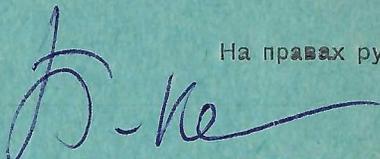


АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
имени Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи



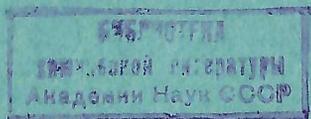
ШЕЛКОВА АННА ФЕОДОСЬЕВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И
РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЫШЬЯКА ДЛЯ ЦЕЛЕЙ
ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИИ**

(02.00.01 - неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



МОСКВА, 1979

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте электрографии и ИОНХ АН СССР.

Научные руководители: доктор химических наук
С.А. Дембовский
кандидат химических наук
Г.З. Виноградова

Научный консультант: кандидат физико-математических наук
С.А. Таурайтене

Официальные оппоненты: доктор технических наук
профессор Б.Т. Коломиец
доктор химических наук
профессор В.Б. Лазарев

Ведущая организация: Институт прикладной физики АН ИССР

Автореферат разослан " 6 " марта 1979г.

Защита диссертации состоится " 12 " апреля 1979г.

в 10 часов на заседании специализированного совета
К.002.37.02 по химии и технологии неорганических веществ при
Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии
им.Н.С. Курнакова АН СССР

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы АН СССР, Москва, Ленинский проспект, 31

Отзывы в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направ-
лять по адресу: П17071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31,
ИОНХ АН СССР, Ученому секретарю совета

Ученый секретарь совета
кандидат химических наук


В.П. Данилов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Огромный поток различного рода информационного материала вызывает необходимость его оперативной записи, регистрации, размножения, хранения и представления потребителю. Дефицит, дороговизна серебра, низкая производительность и трудоемкость получения изображения методами галогидосеребряной фотографии стимулировали создание новых способов получения изображения. Наиболее эффективным из них является электрофотография, позволяющая прежде всего значительно повысить производительность аппаратуры, а также многократно использовать относительно дешевые электрофотографические материалы.

Получившие широкое распространение электрофотографические слои (ЭФС) на основе селена по своим техническим возможностям не удовлетворяют современным требованиям относительно величины интегральной фоточувствительности и области её спектрального распределения, климатостойчивости, стабильности свойств, а также технологичности изготовления.

Развитие и становление направления по применению халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) в различных областях техники во многом обязано трудам Б.Т.Коломийца и его школы, которые первые указали на перспективность применения As_2Se_3 для целей электрофотографии.

Первые работы по исследованию свойств слоев As_2Se_3 заключались, в основном, в определении особенностей механизмов их темновой и световой разрядки. Из физико-химических факторов процесса получения слоев методом вакуумной конденсации было исследовано только влияние температуры подложки на предельный потенциал зарядки, скорость спада потенциала в темноте,

интегральную фоточувствительность и её спектральное распределение / I /.

Однако для разработки технологии изготовления цилиндров с фотопроводниковым покрытием As_2Se_3 , применяемых в качестве промежуточных носителей записи в электрофотографической аппаратуре, необходимо было провести комплексное исследование зависимости целого ряда различных свойств слоев As_2Se_3 не только от температуры подложки, но и таких важнейших факторов, как скорость конденсации и материал подложки.

С другой стороны, данные исследования позволили бы при условии определения зависимости свойств слоев от механизма их образования, прогнозировать оптимальные условия получения электрофотографических слоев на основе ХСП других составов, выбор которых до настоящего времени проводился только эмпирическим путем.

Для перспективного развития электрофотографии и расширения областей её применения нужны слои, обладающие другими свойствами по сравнению со слоями As_2Se_3 . Особенно актуальным является создание электрофотографических слоев на основе ХСП с ещё большей фоточувствительностью, чем слои As_2Se_3 ; обладающих фоточувствительностью при освещении непосредственно фотопроводникового слоя и через прозрачную подложку; обладающих определенной величиной фоточувствительности при частичной прозрачности в видимой области спектра. Однако, описанные в литературе критерии, основанные на констатации необходимых физических свойств полупроводников, являются ориентирами, которые показывают только принципиальную пригодность материала для электрофотографии. В то же время они не позволяют вести направленный поиск материалов при создании электрофотографических слоев с определенными свойствами. Недостаток предшествующих

щих работ заключался в том, что при разработке новых слоев выбор их составов, а также разработка технологии проводилась только путем эмпирического подбора.

Целью работы являлось:

1. Изучение зависимости физико-химических, электрических и фотоэлектрических свойств слоев As_2Se_3 от условий их получения и выяснение механизма их образования. Установление взаимосвязи между свойствами слоев As_2Se_3 и механизмом их образования.

2. Разработка технологии изготовления электрофотографических цилиндров с покрытием As_2Se_3 , предназначенных для эксплуатации в аппаратуре различного целевого назначения.

3. Разработка критериев выбора композиций для создания высокочувствительных электрофотографических слоев на основе ХСП с учетом их состава, свойств и структуры.

Основные задачи исследования. В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать зависимости физико-химических, электрических и фотоэлектрических свойств слоев As_2Se_3 от условий их получения. Установить механизм образования слоев As_2Se_3 .

2. Исследовать кинетику поверхностной кристаллизации стеклообразных слоев As_2Se_3 . Выяснить влияние кристаллической фазы на электрофотографические свойства слоев As_2Se_3 .

3. Исследовать фазовые равновесия в системах $As_2S_3 - Sb_2S_3$ и $As_2Se_3 - Sb_2Se_3$.

4. Исследовать свойства и структуру стекол в системе $As_2S_3 - Sb_2S_3$.

5. Исследовать зависимости электрофотографических свойств слоев на основе систем $As_2S_3 - Sb_2S_3$, $As_2Se_3 - Sb_2Se_3$ и $As_2S_3 - As_2Se_3$.

Научная новизна.

1. Впервые проведено комплексное исследование влияния основных физико-химических факторов процесса получения слоев As_2Se_3 на их электрические, фотоэлектрические параметры, световую усталость, инжекционные свойства поверхности, адгезию, микротвердость, плотность и старение.

2. Установлена зависимость свойств слоев As_2Se_3 от механизма их образования. На основе этой зависимости впервые определены условия получения слоев ХСН с оптимальными свойствами для целей электрофотографии.

3. Определены кинетические параметры процесса поверхностной кристаллизации стеклообразных слоев As_2Se_3 при изотермическом отжиге и влияние на них предварительной обработки некоторыми органическими веществами. Исследовано влияние степени закристаллизованности поверхности стеклообразных слоев As_2Se_3 на их электрофотографические свойства.

4. Впервые сформулированы физико-химические критерии выбора ХСН для создания электрофотографических слоев с определенными свойствами и на их основе определены оптимальные композиции.

5. Установлен эвтектический характер взаимодействия компонентов в системе $As_2S_3 - Sb_2S_3$ и $As_2Se_3 - Sb_2Se_3$. Объяснены причины, способствующие наличию в этих системах весьма обширных областей стеклообразования.

Практическая ценность.

1. Впервые разработана и внедрена в производство отечественная технология изготовления электрофотографических цилиндров с покрытием As_2Se_3 , предназначенных для эксплуатации в аппаратуре различного целевого назначения.

2. Установлены оптимальные условия получения электрофо-

тографических слоев на основе ХСП других составов, базирующиеся на выявленной зависимости свойств слоев As_2Se_3 от механизма их образования, что позволяет значительно сократить объем исследований при разработке новых слоев.

3. Определена возможность прогнозирования кинетических параметров процесса получения стеклообразных слоев ХСП других составов, основанная на установленных различиях между кинетическими параметрами процесса поверхностной кристаллизации слоев и объемной кристаллизации As_2Se_3 .

4. На основе халькогенидных стеклообразных полупроводников создан ряд новых слоев, перспективных для решения различных задач электрофотографии.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Всесоюзном совещании "Электрофотографические копировально-множительные аппараты и материалы к ним" (Вильнюс, 1970); I Всесоюзном совещании по применению мышьяка и его соединений (Тбилиси, 1976); Международных конференциях "Аморфные полупроводники '76" (Балатонфюред, ВНР, 1976); и "Аморфные полупроводники '78" (Пардубице, ЧССР, 1978); Всесоюзном совещании "Повышение технического уровня и качества электрофотографических аппаратов и материалов" (Вильнюс, 1978).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 работ и получено авторское свидетельство.

Объем работы. Диссертационная работа изложена на 110 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка, 12 таблиц и состоит из введения, шести глав, основных выводов, списка литературы из 214 наименований и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность работы и сформулированы основные задачи исследования.

Первая глава посвящена обзору литературы. В ней излагаются требования к материалам, пригодным для создания электрофотографических слоев и обосновывается выбор составов ХСП для получения ЭФС с определенными свойствами. В обзоре рассматриваются диаграммы состояния выбранных для исследования систем, кристаллизационная способность, характер испарения, состав пара и структура полуторных халькогенидов мышьяка и сурьмы. Приводятся электрические, оптические и фотоэлектрические свойства выбранных ХСП.

В главе также рассмотрены особенности состояния вещества в пленке и механизмы её образования методом вакуумной конденсации.

Вторая глава содержит описание методик синтеза сплавов, изготовления слоев и их исследования. Сплавы систем As_2S_3 - As_2Se_3 , As_2S_3 - Sb_2S_3 , As_2Se_3 - Sb_2Se_3 и As - S - Bz синтезировали по обычной методике вакуумного синтеза во вращающихся печах. В работе использован As_2Se_3 марки ОСЧ 13-4 производства Рачинского горно-химического завода. Электрофотографические слои изготавливались методом вакуумной конденсации.

Исследование объёмных образцов проводилось методами дифференциально-термического, рентгенофазового анализом, скорости распространения ультразвука, ИК спектроскопии в интервале $500 - 200 \text{ см}^{-1}$ и анализа микроструктуры.

Исследование образцов в виде слоев проводилось методами рентгенофазового, микроструктурного и дифференциально-термического анализом, оценки адгезии, плотности, микротвердости,

определения электрических и фотоэлектрических (электрофотографических) свойств.

Основными электрофотографическими свойствами являются: напряженность электрического поля в слое (\mathcal{E}), которая определялась из соотношения $\mathcal{E} = \frac{U}{\ell}$, где U - потенциал, ℓ - толщина слоя; скорость спада потенциала в темноте ($\mathcal{E}_{1/2}$), которая характеризовалась временем его полуспада; фоточувствительность (S), определяемая величиной, обратной экспозиции, необходимой для уменьшения потенциала вдвое. За критерий световой усталости принято отношение скорости темнового спада потенциала слоя, выдержанного в темноте в течение 24 часов, к таковой после предварительного освещения лампой накаливания с $T_{\text{цв.}} = 2850^\circ\text{K}$ при экспозиции 500 лк с. Инжекционные свойства поверхности слоев исследовались методом учета вклада инъекции носителей тока с поверхностных уровней в общую темновую разрядку слоя. Приведены оптическая и электрическая блок-схемы для измерения электрофотографических параметров слоев.

В третьей главе изложены результаты исследования зависимостей физико-химических и электрофотографических свойств слоев As_2Se_3 от скорости конденсации (V_K), температуры подложки (t_n) и природы материала подложки.

Имеющиеся литературные данные по характеру испарения As_2Se_3 , очень полно отраженные в монографии А.В.Новоселовой и А.С.Пашинкина "Давление пара летучих халькогенидов металлов" (1978г.), достаточно противоречивы. Исследование слоев методами дифференциально-термического и химического анализов / I / показало, что в данных условиях получения их состав соответствует стехиометрии As_2Se_3 .

По характеру зависимостей от условий получения и абсолютным значениям параметров слоя As_2Se_3 были классифицированы на:

три группы: высокотемпературные, напыленные при $t_n = 120-180^\circ\text{C}$, низкотемпературные, напыленные при $t_n = 30^\circ\text{C}$ и семидесятиградусные, напыленные при $t_n = 70^\circ\text{C}$. Установлено, что высокотемпературные и семидесятиградусные слои при медленном напылении ($\mathcal{V}_K = 0,2-0,3$ мкм/мин) как при положительной, так и при отрицательной зарядке, обладают более низкими значениями предельной напряженности электрического поля в слое, скорости темнового спада потенциала и интегральной фоточувствительности, чем при быстром напылении ($\mathcal{V}_K \geq 2-2,5$ мкм/мин). Для низкотемпературных слоев данные зависимости имеют противоположный характер. В диапазоне скоростей конденсации от $2-2,5$ мкм/мин до ~ 6 мкм/мин электрофотографические свойства слоев As_2Se_3 сохраняются постоянными. Спектральная область фоточувствительности при положительной зарядке всех типов слоев охватывает видимую область спектра от 420 до 750-780 нм, в то время как при отрицательной зарядке фоточувствительность в области сильнопоглощаемого света отсутствует.

Слоям As_2Se_3 свойственна световая усталость и инжекция носителей тока с поверхности. Установлена зависимость этих свойств, а также плотности, микротвердости и температуры стеклования от условий получения слоев As_2Se_3 (таблица). Показано, что микротвердость свободной поверхности слоев As_2Se_3 и поверхности, контактирующей с подложкой, различна, что свидетельствует о неоднородности структуры слоя по толщине. Установлено, что микротвердость, плотность и температура стеклования высокотемпературных слоев As_2Se_3 равна таковым для объемных образцов полутормного селенида мышьяка.

Определена зависимость адгезии слоев As_2Se_3 от способов химической подготовки дюралюминиевых подложек и режима напыления слоев.

Таблица

| Режим напыления | | Световая усталость, отн. ед. | Инжекция с поверх- ности, отн. ед. | Микротвердость, | | Плотность, г/см ³ |
|--------------------|-------------------|------------------------------------|---|--------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| $t_n,$ °C | $z_k,$ мкм/мин | | | кг/мм ² | свобод. поверх- ность | |
| 30 | 0,2 | II | I | 83 ± I | 99 ± I | 4,68 |
| 30 | 2,5 | I | оч. большая | 79 ± I | 89 ± I | |
| 70 | 0,2 | 7 | 2 - 3 | 109 ± I | 133 ± I | 4,61 |
| 70 | 2,5 | 3,5 | 15 - 20 | 85 ± I | 118 ± I | |
| I20- | 0,2 | 9 | I | 141 ± I | 148 ± 2 | 4,57 |
| I80 | 2,5 | 8 | 2 | 137 ± I | 148 ± I | |

Исследование влияния природы подложки показало, что наличие подслоев из различных металлов (*Pt, Ni, Fe, Au, Bi, Sn, Zn* и *Sb*) влияет на электрофотографические свойства слоев As_2Se_3 только при отрицательной зарядке, а режимы и способы обработки дюралюминиевых подложек (фосфатирование, травление, анодирование и нейтральное обезжиривание) — как при положительной, так и отрицательной зарядке. Полученные результаты свидетельствуют, что структура слоев As_2Se_3 при конденсации на различные металлы остается неизменной. Однако, она зависит от состояния поверхности дюралюминиевых подложек. Установлена тенденция уменьшения барьера для дырок, инжектируемых с подложки в слой фотопроводника при увеличении работы выхода металла, нанесенного в качестве подслоя.

Исследование старения слоев As_2Se_3 показало, что их электрофотографические свойства изменяются во время хранения при комнатной температуре. При этом наибольшие изменения наблюдаются в скорости темнового спада потенциала. Путем исследования особенностей механизма темновой разрядки слоев As_2Se_3

В процессе старения установлено, что изменение свойств высокотемпературных слоев связано с изменением их поверхностного состояния, а низкотемпературных и семидесятиградусных - как поверхности, так и объема. Этим же слоям свойственно возрастание микротвердости, что свидетельствует о релаксации их структуры к более стабильному состоянию.

Механизм образования слоев As_2Se_3 определялся исходя из структурного сходства высокотемпературных слоев с объемными образцами As_2Se_3 , предполагаемого на основе исследований микротвердости, плотности и температуры стеклования. Это также подтверждается отсутствием структурной релаксации при старении высокотемпературных слоев, а также анализом по литературным данным графика температурной зависимости теплоемкости, описывающего области существования стекла, переохлажденной жидкости и кристалла.

Из этого следует, что структурное состояние высокотемпературных слоев больше соответствует состоянию переохлажденной жидкости и их образование можно интерпретировать по схеме пар \rightarrow жидкость \rightarrow аморфный (стеклообразный) слой. Из анализа рассмотренных выше свойств низкотемпературных и семидесятиградусных слоев установлено, что их образование протекает, соответственно, по механизмам: гомогенному - пар \rightarrow аморфный слой и гетерогенному - пар \rightarrow жидкость \rightarrow аморфный слой и пар \rightarrow аморфный слой.

Определено, что сочетанием оптимальных свойств для целей электрофотографии, обладают слои As_2Se_3 , напыленные в условиях реализации механизма - пар \rightarrow жидкость \rightarrow аморфный (стеклообразный) слой.

Четвертая глава посвящена исследованию кинетики поверхностной кристаллизации слоев As_2Se_3 .

Одним из важнейших требований к аморфным электрофотографическим слоям является отсутствие в них кристаллических включений, которые отрицательно влияют на качество получаемого с их помощью изображения. Поэтому, чтобы прогнозировать параметры процесса получения слоев, необходимо выяснить особенности кинетики их кристаллизации по сравнению с объемными образцами соответствующих стеклообразных халькогенидов. В этом смысле слои As_2Se_3 являются удобными модельными объектами, поскольку кристаллизация стеклообразного As_2Se_3 широко исследована.

Определено, что в стеклообразных слоях As_2Se_3 поверхностная кристаллизация превалирует над объемной. Кристаллизации предшествует индукционный период, продолжительность которого определяется как температурой отжига, так и толщиной слоя. Анализ процесса поверхностной кристаллизации проводился на основе уравнения Колмогорова-Аврами:

$$\alpha = 1 - \exp(-K\tau_{кин}^n) \quad (I)$$

где доля превращенного объема α была заменена на долю превращенной поверхности, которая определялась из прямых микроскопических наблюдений, $\tau_{кин}$ - кинетическое время кристаллизации, n и K - кинетические параметры.

Линейная зависимость $\lg(\lg \frac{1}{\alpha'})$ от $\lg \tau_{кин}$, полученная при графическом решении уравнения (I), показывает, что это уравнение применимо для анализа кинетики поверхностной кристаллизации слоев.

Полученные значения n показывают ≈ 2 , что на поверхности слоев As_2Se_3 независимо от толщины имеет место гетерогенная нуклеация. Однако в зависимости от толщины слоя происходит одномерный (толщина слоя до 3 мкм) или двумерный рост (толщина слоя 3 мкм и выше) кристаллов.

Путем сравнения констант скорости поверхностной кристаллизации слоев As_2Se_3 и объёмной кристаллизации стеклообразного полупроводника селенида мышьяка, получено, что скорость поверхностной кристаллизации слоев As_2Se_3 в зависимости от толщины в 60 - 140 раз больше, чем скорость объёмной кристаллизации As_2Se_3 . Энергия активации поверхностной кристаллизации слоев As_2Se_3 , рассчитанная по тангенсу угла наклона зависимости $\lg \tau_{кин}$ от $1/T$, при достижении 50% степени кристалличности равна $5,6 \pm 1,1$ ккал/моль.

Предварительная обработка поверхности слоев As_2Se_3 рядом органических растворителей (ацетоном, толуолом, этиловым спиртом), а также алмазной пастой, содержащей в качестве связующего жиры, воздействию которых слои подвергаются в процессе эксплуатации, способствует их кристаллизации при последующем изотермическом отжиге. При этом индукционный период и энергия активации кристаллизации уменьшаются, а скорость кристаллизации возрастает.

Исследование влияния степени закристаллизованности поверхности слоев As_2Se_3 на электрофотографические свойства показало, что при поверхностной кристаллизации происходит уменьшение предельного потенциала зарядки и интегральной фоточувствительности при увеличении скорости темнового спада потенциала. В длинноволновой части видимого спектра абсолютные значения фоточувствительности к монохроматическому свету сохраняются, в то время как в области сильнопоглощаемого света они уменьшаются.

Путем исследования механизма темновой разрядки слоев As_2Se_3 установлено, что изменение электрофотографических параметров слоев в процессе их поверхностной кристаллизации обусловлено увеличением инжекции носителей тока с поверхност-

ных уровней и ослаблением электрического поля в приповерхностной области слоя.

В пятой главе проведен поиск, исследование и разработка материалов на основе халькогенидов мышьяка, перспективных для решения конкретных задач электрофотографии.

Описание в литературе требования к материалам, основанные на физических свойствах полупроводников (ширина запрещенной зоны, фоточувствительность в определенной области спектра, наличие локальных уровней и их параметры, электропроводность и т.д.) определяют лишь их принципиальную пригодность для создания электрофотографических слоев. Однако эти требования в качестве критериев направленного поиска материалов недостаточны, так как не указывают пути выбора оптимальных композиций ХСП для создания ЭФС с определенными свойствами.

Разработка критериев направленного поиска материалов для целей электрофотографии, базирующихся на физико-химических особенностях стеклообразования в халькогенидных системах, составила одну из задач настоящего исследования.

Для создания высокочувствительных слоев наиболее целесообразным является путь повышения фоточувствительности уже разработанных слоев полуторного селенида мышьяка, так как наряду с высокой фоточувствительностью, они обладают целым рядом преимуществ по сравнению со слоями как на основе элементарного селена, так и с различными добавками.

Для разработки слоев частично прозрачных в видимой области спектра был выбран As_2S_3 . Однако для применения в электрофотографической аппаратуре его фоточувствительность недостаточна. Увеличение фоточувствительности слоев As_2Se_3 и As_2S_3 может быть достигнуто повышением эффективности фотогенерации. Однако принципы корреляции между эффективностью фотогенерации, струк-

турой и свойствами материала в литературе не описаны. На основе анализа результатов исследования квантовой эффективности в слоях $As_2Se_3 / I /$ с учетом особенностей их структуры, предполагается, что более высокая эффективность фотогенерации должна быть в ХСП, обладающих разветвленным полимерным каркасом тригонально или тетраэдрически увязанных структурных единиц, по сравнению с одномерными цепочечными ХСП. Выбираемый для создания электрофотографического слоя ХСП должен быть или химическим соединением, или в случае сложных композиций структурно однотипным (тригональным или тетраэдрическим), так как наличие смешанных структурных единиц в стекле обуславливает их микронеоднородность. С другой стороны, повышение эффективности фотогенерации может достигаться введением в ХСП компонентов, не изменяющих тип их структуры, но обладающих по сравнению с ними большей делокализацией парноэлектронной ковалентной связи. Исходя из этого, применяя классификацию типов замещения атомов или структурных единиц в стеклах, предложенной Дембовским С.А. / 3 /, материалы, добавки которых способны увеличить фоточувствительность слоев As_2S_3 и As_2Se_3 должны замещать полутонные халькогениды мышьяка по I и II типу. Следует отметить, что по-видимому при увеличении эффективности фотогенерации, скорость темновой разрядки слоя будет возрастать.

Используя эти представления, а также анализ физических и физико-химических свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников, для повышения фоточувствительности слоев As_2Se_3 выбран Sb_2Se_3 , а для слоев $As_2S_3 - Sb_2S_3$ и As_2Se_3 .

Имеющиеся литературные данные по физико-химическому исследованию систем $As_2S_3 - Sb_2S_3$ и $As_2Se_3 - Sb_2Se_3$ носили ориентировочный характер, но все же позволяли судить о целе-

особообразности их применения для целей электрофотографии.

Проведенными исследованиями диаграмм состояния систем $As_2S_3 - Sb_2S_3$ и $As_2Se_3 - Sb_2Se_3$ установлен эвтектический характер взаимодействия компонентов. В системе $As_2S_3 - Sb_2S_3$ эвтектика вырождена и совпадает с составом As_2S_3 . В системе $As_2Se_3 - Sb_2Se_3$ эвтектике отвечает состав 12 мол. % Sb_2Se_3 , температура плавления эвтектики $310^{\circ}C$.

ИК спектроскопические исследования стекол систем $As_2S_3 - Sb_2S_3$ показали наличие одной широкой полосы поглощения в области $380 - 240 \text{ см}^{-1}$ с максимумами при $310 - 330$ и $260 - 270 \text{ см}^{-1}$. По-видимому, полоса поглощения, отвечающая связи $As - S$ в стеклообразном состоянии (310 см^{-1}) сохраняет свое положение в стеклах этой системы, а полоса поглощения, отвечающая связи $Sb - S$, на $25 - 30 \text{ см}^{-1}$ сдвигается в сторону более высоких частот по сравнению с кристаллическим Sb_2S_3 . Такой характер смещения максимума полосы поглощения позволяет предположить понижение координационного числа сурьмы при переходе от кристаллического Sb_2S_3 к аморфному, что подтверждает более ранние данные по исследованию стекол системы $As_2S_3 - Sb_2S_3$ двух составов (Полтавцев Ю.Г. и др., 1975г.). Найдена монотонная зависимость скорости распространения ультразвука и температуры стеклования стекол исследованных систем. На основе этих результатов, а также ИК спектроскопических исследований, делается вывод, что наличие обширных областей стеклообразования обусловлено тем, что сурьма в присутствии полуторных халькогенидов понижает свою координацию до тригональной, благодаря чему замещает мышьяк, что соответствует II типу замещения.

Исследованы концентрационные зависимости электрофотографических свойств слоев систем $As_2S_3 - Sb_2S_3$, As_2Se_3

Sb_2Se_3 и $As_2S_3 - As_2Se_3$. Установлено, что интегральная фоточувствительность слоев оптимального состава на основе сплавов системы $As_2S_3 - Sb_2S_3$ в 100 раз больше, чем слоев As_2S_3 , а слоев на основе системы $As_2Se_3 - Sb_2Se_3$ в 4 раза больше фоточувствительности слоев As_2Se_3 . Увеличение интегральной фоточувствительности слоев на основе этих систем обусловлено как возрастанием абсолютной величины фоточувствительности к монохроматическому свету, так и расширением области её спектрального распределения (рис. 1,2).

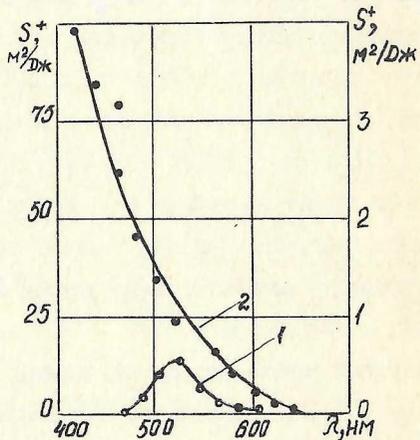


Рис. 1. Спектральное распределение фоточувствительности при положительной зарядке слоев различного состава.

1 - As_2S_3 (правая шкала), 2 - 85 мол. % As_2S_3 - 15 мол. % Sb_2S_3 (левая шкала).

При исследовании зависимости состав-свойство слоев на основе сплавов системы $As_2S_3 - As_2Se_3$ обнаружено, что их фоточувствительность плавно возрастает при увеличении концентрации As_2Se_3 .

Определено, что высокая фоточувствительность As_2Se_3 при создании биполярных электрофотографических слоев на прозрачной подложке, может быть реализована при положительной зарядке и освещении фотопроводникового слоя непосредственно, и при отрицательной зарядке и освещении фотопроводникового слоя через прозрачную подложку. Однако слои As_2Se_3 из-за боль-

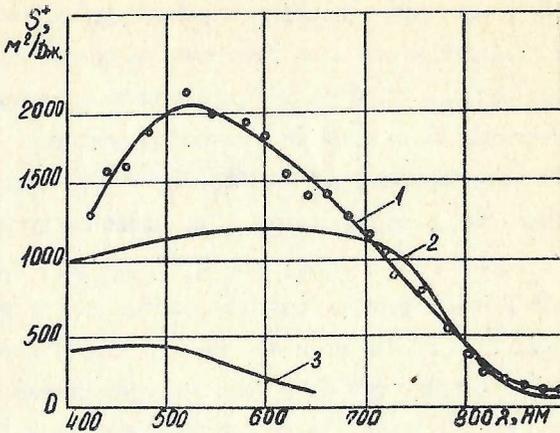


Рис.2. Спектральное распределение фоточувствительности при положительной зарядке слоев различного состава.

- 1 - 90 мол.% As_2Se_3 - 10 мол.% Sb_2Se_3 ,
 2 - $AsSe_{1,5}Sb_{0,1}$ / I /,
 3 - $As-Se-Sb$ / 4 /.

шой инъекции дырок в слой фотопроводника из токопроводящего покрытия, нанесенного на подложку, заряжаются до очень низкого отрицательного потенциала, который очень быстро падает в темноте. Кроме того, из-за плохой адгезии As_2Se_3 к стеклянной подложке слои механически чрезвычайно непрочны и разрушаются во время непродолжительного хранения при комнатной температуре. Показано, что для создания промежуточного между подложкой и фотопроводником подслоя, являющимся одновременно барьерным и адгезионным слоем, могут применяться халькогенидные стекла, максимально прозрачные в области фотоактивного поглощения As_2Se_3 и содержащие разнотипные структурные единицы с преобладанием цепочечных структур, т.е. стекла, представляющие собой микронеоднородную систему. Согласно классификации / 3 /,

это стекла, компоненты в которых замещают друг друга по III и IV типу. Используя эти представления, на основе стеклообразных сплавов системы $As-S-Br$ и As_2Se_3 созданы биполярные электрофотографические слои на прозрачной подложке. Созданные биполярные слои (состав подслоя $As_{34}S_{32}Br_7$) заряжаются как положительно, так и отрицательно, и обладают следующими параметрами: предельной напряженностью электрического поля в слое не менее 40 В/мкм, временем полуспада потенциала в темноте при толщине слоя 15 - 20 мкм не менее 10 - 15 минут, интегральной фоточувствительностью при освещении непосредственно фотопроводникового слоя и через прозрачную подложку - $I - I,25 \text{лк}^{-1} \text{с}^{-1}$. Кривая спектрального распределения фоточувствительности этих слоев охватывает область от 420 до 700 нм. Максимальное значение фоточувствительности к монохроматическому свету при $\lambda = 500 - 520 \text{ нм}$ равно $650 \text{ м}^2/\text{Дж}$.

На основе As_2Se_3 путем создания двухслойной структуры разработаны магнитоэлектрофотографические слои с медленным спадом потенциала и высокой климатостойкостью. Особенностью этих слоев являлось нанесение подслоя при $t_n \approx t_g$, что обеспечивало высокую адгезию фотопроводника к подложке, а основного слоя при температуре $t_n = 70^\circ\text{C}$ для получения необходимых электрофотографических параметров. Исследованы электрические и фотоэлектрические свойства слоев в зависимости от толщины фотопроводникового покрытия и влияния различных климатических факторов. Определена оптимальная толщина фотопроводникового покрытия и выданы рекомендации по климатическим условиям эксплуатации разработанных магнитоэлектрофотографических слоев.

Таким образом, на основе проделанной работы выбраны композиции и определены оптимальные составы ХСП, позволив-

шие создать ряд слоев, перспективных для решения определенных задач электрофотографии.

Однако, при дальнейшем развитии электрофотографии, по-видимому, нужны будут слои, обладающие другими свойствами по сравнению со слоями, созданными в рамках настоящей работы.

Несомненно, что халькогенидные стеклообразные полупроводники, благодаря наличию широкого спектра нужных для электрофотографии свойств и возможностью управлять ими путем изменения состава и режима напыления слоев, смогут удовлетворить требования электрофотографической техники в части разработки промежуточных носителей информации.

Шестая глава посвящена разработке технологии изготовления электрофотографических цилиндров с покрытием As_2Se_3 . Технология разрабатывалась для нескольких типов цилиндров, предназначенных для эксплуатации в ряде аппаратов различного целевого назначения. Исходным пунктом при разработке технологии служили результаты, полученные при исследовании лабораторных образцов (глава 3).

Определен оптимальный режим напыления слоев As_2Se_3 на цилиндры и допустимая толщина фотопроводникового покрытия, обеспечивающая соответствие параметров цилиндров требованиям ГОСТ 22210-76.

Показано, что процесс нанесения на цилиндры фотопроводникового покрытия As_2Se_3 обеспечивает более высокий выход готовой продукции и позволяет получить требуемые параметры слоя As_2Se_3 в более широком интервале технологических условий, чем при селенировании цилиндров. Это подтверждается разработанной технологической документацией на процесс изго-

товления цилиндров с покрытием As_2Se_3 , которая приводится в приложении.

В приложении также приводятся акты о внедрении в производство технологии изготовления цилиндров с покрытием As_2Se_3 .

II заключение основных заказчиков об эксплуатации цилиндров в электрофотографической аппаратуре. Изготовленные по разработанной технологии электрофотографические цилиндры обеспечивают тиражность не менее 40 000.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основе анализа физико-химических (плотность, микротвердость, температура стеклования, релаксация структуры) и электрофотографических свойств слоев As_2Se_3 установлено, что в зависимости от условий получения реализуется три механизма их образования: пар \rightarrow жидкость \rightarrow аморфный (стеклообразный) слой, пар \rightarrow аморфный слой и гетерогенный механизм - пар \rightarrow аморфный слой и пар \rightarrow жидкость \rightarrow аморфный (стеклообразный) слой. Определено, что оптимальными свойствами для целей электрофотографии обладают слои As_2Se_3 , полученные в условиях реализации механизма пар \rightarrow жидкость \rightarrow аморфный (стеклообразный) слой.

2. Исследована поверхностная кристаллизация стеклообразных слоев As_2Se_3 ; определен её механизм и кинетические параметры. Установлено, что энергия активации поверхностной кристаллизации ($E = 5,6 \pm 1,1$ ккал/моль) не зависит от толщины слоя и в 5 - 7 раз меньше энергии активации объёмной кристаллизации As_2Se_3 .

3. Показано, что предварительная обработка поверхности слоев As_2Se_3 рядом органических веществ ускоряет их поверх-

ностную кристаллизацию при последующем высокотемпературном отжиге. При этом индукционный период уменьшается от 5 до 20 раз, энергия активации в 1,5-2раза, а скорость кристаллизации возрастает в 2-3 раза.

4. Исследованы диаграммы состояния систем $As_2S_3-Sb_2S_3$ и $As_2Se_3-Sb_2Se_3$ и установлен их эвтектический характер. Совокупность экспериментальных данных, полученных при исследовании зависимости состав-свойство, а также данные ИК спектроскопии позволяют предположить, что в основе химического взаимодействия в области стеклообразования этих систем лежит "изоморфное" замещение мышьяка сурьмой.

5. Разработаны физико-химические критерии выбора композиций ХСП для создания электрофотографических слоев с определенными свойствами. На примере слоев As_2S_3 и As_2Se_3 показано, что повышение фоточувствительности достигается введением компонентов, не изменяющих тип структуры полуторных халькогенидов, но обладающих по сравнению с ними большей делокализацией парноэлектронной ковалентной связи.

6. Путем исследования электрофотографических свойств слоев на основе сплавов систем $As_2Se_3-Sb_2Se_3$ и $As_2S_3-Sb_2S_3$

выбраны составы, обеспечивающие оптимальные свойства:

а) интегральную фоточувствительность $4 \text{ лк}^{-1} \text{с}^{-1}$, спектральную область фоточувствительности в диапазоне спектра от 420 до 900 нм и максимальное значение фоточувствительности к монохроматическому свету при $\lambda = 500 - 550 \text{ нм}$ $1500 - 2000 \text{ м}^2/\text{Дж}$;

б) пропускание при $\lambda = 540 \text{ нм}$ $65 - 70\%$ и интегральную фоточувствительность $0,055 - 0,065 \text{ лк}^{-1} \text{с}^{-1}$.

7. Показано, что подслои из халькогенидных стекол, состоящих из разнотипных структурных единиц и представляющих

поэтому субмикрогетерогенную систему, при наличии цепочечных структурных единиц могут выполнять одновременно функции как барьерного слоя, препятствующего прохождению носителей тока из подложки в слой фотопроводника, так и адгезионного, увеличивающего его адгезию к подложке.

Используя эти представления, на основе стеклообразных сплавов системы $As - S - Se$ и As_2Se_3 разработаны биполярные электрофотографические слои на прозрачной подложке с интегральной фоточувствительностью $I-I,25 \text{ лк}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

8. На основе As_2Se_3 разработаны магнитоэлектрофотографические слои с медленным спадом потенциала в темноте и высокой климатостойкостью. Исследованы электрические и фотоэлектрические свойства этих слоев.

9. На основе проведенного комплексного исследования разработана и внедрена в производство отечественная технология изготовления электрофотографических цилиндров с фотопроводниковым покрытием As_2Se_3 , предназначенных для эксплуатации в аппаратуре различного целевого назначения.

Л и т е р а т у р а

1. Таурайтене С.А. Канд.диссертация. Вильнюс, Госуниверситет (1971).

2. Мацделькерн Л. Кристаллизация полимеров, 205, "Химия", М - Л (1966).

3. Виноградова Г.З., Лужная Н.П., Дембовский С.А. В сб. докладов "Аморфные полупроводники '78", 75 - 78, Сардубице, ЧССР (1978).

4. Патент Франции № I 550 902.

ПО СОДЕРЖАНИЮ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО:

1. А.П.Чернов, Г.З.Виноградова, И.З.Бабиевская, А.Ф.Шелкова, Л.Г.Лисовский. Ж.неорган.химии, 22, вып.1., 198-200 (1977).

2. Ю.Ю.Бальчюнас, А.Ф.Шелкова, И.Б.Сидаравичюс, С.А.Таурайтене, А.С.Таурайтис. В сб.: Повышение технического уровня и качества электрофотографических аппаратов и материалов, 82-85. Материалы совещания. Вильнюс (1978).

3. А.Ф.Шелкова, Ю.Ю.Бальчюнас, С.А.Таурайтене, С.И.Гребинский, И.Б.Сидаравичюс, В.Ф.Дикан. НИИЭИР, № 3-5661 Дел., Москва (1978).

4. А.Ф.Шелкова, С.А.Таурайтене. НИИЭИР, № 3-5659 Дел., Москва (1978).

5. А.Ф.Шелкова, Г.З.Виноградова, И.Б.Сидаравичюс, С.А.Таурайтене. В сб. докладов конференции: Аморфные полупроводники ' 78, 639-642. Пардубице, ЧССР (1978).

6. А.Ф.Шелкова, Г.З.Виноградова, С.А.Таурайтене. Ж.неорган.химии, 23, вып.12, 3181-3184 (1978).

7. А.Ф.Шелкова, С.А.Таурайтене, И.Б.Сидаравичюс, Г.З.Виноградова, С.А.Дембовский, А.П.Чернов. Авт.свид.СССР № 572749, С 03 С 5/00.

8. A.F.Shelkova, S.A.Taurajitene, G.Z.Vinogradova. "Amorphous semiconductors' 76", 80. Adstracts of papers, Balatontüred, Hungary, 1976.

ОТПЕЧАТАНО В ФИРМЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ УСЛУГ
ЗАКАЗ № 374 ТИРАЖ 100 ЭГЗ. ОБЪЕМ 1 ПЕЧ. Л. ЛВ 10943