

лиганд (Cu—Cl), вдоль которых октаэдр испытывает ЯТ искажения. Две главные оси  $g$ -тензора лежат в плоскости, проходящей через оси  $C_4$  и  $C_2$  октаэдров хлоров, а величина угла  $\varphi$ , характеризующего степень отклонения  $g_{zi}$  от  $C_4$  и зависящего от соотношения тригональной и кубической компонент кристаллического поля, оказалась в нашем случае равной  $\varphi=1.8^\circ$ .

Изменение направления главных осей  $g$ -тензора с повышением температуры свидетельствует об уменьшении тетрагональной составляющей кристаллического поля относительно тригональной, т. е. о постепенном ее усреднении. Однако форма промежуточного спектра не может быть объяснена простым увеличением частоты надбарьерных переходов между эквивалентными минимумами адиабатического потенциала (АП), соответствующими статическим искажениям комплексов вдоль осей  $C_4$ .

Изменение вида спектра при повышении температуры от 40 до 200 К и совпадение его с видом спектра промежуточного ЭЯТ указывают на плавное изменение отношения  $3\Gamma/\Delta$  [2], где  $3\Gamma$  — туннельное расщепление, а  $\Delta$  — расщепление случайными деформациями. Поскольку последнее ( $\Delta$ ) не меняется с повышением температуры, то величина  $3\Gamma$  должна увеличиваться. Величина  $3\Gamma$ , характеризующая степень перекрытия волновых функций комплексов различных минимумов, может возрастать как из-за температурной зависимости постоянных ЭЯТ вследствие температурного расширения кристалла, так и из-за увеличения заселенности возбужденных колебательных уровней в минимумах АП и усреднения по всем уровням одного минимума. Последнее, на наш взгляд, более вероятно. При температуре  $T=140$  К  $3\Gamma/\Delta \approx 0.4$ . Таким образом, наблюдаемый новый тип усреднения спектра ЭПР иона  $\text{Cu}^{2+}$  с переходом от статического к промежуточному и динамическому ЭЯТ объясняется нами последовательным заселением возбужденных колебательных уровней минимумов АП и их усреднением.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] McPherson G. L., Kistenmacher T. J., Stucky G. D. J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, N 2, p. 815—824.
- [2] Reynolds R. V., Boatner L. A. Phys. Rev., 1975, vol. 12, N 11, p. 4735—4754.
- [3] Толпаров Ю. Н., Бур Г. Л., Сочава Л. С., Ковалев Н. Н. ФТТ, 1974, т. 16, № 3, с. 895—905.
- [4] Кэрради Г., Полгар А. А. и др. ФТТ, 1986, т. 28, № 3, с. 739—748.

Казанский физико-технический  
институт КФ АН СССР  
Казань

Поступило в Редакцию  
29 февраля 1988 г.

УДК 535.343+535.372+535.377

Физика твердого тела, том 30, в. 8, 1988  
Solid State Physics, vol. 30, № 8, 1988

## ПРИРОДА ЛОВУШКИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ НАФТАЛИНА

А. К. Кадацук, Н. И. Остапенко, Ю. А. Скрышевский,  
С. З. Шульга, М. Т. Шпак

Ловушки носителей заряда в органических кристаллах играют важную роль в процессах, связанных с переносом заряда в этих кристаллах, поскольку могут изменять подвижность носителей заряда [1]. Однако вопрос об идентификации наблюдаемых ловушек носителей заряда в чистых кристаллах [2] весьма проблематичен. Известно, что существуют дефекты структурного и примесного происхождения. В чистых кристаллах ло-

вешки носителей заряда глубиной до 0.5 эВ, как правило, связываются со структурными дефектами [2]; природа более глубоких ловушек не ясна. Расчеты [3] показывают, что дислокации или угловые границы не могут образовывать такие ловушки. Предполагается [2], что подобные ловушки в чистых кристаллах могут образовываться в местах скопления дислокаций. Данная работа посвящена установлению природы относительно глубокой ловушки носителей заряда в облученном чистом кристалле нафталина, наблюдаемой в термостимулированной люминесценции.

Для исследований использовались кристаллы нафталина, очищенного зонной плавкой (свыше 100 зон), выращенные методом Бриджмена. Образцы облучались электронами с энергией 2 МэВ от линейного ускорителя электронов при температуре жидкого гелия. Доза облучения составляла  $10^{15}$  эл./см<sup>2</sup>. Для получения кривых термовысвечивания образцы нагревались с постоянной скоростью 0.1 К/с.

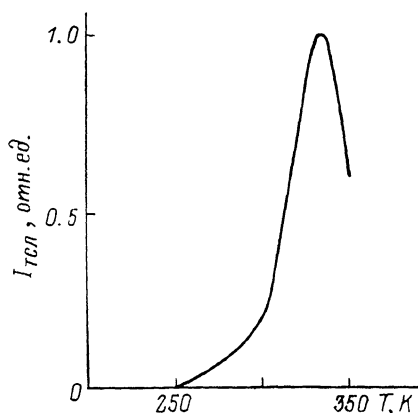


Рис. 1. Кривая термовысвечивания облученного электронами кристалла нафталина.

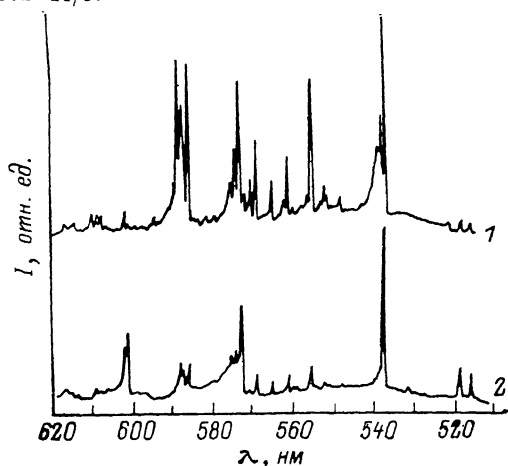


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции облученного электронами (1) и необлученного (2) кристалла нафталина.  $\lambda_{возб} = 313$  нм,  $T = 4.2$  К.

На кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) чистых кристаллов нафталина, облученных электронами, наблюдалась одна полоса с максимумом при  $T = 330$  К (рис. 1). Глубина ловушки, определенная по начальному участку кривой, составила 0.75 эВ. Подобная ловушка в облученном рентгеном кристалле нафталина наблюдалась методами токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), и термостимулированных токов (ТСТ) [4]. По данным ТОПЗ ее глубина составила 0.5 эВ, а по данным ТСТ глубина зависела от дозы облучения и изменялась от 0.55 до 1.03 эВ. О природе этой ловушки ничего не было известно.

В ряде работ [5-7] показано, что в облученных кристаллах нафталина образуется радикал 1-гидронафтаила (1-ГНР), стабильный при комнатной температуре. В наших экспериментах облученный кристалл нафталина имел интенсивную желтую окраску, а его спектры поглощения и люминесценции совпадали с известными спектрами поглощения [5] и люминесценции [6] 1-ГНР в нафталине. При исследовании спектров ЭПР такого кристалла также наблюдался характерный сигнал, принадлежащий этому радикалу [7]. Исследование спектрального состава ТСЛ показало, что свечение кристалла расположено в области спектра фотолюминесценции 1-ГНР в нафталине. В работе [8] оценен потенциал ионизации  $I_i$  и сродство к электрону  $A_e$  этого радикала, которые составили 6.3 и 1.9 эВ соответственно. Это указывает на то, что 1-ГНР способен создавать примесные ловушки в кристалле нафталина для электронов и дырок, так как его потенциал ионизации ниже, а сродство к электрону выше, чем у нафталина.

Из этих данных можно сделать вывод, что наблюдаемая нами ловушка в чистых кристаллах нафталина, облученных электронами, имеет примесную природу и связана с наличием в кристалле 1-ГНР, который нарабатывается в кристалле при облучении высокоэнергетическими частицами. Такой вывод согласуется с данными работы [9], в которой в облученных кристаллах нафталина наблюдали полосу фотопроводимости, связанную с переходом электрона от иона 1-ГНР в зону проводимости кристалла нафталина. Расстояние от уровня ловушки до дна зоны проводимости равнялось 1.1 эВ. Отличие этой величины от значения, полученного в нашей работе, может быть связано с различной энергией отрыва электрона термическим путем или под действием света.

Исследование спектров люминесценции чистых необлученных кристаллов нафталина показало, что в них, кроме экситонного спектра, наблюдается люминесценция 1-ГНР (рис. 2). В исследуемых нами кристаллах был обнаружен слабый сигнал ЭПР, который имел сложную структуру, трудно поддающуюся расшифровке. Сильная угловая зависимость структуры и расщепления спектра (200 Гс) указывает на наличие в необлученном чистом кристалле нафталина парных парамагнитных центров с существенным электронным спин-спиновым взаимодействием. Такими центрами могут быть пары молекул 1-ГНР, находящиеся на соседних узлах кристаллической решетки. О проявлении пар радикалов сообщалось при исследовании ЭПР спектров облученных кристаллов антрацена [10]. Возможно, пары радикалов более стабильны, чем отдельные центры, и поэтому очень малая концентрация 1-ГНР сохраняется в нафталине.

Причина, по которой очень малое количество 1-ГНР присутствует в необлученном кристалле нафталина, до конца не ясна. Возможно, это происходит в результате фотохимических процессов в нафталине. Например, радикал может возникать параллельно с нарабатыванием  $\beta$ -нафтола [11]. Известно, что этот процесс может быть значительно ускорен обесквиванием кристаллов [11]. Отметим, что обнаруженная в необлученном кристалле нафталина методом ТСТ ловушка [12] близка по энергии и температуре максимума к ловушке, полученной в данной работе, что позволяет ее также связать с 1-ГНР.

Обнаруженное в нашей работе присутствие в чистом необлученном кристалле нафталина 1-ГНР может быть важно в связи с тем, что нафталин является пока единственной системой, для которой измерена подвижность носителей заряда до очень низких температур [13], и для получения информации о механизме переноса заряда в чистых кристаллах необходимо исключить влияние дефектов. 1-ГНР в нафталине может также играть важную роль в процессах несобственной фотогенерации носителей заряда.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М.: Мир, 1985.
- [2] Силиньш Э. А. Электронные состояния органических молекулярных кристаллов. Рига: Зинатне, 1978.
- [3] Sworakowski J. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1976, vol. 33, p. 83—89.
- [4] Campos M., Margulhao S. J. Appl. Phys., 1980, vol. 51, N 9, p. 4870—4874.
- [5] Akasaka J., Murakami K., Masuda K., Namba S. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1971, vol. 15, N 1, p. 34—47.
- [6] Nakajawa T., Sheng J. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, vol. 69, N 3—4, p. 199—206.
- [7] Itoh N., Okubo T. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1972, vol. 17, N 3—4, p. 303—314.
- [8] Itoh N., Nakayama T., Nakagawa K. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1980, vol. 58, N 3—4, p. 193—204.
- [9] Nakagawa T., Itoh N. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1979, vol. 51, N 3—4, p. 189—203.
- [10] Kawakubo T. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, vol. 69, N 3—4, p. 207—215.
- [11] Лисовенко В. А., Мельник В. И., Шпак М. Т. УФЖ, 1967, т. 12, № 3, с. 491—493.
- [12] Campos M., Margulhao S. J. Appl. Phys., 1980, vol. 51, N 3, p. 1619—1623.
- [13] Karl N., Warda W. Phys. Rev. B, 1985, vol. 32, N 2, p. 1172—1182.