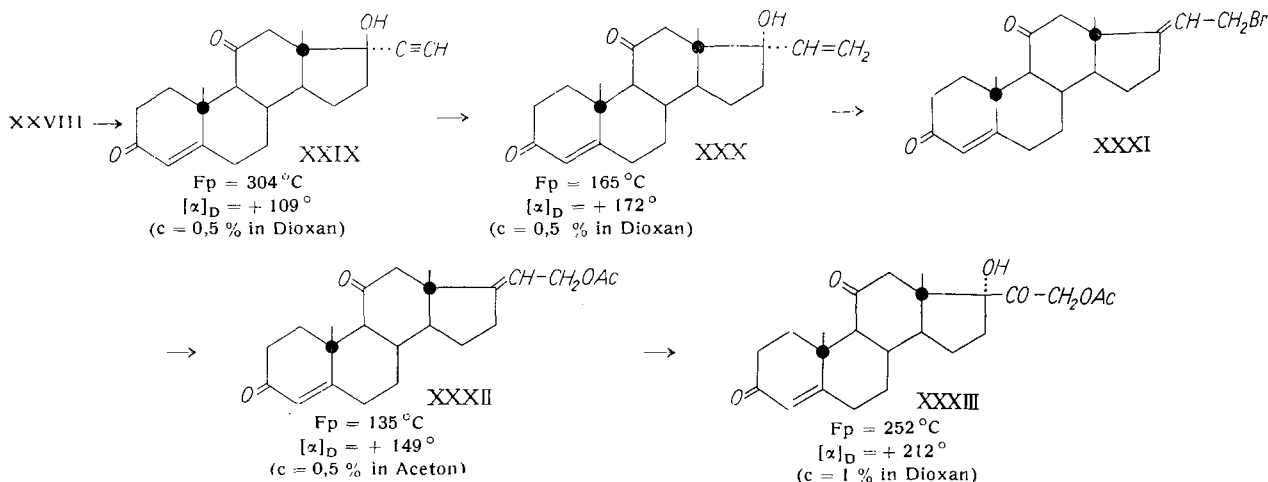


## Cortison

Mit Hilfe der Methoden von Ruzicka<sup>49)</sup> und Hogg<sup>50)</sup> ist der Übergang von Adrenosteron zum Cortison möglich: Es wird zunächst äthinyliert (XXIX)<sup>51)</sup> und dann die Dreifachbindung zur Doppelbindung reduziert (XXX). Das

Vinyl-carbinol liefert unter Allyl-Umlagerung ein primäres Bromid (XXXI), welches leicht in das entsprechende Acetat überführt werden kann. Das 21-Acetoxy-3.11-diketo-pregna-4.17(20)-dien (XXXII) ist das trans-Isomer einer bereits beschriebenen Verbindung<sup>50)</sup>. Die oxydierende Hy-



<sup>49)</sup> L. Ruzicka u. P. Muller, *Helv. chim. Acta* 22, 416 [1939].

<sup>50)</sup> J. A. Hogg, P. F. Beal, A. H. Nathan, F. H. Lincoln, W. P. Schneider, B. J. Magerlein, A. R. Hanze u. R. W. Jackson, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 4436 [1955].

<sup>51)</sup> L. Velluz, G. Muller, R. Jéquier u. C. Plotka, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 2026 [1958].

droxylierung mit Jodoso-benzol-diacetat führt zum Cortison-acetat (XXXIII). Die Gesamtausbeute bezogen auf XXV beträgt 10%.

Übersetzt von Dr. G. Scheuerbrandt, Freiburg/Brsg.  
 Eingegangen am 3. Mai 1960 [A 54]

## Elektrophotographie

Von Prof. Dr. K. HAUFFE

Kalle AG., Wiesbaden-Biebrich

Eine im Dunkeln auf eine geerdete, photoleitende Schicht aufgebrachte elektrische Ladung fließt beim Belichten ab. Auf dieser Grundlage läßt sich ein elektrophotographisches Reproduktionsverfahren aufbauen. Die einzelnen Verfahrensschritte und deren Mechanismen werden am Beispiel des Zinkoxyds diskutiert. Sowohl bei der elektrischen Aufladung wie bei der anschließenden Belichtung wird die Erzeugung und Vernichtung von Ladungsträgern maßgeblich durch Chemisorptions- und Desorptionsvorgänge von Sauerstoff sowie durch Oberflächenreaktionen beeinflusst. Diese Vorgänge hängen mit der hohen Feldbeweglichkeit der Donatoren zusammen. Mit zunehmender Dauer der elektrostatischen Aufladung werden in steigendem Umfange Donatoren aus der Schicht zur sauerstoff-chemisorbierenden Oberfläche „herausextrahiert“ und freie Elektronen zur geerdeten Seite „abgeweht“. Der Photohalbleiter nähert sich in seinem Leitwert einem Isolator.

### 1. Einleitung

Die Elektrophotographie ist ein neues Reproduktionsverfahren, das im Gegensatz zu den bisherigen Verfahren — einschließlich der Photographie — nicht auf lichtchemischen Reaktionen, sondern ausschließlich auf photoelektrischen und elektrostatischen Effekten beruht. P. Selenyi<sup>1)</sup> erkannte wohl als erster dieses neue Verfahren in seinen wesentlichsten Zügen. Durch partielles Aufbringen von negativen Ladungen auf eine isolierte Unterlage, z. B. eine Hartgummiplatte, konnte er ein unsichtbares elektrostatisches Bild erzeugen in Analogie zum latenten Bild einer photographischen Platte. Durch Ausnutzung des triboelektrischen Effektes von Mennige und Schwefel, die sich bei Berührung unter Bewegung elektrostatisch aufladen, wobei Mennige eine positive und Schwefel eine negative Ladung annimmt, wird das elektrostatische Bild dadurch sichtbar, daß die positiv geladenen Mennige-Teilchen sich auf die negativ geladenen Stellen der Platte setzen. Das unsichtbare elektrostatische Bild ließ sich auch auf der Rückseite der Platte durch Bestäuben mit einem

Mennige-Schwefel-Gemisch sichtbar machen. Zur Fixierung dieses Bildes wurden schon von Selenyi leichtschmelzende Stoffe als Zusätze zum „Toner“, wie z. B. Paraffin und Schellack, vorgeschlagen. Vom gleichen Autor wurden bereits klare Vorstellungen entwickelt und erste Versuche unternommen, um elektrische Signale mit hoher Geschwindigkeit sichtbar zu machen, ein Verfahren, das heute in seiner großen Bedeutung erkannt ist und in der Entwicklung steht.

Ein wesentlicher Fortschritt auf dem Gebiet der elektrostatischen Bilderzeugung, für das sich in den angelsächsischen Ländern der Name Xerographie und in Deutschland der Name Elektrophotographie eingebürgert hat, wurde von dem amerikanischen Physiker und Patentanwalt C. F. Carlson<sup>2)</sup> dadurch erreicht, daß an Stelle einer isolierenden Platte bzw. Schicht eine photoleitende Schicht auf einem leitenden Träger, Metall oder Papier, verwandt wurde. Auf Grund der photoelektrischen Erscheinung bei Lichteinstrahlung kann man eine vorher im Dunkeln auf

<sup>1)</sup> P. Selenyi, *Tungsram Radio*, Mai 1935.

<sup>2)</sup> C. F. Carlson, USP. 2221 776 [Nov. 1941], 2297 691 [Okt. 1942], 2357 809 [Sept. 1944].

die Oberfläche des schlecht leitenden Photohalbleiters aufgebrachte Ladung an den belichteten Stellen der Oberfläche, wo die Leitfähigkeit genügend hoch ist, zum Abfließen bringen. Auf diese Weise läßt sich eine beschriebene oder bebilderte Seite als unsichtbares Ladungsbild auf der Oberfläche des Photohalbleiters reproduzieren und, ähnlich wie bereits von *Selenyi* beschrieben, sichtbar machen und fixieren.

Die Arbeitsweise der Elektrophotographie besteht aus vier bzw. fünf Verfahrensschritten:

#### 1. Aufladung

Die auf Papier oder Metall als Träger aufgebrachte photoleitende Schicht wird im Dunkeln elektrisch aufgeladen, was z. B. durch Verwendung einer elektrischen Corona-Entladung von einigen tausend Volt erreicht wird.

#### 2. Belichtung (Exponieren)

Unter Verwendung einer geeigneten Lichtquelle im erforderlichen Wellenlängenbereich und genügender Intensität wird Licht durch eine Vorlage im Kontakt oder eine Bild- bzw. Schriftprojektion auf die elektrostatisch aufgeladene Oberfläche der Photohalbleiterschicht eingestrahlt, wobei eine vorlagengetreue Wiedergabe in Form eines unsichtbaren elektrostatischen Bildes dadurch entsteht, daß die vom Licht getroffene Schicht infolge einsetzender Photoleitung ihre Ladung durch Abfluß zur geerdeten Unterlage verliert, während die unbelichteten Stellen der Schicht infolge des hohen Dunkelwiderstandes ihre Ladung behalten.

#### 3. Entwicklung (Betonierung)

Zur Sichtbarmachung dieses elektrostatischen Bildes wird nun im Dunkeln ein geeignetes Pulvergemisch, das z. B. aus einem gröberen Korn, dem Träger (etwa Eisenfeilspäne), und einem zweiten feinkörnigen Pulver, z. B. Ruß-Kunstharz-Pulver, bestehen kann, verwendet und in einem geeigneten Antragsystem (Walzantrag oder Kaskadenverfahren) der Oberfläche des Photohalbleiters zugeführt. Infolge des triboelektrischen Effektes werden bei inniger Berührung infolge Bewegung des Pulvergemisches die Ruß-Körnchen positiv aufgeladen und von dem negativen Ladungsbild des Photohalbleiters fest angezogen. Das Pulvergemisch wird als Toner bezeichnet. Der Toner kann auch in einer hoch isolierenden organischen Flüssigkeit dispergiert und daraus angetragen werden<sup>3)</sup>.

#### 4. Fixierung

Die Fixierung des Tonerbildes erreicht man durch Erwärmen mittels eines Ultrarotbrenners, wobei die mit einem Kunstharz versehenen Ruß-Teilchen auf der Oberfläche der Photohalbleiterschicht anschmelzen.

Ersetzt man den Ruß durch einen farbigen Kunststoff, so erhält man z. B. ein farbiges Bild. Durch Nachbildung des Dreifarbindruckes lassen sich auch prinzipiell mehrfarbige Reproduktionen auf elektrophotographischem Wege darstellen<sup>4)</sup>.

Die nach diesen vier Verfahrensschritten erhaltene Elektrophotographie ist eine naturgetreue und dokumentenechte Reproduktion eines Originals ohne Verwendung flüssiger oder gasförmiger Chemikalien.

Beabsichtigt man die auf einem Papier- oder Metallträger befindliche Halbleiterschicht mehrfach zu verwenden, oder liegt eine doppelseitig bedruckte Vorlage zur Reproduktion vor, so wird ein weiterer Verfahrensschritt erforderlich, der hinter den Teilschritt 2 eingeschoben wird: Man überträgt das auf dem Photohalbleiter erzeugte seitenverkehrte elektrostatische Bild mit einer entsprechenden

Gegenladung auf ein normales Schreibmaschinenpapier und entwickelt und fixiert das nunmehr auf diesem Papier befindliche elektrostatische Bild nach den Verfahrensschritten 3 und 4.

In den letzten Jahren wurden von der Haloid-Xerox auf dem Gebiet der Elektrophotographie unter Verwendung von Selen als Photohalbleiter erhebliche Fortschritte sowohl hinsichtlich der photohalbleitenden Schicht als auch auf der verfahrenstechnischen Seite der Bilderzeugung erzielt<sup>5a)</sup>, so daß schon einige Apparate auf den Markt gebracht werden konnten. Durch die Arbeiten der RCA<sup>5b)</sup> gewinnt nun auch das ZnO als Photohalbleiter für die Bilderzeugung immer mehr an Bedeutung. Ohne Zweifel stehen wir noch am Anfang der Entwicklung, so daß die Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens noch keineswegs erschöpft sind. Nach der ersten, weitgehend empirischen Entwicklungsperiode setzen nunmehr die Forderungen nach qualifizierten Reproduktionen und Aufnahmen ein. Nach dem gegenwärtigen Stand der Dinge erscheinen drei Forschungsprobleme besonders vordringlich:

1. Der Mechanismus der elektrostatischen Aufladung des Photohalbleiters.
2. Der Ladungsabfluß im belichteten Photohalbleiter (Leitungsmechanismus).
3. Die triboelektrische Erscheinung von Pulvergemischen und die Wechselwirkung der Ladungen des Toners und der Halbleiteroberfläche.

Auf die Probleme der maschinentechnischen Seite soll hier nicht eingegangen werden.

### 2. Die Photohalbleiterschicht\*)

Wegen ihrer guten elektrischen Eigenschaften werden gegenwärtig besonders Selen und Zinkoxyd zur Herstellung der Schichten verwandt. In den letzten Jahren sind auch organische Photohalbleiter von Kalle<sup>5c)</sup> bekannt geworden, die sich als Schichtmaterial für elektrophotographische Offset-Druckplatten bewährt haben. Da über die photoleitenden und halbleitenden Eigenschaften von ZnO in der Literatur das größte Versuchsmaterial vorhanden ist, wollen wir insbesondere am ZnO die physikalisch-chemischen Eigenschaften diskutieren, die ein Schichtmaterial zur Herstellung elektrophotographischer Bilder besitzen muß. Über organische Photohalbleiterschichten soll an anderer Stelle berichtet werden.

#### Halbleiter-Eigenschaften von Zinkoxyd

Zinkoxyd ist ein Halbleiter vom n-Typ mit einer äquivalenten Zahl von freien Elektronen  $\ominus$  und überschüssigen Zink-Ionen  $\text{Zn}^+$  bzw.  $\text{Zn}^{++}$ , die sich auf Zwischengitterplätzen

<sup>5a)</sup> J. H. Dessauer, G. R. Mott u. H. Bogdonoff, Phot. Engng. 6, 250 [1955].

<sup>5b)</sup> Vgl. u. a. R. M. Schaffert u. C. D. Oughton, J. opt. Soc. America 38, 991 [1948]; J. A. Amick, RCA Review 20, 770 [1959]; C. J. Young u. H. G. Greig, ebenda 15, 469 [1954].

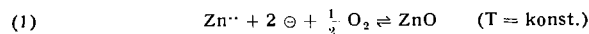
<sup>5c)</sup> Belg. Pat. 588660.

\*) Im Sinne der Schottkyschen Minimalsymbolik werden in einem Kristall nur die fehlgeordneten Ionen und Elektronen mit einem Symbol gekennzeichnet, während die Ionen und Elektronen auf normalen Gitterplätzen, z. B. in einem ZnO-Gitter  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  und  $e^-$ , nicht in der Feldordnungsgleichung erscheinen. Für die fehlgeordneten Teilchen ist das ZnO-Gitter ebenso als „Lösungsmittel“ zu betrachten und nicht in die Massenwirkungsgleichung aufzunehmen wie  $\text{H}_2\text{O}$  für die  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen. Ein Zn-Ion mit einer positiven Ladung auf einem Zwischengitterplatz ( $\text{Zn}^+$ ) stellt im Gegensatz zu einem Zn-Ion auf einem Gitterplatz ( $\text{Zn}^{2+}$ ) eine positive Überschubladung dar, die nicht mit einem absoluten Ladungszeichen, sondern mit einem Punkt gekennzeichnet wird. Eine Sauerstoff-Ionenlücke ist ein Ort, wo ein Sauerstoffion  $\text{O}^{2-}$ , d. h. zwei negative Absolutladungen, fehlen oder im Sinne der Fehlordnungssymbolik zwei positive Überschubladungen vorhanden sind. Diese Fehlordnungsstelle wird durch das Symbol  $|\text{O}|^+$  gekennzeichnet, wobei die beiden senkrechten Striche den unbesetzten Gitterplatz andeuten. Unabhängig von einer bevorzugten Zwischengitterplatz- oder Lückenfehlordnung, die in jedem Fall Orte mit positiven Überschubladungen repräsentieren, muß aus Gründen der Elektroneutralität eine äquivalente Menge an fehlgeordneten Teilchen auftreten, die eine negative Überschubladung tragen. Dies sind freie Elektronen, die zum Unterschied von den Gitterelektronen  $e^-$  eine negative Überschubladung repräsentieren und durch das Symbol  $e^+$  oder zur klaren Unterscheidung durch das Symbol  $\ominus$  gekennzeichnet werden. Ein fehlendes Elektron, das zu einer positiven Überschubladung führt, wird durch das Symbol  $\oplus$  gekennzeichnet.

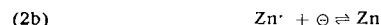
<sup>3)</sup> K. A. Metcalfe, J. sci. Instruments 32, 74 [1955].

<sup>4)</sup> J. S. Rydz u. S. W. Johnson, RCA Review 19, 465 [1958].

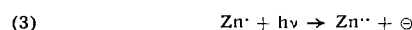
zen befinden. Der Zink- und Elektronenüberschuß im ZnO hängt von der Temperatur und dem Sauerstoff-Druck während der Wärmebehandlung der ZnO-Probe ab. Nach Wagner<sup>6)</sup> besteht bei hohen Temperaturen das folgende Fehlordnungsgleichgewicht\*):



Bei Zimmertemperatur wird von den beiden Assoziationsreaktionen Gl. (2a) weitgehend nach rechts verschoben



ben sein, so daß praktisch nur einfach geladene Zn-Ionen auf Zwischengitterplätzen vorliegen, während das Gleichgewicht (2b) schon bei Raumtemperatur weitgehend nach links verschoben ist. Das zweite Elektron wird erst bei Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge gemäß



oder bei genügend hohen Temperaturen in Freiheit gesetzt.

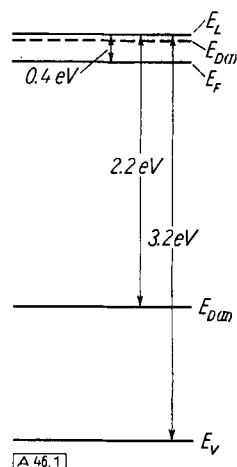


Abb. 1  
Schematische Darstellung des Energiebänder-Modells für ZnO im Kristallinnern.  $E_L$  bzw.  $E_V$  = Elektronenenergie der Leitungs- bzw. Valenzbandkante. Das Fermi-Potential  $E_F = \mu = \eta_-$  (mit  $V_D = 0$ );  $E_D(I)$  und  $E_D(II)$  sind die beiden Donatorenniveaus in einem ideal reinen ZnO.

Der energetische Sachverhalt der Fehlordnung im Zinkoxyd wird durch das in Abb. 1 wiedergegebene Energiebänder-Modell beschrieben, wobei zunächst der Zustand im Kristallinnern ohne den Oberflächenbereich des Kristalls berücksichtigt ist. Auf der Ordinate ist die Elektronenenergie in eV und auf der Abszisse die Ortskoordinate in beliebigen Einheiten aufgetragen. Zwischen dem Leitungs- und Valenzband mit dem Kantenabstand von 3,2 eV, von denen das letztere stets mit Elektronen voll besetzt ist, das erstere dagegen nur teilweise, liegt eine für Elektronen nicht ohne weiteres besetzbare, d. h. verbotene Zone. Die in den Fehlordnungsgleichungen (1) bis (3) auftretenden überschüssigen Zn-Atome ( $\text{Zn}^*$ ) und Zn-Ionen werden als Elektronendonatoren bezeichnet, und die mit ihnen möglichen Elektronenreaktionen (2a) und (2b) sind durch Energieniveaus im Bändermodell festgelegt. Während das erste Donatorniveau  $E_{D(I)}$  dicht unterhalb der Leitungsbandkante (etwa 0,05 eV darunter) liegt und daher schon bei Zimmertemperatur fast vollständig dissoziiert ist, also im Sinne des Reaktionsablaufs von Gl. (2b) von rechts nach links, befindet sich das zweite Donatorniveau  $E_{D(II)}$ , das für den Dissoziationsvorgang (2a) maßgebend ist, der Valenzbandkante näher und ist bei Zimmertemperatur als vollständig undissoziiert zu betrachten, da die zur Dissoziation erforderliche Energie von etwa 2,2 eV durch die bei 25 °C verfügbare thermische Energie bei weitem nicht erreicht wird. Im Gegensatz zum ersten Donatorniveau sind hier die Angaben in eV noch nicht eindeutig.

Eine wichtige Größe im Bändermodell ist das Fermi-Potential  $E_F$ , das mit dem elektrochemischen Potential der freien Elektronen,  $\eta_-$ , identisch ist<sup>7)</sup> und gemäß Gl. (4) ein Maß der Konzentration

der freien Elektronen  $n_-$  darstellt, wenn das elektrostatische Potential  $V$  bekannt ist oder vernachlässigt werden kann, was im

$$(4) \quad E_F \equiv \eta_- = \mu_- + V \quad \text{bzw.} \quad E_F \equiv \mu_- \quad (V = 0)$$

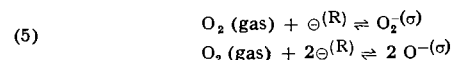
$$\text{mit} \quad \mu_- = E_L + kT \ln \frac{n_-}{n_0} \quad \text{bzw.} \quad \Delta \mu_- = E_L - \mu_- = kT \ln \frac{n_0}{n_-}$$

Kristallinnern zutrifft. In Gl. (4) bedeuten  $\mu_-$  das chemische Potential der freien Elektronen,  $n_0$  die Entartungskonzentration, die erreicht wird, wenn das Fermi-Potential bzw.  $\mu_-$  gleich der Kantenenergie  $E_L$  des Leitungsbandes wird, und  $kT/e$ . Das Fermi-Potential im ZnO liegt im allgemeinen in der Nähe des ersten Donatorniveaus. Seine Lage im verbotenen Band ist gemäß Gl. (4) eine Funktion der im Leitungsband vorhandenen Konzentration an freien Elektronen. Dies möge zunächst für das Verständnis über die Energieverhältnisse der Elektronenfehlordnung im Innern eines großen ZnO-Kristalls genügen.

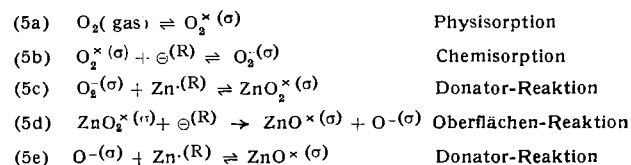
Einschneidende Änderungen in diesen Energieverhältnissen treten aber auf, wenn man die oben skizzierte Betrachtung auf die Oberflächennähe des ZnO-Kristalls erweitert. Erst eine solche Erweiterung wird dem realen Sachverhalt gerecht, da die elektrophotographische Schicht aus einer Vielzahl kleinster ZnO-Kriställchen aufgebaut ist, die eine große Oberfläche besitzen. Diese fungiert nicht nur als Grenzfläche gegen Luft und das als Einbettungsmaterial verwandte Silicon-Harz, sondern ist auch der Ladungs- und Lichtbestrahlung intensiver ausgesetzt als das Kristallinnere.

Wir betrachten zunächst den Einfluß des Gases, insbesondere des Sauerstoffs, auf den ZnO-Kristall bei Ausschluß von Licht.

Sauerstoff reagiert auf Grund seiner Elektronenaffinität auch schon bei tiefen Temperaturen, z. B. bei 25 °C, mit den freien Elektronen des ZnO<sup>8-10)</sup>. Dabei wird der Sauerstoff an der ZnO-Oberfläche chemisorbiert, und die oberflächennahen Bereiche des Kristalls verarmen gleichzeitig an freien Elektronen entsprechend der Bruttogleichung (5).



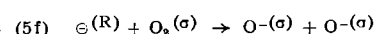
Einen möglichen Ablauf der Aufnahme von Sauerstoff durch ZnO kann man durch die folgenden Teilschritte beschreiben:



(Der Suffix R kennzeichnet den Ort des betreffenden Teilchens in der Raumladungs-Randschicht).

Von diesen Reaktionsschritten (5a) bis (5e) sind die Physisorption (5a) und Chemisorption (5b) sicher als rasch gegenüber den anderen anzusehen. Im stationären Zustand wird das Ausmaß der Oberflächendichte an  $\text{O}_2^-(\sigma)$  nicht nur von der Konzentration der freien Elektronen in der Randschicht  $\ominus(\text{R})$  und dem Sauerstoffdruck, sondern auch von der Abreaktionsgeschwindigkeit des  $\text{O}_2^-(\sigma)$  durch die Folgeschritte (5c) und (5d) abhängen. Der Teilschritt (5e) und damit auch (5d), die erst durch einen einsetzenden Feldtransport von Donatoren (= Zn-Ionen auf Zwischengitterplätzen) zur Oberfläche ablaufen können, werden erst dann merklich ins Spiel kommen, wenn die Oberflächendichte an  $\text{O}_2^-(\sigma)$  eine genügend große positive Raumladung in der Schicht infolge Elektronenverarmung bewirkt hat. Nach diesem Reaktionsschema sollte also eine bevorzugte  $\text{O}_2^-(\sigma)$ -Bildung auftreten, da die  $\text{O}^-(\sigma)$ -Bildung des langsamer ablaufenden Folgeschritt (5c) zur Voraussetzung hat.

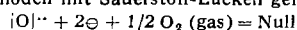
Inwieweit durch rein elektronische Reaktionen gemäß



eine nennenswerte Bildung von  $\text{O}^-(\sigma)$  verursacht werden kann, ist schwer vorstellbar.

<sup>6)</sup> H. H. v. Baumbach u. C. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B 22, 199 [1933].

<sup>7)</sup> Wenn auch hier und im folgenden bevorzugt mit Zn-Ionen auf Zwischengitterplätzen operiert wird, so läßt sich gegenwärtig ein Fehlordnungsmodell mit Sauerstoff-Lücken gemäß:



nicht ausschließen. Die Gültigkeit der nachfolgenden Überlegungen wird jedoch dadurch im Grundsätzlichen nicht berührt.

<sup>8)</sup> W. Schottky, Halbleiterprobleme, Vieweg, Braunschweig, 1954, Bd. 1, S. 139 ff.

<sup>9)</sup> K. Hauffe u. H. J. Engell, Z. Elektrochem. 56, 366 [1952].

<sup>10)</sup> G. Heiland, Z. Physik 142, 415 [1955].

<sup>11)</sup> P. H. Miller jr.: The Role of Chemisorption in Surface Trapping, in: Photoconductivity Conference, John Wiley & Sons, New York 1956, S. 237.

Durch die chemisorbierten  $O_2^-$ - bzw.  $O^-$ -Ionen entsteht eine negative Flächenladung. Diese wird durch eine positive Raumladung elektrisch kompensiert, die durch die zurückbleibenden, positive Überschussladungen im Gitter repräsentierenden Zn-Ionen auf Zwischengitterplätzen verursacht ist. In Abb. 2 ist der Konzentrationsverlauf der freien

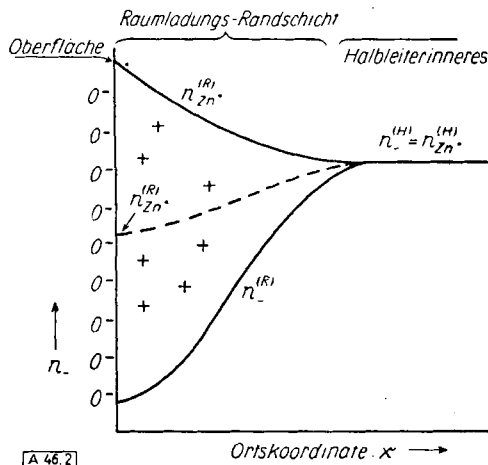


Abb. 2. Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs der freien Elektronen  $n$  und der Zn-Ionen auf Zwischengitterplätzen  $n_{Zn^{(R)}}$  in der Randschicht (Index R) und im Halbleiterinnern (Index H). Die gestrichelte Kurve gibt den Konzentrationsverlauf der Zn-Ionen wieder, wenn eine maßgebliche Reaktion nach Gl. (6) infolge Feldtransports derselben möglich ist, wodurch die positive Raumladung abnimmt.

Elektronen und Zn-Ionen auf Zwischengitterplätzen im Halbleiterinnern und in der sogenannten Raumladungs-Randschicht, die auf Grund der Verarmung an Elektronen auch als Verarmungs-Randschicht bezeichnet wird, schematisch dargestellt.

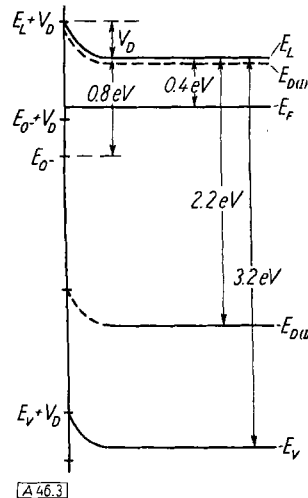
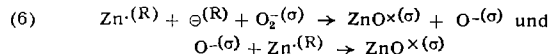


Abb. 3. Schematische Darstellung des Bändermodells für ZnO unter Berücksichtigung einer Sauerstoff-Chemisorption mit Elektronenverarmung in der Randschicht ( $E_0$  ist das Umladungspotential des chemisorbierten Sauerstoffs). Infolge Verarmung der Randschicht an freien Elektronen biegen sich die Bandkanten und die Donatorniveaus um den Betrag  $V_D$  nach oben.

Das entsprechende Bändermodell ist in Abb. 3 wiedergegeben. Während die Bandkanten und die Donatorniveaus um das infolge der Chemisorption sich in der Randschicht aufbauende elektrostatische Diffusionspotential  $V_D$  angehoben werden, bleibt das Fermi-Potential gemäß Gl. (4) unverändert. Den Chemisorptionsvorgang Gl. (5) kann man sich in der Darstellung des Bändermodells (Abb. 3) so vorstellen, daß das elektronische Umladungspotential  $E_0$  des Sauerstoffs sich unterhalb des Fermi-Potentials befindet und daher als Oberflächen-Trap für Elektronen wirkt. Bei Besetzung dieser Traps mit Elektronen wird das Umladungsniveau  $E_0$  in gleicher Weise wie die Bandkanten und Donatorniveaus um den Betrag von  $V_D$  angehoben. Gleichzeitig ist auch die Lage des Umladungspotentials dieser Traps maßgebend für die oberste Begrenzung des Diffusionspotentials  $V_D$ . Da nämlich  $E_0$  nicht über das Fermi-Potential angehoben werden kann, ist ein maximaler Wert von  $V_D^{\text{Max}} = E_F - E_0$  zu erreichen. Der durch die ausgezogenen Kurven in Abb. 2 dargestellte Sachverhalt wird an lange an der Luft lagernden ZnO-Pulver insofern nicht richtig wiedergegeben, als hier der infolge des Diffusionspotentials  $V_D$

herrschende Feldeinfluß auf die wanderungsfähigen Zn-Zwischengitterionen nicht berücksichtigt ist. Sicher kommt es infolge des elektrostatischen Feldes zu einem teilweisen Abwandern der Zn-Zwischengitterionen aus der Randschicht zur Oberfläche und



damit nach Gl. (6) zu einem Abreagieren mit chemisorbierten  $O_2^-$ - bzw.  $O^-$ -Ionen unter Bildung von neutralen, an der Oberfläche angebauten ZnO-Gruppierungen, was gleichzeitig mit einem äquivalenten Abbau der positiven Raumladung verbunden ist (durch die gestrichelte Kurve in Abb. 2 angedeutet). Bei langzeitigen Einstrahlungen finden, wie noch erläutert wird, rückläufige Prozesse unter Erzeugung überschüssiger Zn-Ionen statt, die für das irreversible Verhalten der Hell- und Dunkelleitfähigkeit verantwortlich sind.

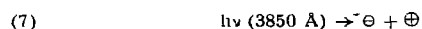
Durch Anwesenheit von Luftsauerstoff wird also die Konzentration der freien Elektronen im Oberflächenbereich der ZnO-Kristalle und damit auch die ihr proportionale Leitfähigkeit stark herabgesetzt. So kommt es, daß ein an sich gut leitender ZnO-Kristall von etwa  $1 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  infolge der sich im Oberflächenbereich ausbildenden elektronischen Verarmungs-Randschicht zu einem schlechtleitenden Kristall mit einer spezifischen Leitfähigkeit von  $10^{-6}$  bis  $10^{-10} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  wird. Dies macht auch verständlich, warum aus großen ZnO-Kristalliten bestehende Schichten oder Preßzylinder oft eine um Zehnerpotenzen höhere Leitfähigkeit besitzen als solche aus feinkristallinen ZnO-Pulvern, wo der prozentuale Anteil der Raumladungs-Randschichten mit niedriger Leitfähigkeit zum gut leitenden Halbleiterinnern erheblich größer ist.

Diese an freien Elektronen und teilweise auch an Donatoren (das sind Zn-Ionen auf Zwischengitterplätzen) verarmten Raumladungs-Randschichten bezeichnet man, da sie Bereiche hoher elektrischer Widerstände darstellen, auch als Sperrschichten im Sinne der Kristallgleichrichter-Theorie. Die zur Ausbildung dieser Sperrschichten erforderliche Sauerstoff-Menge ist sehr klein und konnte von Schlosser<sup>11)</sup> durch Gasverbrauchsmessungen in einer geeigneten Versuchsanlage mit einem hochempfindlichen Mikromembranmanometer zu etwa  $10^{11}$  Molekeln je  $\text{cm}^2$  ZnO-Oberfläche ermittelt werden. Da aber je  $\text{cm}^2$  Kristalloberfläche etwa  $10^{15}$  ZnO-Ionenpaare entfallen, befindet sich also nur über jedem zehntausendsten Ionenpaar ein chemisorbiertes Sauerstoff-Teilchen, sofern nicht ein erheblicher Teil von  $O_2^{(s)}$ - bzw.  $O^{(s)}$  gemäß Gl. (6) abreagiert, womit sicher zu rechnen ist. Bei einer Elektronenkonzentration im Korninnern von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und unter Annahme einer alleinigen Chemisorption ohne Folgereaktion berechnet sich die Dicke der Sperrschicht zu etwa  $10^{-6} \text{ cm}$ . Infolge der Vernachlässigungen können derartige Dickenabschätzungen bis zu einer Größenordnung falsch sein.

### Photoleitung im Zinkoxyd

Bestrahlt man dünne polykristalline ZnO-Schichten mit Licht der Wellenlänge  $\sim 3800 \text{ \AA}$ , was einem  $h\nu = 3,2 \text{ eV}$  entspricht (also genau dem Energieunterschied der Bandkantenabstände), so beobachtet man eine starke Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit. Der Absolutwert der in Abb. 4 wiedergegebenen Leitfähigkeit<sup>12)</sup> ist von den Dimensionen der ZnO-Schicht bzw. des ZnO-Einkristalls und der Eindringtiefe des eingestrahlt Lichts abhängig, wenn man bedenkt, daß fast alles eingestrahlt Licht mit Ausnahme des reflektierten Anteils bei einer Schichtdicke von  $10^{-5} \text{ cm} = 0,1 \mu$  bereits absorbiert wird<sup>13)</sup>.

Da bei Lichteinstrahlung unterhalb  $3,2 \text{ eV}$  keine merkliche Leitfähigkeitserhöhung beobachtbar ist, muß man schließen, daß es erst dann zu einer Leitfähigkeitszunahme kommt, wenn das Licht im Wellenlängenbereich der Grundgitterabsorption eingestrahlt wird, wobei es zur Elektronen-Lochpaarbildung kommt. Gemäß Gl. (7) werden gleich



<sup>11)</sup> E. G. Schlosser, unveröffentlicht.

<sup>12)</sup> E. Mollwo, Z. physik. Chem. 193, 258 [1951]; H. Weiss, Z. Physik 132, 335 [1952].

<sup>13)</sup> E. Mollwo, Reichsber. Physik 1, 1 [1944].

viele freie Elektronen und Defektelektronen ( $\oplus$ ) erzeugt, wobei man sich die Defektelektronen als  $O^-$ -Ionen auf Gitterplätzen vorstellen muß, da eine Umladung von  $Zn^{2+}$  zu  $Zn^{3+}$  aus energetischen Gründen kaum in Frage

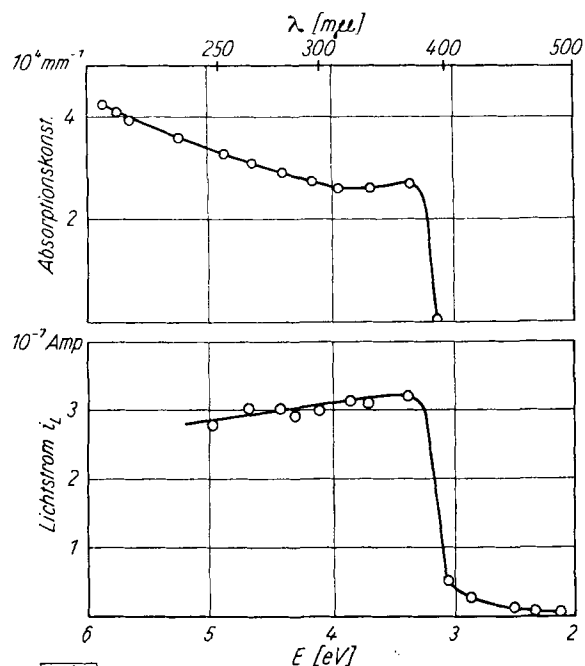
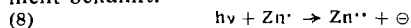


Abb. 4. Spektraler Verlauf der optischen Absorption und der lichtelektrischen Leitung in dünnen ZnO-Schichten nach Mollwo und Weiss<sup>12)</sup>

kommt. Ohne Zweifel werden sich auch die einwertigen Zn-Ionen auf Zwischengitterplätzen durch Lichteinstrahlung entsprechender Quantenenergie zu  $Zn^{++}$  umladen gemäß Gl. (8) oder durch Reaktion mit einem nach Gl. (7) entstandenen Defektelektron gemäß Gl. (9). Ein experimenteller Nachweis der Reaktionen (8), d. h. der optischen Dissoziation des zweiten Donatorters mit seinem Energieniveau  $E_{D(II)} = 2,2 \text{ eV}^{14)}$ , ist wohl bei Lichteinstrahlung von 2,2 eV einleuchtend, aber z. Zt. noch nicht bekannt.



Wie weitere Untersuchungen von Heiland<sup>15)</sup> und insbesondere von Melnick<sup>16)</sup> zeigen, wird das Ansteigen der Photoleitung in ZnO und der im Dunkeln erfolgende Abfall derselben durch die an der Oberfläche chemisorbierten Gase, insbesondere Sauerstoff, maßgebend beeinflusst. Der zeitliche Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit während der Belichtungs- und Dunkelperiode ist schematisch in Abb. 5

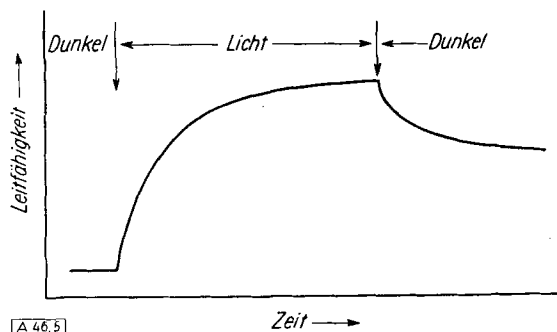


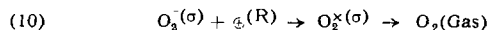
Abb. 5. Typischer Verlauf des zeitlichen Anstiegs und Abfalls der Photoleitung an ZnO. Der Ausgangswert der Dunkelheit kann nur nach kurzen Belichtungszeiten erreicht werden.

<sup>14)</sup> R. S. Morrison, *Advances in Catalysis VII*, Academic Press, New York 1955, S. 259.

<sup>15)</sup> G. Heiland, *Z. Physik* 142, 415 [1955].

<sup>16)</sup> D. A. Melnick, *J. chem. Physics* 26, 1136 [1956].

dargestellt. In den ersten Sekunden der Belichtung erfolgt ein steiler Anstieg der Leitfähigkeit, der aber mit zunehmender Bestrahlungszeit immer flacher wird; jedoch ist der Leitfähigkeitsanstieg auch noch nach einer Bestrahlungsdauer von 1 Tag bemerkbar. Der nach Abschalten des Lichts im Dunkeln unmittelbar auftretende steile Abfall der Leitfähigkeit ist dem Leitfähigkeitsanstieg in der Anfangsgeschwindigkeit ähnlich. Jedoch wird der Leitfähigkeitsabfall schon nach kurzer Zeit erheblich flacher als der Leitfähigkeitsanstieg. So nähert sich in der nach längeren Belichtungszeiten einsetzenden Dunkelperiode nach einer Zeitspanne, die gleich der Belichtungsperiode ist, die Leitfähigkeit nur zu einem Bruchteil dem Ausgangswert vor der Belichtung. Nach längeren Belichtungsperioden war selbst nach 20 Tagen im Dunkeln der Ausgangswert der Leitfähigkeit vor der Belichtung noch nicht erreicht. Zur Deutung dieses Befundes kann sicher nicht die Rekombination von Elektronen-Loch-Paaren, weder im Elementarakt noch über Oberflächen- und Volumentraps, allein herangezogen werden. Vielmehr muß es sich hier während der Belichtung zusätzlich um eine photochemische Ladungsträger-Erzeugung handeln, die in der Dunkelperiode in Gegenwart von Sauerstoff nur langsam und in Abwesenheit desselben überhaupt nicht rückgängig gemacht werden kann. Dies wird verständlich, wenn man neben den elektronischen Schritten während der Belichtungsperiode noch die Folgereaktionen berücksichtigt. Infolge der Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren gemäß Gl. (7) werden die in Oberflächennähe vorhandenen Defektelektronen zunächst

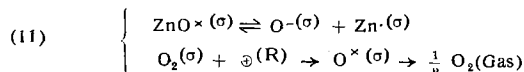


mit den chemisorbierten Sauerstoff-Ionen nach Gl. (10) im Sinne einer Photodesorption abreagieren. Entsprechendes gilt für die  $O^-(\sigma)$ -Reaktion.

Medved<sup>17)</sup> gelang der direkte Nachweis der Photodesorption von Sauerstoff durch Bestrahlen von einer anfänglich im Dunkeln bei  $10^{-6}$  Torr befindlichen ZnO-Probe. Außer der erwarteten Leitfähigkeitszunahme trat auch eine Druckzunahme im Reaktionsgefäß auf. Bei Abschalten des Lichtes waren die Vorgänge rückläufig: sowohl die Leitfähigkeit als auch der Druck fielen ab. Durch entsprechende Leerversuche und Verwendung von Wärmeschutzfiltern konnten die durch Erwärmung auftretenden Fehlerquellen weitgehend ausgeschaltet werden.

Eine Bestätigung der Photodesorption von Sauerstoff bildet ferner die Tatsache, daß das elektrophotographische Verfahren mit ZnO als Photohalbleiter nicht funktioniert, wenn die zur Bild-erzeugung vorgesehene Oberfläche der Schicht positiv aufgeladen ist oder lange dem Licht ausgesetzt war.

Zusätzlich werden aber auch die nach Gl. (6) im Dunkeln beim Lagern des ZnO in Luft infolge Donatorenreaktion



gebildeten  $ZnO^x$ -Moleküle an der Oberfläche durch Defektelektronen gemäß Gl. (11) infolge Verschiebung des Oberflächengleichgewichts zerstört, wobei der Sauerstoff desorbiert und überschüssige Zn-Ionen auf der Oberfläche entstehen. Da aber sowohl durch Reaktion (10) als auch durch Reaktion (11) Defektelektronen vernichtet werden und freie Elektronen aus der Paarbildung (7) zurückbleiben, wird im Oberflächenbereich nicht nur die positive Raumladung (Verarmungsrandschicht) abgebaut, sondern es kann sogar infolge eines größeren Überschusses an freien Elektronen zu einer negativen Raumladung (Anreicherungsrandschicht) kommen, deren Ausdehnung im Gegensatz zur Verarmungsrandschicht jedoch erheblich kleiner ist. Je nach Dauer und Intensität der Einstrahlung kann die Konzentration der  $Zn^{(R)}$  in der Oberfläche beachtlich groß werden. Durch den hierbei auftretenden großen Gra-

<sup>17)</sup> D. B. Medved, *ebenda* 28, 870 [1958].

dienten des chemischen Potentials an Zink ist eine Abdiffusion von  $\text{Zn}^{2+}$  ins Innere des  $\text{ZnO}$ -Kristalls zu erwarten.

Inwieweit bei der nach Gl. (11) im Sinne einer Photolyse beschriebenen Kristallzersetzung auch eine Ausscheidung von neutralen  $\text{Zn}$ -Atomen auftreten kann, wie dies bei der Entstehung des latenten Bildes in der Photographie der Fall ist und bei der Photolyse von  $\text{CdS}$  und  $\text{ZnS}$  ebenfalls nachgewiesen wurde<sup>17a)</sup>, kann gegenwärtig noch nicht beantwortet werden.

Bei Beendigung der Lichteinwirkung werden nur diejenigen durch Licht erzeugten freien Elektronen rekombinieren, denen ein Defektelektron zur Verfügung steht. Alle anderen werden im Kristall verbleiben und zum größten Teil zur Ladungskompensation den photochemisch erzeugten Zink-Ionen auf Zwischengitterplätzen zur Verfügung stehen. Dies dürfte offensichtlich der Grund für die auch noch nach längeren Dunkelperioden beobachtete hohe Leitfähigkeit sein, die nur langsam abfällt (Kurve 1 und 2

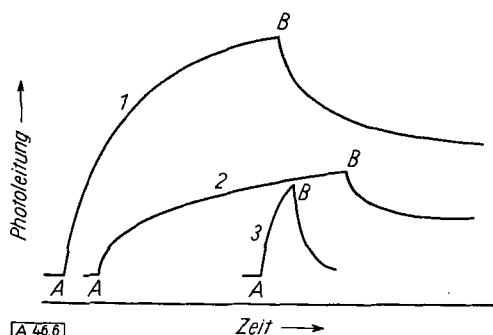


Abb. 6. Abhängigkeit der Abfallgeschwindigkeit und des Ausmaßes der Leitfähigkeit in der Dunkelperiode von Dauer und Intensität des eingestrahlt Lichtes nach Melnick<sup>18)</sup>. Bei A Beginn der Belichtungsperiode, bei B Beginn der Dunkelperiode.

Kurve 1: hohe Intensität und lange Belichtungsdauer  
Kurve 2: schwache Intensität und lange Belichtungsdauer  
Kurve 3: hohe Intensität und kurze Belichtungsdauer.

in Abb. 6), da für die Vernichtung dieser freien Elektronen nur die Chemisorption von Sauerstoff und der zu Reaktion (6) erforderliche langsame Feldtransport zur Oberfläche maßgebend ist. Daß in der Tat der Leitfähigkeitsabfall durch Chemisorption von Sauerstoff beeinflusst wird,

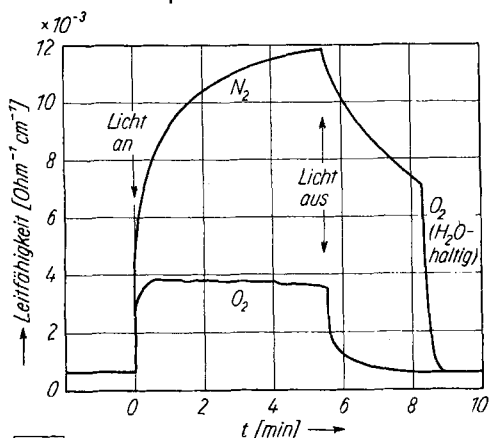


Abb. 7. Zeitlicher Verlauf der Hell- und Dunkelleitfähigkeit eines  $\text{ZnO}$ -Einkristalls mit einem Durchmesser von  $1,6 \cdot 10^{-2}$  cm und einer Dunkelleitfähigkeit von  $5 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $25^\circ \text{C}$  in  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  nach Collins und Thomas<sup>18)</sup>. Einstrahlung bei  $3131 \text{ Å}$ . Durch Zufügen von feuchtem  $\text{O}_2$  wird der Ausgangswert der Leitfähigkeit rasch erreicht

geht aus Abb. 7 hervor, die zeigt, daß der nach Belichtung im Vakuum oder in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre im Dunkeln stattfindende Leitfähigkeitsabfall beim Einbringen von Sauerstoff und insbesondere von  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigem Sauerstoff erheblich beschleunigt wird<sup>18)</sup>.

<sup>17a)</sup> W. J. Merz, *Helv. physica Acta* 30, 244 [1957].

<sup>18)</sup> R. J. Collins u. D. G. Thomas, *Physic. Rev.* 112, 388 [1958].

## Elektrophotographisches Verhalten von Zinkoxyd-Siliconharz-Mischungen

### Aufbau und photoelektrische Eigenschaften der Schicht

Um  $\text{ZnO}$ -Pulver geeigneter Leitfähigkeit und Korngröße in dünner Schicht auf Papier oder Metall aufzutragen, ist die Verwendung eines Bindemittels, wie in der Farbanstrichtechnik bekannt, erforderlich. Als Bindemittel hat sich u. a. Siliconharz bewährt, das gleichzeitig als Feuchtigkeitsschutz dient und einen Zugang von Sauerstoff bzw. Abgang von auf der Oberfläche der  $\text{ZnO}$ -Kriställchen vorhandenem Sauerstoff weitgehend verhindert. Siliconharz ist als elektrischer Isolator bekannt und ist nicht photoleitend. Die spezifische Leitfähigkeit liegt zwischen  $10^{-15}$  und  $10^{-16} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Im Gegensatz zur spezifischen Leitfähigkeit von  $\text{ZnO}$ -Einkristallen oder hoch gesinterten Preßlingen mit einem Wert zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  besitzt die aus der  $\text{ZnO}$ -Harz-Mischung hergestellte Schicht nur einen Wert von  $10^{-13} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Diese niedrige Leitfähigkeit wird auch annähernd an einer losen Schüttung aus  $\text{ZnO}$ -Pulver beobachtet ( $10^{-12} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>11)</sup>. Da in beiden Fällen sich die  $\text{ZnO}$ -Körner nur in kleinen Kontaktflächen berühren, kommen die infolge Sauerstoff-Chemisorption im Oberflächenbereich der Körner entstandenen Sperrschichten voll zur Wirkung und sind damit für den hohen Widerstand verantwortlich (Abb. 8a). Ferner ist der Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit der  $\text{ZnO}$ -Harz-Mischung gleich dem der  $\text{ZnO}$ -Pulverschüttung. Das sich hieraus ergebende Energie-Inkrement

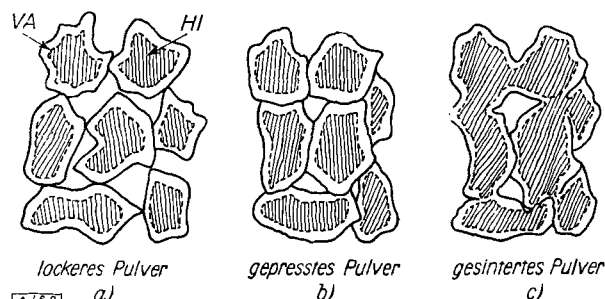


Abb. 8. Änderung der Kontaktflächen von mit Verarmungsrandschichten (weiße Zone VA) versehenen  $\text{ZnO}$ -Kristalliten und partieller Aufhebung derselben beim Pressen und Sintern (die schraffierten HI-Flächen stellen das gut leitende Kristallinnere dar)

beträgt 0,6 bis 0,7 eV ( $\approx 15 \text{ kcal}$ ). Stellt man aus dieser lockeren  $\text{ZnO}$ -Schüttung einen Preßling her, so steigt die Leitfähigkeit von  $10^{-12}$  auf  $10^{-9} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  an, was sich durch Erhöhung der Kontaktstellenzahl und Vergrößerung der Kontaktflächen zwischen den Körnern verstehen läßt (Abb. 8b). Eine weitere Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit um etwa drei Zehnerpotenzen wird nun durch Sintern des Preßlings erreicht, was auf ein Verschmelzen der Körner unter partieller Zerstörung der Sperrschichten im Kontaktbereich zurückzuführen ist (Abb. 8c). Die zeitliche Zunahme des Photostroms bei Lichteinwirkung und die zeitliche Abnahme der Leitfähigkeit der  $\text{ZnO}$ -Harzschicht in der Dunkelperiode ähnelt dem in Abb. 5 wiedergegebenen Leitfähigkeitsverlauf an reinen  $\text{ZnO}$ -Kristallen.

Rose und Mitarbeiter<sup>19)</sup> bestimmten die Quantenausbeute  $\Delta Q$ , d. h. die Zahl der durch die Schicht transportierten Elektronenladungen je einfallendes Photon, bei einer angelegten Spannung von etwa 300 V und in einem Wellenlängenbereich von 6200 bis 3700 Å. Zur Berechnung der je  $\text{cm}^2$  entladenen Elektronen bei einer vorgegebenen Spannungsdifferenz  $\Delta V$  wurde Gl. (12) angewandt. Die

$$(12) \quad \Delta Q = \frac{\epsilon \Delta V}{4 \pi d} \quad \epsilon = \text{Dielektrizitätskonstante } (\approx 8); \quad d = \text{Dicke der ZnO-Harz-Schicht } (2 \cdot 10^{-3} \text{ cm})$$

Zahl der je  $\text{cm}^2$  einfallenden Photonen wurde aus dem Produkt von Belichtungszeit und Lichtintensität erhalten. In Abb. 9 ist die so berechnete Quantenausbeute als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Aus dem Kurvenverlauf, in

<sup>19)</sup> H. J. Gerritsen, W. Ruppel u. A. Rose, *Helv. physica Acta* 30, 504 [1957].

dem nicht die Einstrahlungsverluste durch Streuung und Reflexion des Lichtes berücksichtigt wurden, ergibt sich das Maximum der Quantenausbeute zu 0,25 bei 3700 Å, also bei 3,3 eV im Wellenlängenbereich der Grundgitterabsorption, d. h. gerade in dem Bereich, wo die kritische

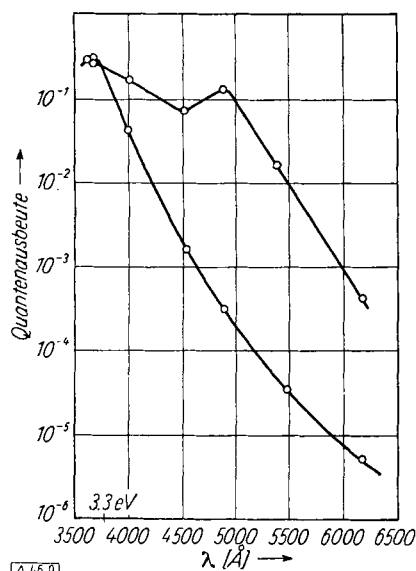


Abb. 9. Quantenausbeute in ZnO-Harz-Schichten ohne und mit Sensibilisator in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach Rose und Mitarbeitern<sup>19)</sup> (innerhalb Einstrahldauer von  $10^{-2}$  bis 100 sec unabhängig)

Energie zur Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren erreicht wird. Unterschreitet man diesen Energiewert, so beobachtet man ein starkes Absinken der Quantenausbeute. Bereits bei 4600 Å ist sie auf einen Wert von  $10^{-3}$  abgefallen. Die ins langwellige Gebiet verschobene zweite Kurve in Abb. 9 zeigt den Einfluß der im sichtbaren Gebiet bewirkten Sensibilisierung von kleinen Zusätzen an Fluorescein zur ZnO-Harz-Schicht.

#### Elektrostatische Aufladung der Schicht

Erster Schritt zur Bilderzeugung ist die elektrostatische Aufladung der Schicht. Mittels einer elektrostatischen Gleichstromanlage von 5000 bis 10000 V werden über eine Anzahl dünner Wolfram-Drähte in einer geeigneten Anordnung, wie sie schematisch in Abb. 10 angedeutet ist,

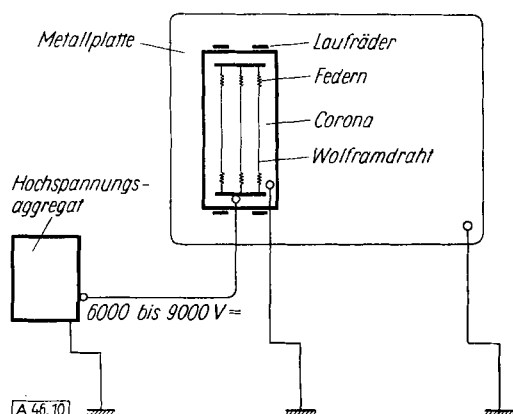


Abb. 10. Schema und Schaltbild der elektrostatischen Aufladung

negative Ladungen durch eine Corona-Entladung auf die Oberfläche der rückseitig geerdeten elektrophotographischen Schicht aufgesprüht. Jedoch werden infolge der Anwesenheit von Sauerstoff die aus den Drähten austretenden Elektronen nur zu einem geringen Teil als freie Elektronen die Oberfläche erreichen, da nach Loeb<sup>20)</sup> die Lebensdauer

von freien Elektronen bei einer Corona-Entladung in Luft von 1 atm kleiner als  $10^{-4}$  sec ist. Vielmehr werden negativ geladene Sauerstoff-Ionen und vielleicht auch Stickoxyd-Ionen entstehen und die negative Aufladung der Oberfläche bewirken.

Unter Berücksichtigung dieses Sachverhalts wird also die negative Oberflächenladung nicht durch Elektronen verursacht, sondern durch mit Extra-Elektronen versehene, an der Oberfläche sitzende Sauerstoff-Ionen, die allerdings im Gegensatz zur thermischen Chemisorption von Sauerstoff ihre Elektronen von außen und nicht aus dem Zinkoxyd erhalten haben. Diese durch Extra-Elektronen verursachte zusätzliche Chemisorption ist auch allein für die Höhe der Aufladung der Schicht verantwortlich. Da die zusätzlich durch Extra-Elektronen auf der Oberfläche auftretenden chemisorbierten Sauerstoff-Ionen infolge ihrer größeren Potentialdifferenz elektrostatisch in tiefere Bereiche der Schicht einwirken, wird zusätzlich zur Elektronenverarmung infolge Elektronenverbrauchs durch Chemisorption eine weitere Elektronenverarmung durch Elektronenverdrängung infolge elektrostatischer Abstoßung eintreten, wodurch die Breite der Sperrschicht erheblich

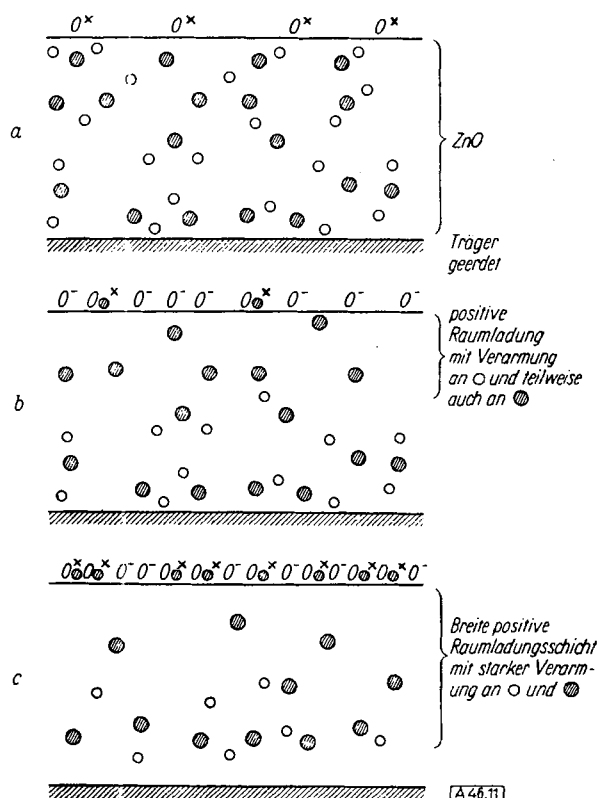


Abb. 11. Schematische Darstellung der Verteilung der freien Elektronen ○ und der Zn-Ionen auf Zwischengitterplätzen (= Donatoren) ● in der ZnO-Schicht vor (a) und während der Chemisorption (b) und während der elektrostatischen Aufladung (c). Besonders im Fall c tritt gleichzeitig eine starke Donatorenverarmung auf, die bei längerer Aufladung bis zur vollständigen Entfernung aller Störstellen führen kann ( $0\bullet^*$  = neutrales  $ZnO^*$ )

vergrößert wird. Abb. 11 stellt den Sachverhalt schematisch dar. Nach Rose und Mitarbeitern<sup>19, 21)</sup> erreicht die Sperrschicht bei einer Aufladungshöhe der Oberfläche von etwa 500 V eine Dicke von etwa  $2 \cdot 10^{-3}$  cm, d. h. die Sperrschicht breitet sich über die gesamte elektrophotographische Schicht aus. Durch das elektrische Feld sind also praktisch alle freien Elektronen zur geerdeten Unterlage „weggeweht“ worden, wobei die eine positive Überschußladung tragenden Zn-Ionen auf Zwischengitterplätzen, also die Donatoren, zunächst in der Schicht verbleiben und für das Auftreten einer positiven Raumladung verantwortlich sind, die die negative Flächenladung kompensiert. Wenn dieser Mechanismus, der praktisch eine Unbeweglichkeit der in der Sperrschicht vorhandenen Donatoren zur Voraussetzung hat, zu Recht besteht, so stellt eine durch Corona-Entladung negativ aufgeladene ZnO-Harz-Schicht ein „makroskopisches Raumladungsmodell“ dar, deren elektrischer Zustand nicht im Sinne eines Plattenkondensators berechnet werden kann.

<sup>20)</sup> L. B. Loeb, Fundamental Processes of Electronic Discharge in Gases, J. Wiley & Sons, New York 1955.

<sup>21)</sup> W. Ruppel, A. Rose u. H. J. Gerritsen, Helv. physica Acta 30, 495 [1957].

Dieses Modell erweckt jedoch insofern Bedenken, als die Annahme einer Unbeweglichkeit der Donatoren in einem so starken Raumladungsfeld wohl kaum aufrecht erhalten werden kann, wie man aus dem Mechanismus der Tieftemperaturoxydation von Metallen und der Langzeit-Belichtungsversuche an ZnO vermuten darf. Vielmehr wird bei Aufladungszeiten von etwa 100 sec und mehr ein Strom von positiv geladenen Donatoren, also von  $\text{Zn}^+$ , zur Oberfläche stattfinden und mit den dort vorhandenen chemisorbierten Sauerstoff-Ionen zur ZnO-Molekülbildung führen unter Zerstörung der Extra-Ladungen, wodurch wieder neue Sauerstoff-Ionen mit Extra-Elektronen chemisorbiert werden können. Dieser Vorgang, ähnlich einem Formierungsvorgang an Kristallgleichrichtern, wird solange ablaufen, bis praktisch alle Donatoren aus der ZnO-Harzschrift verschwunden sind und eine sowohl von freien Elektronen als auch von Donatoren freie Schicht vorhanden ist, die nunmehr einen idealen Isolator mit einer negativen und einer positiven Oberflächenladung darstellt. Dies ist aber der ideale Plattenkondensator. Für den letzteren Mechanismus sprechen die

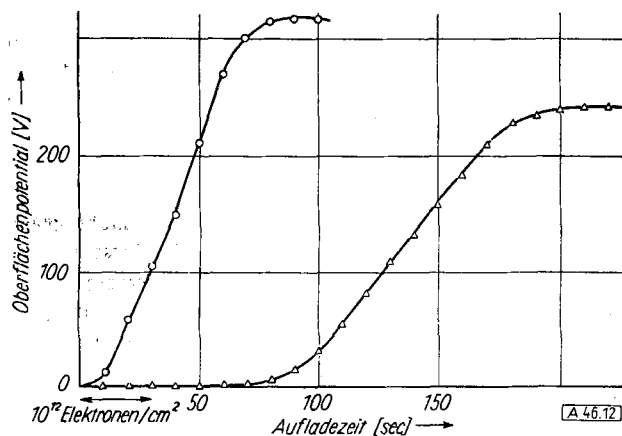
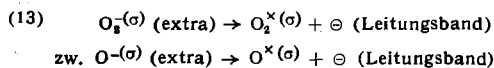


Abb. 12. Zeitlicher Verlauf der elektrostatischen Aufladung von im Dunkeln (○) und in Licht (Δ) gelagerten ZnO-Schichten nach Rose und Mitarbeitern<sup>19)</sup>

100 sec und mehr dauernden Aufladungszeiten (Abb. 12) von Rose und Mitarbeitern<sup>19)</sup>. Offenbar ist die relativ lange Aufladungszeit zur Erreichung der Ladungshöhe für die dem Licht ausgesetzten Schichten erforderlich, um alle durch Licht zusätzlich erzeugten Donatoren durch Reaktion mit dem an der Oberfläche chemisorbierten Sauerstoff zu vernichten. Um also verhältnismäßig rasch (in wenigen sec) auf die gewünschte Aufladungshöhe von 200 bis 300 V zu gelangen, sollte man donatoren-arme ZnO-Pulver für die Schicht verwenden, was u. a. auch für den gewünschten hohen Dunkelwiderstand der Schicht erforderlich ist.

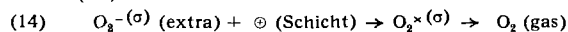
#### Entladung der Schicht durch Belichtung

Die auf der Oberfläche der Schicht in Form von chemisorbierten  $\text{O}_2^-$  bzw.  $\text{O}^-$ -Ionen sitzende Ladung kann im Dunkeln nur sehr langsam abfließen bzw. durch das Eintreffen von nach dem Aufladungsprozeß noch vorhandenen Zn-Ionen auf Zwischengitterplätzen gemäß Gl. (6) vernichtet werden. Wenn der Reaktionsschritt (13) als äußerst selten

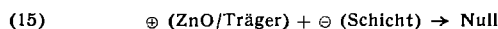


betrachtet werden kann, wird ein merkliches Abnehmen der Oberflächenladung nur solange auftreten, wie noch genügend Zn-Ionen  $\text{Zn}^{(R)}$  auf Zwischengitterplätzen in der Randschicht vorhanden sind, um nach Reaktion (6) Ladungen zu vernichten. Ist die Donatorenkonzentration im ZnO aber klein, so wird es nach anfänglichem Abklingen des Oberflächenpotentials bald praktisch zum Stillstand kommen, bzw. es wird viele Stunden dauern, bis die noch erhebliche Restladung auf einen kleinen Wert abgesunken ist. Wie später gezeigt wird, ist die Ladung auf den ZnO-Körnern der Oberfläche der Schicht statistisch so gleichmäßig verteilt, daß im Falle der Bilderzeugung stets eine scharfe Wiedergabe kleinster Bildzeichen und Symbole beobachtet wird.

Strahlt man nun an einigen Stellen der Oberfläche Licht im nahen UV ( $3800 \text{ \AA} \approx 3,2 \text{ eV}$ ) ein, wobei ja gemäß Gl. (7) Elektronen-Loch-Paare erzeugt werden, so sinkt an diesen Stellen der Schicht die Oberflächenladung rasch ab unter gleichzeitiger Desorption von Sauerstoff, ähnlich wie in Gl. (10):



Entsprechend der Vernichtung der negativen Ladungen an der Phasengrenze ZnO/Luft wird eine äquivalente Menge an positiven Ladungen an der Phasengrenze ZnO/Träger gemäß Gl. (15) verschwinden. Da die Ladungsvernichtung



durch Defektelektronen nach Gl. (14) sicher exotherm verläuft, wird durch die Reaktionswärme die Desorption des adsorbierten Sauerstoffs in die Gasphase begünstigt.

Inwieweit bei der Einstrahlung Exzitonen  $\oplus\ominus$  — das sind freie Elektronen, die sich in wasserstoff-ähnlichen Bahnen um die Defektelektronen bewegen, ohne zu dissoziieren<sup>22)</sup> — entstehen, die dann in Analogie zur Formulierung (14) Ladungen vernichten gemäß



kann gegenwärtig nicht entschieden werden. Für den Exzitonen-Mechanismus spricht ferner die Tatsache, daß eine Entladung auch bereits im langwelligen Bereich (also bei  $\lambda > 3850 \text{ \AA}$ ) beobachtet wird.

Unabhängig vom Mechanismus des Entladungsvorgangs selbst kann man auf Grund der bisher vorliegenden Versuche den Entladungsvorgang maßgebend auf eine Photodesorption des Sauerstoffs zurückführen.

Wie wir bereits mehrfach hingewiesen haben, ist für die Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren, sofern wir den Reaktionsvorgang (14) als verbindlich ansehen, ein Licht erforderlich, das im nahen UV genügend intensiv strahlt. Nun gibt es organische Sensibilisatoren, die bereits bei Zusätzen von einigen Zehntel % nicht nur die Lichtempfindlichkeit des ZnO steigern, sondern auch den lichtempfindlichen Bereich ins langwellige Gebiet verschieben und hierdurch für den elektrophotographischen Effekt die Anwendung normaler Lichtquellen (Glühlampen) ermöglichen.

Als besonders brauchbar haben sich die Phthalein-Farbstoffe (Fluorescein, Eosin, Rose bengale), Triphenylmethan-Farbstoffe (Malachitgrün, Kristallviolett) und ferner Chinolin-, Thiazin- und Acridin-Farbstoffe erwiesen. Die Steigerung der photoelektrischen Eigenschaften des ZnO wurde im allgemeinen im Spektralgebiet der Absorption des Farbstoffes gefunden. In Abb. 9 ist z. B. die sensibilisierende Wirkung von Fluorescein auf ZnO zu erkennen. Die Deutung, die noch wesentliche Fragen offen läßt, soll einer späteren Abhandlung vorbehalten bleiben.

#### Bilderzeugung auf der Schicht

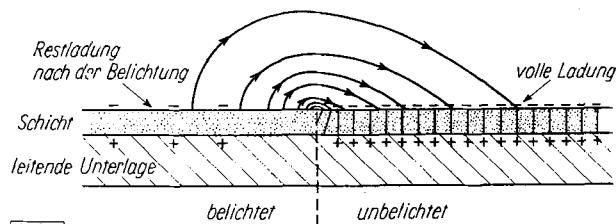
Die Grundlagen der Bilderzeugung wurden bereits in Kap. 1 besprochen. Beim Antragen des Toner-Träger-Gemischs werden die positiv aufgeladenen Tonerteilchen, die infolge der elektrostatischen Anziehung zunächst fest am Träger haften, von den negativ aufgeladenen Bildteilchen der Schicht angezogen und somit vom Träger getrennt. Dieser rollt infolge seines größeren Gewichtes von der Schicht ab und verliert seine negative Ladung an die Umgebung (z. B. Schicht oder geerdete Apparateile). Toner und Träger müssen so ausgewählt werden, daß die Aufladung zwischen ihnen gegenüber der Ladungshöhe des latenten Bildes der Schicht richtig abgestimmt ist.

Da die aufgeladene Schicht eine Art Plattenkondensator darstellt, zeigt sie vor dem Belichten kein nennenswert nach außen gerichtetes Feld. Dieses Feld ist aber für die Trennung des Toners vom Träger erforderlich, damit das positiv aufgeladene Tonerteilchen auf der negativen Bildfläche fixiert werden kann. Nach der Belichtung wechseln jedoch geladene und entladene Flächenstücke ab, an deren Begrenzungsstellen nunmehr Feldlinien auch in dem Außen-

<sup>22)</sup> N. F. Mott u. R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*. Clarendon Press, Oxford 1940.



raum über der Schicht wirksam werden, wie dies in Abb. 13 schematisch dargestellt ist. Im Zonengebiet der durch Belichtung entladenen Flächen treten die Feldlinien senkrecht aus und münden in das Zonengebiet der durch konstante Ladungsdichte ausgezeichneten Flächenbereiche.



[A 46, 3]

Abb. 13. Feldlinienverlauf im Zonengebiet der Grenze zwischen belichteten und unbelichteten Flächenteilen

Aus dem Innern größerer Flächen sollten keine nach außen reichenden Feldlinien mehr feststellbar sein, was die Tonerungsversuche im allgemeinen bestätigen. Auf Grund dieser Feldverteilung setzt sich der Toner bevorzugt in dem Zonengebiet der Feldwirkung ab, während sich die negativ geladene Fläche außerhalb des Zonengebietes nicht oder nur unvollkommen mit Toner bedecken läßt, sofern man nicht Kunstgriffe anwendet. Aus diesem Grunde lassen sich Schriftvorlagen und gerasterte Bilder gegenwärtig am besten wiedergeben. Durch Anordnen einer Hilfselektrode dicht über der Oberfläche der mit einem elektrostatisch latenten Bild versehenen Schicht und durch Anblasen einer feinen Tonerstaubwolke kann man aber bereits einwandfreie Halbtonbilder erzeugen<sup>23)</sup>, die in ihrer Qualität den auf Silberbromid-Platten erzeugten vergleichbar sind. Durch die geerdete oder mit einer Vorspannung versehene Hilfs-

elektrode wird das ursprünglich nur in der Schicht vorhandene Feld entsprechend den beiden Kapazitäten der Schicht und des zwischen Schicht und Hilfselektrode befindlichen Zwischenraumes aufgeteilt. Die durch die Hilfselektrode in diesem Zwischenraum bewirkte Teilfeldstärke ist der Ladungsdichte des latenten Bildes proportional und um so größer, je näher die Hilfselektrode an der Schicht ist (Abstand < 1 mm). In dieser Anordnung bläst man den Toner ohne Träger als Aerosol aus einer Düse in den Zwischenraum ein, wobei die Düse eine geeignete Vorspannung erhält. Durch geeignete Wahl der Vorspannung der Hilfselektrode kann man sowohl negative als auch positive Kopien von einer Negativfilmvorlage erhalten und auch den Kontrast regeln<sup>23)</sup>.

### 3. Schluß

Die Anwendung der Elektrophotographie führt zu einem Reproduktionsverfahren, das für manche Anwendungsgebiete den bisher verwandten Verfahren überlegen ist. Die besonders erwähnenswerten Eigenschaften der Elektrophotographie sind:

1. Die hohe Lichtempfindlichkeit der Schichten.
2. Die Unempfindlichkeit der ungeladenen Schicht gegen Licht, Wärme, Röntgen-,  $\gamma$ - oder Korpuskularstrahlung.
3. Das Wegfallen von flüssigen chemischen Prozessen, sofern man nicht nach dem *Metcalf*-Verfahren arbeitet.
4. Die Möglichkeit, sowohl positive wie negative Kopien einer Vorlage ohne Zwischenoriginale herzustellen.
5. Die Möglichkeit, das Puderbild auf beliebiges Papier zu übertragen, was bei teuren Photohalbleiterschichten (z. B. Selen) eine vielfache Verwendung derselben Schicht ermöglicht (Haloid-Xerox-Verfahren).

Eingegangen am 13. April 1960

[A 46]

## Bildung von Terephthalat durch Carboxylgruppen-Umlagerung in $^{14}\text{CO}_2$ -Atmosphäre

Von Dr. O. RIEDEL und Dr. H. KIENITZ\*)

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen am Rhein

Autoklavenversuche in einer  $^{14}\text{CO}_2$ -Atmosphäre zeigten, daß die Umlagerung »extramolekular« verläuft. Wie der Vergleich mit theoretischen Kurven zeigt, verlangen die Ergebnisse nicht, daß mehr Carboxyl-Gruppen als je eine beweglich sind. Die Ausbeute der Reaktion ist nicht bestimmt durch den Grad der Extramolekularität, sondern sie hängt linear vom Wassergehalt ab.

Eine Vorschrift, das industriell wichtige Di-kalium-terephthalat durch „Umlagerung“ von Ortho- oder Isophthalat und durch Carboxylierung von Benzoat darzustellen, ist Gegenstand der Henkel-Patente<sup>1)</sup>. Die Druck und Wärme erfordernde Reaktion findet im Autoklaven statt, am vorteilhaftesten in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd. Um aufzuklären, ob das  $\text{CO}_2$  lediglich die Rolle eines inerten Hilfsmittels spielt, und um die damit zusammenhängende Frage zu entscheiden, ob die Reaktion „extramolekular“ oder „intramolekular“ verläuft, verwandten wir in einer Reihe von Versuchen (deren erster 1955 stattfand) eine mit  $^{14}\text{C}$  markierte Atmosphäre.

### Autoklavenversuche

Der Edelstahlautoklav hatte ein Volumen von 0,83 l. Er wurde bei Zimmertemperatur mit  $\text{CO}_2$  bis zu 30 atm gefüllt. Die Beschickung variierte zwischen 10 und 100 g Salz und zwischen 3,5 und 19,5 Normal-Liter Kohlen-

dioxyd. Die in Form von  $^{14}\text{CO}_2$  vorhandene Radioaktivität lag zwischen etwa 50 und 100  $\mu\text{C}$  je Versuch.

Die Anteile von Substanz und Gas in der Autoklavenbeschickung wurden über einen weiten Bereich variiert, um einen ausgedehnten Vergleich mit den theoretischen Kurven für die höchsterreichbare Extramolekularität zu ermöglichen.

In den Substanzkörnern, welche durch Eindampfen einer wäßrigen Lösung erhalten worden waren, war ein Gehalt von 2% Cadmiumoxyd als Katalysator suspendiert. Ein Autoklavenversuch lief jeweils 5 Stunden, wobei Temperaturen zwischen 425 und 440 °C erreicht wurden. Die  $^{14}\text{C}$ -Gehalte der entnommenen Proben wurden mit dem Proportionalzählrohr in der Gasphasen-Zählanlage gemessen<sup>2)</sup>.

Grundlage aller Experimente war ein „Leerversuch“ mit Di-kalium-terephthalat und radioaktiv markierter Atmosphäre. Das Salz blieb dabei inaktiv, ein Befund, der die Möglichkeit eines Austausches zwischen den Carboxyl-

\*) Unter Mitarbeit von E. Uhlmann.

1) B. Raeeke, Angew. Chem. 70, 1 [1958].

2) H. Kienitz u. O. Riedel, Z. analyt. Chem., in Vorbereitung.