

## سنتز و مشخصه‌یابی پودر $\text{CaB}_4\text{O}_7$ تولید شده به روش واکنش حالت جامد

سمیه سلگی<sup>۱\*</sup>، مجید جعفر تفرشی<sup>۱</sup> و مرتضی ساسانی قمصری<sup>۲</sup>

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 ( $\text{CaB}_4\text{O}_7$ ) در بازه دمایی ۹۰۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به روش واکنش حالت جامد سنتز 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  $\text{BO}_3$  و  $\text{BO}_4$  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 ( $\text{CaB}_4\text{O}_7$ )، واکنش حالت-جامد، متال-بورات، دیاگرام فازی، گروه آنیونی.

## Synthesis & Characterization of $\text{CaB}_4\text{O}_7$ Powder by Solid-State Reaction

S. Solgi<sup>1\*</sup>, M.J. Tafreshi<sup>1</sup> and M. Sasani Ghamsari<sup>2</sup>

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  $\text{BO}_3$  and  $\text{BO}_4$  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.*

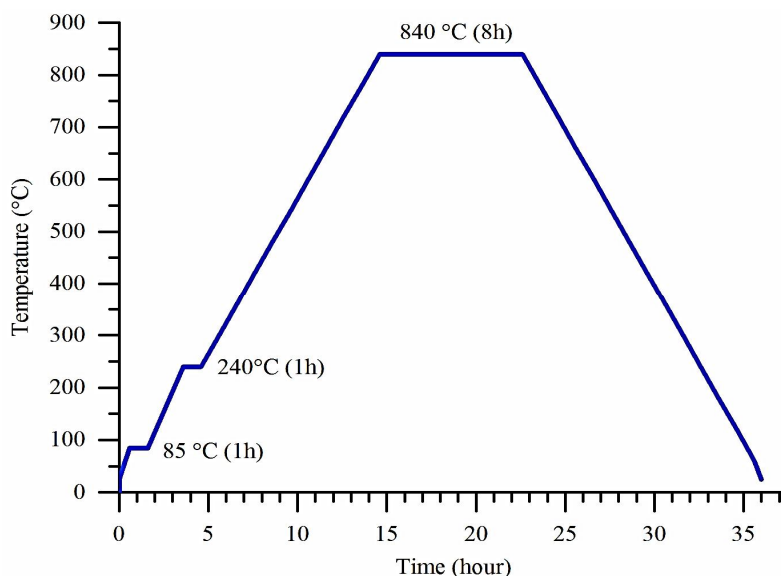
**Keywords:** Calcium tetraborate ( $\text{CaB}_4\text{O}_7$ ), Solid-state reaction, Metal-borate, Phase diagram, Anionic groups.

## ۱- مقدمه

ترکیبات بورات کلسیم یکی از خانواده‌های مهم در بین متال-بورات‌ها<sup>۱</sup> 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<sup>۲</sup>، پایروبورات<sup>۳</sup> و تترابورات<sup>۴</sup> می‌شود [۱ و ۲]. این ترکیبات به دلیل پایداری مکانیکی و شیمیایی که در نتیجه پیوندهای کووالانسی بین اتم‌های بور و اکسیژن است، به عنوان قطعات سرامیکی الکترونیکی، میزبان مواد فسفر با کاربردهای دزیمتری، سنتیلاتوری و حسگرهای حرارتی همچنین به دلیل گاف انرژی بزرگ به عنوان منبع نور در ناحیه فرابنفش با کاربردهای اپتیک غیرخطی و لیزر به کار می‌روند [۳-۵].

تترابورات کلسیم ( $\text{CaB}_4\text{O}_7$ ) یکی از ترکیبات اپتیکی مهم این خانواده است که به دلیل داشتن عدد اتمی مؤثر<sup>۵</sup> (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 ماده 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<sup>۶</sup>، هم‌رسوبی<sup>۷</sup>، احتراق محلول<sup>۸</sup> و واکنش حالت جامد<sup>۹</sup> 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  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  صرف‌نظر از روش سنتز، با مشکل فرار

بودن اکسید بور<sup>۱۰</sup> 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 به عنوان 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 به عنوان منبع عنصر بور به کار برده 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 اسید بوریک به عنوان منبع بور در سنتز  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  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  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  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  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  در مدت زمان کوتاه سنتز هشت ساعت شد. پس از تأیید ساختار محصول تولید شده توسط پراش پرتو ایکس<sup>۱۱</sup> (XRD)، تشکیل پیوندها کووالانسی بین واحدهای ساختاری توسط طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه<sup>۱۲</sup> (FTIR) و طیف‌سنجی رامان<sup>۱۳</sup> (Raman) بررسی شد. همچنین مورفولوژی ساختاری و استوکیومتری پودر سنتز شده



شکل ۱- نمودار دما - زمان فرایند سنتز نمونه‌های  $\text{CaB}_4\text{O}_7$   
(نمودار برای نمونه سنتز شده در دمای  $840^\circ\text{C}$  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،  $240^\circ\text{C}$  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 روبشی - گسیل میدانی قرار گرفتند. پراش پرتو ایکس توسط دستگاه پراش سنج (D8-Advance Bruker  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda=0.15406$  nm))، طیف فروسرخ با تبدیل فوریه در بازه  $4000-400$  بر سانتی‌متر، طیف‌سنجی رامان با استفاده از دستگاه Takram P50C0R10 در بازه (RS)  $4600-100$  و ترکیبات عنصری و مورفولوژی با استفاده میکروسکوپ الکترونی روبشی - گسیل میدانی مدل MIRA3TESCAN-XMU انجام شده است.

از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی - گسیل میدانی<sup>۱۴</sup> (FE-SEM) مطالعه شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

برای سنتز پودر  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  از مواد اولیه آمونیوم تترابورات تراهدرات  $(\text{CaCO}_3$  99 %) و کربنات کلسیم  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  98.9%) استفاده شده که از شرکت سیگما آلد ریچ 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  $1000^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد) انجام می‌شود. بنابراین سنتز نمونه‌ها در بازه دمایی  $800-900^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد و مطابق فرایند حرارتی شکل (۱) انجام شده است.

طی انجام فرایند حرارتی، در دمای  $224^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد خروج گازها از بوته آغاز شده و در دمای  $280^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد حباب ناشی از خروج آب و گازهای  $\text{CO}_2$  و  $\text{NH}_3$  به داخل محتویات بوته برمی‌گردد. شکل (۲) نمونه در حال



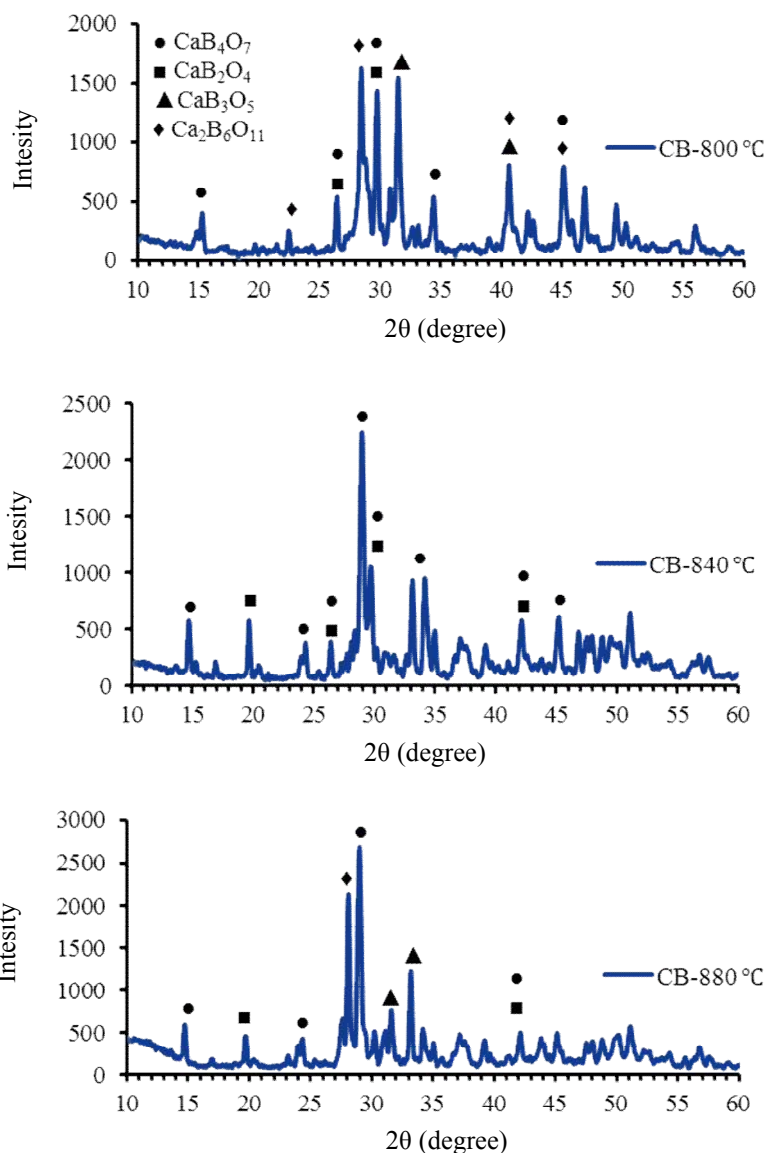
شکل ۲- تصاویر نمونه  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  تحت فرایند حرارتی: الف) شروع خروج گازها از نمونه در دمای ۲۲۴ درجه سانتی‌گراد و ب) بازگشت حباب به محتویات داخل بوتله در دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد (تصویر موجود در ضمیمه، نمونه را پس از اتمام فرایند حرارتی نشان می‌دهد)

### 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  $\text{B/Ca}$  کوچک‌تر از فاز تترابورات کلسیم (یعنی  $\text{B/Ca} = 4$ ) هستند. اما در دمای ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد تنها پیک‌های متعلق به فاز تترابورات و فاز پیش از آن یعنی متابورات وجود دارند. متابورات کلسیم ( $\text{CaB}_2\text{O}_4$ ) 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 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  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  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 به جای 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  $\text{BO}_4$  در ترکیبات دارای نسبت  $\text{B/Ca}$  بزرگ نشأت می‌گیرد [۲۱-۱۸]. تشکیل پیوندهای زاویه دار  $\text{BO}_4$  در مقایسه با پیوندهای مسطح  $\text{BO}_3$  دشوارتر است.

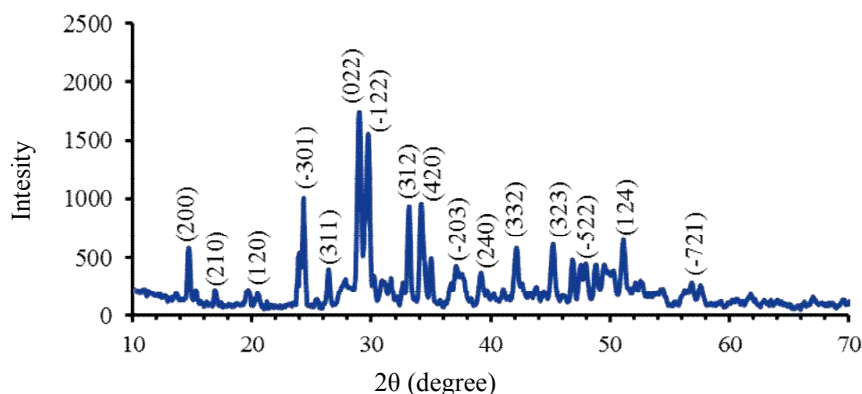
شکل (۵) طیف فروسرخ با تبدیل فوریه نمونه سنتز شده در دمای ۸۴۰ درجه سانتی‌گراد و با افزایش دو درصد وزنی آمونیوم تترابورات را نشان می‌دهد. در ترکیبات کلسیم بورات، مدهای کششی  $\text{Ca-O}$  در ناحیه کوچک‌تر از ۳۵۰ بر سانتی‌متر قرار می‌گیرد [۲۲]. بنابراین نوارهای قابل مشاهده در ناحیه مشخصه<sup>۱۵</sup> متعلق به پیوندهای مختلف  $\text{B-O}$  هستند. پیک جذب در ۳۴۲۰ بر سانتی‌متر مربوط به مدهای کششی  $\text{H}_2\text{O}$  است که می‌تواند در اثر رطوبت باشد. پیک‌های ۲۹۰۰ و ۲۳۰۰ بر سانتی‌متر به ترکیبات کربنی سطحی و پیوندهای  $\text{O-H}$  (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



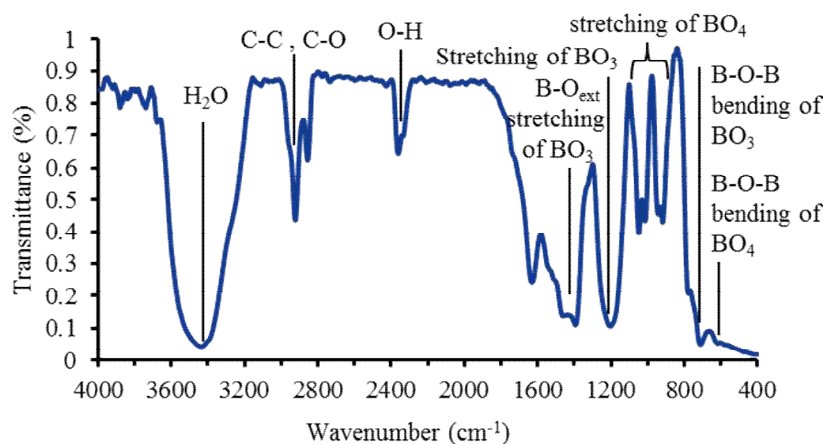
شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تولید شده در دماهای ۸۰۰، ۸۴۰ و ۸۸۰ درجه سانتی‌گراد برای یافتن دمای بهینه

آنیونی شرکت دارند [۱۹ و ۲۴]. نوارهای ناحیه ۹۴۰-۱۰۵۰ 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 ۶۶۰-۷۲۰ 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.

در واحد ساختاری مسطح  $BO_3$  هستند، یعنی اتم‌های اکسیژنی که در راس‌های خارجی گروه آنیونی<sup>۱۶</sup> قرار دارند [۱۳، ۱۹، ۲۲ و ۲۳]. در واقع 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



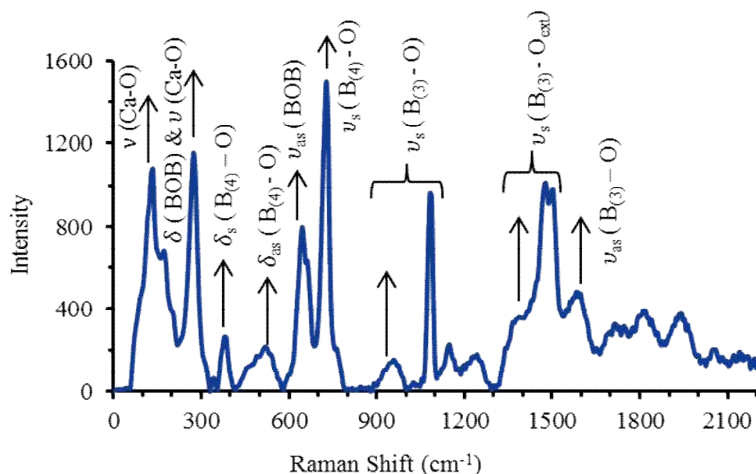
شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه تولید شده در دمای ۸۴۰ درجه سانتی گراد و با افزایش دو درصد وزنی آمونیم تترابورات نسبت به شرایط استوکیومتری (پیک‌ها بر اساس کد مرجع (00-022-1133) اندیس گذاری شده‌اند)



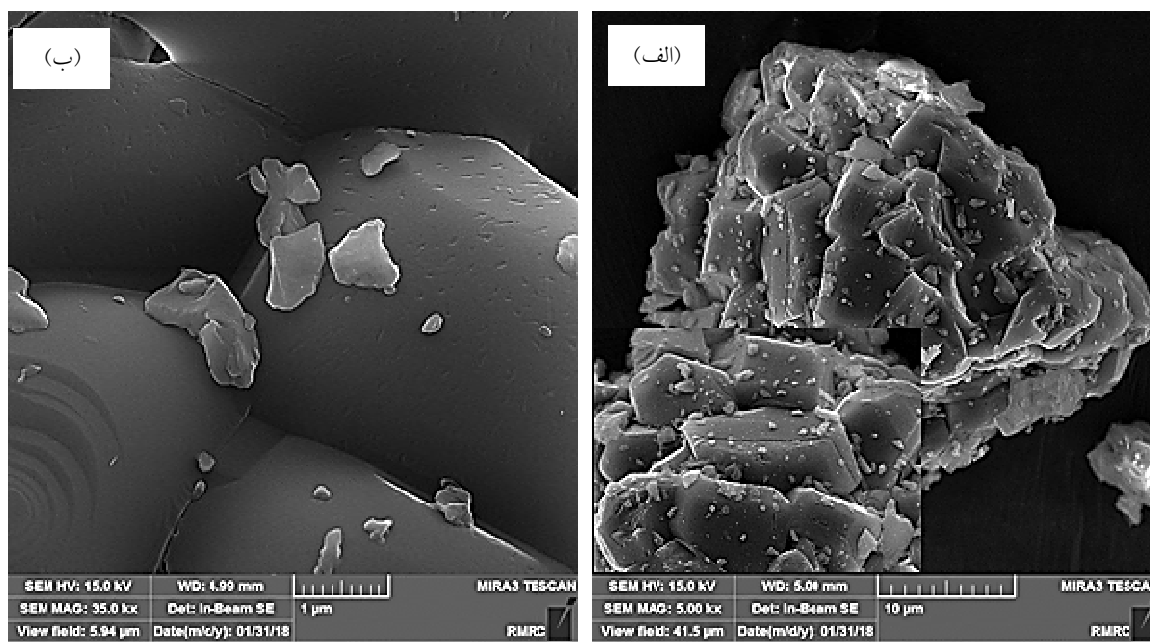
شکل ۵- طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه ستر شده در دمای ۸۴۰ درجه سانتی گراد و با افزایش دو درصد وزنی آمونیم تترابورات نسبت به شرایط استوکیومتری

سانتی متر بهترین دلیل بر شکل گیری فاز تترابورات کلسیم،  $CaB_4O_7$  است. همچنین پیک‌های ۹۵۰-۹۳۳ [۲۸ و ۲۹]، ۱۰۶۰-۹۰۰ [۲۶] و ۱۰۸۶ [۲۵ و ۳۰] بر سانتی متر برای کشش متقارن واحدهای  $BO_3$  گزارش شده‌اند. از این رو، پیک پهن ۹۵۸ بر سانتی متر و پیک پر شدت ۱۰۸۲ بر سانتی متر را می توان به کشش متقارن واحدهای  $BO_3$  نسبت داد. یک پیک شدید در ۱۴۷۷ بر سانتی متر و یک پیک ضعیف در ۱۳۸۷ بر سانتی متر مدهای کششی  $B-O_{ext}$  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

همان‌طور که در شکل مشخص است، پیک‌های زیر ۳۰۰ بر سانتی متر مربوط به نوسانات و پیوندهای  $Ca-O$  هستند. پیک‌های ۱۳۵ و ۲۷۴ بر سانتی متر مربوط به نوسانات کششی  $Ca-O$  هستند [۲۵]. مدهای خمشی ضعیف در بازه ۲۷۴-۶۰۰ بر سانتی متر بنا به گزارش‌های مربوط به واحدهای  $BO_4$  هستند [۲۶]. نوار موجود در ۳۷۹ بر سانتی متر مد خمشی متقارن  $BO_4$  است [۲۷] و پیک ۵۲۰ بر سانتی متر مشخصه خمش نامتقارن واحدهای  $BO_4$  در تترابورات‌ها است [۲۸]. به‌طور کلی نوارهای بین ۷۸۳-۷۲۰ بر سانتی متر مشخصه کشش متقارن واحدهای  $BO_4$  است [۲۷ و ۲۸]. بنابراین مشاهده پیک ۷۲۸ بر



شکل ۶- طیف رامان نمونه سنتز شده در دمای ۸۴۰ 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)

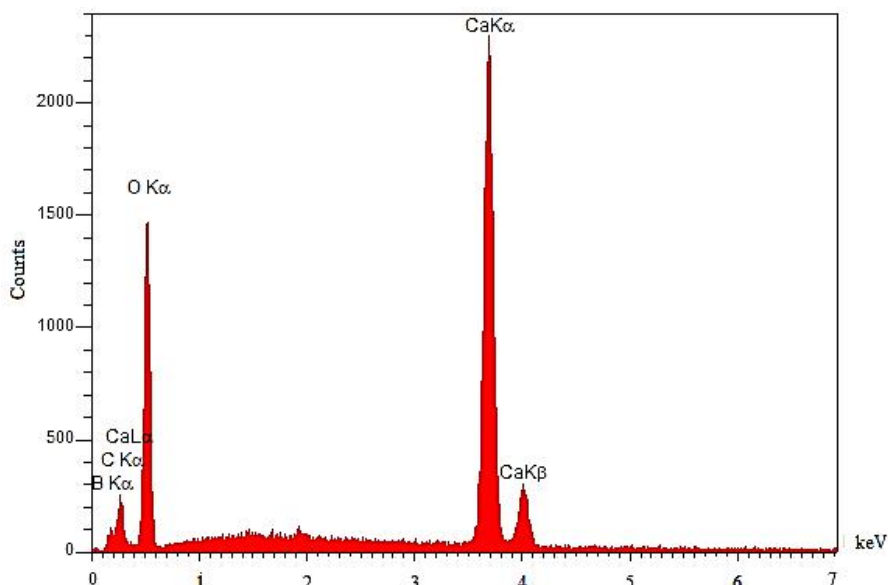


شکل ۷- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودر  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ : (الف) با بزرگنمایی 5000 x و (ب) با بزرگنمایی 35000 x

مورفولوژی پودرهای تولید شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی - گسیل میدانی بررسی شده است. تصاویر میکروسکوپی پودر  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  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 درآمده‌اند. با این وجود، بزرگنمایی بیشتر تأیید می‌کند که، زوایای

واحدها  $\text{B-O}_{\text{ext}}$  و پیک ضعیف مربوط به نوسان خارج از فاز آنها است. همچنین پیک مشخصه در ۲۷۴ بر سانتی‌متر مربوط خمش پل‌های  $\text{B-O-B}$  و در ۶۴۵ بر سانتی‌متر به کشش نامتقارن پل‌های  $\text{B-O-B}$  بین دو واحد  $\text{BO}_3$  است [۲۷]. در گروه آنیونی  $\text{B}_8\text{O}_{14}^{4-}$  هر دو واحد  $\text{BO}_3$  از طریق یک پل اکسیژن به یکدیگر متصل هستند.





شکل ۸- طیف پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) پودر  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  سنتز شده در دمای  $840^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد و با افزایش دو درصد وزنی آمونیوم تترابورات نسبت به شرایط استوکیومتری

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  $\text{BO}_4$  بوده و در بازه ثبت شده برای دیگر تترابورات‌ها ( $720-783$  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.

آنها مشخصه‌های مونوکلینیک را به‌خود گرفته است. پراش انرژی پرتو ایکس  $^{17}$  (EDX) نشان می‌دهد که پودر تولید شده حاوی عناصر  $\text{Ca}$ ،  $\text{B}$  و  $\text{O}$  به ترتیب با نسبت‌های وزنی  $0.181$ ،  $0.219$  و  $0.460$  است. در این آنالیز همچنین مقدار کمی عنصر کربن آشکارسازی شد، که می‌تواند ناشی از آلودگی‌های سطحی باشد. شکل (۸) طیف تجزیه عنصری پودر  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  را به‌صورت تابعی از انرژی نشان می‌دهد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

۱- در بازه دمایی که بر اساس نمودار فازی انتظار می‌رود، سنتز پودر  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  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  $840^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد و مدت‌زمان کوتاه سنتز (هشت ساعت) فازهای ناخواسته حذف و فاز خالص تترابورات کلسیم تولید



1. metal-borate
2. calcium metaborate ( $\text{CaB}_2\text{O}_4$ )
3. calcium pyroborate ( $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ )
4. calcium tetraborate ( $\text{CaB}_4\text{O}_7$ )
5. effective atomic number ( $Z_{\text{eff}}$ )
6. melting / quenching
7. Co-precipitation
8. solution combustion
9. solid- state reaction
10. boron-oxide ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )
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:  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ", *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  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$ ", *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., " $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{Tb}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{+3}$  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  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  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  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ : 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  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ :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. Szyborska-Malek, 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  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ : Dy and  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ : 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 ( $\text{CaB}_4\text{O}_7$ : 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  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  Nanoparticles Doped with Different Concentrations of  $\text{Tb}^{3+}$ : 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., " $\text{SrB}_4\text{O}_7$ :  $\text{Sm}^{2+}$  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  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  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., “ $\beta$ -CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: 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<sub>6</sub>O<sub>10</sub>”, *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<sub>2</sub>, CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”, *Spectrochimica Acta*, Vol. 45A, pp. 603-610, 1989.
  23. Wagner, C. C., and Baran, E. J., “Easy Synthesis of CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: E<sup>+3</sup>, Li<sup>+1</sup> 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<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 132, pp. 833-837, 2014.
  26. Szyborska-Małek, K., Ptak, M., Tomaszewski, P. E., and Majchrowski, A., “Raman and IR Spectroscopic Study of A Nonlinear Optical Crystal, La<sub>2</sub>CaB<sub>10</sub>O<sub>19</sub>”, *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 PbB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 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.