

ستنتز و مشخصه‌یابی پودر CaB_4O_7 تولید شده به روش واکنش حالت جامد

سمیه سلگی^{۱*}، مجید جعفر تفرشی^۱ و مرتضی ساسانی قمصری^۲

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان

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

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

چکیده- در این پژوهش، پودر تربابورات کلسیم (CaB_4O_7) در بازه دمایی 800°C - 900°C درجه سانتی‌گراد به روش واکنش حالت جامد استنتز شد. استنتز با استفاده از ماده خوش‌رفتارتر آمونیوم تربابورات به عنوان منبع بور انجام شد. در دماهای 800°C و 880°C درجه سانتی‌گراد پودری مرکب از فازهای مختلف تشکیل شد. در دمای بهینه 840°C درجه سانتی‌گراد، پودری تنها مرکب از فازهای متا و تربابورات تشکیل شد. افزایش دو درصد وزنی آمونیوم تربابورات نسبت به شرایط استوکیومتری، منجر به تولید محصول تک‌فاز تربابورات کلسیم می‌شود. آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)، تشکیل ساختار مونوکلینیک را در دمای بهینه 840°C درجه سانتی‌گراد و با افزایش دو درصد وزنی عنصر بور، تأیید کرد. تشکیل واحدهای BO_3 و BO_4 در گروه آنیونی تربابورات کلسیم، توسط طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) و رaman (Raman) آزموده شد. ترکیبات عنصری و مورفولوژی ظاهری به وسیله میکروسکوپ الکترونی رویشی- گسیل میدانی (FE-SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. استوکیومتری پودر تولید شده نزدیک به مقدار تئوری آن به دست آمد و ذرات پودر برخی مشخصه‌های مونوکلینیک از خود نشان داد.

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

Synthesis & Characterization of CaB_4O_7 Powder by Solid-State Reaction

S. Solgi^{1*}, M.J. Tafreshi¹ and M. Sasani Ghamsari²

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°C to 900°C using the solid-state reaction method. The synthesis was done using ammonium tetraborate tetrahydrate as the source of boron. At temperatures of 800°C and 880°C , the mixed phases from different compounds were formed. At the optimum temperature of 840°C , 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°C 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

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.

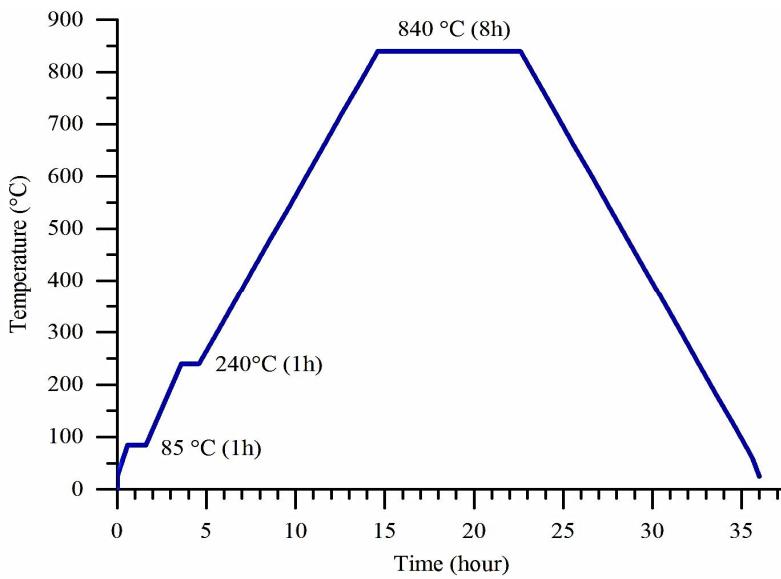
Keywords: Calcium tetraborate (CaB_4O_7), Solid-state reaction, Metal-borate, Phase diagram, Anionic groups.

بودن اکسید بور^{۱۰} مواجه است [۶، ۱۶] که این امر می‌تواند استوکیومتری ماده توزین شده برای سنتز را مختل کرده و منجر به تشکیل محصولی چندفازی شامل فازهای مختلف مta، پایرو و تترابورات شود. تقریباً در تمامی گزارش‌های موجود در خصوص سنتز تترابورات‌ها، اکسید بوریک به عنوان منبع بور استفاده شده است [۱۰-۱۶]. این ترکیب ماهیت فراری داشته [۶] که با افزایش دما بر شدت آن افزوده می‌شود. هولگر و همکاران [۱۶] برای جبران ماهیت فرار اکسید بوریک و دستیابی به محصول تکفار، یک درصد مولی اکسید بوریک را به ترکیب استوکیومتری آماده سنتز افزودند. دوبلی [۶] و همکاران ماده خوش‌رفتارتر آمونیوم تترابورات تراهیدرات را به عنوان منبع عنصر بور به کار برد و با سنتز در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت، در یک فرایند طولانی به محصول دست یافتند. در گزارش‌های اخیر، همچنان استفاده از اکسید بوریک به عنوان 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 تراهیدرات نسبت به شرایط استوکیومتری گزارش شده است. این درصد افزایش بور، بعد از بهینه کردن دمای سنتز انتخاب CaB_4O_7 شد. روش ارائه شده منجر به تولید محصول تکفار 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

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 دمایا 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 به دلیل پایداری مکانیکی و شیمیابی که درنتیجه پیوندهای کووالانسی بین اتم‌های بور و اکسیژن است، به عنوان قطعات سرامیکی الکترونیکی، میزبان مواد فسفر با کاربردهای دزیمتری، ستیلاتوری و حسگرهای حرارتی همچنین به دلیل گاف انژری بزرگ به عنوان منبع نور در ناحیه فرابنفش با کاربردهای اپتیک غیرخطی و لیزر به کار می‌روند [۳-۵].

تترابورات کلسیم (CaB_4O_7) یکی از ترکیبات اپتیکی مهم این خانواده است که به دلیل داشتن عدد اتمی مؤثر^۵ (۱۲/۵۸) نزدیک به بافت‌های انسانی (۷/۴) به عنوان یک فسفر با کاربردهای دزیمتری و آشکارساز تابشی در زمینه پزشکی به کار می‌رود [۶ و ۷]. این ترکیب همچنین به عنوان 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 [۱۰-۱۵]. با این وجود وقتی کاربردهای اپتیکی این ترکیب مدنظر باشد، به طور 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 صرف نظر از روش سنتز، با مشکل فرار



شکل ۱- نمودار دما – زمان فرایند سنتز نمونه‌های CaB_4O_7
(نمودار برای نمونه سنتز شده در دمای ۸۴ درجه سانتی‌گراد رسم شده است)

سنتز در این دو دما را نشان می‌دهد. با این مشاهدات برای اطمینان از خروج آب و گازها، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دمای تقریبی تبخیر آب و بین لحظه شروع و خاتمه خروج گاز، ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد، نگهداشته شده‌اند.

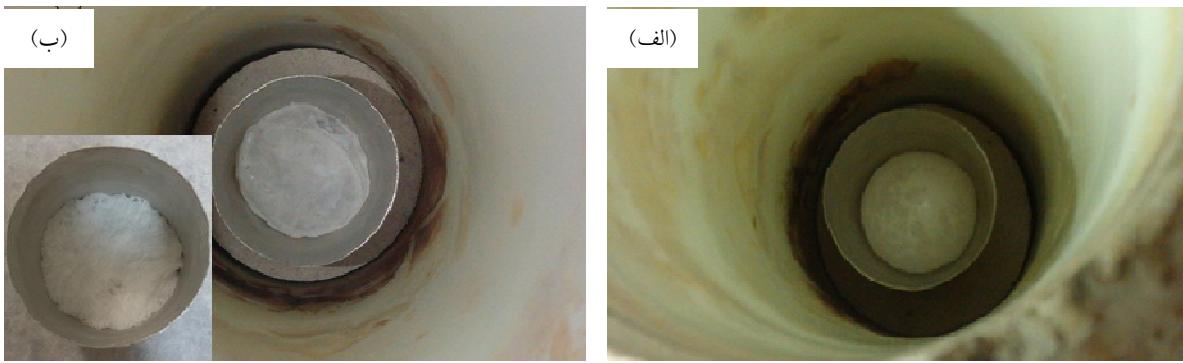
پس از یافتن دمای بهینه، برای جبران ماهیت فرار عنصر بور، نمونه‌ای با دو درصد وزنی آمونیوم تترابورات اضافی توزین و پس از آسیاب، در یک بوته پلاتینی تحت فرایند حرارتی شکل (۱) قرار گرفته است. نمونه‌های سنتز شده برای بررسی ساختار، پیوندهای مولکولی و مورفولوژی ظاهری تحت آزمون‌های پراش پرتو ایکس، طیفسنجی فروسرخ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

از طریق میکروسکوپ الکترونی روشنی - گسیل میدانی^{۱۴} (FE-SEM) مطالعه شد.

۲- مواد و روش تحقیق

برای سنتز پودر CaB_4O_7 از مواد اولیه آمونیوم تترابورات تتراهیدرات ($(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ۹۸.۹%) و کربنات کلسیم (CaCO_3 ۹۹ %) 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 ۸۰۰-۹۰۰ 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 محتويات بوته بر می‌گردد. شکل (۲) نمونه در حال



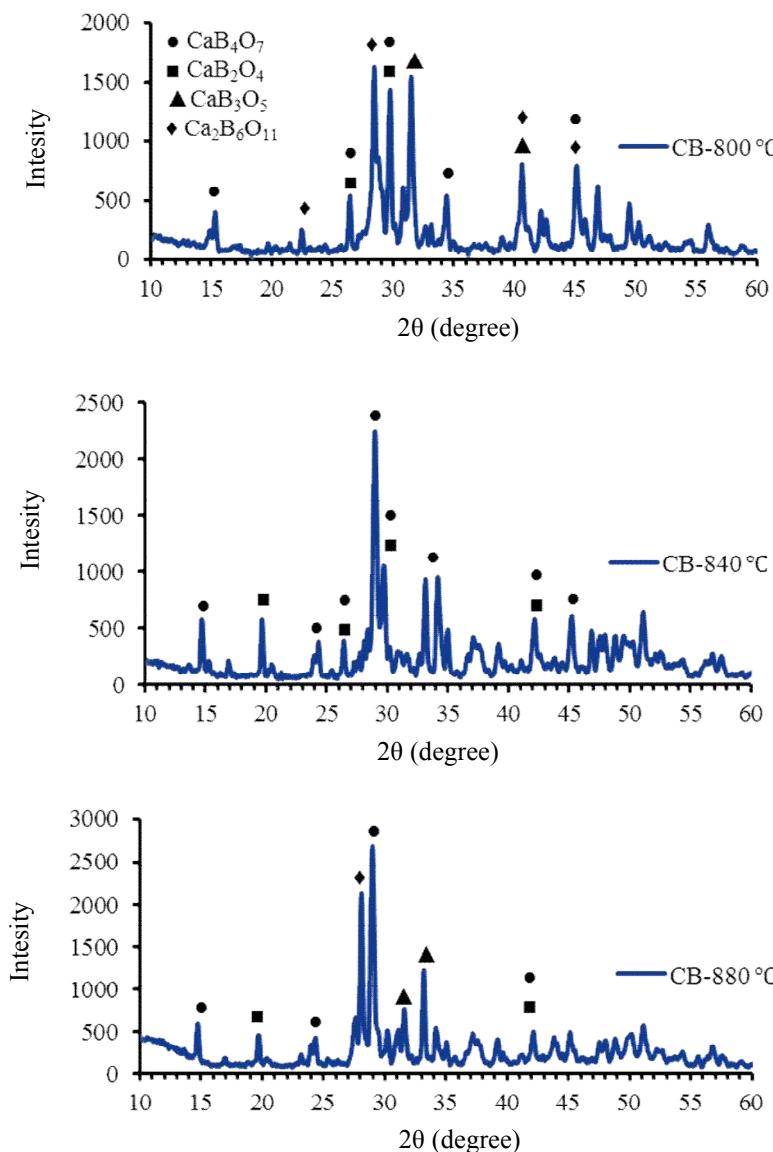
شکل ۲- تصاویر نمونه CaB_4O_7 تحت فرایند حرارتی: (الف) شروع خروج گازها از نمونه در دمای ۲۲۴ درجه سانتی گراد و (ب) بازگشت حباب به محتويات داخل بوته در دمای ۲۸۰ درجه سانتی گراد (تصویر موجود در فرمیمه، نمونه را پس از اتمام فرایند حرارتی نشان می دهد)

متابورات کلسیم را حتی تا ذوب پودر تولید شده گزارش کرده‌اند، اما مشاهده می‌شود که با استفاده از ماده خوش‌رفتارتر آمونیوم تترابورات به جای اسید بوریک به عنوان 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 [۲۱-۲۲]. 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 سانتی گراد 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 سانتی متر قرار می‌گیرد [۲۲]. بنابراین نوارهای قابل مشاهده در ناحیه مشخصه ۱۵^۰ متعلق به پیوندهای مختلف B-O هستند. پیک جذب در ۳۴۲۰ بر سانتی متر مربوط به مدهای کششی H_2O است که می‌تواند در اثر رطوبت باشد. پیک‌های ۲۹۰۰ و ۲۳۰۰ بر سانتی متر به ترکیبات کربنی سطحی و پیوندهای O-H (آلودگی‌های سطحی) مربوط می‌شوند. یک نوار شدید در ۱۴۲۰ بر سانتی متر مشاهده می‌شود که شانه‌های آن در ۱۴۷۰ بر سانتی متر قرار دارد. این نوار متعلق به مدهای کششی پیوندهای

۳- بحث و بررسی نتایج

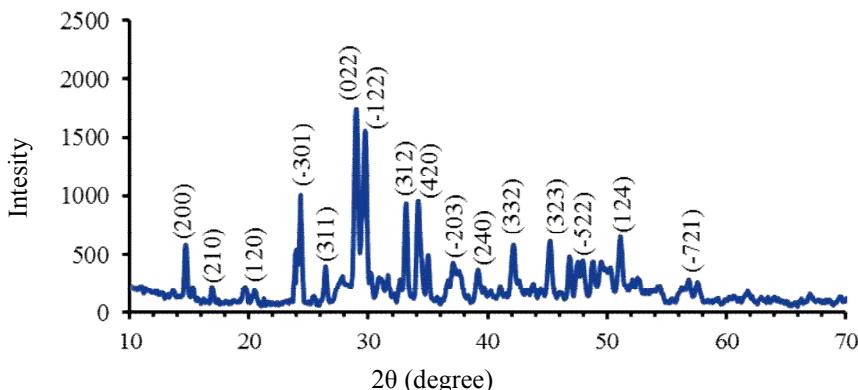
الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در دماهای ۸۰۰-۹۰۰ درجه سانتی گراد در شکل (۳) با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در دماهای ۸۰۰ و ۸۸۰ درجه سانتی گراد حاوی پیک‌هایی از فازهای گوناگون با نسبت‌های $\text{B/Ca} = 4$ کوچک‌تر از فاز تترابورات کلسیم (یعنی $\text{B/Ca} = 2$) هستند. اما در دمای ۸۴۰ درجه سانتی گراد تنها پیک‌های متعلق به فاز تترابورات و فاز پیش از آن (یعنی متابورات) وجود دارند. متابورات کلسیم (CaB_2O_4) دارای نسبت $\text{B/Ca} = 2$ است. بنابراین حتی در دمای بهینه‌ای که تنها دو فاز نزدیک به یکدیگر تشکیل می‌شوند، به دلیل 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 سانتی گراد همان‌طور که در شکل (۴) قابل مشاهده است، این کمود را جبران کرده است و اکثر پیک‌ها با کد مرجع (۰۰-۱۱۳۳-۰۲۲) مربوط به CaB_4O_7 با ساختار مونوکلینیک مطابقت دارند. اگرچه پژوهشگران بسیاری مانند کارلسون [۱۱]، فوکودا [۱۰]، ژانگ [۱۲] و استاک [۱۸] به عدم تشکیل فاز خالص تترابورات کلسیم معتقد بوده و وجود ترکیبی از فازهای تترا و



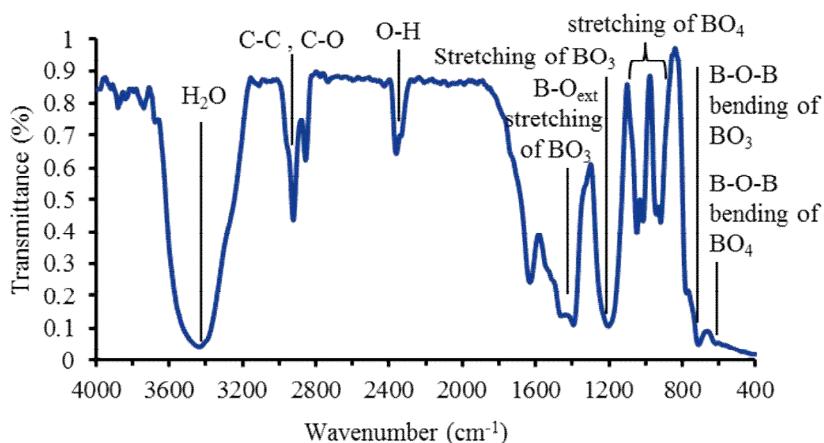
شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تولید شده در دماهای ۸۰۰، ۸۴۰ و ۸۸۰ درجه سانتی‌گراد برای یافتن دمای بهینه

آنیونی شرکت دارند [۱۹ و ۲۴]. نوارهای ناحیه ۹۴۰-۱۰۵۰ برو سانتی‌متر مربوط به نوسانات کششی واحدهای BO_4 هستند [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 ۶۶۰-۷۲۰ برو سانتی‌متر که شانه‌های آن در ۷۷۰ برو سانتی‌متر قرار دارد مربوط به مدهای خمشی گروه آنیونی B_8O_{14} است [۱۱ و ۱۵]. نتایج طیف‌سنجی رaman در شکل (۶) قابل مشاهده است.

$\text{B}-\text{O}_{\text{ext}}$ در واحد ساختاری مسطح BO_3 هستند، یعنی اتم‌های اکسیژنی که در راس‌های خارجی گروه آنیونی $\text{B}_8\text{O}_{14}^{4-}$ قرار دارند [۱۳، ۱۹، ۲۲ و ۲۳]. درواقع گروه آنیونی تکرارشونده کلسیم تترابورات، واحدهای $\text{B}_8\text{O}_{14}^{4-}$ 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 برو سانتی‌متر واقع شده، مربوط به مدهای پیوندهای $\text{B}-\text{O}$ در BO_3 هستند که اتم اکسیژن در پیوندهای داخلی گروه



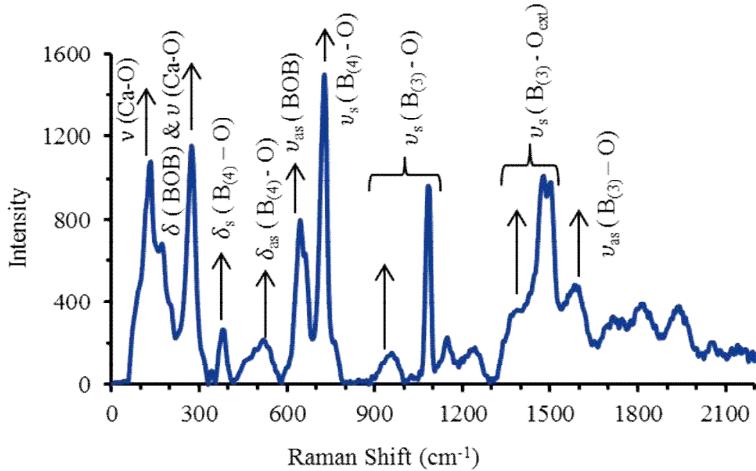
شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه تولید شده در دمای 840°C درجه سانتی گراد و با افزایش دو درصد وزنی آمونیوم تربابورات نسبت به شرایط استوکیومتری (پیک‌ها بر اساس کد مرجع (1133-022-00) اندیس گذاری شده‌اند)



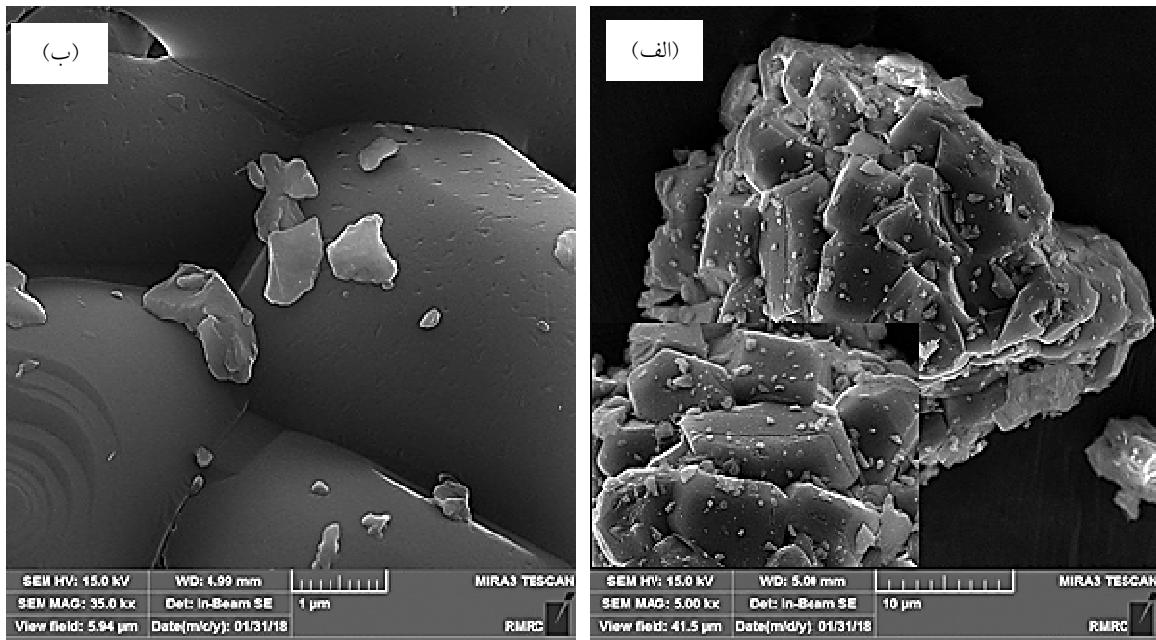
شکل ۵- طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه ستز شده در دمای 840°C درجه سانتی گراد و با افزایش دو درصد وزنی آمونیوم تربابورات نسبت به شرایط استوکیومتری

سانتی‌متر بهترین دلیل بر شکل‌گیری فاز تربابورات کلسیم، CaB_4O_7 است. همچنین پیک‌های $933-950$ [۲۸] و $900-1060$ [۲۶] و 1086 [۲۵] و 1082 [۳۰] بر سانتی‌متر برای کشش مقارن واحدهای BO_3 گزارش شده‌اند. از این‌رو، پیک پهن 958 بر سانتی‌متر و پیک پر شدت 1082 بر سانتی‌متر را می‌توان به کشش مقارن واحدهای BO_3 نسبت داد. یک پیک شدید در 1477 بر سانتی‌متر و یک پیک ضعیف در 1387 بر سانتی‌متر مدهای کششی $\text{B}-\text{O}_{\text{ext}}$ در واحدهای BO_3 هستند. یعنی پیوندهای اکسیژنی که در رئوس خارجی گروه‌های آنیونی $\text{B}_8\text{O}_{14}^4$ قرار دارند. پیک شدید مربوط به نوسانات هم‌فاز

همان‌طور که در شکل مشخص است، پیک‌های زیر 300°C بر سانتی‌متر مربوط به نوسانات و پیوندهای $\text{Ca}-\text{O}$ هستند. پیک‌های 135 و 274 بر سانتی‌متر مربوط به نوسانات کششی $\text{Ca}-\text{O}$ هستند [۲۵]. مدهای خمشی ضعیف در بازه $600-274^{\circ}\text{C}$ بر سانتی‌متر بنا به گزارش‌های مربوط به واحدهای BO_4 هستند [۲۶]. نوار موجود در 379 بر سانتی‌متر مد خمشی مقارن BO_4 است [۲۷] و پیک 520 بر سانتی‌متر مشخصه خمش نامقانون واحدهای BO_4 در تربابورات‌ها است [۲۸]. به‌طور کلی نوارهای بین $720-783$ بر سانتی‌متر مشخصه کشش مقارن واحدهای BO_4 است [۲۷ و ۲۸]. بنابراین مشاهده پیک 728 بر



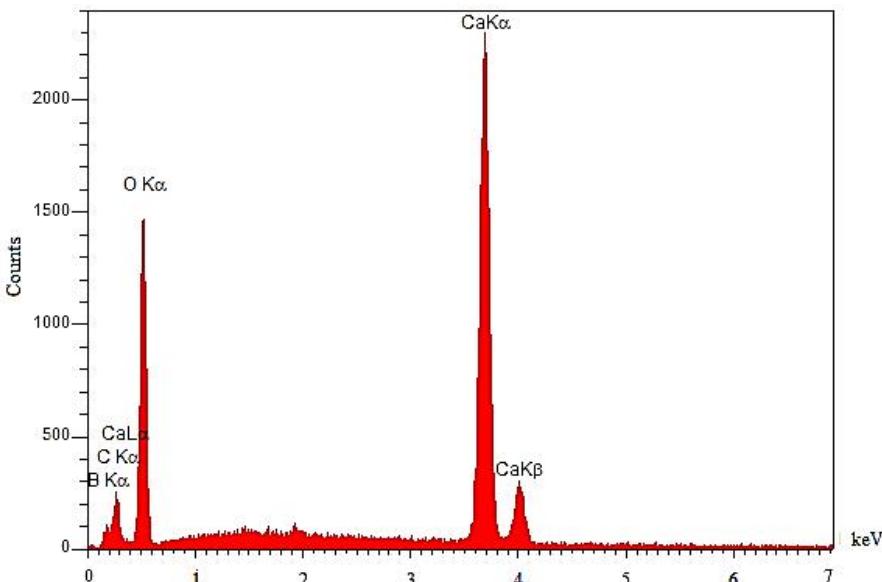
شکل ۶- طیف رامان نمونه سنتز شده در دمای 84°C درجه سانتی گراد و با افزایش دو درصد وزنی آمونیوم تترابورات نسبت به شرایط استوکیومتری (ν نماد نوسانات کششی و δ نماد نوسانات خمشی است)



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودر CaB_4O_7 : (الف) با بزرگنمایی $\times 5000$ و (ب) با بزرگنمایی $\times 35000$

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 به صورت آگلومره در آمده‌اند. با این وجود، بزرگنمایی بیشتر تأیید می‌کند که، زوایای

واحدها $\text{B}-\text{O}_{\text{ext}}$ و پیک ضعیف مربوط به نوسان خارج از فاز آنها است. همچنین پیک مشخصه در 274 بر سانتی‌متر مربوط خمش پل‌های $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ و در 645 بر سانتی‌متر به کشش نامتقارن پل‌های $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ بین دو واحد BO_3 است [۲۷]. در گروه آنیونی $\text{B}_8\text{O}_{14}^{4-}$ هر دو واحد BO_3 از طریق یک پل اکسیژن به یکدیگر متصل هستند.



شکل ۸- طیف پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) پودر CaB_4O_7 سنتز شده در دمای 84° درجه سانتی گراد و با افزایش دو درصد وزنی آمونیوم ترابورات نسبت به شرایط استوکیومتری

شد.

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

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

۵- قدردانی

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

آنها مشخصه‌های مونوکلینیک را به خود گرفته است. پراش انرژی پرتو ایکس ^{۱۷} (EDX) نشان می‌دهد که پودر تولید شده حاوی عناصر Ca، B و O به ترتیب با نسبت‌های وزنی $0.181/0.219/0.460$ 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 به صورت تابعی از انرژی نشان می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

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

۲- با استفاده از ماده خوش‌رفتارتر آمونیوم ترابورات به جای آسید بوریک به عنوان منبع عنصر بور، افزایش دو درصد وزنی آمونیوم ترابورات نسبت به شرایط استوکیومتری، در دمای 84° درجه سانتی گراد و مدت زمان کوتاه سنتز (هشت ساعت) فازهای ناخواسته حذف و فاز خالص ترابورات کلسیم تولید

واژه‌نامه

1. metal-borate
2. calcium metaborate (CaB_2O_4)
3. calcium pyroborate ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$)
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., " $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$: 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 CaB_4O_7 : 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, $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$ ", *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 Undoped and Dy-doped CaB_4O_7 for

- 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., “ β -CaB₄O₇: 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, CaB₆O₁₀”, *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: LiBO₂, CaB₂O₄, SrB₂O₄”, *Spectrochimica Acta*, Vol. 45A, pp. 603-610, 1989.
23. Wagner, C. C., and Baran, E. J., “Easy Synthesis of CaB₂O₄ 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 CaB₂O₄: 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 Ca₃(BO₃)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, La₂CaB₁₀O₁₉”, *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 82, pp. 53-59, 2016.
27. Hanuza, J., Maczka, M., Lorenc, J., Kaminskii, A. A., Becker, P., and Bohaty, L., “Polarized Raman and IR Spectra of Non-centrosymmetric PbB₄O₇ 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.