

УДК 772.93

**ФОТОРЕЦЕПТОРЫ ИЗ ТРИГОНАЛЬНОГО Se В СВЯЗУЮЩЕМ, ПОЛУЧЕННЫЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ SeO<sub>2</sub> ГИДРАЗИНОМ.****Н.И.ИБРАГИМОВ, З.М. АБУТАЛЫБОВА, В.Г. АГАЕВ***Институт Физики АН Азербайджана**370143, Баку, пр. Г. Джавида 33.**(Поступило 26.05.95)*

В статье приведены метод изготовления и результаты исследования фотозлектрических характеристик электрофотографических слоев из тригонального селена, полученного восстановлением двуокиси селена гидразином. ЭФ слои оказались биполярными и обладали следующими основными параметрами:  $U_{авч} \approx 4 \cdot 10^5$  В·см<sup>-1</sup>,  $\tau_{1/2} \approx 80$  с,  $S_{1/2} \approx 0,15$  (лк·с)<sup>-1</sup> и  $U_{осм} \leq 0,1 U_{авч}$ .

В последние годы широко привлекаются химические методы получения и обработки материалов, пригодных для целей электрофотографии. Эти методы обладают большими возможностями для направленного изменения свойств фотопроводников. Одним из важных преимуществ использования химических методов является и то, что конечный продукт получается более мелкодисперсным, чем при механическом дроблении, и нет необходимости в сепарации по размерам. Поскольку в электрофотографическом процессе участвуют только приповерхностные области частичек фотопроводника (в области собственного поглощения кванты света проникают на глубину ~1 мкм), то при химическом способе получения материал фотопроводника используется более эффективно и слои оказываются более однородными.

Тригональный *Se(t-Se)* известен как фотопроводник со спектральной чувствительностью, охватывающей почти всю видимую область. Обычно электрофотографические слои на основе *t-Se* изготавливают диспергированием его частичек в полимерном связующем и нанесением суспензии на проводящую подложку. Эти слои обладают высокими электрофотографическими параметрами. Основными их недостатками являются относительно низкие начальный потенциал на единицу толщины слоя  $E_0 \approx 2 \cdot 10^5$  В·см<sup>-1</sup> и время темнового полуспада  $\tau_{1/2} \approx 25$  с., что является следствием относительно высокой проводимости *t-Se*  $\sim 10^{-4} + 10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Для устранения вышеуказанных недостатков электрофотографических слоев из *t*-Se нами была проведена работа [1] по получению фоторецепторов на основе восстановленного *in situ* диэтилселенита. Способ восстановления в растворе связующего обладает тем преимуществом, что восстановленные частички селена не имеют возможности связываться в кластеры из-за пространственного их разделения молекулами связующего. Тогда как при обычном способе восстановления  $SeO_2$  образующиеся частички Se из-за высокой их химической активности способны объединяться в кластеры и даже в агрегации.

Известна работа [2], в которой для получения слоя,  $SeO_2$  *in situ* восстанавливается салициловым гидразидом до аморфного Se (*a*-Se) и последующей термокристаллизацией его в уже нанесенном слое. Полученные таким способом слои заряжаются до максимального темнового электрического поля  $\approx 3 \cdot 10^5$  В см<sup>-1</sup> при толщине слоя 7 мкм. Из-за отсутствия прямых данных в работе [2], о величинах остальных электрофотографических параметров можно судить только косвенно. Основным недостатком этих слоев является относительно низкая величина начального потенциала на единицу толщины.

Задачей данной работы являлось, с одной стороны, устранение вышеуказанных недостатков, присущих электрофотографическим слоям из *t*-Se, получаемым по обычной технологии диспергирования в связующем, и, во-вторых, поиск путей улучшения их параметров. С этой целью был проведен поиск подходящих восстановителей и методов очистки исходных компонентов реакции восстановления. В качестве восстановителей были испробованы реактивы: гидроксилламин солянокислый  $NH_2OH \cdot HCl$ ; дифениламин  $C_6H_5-NH-C_6H_5$ ; гидразин солянокислый  $N_2H_4 \cdot HCl$ ; гидразин-гидрат  $N_2H_4 \cdot H_2O$ ; гидразин безводный  $N_2H_4$ . Все эти реагенты оказались хорошими восстановителями  $SeO_2$ . Но наиболее перспективным из них оказался  $N_2H_4$  [3].

Реакция восстановления происходит по формуле :



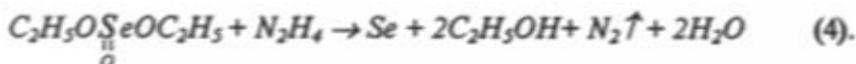
Однако до проведения указанной реакции, с целью очистки исходный  $SeO_2$  предварительно переводится в диэтилселенит по реакции:



Образующаяся вода переводит часть  $SeO_2$  в селенистую кислоту ( $H_2SeO_3$ ), которая в свою очередь взаимодействует с  $EtOH$  (этиловый спирт), также образуя диэтилселенит:



Полученный в результате реакции (2) и (3) раствор фильтруется для удаления нерастворимых примесей (1 этап очистки). Затем в раствор, содержащий диэтилселенит, добавляется бензол при непрерывном перемешивании и охлаждении. В результате образуется гелеподобная масса в растворе бензола и *EtOH*. После удаления последних получается чистый диэтилселенит (II этап очистки), который растворяется в этиловом спирте и перемешивается со спиртовым раствором поливинилбутирала (или другого связующего, растворимого в *EtOH*). Далее путем капельного добавления стехиометрического количества гидразина при интенсивном перемешивании раствора осуществляется процесс восстановления диэтилселенита до элементарного *Se* по реакции:



Происходит бурная экзотермическая реакция с выделением газообразного азота. Раствор приобретает красную окраску вследствие образования элементарного *Se*.

При проведении реакции восстановления необходимо подобрать такую скорость введения гидразина в раствор, чтобы обеспечить эффективный теплоотвод и предотвратить процесс коагуляции образующихся частичек *Se* в агрегации и получить коллоидный раствор из взвешенных в связующем полимере частичек фотопроводника. Оптимальной оказалась скорость введения гидразина 20 мкм/мин. При этом средний размер частичек *Se* оказался 7 мкм.

Полученная таким образом суспензия методом купающегося валика наносилась на алюминиевую подложку. Подложка предварительно обезжиривалась растворителями, протравливалась в 10% растворе *NaOH*, затем тщательно промывалась деионизованной водой и консервировалась в ацетоне (или *EtOH*) до нанесения суспензии. Изготовленный слой сушился в обычных условиях при 60°C в течение 1 часа, а для кристаллизации селена отжигался при 160°C в течение 2 часов. При этом слой из красноватого становится темносерым из-за перехода *a-Se* в тригональную форму в связующей матрице.

Основные электрофотографические параметры изготовленных указанным способом фоторецепторов изучались на электрометрической установке с вибрирующим у поверхности слоя электродом. Зарядка слоев осуществлялась в коронном разряде. Световые характеристики слоев измерялись экспонированием через фотозатвор с использованием лампы накаливания и нейтральных светофильтров. Спектраль-

ное распределение фоточувствительности электрофотографических слоев определялось с помощью монохроматора с градуированным источником освещения.

Результаты приводятся в таблице при различных соотношениях фотопроводник - связующее. Изучение спектрального распределения фоточувствительности полученных слоев показало, что ее граница простирается до  $\lambda \approx 750$  нм.

Таблица.

Основные параметры исследованных электрофотографических слоев.

Массовое соотношение фотопроводник - связующее	$d$ , мкм	$U_{\text{нач}} \cdot 10^5$ В·см <sup>-1</sup>		$\tau_{1/2}$ (с)		$U_{\text{ост}}/U_{\text{нач}}$ (%)		$S_{1/2}$ (лк·с) <sup>-1</sup>	
		+	-	+	-	+	-	+	-
1:4	18	4,8	4,8	150	175	10	10	0,05	0,05
1:2	16	4,1	4,1	110	110	10	10	0,08	0,08
1:1	16	3,8	3,7	82	80	10	10	0,15	0,15
2:1	17	2,8	2,8	25	20	6	5	0,30	0,32
3:1	18	1,8	1,1	20	18	0	0	0,36	0,30
4:1	20	1,5	1,1	16	12	0	0	0,40	0,26
5:1	21,8	1,0	0,8	12	9	0	0	0,40	0,23

(+ и - при положительной и отрицательной зарядке,  $d$  - средняя толщина слоев).

Сравнение с [2] позволяет прийти к заключению, что при получении электрофотографических слоев предложенным нами методом, независимо от полярности зарядки, удастся значительно повысить величину начального потенциала на единицу толщины слоя ( $U_{\text{нач}} \approx 4,0 \cdot 10^5$  В·см<sup>-1</sup>), время темнового полуспада ( $\tau_{1/2} \approx 80$  с) при достаточно высокой светочувствительности ( $S_{1/2} \approx 0,15$  лк<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) и низком остаточном потенциале ( $U_{\text{ост}} \leq 0,1 U_{\text{нач}}$ ). Вышеприведенные слои оказались биполярными тогда как слои, полученные обычным способом диспергирования  $t$ - $\text{Se}$  в связующем, заряжаются только положительно и по своим характеристикам значительно уступают предложенным в настоящей работе.

### Литература

1. Авт: свид. SU 1807442 AI.
2. Fuji Photo Film Co., Ltd. Jpn. Kokai, Tokyo Koho 81, 09.754 (Cl. G03G5/08), 1981.
3. Коровин Н.В. Гидразин 1980, Химия, М.

N.I. İbrahimov, Z.M. Abutalıbova, V.H. Ağayev

### SELEN İKİOKSİDİNİN HİDRAZİN LƏ REDUKSİYASINDAN ALINMIŞ TRİQONAL Se ƏSASINDA FOTORESEPTORLAR

Məqalədə  $SeO_2$ -nin hidrazinlə reduksiyasından alınmış triqonal selen əsasında elektrofotoqrafiya təbəqələrinin hazırlanma metodu və onların fotoelektrik xassələrinin tədqiqinin nəticələri verilmişdir. Fotoreseptorların əsas üstünlüyü onların bipolar olmasıdır və parametrləri aşağıdakılardır:  $U_{\text{max}} \approx 4 \cdot 10^5 \text{ V}\cdot\text{sm}^{-1}$ ,  $\tau_{1/2} \approx 80 \text{ s}$ ,  $S_{1/2} \approx 0,15 \text{ (lk}\cdot\text{s)}^{-1}$  və  $U_{\text{qatq}} \leq 0,1 U_{\text{max}}$ .

N.I. İbrahimov, Z.M. Abutalıbova, V.G. Agaev

### TRIGONAL $Se$ PHOTORECEPTORS IN BINDER, OBTAINED BY REDUCTION OF $SeO_2$ BY HYDRAZINE.

In this paper is given the method of forming and the results of investigation of electrophotographic layers photoelectric characteristics of trigonal selenium, obtained by diethylselenite reduction by hydrazine. EP layers were found to be bipolar and has the following parameters:  $U_{\text{in}} \approx 4 \cdot 10^5 \text{ V}\cdot\text{sm}^{-1}$ ,  $\tau_{1/2} \approx 80 \text{ s}$ ,  $S_{1/2} \approx 0,15 \text{ (lk}\cdot\text{s)}^{-1}$  and  $U_{\text{ext}} \leq 0,1 U_{\text{in}}$ .