

光导薄膜表面静电荷积累过程的 动力学特征*

陈德文 徐 愉 梁振华

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本文对电照相用高分子光导材料薄膜涂层的表面电性能进行了研究, 确定了表面充电过程宏观动力学的表征方法、动力学方程以及影响电荷沉积速度的因素。

在静电照相特别是高速静电复印过程中, 要求感光体的光导体涂层应具有尽可能高的电荷承受力和尽可能快的充电速度, 特别是后者更为关键, 否则不可能适应快速电照相过程的要求。因此这是电照相用光导材料基本品质因素之一。研究充电过程的基本特征及其控制因素是很有意义的。本文以高分子光导体聚 N- 乙烯吡唑 (PVK) 及其与三硝基苄酮 (TNF) 的电荷转移复合物体系为对象来考察这些问题。PVK/TNF 体系由于具有良好的光敏性和成膜能力等优点, 已实际应用于光导全息摄影^[1]和静电复印技术中^[2-4]。

一、薄膜涂层的制备和测试条件

1. 涂层制备

将经过纯化的 PVK 和 TNF 分别溶于四氢呋喃和环己酮混合溶剂中, 然后将二者混合, 搅拌数小时并过滤。将此溶液涂布于镀铝涤纶片基的铝层上。涂层干后放置 2—3 日, 然后在 70℃ 下热处理 6 小时, 再放置一定时间备用。

2. 充电和表面电位测定

本文的全部实验都充以负电荷。所用基本仪器为日本 SP-428 型表面静电测定仪。充电钨丝与涂层表面距离约为 10 mm, 电晕放电的电流和功率可以调节。除特别指明外, 测定条件均为: 仪器环境温度 17℃, 相对湿度 45—47%, 电晕电流为 50 微安; PVK 与 TNF 的摩尔比为 1:1。

二、实验结果与讨论

1. 涂层表面电位上升过程特征和速度方程

图 1 中曲线表示不同厚度的涂层充电时表面电位 V 随时间 t 而上升的状况。在最初

* 1984 年 6 月 21 日收到。

阶段, 电荷积累较慢, 然后近似于指数式地上升, 到一定程度后, 逐渐缓慢, 逐步达到饱和。可能是由于高分子半导体涂层表面有许多处于各种状态的缺陷, 当进行充电时, 这些表面缺陷将首先“吃掉”一部分电荷, 然后才能使电荷在表面积累, 速度增大。到达一定程度后, 由于表面电位的上升, 而使电场强度增大, 涂层本身暗导也增加, 于是电荷积累速度逐渐缓慢, 并趋于饱和。同样地, 新鲜试样充电速度较低, 而等二、三次充电速度较快, 其原因也基本相同。

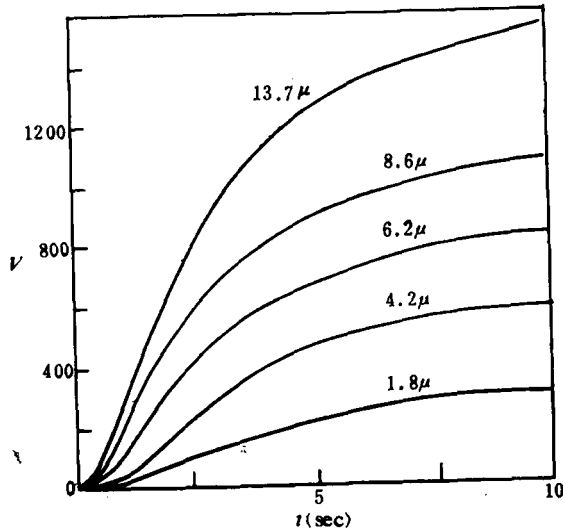


图1 电位 V 与时间 t 的关系
电压: 6250 伏; 电流: 50 微安

当以表面电位的对数 $\ln V$ 对相应时间的平方根倒数 $t^{-1/2}$ 作图时, 如图2所示, 可得到很好的直线, 它可由下式表示:

$$\ln V = A - k/t^{1/2}$$

k 为直线斜率, A 为截距。而 $A = \ln V_{\infty}$, 故可直接得出

$$V = V_{\infty} e^{-k/t^{1/2}} \quad (1)$$

或

$$V = V_{\infty} e^{-1/\tau t^{1/2}} \quad (2)$$

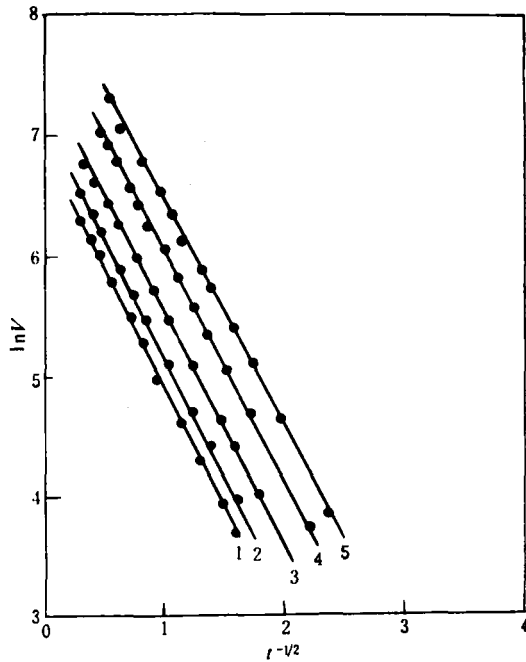
其微分式为

$$dV/dt = k/2 \cdot V t^{-3/2} \quad (3)$$

或

$$dV/dt = V/2\tau \cdot t^{-3/2} \quad (4)$$

由(3)、(4)式可知, 任一瞬时速度与该时的表面电位成正比, 而与时间的 $3/2$ 次方成反比。式中斜率 k 可视为阻滞常数, 其值愈小则上升速度愈快。在 17°C 时, 上述条件下所得 k 值约为 $-1.98 \pm 0.08 \text{ s}^{1/2}$ 。 k 的倒数 τ 为上升速度常数。指前因子 V_{∞} 则为 $t \rightarrow \infty$ 时的表面电位, 亦即在一定条件下的表面饱和电位。(1)和(2)式实际上为渐近线方程。上述动力学方程可以很好地描述光导绝缘涂层暗充电时电荷在表面沉积而使表面电位随时

图2 $\ln V-t^{-1/2}$ 关系1. 3.1μ ; 2. 4.2μ ; 3. 6.2μ ; 4. 8.6μ ; 5. 12.0μ

间上升的规律和特征。

2. 涂层厚度与电荷积累速度的关系

由图2所知,涂层厚度不同并不影响 $\ln V-t^{-1/2}$ 直线的斜率 k ,但饱和电位 V_{∞} 却随膜厚的增加而增大。在涂层成份和测试条件完全相同的条件下,在某一充电时间 t 时,可直接由(1)式写出, $V/V_{\infty} = \exp(-k/t^{1/2}) = \text{常数}$ 。因此, V_{∞} 愈大则 V 也愈大,即膜厚愈大,则平均充电速度也愈高。

由图3可知,当以平均速度 $\bar{V}$ (取500伏除以对应时间 t 而得)对厚度 L 作图时,所得直线的斜率为 ρ ,即

$$\bar{V} = \rho L \quad (5)$$

也可将(3)式写成

$$dV/dt = kV/2t \cdot t^{-1/2} \quad (6)$$

故由(5)式可得 $dV/dt = k/2 \cdot \bar{V} t^{-1/2}$ ($\because V/t = \bar{V}$)

故

$$dV/dt = k/2 \cdot \rho L t^{-1/2} \quad (7)$$

由(6)和(7)式可知,任一时刻 t 的瞬时速度,都与平均上升速度成正比。 ρ 值随 V 或 t 的不同而略有差异。若取表面电位值 V 在200—600伏之间,则 ρ 值约为40伏/秒·微米,即膜厚每增加1微米,其平均上升速度约增加40伏/秒。

当以 V_{∞} 对 L 作图时,同样可得一直线(图3),其斜率为 P :

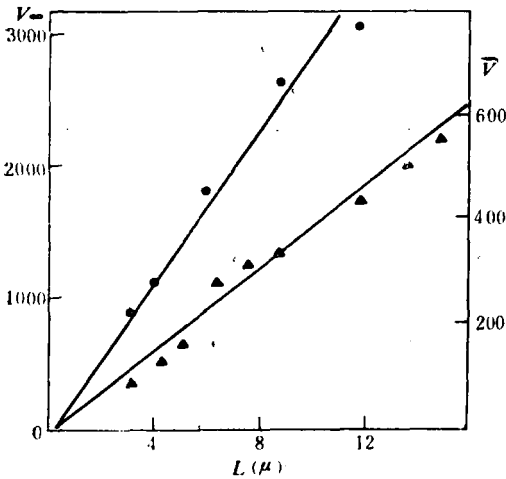


图3 V_{∞} 和 $\bar{V}$ 与厚度 L 的关系
● V_{∞} ; ▲ $\bar{V}$

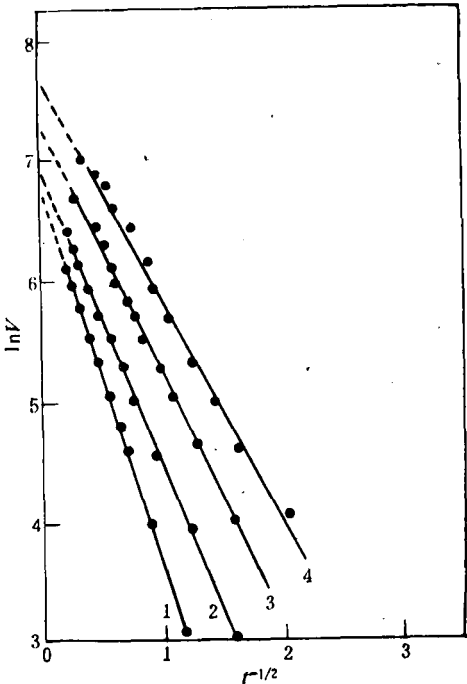


图4 不同功率下 $\ln V - t^{-1/2}$ 图
1. 0.0323w; 2. 0.0696w; 3. 0.146w 4. 0.553w;
 $L = 6.2\mu$

$$V_{\infty} = PL \tag{8}$$

与(1)和(3)式比较可写出

$$V = PL e^{-k/t^{-1/2}} \tag{9}$$

和

$$dV/dt = k/2 \cdot PL t^{-3/4} e^{-k/t^{1/2}} \tag{10}$$

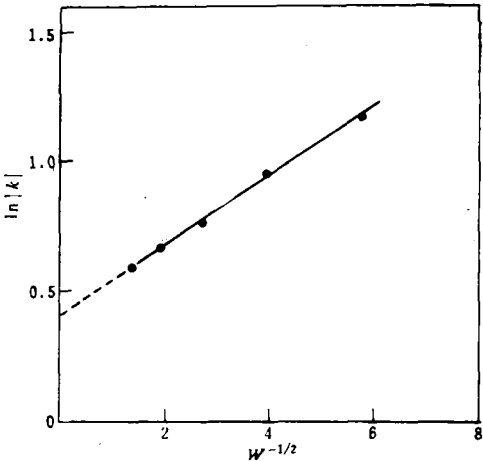


图5 $\ln |k| - W^{1/2}$ 图
 $L = 6.2\mu$

式中 P 的单位为伏/微米, 其物理意义为: 在一定功率条件下, 涂层所能承受的最高外电场值; 也可看作是厚度每增加 1 微米, 表面饱和电位所能增加的数值。 P 值越大, 则光电导体的充电性能越好。在 17°C , 相对湿度为 45%, 电流为 50 微安条件下, PVK/TNF(1:1) 涂层的 P 值约为 300 伏/微米。

3. 充电电源的功率 W 对电位上升速度的影响

同一厚度的涂层, 当以不同功率进行充电时, 结果如图 4 所示。随功率的增加, $\ln V$ 对 $t^{1/2}$ 直线的斜率 k 的绝对值变小。即表面电位上升速度加快。若以 $\ln |k|$ 对 $w^{-1/2}$ 作图时, 则可得到如图 5 所示的直线, 直线的斜率 S 为功率常数, 由图 4 所得的 S 值为 $0.132 \pm 0.02 \text{ 瓦}^{1/2}$ 。由此可直接得出 k 与功率 W 之间关系的渐近线方程如下:

$$k = k_{\infty} e^{-k_w W^{-1/2}} \quad (11)$$

式中 k_{∞} 为极限阻滞常数, 是一定条件下的最低值, 这里约为 $1.52 \text{ 秒}^{1/2}$ 。而 $\tau_{\infty} = k_{\infty}^{-1}$ 则为在一定厚度等条件下, 绝缘涂层在功率为“无限大”时所能达到的最大速度常数。到达一定程度后, 即使功率继续提高, 但充电速度增加甚微, 甚至不再增加。这是由于涂层对电荷的承受力有限, 同时功率越大, 能量损耗越大, 空气电离的效率也降低; 另外伴随着电场的增高, 涂层导电能力也增大, 因此当达到一定功率后, 必然趋于饱和。又如图 6 所示, 当以平均速度的对数 $\ln \bar{V}$ 对 $W^{-1/2}$ 作图时, 也有很好的线性关系, 因此可得方程式

$$\bar{V} = \bar{V}_{\infty} e^{-k_w W^{-1/2}} \quad (12)$$

和

$$d\bar{V}/dt = k_w/2 \cdot \bar{V} W^{-3/2} \quad (13)$$

因此, 上升速度与功率关系的表征方程, 在形式上类似于表面电位与时间的关系。式中 k_w 为功率阻滞常数, 其单位为 $\text{瓦}^{1/2}$ 。 k_w 与材料本身特性有关, 而与涂层厚度无关, 其值为 $-0.50 \text{ 瓦}^{1/2}$ 。 $\bar{V}_{\infty}$ 为极限平均速度, 即在一定厚度的涂层上提高功率所允许的最高平均速度。

4. 聚乙烯吡哇与三硝基苄酮组成比对充电速度的影响

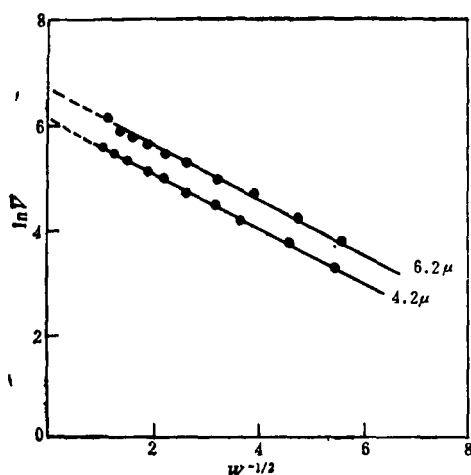


图 6 平均速度对数 $\ln \bar{V}$ 与功率 W 的关系

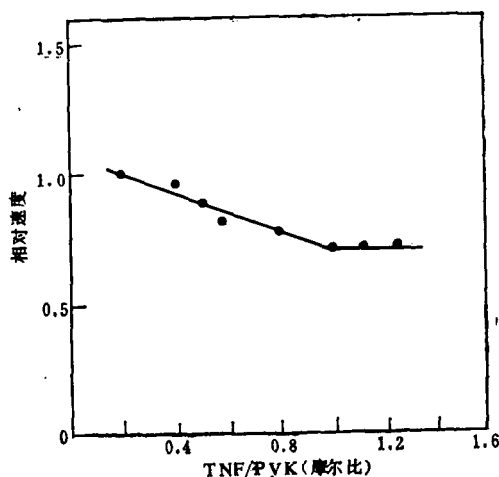


图 7 充电速度与 TNF/PVK 摩尔比的关系

由图 7 可以看出, 充电时的相对速度, 随着 TNF 含量的增加而下降, 基本成直线关系, 直到摩尔比达到 1 时为止, 之后不再变化。这是随着 TNF 含量的增高, 电荷转移复合物的含量也相应增加, 导致电阻下降, 而电阻愈低, 则电荷承受力下降, 表面电位上升速度也自然下降。摩尔比达到 1 以后, 电荷转移复合物的浓度不再增加, 体系电导率不再变化, 充电速度也趋于稳定。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院物理研究所三室、化学研究所一室, 物理, 1974, 3(4), 264.
- [2] 中国科学院化学研究所有机光导静电材料组, 化学通报 1977, (1), 21; 复印, 1979, (1), 31.
- [3] Okuno, Z. and Tanikawa, K., *Photogr. Sci. Eng.*, 1978, 23, 362.
- [4] Hanna, Jun-Ichi and Inoue, Eiichi, *Photogr. Sci. Eng.*, 1983, 27, 130.
- [5] Schaffert, R. M., *IBM J. Res. Dev.*, 1971, 15, 75.

THE KINETICS OF CHARGE-ACCUMULATING PROCESS ON THE SURFACE OF PHOTOCONDUCTIVE COATING FILM

CHEN Dewen, XU Yu and LIANG Zhenhua

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

The charge-accumulating process of polymeric photoconductive coating film for use in electrophotography, as well as factors controlling the charging rate, have been studied, and the characterization method of charging process and kinetic equations have been established.