Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 1

*ФИЗИКА*

А. К. ТРОФИМОВ и С. С. ТОЛКАЧЕВ

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ $\gamma \rightarrow \alpha Al_2O_3$ ПО СПЕКТРАМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

*(Представлено академиком А. Н. Терениным 28 II 1955)*

Люминесцентные свойства кристаллофосфоров и, прежде всего, спектры люминесценции зависят от многих факторов, среди которых наиболее существенным является, как известно, кристаллическая природа вещества основы (1). Наряду с этим они определяются в значительной мере также способностью атомов активатора входить с изоморфным замещением в кристаллическую решетку вещества основы. В этом случае у кристаллофосфоров с активатором, способным давать свечение с характерным линейчатым спектром (редкие земли, хром, марганец), как правило, наблюдается яркая люминесценция с резкими линиями в спектре.

Зависимость спектров люминесценции от кристаллической природы вещества основы можно использовать для наблюдения полиморфных превращений, происходящих в твердой фазе.

В настоящей работе показано, что исследование спектров люминесценции окиси алюминия, активированной европием, дает возможность следить за монотропным полиморфным превращением $\gamma$-$Al_2O_3$ (структурный тип шпинели) в $\alpha$-$Al_2O_3$ (структурный тип корунда) (2).

Фосфоры приготовлялись путем разложения $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ с добавкой в качестве активатора Eu (до 0,01% атомов Eu на 1 моль $Al_2O_3$) в виде раствора $Eu(NO_3)_3$ с последующим прокаливанием порошка, которое производилось в течение 30 мин. при температурах от 600 до 1250°. Спектры люминесценции фосфоров фотографировались на спектрографе ИСП-51 при возбуждении в искровом фосфороскопе ГОИ (3).

Фотографии спектров люминесценции фосфоров, прокаленных при различных температурах, представлены на рис. 1, на котором видны два рода спектров: диффузные и линейчатые. Диффузные спектры с максимумом полосы около 620 м$\mu$ наблюдаются у фосфоров, прокаленных при температуре прокаливания до 900°. Линейчатые спектры появляются на фоне диффузного при прокаливании выше 900°. Линии спектра 594; 600; 620; 628 и 650 м$\mu$ в основном совпадают с данными других авторов (4). Кроме этих линий, имеются также линии в инфракрасной области спектра: 709; 716 и 718 м$\mu$.

По мере повышения температуры прокаливания фосфора яркость диффузного спектра падает, а линейчатого возрастает. При температуре в 980° ± 5° диффузный спектр исчезает и остается только линейчатый спектр. Таким образом, в интервале 900—980° происходит изменение диффузного спектра люминесценции $Al_2O_3 \cdot Eu$ на линейчатый. (Подобное изменение спектров в этом интервале температур наблюдается также и для фосфоров $Al_2O_3 \cdot Sm$ и $Al_2O_3 \cdot Cr$.)

Рентгенограммы этих же образцов фосфоров показали (рис. 2), что для окиси алюминия, полученной прокаливанием из нитрата алюминия, в интервале 900—980° имеет место изменение кристаллической решетки, соответствующее полиморфному превращению $Al_2O_3$.

*К Статье А. К. Трофимова и С. С. Толкачева, стр. 54*

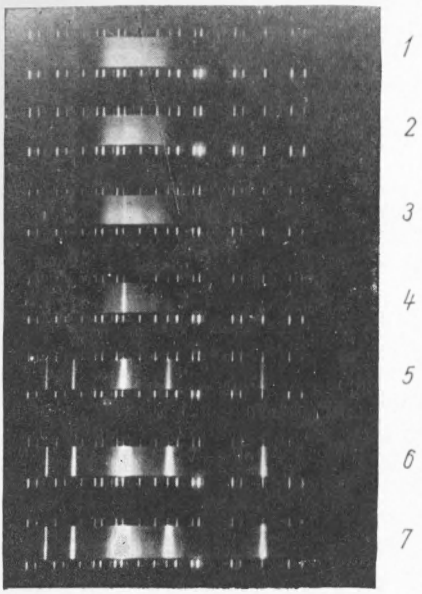



Рис. 1. Спектры люминесценции фосфоров $Al_2O_3 \cdot Eu$, прокаленных при различных температурах: *1*—900°, *2* — 920°, *3* — 940°, *4* — 960°, *5* — 980°, *6* — 1000°, *7* — 1200°

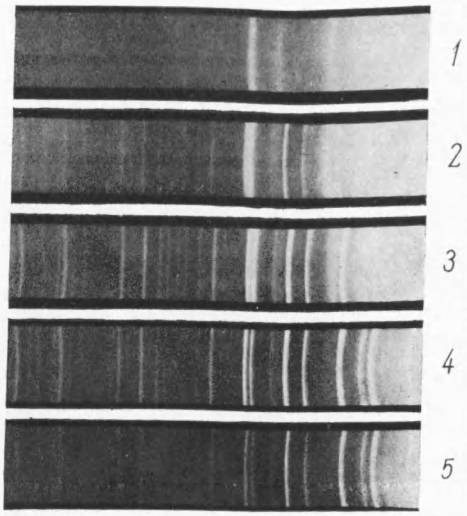



Рис. 2. Рентгенограммы фосфоров $Al_2O_3 \cdot Eu$, прокаленных при различных температурах: *1* — 900°, *2* — 920°, *3* — 940°, *4* — 960°, *5* — 980°

*К статье Б. И. Богословского, стр. 134*

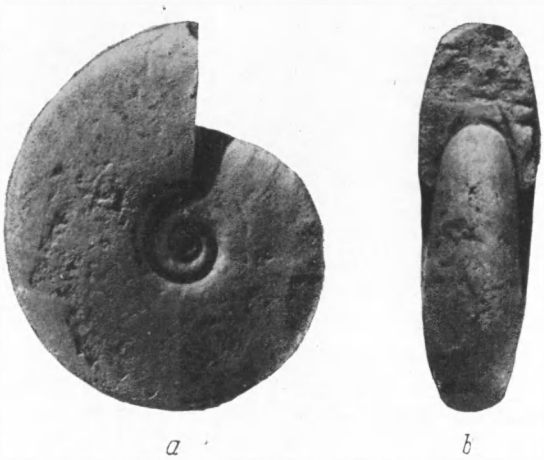



Рис. 2. Kiaclymenia uralica gen. et sp. nov.: голотип (×1) № 1048/3; Ю. Урал; р. Кия; верхи фаменского яруса. *a* — боковой вид; *b* — вентральный вид

Диффузному спектру люминесценции фосфора $Al_2O_3 \cdot Eu$ соответствует структура $\gamma$-$Al_2O_3$, а линейчатому — структура $\alpha$-$Al_2O_3$. Спектрам люминесценции, имеющим линии на фоне диффузной полосы, соответствует смешанный состав основы фосфора, т. е. $\gamma$-$Al_2O_3 + \alpha$-$Al_2O_3$.

Таким образом, полиморфное превращение $Al_2O_3$ сопровождается одновременным изменением спектров люминесценции фосфоров $Al_2O_3 \cdot Eu$.

Вышеизложенное позволяет по спектрам люминесценции $Al_2O_3 \cdot Eu$ проследить за скоростью превращения $\gamma$-$Al_2O_3$ при заданной температуре. Получение для этой цели аналогичных фосфоров $Al_2O_3 \cdot Eu$ производилось путем прокаливания окиси алюминия при температуре в 980° ± 5° от 5 мин. до 6 час. При таком прокаливании фосфоров наблюдаемая картина в спектрах люминесценции и рентгенограммах показывает, что полное превращение происходит в течение 30 мин.

Такой же результат наблюдается, если в качестве исходных соединений для получения фосфора $Al_2O_3 \cdot Eu$ использовать $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ или $Al(OH)_3$. Низкотемпературные фосфоры во всех случаях имеют диффузный, а высокотемпературные фосфоры — линейчатый спектры люминесценции. Однако температура превращения диффузного спектра в линейчатый для фосфоров, полученных из этих соединений алюминия, лежит около 1200°, т. е. примерно на 250° выше, чем для фосфоров, приготовленных из $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, что подтверждается также данными рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, сопоставление спектров люминесценции фосфоров $Al_2O_3 \cdot Eu$, полученных путем прокаливания при различных температурах, с рентгенограммами тех же фосфоров показывает, что переход $\gamma$-$Al_2O_3$ в $\alpha$-$Al_2O_3$ сопровождается одновременным изменением спектров люминесценции.

Установленные нами температуры полиморфного превращения — 980° для $Al_2O_3$, полученной из нитрата, и 1200° для $Al_2O_3$, полученной из хлорида, квасцов и гидрата окиси алюминия, повидимому, могут объяснить противоречивость литературных данных ([5], [6]) о температуре этого превращения.

Авторы выражают искреннюю благодарность П. П. Феофилову за интерес к работе.

Лениградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
22 II 1955

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, М., 1951. [2] Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, М., 1950. [3] Е. М. Брумберг, З. М. Свердлов, Т. В. Тимофеева, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 242 (1949). [4] W. E. Nichols, H. L. Howes, JOSA, 13, 573 (1926). [5] П. П. Будников, А. С. Бережной, Реакции в твердых фазах, М., 1949. [6] W. Biltz, A. Lemke, K. Meisel, Zs. anorg. alg. Chem., 186, 373 (1930).