

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ CdInGaS₄ ОТЖИГОМ ФОТОПРОВОДНИКА В ПАРАХ СЕРЫ

Н.И. ИБРАГИМОВ, В.Г. АГАЕВ, З.М. АБУТАЛЫБОВА, Н.Б. СОЛТАНОВА

Институт Физики АН Азербайджана

370143, г. Баку, пр. Г. Джавида, 33

Интегральная светочувствительность электрофотографических слоев на основе CdInGaS₄ в связующем повышена в ≥ 3 раз ($S_{\text{инт}}=0,04$ (Лк·с)⁻¹) сенсibilизацией фотопроводника термообработкой в парах серы при 850 °С в течение 5 час.

В последние годы наряду с халькогенидными стеклами (аморфный Se, сплавы Se-Te, As₂S₃, As₂Se₃ и т.д.), в электрофотографии широко используются и соединения типа A^{II}B^{VI}, A^{II}B₂C₄^{VI} и др. Впервые соединения типа A^{II}B₂C₄^{VI} было получено Ханом и сотрудниками [1], а рассматриваемое нами в настоящей работе соединение CdInGaS₄ было синтезировано Шандом [2].

Как известно [3, 4], синтез монокомпонентных соединений сопряжен с трудностью сохранения стехиометрии, особенно в случае легкой летучести одного из компонент (напр., халькогена). К тому же в ряде случаев имеет место полиморфизм и перитектический характер реакции образования соединения.

Используемые нами исходные компоненты имели следующую чистоту: In (99,999%), Cd (99,99%), Ga (99,999%) и S (99,999%). Они в стехиометрическом соотношении загружались в очищенные кварцевые ампулы, которые откачивались до $p < 10^{-2}$ Па. Процесс синтеза CdInGaS₄ хотя и начинается при $T < T_{\text{пл}}=970$ °С, но протекает бурно с большим тепловыделением (свечением). После завершения реакции температура кварцевой ампулы с продуктом сразу же повышалась до $T=985$ °С $> T_{\text{пл}}$ и осуществлялась переплавка слитка (в течение ~1,5 час), после чего температура понижалась до 700 °С со скоростью 0,3 град/с и медленно до $T_{\text{комн}}$.

Как известно [4], все полупроводниковые соединения обладают более или менее протяженной областью гомогенности, т.е. способны растворять в себе какой-либо из компонентов сверх стехиометрии. Любые отклонения от стехиометрического состава сказываются на свойствах, включая фотоэлектрические. В случае CdInGaS₄ отклонение от стехиометрии обусловлено летучестью серы, что приводит к образованию вакансий по халькогену. И как показали наши измерения, в результате этого темновое удельное сопротивление уменьшается на порядок и более.

Предотвратить изменение состава соединения за счет летучести халькогена или создать избыток последнего можно либо выращиванием монокристаллов соединения при внешнем давлении паров летучего компонента, равном давлению диссоциации при температуре роста, либо изотермическим отжигом под избыточным давлением его паров (в пределах его растворимости в данном соединении) [4, 5].

Кристаллы CdInGaS₄ выращивались газотранспортным методом [5] (в качестве транспортирующего агента использовался йод). Отбирались кристаллики с одной и той же зоны кристаллизации, измельчались в шаровой мельнице до среднего размера зерна 10 мкм. Затем поро-

шок подвергался отжигу в горизонтально расположенных кварцевых ампулах, которые откачивались до $p < 10^{-2}$ Па и содержали серу марки ОСЧ16-5 в количестве $n = 0 \pm 0,08$ г на 1 см³ объема ампулы.

Термическая обработка складывалась из трех последовательных операций: нагрев до заданной температуры (200+900 °С) за 3 часа, выдержка при данной температуре 3+10 час и последующее медленное охлаждение до комнатной температуры. Наиболее оптимальным оказалась термическая обработка при $T=850$ °С в течение 5 час, медленное охлаждение обеспечивалось высокой инерционностью печи. Полученный таким образом порошок служил исходным материалом для изготовления электрофотографического слоя методом диспергирования в связующем. В качестве подложки использовалась алюминиевая фольга (толщиной 150 мкм), очищенная методом травления в растворе КОН. Связующей средой был раствор поливинилбутирала (ПВБ марки ПШ) в EtOH. При изготовлении электрофотографического слоя важным является подбор соотношения полупроводник-связующее. Так, при увеличении содержания связующего в слое улучшаются темновые характеристики (растет $U_{\text{нач}}$ и $\tau_{1/2}$), но резко ухудшается светочувствительность и растет остаточный потенциал. Увеличение же содержания полупроводника в слое приводит к уменьшению $U_{\text{нач}}$ и $\tau_{1/2}$, хотя и растет интегральная фотоувствительность и уменьшается остаточный потенциал. Наиболее оптимальным соотношением полупроводник-связующее оказалось 5:1, при котором слои заряжаются до $U_{\text{нач}} \geq 800$ В, $\tau_{1/2} \geq 20$ с, $S_{\text{инт}} \geq 0,01$ (Лк·с)⁻¹ и остаточный потенциал не превышает $0,1 \cdot U_{\text{нач}}$. Количеством растворителя варьируется вязкость суспензии и тем самым толщина фоторецептора. После нанесения слоев методом купающегося валика они сушились в обычных условиях в течение 20 час, а затем при температуре 100 °С в течение 1 часа. Средняя толщина слоев составляла 15 мкм.

Измерение основных электрофотографических параметров этих слоев проводилось бесконтактным методом [6], на изготовленной нами электрометрической установке с вибрирующим у поверхности слоя электродом. Электризация слоев проводилась в коронном разряде, экспонирование осуществлялось лампой накаливания с использованием нейтральных светофильтров и фотозатвора, что обеспечивало точное фиксирование времени экспонирования.

Исследования показали, что электрофотографические слои из исходного (не отожженного в парах серы) CdInGaS₄ в связующем являются биполярными, заряжаются до потенциала 40 В/мкм, имеют малую скорость темновой ре-

лаксации потенциала ($\tau_{1/2} \geq 40$ с), высокую разрешающую способность (20 лин/мм), но интегральная светочувствительность их мала ($\leq 0,01$ Лк·с)⁻¹ и им необходима темновая адаптация. Нами предпринимались попытки сенсibilизации фоточувствительности органическими красителями (флуоресцеин, бромфеноловый синий, эритрозин, родамин и др.), однако это не привело к существенному увеличению фоточувствительности. Поэтому велся поиск других способов сенсibilизации фоточувствительности, из которых наиболее эффективным оказался высокотемпературный отжиг в парах серы.

Изучение электрофотографических слоев на основе CdInGa₄, сенсibilизированного отжигом в парах серы, показало, что они в темновой адаптации не нуждаются, более того у них обнаруживается значительное изменение основных электрофотографических параметров.

На рис.1 приведена зависимость начального потенциала U_n (спустя 2 с после зарядки) от количества серы n в мг на 1 см³ объема ампулы. Как при положительной (кривая 1), так и при отрицательной зарядке (кривая 2) U_n составляет 750 В у слоев из исходного неотожженного в парах серы фотопроводника. После отжига U_n возрастает, достигая 950 В при $n \approx 50$ мг/см³ и несколько спадая с дальнейшим ростом n . Биполярность электрофотографических слоев при этом сохраняется.

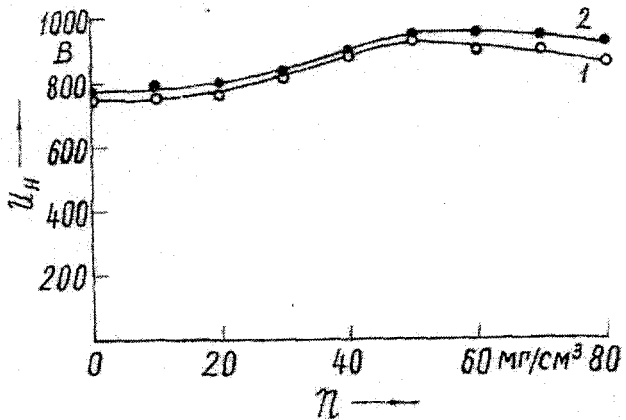


Рис. 1. Зависимость начального потенциала U_n ЭФ слоев из CdInGa₄ в связующем от n (1,2 - при положительной и отрицательной электризации, соответственно).

Время темнового полуспада потенциала $\tau_{1/2}$ в слоях из неотожженного фотопроводника составляет 20 с для обеих полярностей зарядки (рис. 2). С сенсibilизацией в парах серы $\tau_{1/2}$ монотонно возрастает до значения в 2,5 раза больше исходного при $n \approx 50$ мг/см³ и несколько спадает с дальнейшим ростом n , но остается в пределах 40 с.

Из приведенного на рис. 3 графика зависимости остаточного потенциала для обеих полярностей зарядки (в относительных единицах $U_{ост.}/U_n$) от n видно, что если в слоях из неотожженного в парах серы CdInGa₄ $U_{ост.}/U_n = 0,09$, то с сенсibilизацией $U_{ост.}/U_n$ уменьшается до 0,04 при $n = 50$ мг/см³ и несколько возрастает с последующим увеличением n .

Результаты измерения интегральной светочувствительности $S_{инт.}$ (по полуспаду потенциала) представлены

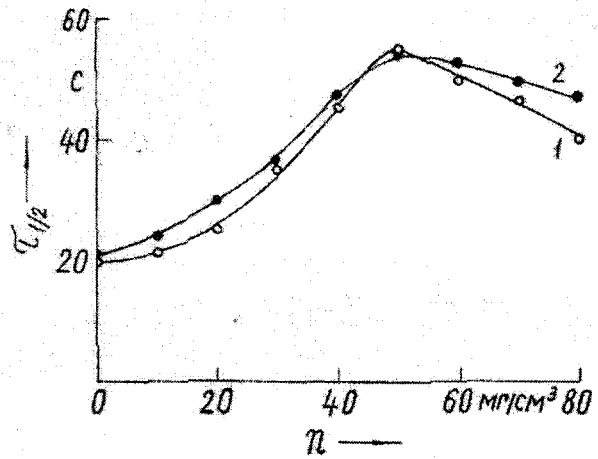


Рис. 2. Зависимость времени темнового полуспада $\tau_{1/2}$ потенциала ЭФ слоев из CdInGa₄ в связующем от n (1,2 - при положительной и отрицательной электризации, соответственно).

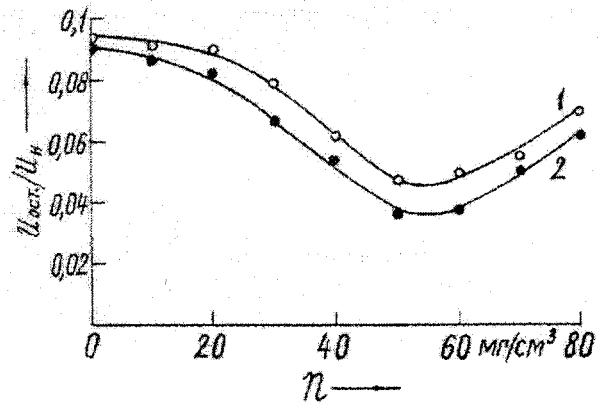


Рис. 3. Зависимость $U_{ост.}/U_n$ ЭФ слоев из CdInGa₄ в связующем от n (1,2 - при положительной и отрицательной электризации, соответственно).

на рис. 4. У электрофотографических слоев на основе не-сенсibilизированного CdInGa₄ $S_{инт.} \leq 0,01$ (Лк·с)⁻¹ при

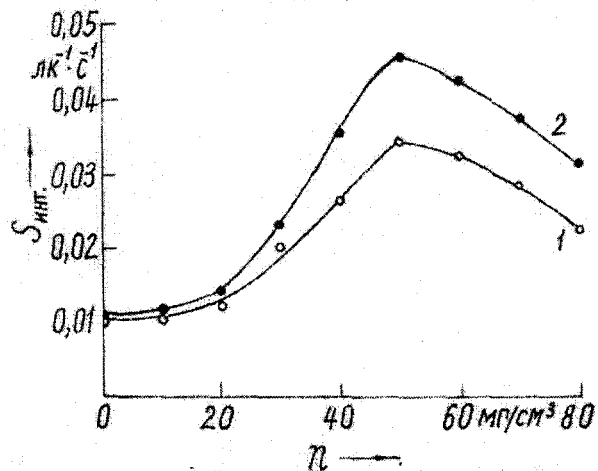


Рис. 4. Зависимость интегральной светочувствительности $S_{инт.}$ ЭФ слоев из CdInGa₄ в связующем от n (1,2 - при положительной и отрицательной электризации, соответственно).

положительной и отрицательной зарядке. При сенсibilизации фоточувствительности CdInGaS_4 в парах серы происходит существенное возрастание светочувствительности слоев. Так, $S_{\text{инт.}}$ при положительной электризации слоев (кривая 1) достигает $0,033 \text{ (Лк}\cdot\text{с)}^{-1}$ при $n = 50 \text{ мг/см}^3$ и с дальнейшим ростом n убывает. Еще большие изменения в светочувствительности наблюдаются при отрицательной зарядке слоя. В этом случае $S_{\text{инт.}}$ достигает величины $0,045 \text{ (Лк}\cdot\text{с)}^{-1}$ при $n = 50 \text{ мг/см}^3$ и несколько спадает с дальнейшим ростом n .

Таким образом, отжиг порошкообразного CdInGaS_4 в парах серы при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 час. приводит к заполнению вакансий решетки по халькогену и вследствие этого к существенному увеличению электрофотографической светочувствительности ≥ 3 и ≥ 4 раз при положительной и отрицательной зарядке фоторецептора, соответственно. Одновременно с этим имеет место улучшение и всех остальных параметров фоторецепторов.

- [1] *H.Hahn, G.Frank, W.Klingler, A.Stoerger and I.Stoerger. Z. anorg. allg. Chem., 1955, 279, p. 241.*
- [2] *W.A.Shand. Phys. Stat. Sol.(a), 1970, v.3, №1, p.K77.*
- [3] *Н.А.Грюнова. Сложные алмазоподобные полупроводники. 1968, М., Изд. "Советское радио", с.170.*
- [4] *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. 1975, М., Изд. "Наука", с.32.*

- [5] *Н.Шефер. Химические транспортные реакции. 1964, М., Изд. "Мир", с.189.*
- [6] *В.И.Гайдялис, Н.Н.Маркевич, Э.А.Монтримас. Физические процессы в электрофотографических слоях ZnO. 1968, Вильнюс, Изд. "Минтис", с.85.*

N.İ. İbrahimov, V.H. Ağayev, Z.M. Abutalibova, N.B. Soltanova

FOTOKEÇİRİCİNİ KÜKÜRD BUXARINDA TERMİK İŞLƏMƏKLƏ CdInGaS_4 ƏSASLI ELEKTROFOTOQRAFIYA LAYLARININ FOTOHƏSSASLIĞININ SENSİBİLİZASIYASI

Əlaqələndiricidə CdInGaS_4 əsaslı elektrofotografik layların inteqral fotohəssaslığı, fotokeçiricinin kükürd buxarı mühitində $850 \text{ }^\circ\text{C}$ temperaturda 5 saat müddətində termik işlənməsi yolu ilə sensibilizasiyanın nəticəsində ≥ 3 dəfə artırılmışdır.

N.I. Ibragimov, V.G. Agayev, Z.M. Abutalybova, N.B. Soltanova

SENSITIZATION OF THE FOTOSENSITIVITY OF ELECTROPHOTOGRAPHIC LAYERS BASED ON CdInGaS_4 HEAT TREATMENT OF FOTOCONDUCTOR IN THE SULPHUR VAPOUR

Integral photosensitivity of electrophotographic layers on the base of CdInGaS_4 in the binder was increased in ≥ 3 times [$S_{\text{int}}=0,04 \text{ (Lk}\cdot\text{s)}^{-1}$] by sensitization of photoconductor by heat treatment in sulphur vapour at $850 \text{ }^\circ\text{C}$ during 5 hours.