

I. Chudáček; D. Slavínská; W. Herms; H. Elstner

Zum Ladungsträgertransport in transparenten elektrophotographischen
Polyvinylkarbazol: 2, 4, 7, Trinitrofluorenon-Selen-Schichten

Acta Universitatis Carolinae. Mathematica et Physica, Vol. 25 (1984), No. 2, 27--42

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/142537>

Terms of use:

© Univerzita Karlova v Praze, 1984

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Zum Ladungsträgertransport in transparenten elektrographischen Polyvinylkarbazol: 2, 4, 7, Trinitrofluorenon-Selen-Schichten

I. CHUDÁČEK, D. SLAVÍNSKÁ

Lehrstuhl für Physik der Polymere, Karls-Universität, Prag*)

W. HERMS, H. ELSTNER

Sektion Mathematik und Physik, Technische Hochschule Otto von Guericke, Magdeburg**)

Received 22 February 1984

Aluminium-poly(N-vinylcarbazole): 2,4,7 trinitrofluorenon-selenium layers with varying concentration of trinitrofluorenone were prepared and studied in electrophotographic regime. The kinetics of the potential fall at positive charging of layers is determined predominantly by the photogeneration in amorphous selenium. At negative charging a substantial role is played by generation and transport of electrons in polyvinylcarbazole-trinitrofluorenone complex. The admixture of trinitrofluorenone increases the drift mobility of electrons which results in lowering the residual potential.

Byly připraveny vrstvy hliníků-poly(N-vinylkarbazol): 2,4,7 trinitrofluorenon-selen s různou koncentrací trinitrofluorenonu a studovány v elektrografickém režimu. Kinetika spádu potenciálu při kladném nabíjení vrstev je určována především fotogenerací v amorfním selenu. Při záporném nabíjení hraje podstatnou úlohu generace a transport elektronů v komplexu polyvinylkarbazolu s trinitrofluorenonem. Přidáním trinitrofluorenonu se zvyšuje driftová pohyblivost elektronů a tím dochází ke snížení zbytkového potenciálu.

Были приготовлены тонкие слои алюминий-поли(N-винилкарбазол): тринитрофлуоренон-селен с различной концентрацией тринитрофлуорена и изучались в электрофотографическом режиме. Кинетика спада потенциалов при положительной зарядке слоев устлавлялась прежде всего фотогенерацией в аморфном селене. При отрицательной зарядке слоев существенную роль играет генерация и транспорт электронов в поливинилкарбазол-тринитрофлуоренон комплексе. С добавлением тринитрофлуорена повышается дрефтовья подвижность электронов и так снижается остаточный потенциал.

1. Einleitung

Ladungsträgergeneration und -transport im Doppelschichtsystem amorphes Selen/Polyvinylkarbazol (a-Se/PVK) wurden in den letzten Jahren unter Anwendung verschiedener experimenteller Techniken untersucht (z. B. elektrographische

*) 180 00 Praha 8, V Holešovičkách 2, Tschechoslowakei.

***) 301 Magdeburg, Boleslaw-Bierut-Platz 5, DDR.

Potentialkinetikmessungen, Analyse von Strom-Spannungs-Kennlinien) [1 ÷ 7]. Bei der physikalischen Interpretation traten aber teilweise erhebliche Differenzen auf, so daß man davon ausgehen kann, daß die Untersuchung dieses Schicht-Systems noch keineswegs abgeschlossen ist.

Borsenberger und Mey [4] stellten fest, daß die photoinduzierte Potentialabfallkinetik unter SCLC-Bedingungen auf der Basis einer feldstärkeabhängigen Driftbeweglichkeit beschrieben werden kann, während im Fall partieller Injektion ein dispersiver Transport auftrat. Eine Potentialbarriere, welche die Injektion von Löchern in das Polyvinylkarbazol behindert, wurde nicht festgestellt.

In mehreren Arbeit versuchten Mort und Mitarbeiter [1 ÷ 3] die Photoentladungskinetik von a-Se/PVK-Doppelschichten aufzuklären. Es wurde eine Theorie entwickelt, wonach auf Grund der unterschiedlichen Beweglichkeiten der Löcher in Selen und PVK eine Akkumulation von freien Ladungsträgern (kein Trapping und keine Potentialbarriere) in der Zwischenschicht auftritt und die Photoentladung entscheidend beeinflußt. Auch bei Verwendung von PVK : TNF wurde keine signifikante Potentialbarriere zwischen den Transportzuständen des Selen und des PVK : TNF-CT-Komplexes festgestellt.

Aus einer Analyse der Anfangsstrom-Peaks bei Flugzeitexperimenten an a-Se/PVK-Sandwichproben schlußfolgerten Reimer und Bässler [5], daß die effektive Beweglichkeit der Löcher im PVK $10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beträgt. Es wurde ein Modell aufgestellt, wonach die Valenzzustände der Karbazolgruppen eine Verteilung lokalisierter Zustände um einen Mittelwert bilden. Das Zeitprofil des Transitstromes wie auch die effektive Beweglichkeit wurde nicht auf eine Variation der Hoppingzustände sondern auf ein „Multiple Trapping“ zurückgeführt.

Fujimaki und Mitarbeiter [6] führten Untersuchungen an Chalkogenid (a-SE) PVK-Proben durch. Unter Anwendung des Richardson-Schottky-Gesetzes sowie des Pool-Frenkel-Mechanismus kamen sie zu dem Ergebnis, daß die Fotoinjektion von Löchern aus den Chalkogenidschichten in das Selen sowie aus dem Selen in das PVK entscheidend durch Potentialbarrieren in den Zwischenschichten beeinflußt wird.

Übereinstimmend gehen alle Autoren von einer Separation der Ladungsträgergenerations- und Ladungsträger-transport-funktion im Schichtsystem a-Se/PVK aus. D. h. bei Exposition mit Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich werden die Ladungsträger im Selen generiert und unter Wirkung des elektrischen Feldes in das PVK injiziert. Verwendet man reines PVK als Transportmaterial, so ist nur ein unipolarer Löchertransport möglich. Elektronen haben im PVK eine vernachlässigbare Reichweite. Wird dem PVK Trinitrofluorenone (TNF) beigegeben, so erhöht sich nach Gill [8] die Elektronenbeweglichkeit mit zunehmender TNF-Konzentration, während die Löcherbeweglichkeit abnimmt. Bei einem molaren Verhältnis von 1 : 1 ist die Driftbeweglichkeit der Elektronen gleich der Driftbeweglichkeit der Löcher. So wird bei der Verwendung von PVK : TNF auch ein Elektronentransport durch das Schichtvolumen möglich.

Werden die Löcher in reinem PVK transportiert, so kann man davon ausgehen, daß die Dichte der tiefen Haftstellen vernachlässigbar ist. D. h. die Herausbildung einer Raumladung von getrappten Löchern ist nicht zu erwarten (Trap-free-modell). Bei der mathematischen Beschreibung der Potentialkinetik elektrophotographischer Schichten kann man in Abhängigkeit von den Proben und Prozeßparametern (z. B. Quantenausbeute, Driftbeweglichkeit, Feldstärke, Lichtintensität) zwei Grenzfälle betrachten.

Im ersten Fall wird die Fotoentladung durch die Ladungsträgergeneration bzw. Ladungsträgerinjektion bestimmt (emissionsbegrenzte Entladung). Alle in die Transportschicht injizierten Ladungsträger werden zur Basis transportiert, ohne daß Raumladungseffekte auftreten.

Wenn die transportierte Ladung in die Größenordnung der Oberflächenladung kommt, so wird eine Raumladungsbegrenzung wirksam (Space-Charge-Limitation).

Für elektrophotographische Schichten, die keine tiefen Haftstellen enthalten, erarbeiteten Seki und Mitarbeiter [9] ein Modell, welches die Potentialkinetik bei konstanter, kleiner Bestrahlungsstärke (Emissionsbegrenzung) beschreibt.

Ausgehend von der Differentialgleichung

$$-\frac{dU}{dt} = \frac{j}{C} \quad (1)$$

wurden die Lösungen

$$U(t) = \frac{U_0}{\left[1 + (m-1) \frac{eNIL}{\epsilon\epsilon_0 U_0} t\right]^{\frac{1}{m-1}}} \quad \text{für } m \neq 1 \quad (2)$$

und

$$U(t) = U_0 \exp\left[-\frac{eNIL}{\epsilon\epsilon_0 U_0} t\right] \quad \text{für } m = 1 \quad (3)$$

ermittelt. Diesen Lösung lagen folgende Beziehungen zugrunde:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0}{L} \quad (4)$$

$$n = kB\tau I \quad (5)$$

$$j = \frac{\epsilon\epsilon_0}{L} \frac{dU}{dt} = e n \mu \frac{U}{L} = ekBwI \quad (6)$$

Weiterhin wurde eine Injektionseffektivität definiert:

$$N = \frac{j}{eI} = kB\tau\mu \frac{U}{L} \quad (7)$$

Die verwendeten Variablen haben dabei folgende Bedeutung:

- U – Oberflächenpotential
- U_0 – Oberflächenpotential zu Beginn der Entladung
- j – Stromdichte
- C – Kapazität einer Flächeneinheit der Schicht
- n – Konzentration der freien Ladungsträger
- e – Elementarladung
- N – Injektionseffektivität
- $\epsilon\epsilon_0$ – Dielektrizitätskonstante
- L – Schichtdicke
- t – Zeit
- k – Absorptionskonstante
- B – Quantenausbeute
- τ – Lebensdauer der freien Ladungsträger
- μ – Driftbeweglichkeit
- I – Bestrahlungsstärke
- w – Schubweg (Ladungsträgerreichweite)
- m – Materialparameter

Bei raumladungsbegrenzter Entladung gilt das Child'sche Gesetz

$$j = A\epsilon\epsilon_0\mu\frac{U^2}{L^3} \quad (8)$$

mit A – Konstante.

Für den Transport von Elektronen kann auch bei der Verwendung von PVK : TNF als Transportmaterial nicht davon ausgegangen werden, daß die Dichte der tiefen Haftstellen vernachlässigbar ist.

Die Aufgabe dieser Untersuchung besteht darin, das Ladungstransportverhalten für Löcher und Elektronen im elektrographischen System a-Se/PVK : TNF/Al zu analysieren.

2. Probenpräparation und Meßapparatur

Auf ein Substrat aus PETP wurde im Vakuum eine semitransparente Al-Elektrode aufgedampft.

In einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Cyklohexanon (Verhältnis 6 : 1) wurden gereinigtes PVK¹⁾ und TNF²⁾ in den gewünschten Verhältnissen gelöst. Die Schichtherstellung erfolgte durch aufrakeln der Lösung mit einer Spirale auf das vorbereitete Substrat. Die Polymerschicht wurde mehrere Tage bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Schichtdicke der so hergestellten Proben lag zwischen 1 µm und 2 µm. Als Ladungsträgergenerationsschicht wurde im Vakuum Se mit einer Schichtdicke von 0,2 µm aufgedampft. Das Schichtdickenwachstum der so hergestellten Proben wurde während des Bedampfungsprozesses mit Hilfe eines Dicken- und Ratenmeßgerätes³⁾ kontrolliert.

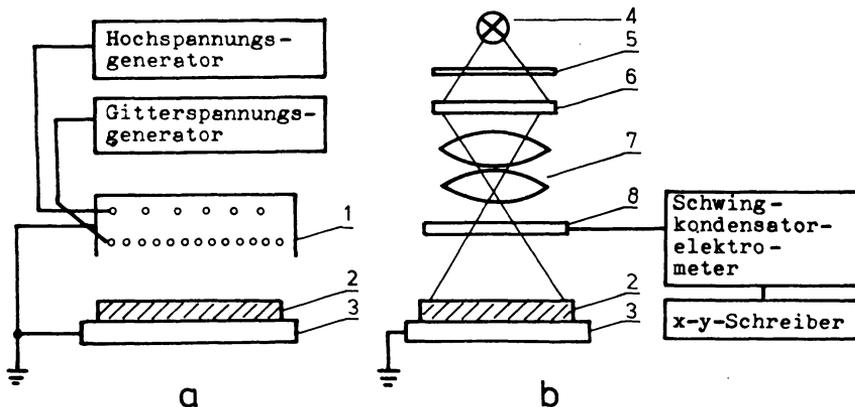


Bild 1. Schematische Darstellung des verwendeten Sensitometers (a – Aufladung; b – Meßapparat; 1 – Skorotron; 2 – Probe; 3 – Probenhalterung; 4 – Lampe; 5 – Neutralglasfilter; 6 – Metallinterferenzfilter; 7 – Linsensystem; 8 – Sn O₂-Glas).

Alle Proben wurden im elektrophotographischen Regime ausgemessen. Der verwendete Linearmeißplatz ist in Bild 1 schematisch dargestellt. Über ein Skorotron erfolgte wahlweise eine positive oder eine negative Aufladung. Anschließend wurde die Kinetik des Oberflächenpotentials über eine transparente Sonde mit Hilfe eines Schwingkondensatorelektrometers und eines nachgeschalteten x-y-Schreibers aufgenommen. Während der Messung konnten die Proben durch die Sonde hindurch mit weißem oder monochromatischem Licht belichtet werden.

In der Tabelle 1 sind die Parameter der untersuchten Schichten zusammengestellt.

Tabelle 1. Parameter der untersuchten Proben

Nummer	Basis	Polymerschicht		Se-Schicht
		TNF-Anteil in Mol% (bezogen auf Monomereinheiten des PVK)	Schichtdicke in μm	Schichtdicke in nm
12.1	Al	0,3	1,7	200
14.1	Al	1,0	1,6	200
16.1	Al	3,0	1,0	200
15.1	Al	5,0	1,2	200
15.2	Al	5,0	1,2	—
17.2	Al	50,0	1,1	200

¹⁾ Luvican, BASF.

²⁾ BASF.

³⁾ DRM 1, ZWG Berlin.

3. Meßergebnisse und Diskussion

3.1. Spektrale Fotoempfindlichkeit

Zur Beschreibung der spektralen Fotoempfindlichkeit elektrographischer Schichten findet neben einer Reihe anderer Definitionen häufig die Definition einer fotoelektrischen Empfindlichkeit [10] in folgender oder ähnlicher Form Anwendung:

$$S_{\lambda} = \frac{1}{I_{\lambda} U_0} \left[\left. \frac{dU}{dt} \right|_{t=t_0}^{\text{hell}} - \left. \frac{dU}{dt} \right|_{t=t_0}^{\text{dunkel}} \right] \quad (9)$$

Dabei bedeutet:

I – Bestrahlungsstärke

U_0 – Oberflächenpotential zu Beginn der Belichtung

$\left. \frac{dU}{dt} \right|_{t=t_0}^{\text{hell}}$ – Potentialänderungsgeschwindigkeit bei Beginn der Belichtung

$\left. \frac{dU}{dt} \right|_{t=t_0}^{\text{dunkel}}$ – Potentialänderungsgeschwindigkeit vor Beginn der Belichtung

In Bild 2 ist die Spektralverteilung der Fotoempfindlichkeit für die Systeme Al/PVK : TNF/Se und Al/PVK : TNF bei positivem Oberflächenpotential dargestellt.

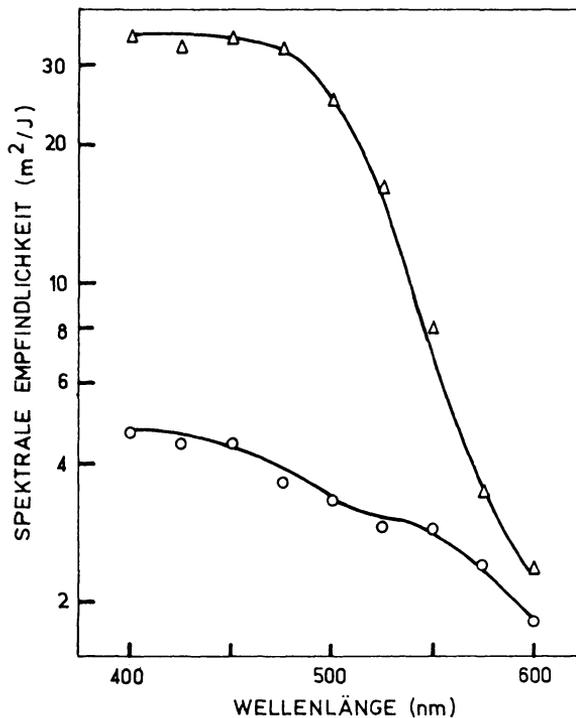


Bild 2. Spektrale Fotoempfindlichkeit nach Gl. (9) bei positivem Oberflächenpotential (× Probe 15.1; ○ Probe 15.2).

Die Abhängigkeit für die Al/PVK : TNF-Probe stimmt mit den Ergebnissen von Chudáček und Slavínská [11] überein, während die spektrale Fotoempfindlichkeit der Al/PVK : TNF/Se-Probe den Ergebnissen von Elstner und Herms [7] aus Messungen an Al/PVK/Se-Schichten entspricht.

In [7] wurde nachgewiesen, daß bei Exposition der Al/PVK/Se-Proben mit Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich Ladungsträger nahezu ausschließlich im Se generiert werden. Bei positivem Oberflächenpotential werden die freien Löcher in die PVK-Schicht injiziert und driften dann zur Basis.

Bei Verwendung von PVK : TNF als Transportmaterial spielen bei positivem Oberflächenpotential im Spektralbereich von 400 bis 550 nm Generationsprozesse im organischen Fotoeleiter ebenfalls keine Rolle. Erst bei größeren Wellenlängen können wegen der abnehmenden Absorption in der 200 nm dicken Selenschicht (bei $\lambda = 600$ nm werden in 200 nm Se 50% absorbiert) Generationsprozesse einen kleinen Anteil zur Fotoentladung der Probe beitragen. Berücksichtigt man nur den im Se absorbierten Anteil des Lichtes, so erkennt man, daß die Empfindlichkeitskurve

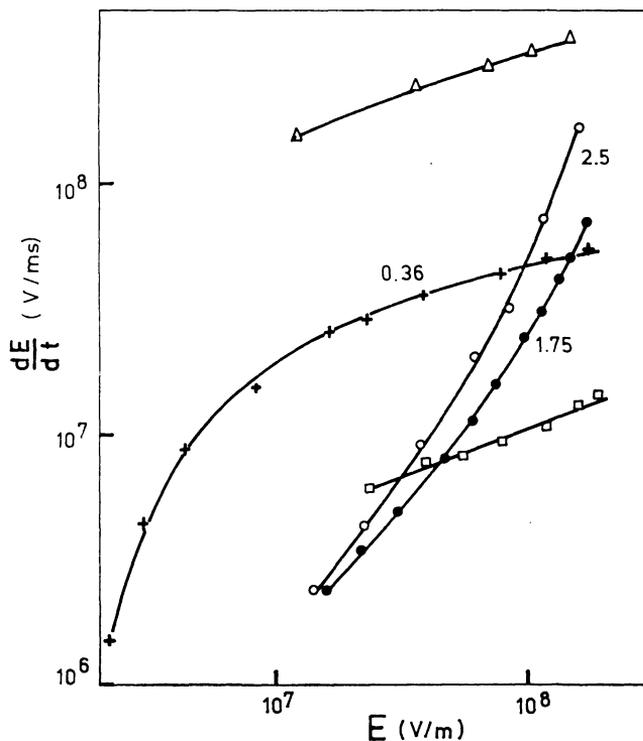


Bild 3. Feldstärkeabhängigkeit von dE/dt für verschiedene Wellenlängen bei positivem Oberflächenpotential Pr. 16.1 (\square 400 nm; $6 \cdot 10^{15}$ Photonen/ m^2 s; \times 400 nm; $2,5 \cdot 10^{16}$ Photonen/ m^2 s; \triangle 400 nm; $1,9 \cdot 10^{17}$ Photonen/ m^2 s; \bullet 550 nm; $1,2 \cdot 10^{17}$ Photonen/ m^2 s; \circ 600 nm; $1,5 \cdot 10^{18}$ Photonen/ m^2 s).

der Al/PVK : TNF/Se-Probe bei positiver Aufladung der spektralen Empfindlichkeit von amorphen Se sehr nahekommt.

3.2. Einfluß des TNF auf die fotoelektrischen Eigenschaften des Systems

Die Messungen von dU/dt für die Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit (Abschnitt 3.1.) erfolgte bei einer definierten Feldstärke. Weitergehende Informationen über die fotoelektrischen Eigenschaften der Schichten kann man erhalten, wenn man die Abhängigkeit von $dE/dt = 1/L \cdot (dU/dt) = f(E)$ von der Feldstärke betrachtet.

Diese Abhängigkeit ist für verschiedene Wellenlängen bei positivem Oberflächenpotential in den Bildern 3 und 4 dargestellt.

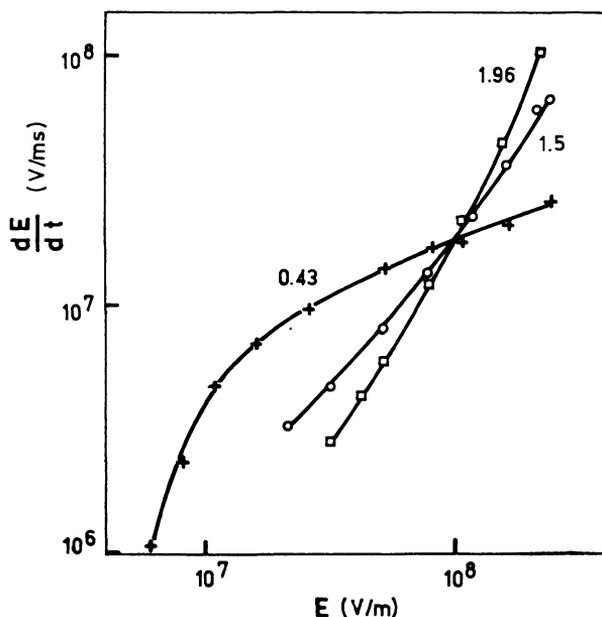


Bild 4. Feldstärkeabhängigkeit von dE/dt für verschiedene Wellenlängen bei positivem Oberflächenpotential Pr. 12.1 (\times 400 nm; $6 \cdot 10^{13}$ Photonen/ m^2 s; \circ 550 nm; $1,2 \cdot 10^{17}$ Photonen/ m^2 s; \square 600 nm; $1,5 \cdot 10^{18}$ Photonen/ m^2 s).

Man kann erkennen, daß die Charakteristik des Feldstärkeabfalles entscheidend durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes bestimmt wird. Der Kurvenverlauf bei Verwendung von Licht der Wellenlänge 400 nm könnte einen Übergang vom injektionsbegrenzten Strom zum SCLC bei einer Feldstärke von etwa 10^7 V/m suggerieren, während bei Verwendung von Licht der Wellenlänge 550 nm und 600 nm anscheinend erst bei 10^8 V/m Raumladungseffekte auftreten.

Für Licht der Wellenlänge $\lambda = 400$ nm gilt jedoch im untersuchten Bereich der Bestrahlungsstärke das Reziprozitätsgesetz und bei $I_\lambda(400 \text{ nm}) = 9,6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ werden noch deutlich höhere Fotostromdichten erreicht als bei $I_\lambda(600) = 49 \mu\text{W}/\text{cm}^2$,

ohne daß im Feldstärkebereich von 10^7 bis 10^8 V/m Raumladungseffekte erkennbar wären. Eine Erklärung für diesen Widerspruch erhält man, wenn man die Feldstärkeabhängigkeit der Quanteneffektivität in a-Se-Schichten für verschiedene Wellenlängen betrachtet. Bild 5 zeigt die Quanteneffektivität der Fotoinjektion von Löchern im a-Se als Funktion von der Feldstärke nach Pai und Enck [12]. Die Autoren interpretierten die experimentellen Daten, die für verschiedene Wellenlängen unterschiedliche Feldstärkeabhängigkeiten aufweisen, mit dem Onsager-Mechanismus [13]. Im Feldstärkebereich von 10^6 bis 10^8 V/m kann eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Werte mit dem theoretischen Verlauf festgestellt werden. Etwa bei 10^6 V/m tritt ein Abknicken der Quanteneffektivität auf, das nicht mit dem Onsager-Mechanismus erklärt werden kann.

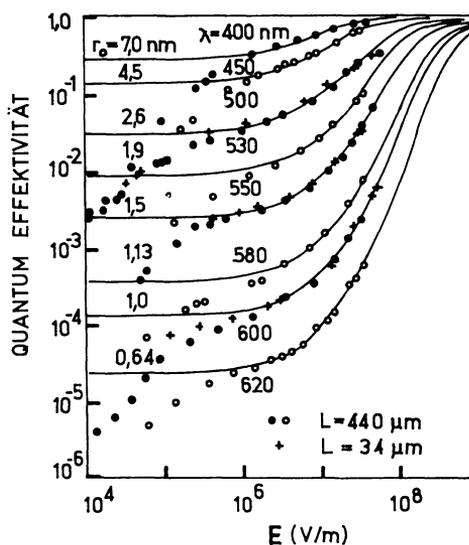


Bild 5. Quanteneffektivität der Fotoinjektion von Löchern im a-Se als Funktion des elektrischen Feldes nach Gl. (12). (Kreise und Kreuze stellen experimentelle Werte dar. Die durchgezogenen Linien sind die theoretischen Onsager-Dissoziationseffektivitäten.)

Für $\lambda = 400$ nm ändert sich die Quanteneffektivität für $E > 10^6$ V/m sublinear mit der Feldstärke ($E^{0.3}$ bis $E^{0.5}$) während für $\lambda = 550$ nm zwischen 10^7 und 10^8 V/m die Quanteneffektivität mit etwa $E^{1.5}$ wächst und für $\lambda = 600$ nm mit E^2 . Vergleicht man diese Werte mit den Kurvenanstiegen in den Bildern 3 und 4, dann kann man eine recht gute Übereinstimmung feststellen. Diese Übereinstimmung zeigt daß im Feldstärkebereich 10^7 bis 10^8 V/m die Fotoentladung der Al/PVK : TNF/Se-Schichten durch die Injektion der Löcher aus dem Se in das Polymer bestimmt wird, wobei die Kurvenverläufe die Feldstärkeabhängigkeit der Quanteneffektivität im Se widerspiegeln. Es handelt sich also um eine Emissionsbegrenzung.

Das frühe Abknicken der Charakteristik für 400 nm schon bei 10^7 V/m stellt eine Abweichung vom Verlauf der Quanteneffektivität nach [12] dar, und man kann

annehmen, daß hier Grenzflächeneffekte (Potentialbarriere) am Übergang Se/PVK : : TNF wirksam werden. Fujimaki, Shimizu und Kokado [14] zeigten die Gültigkeit des Richardson-Schottky-Effektes für den Übergang Se/PVK für Löcher und bestimmten eine Potentialbarriere von 0,1 eV.

In Bild 4 weichen die Kurvenverläufe für 550 und 600 nm etwas von den Werten von Pai und Enck ab. Diese Abweichung kann in folgender Weise erklärt werden. In der 200 nm dicken Se-Schicht werden nur etwa 85% (550 nm) bzw. etwa 50% (600 nm) der einfallenden Photonen absorbiert. Die Photonen, welche in die Polymerschicht eindringen, generieren hier eine Zahl von Ladungsträgerpaaren, welche die Fotoentladung der Schicht beeinflussen. Die Probe 16.1 enthält 3% TNF aber die Probe 12.1 nur 0,3%, d. h. im Polymer der Probe 12.1 findet keine merkliche Foto-generation statt.

Völlig anders sind die Verhältnisse bei negativer Aufladung der untersuchten Schichten. Die Feldstärkeabhängigkeit von dE/dt bei negativem Oberflächenpotential ist in den Bildern 6 und 7 dargestellt. Bei Exposition mit Licht der Wellenlänge von 400 nm kann an der Probe 12.1 keine Fotoentladung beobachtet werden. Das Licht wird in der 200 nm dicken Se-Schicht vollständig absorbiert und es kommt zur Generation von Ladungsträgern im Se. Aufgrund der geringen Konzentration der TNF-Transportzustände findet jedoch keine Injektion von Elektronen in das Polymervolumen statt. Bei Verwendung von Licht der Wellenlänge von 550 und 600 nm findet eine Fotoentladung der Probe statt. Die Quanteneffektivität ist dabei allerdings sehr gering. Der beobachtete Effekt wird durch eine Generation von Elektronen-Loch-Paaren im Polymervolumen und den Transport der Löcher zur Oberfläche bewirkt. Ein Elektronentransport findet wegen der vernachlässigbaren Elektronenbeweglichkeit nicht statt. Die zu beobachtende Feldstärkeabhängigkeit von dE/dt

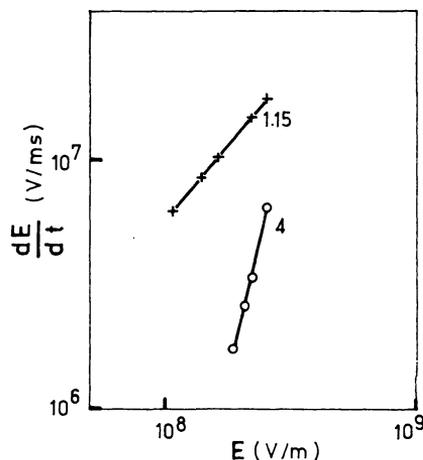


Bild 6. Feldstärkeabhängigkeit von dE/dt für verschiedene Wellenlängen bei negativem Oberflächenpotential Pr. 12.1 (○ 550 nm; $7 \cdot 10^{17}$ Photonen/m² s; × 600 nm; $1,5 \cdot 10^{18}$ Photonen/m² s).

wird also durch eine Volumen-Generation von Elektronen-Loch-Paaren und den unipolaren Löchertransport bestimmt.

Wird die TNF-Konzentration erhöht, so erhöht sich auch die Beweglichkeit der Elektronen im PVK : TNF [8]. Die zu beobachtende Fotoentladung der Probe 16.1 (Bild 7) bei Exposition mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 400 \text{ nm}$ ist nur durch einen Transport der im Se generierten Elektronen im PVK : TNF-Volumen zu erklären. Der Kurvenverlauf wird in diesem Fall nicht durch die Fotogeneration im Se sondern

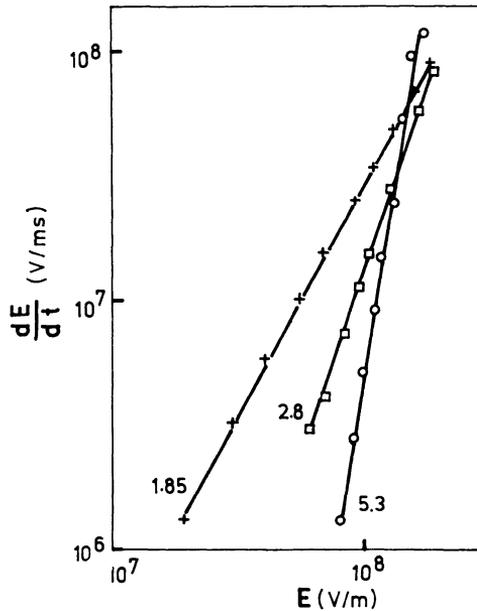


Bild 7. Feldstärkeabhängigkeit von dE/dt für verschiedene Wellenlängen bei negativem Oberflächenpotential Pr. 16.1 (\circ 400 nm; $1,9 \cdot 10^{17}$ Photonen/ $\text{m}^2 \text{ s}$; \square 550 nm; $7 \cdot 10^{17}$ Photonen/ $\text{m}^2 \text{ s}$; \times 600 nm; $1,5 \cdot 10^{18}$ Photonen/ $\text{m}^2 \text{ s}$).

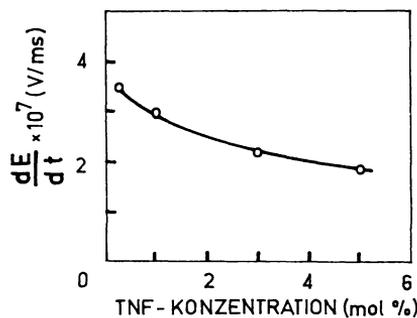


Bild 8. Feldstärkeabfallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der TNF-Konzentration bei positiver Aufladung (Löchertransport) ($\lambda = 400 \text{ nm}$; $I_2 = 0,41 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $E = 10^8 \text{ V/m}$).

durch den Elektronentransport bestimmt. Der Kurvenverlauf bei Belichtung mit 550 und 600 nm ergibt sich durch die Überlagerung verschiedener Komponenten. Im Se werden Elektronen-Loch-Paare generiert, und die Elektronen werden in das Polymervolumen injiziert und bewegen sich in Richtung der Basis. Weiterhin werden im Polymervolumen Elektronen-Loch-Paare generiert und beide Ladungsträgerarten tragen zur Fotoentladung bei. Dabei sind noch die unterschiedlichen Beweglichkeiten und Schubwege der Elektronen und Löcher zu berücksichtigen.

Aus den bisher dargelegten Ergebnissen geht hervor, daß durch Variation des TNF-Anteils sowohl die Generationsprozesse im Polymer als auch die Transporteigenschaften des PVK : TNF beeinflusst werden.

Wenn man die Schichten mit Licht der Wellenlänge 400 nm belichtet, so kann der Einfluß des TNF auf den Ladungsträgertransport separiert werden, da dieses Licht vollständig im Se absorbiert wird.

In den Bildern 8 und 9 ist dE/dt in Abhängigkeit von der TNF-Konzentration für positive und für negative Aufladung dargestellt. Es zeigt sich, daß bei positivem Oberflächenpotential, d. h. bei Löchertransport, die Entladungsgeschwindigkeit mit zunehmender TNF-Konzentration sinkt, während bei negativer Aufladung (Elektronentransport) dE/dt mit der TNF-Konzentration wächst. Die Feldstärke betrug bei diesen Messungen 10^8 V/m.

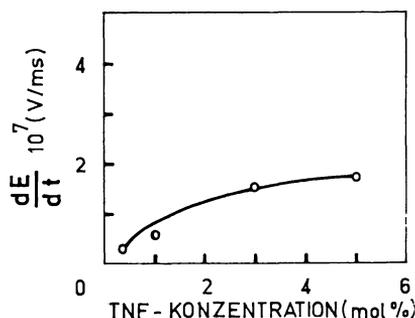


Bild 9. Feldstärkeabfallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der TNF-Konzentration bei negativer Aufladung (Elektronentransport) ($\lambda = 400$ nm; $I_2 = 2,4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $E = 10^8$ V/m).

Die beobachteten Effekte könnten entweder durch die Änderung der Transporteigenschaften des Polymers oder durch eine Änderung der Injektionsbedingungen erklärt werden. Aus den Bildern 2 und 3 wird aber ersichtlich, daß bei einer Feldstärke von 10^8 V/m sowohl für eine TNF-Konzentration von 0,3% als auch von 3% für Löcher die Potentialbarriere am Übergang Se-Polymer nicht wirksam wird.

Setzen wir voraus, daß der Entladungsstrom durch die Probe mit der Gleichung (6) beschrieben wird, dann kann die Änderung des Fotostromes als Funktion der TNF-Konzentration bei konstanter Feldstärke nur auf eine Variation des Schubweges $w = E\mu\tau$ zurückgeführt werden. Ob eine Änderung der Driftbeweglichkeit μ oder der Lebens-

dauer τ der Löcher und Elektronen für diesen Effekt verantwortlich ist, kann an mit diesen Messungen nicht entschieden werden. Ein Vergleich mit Aussagen von Gill [8] über die Abhängigkeit der Driftbeweglichkeit der Löcher und Elektronen vom PVK : TNF-Verhältnis deutet darauf hin, daß sich μ und τ nicht unabhängig ändern.

Bild 10 zeigt den Quotienten aus Restpotential und Potential bei Beginn der Belichtung für den Elektronentransport (negatives Oberflächenpotential) als Funktion der TNF-Konzentration.

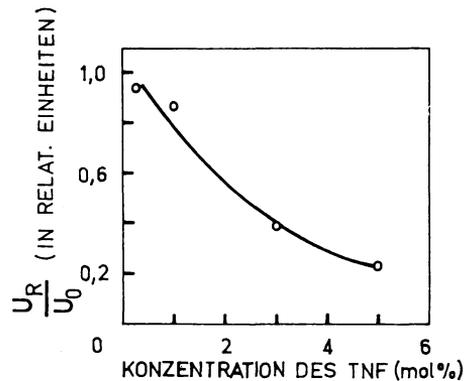


Bild 10. Quotient U_R/U_0 als Funktion der TNF-Konzentration für negative Aufladung (U_0 – Restpotential; U_R – Anfangspotential; $\lambda = 400$ nm. Bei einem PVK : TNF-Verhältnis von 1 : 1 ist $U_R = 0$ V.).

Man kann sehen, daß sich mit der Erhöhung der TNF-Konzentration das Restpotential verringert. Die Herausbildung eines Restpotentials erfolgt, wenn ein wesentlicher Teil der in das Transportmaterial injizierten Ladungsträger im Volumen oder am Übergang Se-PVK : TNF in tiefen Haftstellen eingefangen wird. Näherungsweise kann das Restpotential in der folgenden Weise dargestellt werden:

$$U_R = \frac{\gamma n_T e L^2}{\epsilon \epsilon_0} \quad (10)$$

wobei U_R – Restpotential

γ – Geometriefaktor

n_T – Konzentration der Ladungsträger in tiefen Haftstellen.

Weiterhin gilt die Bilanzgleichung

$$N_0 \geq N_T + N_c \quad (11)$$

wobei N_0 – Zahl der auf die Probenoberfläche aufgebrachtten Ladungsträger

N_T – Zahl der getrappten Ladungsträger

N_c – Zahl der durch die Schicht transportierten Ladungsträger.

Bekannt ist, daß PVK eine große Zahl tiefer Haftstellen für Elektronen enthält. Nach Klöpfer [15] wirken wahrscheinlich Verunreinigungshaftstellen wegen der

geringen Elektronenaffinität der Karbazolgruppen als tiefe Haftstellen für Elektronen. Wenn man dem PVK TNF beifügt, so kommt es zur CT-Komplexbildung. Ein Modell der relativen Energieniveaustuktur wurde von Mort und Emerald [16] für den CT-Komplex PVK : TNF gegeben. Die in Bild 10 dargestellte Abhängigkeit des Restpotentials soll nun mit Hilfe des folgenden Modells erklärt werden. Im Volumen des Polymers existiert eine große Zahl von tiefen Elektronenhaftstellen, die auch schon im reinen PVK vorhanden waren. Die Lebensdauer der Elektronen in diesen Haftstellen können wir hier in erster Näherung mit $\tau_T \Rightarrow \infty$ annehmen, da die Lebensdauer größer als die Prozeßdauer ist. Wird dem PVK TNF in kleinen Konzentrationen beigelegt, so kommt es zur Herausbildung von Elektronen-Transportzuständen, die zunächst aber einen sehr großen Abstand voneinander haben. Dieser Abstand ist von der TNF-Konzentration abhängig.

Wird nun ein Elektron in die Transportschicht injiziert, so besteht einmal die Möglichkeit, daß es in eine tiefe Haftstelle gelangt, oder aber es gelangt in ein Transportniveau. Auch beim nächsten Sprung stehen diese beide Möglichkeiten zur Verfügung (s. Bild 11). In Abhängigkeit von den Einfangsquerschnitten und der Konzentration sowohl der tiefen Haftstellen als auch der Elektronentransportzustände muß ein Konkurrenzprinzip wirksam werden, welches wie folgt formuliert werden kann

$$\omega_g = \omega_T + \omega_c \quad (12)$$

Hier ist ω_g – die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron aus einem Transportzustand einen Sprung ausführt

ω_T – die Wahrscheinlichkeit, daß dieses Elektron in einer tiefen Haftstelle eingefangen wird

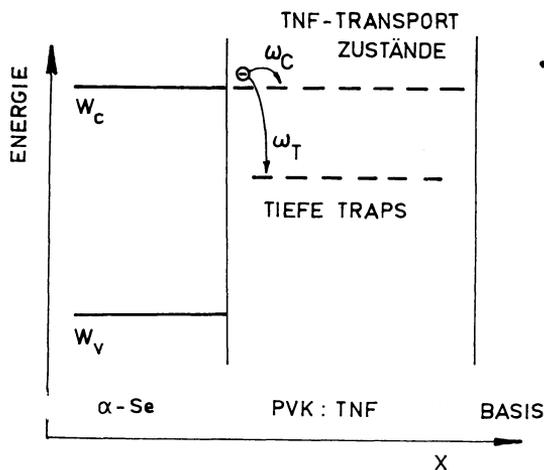


Bild 11. Schematische Darstellung des Elektronen-Transportes in PVK : TNF bei kleinen TNF-Konzentrationen.

ω_c – die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron einen Transportzustand erreicht.

Mit zunehmender TNF-Konzentration wächst die Wahrscheinlichkeit ω_c , so daß auch die Lebensdauer der Elektronen mit zunehmender TNF-Konzentration wächst. Die Zahl der Elektronen, die während der Fotoentladung der Schicht in tiefen Haftstellen eingefangen werden, ist umgekehrt proportional der Lebensdauer der Elektronen τ_c aber proportional der Verweildauer freier Elektronen im Polymer d. h. der Transitzeit

$$t_{tr} = \frac{L}{\mu(E) \cdot E}.$$

Es ergibt sich ein komplizierter Integralzusammenhang. Eine Gleichung, die tendenziös das Verhalten des Restpotentials beschreibt, erhalten wir, wenn wir von einer mittleren Transitzeit ausgehen, die im Feldstärkebereich $10^6 \div 10^8$ V/m gilt (bei kleineren Feldstärken kommt man in den Bereich der Meßfehler).

Wir erhalten:

$$n_T = \frac{N_0}{V} \frac{\frac{t_{tr}}{\tau_c}}{1 + \frac{t_{tr}}{\tau_c}} \quad (13)$$

mit n_T – Konzentration der eingefangenen Ladungsträger

N_0 – Zahl der injizierten Ladungsträger

V – Schichtvolumen

τ_c – Lebensdauer der Elektronen

t_{tr} – mittlere Transitzeit.

Wenn $\tau_c \ll t_{tr}$ gilt (d. h. $\mu\tau_c E \ll L$), dann werden alle injizierten Elektronen eingefangen und das Restpotential ist nahezu gleich dem Oberflächenpotential vor der Belichtung. Ist $\tau_c \gg t_{tr}$ (d. h. $\mu\tau_c E \gg L$) dann wird die Zahl der eingefangenen Elektronen vernachlässigbar und es bildet sich kein merkliches Restpotential heraus.

4. Zusammenfassung

Es werden Proben aus dem Mehrschichtsystem Al/PVK : TNF/Se im elektrofotografischen Regime untersucht. Bei positiver Aufladung wird die Fotoentladung in erster Linie durch die Generationsprozesse im a-Se bestimmt. Bei negativer Aufladung tragen sowohl ein Elektronentransport, der mit steigender TNF-Konzentration zunimmt, als auch Generationsprozesse im PVK : TNF zur Fotoentladung der Schichten bei. Werden Elektronen in das PVK : TNF-Volumen injiziert, so bildet sich ein Restpotential aus, welches auf eingefangene Elektronen zurück-

zuführen ist. Die Höhe des Restpotentials fällt mit zunehmender TNF-Konzentration.

Literatur

- [1] CHEN, I., MORT, J.: J. Appl. Phys., 43 1972, 1164.
- [2] MORT, J.: J. Phys. Rev., B 5 1972, 3329.
- [3] MORT, J., NIELSEN, P.: Phys. Rev., B 5 1972, 3336.
- [4] BORSENERGER, P. M., MEY, W.: J. Non-Cryst. Sol., 28 1978, 305.
- [5] REINER, B., BÄSSLER, H.: Phys. stat. sol. (a) 51 1979, 445.
- [6] FUJIMAKI, I., SHIMIZU, I., KOKADO, H.: Jap. Journ. Appl. Phys., 20 1981, 119.
- [7] ELSTNER, H., HERMS, W.: Wiss. Zeitschrift, TH Magdeburg, 26 1982, 83.
- [8] GILL, W. D.: J. Appl. Phys., 43 1972, 529.
- [9] SEKI, H. et al.: J. Res. Develop. 15 1971, 213.
- [10] HERMS, W.: Wiss. Zeitschrift, TH Magdeburg, 13 1969, 425.
- [11] CHUDÁČEK, I., SLAVINSKÁ, D.: J. SAM, 9 1981, 433.
- [12] PAI, D. M., ENCK, R. C.: Phys. Rev. B 11 1975.
- [13] ONSAGER, L.: Phys. Rev. 54 1938, 647.
- [14] FUJIMAKI, Y., SHIMIZU, I., KOKADO, H.: Jap. J. Appl. Phys., 20 1981, 119.
- [15] KLÖPFER, W.: Kunststoffe, 61 1971, 533.
- [16] MORT, J., EMERALD, L.: J. Appl. Phys., 45 1974, 175.