ETH zürich

ETH Library

Zur Elektrofotografie und zur Fotospannung bei Kurz- und Langzeitbestrahlung an einem ZnO/Polymer-Polymer MIP Schichtsystem

Doctoral Thesis

Author(s):
Staehli, Hanspeter

Publication date:
1982

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000272936

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. Nr. 7100

Zur Elektrofotografie und zur Fotospannung bei Kurz - und Langzeitbestrahlung an einem ZnO/Polymer - Polymer MIP Schichtsystem

Abhandlung
zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZUERICH

vorgelegt von

HANSPETER STAEHLI

Dipl. Phys. ETH

geboren am 31. Mai 1946

von Stallikon Kanton Zuerich

angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W.F. Berg, Referent

Prof. Dr. H. Melchior, Korreferent

1982

KURZFASSUNG

Die grundlegenden lichtelektrischen Vorgänge bei der ZnO-Binder Elektrofotografie sind trotz intensiver Untersuchungen erst teilweise erklärbar. Die bisher erarbeiteten Erkenntnisse beruhen fast ausschliesslich auf der experimentellen Erfassung des Oberflächenpotentials V(t) einer durch eine Koronaaufladung negativ aufgeladenen Fotoleiteroberfläche unter kontinuierlicher Langzeitbestrahlung. Die hier vorliegende Untersuchung will einen Beitrag leisten zur immer noch offenen Antwort auf die Frage, in welchem Mass auch Löcher die grundsätzlich negative, elektronische Leitfähigkeit von "Electrofax"® Schichten mitbestimmen. Es interessiert auch, inwiefern die Leitfähigkeit, beispielsweise beim Kopiervorgang, die Entladegeschwindigkeit limitiert.

Zu diesem Zweck sind an denselben Proben einerseits V(t) und simultan dazu der zwischen Fotoleiterrückseite und Erdkontakt messbare Entladestrom J(t) unter kontinuierlicher Bestrahlung und im Pulsbestrahlungsbetrieb ("elektrofotografischer Betrieb"), und andererseits die Spannungs-Relaxation im Anschluss an eine Betrahlung nicht aufgeladener Proben ("Fotospannungsbetrieb") gemessen und wenigstens zum Teil modellmässig beschrieben worden.

Für die Untersuchungen wurden Fotoleiter die ähnlich wie kommerzielles "Electrofax" aufgebaut sind verwendet. Diese Fotoleiter bestehen aus ZnO Mikrokristallen, die hier mit Polyvinylacetat (PVAC)-Binder im Gewichtsverhältnis von 8:1 vermischt und in 25μm dicken und mit Farbstoffen (Rhodamin B und Erythrosin) sensibilisierten Schichten verarbeitet sind. Im Unterschied zum "Electrofax" sind die hier verwendeten Fotoleiterschichten durch eine ungefähr 2μm dicke Polyvinyliden-Chlorid (PVCL) Schicht von der erdseitigen Metallelektrode getrennt, so dass bei negativer, speziell aber bei positiver Aufladung im Dunkeln eine gute Ladungserhaltung auf dem Fotoleiter möglich wird. Die Proben wurden in einem Kryostaten mit wasserdampffreier Luft von 1 bar Druck bei +50°C, 0°C, und -50°C mit 364 nm Strahlung (etwa 15 nm unterhalb der ZnO Absorptionskante) und mit 514 nm Strahlung (entsprechend dem Gebiet maximaler Absorption durch die Farbstoffe) bestrahlt. Bei den Entladekurven wurde die Bestrahlungsdauer zwischen 750 ns und einigen s variiert und die Probe nach jedem Bestrahlungspuls thermisch relaxiert. Im Fotospannungsbetrieb wurden mehrere Bestrahlungspulse von ungefähr 2s Dauer ohne Zwischenrelaxation, und Einzelpulse von 50μs Bestrahlungsdauer verwendet.

Die üblichen elektrofotografischen - als "quasi-d.c." zu bezeichnenden - Messungen des Oberflächenpotentials wurden durch genaue a.c. Spannungs-Absolutwerte ergänzt. Letztere entstanden durch Zerhacken des elektrischen Feldes zwischen aufgeladenem Fotoleiter und diesem gegenüberstehender

Messsonde. Aufladen von Teilgebieten der Fotoleiteroberfläche mit einer Punktkorona ermöglichte Aussagen über das örtliche Auflösungsvermögen der Oberflächenladungsmessung und damit indirekt einen Anhaltspunkt über die Gleichmässigkeit der Ladungsverteilung mit der sonst verwendeten Drahtkorona. Aus Kapazitätsmessungen konnte auf den Feldverlauf im Luftraum zwischen Fotoleiteroberfläche-Zerhacker-Sonde geschlossen werden. Zur Dickenbestimmung der Fotoleiter mit rauher Oberfläche wurde eine Kombination von Michelson-Anordung und schrägem Lichteinfall verwendet. Die Ungenauigkeit dieses neuen Messverfahrens in der Bestimmung der Fotoleiterdicke ist allein durch den mittleren Durchmesser von 4000 bis 8000 Å der die rauhe Oberfläche verursachenden ZnO Mikrokristalle gegeben.

Aus der Temperaturmessung der an die Bestrahlung anschliessenden Relaxation der Fotospannung im Dunkeln konnten unterhalb der Glasübergangstemperatur von PVAC (bei + 28 °C) über die Zugrundelegung eines Modells für polykristalline Halbleiter Aktivierungsenergieen für die nach dem Bestrahlungsende zurückdiffundierenden Ladungsträger eruiert werden, die für zwei typische Proben Werte von 0.42 bzw. 0.44 eV aufweisen. Gestützt auf Vergleich mit Untersuchungen anderer Autoren kann diese Beeinträchtigung der Leitfähigkeit durch Hüpfen von Elektronen zwischen einfach ionisierten Sauerstoff-Leerstellen erklärt werden. Diese stehen in der Oberflächen-Verarmungsrandschicht der ZnO Mikrokristalle oder im eventuell zwischen den Mikrokristallen vorhandenen PVAC Mikrofilm normalerweise in genügender Menge zur Verfügung. Die Dichte der zurückdiffundierenden Ladungsträger beträgt nur $5 \cdot 10^9$ bis $8 \cdot 10^9$ cm^{-3}, die dieser Dichte entsprechende, ebenfalls aus der Aenderung der Fotospannung ableitbare Dunkelleitfähigkeit ungefähr $3 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} cm^{-1}$, und die durch die Bestrahlung entstandene Raumladungstiefe bei 514 nm Strahlung ungefähr die Hälfte der Fotoleiterdicke. Dieser Wert der Raumladungstiefe entspricht dem, was auf Grund von an diesen Schichten durchgeführten Messungen der 514 nm (parallel-diffus) Transmission erwartet werden muss. Ein weiterer aus den Messungen abgeleiteter Wert von $10^{-8} \Omega^{-1} cm^{-1}$ wird als mit dem Innern der ZnO Mikrokristalle in Zusammenhang stehend verstanden. Die instantane Fotospannung bei Bestrahlungsbeginn wird der Kombination von einer Aenderung der Verarmungsrandschicht an der Fotoleiteroberfläche, vom "Dembereffekt" und von einer Aenderung eines empirisch bestimmten eingebauten Feldes im Fotoleitervolumen zugeschrieben.

Totalentladung der auf mehrere 100 V aufgeladenen Fotoleiteroberfläche führte zu Spitzen in J(t), die durch Vergleich mit dem zu diesem Zeitpunkt noch nahezu unveränderten V(t) mit Ladungsträgertransit durch den Fotoleiter in Zusammenhang stehen. Die aus J(t) Messungen berechneten Driftbeweg-

lichkeiten liegen zwischen 10^{-7} und 10^{-10} $cm^2/(V \cdot s)$ und sind für Elektronen und Löcher signifikant feld- und temperaturabhängig. Letzteres führt zu Aktivierungsenergieen mit Werten kleiner als 0.3 eV (für Löcher) bzw. kleiner als 0.2 eV (für Elektronen). Diese Werte lassen sich mit ungefähr dreimal grösseren vergleichen, die sich ohne Berücksichtigung der Feldabhängigkeit nach einem Modell von Rose ergeben. Weitere untereinander unabhängige Abschätzungen aus Beobachtungen von V(t) und J(t) bestätigen indessen eher den massgebenden Einfluss von Fallen mit Tiefen entsprechend den niedrigeren Aktivierungen, die zugleich auch ins Modell der Sauerstoff-Leerstellen passen. Solche Abschätzungen sind: (a) Nur unter ungefähr 10 % aller untersuchten experimentellen Bedingungen existiert ein erschwerter Ladungsübertritt für die den Fotoleiter während der Bestrahlung durchwandernden Oberflächenladungen vom Fotoleiter in den PVCL Isolator (interpretiert auf Grund eines beobachteten Knicks in V(t)), (b) Auswertung der niedrigeren Aktivierungsenergieen nach dem Poole-Frenkel Leitungsmodell führt für den elektronisch stationären Zustand auf "Nullfeld-Aktivierungsenergieen" von 0.32 eV (für Elektronen) bzw. 0.53 eV (für Löcher), also zu Werten vergleichbar mit denjenigen der Relaxation der Fotospannungen, (c) Ein Vergleich der geometrischen mit der experimentell bestimmten effektiven Fotoleiterkapazität zeigt innerhalb eines Faktors 2 Uebereinstimmung und daher keinen wesentlichen Aufbau von Raumladung, (d) Trotz der Wahl eines gegenüber dem üblicherweise verwendeten modifizierten Reziprozitätskriteriums zeigen die Fotoleiter meistens eine bereits in einer früheren Untersuchung des ZnO/PVAC Fotoleiters gefundene erfüllte elektrofotografische Reziprozität. Schliesslich wurde aus den Entladekurven auf Grund der verhältnismässig hohen Strahlungsempfindlichkeit positiv aufgeladener ZnO/PVAC Fotoleiter eine Leitfähigkeit für Löcher von maximal $10^{-4} \Omega^{-1} cm^{-1}$ errechnet. Für diese relativ hohe Leitfähigkeit wird in erster Linie das PVAC verantwortlich gemacht, da in ZnO bisher noch keine Löcherbeweglichkeit nachgewiesen werden konnte.

® : Handelsname von RCA

ABSTRACT

Up to now, in spite of thorough investigation, the basic photoelectric mechanisms for the ZnO-binder electrophotography are only partially understood. Conclusions have been based almost on experimental results from dark-decay or continous long-time light-decay of the surface potential V(t) following a negative corona charge-up in the dark. The present investigation deals with the still open answer to the question, to which extent even holes influence the basically negative electronic conductivity of "Electrofax"® layers. Furthermore, limitations of the discharge velocity, if present, are of interest especially in copy processing. For that reason, two separate sets of measurements were carried out on the same specimens: (a) V(t) simultaneously with the discharge current between photoconductor back electrode and ground potential, J(t), for continous long- and short-irradiation times ("electrophotographic-mode"), and (b) decay of V(t) in the dark following irradiation, the specimens not being charged-up previously (" photovoltage-mode "). The measurements allow at least partially some conclusions concerning basic electronic mechanisms.

For the investigations, the photoconductors were prepared similar to commercial "Electrofax". These photoconductors, finally about 25μm thick, consist of ZnO microcrystals mixed to a binder material, here polyvinylacetate (PVAC), by a ratio of 8 by weight. During preparation, sensitizing dyes (here Rhodamine B and Erythrosine) were added. However, the photoconductors differ from "Electrofax" by an insulating polyvinylidene-chloride (PVCL) layer, about 2μm thick, separating the photoconductor from a metal back contact to enhance charge retention in the dark especially when the photoconductor surface is charged positively. The specimens were irradiated in an H_2O-free atmosphere at a pressure of one bar and at temperatures of $+50^oC$, 0° C, and -50° C by radiation of 364 nm (approximately corresponding to the ZnO absorption edge at 380 nm), and of 514 nm (corresponding to the maximum absorption region of the dyes). In the electrophotographic mode, the irradiation time was varied between 750 ns and some s, and the specimens were thermally relaxed after each irradiation, whereas in the photovoltage mode several irradiation pulses of about 2s duration without intermediate relaxation, and 50μs single pulses were used.

The conventional electrophotographic measurements - herein designated as "quasi-d.c." measurements - were complemented by a.c. measurements resulting from chopping the electrostatic induction field of the surface charges to the measuring probe. Charging of localized areas of the photoconductor surface by a point corona provided some insight into the spacial reso-

lution of the detection of the surface potential, and hence lead to estimates for the uniformity of charge deposition. By means of capacitance measurements, the geometry of the electrostatic field between photoconductor-chopper-probe could be estimated.

A novel method for thickness measurements of thin films with rough surfaces consisting of a Michelson interferometer with monochromatic slopingly incident radiation was evolved. Its resolving power only depends on the diameter of the ZnO microcrystals, between 4000 and 8000 Å, causing the roughness.

From the temperature dependence of the photovoltage relaxation in the dark following irradiation, below the glass transition temperature of the PVAC at + 28° C, activation energies for charge carriers back-diffusing in the dark state after irradiation could be derived using a model for polycrystalline semiconductors, the model shown to be adequate here. For two typical specimens, the values for the activation energies are 0.42 and 0.44 eV, respectively. As supported by other investigations, this diminution of conductivity could be due to hopping of electrons between oxygen vacancies, the vacancies being present predominantly in the surface depletion layer of ZnO microcrystals, or between traps in the PVAC microfilm supposed to be present between these microcrystals. The density of the back-diffusing carriers was calculated from the changement in photovoltage to be $5 \cdot 10^9$ to $8 \cdot 10^9$ cm^{-3} only. The overall dark conductivity of the photoconductor of about $3 \cdot 10^{-13}$ $\Omega^{-1} cm^{-1}$ corresponding to this carrier density is about five powers of ten smaller than a second conductivity calculated to be about 10^{-8} $\Omega^{-1} cm^{-1}$, which conductivity is interpreted to be related to the bulk of the ZnO microcrystals. Irradiation induces a space charge, the depth of which of about half of the photoconductor thickness is shown to be reasonable by comparison with measurements of the 514 nm (parallel-diffuse) transparency carried out on the same specimens. The instantaneous photovoltages at the beginning of irradiation are supposed to be a combined effect of a change in the surface depletion layer width, of the "Dember effect", and of a change in an empirically estimated built-in space charge in the bulk of the photoconductor.

Complete discharge of the photoconductor charged-up to several 100 V resulted in peaks in J(t), which peaks could be attributed, by comparison to V(t) essentially still being unchanged at that moment, to charge carrier transit through the photoconductor. Drift mobilities, calculated from J(t) measurements, between 10^{-7} and 10^{-10} $cm^2/(V \cdot s)$ are shown to be in a significant way field- and temperature dependent. The temperature dependence lead to activation energies smaller than 0.3 eV (for holes) and 0.2 eV (for elec-

trons). These values can be compared to activation energies calculated by a model the field dependence not taking into account. These second values are about three times higher than the first ones. However, further estimations from features of the observed V(t) and J(t) confirm the relevant influence of traps in connection with the lower activations, which first values, in addition, compare well to the above mentioned oxygen vacancies. The estimations are: (a) In about 10% of all experimentally investigated conditionsonly, a significant more difficult transition of the surface carriers,drifting through the photoconductor during irradiation,over or through the photoconductor/PVCL insulator barrier is observed. (This has been interpreted from an observed kink in V(t)). (b) Evaluation of the lower activation energies by the Poole-Frenkel conduction model leads for an electronic steady-state to "zero-field" activation energies of 0.32 eV (for electrons) and 0.53 eV (for holes) which values compare well with the 0.4 eV calculated from the photovoltage relaxation. (c) Comparing the geometrical with the observed effective specimen capacitance, the two values agree within a factor of 2 for all of the experimentally investigated conditions. (d) In spite of using a modified criterion for reciprocity, the ZnO/PVAC layer essentially seems to be free from electrophotographic reciprocity failure, as already reported in an earlier investigation. From the relatively high sensitivity due to irradiation when positively charged, a maximum hole conductivity for the ZnO/PVAC photoconductor of $10^{-4}\Omega^{-1}cm^{-1}$ was calculated. Because of the fact that motion of holes in ZnO has not been reported up to now, this conductivity has to be associated with the PVAC.

® : trade mark of RCA