

سال بیست و هفتم، شمارهٔ چهارم، زمستان ۹۸، از صفحهٔ ۹۶۷ تا ۹۷۴



سنتز ترکیب ایتریم کلسیم بورات به روش واکنش حالتجامد تکمرحلهای و مشخصهیابی ساختاری آن

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

۱- دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان ۲- پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده فوتونیک و فناوریهای کوانتومی ، تهران (دریافت مقاله: ۱/۱۱/۳۹، نسخه نهایی: ۱/۲/۲۱)

چکیده: ایتریم کلسیم بورات (YCB) (YCB) یک ترکیب جدید از خانواده خاکی نادر- بورات با قابلیت استفاده در کاربردهای اپتیک غیرخطی است. در این پژوهش، سنتز ترکیب YCB به روش واکنش حالت جامد بررسی شد. سنتز بر خلاف روش مرسوم فرایند دو مرحلهای در بوراتها، طی یک فرایند گرمایی تک مرحلهای صورت گرفت، که از نظر کاهش مدت زمان و هزینه تمام شده سنتز اهمیت ویژهای دارد. ساختار پودر تولید شده توسط پراش پرتو ایکس و تحلیل دادهها توسط نرم افزار فول پروف بررسی شد. به این ترتیب، ساختار ششگوشی با گروه فضایی P63/m تایید و زاویه بین پیوندها تعیین شد. تشکیل پیوندهای اتمی و شکل گیری گروه آنیونی توسط طیفسنجی رامان بررسی شد. نتایج تشکیل واحدهای ساختاری BO<sub>3</sub> و BO<sub>4</sub> را تایید میکند. ریخت ظاهری نمونه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بررسی شد.

واژههای کلیدی: ترکیبات خاکی نادر- بورات؛ ترکیبات (R=Rare earth) R2CaB10O19 (YCB؛ ایتریم کلسیم بورات (YCB) Y2CaB10O19؛ ا واکنش حالت جامد؛ پراش پرتو ایکس؛ طیف سنجی رامان.

كلى R<sub>2</sub>CaB<sub>10</sub>O<sub>19</sub> (R: خاكى نادر) كشف شدند [۵، ۶].

نخستین عضو این گروه، LaCaB<sub>10</sub>O<sub>19</sub> دارای

ساختار تک میل و گروه فضایی C<sub>2</sub> است. LCB به صورت تک

بلور، از نظر شیمیایی و مکانیکی پایدار و همچنین غیرنمدوست

(Non-hygroscopic) است [۸–۵]. ویژگیهای ایتیک

غیرخطی LCB نیز عالی گزارش شده است. این بلور پاسخ هماهنگ دومی دوبرابر (KDP) نشان داده و آستانه تخریب

لیزری آن ۲۰٫۷ GW/cm<sup>2</sup> است [۱۰–۶]. مشخصههای

ساختاری، ویژگیهای مکانیکی و اپتیکی بلور LCB در جدول

۱ خلاصه شده است. LCB تنها عضو این خانواده است که

بطور گسترده بررسی شده است [۱۳–۵] و گزارش چندانی

پیرامون دیگر اعضای این خانواده وجود ندارد. ایتریم کلسیم (YCB) Y<sub>2</sub>CaB<sub>10</sub>O<sub>19</sub>

مقدمه

ترکیبات بورات مواد ارزشمندی در زمینه اپتیک غیرخطی بویژه در کاربردهای لیزری از طریق خودتولیدی هماهنگ دوم هستند [۱]. آنها مواد نویدبخشی در ناحیه فرابنفش (UV) و فرابنفش عمیق (DUV) بشمار میروند، زیرا در آن ناحیه طیفی شفاف هستند، آستانه تخریب اپتیکی بالایی دارند و پاسخ هماهنگ دوم مطلوبی نشان میدهند [۲، ۳]. ترکیبات خاکی نادر- بورات بدلیل شفافیت بالا در ناحیه فرابنفش عمیق، گاف انرژی بزرگ، پایداری مکانیکی و شیمیایی و همچنین آستانه تخریب اپتیکی بالا توجه ویژهای را در زمینه ارتباطات مخابراتی از طریق فیبرهای نوری، کاربردهای پزشکی و اپتیک غیر خطی به خود جلب کردهاند [۴–۲]. از حدود سال ۲۰۰۰، خانواده جدیدی از خاکیهای نادر- بورات با فرمول

\*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۱۵۹۳۱۲۲، نمابر: ۲۳۳۱۵۳۳۲۴۹، پست الکترونیکی: mtafreshi@semnan.ac.ir

ریز سختی (Mohs)	ضریب غیر خطی موثر(Pm/V)	آستانه تخریب لیزری (GW/cm <sup>2</sup> )	کوتاہ ترین طول موج SHG	لبه جذب در گستره فرابنفش (nm)	ضریب شکست در nm ۱۰۶۴	ساختار / گروه فضایی / گروه آنیونی	بلور
6.5	١,• ۵	10-11/7	۲۸۸nm	١٩٠	•,•۵۳	C <sub>2</sub> / تک میل / B <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	LCB
7		10/5		١٩٠		C <sub>2</sub> / تک میل / B <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	YCB

جدول ۱ برخی مشخصههای ساختاری و اپتیکی تک بلور LCB و YCB.

عضو دیگر این خانواده است که میتواند بعنوان یک ماده غیرخطی بکار رود. کومار و همکارانش [۱۴] برای نخستین بار گزارشی پیرامون تهیه و مشخصهیابی ترکیبات بورات منتشر کردند و در آن ساختار بلوری تک میل و گروه فضایی 2<sup>C</sup> را برای این ترکیب جدید پیشنهاد کردند. آنها همچنین در گزارش دیگری پاسخ هماهنگ دوم این ماده را معادل LCB گزارش کرده و مزیت آن را استحکام مکانیکی و آستانه تخریب لیزری بالاتر بیان کردند [۱۰] (جدول ۱). این پژوهشگران از روش سنتز دو مرحلهای که در آن مدت زمان نگهداری مواد در کوره نزدیک به ۳۴ ساعت است استفاده کردند. سنتز مواد اولیه خاکی نادر – بورات بطور کلی مشکل و پر هزینه است.

پژوهشهای متعددی سنتز YCB در دمای بالا و یا فرایند-های گرمایی دومرحلهای را پیشنهاد می کنند [۴] و این دلیل نبود گزارشهای بیشتر در مورد این ترکیب و دیگر اعضای خانواده است. با این حال، پژوهشگران بسیاری در جستجوی روشی برای ساده و کوتاه کردن مراحل سنتز نمونهها هستند و اغلب یک مرحله فرایند گرمایی را بکار می برند [۱۷–۱۵]. در سنتز یک نمونه سرامیک، گنزالس جولین و همکارانش [۱۷] بر تشکیل فاز مورد نظر در مرحله نخست سنتز تاکید کرده و مرحله دوم گرمایی را موجب افزایش چگالی پودر تولید شده میدانند. اگرچه بلور HCB یک ترکیب جذاب در زمینه اپتیک می دانند. اگرچه بلور HCB یک ترکیب جذاب در زمینه اپتیک می دانند. اگرچه بلور HCB در مراحل اولیه خود قرار دارد. در می استز و رشد بلور این ترکیب در مراحل اولیه خود قرار دارد. در مقاله نتایج سنتز پودر ایتریم کلسیم بورات به روش واکنش مقاله نتایج سنتز پودر ایتریم کلسیم بورات به روش واکنش

یک فرایند گرمایی تک مرحلهای انجام شده است، که منجر به دستیابی به فرآورده در مدتی معادل نیمی از زمان گزارش شده برای این ترکیب میشود. سپس مشخصهیابی ساختاری نمونه با پراش پرتو ایکس، طیف سنجی رامان و تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی- گسیل میدانی انجام شد.

## روش آزمایش

برای سنتز ترکیبات سه تایی از نمودار فازی استفاده می شود که منطقه هر فرآورده را مشخص کرده باشد. از آنجا که چنین نمودار فازی برای YCB وجود ندارد [۱۸]، سنتز از طریق واکنش مقادیر بر پایه عنصرسنجی از اسید بوریک (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)، و کربنات کلسیم (CaCO<sub>3</sub>) خریداری شده از شرکت مرکر و اکسید ایتریم (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، که توسط آزمایشگاه رشد بلور یژوهشکده فوتونیک تامین شد و همه با خلوص ۹۹٬۹۹٪، انجام گردید. این مواد پیش از بارگذاری در بوته پلاتینی، به مدت ده دقيقه آسياب شدهاند؛ اين امر منجر به همگي تركيب و فعال شد واكنش دهندهها از طريق افزايش سطح تماس آنها مي-شود. سنتز براساس فرایند گرمایی شکل ۱ صورت گرفت. دما-های میانی در نمودار براساس مشاهدات صورت گرفته از نمونه-های در حال سنتز در کوره انتخاب شدند. دمای  $m \Delta^o C$  نزدیک به دمای تبخیر رطوبت است و دمای ℃ ۲۴۰ دمای خروج گاز-ها بصورت تشکیل حباب بر مواد در حال سنتز در بوته پلاتینی است که می تواند مربوط به تبدیل CaCO<sub>3</sub> به CaO باشد. دمای نهایی، C<sup>o</sup> ۹۵۰، برای انجام واکنش در نزدیکی دمای ذوب يودر YCB (°C (۹۶۷ °C) انتخاب شد. شکلهای ۲ الف و ب نمونه را به ترتيب يس از يايان فرايند گرمايي در بوته يلاتيني و یس از آسیاب کردن قرص تولید شده نشان میدهد.



شکل ۱ نمودار دما-زمان فرایند گرمایی اعمال شده برای سنتز پودر YCB.



شکل ۲ پودر YCB پس از پایان فرایند گرمایی. الف) در بوته پلاتینی. ب) پس از آسیاب کردن قرص.

قله پراشی و β پهنای آن در نیم ارتفاع (FWHM) بر حسب رادیان است. جدول ۲ مقادیر اندازه بلورک محاسبه شده برای چهار قله اصلی و میانگین این چهار محاسبه را خلاصه میکند.

## بحث و بررسی

از آنجا که کد استاندارد مرجعی در پایگاه داده های XRD برای این ترکیب جدید ثبت نشده است، الگوی پراش پرتو ایکس ارائه شده توسط ارون کومار و همکارانش [۱۴] برای مقایسه در نظر گرفته شد (گوشه سمت راست شکل ۳). برای اطمینان از روش تولید پودر YCB، نخست یک نمونه با فرایند گرمایی دومرحلهای ارائه شده توسط ارون کمار براساس واکنش زیر تهیه شد [۱۴]:

$$25^{\circ}C \xrightarrow{60\frac{\nu}{h}} 450^{\circ}C (12h), \ 25^{\circ}C \xrightarrow{60\frac{\nu}{h}} 950 (24h)$$
(Y)

برای بررسی ساختار و ریختار پود تولید شده، پراش پرتو ایکس، طیف سنجی رامان و میکروسکوپی الکترونی روبشی-گسیل میدانی انجام شد. پراش پرتو ایکس توسط پراش سنج گسیل میدانی انجام شد. و دادههای ID8-Advance Bruker با پرتو Δدید. طیف رامان با آن توسط نرم افزار فول پروف بررسی گردید. طیف رامان با Intakram P50C0R10 در گستره (RS) استفاده از دستگاه NIRA3TESCAN-XMU از میکروسکوپ الکترونی روبشی- گسیل میدانی مدل MIRA3TESCAN-XMU استفاده گردیده و اندازه بلورک-های تشکیل دهندهی دانهها از رابط شرر محاسبه شد:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{1}$$

که k ضریبی وابسته به شکل ذرات است و ۰٫۹ در نظر گرفته شد.  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس برابر با ۱٫۵۴۰۶ انگستروم،  $\theta$  زاویه

 $\mathbf{r}$							
2θ (°)	β (rad)	D (Å)	$\overline{\mathrm{D}}$ (nm)				
۲۰,۱۹۸	۰٬۰۰۳۳۵	47.					
۲۷,۲۶۸	• ,• • ٣٣۵	478	<b>#C 1</b>				
34,124	•,••۴۴۶	875					
49,977	۰,۰ • ۵۵۸	774					

عدول ۲ نتایج محاسبه اندازه بلورک برای سه قله اصلی الگوی پراش پرتو ایکس پودر YCB.



**شکل ۳** الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه YCB سنتز شده با فرایند گرمایی دو مرحلهای. تصویر گوشه سـمت راسـت، طیـف ایـن ترکیـب برگرفته از مرجع [۱۴] است.

در شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه آورده شده است که چنان که دیده میشود با الگوی ارائه شده در مرجع [۱۴] همخوانی دارد. در ادامه نمونهای بر اساس فرآیند تکمرحلهای تهیه شد که الگوی پراش پرتو ایکس آن در شکل ۴ نشان داده شده است. از مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس این دو نمونه دیده میشود که قلههایی با شدتهای تقریبا یکسان در زوایای $^{\circ} 7۰,77,70,70,70 \approx 70$  برای هر دو نمونه تکرار شده است، اما وجود قلههایی در زوایای  $^{\circ} 77,77,70,70,70$  حکه در زوایای منونه تک مرحلهای بیانگر تفاوت ساختاری این نمونه با نمونه ساخته شده طی فرآیند دومرحلهای است. اینها نشان میدهد که سنتز براساس یک مرحله فرایند گرمایی با دماهای میانی، در حالی که منجر به نتیجه مطلوب میشود، میتواند در کاهش نیمی از زمان و بخش عمدهای از هزینه

تولید فرآورده مورد توجه قرار گیرد. بمنظور پالایش ساختار بدست آمده و تایید آن، دادههای پراش پرتو ایکس به وسیله نرم افزار فول پروف بررسی شدند. با اینکه برای ترکیب YCB ساختار تک میل و گروه فضایی  $C_2$  گزارش شده است [۱۴]، این شبیه سازی با ساختار ششگوشی و گروه فضائی P6<sub>3</sub>/m همخوانی بیشتری دارد. بر اساس تحلیل ریتولد، ثابتهای شبکه و زاویه  $\gamma$  برابر با  $\gamma$  هستند. شاخص عدم قطعیت بین شبکه و زاویه  $\gamma$  برابر با  $\gamma$  هستند. شاخص عدم قطعیت بین الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده شده و محاسباتی R = 0.1 الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده شده و محاسباتی است که شاخص صفحههای بلوری بازتاب کننده پرتو پرتو ایکس بسیار متفاوت از شاخصهای گزارش شده (تصویر داخلی شکل



شكل۴ الگوى پراش پرتو ايكس(XRD) نمونه سنتز شده با فرايند گرمايى تكمرحلهاى.

سبکتر در عدد موجهای بالاتر و برای یونهای سنگینتر در عدد موجهای کوچکتر دیده میشوند [۱۹،۲۰]. بنابراین قله آشکار شده در ۹۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به Y<sup>3+</sup> و قلههای در ۲۰۵ و  $Ca^{2+}$  مربوط به حرکتهای انتقالی و نوسانی  $Ca^{2+}$ هستند. قلههای ناحیه ۳۴۲ تا ۴۲۹ cm<sup>-1</sup> مربوط به نوسانات شبکه و حرکتهای انتقالی واحدهای  $\mathrm{BO}_3$  و  $\mathrm{BO}_4$  هستند [۱۲]. قاعده عدد موجهای کوچکتر برای عناصر سنگینتر در مورد گروههای آنیونی نیز صادق است. قلههای ۴۷۷cm<sup>-1</sup> و ۵۱۴cm<sup>-1</sup> مربوط به مدهای خمشی واحدهای BO<sub>4</sub> هستند [۱۲]. قلههای شدید در ۵۷۴ cm<sup>-1</sup> و ۷۳۴ cm<sup>-1</sup> به مد کششی متقارن BO4 نسبت داده می شوند [۲۱]. قلههای در گستره BO<sub>3</sub> وابسته به مدهای خمشی واحدهای -۶۹۳cm<sup>-1</sup> هستند [۲۰]. قله <sup>۱</sup>-۹۳۶ cm مربوط به کشش متقارن BO<sub>3</sub> و قلههای <sup>1</sup>-۱۴۹۳cm – ۱۲۵۳ مربوط به کشش نامتقارن واحد-های BO<sub>4</sub> و BO<sub>3</sub> هستند [۲۰،۱۲]. برای بررسی شکل و ریخت سطحی پودرهای تولید شده، میکروسکوپی روبشی-گسیل میدانی انجام شد (شکل ۷). شکل ۷ الف نشانگر تشکیل ذرات متراکم با قطر ۲۰ µm است. چنان که در شکل ۷ ب با بزرگنمایی بیشتر میتوان دید در دانهها دارای یک ضلع زاویه-دار با زاویه بیش از C<sup>o</sup> ۹۰ هستند که وقتی به هم می چسبند ذرات شكل ۷ الف را تشكيل مىدهند. محاسبه متوسط اندازه بلورکها با استفاده از رابطه شرر برای چهار قله اصلی (جدول ۲)، نشان میدهد که این دانهها از بلور کهایی با میانگین اندازه ۳۶ nm تشکیل شدهاند. این سطوح صاف و همگن نقش عمده-ای در یاسخ ایتیکی یودر تولید شده، از جمله لومینسانس، دارد

الگوهای پراش تجربی، محاسباتی و اختلاف آنها در شکل ۵ نمایش داده شدهاند. دادههای بلورشناسی LCB نشان میدهد که گروه آنیونی از حلقههای B<sub>5</sub>O<sub>12</sub> تشکیل شده که از طریق ییوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل شده و یک لایه نامتناهی را در صفحه (a-b) تشکیل میدهند. هر دو لایه از طریق تشکیل پیوندهای واندوالسی با یونهای +Ca<sup>2+</sup> در راستای محور c به یکدیگر متصل می شوند و اتمهای  $La^{3+}$  درون لایه آنیونی قرار دارند. هر B<sub>5</sub>O<sub>12</sub> از ۲ گروه آنیونی مسطح BO<sub>3</sub> و سه گروه آنیونی چاروجهی BO4 تشکیل می شود [۱۰]. با توجه به تحلیل ریتولد انجام شده برای نمونه YCB تهیه در این پژوهش، پیوندهایی با زوایای شدہ پیوندهای چار وجهی (<sup>۵</sup>°/۱۰۹) هستند و همچنین پیوندهایی با زوایای °O<sub>1</sub>)-(O<sub>1</sub>): ۱۲۱/۸۱۲۶۳ – ۱۲۷/۹۴۰۵۹) که مشخصه ساختارهای سه گوشی مسطح با زاویه <sup>°</sup>۱۲۰ هستند، تعیین شد. همچنین زاویه بین دو گروه BO<sub>4</sub> مجاور BO<sub>4</sub> (O)-(B) -(Ff<sub>1</sub>۶۵۸۶۷°؛ (B)-(O)-(B) و بین یک BO<sub>3</sub> و یک با °B)-(O)-(B):۱۲۹٬۳۸۲۸۳ – ۱۶۱٬۵۴۱۳۲) بدست آمد. این دادهها بیانگر وجود گروه آنیونی مشابه LCB برای YCB است. از آنجا که نوسانات خمشی و کششی رامان مشخصه و اثر انگشت واحدهای ساختاری هستند، طیفسنجی رامان برای شناسایی گروههای آنیونی پودر تولید شده و تایید دادههای تحلیل ریتولد انجام شد. طیف رامان پودر تولید شده در شکل ۶ آورده شده است. بطور کلی، مدهای مربوط به حرکت انتقالی و نوسانی کاتیون زیر <sup>۲</sup>-۳۰۰cm رخ میدهد که برای یونهای

و اندازه آنها در گستره ابعاد گزارش شده برای خاکی نادر-بورات قرار دارد که درستی این ویژگی در حال بررسی است [۴،۲۲]. برای مقایسه، میانگین اندازه بلورکهای گزارش شده

برای لانتانیم بوراتهایی ماند LaBO<sub>3</sub> و LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> بترتیب ۶۶ و ۲۳ نانومتر بوده است [۲۲].



شكل۵ نتايج شبيه سازى الگوى پراش پرتو ايكس (XRD) براى پودر YCB توسط نرم افزار فول پروف.



شکل۶ طیف رامان نمونه YCB سنتز شده با فرایند گرمایی تک مرحلهای.



شکل ۲ تصاویر FE-SEM . نمونه سنتز نشده با فرایند گرمایی تک مرحلهای با دوبزر گنمایی الف) 5kx و ب) kx که دانههایی همگن با سطوحی صاف را نشان میدهد.

[5] Yicheng W., Jianguo LIU, Peizhen F., Junxing W., Fan G., Guiwen Z., "A New Class of Nonlinear Optical Crystals  $R_2CaB_{10}O_{19}$  (RCB)", Proceedings of the SPIE 3556 (1998) 8-13.

[6] Junxin Wang, Peizhen Fu, Yicheng Wu, "Topseeded growth and morphology of  $La_2CaB_{10}O_{19}$ crystals", Journal of Crystal Growth235(2002)5–7. [7] Fangli Jing, Yicheng Wu, Peizhen Fu, "Growth of  $La_2CaB_{10}O$  Single crystals from Cao- $Li_2O-B_2O_3$  flux", Journal of Crystal Growth 285 (2005) 270–274.

[8] Xu X. W., Chong T.C., Zhang G.Y., "Growth and optical properties of a new nonlinear optical lanthanum calcium borate crystal", Journal of Crystal Growth 237–239 (2002) 649–653.

[9] Senthilkumar M., Kalidasan M., Sugan, Dhanasekaran R., "Crystal growth of lanthanum calcium borate (LCB) single crystals from melt and its characterization", Journal of Crystal Growth 362 (2013) 202-206.

[10] Arun Kumar R., "Recent advances in rare earth-based borates single crystals: Potential materials for nonlinear optical and laser applications", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 59 (2013) 113-132.

[11] Xinyuan Zhang, Yang Wu, Yin Li, "Growth and spectroscopic properties of Sm-doped LCB crystal", Journal of Crystal Growth 399 (2014) 39-42.

[12] Szymborska Małek K., Ptak M., Tomaszewski P.E., 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, 82 (2016) 53-59.

[13] Faxian Shan, Ying Fu, Guochun Zhang, Tianxiang Xu, Xinyuan Zhang, Yicheng Wu, "Growth and spectroscopic properties of  $Tb^{3+}$ doped La<sub>2</sub>CaB<sub>10</sub>O<sub>19</sub> crystal", Optical Materials, 49 (2015) 27–31.

[14] Arun Kumar R., Arivanandhan M., Dhanasekaran R., Hayakawa Y., "Growth and characterization of a novel nonlinear optical borate crystal – Yttrium calcium borate (YCB)", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 110 (2013) 391-394.

[15] Battiston S., Fanciulli C., Fiameni S., Famengo A., Fasolin S., Fabrizio M., "One step synthesis and sintering of Ni and Zn substituted tetrahedrite as thermoelectric material", Journal of Alloys and Compounds 702 (2017) 75-83.

برداشت

تركيب ايتريم كلسيم بورات به روش واكنش حالت جامد سنتز شد. اگرچه سنتز طی دو مرحله فرایند گرمایی به نتیجه مطلوبی می سد، اما یک مرحله فرایند گرمایی با دماهای میانی، منجر به نتیجهای مشابه و در ضمن کاهش نیمی از زمان و هزینه سنتز می شود. الگوی پراش پرتو ایکس نمونههای سنتز شده با مرجع موجود همخوانی دارد و تحلیل دادهها با استفاده از نرم افزار فول یروف ساختار ششگوشی را برای آنها تایید می کند. وجود واحدهای ساختاری BO<sub>3</sub> و BO<sub>4</sub> از طریق وجود پیوندهایی بترتیب با زوایای °۱۲۱–۱۲۷ و °۱۰۲–۱۰۶ در تحليل ريتولد مشخص شد. طيفسنجي رامان حضور قله مشخصه هر دو گروه آنیونی را تایید کرد. قلههای ۹۳۶ cm<sup>-1</sup> و ۱۴۹۳ cm<sup>-1</sup> بترتیب مربوط به مدهای کششی متقارن و نامتقارن BO<sub>3</sub>، و قلههای ۵۷۴ cm<sup>-1</sup> و ۷۳۴ cm<sup>-1</sup> منسوب به مد كششى متقارن BO4 هستند. تصاوير ميكروسكوپ الكتروني روبشی- گسیل میدانی تولید پودری از دانههای متراکم همگن به هم چسبیده با سطوحی صاف را نشان میدهد که کیفیت یودر تولید شدہ به روش تک مرحلهای را مطلوب ارزیابی می-کند.

مراجع

[1] Yi Yang, Xingxing Jiang, Zheshuai Lin, Yicheng Wu, "Borate-based ultraviolet and deepultraviolet nonlinear optical crystals", Crystals 7 (2017) 1-16.

[2] Shu Guo, Fei Liang, Lijuan Liu, Mingjun Xia, Zhi Fang, Ruofei Wu, Xiaoyang Wang, Zheshuai Lin, Chuangtian Chen, "*LiSr<sub>3</sub>Be<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>9</sub>F<sub>4</sub>: A New Ultraviolet Nonlinear Optical Crystal for Fourthharmonic Generation of Nd: YAG Lasers*", New Journal of Chemistry 37 (2017) 4269-4272.

[3] Shiv Halasyamani P., Weiguo Zhang, "Viewpoint: Inorganic Materials for UV and Deep-UV Nonlinear Optical Applications", Inorganic Chemistry 56 (2017) 12077–12085.

[4] Selda Sari, Fatma Tugce Senberber, Meral Yildirim, Azmi Seyhun Kipcak, Sureyya Aydin Yuksel, Emek Moroydor Derun, "*Lanthanum borate synthesis via the solid-state method from a*  $La_2O_3$  precursor: Electrical and optical properties", Materials Chemistry and Physics 200 (2017) 196 – 203.

[20] 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, 132 (2014) 833– 837.

[21] Janda R., Heller G., "*IR- und Raman* Spektren Isotop Markierter Tetra- und Pentaborate," Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 36 (1980) 997-1001.

[22] Xia Wang, Pan Liang, Hong-Sheng Huang, Zhi-Hong Liu, "Preparation of  $LaB_3O_6$ :  $Eu^{3+}$ phosphors by a facile precursor method and their luminescent properties", Materials Research Bulletin 52 (2014) 112–116. [16] Co'rdoba J.M., Alcal'a M.D., Avil'es M.A., Sayagu'es M.J., Gotor F.J., "New production of  $TiC_xN_{1-x}$ -based cermets by one step mechanically induced self-sustaining reaction: Powder synthesis and pressureless sintering", Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 2085–2098.

[17] Gonzalez-Julian J., Onrubia S., Bram M., Guillon O., "*Effect of sintering method on the microstructure of pure Cr*<sub>2</sub>*AlC MAX phase ceramics*", Journal of the Ceramic Society of Japan 124 (2016) 415-420.

[18] Zhang Y., Chen X.L., Liang J.K., Xu T., Xu Y.P., "*Phase relations in the system*  $Y_2O_3$ -*CaO*- $B_2O_3$ ", Journal of Alloys and Compounds 327 (2001) 132–135.

[19] Ray L. Frost, "*Raman spectroscopy of selected borate minerals of the pinakiolit'e group*", J. Raman Spectroscopy 42 (2011) 540–543.