

Влияние состава стеклофазы на окраску свинцовых силикатных стекол с ионными красителями

Ратников Д.С., Алиева Ш.Р., Андреев М.Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

E-mail: maksandreev@inbox.ru

Окраска стекол ионами меди(+2) широко используется в промышленном производстве цветного стекла. В отличие от большинства других ионных красителей окраска стекол медью сильно варьируется в зависимости от состава стеклофазы. Это объясняется характером электронного спектра в видимой области, в котором основное пропускание приходится на синюю и зеленую области спектра.

Целью данной работы является изучение влияния полосы переноса заряда на окраску свинцовых силикатных стекол, окрашенных медью. Для этого нами был проведен синтез двух серий стекол следующих составов $10\text{K}_2\text{O}\cdot x\text{PbO}\cdot(90-x)\text{SiO}_2$ и $10\text{K}_2\text{O}\cdot x\text{PbO}\cdot(89,5-x)\text{SiO}_2\cdot 0,5\text{Cu}$. В качестве исходных реагентов были взяты SiO_2 , K_2CO_3 , KNO_3 , Pb_3O_4 и CuO для медь содержащих стекол. Шихту переносили в платиновые тигли и уплотняли. Варку стекол проводили в электропечи в слабо окислительных условиях при $1400 - 1500^\circ\text{C}$. Стекла выработывали на чугунную плиту и отжигали при $420 - 580^\circ\text{C}$ в зависимости от содержания оксида свинца. Результаты дилатометрии показывают, что при увеличении содержания PbO температура стеклования и размягчения линейно уменьшаются. Элементный состав стекол определен методом ИСП МС и лазерной абляции.

По данным электронной спектроскопии области d-d переходов соответствует широкий асимметричный пик в области 600-1400 нм. Для d^9 -конфигурации в поле симметрии C_{4v} и D_{4h} возможны три перехода, частота которых плавно изменяется при постепенном понижении симметрии. Сильное уширение пика свидетельствует о присутствии в исследуемых стеклах ионов меди с различным типом окружения с координационными числами от 4 до 6. Это находится в соответствии с имеющимися в литературе спектральными данными для кристаллических силикатов меди с различной геометрией координационного полиэдра металла. При увеличении количества свинца интенсивность комбинированной полосы d-d переходов уменьшается, а ее пологий максимум смещается в коротковолновую область спектра. Методом ЭПР было определено, что во всех стеклах медь присутствует в тетрагонально-искаженном октаэдре и координационное число меди не зависит от состава стекла. Окраска стекол охарактеризована в цветовых координатах CIE Lab.

В стеклах, не содержащих медь, урбаховский край находится в ближнем УФ и соответствует $^1\text{S}_0\text{-}^3\text{P}_1$ $^1\text{S}_0\text{-}^1\text{P}_1$ переходам в ионе свинца. Эти полосы не закрывают видимую область, следовательно стекла бесцветные. При введении меди в коротковолновой области появляются интенсивные пики полос переноса заряда $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}$, $\text{Cu}^+\text{-O}^{2-}$ и интервалентный перенос $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^+$. Интенсивность этих полос возрастает при увеличении содержания свинца. Это приводит к тому, что окраска медных стекол при увеличении содержания свинца смещается от синей к сине-зеленой.

Для всех исследованных стекол определена оптическая основность. Она коррелирует с рассчитанной основностью, которая возрастает с увеличением количества оксида свинца.

На монотонное изменение окраски медьсодержащих стекол с ростом основности большее влияние, таким образом, оказывает уменьшение ширины запрещенной зоны, а не изменение ближайшего координационного окружения иона меди. В то же время варьирование щелочного металла М в системе $10\text{M}_2\text{O}\cdot x\text{PbO}\cdot(89,5-x)\text{SiO}_2\cdot 0,5\text{Cu}$ приводит к одновременному смещению максимума d-d переходов. Это позволяет направленно получать стекла с требуемой окраской.