

# Temperaturverhalten fototroper Silberchloridgläser bei thermischer und bei optischer Regeneration

Von Thomas Flohr und Reinhard Helbig, Erlangen

(Mitteilung aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen)

(Eingegangen am 16. Dezember 1985)

Die Temperaturabhängigkeit der stationären induzierten Absorption eines fototropen Silberchloridglases wurde untersucht. Dabei wurden der Fall überwiegender thermischer Regeneration und

der Fall überwiegender optischer Regeneration getrennt. Das beobachtete Verhalten wurde im Rahmen einer einfachen Ratengleichung beschrieben.

## Thermal behavior of phototropic silver chloride glasses under thermal and optical regeneration

The temperature dependence of the steady state induced absorption of a photochromic silver chloride glass was investigated. Thermal regeneration and optical bleaching were separated. A

phenomenological description of the observed behaviour is given in terms of a rate equation.

## Comportement de température des verres à l'halogénure d'argent au cours d'une régénération thermique et optique

On étudie la variation de l'absorption induite stationnaire de verres phototropes à l'halogénure d'argent en fonction de la température. On a donc séparé le cas de la régénération thermique pré-

pondérante de celui de la régénération optique prépondérante. Le comportement observé est décrit dans le cadre d'une équation de balance.

### 1. Einleitung

Unter den zahlreichen Substanzen, die fototropes Verhalten zeigen [1], haben fototrope Silberhalogenidgläser kommerzielles Interesse gewonnen. Sie werden als Brillengläser eingesetzt, die sich der Umgebungshelligkeit anpassen. Wünschenswert ist hier eine schnelle, fein abgestufte Reaktion auf unterschiedliche UV-Intensitäten sowie eine geringe Temperaturempfindlichkeit des fototropen Prozesses, denn die Schwärzungsrate sollte im Idealfall nur von der Beleuchtung abhängen, nicht jedoch von der Außentemperatur.

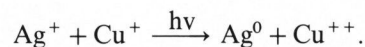
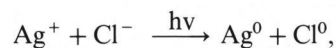
Für das Silberchloridglas „Photosolar Super“ der Schott Glaswerke, Mainz, wurde in der vorliegenden Arbeit die Temperaturabhängigkeit der stationären, induzierten Absorption bei verschiedenen UV-Anregungsintensitäten bestimmt. Dabei wurden der Fall überwiegend thermischen und der Fall überwiegend optischen Bleichens unterschieden.

Darüber hinaus wurde versucht, das Temperaturverhalten der Gläser innerhalb einer bestehenden Ratengleichung zu beschreiben.

### 2. Der fototrope Prozeß in Silberhalogenidgläsern

Fototrope Silberhalogenidgläser entstehen durch Beimengung von Silberhalogeniden und Kupferoxid zu einer Borosilicatglasschmelze. Anschließendes Tempern bei 500 bis 700 °C führt zur Phasentrennung des Glases und zur Bildung von Ausscheidungen, die  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ , Halogenide usw. enthalten [2 und 3]. Diese Ausscheidungen sind Träger der Fototropie.

Absorption von UV-Licht ruft die folgenden Reaktionen hervor [4]:



Die Silberatome lagern sich in Kolloiden an der Außenseite der Ausscheidungen zusammen. Die Kolloide verursachen eine Zunahme der Absorption im Wellenlängenbereich von 350 bis 900 nm. Schließlich wird ein von der anregenden UV-Intensität abhängiger Gleichgewichtszustand erreicht.

Bei Abschalten des UV-Lichtes kehren die Gläser durch thermische Diffusionsvorgänge in ihren transparenten Ausgangszustand zurück (thermisches Bleichen; ein mikroskopisches Modell wurde von Araujo vorgeschlagen [5 und 6]). Die Regeneration kann durch Einstrahlung von Rotlicht (600 bis 800 nm) beschleunigt werden (optisches Bleichen). Zu den physikalischen Prozessen in fototropen Gläsern existieren zahlreiche Veröffentlichungen [1 bis 8].

Eine quantitative, mikroskopische Beschreibung der zugrunde liegenden physikalischen Prinzipien ist jedoch schwierig, denn der maximal erreichbare Absorptionskoeffizient, die Geschwindigkeit von Hin- und Rückreaktion sowie die Effektivität des optischen Bleichens sind über die Zusammensetzung des Glases in weiten Bereichen variierbar. Abhandlungen zur Kinetik von Schwärzung und Bleichen beschränken sich daher in der Regel auf phänomenologische Darstellungen, auf die Erfassung von Generation und Rekombination in Ratengleichungen.

### 3. Ratengleichung für fototrope Gläser

Eine Ratengleichung zur Beschreibung der Kinetik fototroper Gläser muß einen Ausdruck beinhalten, der die Generation von Absorptionszentren erfaßt, einen Ausdruck für die thermische Regeneration und einen Ausdruck für die optische Regeneration. Da sowohl das anregende UV-Licht als auch das bleichende Rotlicht in der Probe selbst absorbiert werden, nimmt ihre Intensität mit zunehmender Probentiefe ab. Die induzierte Absorption wird also ortsabhängig sein.

Mit  $k(x, t)$  als induziertem Absorptionskoeffizienten,  $k_{max}$  als maximal erreichbarer Absorption,  $I_{UV}(x)$  bzw.  $I_{Rot}(x)$  als Intensität des anregenden bzw. bleichenden Lichtes,  $g$  als Generationskoeffizienten,  $r$  als Regenerationskoeffizienten der thermischen Regeneration bzw.  $d$  als Regenerationskoeffizienten der optischen Regeneration lautet die Ratengleichung wie folgt:

$$\frac{dk(x, t)}{dt} = g \cdot (k_{max} - k(x, t)) \cdot I_{UV}(x) - r k^2(x, t) - d I_{Rot}(x) k(x, t) \quad (1)$$

Thermische Regeneration wird als Prozeß zweiter Ordnung charakterisiert, während das optische Bleichen als Prozeß erster Ordnung angenommen wird, der linear von der bleichenden Rotlichtintensität abhängt. Eine ausführliche Erläuterung der Gleichung mit Darstellung der konzeptionellen Schwierigkeiten findet sich in [9].

Da durch konventionelle optische Transmissionsmessungen nur Mittelwerte von  $k(x, t)$  über die Probendicke bestimmt werden können, ist es zweckmäßig, optische Messungen an möglichst dünnen Proben auszuführen (hier 0,2 bzw. 0,5 mm). Dieser Nachteil wird bei fotoakustischen Untersuchungen vermieden

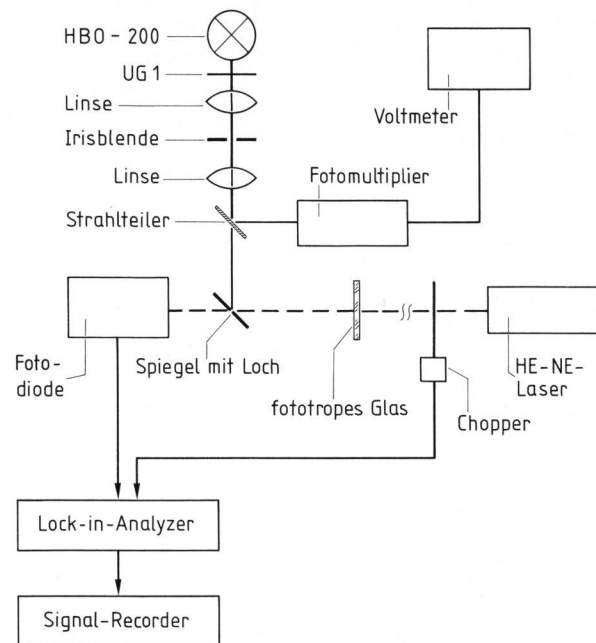


Bild 1. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.

[10]. Für das Folgende soll also gelten  $k(x, t) = k(t)$ ,  $I_{UV}(x) = I_{UV}$ ,  $I_{Rot}(x) = I_{Rot}$ .

Bei den Messungen in dieser Arbeit wurde der stationäre Fall  $\frac{dk(t)}{dt} = 0$  untersucht.

Bei vernachlässigbarer optischer Regeneration ( $I_{Rot} \approx 0$ ,  $d \cdot I_{Rot} \cdot k \ll r \cdot k^2$ ) erhält man für den stationären induzierten Absorptionskoeffizienten aus Gleichung (1)

$$k_{stat} = -\frac{g}{2r} \cdot I_{UV} + \sqrt{\left(\frac{g}{2r} \cdot I_{UV}\right)^2 + \frac{g k_{max}}{r} \cdot I_{UV}} \quad (2)$$

Für kleine Werte von  $I_{UV}$  kann man nähern

$$k_{stat} \approx -\frac{g}{2r} \cdot I_{UV} + \frac{g}{2r} \cdot I_{UV} \cdot \left(1 + \sqrt{\frac{4r k_{max}}{g I_{UV}}}\right) \sim \sqrt{I_{UV}} \quad (3)$$

Für kleine Anregungsintensitäten ist der stationäre, induzierte Absorptionskoeffizient proportional zu  $\sqrt{I_{UV}}$ . Mit wachsender Intensität  $I_{UV}$  wird schließlich ein Sättigungswert erreicht.

Im Falle überwiegender optischer Regeneration ( $I_{Rot}$  sehr groß,  $d \cdot I_{Rot} \cdot k \gg r \cdot k^2$ ) ergibt sich

$$k_{stat} = \frac{I_{UV}}{I_{UV} + \frac{d}{g} I_{Rot}} \quad (4)$$

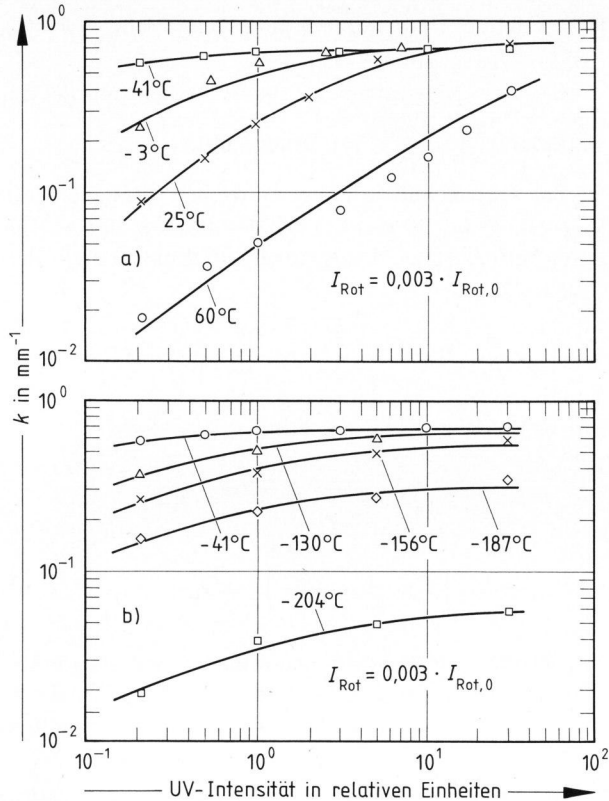
Hier ist für kleine Anregungsintensitäten  $k_{stat}$  proportional zu  $I_{UV}$ , bei großen Werten für  $I_{UV}$  wird wieder Sättigung erreicht. Durch Variation der Rotlichtintensität ist es möglich, jeden beliebigen, zwischen diesen Grenzfällen liegenden Verlauf zu realisieren [9].

Man erhält für den allgemeinen stationären Fall

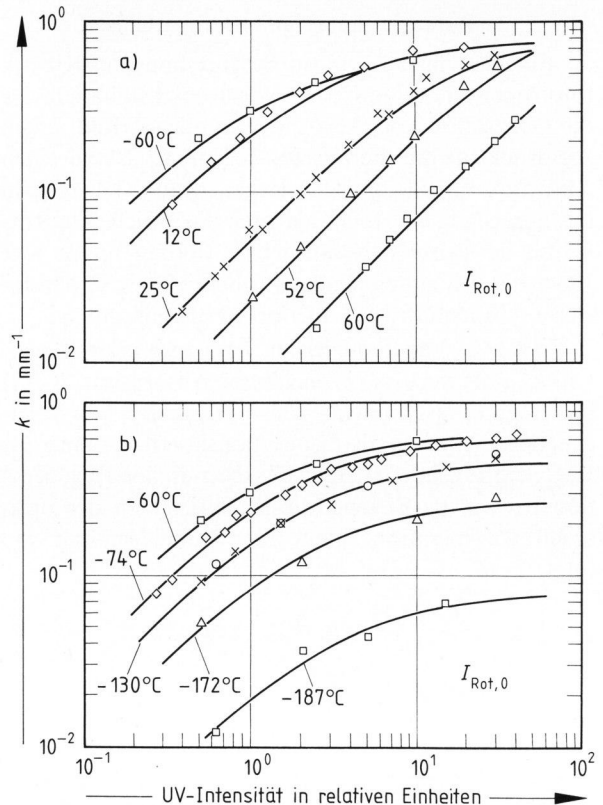
$$k_{stat} = -\frac{g}{2r} \cdot I_{UV} - \frac{d}{2r} \cdot I_{Rot} + \sqrt{\left(\frac{g}{2r} \cdot I_{UV} + \frac{d}{2r} \cdot I_{Rot}\right)^2 + \frac{g k_{max}}{r} \cdot I_{UV}} \quad (5)$$

### 4. Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Bild 1 dargestellt. Für die Messung fanden Photosolarscheiben von 10 mm Durchmesser (Dicke 0,2 bzw. 0,5 mm) Verwendung. Sie befanden sich in einem üblichen optischen Verdampferkryostaten (Oxford CF 204). Durch Regelung des Heliumstromes und Gegenheizen ließ sich jede Temperatur zwischen 5 und 350 K mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 1$  bis 2 K einstellen. Zur Anregung der Gläser (Schwärzen) diente eine 200-W-Hg-Hochdrucklampe. Ein Schott-Glasfilter UG1 ließ aus deren Spektrum nur den Wellenlängenbereich von 330 bis 390 nm zur Probe gelangen. Da die Hg-Lampe bei 366 nm eine Emissionslinie hat, war die Anregung



Bilder 2a und b. Abhängigkeit des induzierten stationären Absorptionskoeffizienten von der anregenden UV-Intensität bei überwiegend thermischer Regeneration im Temperaturbereich a) von 60 bis -41 °C, b) von -41 bis -204 °C.



Bilder 3a und b. Abhängigkeit des induzierten stationären Absorptionskoeffizienten von der anregenden UV-Intensität bei überwiegend optischer Regeneration im Temperaturbereich a) von 60 bis -60 °C, b) von -60 bis -187 °C.

praktisch monochromatisch. Die Intensität des Anregungslichtes konnte durch eine Irisblende verändert und mit einem Fotomultiplier relativ gemessen werden.

Die Transmission der Gläser wurde bei 632 nm (He-Ne-Laser, maximal 5 mW) mit einer geeichten Si-Fotodiode bestimmt. Die abschwächbare Laserintensität diente gleichzeitig zum kontrollierten optischen Bleichen der Proben. Nach jeder Messung wurden die Proben in einem Trockenschrank 20 min lang bei 150 °C regeneriert, um den Ausgangszustand wiederherzustellen.

**5. Meßwerte und Diskussion**

**5.1. Meßwerte**

In den Bildern 2a und b sind die stationären induzierten Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der UV-Intensität für verschiedene Temperaturen bei überwiegend thermischer Regeneration dargestellt, in den Bildern 3a und b bei überwiegend optischer Regeneration.

Die Absorptionskoeffizienten wurden im Bereich von -200 bis +60 °C gemessen, einmal mit voller Laserintensität (5 mW, Fall des überwiegend optischen Bleichens), zum anderen mit stark abgeschwächter Laserintensität (0,015 mW, Fall des überwiegend thermischen Bleichens).

**5.2. Diskussion**

**5.2.1. Hochtemperaturbereich**

(+60 bis -60 °C bzw. +60 bis -41 °C)

Betrachtet man z.B. die Raumtemperaturkurven (25 °C), so zeigt sich im Fall der überwiegenden optischen Regeneration die von der Theorie geforderte lineare Steigung, im Fall der überwiegenden thermischen Regeneration die annähernd wurzelförmige Steigung (siehe Gleichung (2 bzw. 4)). In beiden Fällen wird mit abnehmender Temperatur folgendes beobachtet:

- a) Die bei sehr großer UV-Anregungsintensität erzielbare maximale Schwärzung (Sättigungsabsorption) bleibt gleich.
- b) Die sich bei geringeren Anregungsintensitäten ergebende stationäre, induzierte Absorption nimmt zu, und bei etwa -41 °C (überwiegend thermisches Bleichen) bzw. -60 °C (überwiegend optisches Bleichen) wird ein Maximum erreicht (Bilder 2a und 3a). Versucht man, dieses Verhalten mit der Ratengleichung (1) zu beschreiben, so muß man es auf das Verhalten der Parameter  $g$ ,  $k_{max}$ ,  $r$  und  $d$  zurückführen. Sie allein regeln die Eigenschaften des Systems:  $k_{max}$  bestimmt den maximalen Absorptionskoeffizienten, das Verhältnis  $r/g$  bzw.  $d/g$  die Steigung der Kurven.

Nach Untersuchungen von Krämer [11] sind selbst im Sättigungsbereich (sehr hohe UV-Intensität) nur

maximal 10 % der fotolytisch erzeugbaren Absorptionszentren auch tatsächlich gebildet (Abschätzung z.B. über die Konzentration des bei der Herstellung zugegebenen Silberchlorids). Ein großer Prozentsatz potentieller Fototropiezentren kann also an der Reaktion nicht teilnehmen.

Punkt a) läßt darauf schließen, daß sich dieser Prozentsatz (dafür ist  $k_{max}$  ein Maß) im untersuchten Temperaturbereich nicht ändert ( $k_{max} = const$ ), während man zur Erklärung von Punkt b) annehmen muß, daß die Regenerationskoeffizienten  $r$  bzw.  $d$  mit sinkender Temperatur abnehmen und/oder der Generationskoeffizient  $g$  zunimmt. Die bei einer bestimmten UV-Lichtstärke erreichbare Absorption hängt von den Verhältnissen  $r/g$  bzw.  $d/g$  ab (siehe Gleichung (2 bzw. 4)).

Nimmt man als hauptsächliche Ursache der induzierten Absorption eine Zusammenlagerung von fotolytisch erzeugten Silberatomen zu einem Silbercluster an, also eine thermische Bewegung der Silberatome innerhalb der Silberhalogenidausscheidungen, so ist ein Anwachsen von  $g$  mit abnehmender Temperatur unwahrscheinlich, denn die Beweglichkeit der Silberatome wird mit fallender Temperatur abnehmen. Im betrachteten Temperaturbereich müssen damit  $r$  bzw.  $d$  mit abnehmender Temperatur zumindest stärker fallen als  $g$ : Die Regenerationsrate nimmt stärker ab als die Generationsrate. Überwiegt das thermische Bleichen, so hat die Regenerationsrate bei  $-41^\circ C$  einen vernachlässigbaren Wert erreicht: Die stationäre Absorption ist unabhängig von der anregenden Photonenstromdichte immer gleich groß, bei geringerer Anregungsintensität dauert es nur länger, bis die Sättigung erzielt wird.

Was die Verwendung in Brillen anbelangt, so sind zumindest die untersuchten Gläser für diesen Anwendungszweck nicht optimal (Bild 2a). Bei niedrigen Temperaturen (also etwa  $-3^\circ C$ ) werden die Gläser schon durch sehr kleine UV-Intensitäten gesättigt. Brillenträger mit fototropen Gläsern müssen daher im Winter auch bei geringer Umgebungshelligkeit mit einer geschwärzten Brille rechnen.

### 5.2.2. Tieftemperaturbereich ( $-60$ bis $-187^\circ C$ bzw. $-41$ bis $-204^\circ C$ )

Mit weiter abnehmender Temperatur zeigen die Gläser bei überwiegend thermischer Regeneration ein anderes Verhalten als bei überwiegend optischer Regeneration.

#### 5.2.2.1. Thermische Regeneration

Die bei sehr hoher UV-Anregung auftretende maximale Schwärzung nimmt mit fallender Temperatur streng monoton ab. Das ist ein Hinweis dafür, daß die Zahl der reaktionsfähigen Fototropiezentren kleiner wird. Gleichzeitig hängt bei konstanter Temperatur der Wert der stationären, induzierten Absorption wieder von der Anregungsintensität ab, wenn auch nur gering.

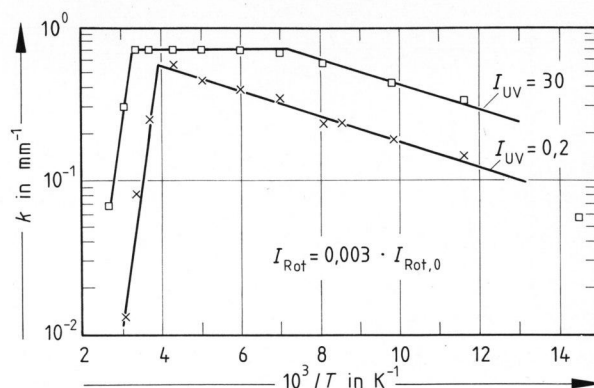


Bild 4. Induzierter stationärer Absorptionskoeffizient als Funktion der reziproken Temperatur bei überwiegend thermischer Regeneration mit der UV-Intensität als Parameter.

Das Verhältnis  $r/g$  hat also offenbar im Bereich um  $-41^\circ C$  ein Minimum und nimmt mit weiter fallender Temperatur leicht zu. Stellt man die sich bei zwei verschiedenen vorgegebenen UV-Intensitäten ergebenden stationären Absorptionen als Funktion von  $1/T$  dar, so erhält man Bild 4.

Der in Teilbereichen lineare Verlauf der Kurven erlaubt nach Arrhenius die Bestimmung von thermischen Aktivierungsenergien  $E_A$  gemäß

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{K_B T}\right),$$

wobei  $k_0$  als unabhängig von  $T$  angenommen wird und  $K_B$  die Boltzmann-Konstante ist.

Für den linear ansteigenden Teil im Bereich hoher Temperaturen erhält man  $E_A = 0,36$  eV, für den linear fallenden Teil im Bereich niedriger Temperaturen ergibt sich  $|E_A| = 4,6 \cdot 10^{-3}$  eV. Die relativ hohe Aktivierungsenergie von 0,36 eV läßt auf einen elektronischen Prozeß schließen, während die geringe Energie von einigen  $10^{-3}$  eV sicher von einem anderen Prozeß herrührt.

#### 5.2.2.2. Optische Regeneration

Bei überwiegend optischer Regeneration ist der Zusammenhang zwischen der bei einer bestimmten UV-Intensität erreichten stationären induzierten Absorption und der Temperatur im Bereich von  $-60$  bis  $-190^\circ C$  komplizierter. Die bei konstanter UV-Anregungsintensität auftretende stationäre Schwärzung nimmt mit fallender Temperatur nicht wie bei vorherrschender thermischer Regeneration streng monoton ab, sondern durchläuft – je nach UV-Intensität – zwischen  $-100$  und  $-150^\circ C$  ein Plateau, wobei in der Gegend um  $-143^\circ C$  eventuell sogar ein zweites Maximum auftritt. Dieses Verhalten ist in Bild 3b nur andeutungsweise dargestellt, um die Übersichtlichkeit zu erhalten. Die Kurve bei  $-130^\circ C$  (Symbol  $\times$ ) ist mit dem bei  $-150^\circ C$  erhaltenen Verlauf identisch (Symbol  $\circ$ ). Deutlicher wird das zweite Maximum in Arrheniusdarstellung (Bild 5, siehe auch Bild 4). Für den linear

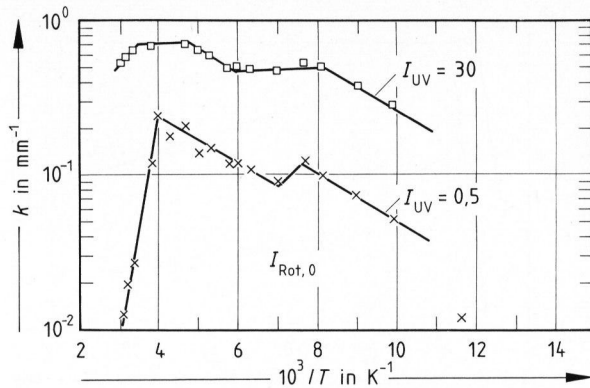


Bild 5. Induzierter stationärer Absorptionskoeffizient als Funktion der reziproken Temperatur bei überwiegend optischer Regeneration mit der UV-Intensität als Parameter.

ansteigenden Hochtemperaturbereich erhält man hier  $E_A = 0,43$  eV, während sich im Tieftemperaturbereich  $|E_A| = 3,2 \cdot 10^{-2}$  eV ergibt.

Daß das Rotlichtbleichen ein komplexes und bis jetzt eigentlich nicht verstandenes Phänomen ist, zeigt sich auch in Bild 6. Hier ist das Verhältnis des Absorptionskoeffizienten  $k$  zum maximal erreichbaren Absorptionskoeffizienten  $k_{max}$  bei einer bestimmten UV-Intensität ( $I_{UV}$  in relativen Einheiten = 30) als Funktion der Zeit nach Abschalten der UV-Beleuchtung für verschiedene Temperaturen dargestellt, einmal mit voller Rotlichtintensität ( $I_{Rot} = 5$  mW), zum anderen mit stark abgeschwächtem Laser.

Nur die Regeneration bei  $-60^\circ\text{C}$  verläuft wie erwartet: Das mit Rotlicht bestrahlte Glas hellt sich durch den zusätzlichen optischen Bleicheffekt schneller auf. Bei höheren Temperaturen jedoch verläuft die mit Rotlicht beeinflusste Regeneration nur am Anfang schneller als die thermische, bei einer bestimmten Zeit  $t$  schneiden sich die Kurven, und das lediglich thermisch gebleichte Glas wird heller. Dies läßt den Schluß zu, daß nur ein bestimmter temperaturabhängiger Teil der Fototropiezentren optisch gebleicht werden kann, und daß das Rotlicht gleichzeitig die thermische Regeneration des restlichen Anteils der Fototropiezentren behindert.

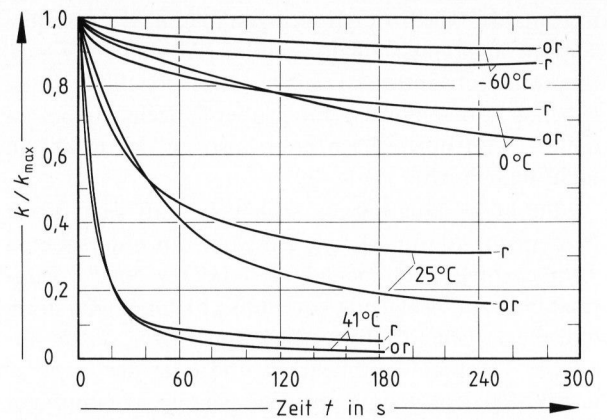


Bild 6. Zeitliche Abnahme der auf die maximal erreichbare Absorption normierten Absorptionskoeffizienten nach Abschalten der UV-Beleuchtung mit (r) und ohne (or) optische Regeneration bei verschiedenen Temperaturen.

## 6. Zusammenfassung

Obwohl der mikroskopische Mechanismus der fototropen Reaktion nicht im Detail verstanden ist, kann die Beschreibung fototroper Eigenschaften durch eine Rategleichung erfolgen. Dabei können folgende leicht überschaubare Grenzfälle beobachtet werden:

- überwiegende thermische Regeneration,
- überwiegende optische Regeneration bei Einstrahlung von zusätzlichem Rotlicht.

Für beide Fälle wurde die Temperaturabhängigkeit der stationären, induzierten Absorption untersucht.

Während beim thermischen Bleichen eine befriedigende Beschreibung im Rahmen der einfachen phänomenologischen Theorie möglich war, ist der Fall überwiegender optischer Regeneration komplizierter. Hier treten in Abhängigkeit von der Temperatur zwei Maxima des Absorptionskoeffizienten auf, die auf das Zusammenwirken zweier unterschiedlicher Reaktionsmechanismen hinweisen. Auch der zeitliche Verlauf der Regeneration bei verschiedenen Temperaturen mit und ohne optisches Bleichen zeigt die Existenz verschiedener Reaktionsmechanismen an.

Herrn Dr. H. J. Hoffmann, Schott Glaswerke, Mainz, danken die Autoren für die Überlassung der untersuchten Proben.

## 7. Literatur

- [1] Araujo, R. J.: Photochromic glass. In: Tomozawa, M.; Doremus, R. H. (Hrsg.): Glass.I//Interaction with electromagnetic radiation. New York, San Francisco, London: Academic Press 1977. S. 91–122.
- [2] Gliemeroth, G.; Mader, K.-H.: Phototropes Glas. Angew. Chem. **82** (1970) S. 421–433. [Ref. Glstech. Ber. **45** (1972) Nr. 8, R72–1149.]
- [3] Bach, H.; Gliemeroth, G.: Über Entmischungen und Fototropie in silberhalogenidhaltigen Gläsern. Glstech. Ber. **44** (1971) Nr. 8, S. 305–314.
- [4] Smith, G. P.: Photochromic glasses – Properties and applications. J. Mater. Sci. **2** (1967) Nr. 2, S. 139–152.
- [5] Araujo, R. J.; Borrelli, N. F.; Nolan, D. A.: The influence of electron-hole separation on the recombination probability in photochromic glasses. Phil. Mag. **B40** (1979) S. 279–289. [Ref. Glstech. Ber. **54** (1981) Nr. 4, 81R0600.]
- [6] Araujo, R. J.; Borrelli, N. F.; Nolan, D. A.: Further aspects of the influence of electron-hole separation on the recombination probability in photochromic glasses. Phil. Mag. **B44** (1981) Nr. 4, S. 453–463.
- [7] Megla, G. K.: Optical properties and applications of photochromic glasses. Appl. Optics **5** (1966) Nr. 6, S. 945–960. [Ref. Glstech. Ber. **42** (1969) Nr. 8, S. 334.]
- [8] Araujo, R. J.: Photochromism in glasses containing silver halides. Contemp. Physics **21** (1980) Nr. 1, S. 77–84.
- [9] Flohr, T.; Helbig, R.; Hoffmann, H. J.: Rate equation for photochromic glasses considering both thermal and optical regeneration. J. Mater. Sci. **25** (1986) Nr. 12, S. 2008–2012.
- [10] Flohr, T.; Helbig, R.: Photoacoustical and optical measurements on photochromic glasses. Appl. Optics. (In Vorb.)
- [11] Krämer, G.: Experimentelle Untersuchungen zur Kinetik der Absorptionsspektren phototroper Gläser. Univ. Mainz, Dipl.-Arb. 1983. 86R0729