

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКИХ СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ СЕЛЕНА**

В.О. Швалев, А.В. Мартынов, В.А. Никифоров (Педагогический институт, г. Курган)

Разработан сплав "селен-теллур" на основе чистых элементов, полученных методами вакуумной дистилляции и зонной очистки. Показано, что сплав может применяться для восстановления фоторецепторных свойств электрофотографических цилиндров аппаратов Ксерокс. На основе статистической теории А.Н. Колмогорова проведено описание процессов перехода аморфных слоев селена в кристаллическое состояние. Полученные зависимости позволили оценить энергию активации процесса и другие его параметры, а также сделать выводы о его характере.

Как известно, чистые и легированные аморфные слои селена достаточно широко используются в электрофотографии и электрорадиографии, в производстве электровакуумных и газоразрядных приборов. Существенным недостатком, ограничивающим применение слоев селена в промышленных целях, является временная нестабильность аморфной структуры. Широкое распространение в последнее время копировально-множительной техники, большая часть которой основана на селеновых фоторецепторных слоях, сделало эту проблему еще более актуальной. Причем отечественные копировальные аппараты по своим характеристикам пока уступают зарубежной технике, среди которой в нашей стране наибольшее распространение получили аппараты фирмы "Рэнк Ксерокс" (Англия), поэтому возникла необходимость восстановления свойств фоторецепторного слоя после истечения срока эксплуатации электрофотографических цилиндров этих машин. Состав сплава, образующего рабочий слой, распределение элементов по глубине, технология изготовления цилиндров и т.д. являются технологическим секретом фирмы.

Цели работы заключались, во-первых, в получении сплава, пригодного для восстановления фоторецепторного слоя копировально-множительных аппаратов марки "Ксерокс" "десятой" серии, во-вторых, в теоретическом описании процессов перехода аморфных чистых и легированных селеновых слоев, используемых в электрофотографии, в кристаллическое состояние.

Спектральные исследования показали, что в "Ксероксах" в состав традиционного селенового фоторецепторного слоя входит теллур, что объясняется необходимостью увеличения скорости копирования. В ходе экспериментальной части работы был разработан сплав "селен-теллур" на основе чистых элементов. На начальном этапе осуществлялась вакуумная дистилляция и зонная очистка исходных материалов. Затем производился синтез сплава в кварцевой ампуле с последующим выравниванием содержания теллура по объему слитка. Структура слитка формировалась в результате нормальной кристаллизации расплава при медленном его охлаждении. Исследования показали, что сплав позволяет получать качественные копии и, следовательно, может применяться для восстановления фоторецепторных свойств электрофотографических цилиндров аппаратов марки "Ксерокс" "десятой" серии.

Описание процессов перехода аморфных слоев селена в кристаллическое состояние осуществлялось на основе статистической теории А.Н. Колмогорова. Так как до начала процесса кристаллизации требуется определенное время τ_1 для образования зародыша критического размера, уравнение для степени закристаллизованности образца $\alpha(t)$ ($\alpha = V_K/V$, где V_K - объем кристаллической фазы, V - исходный объем слоя селена) включает в себя также латентную функцию (что, как правило, игнорируется) и имеет вид:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\{-CJ^p V^q t^{p+q} f(\tau_1, t)\}, \quad (1)$$

где C - константа, зависящая от формы кристаллических зародышей; p и q - безразмерные параметры, характеризующие соответственно тип процесса зародышеобразования и мерность роста кристаллической фазы; J - скорость зародышеобразования; V - линейная скорость роста сферолитов селена; $f(\tau_1, t)$ - латентная функция, зависящая от латентного периода τ_1 .

Параметр q принимает значения 3, 2, 1 соответственно при трех-, двух- и одномерном случаях роста кристаллитов. Эксперименты показали, что характер зарождения центров является гетерогенным, поэтому $p=0$. Тогда о мерности процесса можно легко судить по величине:

$$q = \frac{\ln(\ln(1-\alpha(t_1))/\ln(1-\alpha(t_2)))}{\ln(t_1/t_2)}, \quad (2)$$

где $(t_1, \alpha(t_1))$, $(t_2, \alpha(t_2))$ - две произвольно взятые точки на участке экспериментальной кривой $\alpha = \alpha(t)$, характеризующиеся сходными параметрами процесса кри-

сталлизации. Степень закристаллизованности α определялась на основании метода измерения удельного электросопротивления образца, при котором относительная ошибка в определении α не превышает 10%. При этом связь между степенью закристаллизованности образца α и его электропроводностью σ в полупроводниковых материалах определялась на основе соотношения [1]:

$$\sigma = \sigma_a^{1-\alpha} \sigma_k^\alpha, \quad (3)$$

где σ - электропроводность частично закристаллизованного образца, $\text{Om}^{-1} \text{м}^{-1}$; σ_a - электропроводность полностью аморфного образца, $\text{Om}^{-1} \text{м}^{-1}$; σ_k - электропроводность полностью закристаллизованного образца, $\text{Om}^{-1} \text{м}^{-1}$.

Аппроксимируя с помощью средств компьютерного моделирования реальные кинетические кривые графиками, полученными на основе теоретических зависимостей, можно сделать выводы о характере и мерности процесса, а также оценить энергию активации и некоторые другие параметры.

Дальнейшее продолжение работы заключается в теоретическом обосновании и экспериментальном получении электрофотографических слоев, характеризующихся повышенной стабильностью аморфного состояния и другими улучшенными характеристиками.

При напылении пленки, являющейся низкоразмерной системой, нарушается посылка статистической модели Колмогорова о неограниченности среды. Кроме того, необходимо учесть анизотропию скоростей роста зародышей вдоль подложки и перпендикулярно к ней. Расчет производился для произвольной т. А, находящейся на высоте Z от подложки внутри пленки толщиной h, при скоростях роста зародышей вдоль подложки и перпендикулярно к ней соответственно $V_{||}$ и V_{Δ} . Рассматривался рост мнимого зародыша выпуклой (эллипсоидальной) формы объемом, равным (в соответствии с принципом непрерывности среды) объему сферического зародыша в уравнении Колмогорова для изотропного роста, который возникает в т. А в момент времени t. Вероятность того, что т. А при объемно-стимулированном механизме кристаллизации (зародыши возникают по всему объему) окажется закристаллизованной к моменту времени t, будет определяться следующими соотношениями:

1. СВОБОДНЫЙ РОСТ МНИМОГО ЗАРОДЫША

1.1. Гомогенное зародышеобразование

$$\alpha(Z, t) = 1 - \exp\left\{-\frac{1}{3} \pi J V_{\Delta} V^2 t^3\right\}, \quad (4)$$

Гетерогенное зародышеобразование

$$\alpha(Z, t) = 1 - \exp\left\{-\frac{1}{3} \pi N_0 V_{\Delta} V^2 t^3\right\}, \quad (5)$$

где N_0 - число "вмороженных" центров.

2. МНИМЫЙ ЗАРОДЫШ КОСНУЛСЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ

2.1. Гомогенное зародышеобразование

$$\alpha(Z, t) = 1 - \exp\left\{-\frac{1}{3} \pi J \frac{V_{||}^2}{V_{\Delta}} \left(Z^3 + \frac{1}{2} (V_{\Delta} t - Z)(V_{\Delta} t + Z)^2\right)\right\}, \quad (6)$$

2.2. Гетерогенное зародышеобразование

$$\alpha(Z, t) = 1 - \exp\left\{-\frac{1}{3} \pi N_0 V_{||}^2 \left(2V_{\Delta} t^3 + 3Zt^2 + \frac{Z^3}{V_{\Delta}^2}\right)\right\}, \quad (7)$$

3. МНИМЫЙ ЗАРОДЫШ КОСНУЛСЯ И ПОДЛОЖКИ, И СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

3.1. Гомогенное зародышеобразование

$$\alpha(Z, t) = 1 - \exp\left\{-\frac{1}{3} \pi J \frac{V_{||}^2}{V_{\Delta}^2} \left[(V_{\Delta}^2 t^3 h - V_{\Delta} t(Z^3 + (h-Z)^2) + \frac{1}{2}(Z^3 + (h-Z)^2)]\right)\right\}, \quad (8)$$

3.2. Гетерогенное зародышеобразование

$$\alpha(Z, t) = 1 - \exp\left\{-\frac{1}{3} \pi N_0 \frac{V_{||}^2}{V_{\Delta}^2} \left(3V_{\Delta}^2 t^3 h - Z^3 - (h-Z)^3\right)\right\}, \quad (9)$$

Вероятность того, что т. А при поверхностно-стимулированном механизме кристаллизации (зародыши возникают только на поверхности подложки) окажется закристаллизованной к моменту времени t, определится соотношениями (для случая, когда зародыш проник на высоту Z, иначе $\alpha(Z, t) = 0$):

3.3. Гомогенное зародышеобразование

$$\alpha(Z, t) = 1 - \exp\left\{-\frac{1}{3} \pi J V_{||}^2 \left(t^3 - 3\frac{Z^2}{V_{\Delta}^2} + 2\frac{Z^3}{V_{\Delta}^2}\right)\right\}, \quad (10)$$

3.4. Гетерогенное зародышеобразование

$$\alpha(Z, t) = 1 - \exp\left\{-\pi N_0 V_{||}^2 \left(t^3 - \frac{Z^3}{V_{\Delta}^2}\right)\right\}, \quad (11)$$

Усредняя функции профиля $\alpha(Z, t)$ (4)-(11) по всему объему, можно получить объемную долю твердой фазы $\alpha(t)$, которая измерима экспериментальными методами. Используя полученные соотношения, можно проводить теоретическое описание процессов затвердевания в напыляемых пленках.

С практической точки зрения большой интерес представляют реальные кинетические кривые $\alpha(t)$ и их аппроксимация теоретическими зависимостями. В настоящее время с появлением ЭВМ при быстродействии порядка 100 млн. операций в секунду и быстродействующих аналого-цифровых преобразователей (АЦП) появилась принципиальная возможность измерения таких характеристик. Причем, как показывают расчеты, при определении степени закристаллизованности образца $\alpha(t)$ методом измерения удельного электросопротивления $\sigma(t)$ для повышения точности измерений необходимо использовать более тонкие образцы.

Таким образом, выведенные соотношения могут быть использованы при описании процессов затвердевания пленок, получаемых методами вакуумного напыления. Дополнительные исследования показали, что синтезированный и напыленный на подложку сплав, использованный в качестве фоторецепторного слоя, позволяет получать качественные копии и, следовательно, может применяться для восстановления фоторецепторных свойств электрофотографических цилиндров аппаратов марки "Ксерокс".

Продолжение работ в этом направлении заключается в доработке состава сплава с целью увеличения его тиражеустойчивости, а также в исследовании и подборе оптимальных условий напыления (на основе статистической теории кристаллизации) для улучшения всех характеристик фоторецепторного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдуллаев Г.Б., Абдинов Д.Ш. Физика селена. Баку: ЭЛМ, 1975.

Статья поступила в редколлегию 08.08.93
в редакцию 09.09.93