

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ РАСШИРЕНИЯ ОБЛАСТИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЁВ CdInGaS₄

Н.И. ИБРАГИМОВ, В.Г. АГАЕВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
Az 1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, 33.*

Qabaqcadan xlorla kimyəvi leqirə etməklə CdInGaS₄ kristallarının eritrozinslə sensibilizasiyasının və bunun nəticəsində fotonəssaslığı $\lambda \geq 600$ nm-dək genişləndirilmiş elektrofotoqrafiya laylarının alınmasının mümkünlüyü göstərilmişdir.

Предварительным химическим легированием хлором удалось осуществить sensibilizацию CdInGaS₄ эритрозином и на этой основе изготовить электрофотографические слои с расширенной до $\lambda \geq 600$ нм областью фоточувствительности.

Preliminary chemical alloying chlorine possible to carry out sensibilization CdInGaS₄ erythroazine and on this basis to produce electrophotographic layers with expanded up to $\lambda \geq 600$ nanometers area of photosensitivity.

В связи с широким использованием электрофотографических (ЭФ) слоёв возникает необходимость в усовершенствовании существующих и создании новых фоторецепторов. При этом важным критерием является фоточувствительность в видимой и особенно в красной области спектра.

Одним из методов расширения области спектральной фоточувствительности ЭФ слоёв и тем самым повышения интегральной фоточувствительности является спектральная sensibilizация внутреннего фотоэффекта [1]. Явление спектральной sensibilizации заключается в появлении в фотополупроводнике дополнительной фоточувствительности в области поглощения адсорбированного на нём красителя. Это является основным способом управления спектрами фоточувствительности ЭФ материалов. Так, на основе sensibilizированной красителями окиси цинка были разработаны ЭФ бумаги, ставшие затем, наряду с селеновыми слоями, основными ЭФ материалами. Кроме того, всё более широкое применение получили прозрачные ЭФ слои на основе sensibilizированных красителями полимерных фотополупроводников. Указанным способом оказывается возможным расширить область их фоточувствительности от видимой до ближней ИК – областей спектра.

Sensibilizированный красителями фотоэффект представляет собой пока единственное известное явление, в котором энергия фотовозбуждения органических молекул используется для образования свободных носителей зарядов с квантовым выходом, близким к единице. Это и определяет значительный теоретический и практический интерес к sensibilizированному фотоэффекту.

Следует различать по крайней мере три разных типа sensibilizации фотополупроводников красителями. Первый из них реализуется тогда, когда молекулы sensibilizатора находятся в адсорбированном состоянии на поверхности фотополупроводника. Второй тип sensibilizации имеет место при равномерном по всему объёму распределении молекул sensibilizатора. Этот случай реализуется при sensibilizации красителями молекулярных органических фотополупроводников. Третий тип sensibilizации – инъекционная sensibilizация, осуществляемая на контакте слоя

красителя со слоем фотополупроводника. Указанные типы sensibilizации могут существенно различаться по свойствам и механизмам фотопроцессов, лежащих в их основе, и в дальнейшем мы будем рассматривать первый тип sensibilizации.

Как известно [1], эффективность (степень) спектральной sensibilizации оценивается отношением величин фотопроводимости в максимумах полос в спектрах sensibilizированной и собственной чувствительности окрашенного слоя фотополупроводника при одинаковом числе падающих фотонов. Следует отметить, что среди исследованных к настоящему времени фотополу-проводников способность к sensibilizации красителями обнаружена лишь у немногих из них. Эффективная sensibilizация получена на галогенидах (AgBr, AgI, TeBr, TlCl, TlI) и окислах (ZnO, PbO) и на ряде органических соединений (поливинилкарбазол, полиэпоксипропилкарбазол и др.). Эффективность sensibilizации фотоэффекта ZnO, AgHal и TlHal красителями достигает 70 – 80 % собственной чувствительности полупроводника. У остальных полупроводников (напр., CdS, ZnS) эффективность sensibilizации фотопроводимости составляет 2 – 3 %. Этот эффект sensibilizации специфичен и зависит от природы полупроводника, свойств красителя, его состояния в адсорбированном слое и присутствия газов и паров, обладающих электронно-акцепторными свойствами.

Одной из основных задач во всей проблеме sensibilizации является нахождение путей перевода несensibilizированного фотополупроводника в sensibilizированный. Естественно, при изучении возможностей спектральной sensibilizации наиболее подходящими объектами являются прежде всего широкозонные фотополупроводники, длинноволновый порог фоточувствительности которых до окрашивания расположен вблизи 400 – 500 нм.

В данной работе для изучения вышеуказанной проблемы нами выбран фотополупроводник CdInGaS₄ с шириной запрещённой зоны $E_g \approx 2,56$ при 300K. Монокристаллы указанного фотополупроводника были получены методом химической транспортной реакции. На спектральной зависимости фототока максимум

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ РАСШИРЕНИЯ ОБЛАСТИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ...

собственной чувствительности находится при 450 нм, а примесной при 530 нм (рис.1).

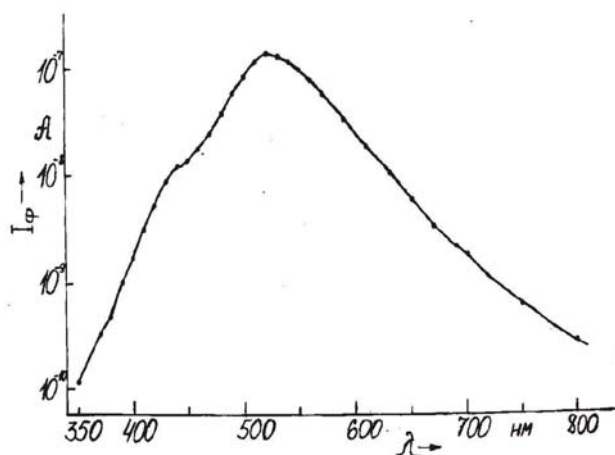


Рис.1. Спектральная зависимость фототока монокристалла CdInGaS₄ при 300 К.

ЭФ слои на основе соединения CdInGaS₄ в связующем (раствор поливинилбутирала в этиловом спирте) электризуются в коронном разряде до потенциала $U_H \approx 900$ В, являются биполярными, имеют малую скорость темновой релаксации ($\tau_{1/2} = 30 \div 40$ с) и высокую разрешающую способность (≈ 20 мин/мм). Но их интегральная фоточувствительность (по критерию полуспада потенциала) низка и составляет $\approx 0,004$ (Лк·с)⁻¹.

Сенсибилизация фоточувствительности ЭФ слоёв из CdInGaS₄ в связующем органическими красителями различных классов общепринятыми способами не привели к существенному увеличению фоточувствительности. Поэтому проводились исследования с целью нахождения других способов, обеспечивающих повышение фоточувствительности.

В результате апробации различных вариантов было установлено, что для эффективной сенсибилизации фоточувствительности необходимо предварительно создать в запрещённой зоне фотополупроводника соответствующие локальные уровни. Так, в работе [2] показано, что в исходных кристаллах ZnS и CdS, обладавших высокой фотопроводимостью в области полос их собственного поглощения, эффект сенсибилизации красителями полностью отсутствовал. Но после введения в их решётки ионов хлора, создающих мелкие донорные уровни в этих кристаллах, данные фотополупроводники становились хорошо сенсибилируемыми. Как отмечалось выше, прямая сенсибилизация красителями кристаллов CdInGaS₄ оказалась безуспешной. Ситуация существенно

изменялась лишь после предварительного введения в CdInGaS₄ примеси хлора, и только при этом удалось осуществить сенсибилизацию красителями.

Химическое легирование хлором приповерхностных областей мелкодисперсных частичек CdInGaS₄ производилось путём обработки их в растворе соответствующего легирующего компонента. Преимущество этого метода перед традиционными высокотемпературными заключается в том, что конечный продукт получается в виде мелкодисперсного порошка, приповерхностная область частичек которого оказывается обогащённой примесью, т.е. именно та область, куда может проникать свет при экспонировании. Основная толща частичек порошка CdInGaS₄ остаётся нелегированной.

Перед химическим легированием CdInGaS₄ дробился в шаровой мельнице до среднего размера частичек ≈ 10 мкм. Этот материал являлся исходным и после введения различных органических красителей использовался для изготовления ЭФ слоёв в связующей среде.

В качестве сенсибилизатора выбран эритрозин, полоса поглощения которого в спиртовом растворе находится вблизи 500 ÷ 600 нм. Выбор эритрозина обусловлен тем, что полоса его поглощения не перекрывается с примесным поглощением CdInGaS₄.

Введение красителя в суспензию осуществляется в процессе совместного диспергирования компонентов за 30 мин. до его завершения. Полученная суспензия наносилась методом купающего валика на подложки из Al фольги толщиной 150 мкм. Подложки предварительно обезжировались и протравливались. Толщина полученных слоёв составляла $\approx 15 \div 20$ мкм. Изготовленные слои сушились сначала в обычных условиях 24 часа, а затем при 70°C в течение 30 мин.

ЭФ параметры слоёв исследовались на электрометрической установке с вибрирующим над поверхностью слоя электродом [3,4]. Зарядка слоёв осуществлялась в коронном разряде. Световые характеристики измерялись экспонированием через фотозатвор с использованием лампы накаливания и нейтральных светофильтров. Спектральное распределение фоточувствительности (S_λ) ЭФ слоёв определялось в интервале $\lambda = 400 \div 900$ нм. Источник освещения был проградуирован радиационным компенсированным термоэлементом РТН – 30.

В таблице показаны некоторые ЭФ параметры слоёв на основе CdInGaS₄ без и с введённым эритрозином. При его оптимальной концентрации 0,3 мг/г все указанные в таблице параметры слоя улучшаются и интегральная фоточувствительность существенно растёт (рис.2).

Начальный потенциал, В		Время темнового полуспада потенциала		Интегральная фоточувствительность (Лк·с) ⁻¹		Остаточный потенциал, В	
+	-	+	-	+	-	+	-
Без эритрозина							
850	900	30	40	0,004	0,004	120	110
С эритрозином							
780	800	45	50	0,025	0,030	65	60

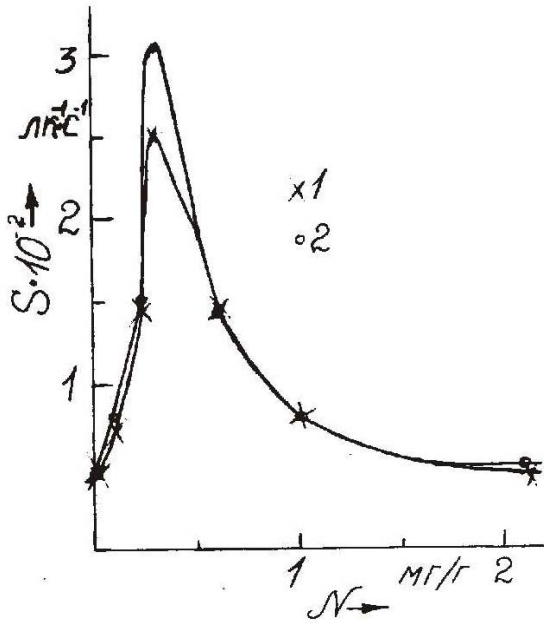


Рис.2. Зависимость интегральной фоточувствительности ЭФ слоёв CdInGaS₄ от концентрации эритрозина. 1 – при положительной, 2 – отрицательной электризации.

На рис.3 приведено спектральное распределение фоточувствительности ЭФ слоёв из чистого (кривая 1) и сенсibilизированного эритрозином CdInGaS₄ (кривая 2). Видно, что в слоях с эритрозином наряду с максимумом, связанным с собственным поглощением, наблюдается максимум в области 550 ÷ 600 нм, связанный с эритрозином.

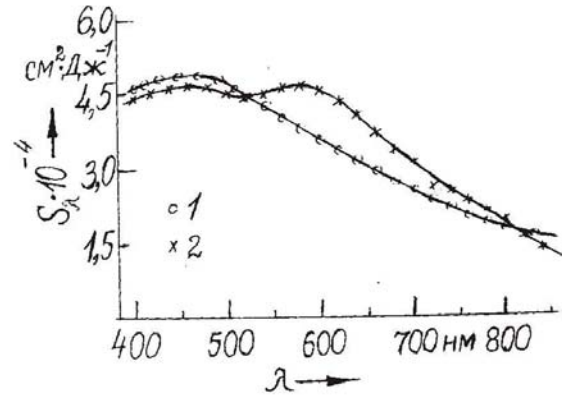


Рис.3. Спектральное распределение ЭФ чувствительности слоёв CdInGaS₄. 1 – чистый, 2 – сенсibilизированный 0,3 мг/г эритрозином

Повышение интегральной фоточувствительности обусловлено расширением чувствительности слоёв в длинноволновую область спектра. Результаты проведённых исследований наводят на мысль, что в процессе химического легирования хлор, вступая во взаимодействие с фотополупроводником, вероятно замещает атомы серы или заполняет её вакансии в кристаллической решётке и тем самым создаёт донорные центры в CdInGaS₄ под С – зоной. При этом реализуются условия для связывания молекул красителя. Квант света, поглощаясь молекулой красителя, или возбуждая её, создаёт предпосылки для генерации носителей, которые и вносят вклад в увеличение фоточувствительности.

[1]. И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. Сенсibilизированный фотоэффект. 1980, М., Изд. «Наука», с.211.
 [2]. И.А. Акимов. ДАН СССР, 1980, т.251, № 2, с.135.

[3]. Н.И. Ибрагимов, В.Г. Агаев, З.М. Абуталыбова, Н.Б. Солтанова. Физика, 2001, т.VII, № 2, с.32.
 [4]. Н.И. Ибрагимов, В.Г. Агаев, Н.Б. Солтанова. Физика, 2003, т.IX, № (3,4) с.41.

Daxil olunub: 01.07.2007