2]

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان

۲. پژوهشکده تحقیقات فناوری‌های فوتونیک و کوانتمی، سازمان انرژی اتمی، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۵/۱۵ – دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۱۲/۷)

چکیده- در این پژوهش، پودر تترابورات کلسیم (CaB_4O_7) در بازه دمایی ۹۰۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌روش واکنش حالت جامدسنتز شد. سنتز با استفاده از ماده خوش‌رفتارتر آمونیوم تترابورات به‌عنوان منبع بور انجام شد. در دماهای ۸۰۰ و ۸۸۰ درجه سانتی‌گراد پودری مرکب از فازهای مختلف تشکیل شد. در دمای بهینه ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد، پودری تنها مرکب از فازهای متا و تترابورات تشکیل شد. افزایش دو درصد وزنی آمونیوم تترابورات نسبت به شرایط استوکیومتری، منجر به تولید محصول تک‌فاز تترابورات کلسیم می‌شود. آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)، تشکیل ساختار مونوکلینیک را در دمای بهینه ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد و با افزایش دو درصد وزنی عنصر بور، تأیید کرد. تشکیل واحدهای BO_3 و BO_4 در گروه آنیونی تترابورات کلسیم، توسط طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) و رامان (Raman) آزموده شد. ترکیبات عنصری و مورفولوژی ظاهری به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی- گسیل میدانی (FE-SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. استوکیومتری پودر تولید شده نزدیک به مقدار تئوری آن به‌دست آمد و ذرات پودر برخی مشخصه‌های مونوکلینیک از خود نشان داد.

واژه‌های کلیدی: تترابورات کلسیم (CaB_4O_7)، واکنش حالت- جامد، متال- بورات، دیاگرام فازی، گروه آنیونی.

Synthesis & Characterization of CaB_4O_7 Powder by Solid-State Reaction

S. Solgi[1*], M.J. Tafreshi[1] and M. Sasani Ghamsari[2]

1. Physics Department, Semnan University, Semnan, Iran.
2. Photonics & Quantum Technologies Research School, NSTRI, Tehran, Iran.

Abstract: ***The synthesis of calcium tetraborate was investigated in a temperature ranging from 800 ℃ to 900 ℃ using the solid-state reaction method. The synthesis was done using ammonium tetraborate tetrahydrate as the source of boron. At temperatures of 800 ℃ and 880 ℃, the mixed phases from different compounds were formed. At the optimum temperature of 840 ℃, the mixed phase was only composed of meta and tetraborate phases. A 2wt% excess of ammonium tetraborate tetrahydrate led to the calcium tetraborate phase formation. X-ray diffraction analysis (XRD) confirmed the monoclinic structure at the optimum temperature of 840 ℃ and by 2wt% excess of ammonium tetraborate tetrahydrate. Formation of BO_3 and BO_4 units***

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: s.solgi@semnan.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.2251600.1398.38.1.6.7]
[DOI: 10.29252/jame.38.1.65]

in calcium tetraborate anionic group was tested by Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy. Elemental composition and morphology of the prepared sample were studied by Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The stoichiometry of the prepared powders was almost the same as the theoretical amounts, and powder particles exhibited some monoclinic characteristics.

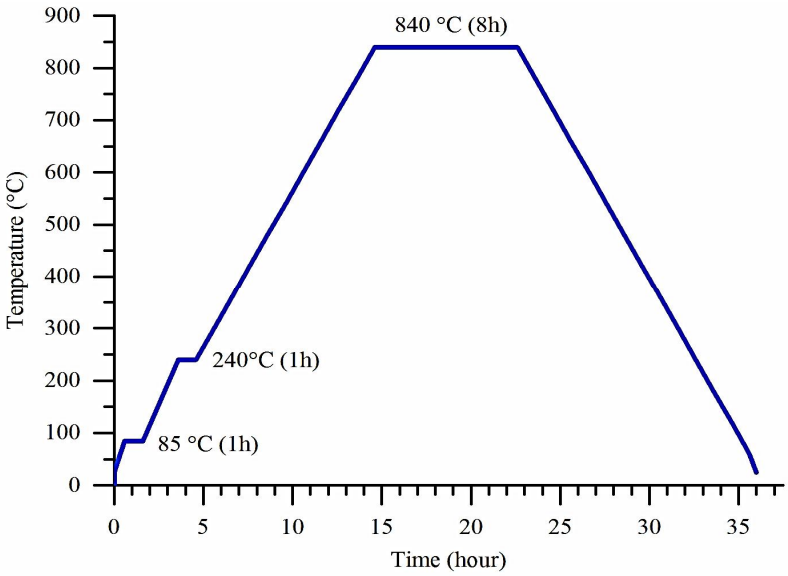
Keywords: *Calcium tetraborate (CaB_4O_7), Solid-state reaction, Metal- borate, Phase diagram, Anionic groups.*

۱- مقدمه

ترکیبات بورات کلسیم یکی از خانواده‌های مهم در بین متال- بورات‌ها[۱] هستند. بر اساس نمودار فازی اکسید کلسیم- اکسید بور، ترکیب و سنتز این دو اکسید در دماها و نسبت‌های استوکیومتری مختلف منجر به تولید طیف وسیعی از بورات‌های کلسیم شامل متابورات[۲]، پایروبورات[۳] و تترابورات[۴] می‌شود [۱ و ۲]. این ترکیبات به‌دلیل پایداری مکانیکی و شیمیایی که درنتیجه پیوندهای کووالانسی بین اتم‌های بور و اکسیژن است، به‌عنوان قطعات سرامیکی الکترونیکی، میزبان مواد فسفر با کاربردهای دزیمتری، سنتیلاتوری و حسگرهای حرارتی همچنین به‌دلیل گاف انرژی بزرگ به‌عنوان منبع نور در ناحیه فرابنفش با کاربردهای اپتیک غیرخطی و لیزر به‌کار می‌روند [۵-۳].

تترابورات کلسیم (CaB_4O_7) یکی از ترکیبات اپتیکی مهم این خانواده است که به‌دلیل داشتن عدد اتمی مؤثر[۵] (۱۲/۵۸) نزدیک به بافت‌های انسانی (۷/۴) به‌عنوان یک فسفر با کاربردهای دزیمتری و آشکارساز تابشی در زمینه پزشکی به‌کار می‌رود [۶ و ۷]. این ترکیب همچنین به‌عنوان مواد اولیه یا فلاکس در رشد برخی بلورهای غیرخطی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۸ و ۹]. تاکنون روش‌های متعددی مانند ذوب و سرد کردن سریع[۶]، هم‌رسوبی[۷]، احتراق محلول[۸] و واکنش حالت جامد[۹] برای سنتز این ترکیب گزارش شده است [۱۵-۱۰]. با این وجود وقتی کاربردهای اپتیکی این ترکیب مدنظر باشد، به‌طور معمول از واکنش حالت جامد برای سنتز استفاده می‌شود [۷]. زیرا برخی از روش‌های ذکر شده منجر به ایجاد پیوندهای هیدروکسید و یا ایجاد عیوب در ساختار نمونه می‌شود که پاسخ اپتیکی آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. تشکیل پودر CaB_4O_7 صرف‌نظر از روش سنتز، با مشکل فرار بودن اکسید بور[۱۰] مواجه است [۶، ۱۲ و ۱۶] که این امر می‌تواند استوکیومتری ماده توزین شده برای سنتز را مختل کرده و منجر به تشکیل محصولی چندفازی شامل فازهای مختلف متا، پایرو و تترابورات شود. تقریباً در تمامی گزارش‌های موجود در خصوص سنتز تترابورات‌ها، اسید بوریک به‌عنوان منبع بور استفاده شده است [۱۶-۱۰]. این ترکیب ماهیت فراری داشته [۶] که با افزایش دما بر شدت آن افزوده می‌شود. هولگر و همکاران [۱۶] برای جبران ماهیت فرار اسید بوریک و دستیابی به محصول تک‌فاز، یک درصد مولی اسید بوریک را به ترکیب استوکیومتری آماده سنتز افزودند. دوبلی [۶] و همکاران ماده خوش‌رفتارتر آمونیوم تترابورات تتراهیدرات را به‌عنوان منبع عنصر بور به‌کار برده و با سنتز در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت، در یک فرایند طولانی به محصول دست یافتند. در گزارش‌های اخیر، همچنان استفاده از اسید بوریک به‌عنوان منبع بور در سنتز CaB_4O_7 ارائه می‌شود اما، روش‌های پیشنهاد شده برای سنتز شامل چندین مرحله فرایند حرارتی و مدت زمان سنتز بسیار طولانی است [۱۵ و ۱۷]. در این تحقیق سنتز پودر CaB_4O_7 با افزایش دو درصد وزنی آمونیوم تترابورات تتراهیدرات نسبت به شرایط استوکیومتری گزارش شده است. این درصد افزایش بور، بعد از بهینه کردن دمای سنتز انتخاب شد. روش ارائه شده منجر به تولید محصول تک‌فاز CaB_4O_7 در مدت‌زمان کوتاه سنتز هشت ساعت شد. پس از تأیید ساختار محصول تولید شده توسط پراش پرتو ایکس[۱۱](XRD)، تشکیل پیوندها کووالانسی بین واحدهای ساختاری توسط طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه[۱۲] (FTIR) و طیف‌سنجی رامان[۱۳] (Raman) بررسی شد. همچنین مورفولوژی ساختاری و استوکیومتری پودر سنتز شده

[DOR: 20.1001.1.2251600.1398.38.1.6.7]
[DOI: 10.29252/jame.38.1.65]



شکل ۱- نمودار دما – زمان فرایند سنتز نمونه‌های CaB_4O_7

(نمودار برای نمونه سنتز شده در دمای ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد رسم شده است)

از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی- گسیل میدانی[۱۴] (FE-SEM) مطالعه شد.

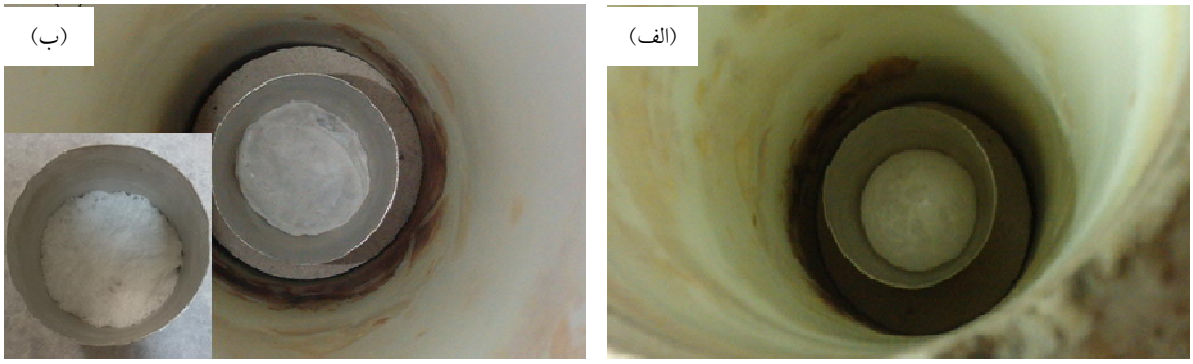
۲- مواد و روش تحقیق

برای سنتز پودر CaB_4O_7 از مواد اولیه آمونیوم تترابورات تتراهیدرات ($(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ 98.9%) و کربنات کلسیم ($CaCO_3$ 99 %) استفاده شده که از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شده است. برای تهیه یک گرم محصول، مقادیر استوکیومتری از آمونیوم تترابورات و کربنات کلسیم توزین و در یک هاون سنگی با یکدیگر آسیاب شده‌اند. مطابق نمودار فازی اکسید کلسیم-اکسید بور [۱ و ۲]، سنتز ترکیبات دارای نسبت B/Ca بزرگ‌تر، در دمای پایین‌تری (کمتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) انجام می‌شود. بنابراین سنتز نمونه‌ها در بازه دمایی ۹۰۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و مطابق فرایند حرارتی شکل (۱) انجام شده است.

طی انجام فرایند حرارتی، در دمای ۲۲۴ درجه سانتی‌گراد خروج گازها از بوته آغاز شده و در دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد حباب ناشی از خروج آب و گازهای NH_3 و CO_2 به داخل محتویات بوته برمی‌گردد. شکل (۲) نمونه در حال سنتز در این دو دما را نشان می‌دهد. با این مشاهدات برای اطمینان از خروج آب و گازها، نمونه‌ها به‌مدت یک ساعت در دمای تقریبی تبخیر آب و بین لحظه شروع و خاتمه خروج گاز، ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد ، نگه‌داشته شده‌اند.

پس از یافتن دمای بهینه، برای جبران ماهیت فرار عنصر بور، نمونه‌ای با دو درصد وزنی آمونیوم تترابورات اضافی توزین و پس از آسیاب، در یک بوته پلاتینی تحت فرایند حرارتی شکل (۱) قرار گرفته است. نمونه‌های سنتز شده برای بررسی ساختار، پیوندهای مولکولی و مورفولوژی ظاهری تحت آزمون‌های پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه، طیف‌سنجی رامان و میکرسکوپ الکترونی روبشی – گسیل میدانی قرار گرفتند. پراش پرتو ایکس توسط دستگاه پراش‌سنج D8-Advance Bruker Cu $K\alpha_1$ (λ=0.15406 nm)، طیف فروسرخ با تبدیل فوریه در بازه ۴۰۰۰-۴۰۰ بر سانتی‌متر، طیف‌سنجی رامان با استفاده از دستگاه Takram P50C0R10 در بازه (RS) ۴۶۰۰-۱۰۰ و ترکیبات عنصری و مورفولوژی با استفاده میکروسکوپ الکترونی روبشی- گسیل میدانی مدل MIRA3TESCAN-XMU انجام شده است.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1398.38.1.6.7]
[DOI: 10.29252/jame.38.1.65]



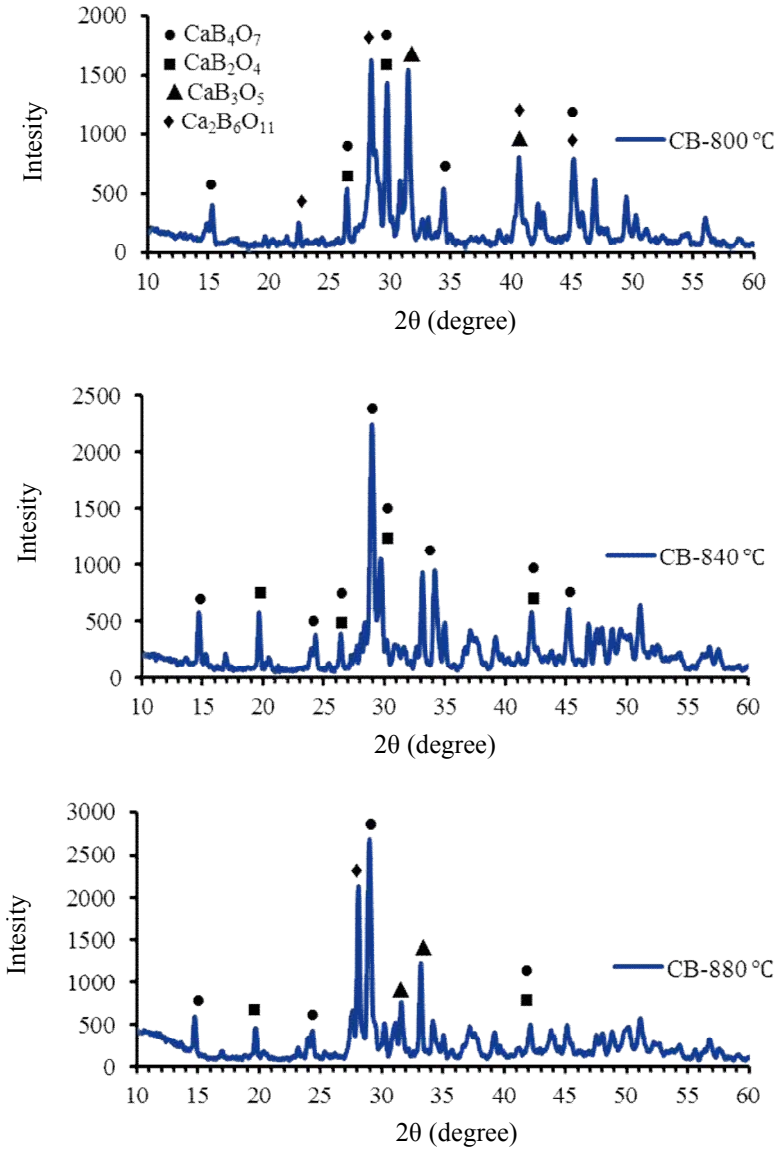
شکل ۲- تصاویر نمونه CaB_4O_7 تحت فرایند حرارتی: الف) شروع خروج گازها از نمونه در دمای ۲۲۴ درجه سانتی‌گراد و ب) بازگشت حباب به محتویات داخل بوته در دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد (تصویر موجود در ضمیمه، نمونه را پس از اتمام فرایند حرارتی نشان می‌دهد)

۳- بحث و بررسی نتایج

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در دماهای ۹۰۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۳) با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در دماهای ۸۰۰ و ۸۸۰ درجه سانتی‌گراد حاوی پیک‌هایی از فازهای گوناگون با نسبت‌های B/Ca کوچک‌تر از فاز تترابورات کلسیم (یعنی ۴ =B/Ca) هستند. اما در دمای ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد تنها پیک‌های متعلق به فاز تترابورات و فاز پیش از آن یعنی متابورات وجود دارند. متابورات کلسیم (CaB_2O_4) دارای نسبت B/Ca=۲ است. بنابراین حتی در دمای بهینه‌ای که تنها دو فاز نزدیک به یکدیگر تشکیل می‌شوند، به‌دلیل ماهیت فرار عنصر بور، باز هم مقدار عنصر بور موجود در دسترس کمتر از آن است که فاز خالص تترابورات کلسیم تشکیل شود. افزایش دو درصد وزنی آمونیوم تترابورات در دمای بهینه ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد همان‌طور که در شکل (۴) قابل مشاهده است، این کمبود را جبران کرده است و اکثر پیک‌ها با کد مرجع (00-022-1133) مربوط به CaB_4O_7 با ساختار مونوکلینیک مطابقت دارند. اگرچه پژوهشگران بسیاری مانند کارلسون [۱]، فوکودا [۱۰]، ژانگ [۱۲] و استاک [۱۸] به عدم تشکیل فاز خالص تترابورات کلسیم معتقد بوده و وجود ترکیبی از فازهای تترا و متابورات کلسیم را حتی تا ذوب پودر تولید شده گزارش کرده‌اند، اما مشاهده می‌شود که با استفاده از ماده خوش‌رفتارتر آمونیوم تترابورات به‌جای اسید بوریک به‌عنوان منبع عنصر بور و بهینه‌کردن شرایط سنتز، این مشکل در حد مطلوبی رفع شد. این امر علاوه بر فرار بودن عنصر بور، از وجود سطح بالاتری از واحدهای ساختاری BO_4 در ترکیبات دارای نسبت B/Ca بزرگ نشأت می‌گیرد [۲۱-۱۸]. تشکیل پیوندهای زاویه دار BO_4 در مقایسه با پیوندهای مسطح BO_3 دشوارتر است.

شکل (۵) طیف فروسرخ با تبدیل فوریه نمونه سنتز شده در دمای ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد و با افزایش دو درصد وزنی آمونیوم تترابورات را نشان می‌دهد. در ترکیبات کلسیم بورات، مدهای کششی Ca-O در ناحیه کوچک‌تر از ۳۵۰ بر سانتی‌متر قرار می‌گیرد [۲۲]. بنابراین نوارهای قابل مشاهده در ناحیه مشخصه[۱۵] متعلق به پیوندهای مختلف B-O هستند. پیک جذب در ۳۴۲۰ بر سانتی‌متر مربوط به مدهای کششی H_2O است که می‌تواند در اثر رطوبت باشد. پیک‌های ۲۹۰۰ و ۲۳۰۰ بر سانتی‌متر به ترکیبات کربنی سطحی و پیوندهای O-H (آلودگی-های سطحی) مربوط می‌شوند. یک نوار شدید در ۱۴۲۰ بر سانتی‌متر مشاهده می‌شود که شانه‌های آن در ۱۴۷۰ بر سانتی‌متر قرار دارد. این نوار متعلق به مد کششی پیوندهای

[DOR: 20.1001.1.2251600.1398.38.1.6.7]
[DOI: 10.29252/jame.38.1.65]

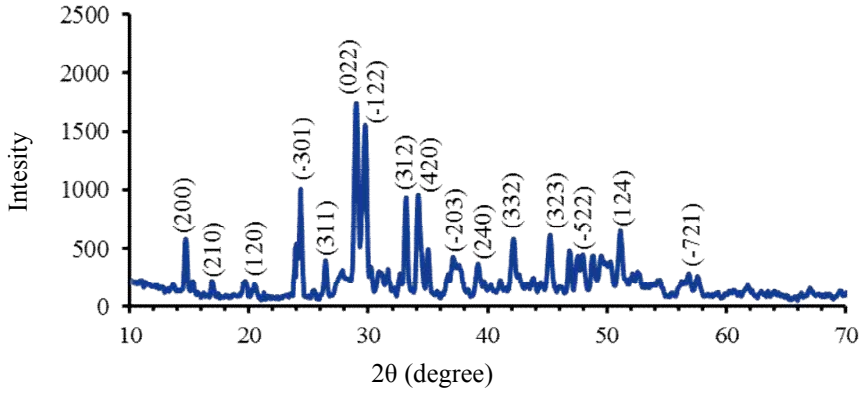


شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تولید شده در دماهای ۸۰۰، ۸۴۰ و ۸۸۰ درجه سانتی‌گراد برای یافتن دمای بهینه

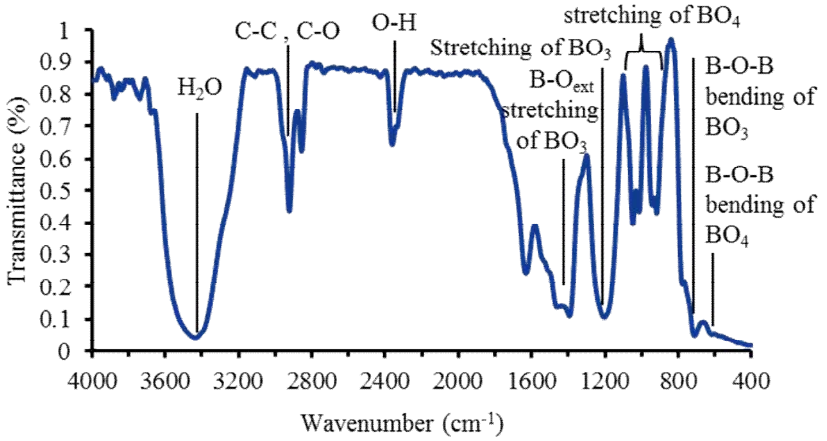
$B\text{-}O_{ext}$ در واحد ساختاری مسطح BO_3 هستند، یعنی اتم¬های اکسیژنی که در راس‌های خارجی گروه آنیونی[۱۶] قرار دارند [۱۳، ۱۹، ۲۲ و ۲۳]. درواقع گروه آنیونی تکرارشونده کلسیم تترابورات، واحدهای $B_8O_{14}^{-4}$ هستند که از چهار واحد ساختاری مسطح BO_3 و چهار واحد ساختاری چهاروجهی BO_4 تشکیل شده است [۱۹]. نوار پهنی که در ۱۲۲۰ بر سانتی‌متر واقع شده، مربوط به مد کششی پیوندهای B-O در BO_3 هستند که اتم اکسیژن در پیوندهای داخلی گروه آنیونی شرکت دارند [۱۹ و ۲۴]. نوارهای ناحیه ۱۰۵۰-۹۴۰ بر سانتی‌متر مربوط به نوسانات کششی واحدهای BO_4 هستند [۱۱، ۱۵ و ۱۹]. این نوارها، حضور تعداد یکسانی از واحدهای BO_3 و BO_4 را در پودر تولید شد، تأیید می‌کند. جذب عمیق در ناحیه ۷۲۰-۶۶۰ بر سانتی‌متر که شانه‌های آن در ۷۷۰ بر سانتی‌متر قرار دارد مربوط به مدهای خمشی گروه آنیونی B_8O_{14} است [۱۱ و ۱۵].

نتایج طیف‌سنجی رامان در شکل (۶) قابل مشاهده است.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1398.38.1.6.7]
[DOI: 10.29252/jame.38.1.65]



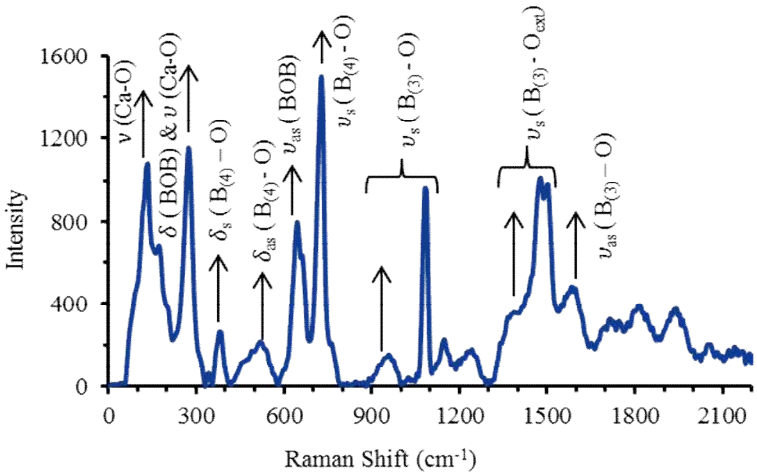
شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه تولید شده در دمای ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد و با افزایش دو درصد وزنی آمونیوم تترابورات نسبت به شرایط استوکیومتری (پیک‌ها بر اساس کد مرجع (00-022-1133) اندیس‌گذاری شده‌اند)



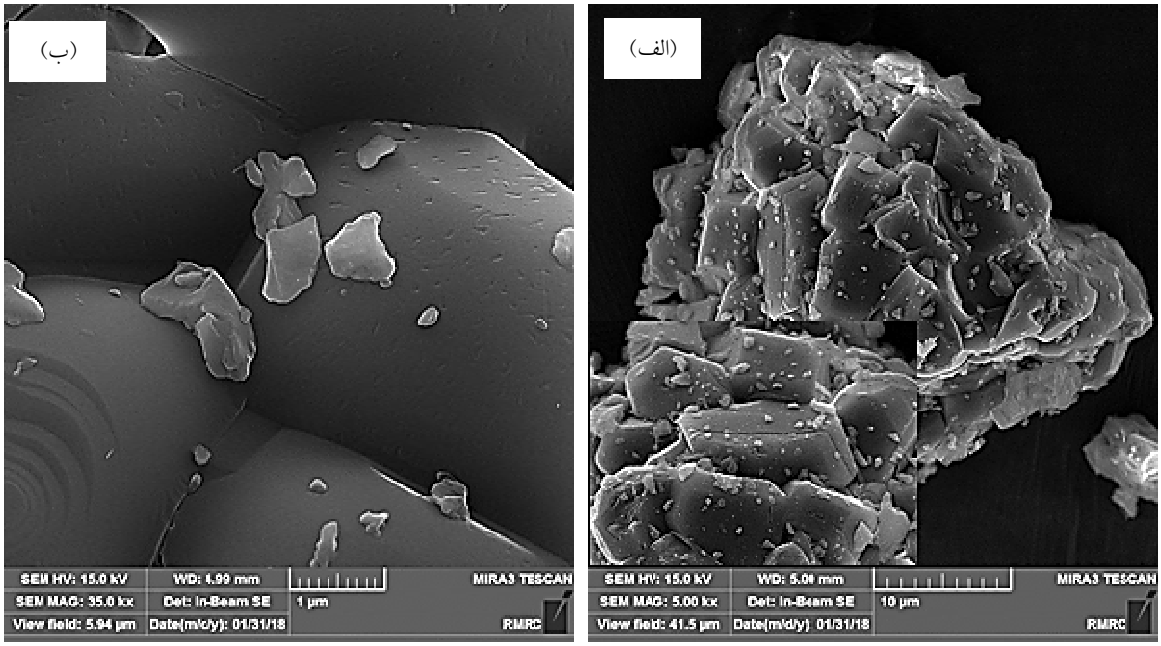
شکل ۵- طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه سنتز شده در دمای ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد و با افزایش دو درصد وزنی آمونیوم تترابورات نسبت به شرایط استوکیومتری

همان‌طور که در شکل مشخص است، پیک‌های زیر ۳۰۰ بر سانتی‌متر مربوط به نوسانات و پیوندهای Ca-O هستند. پیک‌های ۱۳۵ و ۲۷۴ بر سانتی‌متر مربوط به نوسانات کششی Ca-O هستند [۲۵]. مدهای خمشی ضعیف در بازه ۶۰۰-۲۷۴ بر سانتی‌متر بنا به گزارش‌های مربوط به واحدهای BO_4 هستند [۲۶]. نوار موجود در ۳۷۹ بر سانتی‌متر مد خمشی متقارن BO_4 است [۲۷] و پیک ۵۲۰ بر سانتی‌متر مشخصه خمش نامتقارن واحدهای BO_4 در تترابورات‌ها است [۲۸]. به‌طور کلی نوارهای بین ۷۸۳-۷۲۰ بر سانتی‌متر مشخصه کشش متقارن واحدهای BO_4 است [۲۷ و ۲۸]. بنابراین مشاهده پیک ۷۲۸ بر سانتی‌متر بهترین دلیل بر شکل‌گیری فاز تترابورات کلسیم، CaB_4O_7، است. همچنین پیک‌های ۹۵۰-۹۳۳ [۲۸ و ۲۹]، ۱۰۶۰-۹۰۰ [۲۶] و ۱۰۸۶ [۲۵ و ۳۰] بر سانتی‌متر برای کشش متقارن واحدهای BO_3 گزارش شده‌اند. از این‌رو، پیک پهن ۹۵۸ بر سانتی‌متر و پیک پر شدت ۱۰۸۲ بر سانتی‌متر را می‌توان به کشش متقارن واحدهای BO_3 نسبت داد. یک پیک شدید در ۱۴۷۷ بر سانتی‌متر و یک پیک ضعیف در ۱۳۸۷ بر سانتی‌متر مدهای کششی $B\text{-}O_{ext}$ در واحدهای BO_3 هستند. یعنی پیوندهای اکسیژنی که در رئوس خارجی گروه‌های آنیونی $B_8O_{14}^{-4}$ قرار دارند. پیک شدید مربوط به نوسانات هم‌فاز

[DOR: 20.1001.1.2251600.1398.38.1.6.7]
[DOI: 10.29252/jame.38.1.65]



شکل ۶- طیف رامان نمونه سنتز شده در دمای ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد و با افزایش دو درصد وزنی آمونیوم ترابورات نسبت به شرایط استوکیومتری (ν نماد نوسانات کششی و δ نماد نوسانات خمشی است)

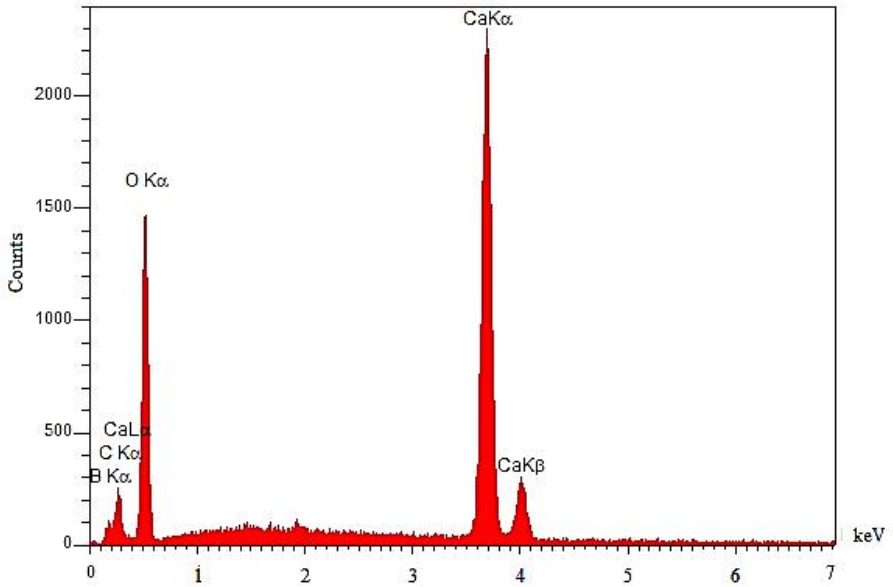


شکل ۷- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودر CaB_4O_7: الف) با بزرگنمایی x 5000 و ب) با بزرگنمایی x 35000

واحدها $B\text{-}O_{ext}$ و پیک ضعیف مربوط به نوسان خارج از فاز آنها است. همچنین پیک مشخصه در ۲۷۴ بر سانتی‌متر مربوط خمش پل‌های B-O-B و در ۶۴۵ بر سانتی‌متر به کشش نامتقارن پل‌های B-O-B بین دو واحد BO_3 است [۲۷]. در گروه آنیونی $B_8O_{14}^{-4}$ هر دو واحد BO_3 از طریق یک پل اکسیژن به یکدیگر متصل هستند.

مورفولوژی پودرهای تولید شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی- گسیل میدانی بررسی شده است. تصاویر میکروسکوپی پودر CaB_4O_7 با بزرگنمایی‌های مختلف در شکل (۷) به تصویر کشیده شده است. مشاهده می‌شود که ذرات با شکل‌های بی‌قاعده به یکدیگر چسبیده و به‌صورت آگلومره در آمده‌اند. با این وجود، بزرگنمایی بیشتر تأیید می‌کند که، زوایای

[DOR: 20.1001.1.2251600.1398.38.1.6.7]
[DOI: 10.29252/jame.38.1.65]



شکل ۸- طیف پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) پودر CaB_4O_7 سنتز شده در دمای ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد و با افزایش دو درصد وزنی آمونیوم تترابورات نسبت به شرایط استوکیومتری

آنها مشخصه‌های مونوکلینیک را به‌خود گرفته است. پراش انرژی پرتو ایکس [۱۷] (EDX) نشان می‌دهد که پودر تولید شده حاوی عناصر Ca، B و O به‌ترتیب با نسبت‌های وزنی ۰/۱۸۱، ۰/۲۱۹ و ۰/۴۶۰ است. در این آنالیز همچنین مقدار کمی عنصر کربن آشکارسازی شد، که می‌تواند ناشی از آلودگی‌های سطحی باشد. شکل (۸) طیف تجزیه عنصری پودر CaB_4O_7 را به‌صورت تابعی از انرژی نشان می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

۱- در بازه دمایی که بر اساس نمودار فازی انتظار می‌رود، سنتز پودر CaB_4O_7 به‌روش واکنش حالت- جامد، مورد بررسی قرار گرفت.

۲- با استفاده از ماده خوش‌رفتارتر آمونیوم تترابورات به‌جای اسید بوریک به‌عنوان منبع عنصر بور، افزایش دو درصد وزنی آمونیوم تترابورات نسبت به شرایط استوکیومتری، در دمای ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد و مدت‌زمان کوتاه سنتز (هشت ساعت) فازهای ناخواسته حذف و فاز خالص تترابورات کلسیم تولید شد.

۳- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، هم‌خوانی پیک‌ها با کد مرجع موجود و تشکیل ساختار مونوکلینیک را نشان داد.

۴- طیف رامان برای اولین بار برای ترکیب تترابورات کلسیم گزارش شد. مشاهده پیک پرشدت ۷۲۸ بر سانتی‌متر در طیف‌سنجی رامان که مربوط به کشش متقارن واحدهای BO_4 بوده و در بازه ثبت شده برای دیگر تترابورات‌ها (۷۸۳-۷۲۰ بر سانتی‌متر) رخ داده است، تشکیل فاز تترابورات کلسیم و نتایج مادون قرمز تبدیل فوریه را به‌شدت تقویت می‌کند. دیگر پیک‌های ثبت شده نیز، چنین همپوشانی را بازگو می‌کنند.

۵- قدردانی

نویسندگان از آزمایشگاه تحقیقاتی رشد بلور، دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان برای فراهم کردن تجهیزات، کوره و بوته پلاتینی سپاسگزاری می‌کنند.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1398.38.1.6.7]
[DOI: 10.29252/jame.38.1.65]

واژه‌نامه

1. metal-borate
2. calcium metaborate (CaB_2O_4)
3. calcium pyroborate ($Ca_2B_2O_5$)
4. calcium tetraborate (CaB_4O_7)
5. effective atomic number (Z_{eff})
6. melting / quenching
7. Co-precipitation
8. solution combustion
9. solid- state reaction
10. boron-oxide (B_2O_3)
11. X-ray diffraction (XRD)
12. Fourier transform infrared (FTIR)
13. Raman spectroscopies
14. field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)
15. fingerprint region
16. anionic group
17. energy dispersive X-ray (EDX)

مراجع

1. Carlson, T., "The System: B_2O_3-CaO", *Bureau of Standards Journal of Research,* Vol. 9, pp. 825-832, 1932.
2. Zhang, Y., Chen, X. L., Liang, J. K., Cao, Y. G., and Xu, T., "Phase Relations in The System La_2O_3-CaO-B_2O_3", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 315, pp. 198-202, 2001.
3. Wang, P., Fang. M., Liu, M., Kong, M., Xu, W., and Zhang, L., "$Ca_2B_2O_5.H_2O:Tb^{3+}$ Hierarchical Micro-Nanostructures: Formation and The Optical Properties", *Crystal Engineering Communication,* Vol. 19, pp. 5973-5981, 2017.
4. Qi, S., Huang, Y., Li, Y., Cai, P., Kim, S., and Seo, H., "Probe Spectrum Measurements of Eu^{+3} Ions as A Relevant Tool for Monitoring in Vitro Hydroxyapatite Formation in A New Borate Biomaterial", *Journal of Materials Chemistry B*, Vol. 2, pp. 6387-6396, 2014.
5. Manam, J., and Sharma, S. K., "Thermally Stimulated Luminescence Studies of Undoped and Doped CaB_4O_7 Compounds", *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics,* Vol. 6, pp. 465-470, 2003.
6. Dhoble, S. J., Shahare, D. I., and Moharil, S. V., "Synthesis of CaB4O7: Dy, Phosphor", *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, Vol. 42, pp. 299-301, 2004.
7. Palan, C. B., Koparkar, K. A., Bajaj, N. S., Soni, A., and Omanwar, S. K., "Synthesis and Thermoluminescence/Optically Stimulated Luminescence Properties of CaB_4O_7:Ce Phosphor", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 27, pp. 5600-5606, 2016.
8. Xu, X. W., Chong, T. C., Zhang, G. Y., Cheng, S. D., and Phua, C. C., "Growth and Optical Properties of A New Nonlinear Optical Lanthanum Calcium Borate Crystal", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 237-239, pp. 649-653, 2002.
9. Szymborska-Małek, K., Ptak, M., Tomaszewski, P. E., and Majchrowski, A., "Raman and IR Spectroscopic Study of A Nonlinear Optical Crystal, $La_2CaB_{10}O_{19}$", *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 82, pp. 53-59, 2016.
10. Fukuda, Y., Mizuguchi, K., and Takeuchi, N., "Thermoluminescence in Sintered CaB_4O_7: Dy and CaB_4O_7: Eu", *Radiation Protection Dosimetry,* Vol. 17, pp. 397-401, 1986.
11. Rojas, S. S., Yukimitu, K., de Camargo, A. S. S., and Nunes, L. A. O., "Undoped and Calcium Doped Borate Glass System for Thermoluminescent Dosimeter", *Journal of Non-Crystalline Solids,* Vol. 352, pp. 3608-3612, 2006.
12. Zhang, T., Tang, D., and Yang, H., "Can Crystalline Phases be Self-healing Sealants for Solid Oxide Fuel Cells?", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 1321-1323, 2011.
13. Erfani, M., Saion, E., Soltani, N., Hashim, M., Wan Abdullah, W. S., and Navasery, M., "Facile Synthesis of Calcium Borate Nanoparticles and The Annealing Effect on Their Structure and Size", *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 13, pp. 14434-14445, 2012.
14. Erfani, M., Saion, E., Soltani, N., Hashim, M., Wan Abdullah, W. S., Navasery, M., and Shafaei, M. A., "Thermoluminescence Studies of Manganese Doped Calcium Tetraborate (CaB_4O_7: Mn) Nanocrystal Synthesized by Co-precipitation Method", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 90, 1-5, 2013.
15. Hemam, R., Singh L. R., Singh, S. D., and Sharan, R. N., "Preparation of CaB_4O_7 Nanoparticles Doped with Different Concentrations of Tb^{3+}: Photoluminescence and Thermoluminescence/Optically Stimulated Luminescence study", *Journal of Luminescence*, Vol. 197, pp. 399-405, 2018.
16. Mikhail, P., Hulliger, J., Schnieper, M., and Bill, H., "SrB_4O_7: Sm^{2+} Crystal Chemistry, Czochralski Growth and Optical Hole Burning", *Journal of Materials Chemistry,* Vol. 10, pp. 987-991, 2000.
17. Iflazoglu, S., Yilmaz, A., Kafadar, V. E., Yazici, A. N., "Investigation of Neutron Sensitivity of Un-doped and Dy-doped CaB_4O_7 for

[DOR: 20.1001.1.2251600.1398.38.1.6.7]

[DOI: 10.29252/jame.38.1.65]

Thermoluminescence Applications", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 133, pp. 1327-1333, 2018.
18. Stoch, L., and Waclawska, I., "Phase Transformations in Amorphous Solids", *High Temperature Materials and Processes,* Vol. 13, pp. 181-201, 1994.
19. Huppertz, H., "ß-CaB_4O_7: A New Polymorph Synthesized under High-Pressure/High-Temperature Conditions", *Zeitschrift für Naturforschung B*, Vol. 58b, pp. 257-265, 2003.
20. Petch, H. E., Pennington, K. S., and Cuthbert, J. D., "On Christ ·s Postulated Boron Oxygen Polyions in Some Hydrated Borates of unknown Crystal structures", *The American Mineralogist*, Vol. 47, pp. 401-404, 1962.
21. Chen, X., Li, M., Chang, C., Zang, H., and Xiao, W., "Synthesis and Crystal Structure of A New Calcium Borate, CaB_6O_{10}", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 464, pp. 332-336, 2008.
22. Rulmont, A., and Almou, M., "Vibrational Spectra of Metaborates with Infinite Chain Structure: $LiBO_2$, CaB_2O_4, SrB_2O_4", *Spectrochimica Acta*, Vol. 45A, pp. 603-610, 1989.
23. Wagner, C. C., and Baran, E. J., "Easy Synthesis of CaB_2O_4 Via Pyrolysis of Calcium Fructoborate", *Materials Research,* Vol. 11, pp.493-494, 2008.
24. Remya, M. P., Subash, G., Viji, V., Anns, G., Cyriac, J., Unnikrishnan, N. V., and Biju, P. R., "Synthesis and Luminescence Characteristics of CaB_2O_4: E^{+3}, Li^{+1} Phosphor", *Journal of Luminescence*, Vol. 187, pp. 113-120, 2017.
25. Frost, R. L., López, A., Xi, Y., Graça, L. M., and Scholz, R., "A Vibrational Spectroscopic Study of The Borate Mineral Takedaite $Ca_3(BO_3)_2$", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 132, pp. 833-837, 2014.
26. Szymborska-Małek, K., Ptak, M., Tomaszewski, P. E., and Majchrowski, A., "Raman and IR Spectroscopic Study of A Nonlinear Optical Crystal, $La_2CaB_{10}O_{19}$", *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 82, pp. 53-59, 2016.
27. Hanuza, J., M¸aczka, M., Lorenc, J., Kaminskii, A. A., Becker, P., and Bohaty, L., "Polarized Raman and IR Spectra of Non-centrosymmetric PbB_4O_7 Single Crystal", *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 39, pp. 409-414, 2008.
28. Li J., Xia S., and Gao S., "FT-IR and Raman Spectroscopic Study of Hydrated Borates", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 51, pp. 519-532, 1995.
29. Janda, R., and Heller, G., "IR- und Raman Spektren Isotop Markierter Tetra- und Pentaborate", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 36, pp. 997-1001, 1980.
30. Frost, R. L., "Raman Spectroscopy of Selected Borate Minerals of The Pinakiolite Group", *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 42, 540-543, 2011.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1398.38.1.6.7]
[DOI: 10.29252/jame.38.1.65]