

FOTOGELEIDING IN ORGANISCHE LAGEN

Drs. B. Schouwstra,
Océ-Nederland B.V., Venlo.

1. Inleiding

Fotokopieën zijn een nauwelijks meer weg te denken faktor in de informatie-verspreiding. Vrijwel elk bedrijf of overheidsinstelling heeft tegenwoordig wel een of meer fotokopieerapparaten in gebruik.

Veruit de meeste van deze apparaten maken kopieën via een elektrofotografisch procédé waarmee anders dan bij de zilverhalogenide fotografie direkt een positief beeld van het origineel ontstaat.

Hoewel dit elektrofotografisch kopieerproces een grote vlucht heeft genomen, is het toch nog een tamelijk jong proces. Pas in 1938 werd door uitvindingen van C F. Carlsson¹⁾ de basis gelegd voor de huidige kopieerapparatuur. Eerdere pogingen van diverse onderzoekers om het al veel langer bekende verschijnsel fotogeleiding toepasbaar te maken hadden niet iets bruikbaars opgeleverd. Carlsson stelde methodes voor om op een fotogeleidend, dus in het donker isolerend oppervlak, elektrostatische beelden te produceren. Dit ladingsbeeld wordt dan met een speciaal poeder — toner — ontwikkeld, waarna dit tonerbeeld getransfereerd wordt op een ontvangstmateriaal. De kopie ontstaat dus via een speciale uitvoeringsvorm van de elektrofotografie die xerografie genoemd wordt. Het woord komt uit het Grieks en betekent "droog schrift".

2. Schematische werking van het kopieerapparaat

Bij elk fotokopieerapparaat wat volgens het elektrofotografisch procédé werkt komt een kopie tot stand via 6 basisstappen. In figuur 1 worden deze basisstappen

geïllustreerd. Elk apparaat bezit een xerografische plaat. Dit is een geleidende drager waarover een fotogeleiter is gecoat. In de eerste stap van het kopieerproces wordt de fotogeleiter opgeladen, meestal met behulp van een coronaontlading. Deze oplading kan afhankelijk van de fotogeleiter zowel positief als negatief zijn.

De tweede stap is dan het beeldmatig belichten van het origineel. Hiervoor kan b.v. een halogeenlamp, een TL-lamp of een flits worden gebruikt. Op de belichte plaatsen van de fotogeleiter verdwijnt dan de lading, maar op niet-belichte plaatsen blijft die lading bestaan, zodat een ladingsbeeld ontstaat.

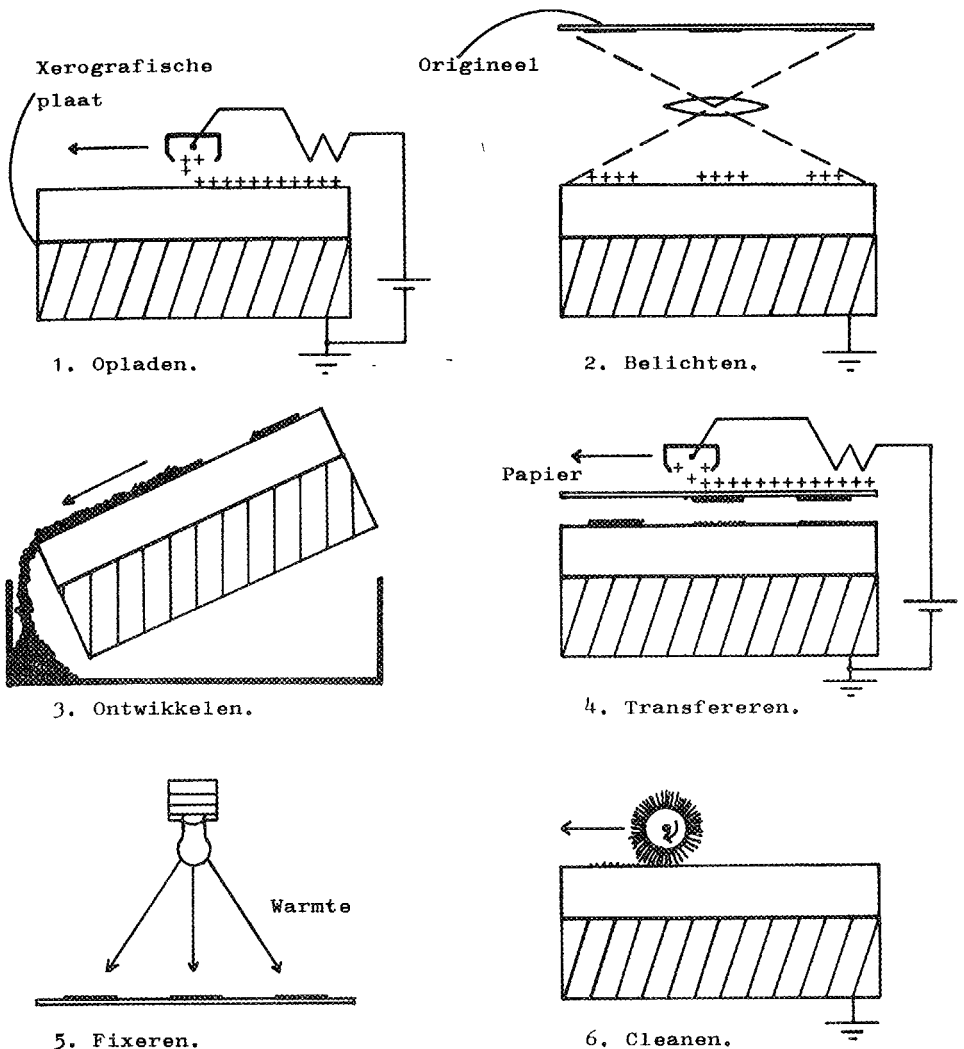
In de derde stap wordt dit ladingsbeeld zichtbaar gemaakt door een elektros-copisch poeder — de toner — over de plaat te strooien. Op de plaatsen met lading — dus de niet-belichte plaatsen — wordt de toner vastgehouden en op de uitbelichte plaatsen niet.

De volgende stap is dan het transfereren van dit tonerbeeld op het ontvangsmateriaal, meestal papier. In deze opstelling gebeurt de transfer via een elektrische weg.

Het getransfereerde tonerbeeld wordt in de vijfde stap dan gefixeerd, veelal door warmte. Echter ook met behulp van druk kan het tonerbeeld gefixeerd worden.

Tot slot moet de xerografische plaat nog gecleand worden, b.v. door nabelichting en door schoonpoetsen van de plaat met een cleanborstel. De plaat is dan opnieuw gereed voor een volgende cyclus. Op deze manier kan een dergelijke plaat vele malen gebruikt worden.

Dit xerografische procédé kent ook nog



Figuur 1. Basisstappen in het xerografisch kopieerprocédé.

een speciale uitvoeringsvorm n.l. de "Electrofax". Hierbij wordt de fotogeleidende laag — meestal ZnO-binder — aangebracht op het ontvangspapier. Bij dit procédé kunnen dus de transfereerstap en de cleanstep vervallen.

Technisch is dit proces veel eenvoudiger want de fotogeleider hoeft slechts eenmaal gebruikt te worden, terwijl bovendien geen informatieverlies in de transferstep optreedt. Het nadeel is echter

dat de kopie niet op gewoon papier wordt gerealiseerd

3. Werking van een fotogeleider

Een essentieel onderdeel van het kopieerapparaat is de xerografische plaat. In figuur 2 is zo'n plaat sterk vergroot afgebeeld.

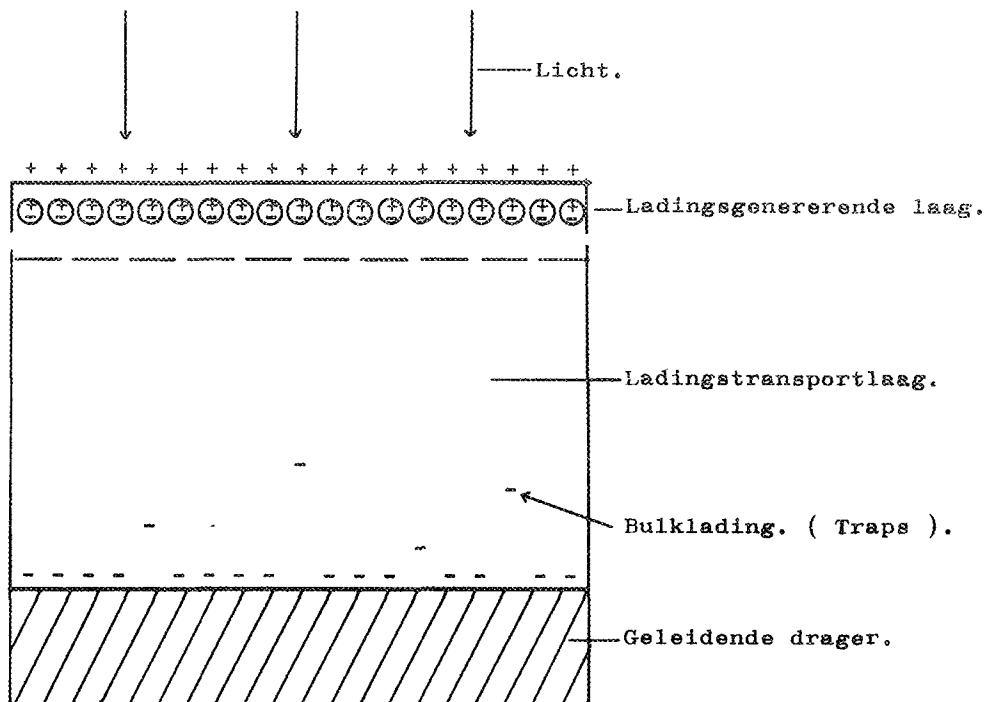
Op een geleidend dragermateriaal is de fotogeleider aangebracht. Voor een

beter begrip is deze fotogeleider opgedeeld in een zeer dunne ladingsgenererende laag en een ladingstransportlaag. Na de noodzakelijke oplading wordt de laag beeldmatig belicht. In een dunne toplaag wordt dan een elektronen gatpaar gegenereerd. De negatieve ladingsdragers — de elektronen — recombineren direkt met de aanwezige oppervlakte lading. De resterende positieve ladingsdrager — de gaten — gaan dan onder invloed van het aanwezige elektrische veld naar de geleidende basislopen. Sommige gaten worden ingevangen — getrap — wat dan resulteert in een restlading. Bij deze nogal vereenvoudigde benadering is verondersteld dat de indringdiepte van het licht erg kort is. Dit betekent dus een hoge extinctiecoëfficiënt van de fotogeleider. Echter dit is, zoals later zal blijken, lang niet altijd het geval.

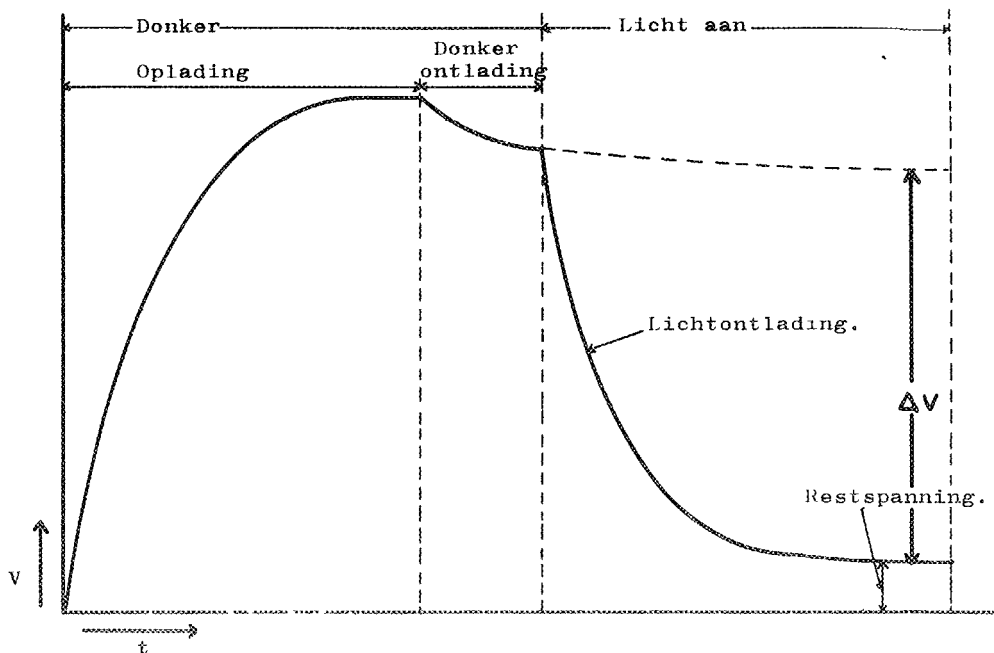
In figuur 2 is de werking beschreven van een positief opgeladen fotogeleider. Een negatieve oplading geeft een analogo beeld, zij het dat alle tekens moeten worden omgedraaid. In dit geval gaan dan de elektronen door de ladingstransportlaag bewegen.

De polariteit van de oplading hangt hoofdzakelijk af van de transporteigenschappen van de fotogeleider. Indien deze het best gaten geleidt moet de fotogeleider positief worden opgeladen, maar als elektronengeleiding beter verloopt, verdient een negatieve oplading de voorkeur.

Zo'n fotogeleider kan beschouwd worden als een condensator en in opgeladen toestand is er dan ook een spanningsverschil te meten tussen het fotogeleideroppervlak en de drager. Door continu dit spanningsverschil te meten is het gehele proces van opladen en belichten gemak-



Figuur 2. Schematische werking van een xerografische plaat.



Figuur 3. Potentiaalverloop bij het opladen van een xerografische plaat.

kelijk te volgen. Uit figuur 3 blijkt dan wat er in de tijd gebeurt.

Eerst wordt de fotogeleider opgeladen waarbij een maximale potentiaal wordt bereikt. Omdat geen enkele fotogeleider in het donker volmaakt isolerend is, vindt er na het opladen altijd een gering spanningsverval plaats. Dit verschijnsel wordt de donkerontlading genoemd. Op het tijdstip t wordt het licht ingeschakeld en de potentiaal gaat nu snel dalen tot een minimale waarde. In het ideale geval is deze minimale waarde nihil, maar meestal is een bepaalde restspanning niet te vermijden.

Een van de meest essentiële eigenschappen die een praktisch bruikbare fotogeleider moet bezitten is dat er met een bepaalde gelimiteerde hoeveelheid zichtbaar licht een behoorlijk spanningscontrast tussen de wel- en de niet-belichte delen mogelijk moet zijn. In figuur 3 is dit het spanningscontrast ΔV . Hoe groot deze ΔV moet zijn, is sterk afhankelijk van de ontwikkelmethode

De waarde van ΔV wordt door een 4-tal factoren beïnvloed, nl

- 1^e De fotogeleider moet voldoende hoog kunnen worden opgeladen
 - 2^e De donkerontlading mag niet te groot zijn
 - 3^e De fotogeleiding moet gevoelig zijn voor zichtbaar licht. Dit is dus de lichtgevoeligheid.
 - 4^e De restlading mag niet te hoog zijn
- In de praktijk blijkt de lichtgevoeligheid wel het belangrijkste facet te zijn. Voor het goed functioneren van een xerografisch kopieerapparaat moet naast een goede lichtgevoeligheid echter ook nog de eis worden gesteld dat er bij gebruik geen blijvende veranderingen in elektrische en mechanische eigenschappen van de fotogeleider optreden. De fotogeleider moet dus permanent zijn. Ook atmosferische omstandigheden zoals met name temperatuur en vocht mogen geen invloed op het spanningscontrast ΔV hebben. Al met al zijn dit, willen ze praktisch bruikbaar zijn, nogal zware eisen voor ver-

bindingen die fotogeleiding vertonen.

4. Keuze van de fotogeleider

In tabel 1 zijn een aantal fotogeleiders vermeld met een elektrografische gevoeligheid (2). Ter oriëntering is daarbij tevens nog de fotografische gevoeligheid vermeld in ASA. Dit betekent wel dat een laaggevoelige zilverhalogenide film nog altijd een faktor 10 gevoeliger is dan het bekende amorf seleen.

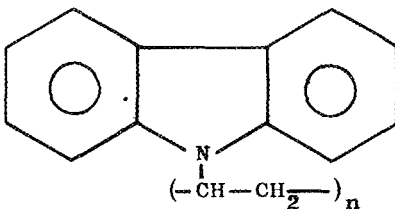
Fotogeleider	Rel. gev.	ASA +)
Zwavel	1	.002
Anthraceen	4	.008
PVK	7	.014
ZnO-binder	100	.2
id. gesensibiliseerd	750	1.5
PVK:TNF (1 : 1)	900	1.8
Amorf seleen	1000	2.0

+) Met wolframlamp.

Tabel 1. Relatieve gevoeligheden van enkele fotogeleiders.

Carlsson gebruikte in zijn experimenten o.a. zwavel en antracene als fotogeleider maar de lichtgevoeligheid ervan is zo laag dat ze praktisch niet bruikbaar zijn. Voor de eerste commerciële apparaten werd dan ook amorf seleen als fotogeleider gekozen, terwijl in de Electrofax gesensibiliseerde ZnO-lagen toepassing vonden.

Polyvinylcarbazonol (PVK)



Gedurende vele jaren waren seleen en ZnO eigenlijk de enige fotogeleiders die in de praktijk werden toegepast.

In 1970 kwam hierin verandering toen er een kopieerapparaat op de markt kwam waarin een organische fotogeleider werd toegepast n.l. een mengsel van poly(vinyl carbazonol (PVK)) met een equimolaire hoeveelheid 2,4,7-trinitrofluoreen-9-on (TNF).

Uit tabel 1 blijkt dat de gevoeligheid van deze fotogeleider die van amorf seleen benadert.

5. Polymere organische fotogeleiders

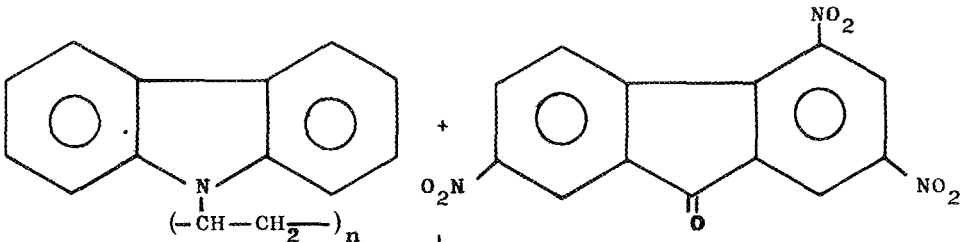
5.1. Inleiding

De geschiedenis van deze polymere organische fotogeleiders gaat terug tot 1957 toen Hoegl ontdekte dat PVK fotogeleiding vertoonde (3,4)

Uit het tabelletje blijkt dat de lichtgevoeligheid van dit PVK nogal beperkt was, maar toch was het een interessante ontdekking.

Immers PVK is een lineair polymeer en had als zodanig praktische voordelen. Het is namelijk gemakkelijk uit oplossing coatbaar waardoor geen ingewikkelde dispergeer-technieken zoals bij ZnO of dure opdamptechnieken zoals voor amorf seleen noodzakelijk zijn. Het PVK is dus zelf nauwelijks gevoelig

2,4,7-trinitrofluoreen-9-on
(TNF)



CT-complex

voor zichtbaar licht en uiteraard heeft dit te maken met het feit dat dit PVK in het zichtbare gedeelte van het spectrum niet absorbeert.

Hoegl en zijn medewerkers vonden dat de spektrale gevoeligheid verbeterd kon worden door toevoeging van diverse sensibilisator-kleurstoffen zoals b.v. Rhodamine B, maar ook door diverse andere organische verbindingen zoals b.v. carbonzuren, zuuranhydrides, nitrofenolen ed.

5.2. Charge-transfer complexen

5.2.1. Concentratieafhankelijkheid

In een volgende oktrooiaanvraag presenteerde Hoegl (4.5) een grote lijst van verbindingen die charge-transfer complexen vormen met aromatische polycyclische vinylverbindingen waartoe o.a. PVK behoort

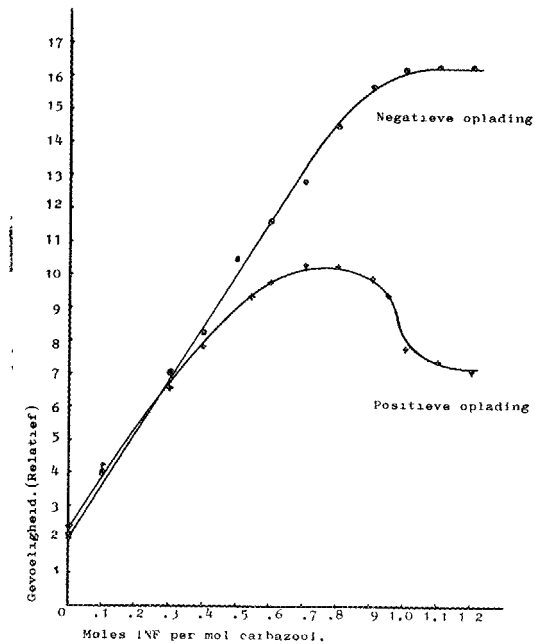
Toevoeging van dit soort aktivatoren in een verhouding van 10^{-4} tot 10^{-1} mol per molekuul of molaire eenheid foto-geleider verbetert de gevoeligheid aanzienlijk. De bekendste aktivator die door Hoegl werd genoemd is wel het TNF.

Het bleek al vrij snel dat een toenemende TNF concentratie de lichtgevoeligheid bij zowel positief als negatief opgeladen PVK-TNF lagen deed stijgen.

Uit experimenten blijkt dat bij positief opgeladen lagen een optimale concentratie verhouding voor PVK-TNF bij 10 : 8 molair is gelegen (zie figuur 4), terwijl voor negatief opgeladen lagen die optimale verhouding bij 1 : 1 is gelegen. Ook dit blijkt uit figuur 4. Bovendien is te zien dat de gevoeligheidswinst bij negatief opgeladen lagen groter is dan bij een positieve oplading.

Een voor de hand liggende verklaring van deze stijging van de gevoeligheid is de uitbreiding naar langere golflengtes van het absorptie spectrum bij hogere TNF concentraties

In figuur 5 zijn de absorptie spektra van 3



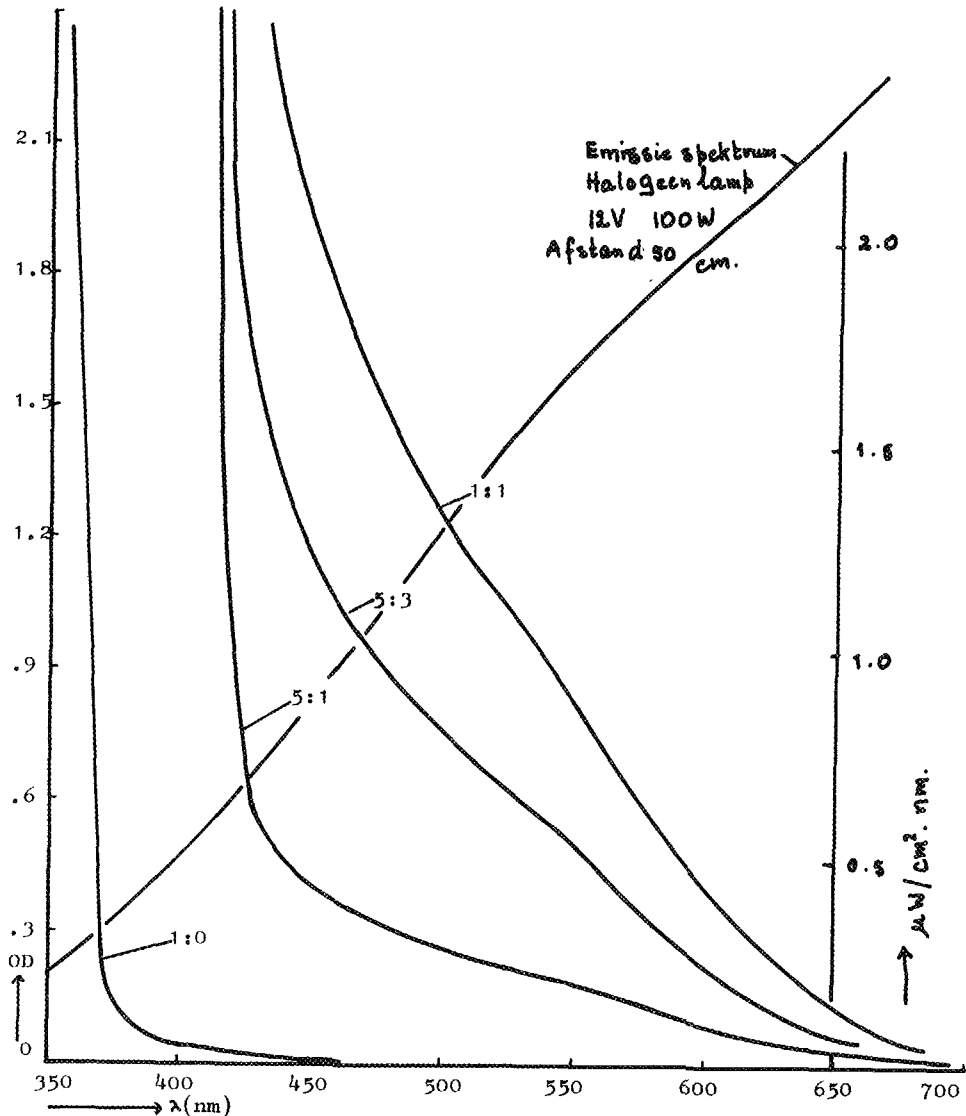
Figuur 4. Gevoeligheid van PVK-TNF als functie van de TNF-concentratie.

verschillende PVK-TNF concentraties weergegeven, waarbij tevens dat van PVK zelf is opgetekend.

Hierbij is de hoeveelheid PVK constant gelaten zodat de hoeveelheid CT complex sterk toeneemt. De molaire extinctiecoëfficiënt blijkt bij golflengtes groter dan 420 nm niet afhankelijk te zijn van de concentratie.

Het emissiespectrum van de halogeenlamp is ook in figuur 5 ingetekend. Op slag wordt duidelijk wat een van de voornaamste oorzaken is van deze gevoeligheidswinst bij hogere TNF-concentraties. Dit is dan de betere overlap van de emissie van de lamp en de absorptie van het CT complex. Maar dit alles verklaart dan nog niet waarom deze gevoeligheidswinst bij een negatieve oplading veel spectaculairder is als bij een positieve oplading.

Ook hiervoor is een aannemelijke verklaring te geven. Uit het werk van Gill van IBM(6) kwam naar voren dat er nog een effect sterk afhankelijk is van de TNF concentra-



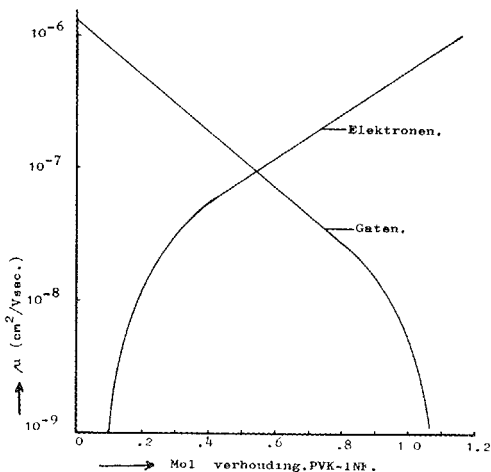
Figuur 5. Absorptiespektra van enkele PVK-TNF concentraties. Constante hoeveelheden PVK.

tie. Zoals is beschreven moeten n.l. ladingsdragers m.b.v. het elektrische veld door de fotogeleider gaan lopen. Dit is dus de beweeglijkheid van zo'n ladingsdrager. Indien die beweeglijkheid klein is, is de kans op het invangen van zo'n ladingsdrager groot en dientengevolge de lichtgevoeligheid lager.

Nu is die beweeglijkheid van zowel gaten

als elektronen, sterk afhankelijk van o.a. het aanwezige veld en de temperatuur. Bij PVK-TNF complexen is die beweeglijkheid bovendien sterk afhankelijk van die TNF concentratie.

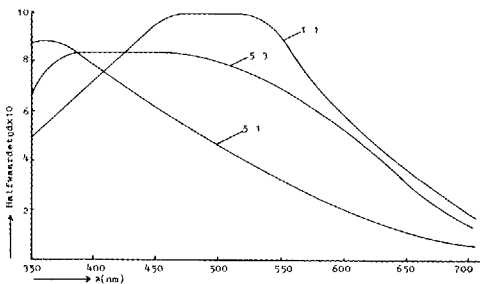
Uit het werk van Gill is figuur 6 overgenomen (6). Hierin is de beweeglijkheid van elektronen en gaten uitgezet tegen de concentratie. Hieruit blijkt dat de beweeglijkheid voor gaten sterk afneemt met een stijgende TNF concentratie.



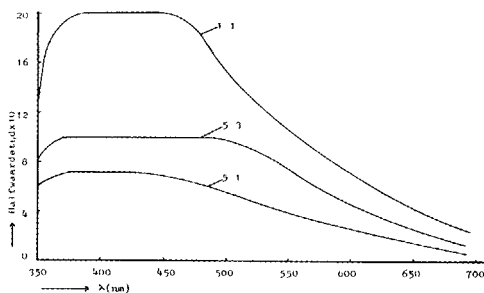
Figuur 6. Beweglijkheden van gaten en elektronen als functie van de PVK-TNF verhouding.

De beweeglijkheid voor elektronen die in puur PVK bijzonder gering is, gaat dan juist sterk toenemen. Dit heeft uiteraard consequenties voor de gevoeligheid. Dit wordt duidelijk aan de hand van gevoeligheidsspektra van een 3-tal PVK-TNF concentraties.

In figuur 7 is het verloop weergegeven bij positieve oplading van de concentratieverhoudingen 1 : 1, 5 : 3 en 5 : 1. Hierbij is de reciproke waarde van de halfwaardetijd — dit is de tijd waarin de potentiaal met een bepaalde hoeveelheid licht met de helft daalt — uitgezet tegen de golflengte. Opvallend hierbij is dat het maximum verschuift naar een langere golflengte en zich daarbij verbreedt. De hoogte van de gevoeligheid verandert weinig. In het UV-gebied treedt een gevoeligheidsdaling op bij hogere TNF-concentraties. Dit heeft te maken met de beweeglijkheid van de gaten. Immers bij een toenemende TNF concentratie wordt in het UV-gebied vrijwel evenveel licht geabsorbeerd, maar de gaten gaan langzamer lopen, zodat de gevoeligheid terugloopt. Bij langere golflengtes echter wordt dit effect ruimschoots gecompenseerd door de hogere lichtabsorptie, zodat in eerste



Figuur 7. Gevoeligheidsspektrum van enkele PVK-TNF lagen. Oplading: Positief. Belichting: 10^{17} fotonen/m² sec.



Figuur 8. Gevoeligheidsspektrum van enkele PVK-TNF lagen. Oplading: Negatief. Belichting: 10^{17} fotonen/m² sec.

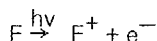
instantie hier de gevoeligheid toeneemt. Wanneer de TNF-concentratie verder toeneemt, is de toename in absorptie van het CT-complex gering geworden. De gevoeligheid gaat dan achteruit door de nog steeds sterke afname van de beweeglijkheid.

Bij een negatieve oplading komt, zoals blijkt uit figuur 8 een ander beeld, te voorschijn. De beide effecten, dus de hogere lichtabsorptie en de grotere beweeglijkheid voor elektronen bij een hoge TNF-concentratie werken in dezelfde richting. Over het gehele golflengtegebied valt dan ook een verbeterde lichtgevoeligheid waar te nemen. Het kan zijn dat dit hele beeld nog wordt beïnvloed door de variabele indringdiepte van het gebruikte licht. Tot nu toe is die indringdiepte van het

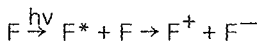
licht kort verondersteld. Bij kortgolvig licht zal deze veronderstelling wel juist zijn, maar bij langere golflengtes is die indringdiepte afhankelijk van de TNF-concentratie. De gevolgen daarvan zijn echter moeilijk te peilen.

5.3. CT-complexen met diverse sensibilisatoren

Een elektronenacceptor — een aktivator — geeft dus met PVK een CT-complex wat vaak veel gunstiger fotoelektrische eigenschappen bezit dan het PVK zelf. Met TNF ontstaat zelfs een fotogeleder die praktisch goed bruikbaar is. Toch is de lichtgevoeligheid zelfs voor het PVK-TNF 1:1 complex voor snelle kopieerapparaten nauwelijks toereikend. Bij het zoeken naar gevoeliger acceptoren rees al gauw de vraag welke eigenschappen nu voor zo'n acceptor essentieel zijn. Voor daar dieper op wordt ingegaan is het wenselijk nog even te memoreren wat er gebeurt als er licht wordt geabsorbeert door een opgeladen fotogeleder. Zoals al in hoofdstuk 3 is beschreven wordt dan een elektronen gatpaar gegenereerd. In formulevorm gebeurt dus het volgende

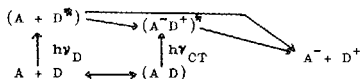


Hier is dus sprake van ionisatie. Bij organische fotogeleders wordt echter al fotogeleiding waargenomen met een hoeveelheid lichtenergie die veel lager is als de ionisatie energie. De vorming van een elektronengatpaar gaat nu via een aangeslagen toestand en wel volgens het volgende reactieschema



Hierbij wordt dus een fotogeleder mol aangeslagen. Met een nieuw mol fotogeleder wordt dan een elektronengatpaar gevormd.

Fotogeleiding van CT-complexen.



Bij een CT complex kan bovenstaand mechanisme ook een elektronen gatpaar opleveren. Hierbij wordt dan de donor aangeslagen en deze geeft met een acceptor molecuul aanleiding tot de vorming van een A^- en een D^+ . Dit gebeurt vooral bij UV licht.

Zoals al is beschreven vindt er bij een CT ook fotogeleiding plaats bij langgolvig licht en het ligt voor de hand om te veronderstellen dat nu het aangeslagen CT complex een A^- en D^+ oplevert. Het is overigens ook nog mogelijk dat een aangeslagen donormolecuul via de aangeslagen CT-toestand een A^- en D^+ geeft.

De energie die nodig is om zo'n CT complex aan te slaan kan uitgedrukt worden in de volgende formule

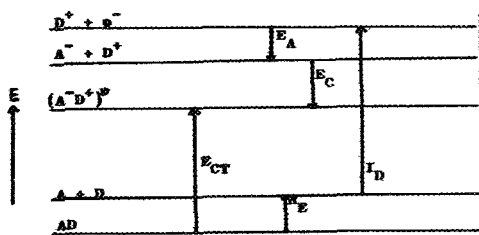
$$E_{CT} = I_D - E_A - E_C + R_E$$

Hierin is

- I_D de ionisatiepotentiaal van de donor.
- E_A de elektronen affiniteit van de acceptor.
- E_C Coulombse aantrekkingsenergie tussen A^- en D^+
- R_E de resonantieenergie van deze 2 grensstrukturen.

In figuur 9 zijn de verschillende energieniveaus aangegeven. In een eerste benadering is de aanslagenergie vooral afhankelijk van de elektronenaffiniteit en de ionisatiepotentiaal

Bij de generatie van ladingdragers die via dit aangeslagen CT-complex verlopen veronderstellen wij eenzelfde verband waarbij dan nog de energiebijdrage van het uit elkaar halen van de A^- en D^+ komt. Terwijl er solvatieenergie vrijkomt



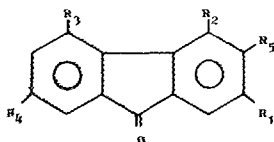
Figuur 9. Energieniveaus van CT-complexen.

Indien de donor gelijk wordt gekozen in dit geval dus PVK, kunnen wij door het kiezen van acceptoren nagaan wat het verband is tussen elektronenaffiniteit en de fotoleiding.

Fluorenonen gesubstitueerd met diverse nitrogroepen zijn voor dit doel erg geschikt. Deze zijn kwa chemische structuur nauw aan elkaar verwant.

Tevens is hierbij de meest gevoelige acceptor – TNF – opgenomen.

In tabel 2 zijn de nitrofluorenonen die hiervoor in aanmerking komen opgenomen.



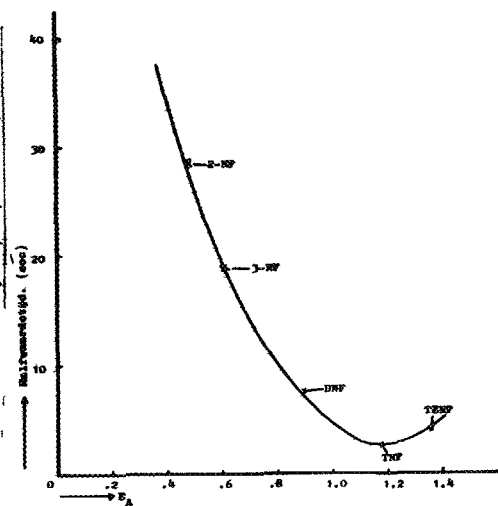
naam acceptor.	Substituenten.					E _A
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	
2-nitrofluorenon-9-on	NO ₂	H	H	H	H	0,48
7-nitrofluorenon-9-on	H	H	H	H	NO ₂	0,60
2,7-dinitrofluorenon-9-on	NO ₂	H	H	NO ₂	H	0,90
2,4,7-trinitrofluorenon-9-on	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂	H	1,18
2,4,5,7-tetrinitrofluorenon-9-on	NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂	H	1,37

Tabel 2. Nitrofluorenonen

Om oplosbaarheidsproblemen te voorkomen werd een PVK-TNF concentratieverhouding genomen van 20 : 1. Dit is dus een vrije lage concentratie.

Allereerst is de lichtgevoeligheid bepaald met een halogeenlamp.

De resultaten zijn in figuur 10 weergegeven. Hierin is de halfwaardetijd uit-



Figuur 10. Gevoeligheden van nitrofluorenonen met de halogeenlamp (10 lux).

gezet tegen de elektronenaffiniteit. In dit geval correspondeert dus een lage waarde van de halfwaardetijd met een hoge gevoeligheid.

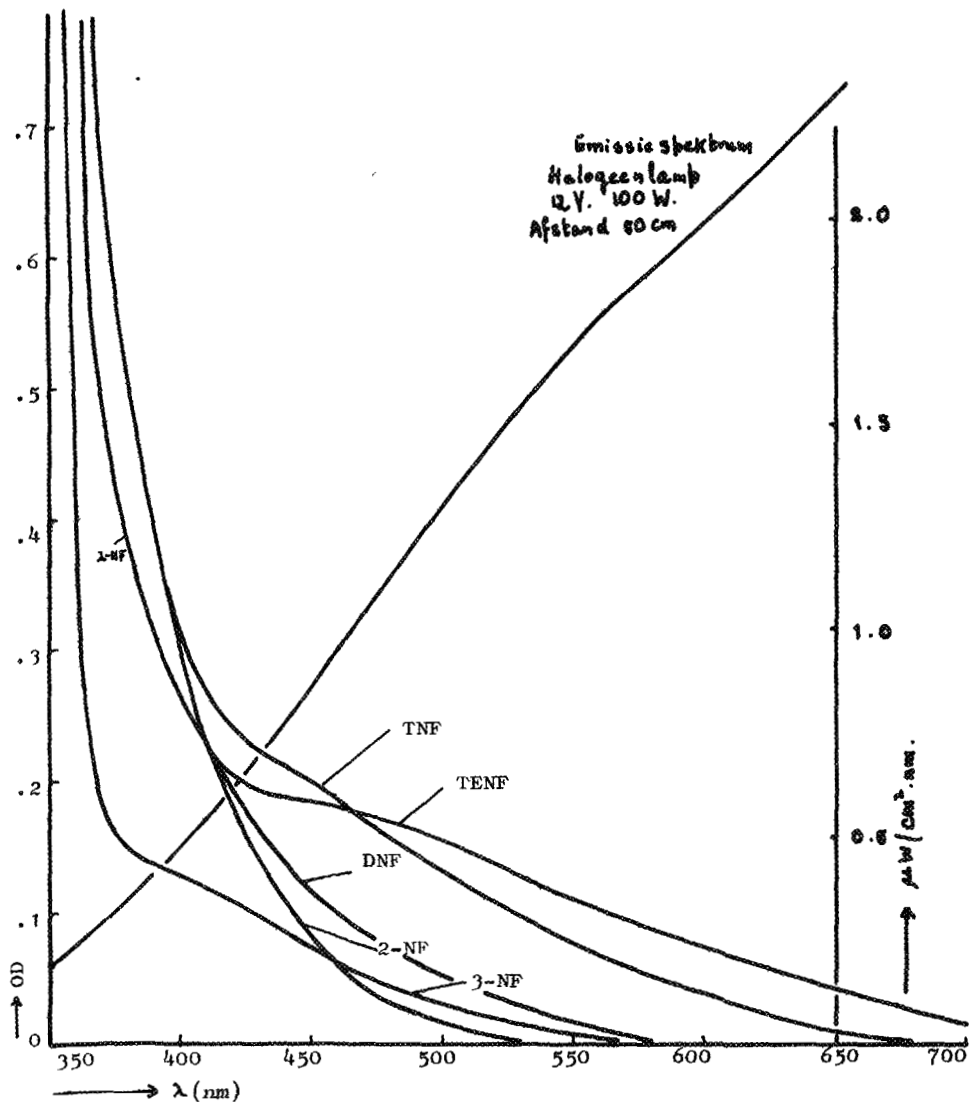
Bij een toenemende elektronenaffiniteit is er een duidelijke gevoeligheidswinst constateerbaar. Maar wordt de elektronenaffiniteit te hoog dan gaat de gevoeligheid dalen. De figuur geldt voor een positieve oplading. Voor negatief opgeladen lagen wordt een analoog beeld gevonden zij het met een lagere gevoeligheid.

De hogere gevoeligheid zal ook hier wel eens voor een belangrijk deel afkomstig kunnen zijn van de hogere lichtabsorptie bij langgolvig licht.

Uit de absorptie-spektra van de diverse CT-complexen blijkt dit ook duidelijk. Zie hiervoor figuur 11.

Een hogere elektronenaffiniteit geeft zoals verwacht een sterke uitbreiding naar het zichtbare gebied en dit geeft een betere overlap met het emissiespektrum van de halogeenlamp, en dientengevolge een hogere gevoeligheid.

De vraag of ook de efficiency d.w.z. de gevoeligheid met eenzelfde hoeveelheid geabsorbeerd licht, ook verbeterd is hiermee nog niet beantwoord.



Figuur 11. Absorptiespektra van complexen van PVK met diverse nitrofluorenen. Verhouding 20 : 1.

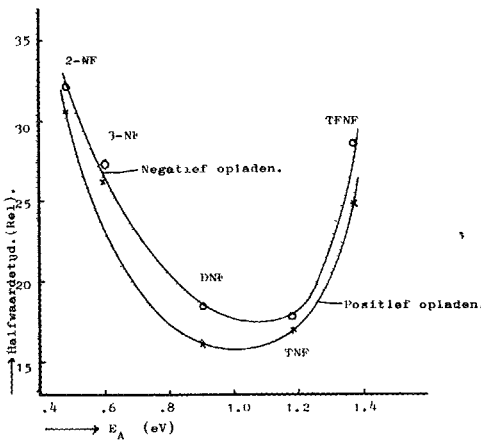
Om dit te onderzoeken zijn de complexen belicht met monochromatisch licht van 2 golflengtes namelijk van 460 nm waarbij de absorptie van het PVK nul is. Alleen het complex absorbeert nog en verder bij 365 nm waar de absorptie van het PVK bijzonder hoog is.

In de volgende grafiek — figuur 12 — is de

elektronen affiniteit weer uitgezet tegen de halfwaarde tijd.

In dit geval is dat een maat voor de hoeveelheid licht die geabsorbeerd is bij een golflengte van 460 nm.

Hier is duidelijk een maximale gevoeligheid te constateren bij een elektronenaffiniteit van rond 1eV.



Figuur 12. Gevoeligheid van diverse CT-complexen bij 460 nm.

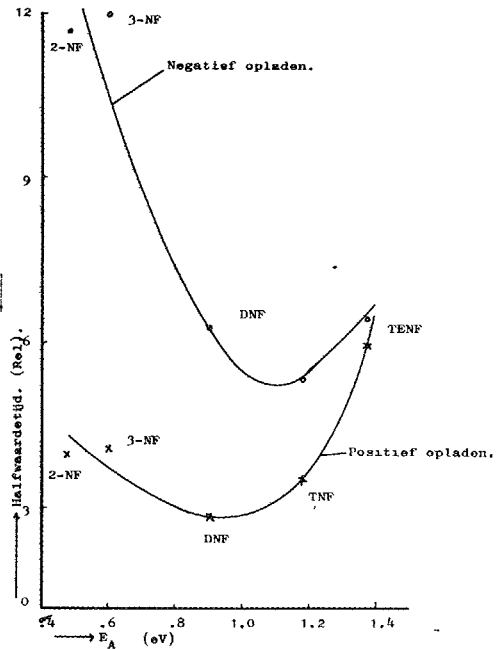
Dit geeft dus een verschuiving naar een hogere waarde vergeleken met halogeen licht. Verder is het opvallend dat er slechts een gering verschil bestaat tussen negatief en positief opladen.

Bij 460 nm is er nog een effect wat waarschijnlijk een grote rol speelt en dat is de indringdiepte van het licht. Bij de lage concentratie $20 \cdot 1$ is die indringdiepte van het licht groot en welke invloed dit heeft op de resultaten is moeilijk aan te geven. Die indringdiepte bij 365 nm is klein.

De intrinsieke lichtgevoeligheid t.o.v. de elektronenaffiniteit staat tegen elkaar uitgezet in figuur 13.

Hier wordt weer een maximale gevoeligheid bij een elektronen affiniteit van 0.9 bij positief opladen gevonden terwijl dit maximum bij 1,15 ligt bij negatief opladen. Bovendien is het verschil in gevoeligheid tussen negatief en positief opladen hier nogal groot, maar bij een hoge E_A is dit sterk genivelleerd.

Het lijkt er dus sterk op dat bij acceptoren met een hogere elektronenaffiniteit de beweeglijkheid van elektronen toeneemt terwijl die van gaten daar niet zoveel door wordt beïnvloed.



Figuur 13. Gevoeligheid van diverse CT-complexen bij 365 nm.

Maar er is kennelijk nog een effect, immers ook bij negatief opgeladen CT-complexen kan de elektronen affiniteit niet onbelemmerd stijgen. Ook hier is een maximum te vinden.

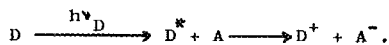
Om dit te verklaren moet het mechanisme van de vorming van ladingsdragers weer worden bekeken.

Bij UV licht gaat dit dus volgens dit schema. Voor dit mechanisme is vrije aktivator nodig. Maar bij een hoge elektronenactiviteit zal de hoeveelheid acceptor die nodig is voor het mechanisme kleiner worden en daardoor de gevoeligheid ongunstig beïnvloeden.

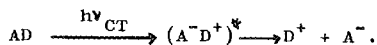
Ook het alternatieve mechanisme via het CT complex zal moeilijker verlopen omdat de coulombse aantrekking tussen A^- en D^+ sterker wordt. Dit verklaart ook het feit dat bij 460 nm een maximum optreedt bij een toenemende elektronenaffiniteit.

Fotogeleiding van CT-complexen.

Mechanisme bij 365 nm:



Mechanisme via CT-complex (bij 460 nm):



6. Conclusies

Uit dit verhaal kan geconcludeerd worden dat bij fotogeleiding in CT-complexen met PVK als donor een paar factoren direkt een rol spelen en dat is ten eerste de elektronenaffiniteit van de acceptor. Deze beïnvloedt dus het absorptiespektrum. Een hogere elektronenaffiniteit geeft een CT-complex met een absorptiespektrum wat beter past bij het emissiespektrum van de lamp. Wordt de elektronenaffiniteit te hoog dan daalt de gevoeligheid. Een tweede faktor die een essentiële rol speelt is de concentratie van de acceptor. Een toenemende concentratie geeft een hogere gevoeligheid.

Het gehele verhaal en met name het stuk over de elektronenaffiniteit is nogal kwalitatief. Dit komt vooral omdat wij van de achtergronden van het verschijnsel fotogeleiding in dit soort organische complexen nog niet alles weten. Vooral eigenschappen als de beweeglijkheid van zowel elektronen als gaten moeten nog gemeten worden. Terwijl ook het effect van de indringdiepte van het licht nog opgehelderd moet worden.

Maar de slotconclusie moet toch luiden dat wij aan de hand van het absorptiespektrum en de elektronenaffiniteit van aktivatoren in een CT complex met PVK een redelijk voorspelling kunnen doen over de bruikbaarheid en juist dit is voor ons van groot praktisch belang.

7. Literatuur

1. C.F. Carlsson, US OS 2.221.776 (1938); US OS 2.297.691 (1939), US OS 2.357.809 (1940).
2. R.M. Schaffert, Electrophotography, The Focal Press London (1975).
3. DT OS 1.068.115 (1957).
4. H. Hoegl, J. Phys. Chem. **69**, 755 (1965).
5. US OS 3.162.532 (1960).
6. W.D. Gill, J. Appl. Phys. **43**, 5033 (1972).