

Die Entladung elektrophotographischer Schichten aus Zinkoxid und Siliconharz

Autor(en): **Hauffe, K. / Stechemesser, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **41 (1968)**

Heft 6-7

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113942>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die Entladung elektrophotographischer Schichten aus Zinkoxid und Siliconharz¹⁾

von K. Hauffe und R. Stechemesser

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

(5. II. 68)

Zusammenfassung. Es wurden eine Reihe bereits bekannter Zeitgesetze für die Dunkelentladung an Proben mit unterschiedlichen Gehalten von Zinkoxid und Siliconharz geprüft. Als Schichtträger wurde Al-Blech verwendet. Keine der geprüften Formeln konnte ohne Einwände akzeptiert werden. Die weitere Suche nach einer einfachen Formel führte zu einem logarithmischen Zeitgesetz, das ausser der Dunkelentladung auch die Hellentladung der Probe beschreibt (mit anderen Parametern). Dieses Zeitgesetz konnte aus einem einfachen Modell abgeleitet werden.

1. Einleitung

Die Brauchbarkeit einer elektrophotographischen Schicht wird wesentlich durch das Verhältnis von Hell- und Dunkelentladung nach einer elektrostatischen Aufladung gekennzeichnet, wobei die Dunkelentladung möglichst langsam und die Hellentladung möglichst rasch ablaufen muss. Im folgenden wird an Hand von Messungen der Versuch unternommen, ein Zeitgesetz für die Dunkelentladung abzuleiten, um von da aus Rückschlüsse auf den Mechanismus ziehen zu können. Hierdurch sind auch Informationen über die Hellentladung zu erwarten. Untersucht wurden Zinkoxid-Siliconharzschichten (ohne Sensibilisator), die auf Metallbleche (Al, gelegentlich Cu und Au) aufgestrichen wurden. Das Verständnis der Entladungsvorgänge wird durch die Kenntnis der Aufladungsprozesse gefördert, die in der Literatur ausführlich behandelt wurden [1, 2, 3]. Die Zinkoxidschichten wurden vorwiegend negativ aufgeladen, erst in neuerer Zeit wird auch über die Möglichkeit einer positiven Aufladung berichtet [3, 4].

Infolge der negativen Aufladung mittels einer bei 5000–10000 Volt Gleichspannung betriebenen Corona wird die Oberfläche der Schicht über das thermodynamische Gleichgewicht hinaus mit O_2^- - und O^- -Teilchen besetzt²⁾, und die freien Elektronen werden weitgehend zur geerdeten Unterlage abgeweht, sofern sie nicht in tiefen Haftstellen eingefangen sind. Experimente deuten darauf hin, dass die negative

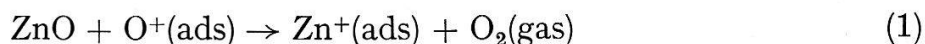
¹⁾ In Anlehnung an eine von R. St. der math.-nat. Fakultät der Universität Göttingen vorgelegte Dissertation.

²⁾ Auf der Oberfläche eines ZnO-Einkristalles sind pro cm^2 rund 10^{15} gleichartige Plätze besetzbar. Führt Chemisorption von O_2^- oder O^- zur Ausbildung einer Verarmungsrandschicht (Diffusionsspannung $V_D \approx 1$ V), dann werden knapp $5 \cdot 10^{11}$ Plätze/ cm^2 besetzt. Kommt eine elektrostatische Aufladung von einigen hundert Volt hinzu, dann steigt die Oberflächenbedeckung auf rund $5 \cdot 10^{12}/cm^2$, wie sich mit dem Plattenkondensatormodell abschätzen lässt.

In einer Schicht aus ZnO-Körnern von $0,1 \mu \varnothing$ dagegen können zur Chemisorption an den einzelnen Körnern maximal die darin vorhandenen Elektronen beitragen, was bei nichtdotiertem ZnO ($E_c - E_F = 0,1$ eV) wegen der im Verhältnis zum Volumen grossen Oberfläche auf eine Bedeckung von $5 \cdot 10^{11}/cm^2$ am Korn führt. In einer 10μ dicken Schicht, in der Korn an

Flächenladung in guter Näherung durch eine positive Flächenladung an der Grenze zwischen Schicht und Träger kompensiert wird [5].

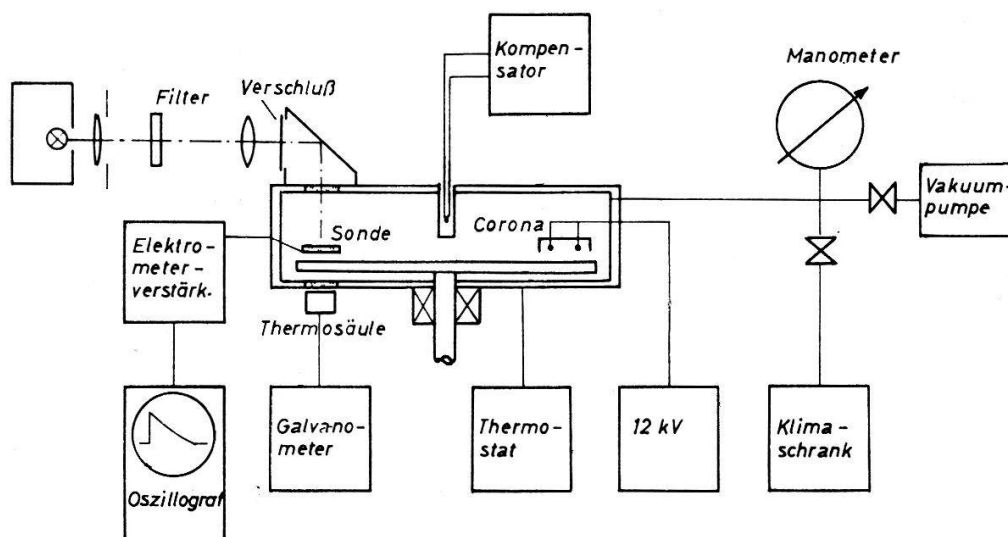
Bei positiver Aufladung der Schicht erreichen O_2^- - und O^+ -Teilchen die Oberfläche der Zinkoxidschicht und bewirken durch Reaktionen wie



eine mit Zn-Ionen überschüssig geladene Oberfläche [3]. Nach SCHAFFERT [6] wird das Einströmen von Elektronen aus dem elektronenleitenden Träger dadurch abgebremst, dass infolge der zahlreichen Haftstellen Elektronen eingefangen werden, die nahe der Grenze Träger/Schicht als negative Raumladung die positive Oberflächenladung gegen das «Elektronenmeer» des Trägers abschirmen, in etwa gleicher Weise wie ein negativ geladenes Gitter in einer Elektronenröhre den Elektronenstrom von der Glühkathode.

2. Experimentelles

Die Entladung der Schichten wurde nach einer schon mehrfach beschriebenen Sondenmethode durch Messung des Oberflächenpotentials verfolgt [7, 8, 9]. Figur 1 zeigt den Aufbau der Apparatur schematisch. Die thermostatisierbare Messkammer ist evakuierbar und kann mit Gasen verschiedener Drücke gefüllt werden. Durch eine zusätzliche Einrichtung war die Vorgabe eines definierten H_2O -Partialdruckes möglich. Da der Gitterstrom des Elektrometers ($< 5 \cdot 10^{-14} \text{ A}$) die gut isolierte Sonde verhältnismässig rasch negativ auflädt, wurde während der Dunkelentladung der Elektrometereingang stets nur wenige Sekunden lang geöffnet und das Potential nur



Figur 1

Schema der Versuchsanordnung.

Korn liegt, sind dann 10^{13} Teilchen pro cm^2 Schichtoberfläche chemisorbiert. Anders als im Einkristall bleiben die positive Raumladung der Donatoren und die äquivalente, vom Sauerstoff eingefangene negative Ladung dicht beieinander, so dass bei elektrostatischer Aufladung die Voraussetzungen des Plattenkondensatormodells sogar besser erfüllt sind. Die zusätzliche Oberflächenbedeckung der geladenen ZnO-Bindemittel-Schicht kann also ebenfalls mit $5 \cdot 10^{12}/cm^2$ abgeschätzt werden, und nur diese zusätzliche Flächenbedeckung wird bei Belichtung abgebaut.

punktweise registriert. Für jede Einzelmessung musste die Probe dabei erneut unter die Sonde geschwenkt werden. Die Elektrometeranzeige wurde mit einem Schreiber (Dunkelentladung) oder einem Oszillographen (Hellentladung) registriert. Diese Kurven wurden später punktweise ausgemessen und mittels der Eichkurven in Tabellen des Zusammenhanges von Probenpotential und Zeit (seit dem Abschalten der Corona) umgewandelt. Diese Tabellen konnten zu graphischen Auswertungen benutzt oder auf Lochkarten übertragen werden. Die Zusammensetzung der untersuchten Proben zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

Probe Nr.	Gewichts-% Siliconharz	Volumen-% Zinkoxid
1	10	61
2	17	43,5
3	43,5	18
4	60	10
5	80,5	4
6	100	0

3. Prüfung von Zeitgesetzen für die Dunkelentladung

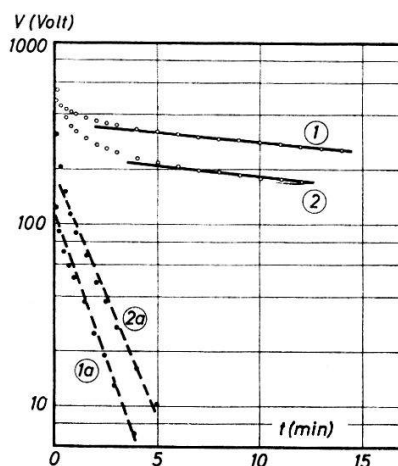
3.1 Exponentielle Zeitgesetze

Man hat versucht, eine elektrophotographische Schicht als Parallelschaltung eines Kondensators C und eines Verlustwiderstandes R anzusehen (der bei Belichtung seinen Wert verkleinert). Dieses einfache Ersatzschaltbild führt zu einem exponentiellen Zeitgesetz:

$$V = V_0 \cdot \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

$$V_0 = \text{Potential beim Abschalten der Corona; } \tau = R \cdot C.$$

Ganz offensichtlich weichen die experimentellen Ergebnisse von dieser Beziehung ab (Fig. 2). Eine Zeitabhängigkeit von R einzuführen, mit der sich die Ergebnisse besser



Figur 2

Zwei Beispiele für das Versagen des exponentiellen Zeitgesetzes $V_0 \cdot \exp(-t/\tau)$. Den Abweichungen wurde ein zweiter Term $V_1 \cdot \exp(-t/\tau_1)$ angepasst (1a und 2a).

wiedergeben lassen, ist lediglich ein formaler Trick. Die Zufügung weiterer Exponentialglieder dagegen führt zu brauchbaren Approximierungen.

3.2 INOUES empirische Formel

Eine rein empirische Formel, mit der keinerlei theoretische Vorstellung verbunden ist, stammt von INOUE [10, 11]:

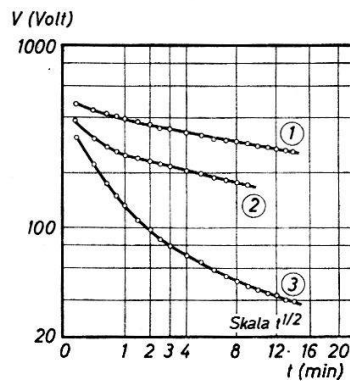
$$V = V_0 \cdot \exp(-\alpha \sqrt{t}) \quad (3)$$

oder

$$\log V = \log V_0 - \alpha \sqrt{t}. \quad (4)$$

Nach INOUE gilt die Formel für die Hell- wie für die Dunkelentladung von Zinkoxid-Bindemittel-Schichten (mit unterschiedlichem Parameter α , der ausserdem vom Verhältnis des Zinkoxids zum Bindemittel und vom Bindemitteltyp abhängt). Figur 3 enthält einige graphische Darstellungen aus unseren Messreihen entsprechend Gleichung (4). Bei exakter Gültigkeit der Formel müssten sich Geraden ergeben. Damit INOUES Formel an allen vorhandenen Messreihen geprüft werden konnte, wurde ein Programm für die digitale Rechenanlage IBM 7040 des Rechenzentrums Göttingen entworfen. Als Ergebnis lässt sich zusammenfassend feststellen:

INOUES empirische Formel gibt die Messungen an Schichten auf Metallträgern in trockener Atmosphäre sehr gut wieder, wenn man die Werte weglässt, die innerhalb der ersten Minute nach Abschalten der Corona gemessen wurden. In feuchter Atmosphäre treten grosse Abweichungen auf, ebenso bei einigen elektrophotographischen Papieren.



Figur 3

Prüfung der Formel von INOUE an einer Probe mit 60 Gewichtsprozent Siliconharz. 1) Positive Aufladung in trockenem Sauerstoff. 2) Negative Aufladung in trockener Luft. 3) Negative Aufladung in feuchter Luft. Wäre INOUES Zeitgesetz erfüllt, müssten sich Geraden ergeben.

3.3 SCHAFFERTS Formel

Von SCHAFFERT [6] stammt eine Formel, die, wenn auch auf die positive Aufladung (von Selen) zugeschnitten, für die negative Aufladung verwendbar ist:

$$V = V_0 \cdot \exp \left[-\frac{A_1}{\alpha} (1 - e^{-\alpha t}) - A_2 \cdot t \right]. \quad (5)$$

Die Konstanten A_1 , A_2 , α können als freie Parameter zur Anpassung an experimentelle Werte benutzt werden. Sie werden in SCHAFFERTS Begründung der Formel

mit der Entleerung von Haftstellen sowie der Haftstellen- und Elektronendichte in Verbindung gebracht. Qualitativ kann die Formel einen raschen Anfangsteil der Entladung (erster Summand im Exponenten) und ein sehr langsames späteres Stadium wiedergeben (zweiter Summand). Der Vergleich mit den Messwerten zeigte: SCHAFERTS Formel gibt ähnlich wie die INOUESCHE den Anfangsteil der Dunkelentladung nicht richtig wieder, hat aber noch den Nachteil, mehrere Parameter zu enthalten.

3.4 Dunkelentladung durch den Tunneleffekt

Mehrere Autoren haben die Dunkelentladung mit dem Tunneleffekt in Verbindung gebracht [1, 3, 12, 13].

Zur Prüfung eines mathematisch begründeten Modells eignet sich die Formel

$$\log \left[- \frac{d}{dt} (\log V) \right] = \log w_0 - \frac{\beta}{V}. \quad (6)$$

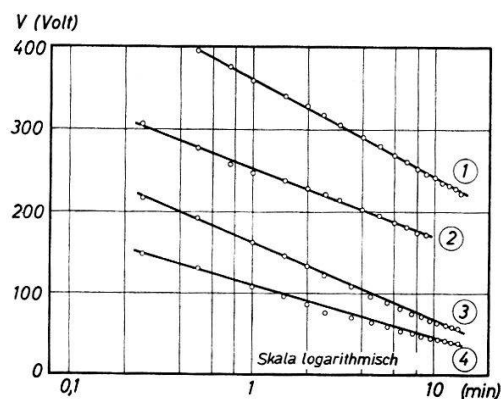
Es ist also die zeitliche Ableitung von $\log V$ zu ermitteln und logarithmisch gegen $1/V$ aufzutragen. (Dieses Verfahren ist so umständlich, dass der Einsatz einer elektronischen Rechenmaschine unumgänglich wird, sobald nicht nur einzelne Messreihen zu prüfen sind.) Trägt man die Werte entsprechend Gleichung (6) auf, dann entstehen Kurven, die teilweise fast gerade sind. Für sie kann mit diesem Prüfverfahren der Tunneleffekt nicht ausgeschlossen werden. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Dunkelentladung macht jedoch die Hypothese eines Tunneleffektes bedenklich.

4. Das logarithmische Zeitgesetz

Auf der Suche nach einem einfachen Zeitgesetz wurde auch die Formel

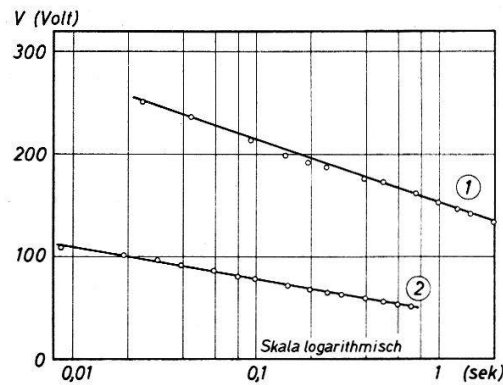
$$V = V_1 - V_2 \cdot \log(t + t_0) \quad (7)$$

geprüft. Figur 4 zeigt an einigen Beispielen, dass die Versuchsergebnisse zur Dunkelentladung sich der Formel gut anpassen lassen. Einige Stichproben an negativ geladenen Proben (Fig. 5) bestätigten, dass auch die Hellentladung diesem Zeitgesetz zu folgen scheint.



Figur 4

Prüfung des logarithmischen Zeitgesetzes an der Dunkelentladung einer Probe mit 60 Gewichtsprozent Siliconharz nach negativer Aufladung.- 1) In trockenem Sauerstoff, $t_0 = 0$.- 2) In trockener Luft, $t_0 = 0$.- 3) In feuchtem Sauerstoff, $t_0 = -0,45$.- 4) In feuchter Luft, $t_0 = -0,45$.



Figur 5

Prüfung des logarithmischen Zeitgesetzes an der Hellentladung in trockener Luft nach negativer Aufladung. 1) 60 Gewichts-% Siliconharz. 2) 10 Gewichts-% Siliconharz.

Logarithmische Zeitgesetze treten bei verschiedenen Problemen auf, u. a. bei der Adsorption von Gasen an Festkörpern [14, 15], bei der Oxidation von Metallen [16] und bei der Photoleitung [17]. Eine einheitliche Deutung hat LANDSBERG [18] versucht, doch ist es nicht gelungen, sein allgemeines Schema auf den vorliegenden Fall zu übertragen. Eine Deutung der vorliegenden Messungen ist jedoch möglich, wenn man die aus Gleichung (7) herleitbare Differentialgleichung betrachtet:

$$\frac{dV}{dt} \sim - \exp\left(\frac{V}{V_2}\right) \sim j,$$

die die Änderung des Schichtpotentials mit einem Entladestrom j in der Schicht verknüpft. Dieser Zusammenhang von Strom und Potential ist zu erwarten, wenn der Strom durch Potentialbarrieren behindert wird, deren Höhe durch ein elektrisches Feld beeinflusst wird, vgl. die Theorie der Sattelsprünge bei der Ionenleitung [19, 20]. Ohne elektrisches Feld fließt ein Elektronenstrom j_0 von der Oberfläche zur Rückseite der Schicht, ein genau gleich grosser Strom aber in umgekehrter Richtung, so dass Stromlosigkeit resultiert. Bei der Entladung einer *negativ* aufgeladenen Schicht müssen Elektronen von der Oberfläche zur geerdeten Rückseite wandern. Sie durchlaufen die Schicht mit verhältnismässig langen Aufenthaltsdauern in Haftstellen. Ein durch thermische Anregung befreites Elektron wird im allgemeinen nur bis zur nächsten Haftstelle wandern, wo es erneut gefangen wird. Aufgrund der starken Potentialdifferenz V innerhalb der Schicht werden die Haftstellen deformiert und dadurch die Wanderung der Elektronen in Richtung des Potentialgefälles erleichtert. Bei *positiver* Aufladung der Schicht müssen Elektronen von der Rückseite zur Oberfläche der Schicht wandern, um dort die positive Ladung zu beseitigen. Die Richtung des Potentialgefälles ist gegenüber der negativen Aufladung umgekehrt, sonst scheinen die Verhältnisse – wenn auch noch nicht ganz verstanden – analog zu sein. Mit diesen Vorstellungen lässt sich ein logarithmisches Zeitgesetz ableiten, dessen Entladungsgeschwindigkeit temperaturabhängig ist. Mit den experimentellen Daten ergibt sich daraus bei einer Schichtdicke von 20μ und Zimmertemperatur:

Breite der Haftstellen $a \geq 10^{-6}$ cm

Abflachung der Haftstellen in Stromrichtung $\Delta V \approx 6 \cdot 10^{-2}$ V bei $V = 300$ V

Tiefe der Haftstellen $E_t = 1,4 \dots 1,5$ V

Über die Natur der Haftstellen können keine eindeutigen Angaben gemacht werden. In Schichten, die ZnO enthalten, können Sauerstoff-Teilchen diese Rolle spielen, die beim Anrühren der Dispersion in der Schicht eingeschlossen wurden, an der Oberfläche jedes ZnO-Körnchens vorhanden und negativ umladbar sind. Sie können eintreffende Elektronen zeitweise festhalten. Da das logarithmische Zeitgesetz auch für reine Siliconharzschichten gefunden wurde, muss man annehmen, dass bereits im Netzwerk dieses Polymeren genügend Haftstellen, möglicherweise ebenfalls als Sauerstoff, vorhanden sind (O-Löslichkeit von Siliconharz!).

Wenn zwischen Hell- und Dunkelentladung nur insofern ein Unterschied besteht, als durch die Belichtung in einer Oberflächenschicht (einige 10^{-5} cm) zusätzlich Elektronen und Löcher erzeugt werden, von denen die Löcher sofort mit der Oberflächenladung reagieren und sie beseitigen, während die Elektronen nach dem vorhin beschriebenen Mechanismus durch die Schicht hüpfen, dann ist es nicht verwunderlich, dass Zeitgesetze vom gleichen Typ für Hell- und Dunkelentladung bestehen. Rekombination zwischen Elektronen und Löchern darf dann allerdings keine Rolle spielen. Ihr Einfluss auf die Entladungskurven wurde von JAENICKE und LORENZ [21], sowie LI und REGENSBURGER [22] diskutiert. Schon SCHAFFERT [23] hat die Rekombination in ZnO-Bindemittel-Schichten ausschliessen müssen, um seine Messwerte mit diesen theoretischen Ansätzen in Einklang bringen zu können.

Literatur

- [1] J. A. AMICK, RCA Review 20, 753 und 770 (1962).
- [2] W. RUPPEL, H. J. GERRITSEN, A. ROSE, Helv. phys. Acta 30, 495 und 504 (1957).
- [3] K. HAUFFE, R. STECHEMESSER, Photogr. Sci. Engng 11, 145 (1967).
- [4] R. ARNETH in: *Photographic Science*, Herausg. W. F. BERG (Focal Press, London 1961), S. 410.
- [5] K. HAUFFE, J. photogr. Sci. 10, 321 (1962).
- [6] R. M. SCHAFFERT, *Electrophotography* (Focal Press, London 1965), S. 266.
- [7] L. F. SHEW, Photogr. Sci. Engng 8, 282 (1964).
- [8] R. ARNETH, B. LORENZ, Reprographie 3, 199 (1963).
- [9] P. WUNDERLICH, Exper. Techn. d. Physik 14, 267 (1966).
- [10] E. INOUE, Techn. Assoc. of the Graphic Arts. 14th Annual Meeting 1962.
- [11] R. EPPING, L. PAUCKNER, G. M. SCHWAB, Mitt. Fogra Inst. München 1962.
- [12] W. W. POSPELOW, Zh. nauch. prikl. Fotogr. Kinem. 10, 365 (1965). Übersetzung in der Techn. Informationsbibliothek Hannover.
- [13] I. B. LEVINSON, I. Z. PLAVINA, Dokl. Akad. Nauk. UdSSR 143, 822 (1962).
- [14] S. Y. ELOVICH, G. M. ZHABROVA, Zh. fiz. Khim. 13, 1761 und 1775 (1939).
- [15] H.-J. ENGELL, K. HAUFFE, Z. Elektrochem. 57, 762 (1953).
- [16] K. HAUFFE, B. ILSCHNER, Z. Elektrochem. 58, 382 (1954).
- [17] D. A. MELNIK, J. chem. Phys. 26, 1136 (1957).
- [18] P. T. LANDSBERG, J. chem. Phys. 23, 1079 (1955); J. appl. Phys. 33, 2251 (1962).
- [19] W. SCHOTTKY in: K. HAUFFE, W. SCHOTTKY, *Deckschichtbildung auf Metallen, Halbleiterprobleme*, Herausg. F. SAUTER, Bd. V (Vieweg Braunschweig 1960).
- [20] A. B. LIDIARD, in: *Handbuch der Physik*, Herausg. S. FLÜGGE, Bd. XX (Springer, Berlin 1957).
- [21] W. JAENICKE, B. LORENZ, Z. Elektrochem. 65, 493 (1961).
- [22] T. H. LI, P. J. REGENSBURGER, J. appl. Phys. 34, 1730 (1963).
- [23] R. M. SCHAFFERT, *Electrophotography* (Focal Press, London 1965), S. 282.