ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 3, № 4 (1999) с. 437–450

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 3, No. 4 (1999) p. 437–450

ДИСЛОКАЦІЇ В МОЛЕКУЛЯРНИХ КРИСТАЛАХ

П. О. Кондратенко
Вища атестаційна комісія України,
вул. Хрещатик, 34, Київ, 01001, Україна
(Отримано 30 листопада 1998 р.; в остаточному вигляді — 26 серпня 1999 р.)

Огляд присвячений аналізові специфіки ґенерації та переміщення дислокацій у молекулярних кристалах. Відзначено, що для цих процесів характерний значний компенсаційний ефект, викликаний наявністю обертальних ступенів вільности в молекулах. Разом із незначними силами міжмолекулярної взаємодії це приводить до того, що рух дислокацій може викликатися не лише напруженнями в кристалі, а й термоактиваційними процесами. На прикладі монокристала антрацену виявлено існування кількох типів центрів ґенерації дислокацій у молекулярних кристалах. Показано, що переміщення дислокації на величину вектора Бурґерса описується при кімнатній температурі як дифузійний рух солітона синус–Ґордона, а при температурі, близькій до температури сублімації, — як рух вільного солітона синус–Ґордона. Розглянуто збудження й випромінювання молекул в околі дислокацій. Показано, що таке збудження локалізується на осі дислокації як одновимірний дислокаційний екситон.
Ключові слова: дислокація, вакансія, екситон, солітон, ґенерація, відпал, дифузія.

PACS number(s): 31.70.Ks, 61.72.–y

I. ВСТУП

При розгляді кристалів ми користуємося ідеалізованим уявленням про кристали з досконалою кристалографічною структурою, яка дозволяє суттєво спростити аналіз енерґетичної структури основних і дефектних станів у кристалах. Із загальних термодинамічних уявлень зрозуміло, що кристали, незалежно від їхньої природи, повинні мати порушення регулярности кристалічної ґратки внаслідок утворення різних дефектів, зокрема точкових, лінійних, плоских і об'ємних [11, 18, 23].

До точкових дефектів належать вакансії, міжвузлові молекули, домішкові центри тощо. У нашому огляді буде наведена коротка інформація про ці дефекти, оскільки існує зв'язок їх із лінійними дефектами, якими є дислокації. Об'єднання лінійних дефектів може утворити плоскі дефекти типу межі зерен, міжфазні межі. До плоских дефектів належить ще й поверхня кристала. Об'єднання лінійних дефектів може утворити також об'ємні дефекти у вигляді пор чи тріщин. Об'ємними дефектами є і включення іншої фази, скупчення домішок тощо. Кожному з цих дефектів відповідає свій набір енерґетичних рівнів, положення яких залежить від багатьох параметрів будови оточення цього дефекту [3, 15–17, 27, 29, 30, 43, 46, 51–54, 57]. Отже, у реальних кристалах кожному типові дефектів може відповідати певний статистичний розподіл положення енерґетичних рівнів.

Із всіх типів кристалів окремим класом стоять молекулярні кристали, які кардинально відрізняються від кристалів з йонним чи ковалентним зв'язком між атомами. Ця відмінність пов'язана насамперед із тим, що у вузлах кристалічної ґратки знаходяться молекули, а не атоми чи йони, причому молекули значною мірою зберігають свою індивідуальність унаслідок слабкої міжмолекулярної взаємодії (вандерваальсові сили).

Найпростішим типом дефектів є вакансії, які можуть утворюватися шляхом зміщення молекули в міжвузлове положення (дефекти типу Френкеля) або через поверхневі стани (дефекти типу Шоткі). Виявилося, що в молекулярних кристалах утворення дефекту типу Френкеля є енерґетично невигідним, оскільки енерґія зміщення молекули в міжвузловий простір майже в 3 рази перевищує енерґію утворення дефекту Шоткі. Проте повністю відкидати наявність міжвузлових молекул (основної речовини чи домішки) не треба, оскільки такий дефект збурює досить велику кількість молекул у своєму околі, значно більшу, ніж при збуренні вакансією. Ці збурення приводять до того, що велика кількість молекул утворює свої локальні рівні в кристалі. На відміну від кристалів з йонним та ковалентним типами зв'язків, вакансія в молекулярному кристалі не може утворювати власні енерґетичні рівні для захоплення електронів чи дірок.

Лінійні дефекти (дислокації) — це стабільні дефектні утворення в кристалі, які характеризуються вектором Бурґерса $\mathbf{b}$. Дислокації можуть бути крайовими, ґвинтовими та змішаними (тобто окремі ділянки можна віднести до крайової, а інші до ґвинтової дислокації). Крайова дислокація названа так тому, що край певної площини кристалічної ґратки обмеженого кристала паралельним зсувом переміщений углиб кристала. Таким чином утворюється екстраплощина. Термін "дислокація" стосюється конфіґурації молекул в околі краю екстраплощини. Вектор Бурґерса для такої дислокації направлений перпендикулярно до екстраплощини і показує напрям можливого переміщення дислокації. Дислокація, як лінійний дефект, буде стабільною в разі, коли вектор Бурґерса дорівнює векторові трансляції кристалічної ґратки. Це так звані одиничні дислокації. У загальному випадку можна записати $\mathbf{b} = l\mathbf{i} + m\mathbf{j} + n\mathbf{k}$, де l, m, n — цілі числа, а $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$, $\mathbf{k}$ — вектори трансляції кристалічної ґратки. Можливі випадки утворення неодиничних дислокацій, тобто коли сума $l + m + n$ дорівнює 2 чи 1/2. У першому випадку дислокація нестабільна щодо розділення на дві одиничні дислокації. Якщо виникає можливість утворення дислокації другого типу, тоді ж з'являється і ймовірність поділу одиничної дислокації на дві "половинні" (парціяльні). Наприклад, в антрацені, крім крайової дислокації (001)[100] (тобто дислокації, яка виходить на поверхню (001) з вектором Бурґерса [100]), у [23, 41] зафіксовані дислокації (001)1/2 [110] та (001)1/2$[1\bar{1}0]$, на які одинична дислокація може поділитися і які відповідають зміщенню однієї частини кристала щодо іншої на довжину, рівну половині діягоналі $(a + b)/2$ елементарної комірки, що є наслідком утворення екстраплощини з однаково орієнтованих молекул антрацену. Для одиничної дислокації (001)[010] такий поділ на парціяльні дислокації енерґетично невигідний [23].

Ще одна суттєва відмінність виділяє дефекти в молекулярних кристалах в окремий клас — це наявність компенсаційного ефекту [1, 2, 5] в кінетичних процесах, пов'язаних, зокрема, з утворенням та міґрацією дефектів. Роль компенсаційного ефекту раніше не обговорювалася в оглядах при описі дислокацій у молекулярних кристалах. В основному, він є наслідком здатности анізотропних молекул здійснювати при переміщенні повороти, які мінімізують величину енерґії потенціяльних бар'єрів. Можливість займати різні конфіґурації приводить до суттєвого збільшення ентропії, завдяки чому вільна енерґія $(E - TS)$ суттєво зменшується.

II. ВАКАНСІЇ В МОЛЕКУЛЯРНИХ КРИСТАЛАХ

Численні публікації, що з'явилися в останні три десятиріччя [23, 45], були присвячені теоретичному та експериментальному вивченню фізичних властивостей молекулярних кристалів з дефектами кристалічної структури і зокрема з вакансіями й дислокаціями.

Міґрація вакансії описується в рамках дифузійної теорії, причому коефіцієнт дифузії описується залежністю:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right), \tag{1}$$

де E_d — сумарна енерґія активації утворення та міґрації вакансії, $D_0 = fa^2\omega \exp\left(\frac{S_d}{k}\right)$, S_d — сумарна ентропія утворення та дифузії вакансії, a — міжмолекулярна відстань у кристалі, ω — частота активного коливання ґратки, f — кореляційний фактор переміщення.

Величина S_d у молекулярних кристалах може досягати $3 \cdot 10^{-3}$ еВ/К [23]. Цьому відповідає величина ентропійного фактора $\exp(S_d/k) \sim 10^{15}$, що й зумовлює характерну властивість молекулярних кристалів — компенсаційний ефект у кінетичних процесах, викликаний суттєвою зміною ентропії завдяки можливості корельованого повороту анізотропної молекули. Цей ефект забезпечує значне прискорення активаційних процесів.

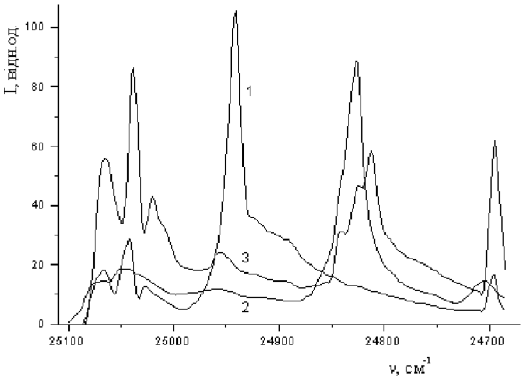

Рис. 1. Спектри флюоресценції монокристалів антрацену при 4.2 К: 1 — кристала I типу, 2 — термічно деформованого кристала II типу, закріпленого до кварцової підкладки прошарком гліцерину, 3 — той же кристал після зняття з підкладки.

У спектрах флюоресценції молекулярних кристалів реєструються дефекти кристалічної структури [8–10, 13, 14, 18, 35–37]. Найліпше вивчати дефекти за допомогою спектрів збудження їхньої флюоресценції. Такі дослідження показали, що при збудженні флюоресценції монокристалів антрацену в області енерґій нижче від дна екситонної зони реєструються спектри, які мають коливальну структуру і розподіл інтенсивности, характерні для молекул антрацену. Зі зміщенням частоти збудження $\nu_з$ зміщується і спектр флюоресценції, так що 00–смуга флюоресценції з точністю до 20 см$^{-1}$ знаходиться в резонансі зі смугою збудження (резонансна флюоресценція), а її інтенсивність змінюється згідно з виразом:

$$I_{рф}(\nu_з) \sim (\nu_{00} - \nu_з)^{-2}, \tag{2}$$

де ν_{00} відповідає частоті 0,0–смуги екситонної флюоресценції. Така залежність характерна для комбінаційного розсіювання. Проте поведінка резонансної флюоресценції не властива для комбінаційного розсіювання. Тому вона віднесена до флюоресценції молекул антрацену в околі дефекту кристалічної структури. Резонансна флюоресценція зникала при достатньо великій концентрації домішки 2–гідроксиантрацену (інтенсивність смуг домішкової флюоресценції, які лежать нижче від дна екситонної зони на 751 і 938 см$^{-1}$, суттєво вища за екситонну). Отже, вказана домішка перешкоджає утворенню статистично розподілених рівнів дефектів у кристалі [9].

Резонансна флюоресценція спостерігається незалежно від наявности дислокацій у кристалах. Інтенсивність цієї флюоресценції суттєво підвищувалася при збільшенні дефектности кристала (наприклад, при вирощуванні кристала з розплаву чи з розчину). У кристалах з великою концентрацією дислокацій вона відсутня, коли $\nu_з > \nu_д$ ($\nu_д$ — положення смуги флюоресценції дислокацій), і достатньо інтенсивна при $\nu_з < \nu_д$. В останньому випадку резонансна флюоресценція значно інтенсивніша, ніж у кристалах, вирощених за методом сублімації.

Таким чином, усі мілкі дефекти заліковуються дислокаціями, тобто дислокації виступають стоком для дефектних центрів [11], або ж ці дефекти, маючи високу рухливість, утворюють асоціяти вакансій (див. нижче). З іншого боку, з викладеного вище випливає, що дислокації не можуть виступати стоком для глибоких дефектних центрів.

III. СПОСТЕРЕЖЕННЯ КРАЙОВИХ ДИСЛОКАЦІЙ

Зручність вивчення дислокацій у молекулярних кристалах полягає в тому, що можна проводити паралельне вивчення спектрів флюоресценції молекулярного монокристала і ямки травлення поверхні того ж кристала. Такі дослідження проведені в [13, 14, 33, 35–39, 47] на монокристалах антрацену при температурі 4.2 К. Крім того, дислокації спостерігали за допомогою електронного променя, рентґенівських променів, ультразвуку [34, 40, 48, 50, 55, 56]. Ці дослідження показали, що при термічній деформації антрацену можуть виникати базисні дислокації (001)[100] та (001)[010]. Першій із них відповідає смуга в спектрі флюоресценції ($Д_1$), віддалена від дна екситонної зони на $\Delta E = 235$ см$^{-1}$, а другій ($Д_2$) — на $\Delta E = 275$ см$^{-1}$ [35]. Залежно від умов експерименту ці два типи дислокацій (ланцюги дислокацій) можуть реєструватися на невеликій виділеній ділянці монокристала як одночасно, так і кожен зокрема. Величини вказаних енерґій у різних авторів дещо відрізняються (різниця досягає 15 см$^{-1}$), що викликано деформаційним розмиванням екситонної смуги флюоресценції і деформаційним зсувом усіх смуг флюоресценції.

Вивчення спектрів флюоресценції (4.2 К) кристалів, вирощених із бензольного розчину антрацену (кристали I типу), дозволило виявити дислокаційну смугу на відстані 150 см$^{-1}$ ($Д_{150}$) від дна екситонної зони (рис. 1, крива 1) [8, 37]. Практично завжди в цих кристалах фіксуються слабкі смуги флюоресценції, зміщені на 201, 226 та 269 см$^{-1}$ від дна екситонної зони.

У спектрі флюоресценції кристала антрацену, вирощеного методом сублімації (кристали II типу), смуги $Д_{150}$ ніколи не спостерігаються. Якщо ці кристали термічно деформувати [8, 13, 14, 49], прикріпивши до кварцової підкладки гліцериновим прошарком, з'являється широка смуга дислокаційної флюоресценції на відстані 269 ± 2 см$^{-1}$ (рис. 1, крива 2). У роботі [35] ця смуга названа $Д_{275}$. Після того, як кристал зняли з підкладки, вказана смуга звужується і розщеплюється на 3 складові з частотами 250 ± 2, 270 ± 2 та 280 ± 3 см$^{-1}$ [8]. Крім цього триплету, помітні слабкі, дещо розширені смуги на відстані 235, 274 та 312 см$^{-1}$, а також ще слабкіші, майже нерозділені смуги.

Спільним для всіх дислокацій у кристалах антрацену, вирощених різними методами, є наявність структурного довгохвильового крила поряд із дислокаційними смугами. Можливо, це прояв аґреґації дислокацій чи асоціяції дислокацій з дефектами іншої природи.

IV. ДИСЛОКАЦІЙНІ ЕКСИТОНИ

Отже, у спектрах флюоресценції кристалів з дислокаціями є смуги, відповідальними за які виступають саме дислокації. При збудженні дислокаційної флюоресценції світлом із частотою, що дорівнює частоті 0,0–смуги дислокаційної флюоресценції ($\nu_з = \nu_д$), спостерігається чіткий спектр флюоресценції дислокацій не лише в області 0,0–смуги, а й в області коливальних смуг.

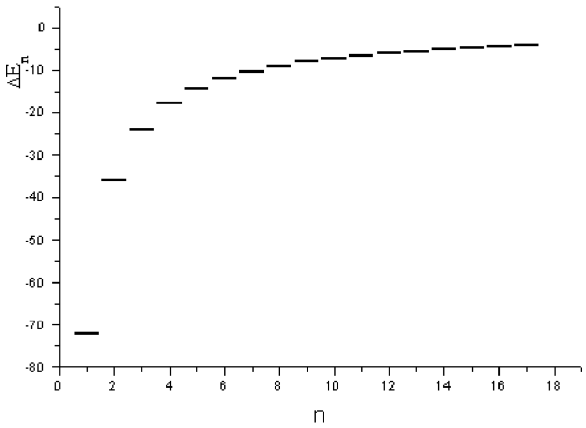

Рис. 2. Енерґія збудженого стану молекул антрацену в околі дислокації.

Оскільки дислокації суттєво відрізняються від локальних дефектів кристалічної структури (домішкових центрів, вакансій тощо) своєю розмірністю, слід було чекати прояву такої відмінности і в спектрах поглинання (збудження флюоресценції). Теоретично спектри поглинання дислокацій досліджені в [18, 24]. Згідно з підходом авторів цієї публікації, дислокацію слід розглядати як одновимірний кристал з тотожними, еквідистантно розміщеними молекулами вздовж лінії дислокації. Ця лінія молекул суттєво стиснута іншими, паралельними їй, лініями. Унаслідок цього міжмолекулярна взаємодія в перпендикулярній до лінії площині значно зростає, результатом чого є помітне зміщення енерґетичних рівнів стиснутих молекул і зменшення їхньої енерґії збудження (рис. 2).

Розрахунки [25, 32] показують, що на молекули, розміщені вище від оси дислокації в області екстраплощини (у верхньому квадранті), діє всестороннє стискування. На молекули, розміщені нижче від оси дислокації (у нижньому квадранті), діє сила всестороннього розтягу відносно стану в ідеальній кристалічній ґратці. Сили, що діють на молекули, розміщені справа і зліва від екстраплощини на рівні оси дислокації (у лівому та правому квадрантах), в одному напрямку стискують молекулу, а в іншому, перпендикулярному, розтягують.

Таким чином, ми приходимо до дислокаційного екситону (ДЕ), спектр флюоресценції якого повинен бути зсунутим у довгохвильовий бік щодо флюоресценції об'ємного екситону. Паралельно основній лінії розміщені сусідні ланцюги молекул, стиснуті іншими ланцюгами дещо менше, ніж молекули, що складають основну вісь. Величина стиснення закономірно знижується зі збільшенням відстані від оси. Відповідно й енерґія збудження молекул у цих ланцюгах буде закономірно збільшуватися до енерґії збудження об'ємних екситонів (рис. 2). Усі паралельно розміщені стиснуті ланцюги разом і відповідають за збудження дислокаційного екситона зі специфічним спектром поглинання.

Якщо на основній осі ($n = 1$) дислокації міститься N молекул, то на n–ій їхнє число збільшується пропорційно до n. Тому для коефіцієнта поглинання маємо: $k(n) \sim nN$. Залежність $k(h\nu)$ знаходимо, враховуючи, що $k(E)dE = k(n)dn$ та $dE/dn \sim An^{-2}$ (для дислокацій $En = E(0,0) - A/n$, $A = \text{const}$, $E(0,0)$ — енерґія дна екситонної зони):

$$k(h\nu) \sim n^3 = A^2/(E(0,0) - h\nu)^3.$$

У [18, 24] показано, що спектр поглинання дислокаційних екситонів повинен описуватися залежністю від енерґії світла згідно з виразом:

$$k \sim A^2 \varepsilon_0^{-1/2} |h\nu - E(0,0)|^{-3}, \tag{3}$$

де ε_0 — діелектрична стала ідеального молекулярного кристала.

Із виведення формули (3) видно, що вона буде справедливою для великих чисел n, тобто для густо розташованих енерґетичних рівнів, які відповідають за ділянку спектра далеко від енерґії збудження молекул на осі дислокації.

Експериментальна перевірка висновків теорії зроблена в [7, 8] на прикладі кристалів антрацену II типу. Концентрація дислокацій у цих кристалах, як правило, мала. Звичайно, у спектрах поглинання таких кристалів зафіксувати дислокаційні екситони неможливо. Проте в таких кристалах можна створити дислокації з допомогою спеціяльного режиму відпалу. Кількість таких дислокацій буде достатньою для проведення досліджень флюоресценції, зумовленої наявністю дислокацій. Тому логічно було досліджувати спектри збудження флюоресценції, тобто залежність інтенсивности флюоресценції на певній частоті реєстрації ($\nu_р$) від частоти квантів збудження ($\nu_з$), оскільки інтенсивність флюоресценції $I_{фл}(\nu_р) = I_0(\nu_з)k(\nu_з)d$, де $I_0(\nu_з)$ — інтенсивність збудження, d — товщина кристала. Якщо інтенсивність збудження не залежить від частоти, що справедливо у вузькому інтервалі частот для джерел випромінювання з неперервним спектром (наприклад, для ксенонової лампи), то інтенсивність флюоресценції буде відслідковувати спектр поглинання $k(\nu_з)$. Для цього достатньо провести експеримент в інтервалі частот $\nu < \nu_0$ ($\lambda > \lambda_0$), де $\nu_0 = E(0,0)/h$, щоб спектр екситонної флюоресценції не накладався на спектр флюоресценції ДЕ. З іншого боку, частота збудження повинна перевищувати частоту реєстрації на величину апаратної функції спектрофлюориметра ($\nu >> \nu_р + \delta\nu$), щоб розсіяне світло збудження не попало на фотопомножувач. Відомо [18], що для монокристала антрацену $E(0,0) = 25093$ см$^{-1}$, звідки у вакуумі $\lambda_0 = 398.52$ нм. Смуга флюоресценції ДЕ лежить в області $\lambda_р = 402.5$ нм ($\lambda_р = 24845$ см$^{-1}$). Тому спектри збудження флюоресценції ДЕ реєструються при 4.2 К в інтервалі частот 24850–25090 см$^{-1}$.

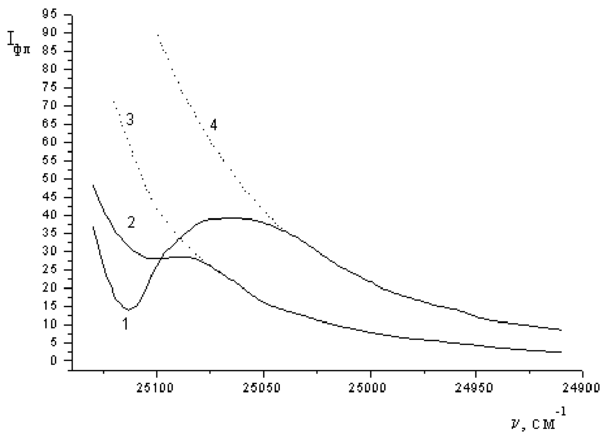

Рис. 3. Спектри збудження дислокаційної (1) та екситонної (2) флюоресценції. Криві 3 і 4 — апроксимації за формулами (2) і (3).

Виявилося, що існування залежности $\varepsilon_0(\nu)$ та вузький інтервал частот, у якому зроблено дослідження, приводить до значної похибки у визначенні $E(0,0)$ з графіка залежности $I_{фл}(\nu_р)^{-1/3}$ від $h\nu_з$ (перетин оси абсцис повинен відповідати $h\nu_з = E(0,0)$). Проте теоретично передбачувана залежність (3) у цьому інтервалі частот наближено виконується. За межами ж указаного інтервалу залежність (3) не виконується. Більше того, у межах $\Delta E = 30$ см$^{-1}$ нижче від дна екситонної зони інтенсивність збудження ДЕ дуже низька і зменшується при зменшенні ΔE (рис. 3). За тих же умов інтенсивність екситонної флюоресценції зростає, тобто відбувається термічне звільнення енерґії локального збудження з утворенням екситонів. Причиною такого звільнення є той факт, що зі збільшенням ΔE збільшується і відстань між енерґетичними рівнями молекул, що знаходяться на сусідніх, паралельних до дислокацій, лініях $\delta E = \Delta E_n - \Delta E_{n+1}$, у результаті чого умови резонансу погіршуються. Тому при $\delta E < kT$ ймовірнішим буде процес переносу енерґії збудження від ліній молекул, що прилягають до дислокації, в об'єм кристала. Оцінки показують, що умова резонансного виходу збудження в об'єм при 4.2 K виконується, починаючи з $n = 9$, тобто в області $\delta E \leq 28$ см$^{-1}$.

Із загальних міркувань випливає, що дислокаційні екситони можуть бути не лише синґлетними, а й триплетними. Дослідження, проведені в [26], показують, що триплетні екситони в антрацені можуть захоплюватися дислокаціями, а триплетні збудження дислокацій з енерґією активації 0.3 еВ — вивільнюватися в зону триплетних екситонів. Отже, дислокація локалізує триплетний екситон на порядок сильніше, ніж синґлетний екситон. Інакше кажучи, синґлет–триплетне розщеплення на дислокаціях більше, ніж у недеформованій кристалічній ґратці. Мабуть, це закономірно, оскільки міжмолекулярна взаємодія на осі дислокації суттєво збільшена.

V. РУХ ДИСЛОКАЦІЙ

Дислокація рухається в потенціялі, промодульованому періодом трансляції кристалічної ґратки. Отже, з періодом, що дорівнює вектору Бурґерса $\mathbf{b}$, дислокація може займати положення стійкої рівноваги. Такий потенціял у феноменологічній теорії описують формулою:

$$W(\alpha) = W\left(\frac{x}{b}\right) = W_p \sin^2 \frac{\pi x}{b}, \tag{4}$$

де W_p — енерґія Пайєрлса (енерґетичний бар'єр Пайєрлса). Звідси видно, що енерґія прямолінійної дислокації мінімальна, коли вона лежить у потенціяльній канавці, розміщеній уздовж лінії дислокації. При переповзанні дислокації на один крок, який дорівнює величині постійної ґратки (вектора Бурґерса), вона займе іншу потенціяльну канавку. Процес переповзання можна уявити наочно, поклавши в канавку шиферу ланцюг, довжина якого збігається з довжиною канавки. Потім кінець ланцюга перемістимо через бар'єр в іншу канавку, так що кінці ланцюга будуть лежати в різних сусідніх канавках і лише невелика ділянка ланцюга проходитиме через бар'єр. Якщо кінці ланцюга закріплені, то цю ділянку неможливо знищити. Отже, вона моделює солітон, відомий у літературі як солітон синус–Ґордона, який описується за допомогою рівняння синус–Ґордона:

$$\Box\phi + \frac{m^3}{\sqrt{\lambda}} \sin\left[\left(\frac{\sqrt{\lambda}}{m}\right)\phi\right] = 0, \tag{5}$$

де m і λ — постійні величини, параметри теорії. Рівняння синус–Ґордона використовують для дослідження широкого кола задач, включаючи й дислокації [44]. Це рівняння спрощують заміною $\bar{x} = mx$, $\bar{t} = mt$, $\bar{\phi} = (\sqrt{\lambda}/m)\phi$.

Тепер рівняння руху матиме вигляд:

$$\frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \bar{t}^2} - \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial \bar{x}^2} + \sin \bar{\phi}(\bar{x}, \bar{t}) = 0, \tag{6}$$

а енерґія, що зберігається,

$$E = \left(\frac{m^3}{\lambda}\right) \int d\bar{x} \left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial \bar{t}}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial \bar{x}}\right)^2 + (1 - \cos \bar{\phi})\right]. \tag{7}$$

Рівняння (6) та формула (7) мають дискретні симетрії:

$$\bar{\phi}(\bar{x}, \bar{t}) \to -\bar{\phi}(\bar{x}, \bar{t});$$
$$\bar{\phi}(\bar{x}, \bar{t}) \to \bar{\phi}(\bar{x}, \bar{t}) + 2N\pi; \quad N - \text{ціле}. \tag{8}$$

З умови (8) випливає, що енерґія E має нулі в точках абсолютного мінімуму потенціялу:

$$U(\bar{\phi}) = 1 - \cos(\bar{\phi}), \tag{9}$$

якими є

$$\bar{\phi}(\bar{x}, \bar{t}) = 2N\pi. \tag{10}$$

В одновимірному просторі, який відповідає дислокаційному солітонові, статичні розв'язки для скалярного поля з'єднують лише сусідні мінімуми $U(\bar{\phi})$:

$$\bar{x} - \bar{x}_0 = \pm \int\limits_{\bar{\phi}(\bar{x}_0)}^{\bar{\phi}(\bar{x})} \frac{d\bar{\phi}}{\sqrt{2U(\bar{\phi})}} = \pm \int\limits_{\bar{\phi}(\bar{x}_0)}^{\bar{\phi}(\bar{x})} \frac{d\bar{\phi}}{[2\sin(\bar{\phi}/2)]}. \tag{11}$$

Інтеґрування дає:

$$\bar{\phi}(\bar{x}) = 4 \operatorname{arctg}\left[\exp(\bar{x} - \bar{x}_0)\right] \equiv \bar{\phi}_{\text{сол}}(\bar{x} - \bar{x}_0) \tag{12}$$

або

$$\bar{\phi}(\bar{x}) = -4 \operatorname{arctg}\left[\exp(\bar{x} - \bar{x}_0)\right] \tag{13}$$
$$\equiv \bar{\phi}_{\text{антисол}}(\bar{x} - \bar{x}_0) = -\bar{\phi}_{\text{сол}}(\bar{x} - \bar{x}_0).$$

Для довільних величин $\bar{x}$ величина $\exp(\bar{x} - \bar{x}_0)$ може змінюватися в інтервалі $(0,\ \infty)$, тому величина функції arctg[ ] буде знаходитися в інтервалі $(0,\ \pi/2)$ і, як результат, розв'язок (12) (зі знаком "+") відповідає рухові від $\bar{\phi} = 0$ до $\bar{\phi} = 2\pi$, або в загальному випадку від $2N\pi$ до $2(N+1)\pi$ (солітон). Розв'язок зі знаком "–" (13) відповідає руховi в протилежному напрямку (антисолітон).

Кожен солітон має енерґію $E_c = 8m^3/\lambda$, яку можна знайти підстановкою (12) і (13) в (7). Розв'язок у вигляді солітонів отримують перетворенням Лоренца, тобто заміною $(\bar{x}-\bar{x}_0)$ на $[\bar{x}-\bar{x}_0-u\bar{t}/\sqrt{(1-u^2)}]$.

Легко бачити, що вигляд функції arctg[] нагадує описаний вище ланцюг, кінці якого закріплені в сусідніх канавках шиферу. Рух ділянки ланцюга, перекинутої через бар'єр, приведе в результаті до його переміщення до наступної канавки. Таким чином, дислокація здійснить один крок переповзання вздовж вектора Бурґерса. Перекидання молекул на кінці дислокації з n–ої в $(n+1)$–у потенціяльну яму не завершує процес руху, оскільки ці молекули отримують велику кінетичну енерґію, достатню для перекидання їх у $(n+2)$–у потенціяльну яму. Таким чином, замість солітона на бар'єрі $(n,\ n+1)$ утворюється антисолітон на бар'єрі $(n+1,\ n+2)$, рух якого в протилежному напрямку забезпечує подальше переповзання дислокації. Процес буде продовжуватися до розсіяння енерґії солітона. Але в молекулярних кристалах можливе й термічне зародження їх унаслідок малої енерґії активації процесу.

Рівняння синус–Ґордона дозволяють дослідити взаємодію (розсіювання) між двома солітонами чи солітоном та антисолітоном [42]. Виявилося, що для пари солітон–антисолітон поле має розв'язок:

$$\bar{\phi}_{CA}\left(\bar{x},\bar{t}\right) = 4\text{arctg}\left(\frac{\text{sh}\left(u\bar{t}/\sqrt{1-u^2}\right)}{u\text{ch}\left(\bar{x}/\sqrt{1-u^2}\right)}\right). \tag{14}$$

Коли пара суттєво розділиться $(\bar{t}\to-\infty)$, розв'язок матиме вигляд:

$$\begin{aligned}\bar{\phi}_{CA}\left(\bar{x},\bar{t}\right) &= 4\ \text{arctg}\left[\exp\left(\frac{\bar{x}+u\left(\bar{t}+\Delta/2\right)}{\sqrt{1-u^2}}\right)\right] - 4\ \text{arctg}\left[\exp\left(\frac{\bar{x}-u\left(\bar{t}+\Delta/2\right)}{\sqrt{1-u^2}}\right)\right] \\ &= \bar{\phi}_{\text{сол}}\left(\frac{\bar{x}+u\left(\bar{t}+\Delta/2\right)}{\sqrt{1-u^2}}\right) + \bar{\phi}_{\text{антисол}}\left(\frac{\bar{x}-u\left(\bar{t}-\Delta/2\right)}{\sqrt{1-u^2}}\right),\end{aligned} \tag{15}$$

де

$$\Delta = \left(\frac{\left(1-u^2\right)}{u}\right)\ln u.$$

При великих часах $(\bar{t}\to\infty)$ розв'язок буде таким же, за винятком заміни $\Delta\to-\Delta$. Отже, після взаємодії солітона з антисолітоном маємо часовий зсув Δ. При $\bar{t}=0$ вони анігілюють і поле всюди зникає. Але як тільки $\bar{t}>0$, воно з'являється знову і розділяється на ту ж пару, немов і не було зіткнення.

Оскільки $u<1$, то $\Delta<0$. Отже, солітон притягується до антисолітона і при русі вони взаємно прискорюються.

Застосовуючи ці дані до моделі ланцюга на шифері, можна побачити, що взаємодії солітона з антисолітоном відповідає випадок, коли кінці ланцюга лежать в одній (n–ій) канавці, а невелика його ділянка, віддалена від кінця, перекинута через бар'єр і знаходиться в $(n+1)$–ій канавці. Якщо ця ділянка достатньо широка, вона відповідає випадкові рознесених у просторі солітона та антисолітона. Коли при русі назустріч один одному вони стикаються, тоді перекинута через бар'єр ділянка зникає, весь ланцюг опиняється в одній канавці. Але при цьому кінетична енерґія ділянки ланцюга настільки велика, що вона продовжує рухатися і перекидається в $(n-1)$–у канавку. Солітон з антисолітоном розходяться, і ланцюг повністю переповзає в $(n-1)$–у канавку. Такий механізм дозволяє дислокації рухатися в два рази швидше, ніж при односолітонному механізмі.

Існує інший двосолітонний розв'язок:

$$\bar{\phi}_{CC}\left(\bar{x},\bar{t}\right) = 4\ \text{arctg}\left(\frac{u\ \text{sh}\left(\bar{x}/\sqrt{1-u^2}\right)}{\text{ch}\left(u\bar{t}/\sqrt{1-u^2}\right)}\right), \tag{16}$$

який при $\bar{t}\to\pm\infty$ описує два солітони, що рухаються назустріч, а після зіткнення розходяться з тими ж швидкостями зі зсувом в часі, який свідчить, що два солітони відштовхуються. Це випадок розсіювання назад.

Унаслідок симетрії $\bar{\phi}(\bar{x},\ \bar{t}) \leftrightarrow -\bar{\phi}(\bar{x},\ \bar{t})$ і $\bar{\phi}_{AA} = -\bar{\phi}_{CC}$ існує антисолітон–антисолітонний розв'язок.

Такі розв'язки показують: при утворенні на кінцях лінії дислокації двох солітонів типу $(n-1,n)$ та $(n,n+1)$ і при їх русі назустріч один одному вони змушені розсіятися назад, що не приводить до переповзання дислокації. З іншого боку, якби така пара утворилася на одному кінці з певним інтервалом часу, вони могли б рухатися без взаємодії між собою, що еквівалентно незалежному утворенню двох солітонів типу (12) з подвійним переповзанням лінії дислокації.

Якщо в розв'язку (14) замінити u на $i\nu$, отримаємо новий розв'язок

$$\bar{\phi}_\nu\left(\bar{x},\ \bar{t}\right) = 4\mathrm{arctg}\left(\frac{\sin\left(\nu\bar{t}/\sqrt{1-\nu^2}\right)}{\nu\mathrm{ch}\left(\bar{x}/\sqrt{1-\nu^2}\right)}\right), \tag{17}$$

який називається брізером чи дублетом. Це зв'язаний розв'язок солітон–антисолітонної пари, причому солітон осцилює навколо антисолітона з періодичністю $\bar{\tau} = \left(2\pi\sqrt{1+\nu^2}\right)/\nu$. У цьому випадку пара не може далеко розійтися внаслідок притягування. Такого розв'язку не існує для солітон–солітонної пари внаслідок наявности відштовхування між ними. Заміна u на $i\nu$ в такому разі привела б до комплексного, а не дійсного розв'язку, що неприпустимо для дійсної скалярнопольової системи.

Густина енерґії для $\bar{\phi}_\nu$ тепер не має просторово–часової залежности типу $(x - ut)$, як то вимагає визначення відокремлених хвиль. Розв'язок (17) наведений для системи спокою, тобто центр знаходиться в точці $\bar{x} = 0$ для всіх $\bar{t}$. Дублет, що рухається, можна утворити перетворенням Лоренца. Він осцилює в часі для кожного заданого $\bar{x}$. Цим він відрізняється від солітонів (12)–(14). Проте дублет має локалізовану скінчену енерґію і не дисипативний.

При дислокації, локалізованій в n–ій потенціальній ямі, брізер відповідає випадку, коли кінетична енерґія ділянки, яка перекидається через бар'єр, недостатня для того, щоб молекули досягли наступної потенціяльної ями. Таким чином, ми маємо звичайний коливальний процес, який не може привести до розділення брізера на солітон та антисолітон. Отже, утворення брізера не впливає на переміщення дислокації в кристалі.

Методика дослідження руху дислокацій та відповідні експериментальні дослідження в монокристалах антрацену проведені в [7, 8].

VI. НАПРУЖЕННЯ, ПОВ'ЯЗАНІ З ДИСЛОКАЦІЯМИ

Розглянемо додатну крайову дислокацію (рис. 3). Розмістимо її вісь на початку координат. Напруги, що виникають в її околі, описуються формулами:

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}\frac{\sin\theta}{r} \tag{18}$$

$$\sigma_{r\theta} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}\frac{\cos\theta}{r}, \tag{19}$$

де σ_{rr} і $\sigma_{\theta\theta}$ — нормальні в радіяльному та перпендикулярному до нього напрямку, $\sigma_{r\theta}$ — напруга зсуву, b — величина вектора Бюрґерса, G — модуль зсуву, ν — коефіцієнт Пуассона ($\nu = 0.3$ для більшости кристалів). Енергія на одиницю довжини дислокації

$$E_e = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)}\ln\frac{R}{r_0}, \tag{20}$$

де R і r_0 — верхня та нижня межі інтеґрування. Можна покласти $r_0 \sim b$. Величина R не перевищує розмірів кристала (реально вона значно менша).

Розглянемо компоненту напруження зсуву σ_{xx}, паралельну до площини ковзання, на відстані y від площини ковзання. Скориставшись виразами (18) та (19), отримаємо:

$$\sigma_{xx} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}\frac{\sin 4\theta}{4y}. \tag{21}$$

На одиницю довжини дислокації в полі напруги зсуву σ діє сила $F = b\sigma$. Той же вираз має сила, що діє з боку однієї дислокації на одиницю довжини іншої. Отже, дислокація в центрі координат діє на іншу дислокацію з координатами $(\theta,\ y)$ з силою

$$F = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)}\frac{\sin 4\theta}{4y}. \tag{22}$$

З цієї формули випливає, що $F > 0$ при $0 < 4\theta < \pi$ і $F < 0$ при $\pi < \theta < 2\pi$, тобто при $\theta < \pi/4$ дислокації відштовхуються, а при $\pi/4 < \theta < \pi/2$ — притягуються. Сила буде нульовою при $\theta = \pi/2$. Тому всі взаємодіючі дислокації одного знака й прагнутимуть вилаштовуватися вздовж оси y ($\perp$ b) (рис. 4). Така конфіґурація відповідає мінімуму енерґії. Для $\theta = \pi/4$ теж $F = 0$, проте це максимум енерґії, нестійка рівновага.

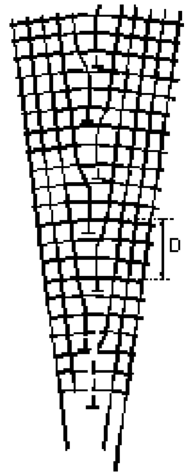

Рис. 4. Ланцюг взаємодіючих дислокацій одного знаку.

Якщо зустрічаються дислокації різних знаків, тоді буде обернена ситуація, а саме, стійка рівновага спостерігатиметься при $\theta = \pi/4$, а нестійка — при $\theta = \pi/2$.

Проте ланцюг дислокацій різних знаків буде вилаштовуватися не вздовж оси $\theta = \pi/4$, а навколо оси $\mathbf{x}$ ($\parallel \mathbf{b}$) (рис. 5). Оскільки відстань між дислокаціями D є макроскопічною, то в оптичний мікроскоп можна спостерігати ямки травлення, розміщені строго вздовж певної лінії, якщо дислокації мають однаковий знак. Якщо ж у цьому ланцюгу зустрінеться група дислокацій іншого знака, то відповідна лінія ямок травлення буде зсунута щодо першого ланцюга.

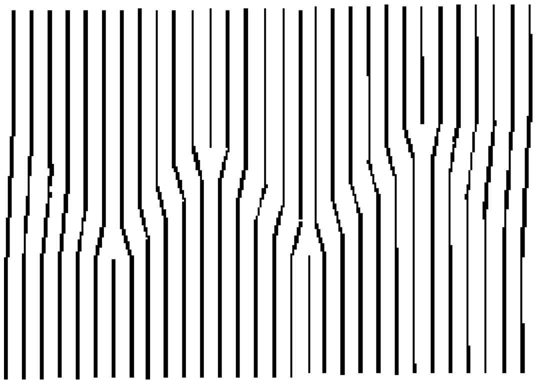

Рис. 5. Ланцюг взаємодіючих дислокацій різних знаків.

Для взаємодіючих ґвинтових дислокацій немає положення стійкої рівноваги, оскільки вони мають змогу рухатися в довільній площині. Тому групи таких дислокацій не утворюють ланцюгів.

У випадку дислокаційних ланцюгів (меж зерен) область викривлення кристалічної ґратки обмежена смугою, ширина якої приблизно дорівнює відстані між дислокаціями D. Поля деформації сусідніх дислокацій, перекриваючись, взаємно майже компенсуються, оскільки вони різні за величиною і протилежні за знаком.

У цьому разі для пружної енерґії одиниці довжини дислокації на межі між зернами маємо:

$$E_e = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{\alpha D}{b}, \tag{23}$$

де підставлено $R = \alpha D$ ($\alpha \approx 1$), $r_0 \approx b$.

Підставивши в (20) величини R, r_0 та $D = b/\theta$ і врахувавши, що одиниця довжини межі містить $1/D$ дислокацій, знайдемо величину енерґії на межі:

$$E = -\frac{Gb\theta \ln(\theta/\alpha)}{4\pi(1-\nu)}. \tag{24}$$

Енерґія межі буде дорівнювати нулеві при $\theta = 0$ і зростатиме при збільшенні величини θ до θ_{max}, за якої енерґія досягне максимуму. З (24) випливає, що $\theta_{max} = \alpha/e \sim 0.37$ радіян $\approx 21^\circ$ (в більшості реальних випадків θ_{max} близька до 25°), а нормована енерґія опишеться залежністю:

$$\frac{E}{E_m} = \frac{\theta[1 - \ln(\theta/\theta_m)]}{\theta_m}. \tag{25}$$

Така формула добре описує експериментальні результати до величин $\theta \sim 30^\circ$ у всіх випадках, коли дислокаційна модель межі справедлива.

Кожній дислокації на межі відповідає ямка травлення. Тому експериментально легко знайти величину D, а за нею й параметр θ.

VII. РОЗМНОЖЕННЯ ДИСЛОКАЦІЙ

Розглядають замкнуту дислокаційну петлю радіуса r. Така дислокація є частково ґвинтовою, частково крайовою, а в більшій частині — змішаного типу. Для зменшення енерґії петля прагнутиме до скорочення. Проте якщо діє сколююча напруга, здатна розвинути зсув, то петля буде розширюватися.

Пружна енерґія на одиницю довжини дислокації описується за формулою (19). Для спрощення розрахунку в цьому розділі ми не розрізнятимемо типів дислокацій. Для дислокаційної петлі функцію $\ln(R/r_0)$ замінимо на 2π, оскільки ця функція саме така в широкому інтервалі величин r (від $10^2 b$ до $10^5 b$) [12]. У такому наближенні пружна енерґія $E = Gb^2/2$ на одиницю довжини. Для дислокаційної петлі радіуса r $E_r = \pi r G b^2$. Якщо петля утворюється внаслідок дії напруги зсуву σ, то енерґія кристала зменшиться на величину $\pi r^2 \sigma b$. Результуюча енерґія $\Delta E = \pi r G b^2 - \pi r^2 \sigma b$ є функцією з максимумом, звідки знаходимо критичну величину $r_{\text{кр}} = Gb/2\sigma$. Петля з $r < r_{\text{кр}}$ буде стягуватися, а з $r > r_{\text{кр}}$ — розширюватися.

У кристалах, що містять у вузлах кристалічної ґратки атоми чи йони, енерґія петлі при $r = r_{\text{кр}}$ $\Delta E_{\text{кр}} = \pi G^2 b^3/4\sigma$ суттєво перевищує kT при 300 K ($G/\sigma \sim 10^3$, $\Delta E_{\text{кр}}/kT \sim 3 \cdot 10^5$). Отже, теплова активація в цих кристалах не може бути причиною виникнення петлі. У молекулярних кристалах, де величина вектора Бурґерса в кілька разів більша, величина G на 2–3 порядки менша і G/σ на порядок менша, ніж у ковалентних чи йонних кристалах, слід чекати, що $\Delta E_{\text{кр}}$ буде на 2–3 порядки меншою. Цього може виявитися достатньо, щоб у деяких молекулярних кристалах дислокації розмножувалися в термічно активованих процесах або ж при незначних напруженнях ковзання (наприклад у нафталіні [23]).

Експериментально встановлено [11], що дислокації рідко розміщуються в одній площині ковзання. Як правило, вони переходять з однієї площини в іншу, поки не досягнуть поверхні кристала (коли вісь паралельна до поверхні кристала) або не перетнуться з іншою дислокацією. Відрізок дислокації, що лежить в одній площині ковзання, можна вважати закріпленим на кінцях у точках виходу дислокацій із площини. При наявності напруження цей відрізок не може рухатися як ціле, а вигнеться в дугу. Вище ми вирахували критичний радіус такої дуги. Поки $2r > L$ (L —

довжина відрізка), конфіґурація стабільна, оскільки подальший рух приводить до зменшення радіуса кривини. Як тільки стане $2r < L$, рівновага порушиться і дуга почне необмежено рости, відшнурується і утворить окрему дислокаційну петлю (рис. 6). При цьому всередині петлі залишається відрізок (4), на якому весь процес повторюється. На рис. 6 наведено ідеалізовану картину. Реально ж певні ділянки петлі будуть лінійними (крайова дислокація), інші — викривленими (ділянки, які є частинами ґвинтової дислокації чи дислокації змішаного типу). І ще на одну деталь необхідно звернути увагу: якщо в утвореній петлі вниз поширюється ділянка позитивної крайової дислокації, то вгору переміщується негативна крайова дислокація. Якщо кристал має малу товщину, то такий механізм розмноження дислокацій породить базисну дислокацію (дислокаційна лінія виходить на поверхню кристала) в усіх випадках, коли дислокаційна петля знаходиться в площині, яка містить вісь **c** кристала). Якщо ж дислокаційна петля знаходиться в площині, паралельній до поверхні кристала, тоді реалізуються небазисні дислокації. У роботах [23, 25, 41] показано, що для утворення небазисних дислокацій в антрацені потрібне напруження на порядок більше, ніж для утворення базисних дислокацій. Отже, при такому механізмі розмноження дислокацій в антрацені ґенеруються переважно базисні дислокації. Такий механізм пояснює зростання кількости (густини) дислокацій при пластичній деформації чи при нагріванні молекулярного кристала.

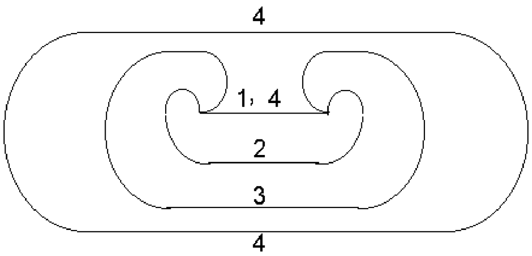

Рис. 6. Процес розмноження дислокацій: 1–4 — послідовні стадії розмноження.

На рис. 6 наведено приклад розмноження дислокацій за допомогою лінійного центра їх ґенерації, який ще можна назвати двополюсним (дві спіралі синхронно обертаються навколо двох полюсів). В [11] описана можливість ґенерації дислокацій за допомогою однополюсного центра. Певно, такий механізм реалізується в тому випадку, коли відрізок, який виконує роль ґенератора дислокацій, одним кінцем виходить на поверхню кристала.

Існують й інші механізми розмноження дислокацій, зокрема за участю вакансій [4, 6, 11, 20–22].

У молекулярному кристалі, де міжмолекулярні сили малі, будь–яка недосконалість (локальна напруга) приведе до розмноження і руху вакансій [20–22]. Рух вакансій в анізотропному кристалі, яким є, наприклад, антрацен, повинен відбуватися переважно в напрямку, що характеризується найменшою енерґією активації. Оскільки в **c**–напрямку кристалічної ґратки міжмолекулярна відстань велика, рух вакансій у цьому напрямку буде малоймовірним. Отже, вони будуть рухатися в **ab**–площині, переважно в **b**–напрямку. При зустрічі вакансій вони можуть конденсуватися, утворюючи аґреґати вакансій.

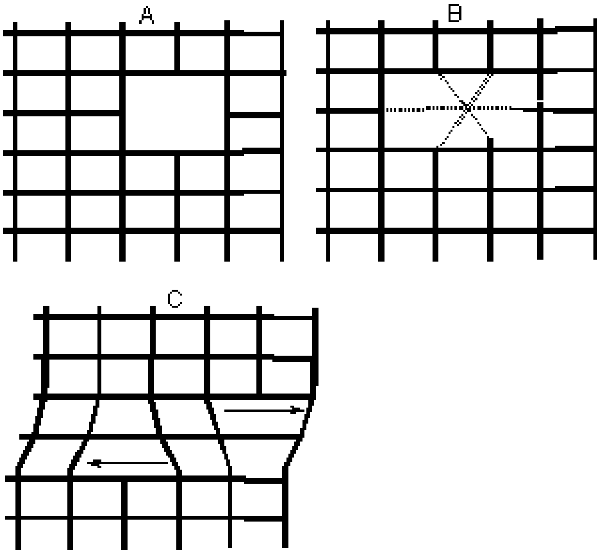

Рис. 7. Послідовні стадії (A,B,C) утворення двох дислокацій з лінійного скупчення вакансій.

Автор убачає можливість ґенерації дислокацій з лінійного скупчення вакансій (рис. 7). Вакансії, що конденсуються в лінії вздовж оси **c**, дають зародок для дислокацій із вектором Бурґерса в площині **ab** (001). Ґенерація солітона (рис. 7) вздовж лінії вакансій породжує 2 дислокації з протилежними знаками. Такі дислокації найімовірніше будуть мати вектор Бурґерса, направлений уздовж оси **b**. Механізм розмноження дислокацій з лінійного скупчення вакансій можна уявити як накладання процесів, зображених на рис. 6, на їхнє дзеркальне (щодо лінії скупчення) зображення. Таке накладання не змінює основного правила: якщо в утвореній петлі вниз поширюються ділянки позитивних крайових дислокацій, то вгору йдуть негативні крайові дислокації. Коли ж активація процесів утворення дислокацій, зображених на рис. 6 та рис. 7, однакова, то вакансійний механізм дасть удвічі більше дислокацій.

В [11] описана ґенерація вакансій з двовимірного скупчення вакансій. У цьому випадку зі збільшенням площі, яку займає скупчення вакансій, зростає можливість стягування молекулярних площин, розділених вакансіями. У такому разі скупчення вакансій перетвориться в петлю крайових дислокацій (сукупність коротких відрізків одиничних крайових дислокацій). З одного боку, така замкнута дислокація має змогу рухатися як єдина дислокація, яка характеризується вектором Бурґерса, перпендикулярним до площини петлі. З іншого боку, такий синхронний рух усіх відрізків дислокаційної петлі не обов'язково може проявитися. Скоріше, кожен прямолінійний відрізок такої дислокації потрібно розглядати як центр ґенерації дислокацій, зображений на рис. 6. Тоді всі можливі дислокації матимуть вектор Бурґерса, направлений перпендикулярно площині петлі. Водночас їхні осі можуть бути зорієнтованими вздовж напрямків (001), (101), (100), $(10\bar{1})$. Певно, не всі ці можливості можуть бути реалізованими внаслідок суттєвої відмінности енерґій утворення відповідних дислокацій.

VIII. ҐЕНЕРАЦІЯ ТА ВІДПАЛ ДИСЛОКАЦІЙ

Вивчення процесів ґенерації та відпалу дислокацій у молекулярних кристалах проведено в роботі [7]. Основною передумовою для розвитку теорії методу дослідження було припущення про існування центрів ґенерації дислокації певного типу (тобто один центр ґенерації породжує один тип дислокацій). При цьому не мало значення, де локалізуються ці центри.

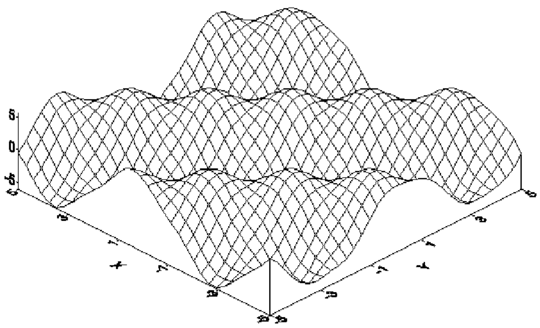

Рис. 8. Потенціальна поверхня, що визначає характер руху дислокаційного солітона.

Вище ми розглянули рух дислокації як солітона. Такий рух здійснювався б рівномірно й прямолінійно. Проте реалізувати такий рух можна лише тоді, коли структурою потенціяльної поверхні (рис. 8) вздовж лінії руху солітона можна знехтувати. Реально ж при достатньо низьких температурах такого нехтування здійснити неможливо [19, 28, 31], і рух солітона може бути стрибкоподібним, а отже, дифузійним. Звідси дифузійним буде і переміщення дислокації вздовж вектора Бурґерса. Такий підхід дозволив запропонувати метод дослідження ґенерації та відпалу дислокацій у молекулярних кристалах.

Рух дислокацій уздовж вектора Бурґерса є одновимірною задачею. Його можна описати рівнянням:

$$\frac{\partial n(m)}{\partial t} = pn(m+1) + pn(m-1) - 2pn(m), \qquad (26)$$

де m — номер площини, перпендикулярної до вектора Бурґерса, $n(m)$ — число дислокацій в m–ій площині, p — ймовірність переміщення дислокації на величину постійної ґратки $\mathbf{a}$ за 1 с. Біля центра ґенерації дислокацій рівняння (27) дещо змінюється

$$\frac{\partial n(1)}{\partial t} = pn(2) + p_0 n_0 - 2pn(1), \qquad (27)$$

де n_0 — число центрів ґенерації дислокацій, p_0 — ймовірність народження дислокації в площині, що межує з центром ґенерації.

Перейшовши від дискретного простору до неперервного заміною m на x/a, розклавши $n(m)$ у ряд за малим параметром $\mathbf{a}$ і відкинувши члени вищих порядків цього розкладу, отримаємо:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \qquad (28)$$

де $D = pa^2$ — коефіцієнт дифузії дислокацій. Таке рівняння відповідає ґенерації дислокацій на поверхні кристала.

Розв'язок рівняння (28) з умовами на межі $n(0) = n(l) = 0$, де l — довжина кристала, знаходимо у вигляді:

$$n(x,t) = \sum_{k=0}^{\infty} u_k(t) \sin\frac{\pi k x}{l}. \qquad (29)$$

Підставивши (29) в (19) з урахуванням (27) і усереднивши по кристалу, знаходимо кінетику зміни числа дислокацій у кристалі:

$$N(t) = \frac{8p_0 n_0 l^2}{aD\pi^3} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1 - \exp\{-Dt[\pi(2m+1)/l]^2\}}{(2m+1)^3}. \qquad (30)$$

У цьому виразі можна обмежитися лише першим членом, оскільки вклад інших членів не може перевищувати 4%. Отже, остаточно отримаємо закон наростання числа дислокацій:

$$N(t) = N_\infty (1 - e^{-t/\tau}), \qquad (31)$$

де $\tau = l^2/\pi^2 D$, $N_\infty = 8p_0 n_0 l^2/aD\pi^3$, тобто швидкість $(1/\tau)$ наростання числа дислокацій залежить від квадрата довжини кристала в напрямку вектора Бурґерса. Оскільки дислокаційна лінія має скінчену довжину, вздовж якої дифундує солітон, то середній час такої дифузії буде пропорційним квадратові довжини дислокації L. Звідси величина $D \sim p \sim L^{-2}$. Таким чином, слід чекати залежности N_∞, $\tau \sim l^2 L^2$, тобто квадратично залежать і від довжини дислокації.

При об'ємній ґенерації дислокацій рівняння (28) матиме вигляд:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G + D\frac{\partial^2 n}{dx^2}, \qquad (32)$$

де G — швидкість об'ємної ґенерації дислокацій. У цьому випадку

$$N_\infty = \frac{2Gl^3}{D\pi^3}$$

Таким чином, збільшення довжини кристала вздовж вектора Бурґерса повинно приводити до значного ($\sim l^3$) зростання кількости дислокацій, ґенерованих у кристалі. Дослідження кінетики наростання кількости дислокацій у кристалах з різними розмірами дозволить знайти величину τ та N_∞, а отже, і коефіцієнт дифузії D та швидкість ґенерації дислокацій G. Враховуючи, що дифузія має активаційний характер, тобто $D = D_0 e^{-\varepsilon_1/kT}$ (ε_1 — енерґія активації дифузії), і досліджуючи залежність τ від температури, знайдемо D_0 і ε_1. А оскільки і процес ґенерації дислокацій також активаційний, отримаємо $N_\infty = f(T) = N_0(\infty)\, e^{(\varepsilon_1-\varepsilon_2)/kT}$, де ε_2 — енерґія активації процесу ґенерації. Отже, досліджуючи залежність N_∞ від T, знайдемо енерґію активації ε_2.

Проте виявилось, що трудомістку роботу з визначення Do, ε_1 та ε_2 можна прискорити, досліджуючи криві термічної ґенерації та відпалу дислокацій (ТҐВД) [7, 8]. У цьому методі розглядають рівняння

$$\frac{dN}{dt} = [N_\infty - N]\,\frac{D\pi^2}{l^2}, \qquad (33)$$

яке випливає безпосередньо з (31).

Нагрівають кристал за швидкістю $\beta = dT/dt = \beta_0 T^2/T_0^2$. Тоді в квазістаціонарному випадку (малі швидкості нагрівання) рівняння (33) матиме вигляд:

$$\frac{dN}{dT} = [N_\infty - N]\,\frac{D\pi^2}{l^2\beta}. \qquad (34)$$

Розв'язком цього рівняння є

$$N(T) = N_0 \exp\left[-A_1\left(e^{-\varepsilon_1/kT} - e^{-\varepsilon_1/kT_o}\right)\right] \qquad (35)$$

$$+\exp\left(-A_1 e^{-\varepsilon_1/kT}\right)\int_{T_o}^{T} A_o e^{-\varepsilon_2/kT}\exp\left(A_1 e^{-\varepsilon_1/kT}\right)\frac{dT}{T^2},$$

де

$$A_1 = \frac{D_0 T_0^2\pi^2 k}{\beta_0\varepsilon_1 l^2}, \quad A_0 = \frac{N_o(\infty)\, D_o T_o^2\pi^2}{\beta_o l^2}.$$

Перший член у (36) описує відпал дислокацій, які вже існували в кристалі, а другий — криву ТҐВД з максимумом (рис. 9). Розрахунки показують, що зменшення швидкости нагрівання веде до зміщення кривої ТҐВД у низькотемпературну область. Це зміщення супроводжується збільшенням числа дислокацій у максимумі кривої (N_{max}).

Як показують обчислювальні експерименти, положення максимуму кривої ТҐВД (T_{max}) залежить від різниці енерґій $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$: зі зменшенням $\Delta\varepsilon$ до нуля величина T_{max} зміщується в бік високих температур (теоретично $T_{max} \to \infty$). Проте навіть суттєва зміна ε_1 і ε_2 при достатньо великій їхній різниці не приводить до такого великого зміщення T_{max}, як зміна величини β_0. Отже, лише з положення максимуму кривої ТҐВД неможливо оцінити параметри D_0, ε_1 і ε_2.

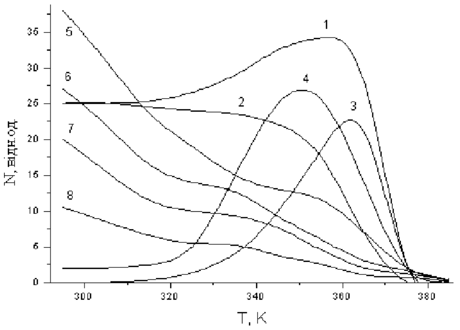

Рис. 9. Криві ТҐВД для кристалів антрацену з дислокаціями $Д_{150}$: 1 — $N_0 \sim N_m$; 2, 3 — криві, отримані шляхом розділення кривої 1 на складові; 4 — $N_0 \ll N_m$; 5–8 — $N_0 > N_m$ (5 — в максимумі смуги флюоресценції дислокації, 6–8 — в максимумах смуг флюоресценції супутників смуги $Д_{150}$).

Розрахунок форми кривої ТҐВД показав, що її низькотемпературна частина описується залежністю $N(T) \sim \exp(-\varepsilon_2/kT)$, що дає змогу знайти ε_2. Оцінку ж величини ε_1 можна зробити, двічі продиференціювавши $N(T)$. Якщо положення максимумів $N(T)$ і другої похідної збігаються, тоді

$$\varepsilon_1^2 = \varepsilon_2^2 - \frac{N''_{\max} k^2 T_{\max}^4}{N_{\max}}.$$

Знаючи ε_1 і ε_2, можна підібрати величину A_1, так щоб максимуми теоретичної та експериментальної кривих збіглись. Звичайно ця величина лежить у межах $A_1 = (1.2 \pm 0.5)\cdot e^{\varepsilon_1/kT_{\max}}$.

При проведенні наведених розрахунків вводилося припущення, що є один тип центрів ґенерації дислокацій, а відпал дислокацій відбувається внаслідок їхнього виходу на перпендикулярну до вектора Бурґерса поверхню кристала. Міждислокаційна взаємодія, яка могла б вплинути на кінетику відпалу дислокацій, у теорії не враховувалась. Наявність такої взаємодії для певної частини дислокацій привела б до появи додаткової смуги ТҐВД зі збільшеною енерґією активації їх відпалу.

Дослідження дислокаційної смуги флюоресценції $Д_{150}$ кристалів антрацену I типу показало, що відпал цих кристалів протягом 5–10 хв при $t \geq 400$ K приводить до зникнення дислокаційної флюоресценції, а тривале витримування при кімнатній температурі — до відновлення вказаних смуг флюоресценції. Додаткові дослідження процесів відновлення флюоресценції кристалів з фіксованою довжиною вздовж певної оси кристала та змінної вздовж іншої показало, що час відновлення не залежить від розмірів уздовж оси **b** і зростає зі збільшенням довжини вздовж **a**–оси. Отже, вектор Бурґерса для дислокацій $Д_{150}$ паралельний **a**–оси.

Оскільки факт темнового відновлення (ґенерації) дислокацій має місце, можна скористатися методом ТҐВД для їх дослідження. Такі експерименти проведені в [8]. Згідно з методикою дослідження ТҐВД кристали необхідно рівномірно нагрівати від кімнатної температури до 140–180°C (до повного відпалу дислокацій) і записувати їхні спектри через однакові температурні інтервали. Для дослідження спектра флюоресценції кристал переносили з нагрівача в кріостат (дослідження можна проводити лише при $T = 4.2$ K). При низькій температурі процеси ґенерації та відпалу дислокацій відсутні, тому процедура охолодження та реєстрації флюоресценції не повинна впливати на хід кривої ТҐВД. Після цього кристал переносився в нагрівач, де він продовжував нагріватися до наступної реперної точки. Як правило, процедуру нагрівання–охолодження кристали переносили добре.

На рис. 9 наведені криві ТҐВД для кристалів антрацену ($\beta = 2/3$ град/хв), вирощених із розчину в бензолі. Початкова концентрація дислокацій $Д_{150}$ у таких кристалах дещо змінювалася від зразка до зразка, що дозволяло перевірити справедливість формули (35).

Як випливало з теорії, при збільшенні швидкости нагрівання зразка число дислокацій у максимумі кривої ТҐВД повинно швидко падати. І справді, експеримент показав: при нагріванні зі швидкістю $\beta \geq 2$ град/хв кількість дислокацій так різко падала, що не вдавалося зафіксувати криву ТҐВД. Проте зменшення кількости дислокацій у максимумі кривої ТҐВД зі збільшенням швидкости нагрівання відбувалося дещо скоріше, ніж передбачалося теорією. Можливо, концентрація центрів ґенерації дислокацій не залишається постійною при відпалі зразка (відпал центрів ґенерації дислокацій дійсно спостерігався в експериментах [8]).

Обробка експериментальних даних показала, що енерґія активації процесу ґенерації дислокацій $Д_{150}$ $\varepsilon_1 = 0.9$ еВ, а відпалу — $\varepsilon_2 = 1.45$ еВ, величина $D_0 = 5.4 \cdot 10^15$ см^2/с. Отже, при кімнатній температурі $D = D_0 \exp(-\varepsilon_1/kT) = 6.3 \cdot 10^{-10}$ см^2/с.

У ряді кристалів, вирощених з розчину в бензолі і відпалених при 130° C, спостерігалися ледь помітні смуги дислокацій другого типу. Цього виявлялось достатньо, щоб при повторному нагріванні кристала дислокації $Д_{150}$ зникали (отже, зникали відповідні центри ґенерації дислокацій), а ґенерувалися лише дислокації $Д_{250}$, $Д_{270}$ та $Д_{280}$. Звідси випливає, що однією з необхідних умов для ґенерації дислокацій певного типу є наявність центрів ґенерації. Наявність кількох типів центрів ґенерації приводить до прояву найактивніших.

Три смуги $Д_{250}$, $Д_{270}$ та $Д_{280}$ завжди з'являються одночасно (дислокаційний триплет) як при неоднорідній деформації кристала (контакт із кварцовою підкладкою), так і при нагріванні вільного кристала. Звідси можна зробити висновок, що за всі три типи дислокацій відповідальним є один центр ґенерації. Отже, ці дислокації можуть відрізнятися лише одним параметром — напрямком вектора Бурґерса. Останнє підтверджується тим, що криві ТҐВД цих дислокацій по–різному зміщуються при зміні геометричних розмірів кристала в певному напрямку (рис. 10).

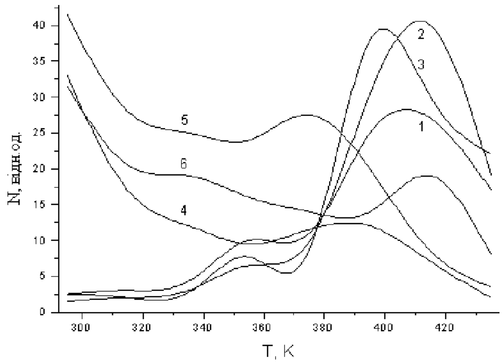

Рис. 10. Криві ТҐВД для дислокацій $Д_{250}$(1.4), $Д_{270}$(2.5), $Д_{280}$(3.6), отримані шляхом термічної деформації кристалів антрацену першого (1–3) та другого (4–6) типів.

Звичайно в спектрах флюоресценції кристалів, вирощених методом сублімації, кількість дислокацій мала. Проте для таких кристалів чітко фіксуються криві ТҐВД для дислокаційного триплету (рис. 10). Ці криві дещо відрізняються від отриманих для кристалів першого типу, що може свідчити про зменшення величини коефіцієнта дифузії цих дислокацій щодо коефіцієнта дифузії $Д_{150}$. Знайдені параметри

для $Д_{250}$:

$\varepsilon_1 = 1.6$ еВ, $\varepsilon_2 = 1.0$ еВ, $D_0 = 3 \cdot 10^{16}$ см^2/с,

для $Д_{270}$:

$\varepsilon_1 = 1.45$ еВ, $\varepsilon_2 = 0.95$ еВ, $D_0 = 3 \cdot 10^{16}$ см^2/с,

для $Д_{280}$:

$\varepsilon_1 = 1.5$ еВ, $\varepsilon_2 = 1.2$ еВ, $D_0 = 3 \cdot 10^{16}$ см^2/с.

На рис. 10 чітко видно два максимуми ТҐВД, що може свідчити про існування двох типів центрів ґенерації дислокацій з різними енерґіями активації. Криві ТҐВД для довгохвильових супутників дислокаційної флюоресценції практично збігаються з кривими для дислокацій з близькими термічними параметрами.

Оскільки $D_0 = p_0^0 a^2$, де $p_0^0 \sim 10^{13}$ с$^{-1}$, а $a \sim 10^{-7}$ см, це дає змогу оцінити можливу величину

$D_0' \sim 0.1$ см^2/с. Порівняння цієї величини зі знайденою експериментально вказує на суттєвий вклад компенсаційного ефекту, при якому енерґія активації дифузійного процесу може бути подана у вигляді $E = \varepsilon_1 - \alpha T$. У результаті підстановки такої залежности у формулу $D = D_0 T \exp(-E/kT)$ отримаємо $D = D_0' \exp(\alpha/k) \exp(-\varepsilon_1/kT)$, тобто $D_0 = D_0' exp(\alpha/k)$, причому $\alpha/k = 39 \pm 1$. З іншого боку, повинна існувати критична температура $T_k = \varepsilon_1/\alpha \sim 450$ К, при якій $E = 0$. Отже, при температурах, близьких до T_k, рух дислокацій може бути близьким до руху вільного солітона.

Оцінки показують, що середня швидкість дифузійного руху дислокаційного солітона при кімнатній температурі $\nu_{300K} \sim 2 \cdot 10^{-8}$ см/с, а при температурі сублімації (453 К) порядку 2 м/с. Отже, при достатньо високих температурах молекулярний кристал буде пронизувати своєрідний дислокаційний вітер, який забезпечує високу ефективність сублімації кристала. Такий висновок підтверджується тим, що кристали антрацену з дислокаціями (вирощені з розчину чи за методом Бриджмена) сублімують значно швидше, ніж кристали без дислокацій (вирощені за методом сублімації). Не випадково температура сублімації кристалів з дислокаціями збігається з величиною T_k, яка значно нижча за температуру плавлення антрацену (490 К).

IX. ВИСНОВКИ

Дослідження дислокацій у молекулярних кристалах, які провели різні автори, свідчать, що:

- існує кілька різних центрів ґенерації базисних і небазисних дислокацій; небазисні дислокації створюються в процесі вирощування кристала з розчину чи розплаву, а базисні — шляхом термічної деформації досконалих кристалів;

- концентрацію центрів ґенерації дислокацій можна змінювати шляхом деформації чи відпалу кристалів;

- у бездислокаційному кристалі антрацену можна створювати лише базисні дислокації трьох типів; усі вони ґенеруються одним і тим же ґенератором дислокацій; виявлено два типи ґенераторів цих дислокацій;

- слабка міжмолекулярна взаємодія та наявність компенсаційного ефекту, викликаного наявністю обертальних ступенів вільности молекул, забезпечують можливість термічно активаційної дифузії дислокацій;

- переміщення дислокації на відстань, що дорівнює довжині вектора Бурґерса, здійснюється завдяки рухові солітона синус–Ґордона вздовж лінії дислокації; при температурах, нижчих від температури сублімації, цей рух є дифузійним, а при вищих температурах — вільним; енерґія вільного солітона при виході дислокації на поверхню кристала викликає його сублімацію;

- збудження молекул в околі дислокаційної лінії зумовлює народження дислокаційного екситона з характерним спектром збудження.

[1] И. А. Абронин, К. Я. Бурштейн, Г. М. Жидомиров, Журн. структ. химии **21**, 145 (1980).

[2] В. А. Аулов, Н. Ф. Бакеев, Докл. Акад. Наук СССР **255**, 1400 (1980).

[3] И. Л. Батиронов, В. В. Дежин, А. М. Рощупкин, Изв. Акад. Наук РФ, сер. физ. **57**, 97 (1993).

[4] Л. А. Большаков, М. С. Вацунов, Р. Р. Галимов, Журн. эксп. теор. физ. **101**, 1581 (1992).

[5] А. И. Бурштейн, Усп. химии **47**, 212 (1978).

[6] Т. Н. Голосова, М. И. Слободской, Л. Е. Попов, Изв. вузов, физика **35**, № 10, 20 (1992).

[7] П. А. Кондратенко, Л. А. Хуторная, М. Т. Шпак, Укр. физ. журн. **25**, 1666 (1980).

[8] П. А. Кондратенко, Л. А. Хуторная, М. Т. Шпак, Укр. физ. журн. **25**, 1775 (1980).

[9] П. А. Кондратенко, Л. А. Хуторная, М. Т. Шпак, Укр. физ. журн. **25**, 1950 (1980).

[10] П. А. Кондратенко, Л. А. Хуторная, М. Т. Шпак, Укр. физ. журн. **26**, 1515 (1981).

[11] А. М. Косевич, *Дислокации в теории упругости* (Наукова думка, Київ, 1978).

[12] А. Б. Кудрявцев, Журн. физ. химии **59**, 2796 (1985).

[13] В. О. Лісовенко, М. Т. Шпак, Доп. Акад. Наук УРСР, сер. фіз.–мат. техн. наук № 8, 731 (1975).

[14] В. А. Лисовенко, М. Т. Шпак, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **39**, 2226 (1975).

[15] В. Ю. Литвиненко, А. И. Пушкарева, О. И. Кожухова, Кристаллография **21**, 50 (1976).

[16] И. М. Лифшиц, Х. И. Пушкарев, Письма журн. эксп. теор. физ. **11**, 456 (1970).

[17] В. Д. Нацик, С. Н. Смирнов, Физ. низк. темп. **18**, 185 (1992).

[18] Н. И. Остапенко, В. Й. Сугаков, М. Т. Шпак, *Спектроскопия дефектов в молекулярных кристаллах* (Наукова думка, Київ, 1988).

[19] Б. В. Петухов, Ю. И. Поляков, Кристаллография **38**, 4 (1993).

[20] Г. А. Сандул, М. Т. Шпак, Физ. тверд. тела **33**, 3585 (1991).

[21] Г. А. Сандул, М. Т. Шпак, Физ. тверд. тела **3**, 807 (1991).

[22] Г. А. Сандул, М. Т. Шпак, Физ. тверд. тела **35**, 1284 (1993).

[23] Э. А. Силиньш, *Электронные состояния органических молекулярных кристаллов* (Зинатне, Рига, 1978).

[24] В. И. Сугаков, В. Н. Хотяинцев, Опт. спектроскоп. **45**, 301 (1978).

[25] Ж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций* (Атомиздат,

Москва, 1972).
[26] S. Arnold, W. B. Whitten, A. C. Damask, J. Chem. Phys. **53**, 2878 (1970).
[27] L. Bonpunt, A. Dautant, in: *Defect Contr. Semicond.: Proc. Int. Conf. Sci. and Technol. Defect Contr. Semicond. Yokohama. Sept. 17–22. 1989. V. 2* (Ameterdam, 1990), p. 1659.
[28] M. Z. Butt, M. N. Zulfigar, Philos. Mag. A **67**, 1379 (1993).
[29] V. M. Chernov, Phys. Status Solidi A **55**, 113 (1979).
[30] Gao Fie, Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao) **39**, 1591 (1991).
[31] I. V. Gridneva, Yu. V. Milman, V. I. Trefilov, S. I. Chugunova, Phys. Status Solidi A **54**, 195 (1979).
[32] N. Ide, I. Okada, K. Kojima, J. Phys.: Cond. Matt. **5**, 3151 (1993).
[33] K. Jagannadham, M. J. Marcinkowski, Phys. Status Solidi A **50**, 293 (1978).
[34] W. Jones, J. M. Thomas, J. O. Williams, M. J. Gorringe, L. Hobbs, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **32**, 39 (1976).
[35] V. A. Lisovenko, M. T. Shpak, V. G. Antoniuk, Chem. Phys. Lett. **42**, 339 (1976).
[36] V. A. Lisovenko, M. T. Shpak, V. L. Salo, Phys. Status Solidi A **29**, K101 (1975).
[37] V. A. Lisovenko, L. A. Khutornaya, M. T. Shpak, E. N. Velikaja, Phys. Status Solidi A **42**, 433 (1977).
[38] A. R. McChie, P. J. Rencroft, M. M. Labes, J. Chem. Phys. **45**, 3163 (1966).
[39] D. Michell, P. M. Robinson, A. P. Smith, Phys. Status Solidi, **26**, K93 (1968).
[40] G. M. Parkinson, J. Phys. (Paris) **39**, 58 (1978).
[41] P. M. Robinson, H. G. Scott, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **11**, 13 (1970).
[42] J. Rubinstein, J. Math. Phys. **11**, 258 (1970).
[43] A. Sasaki, S. Hayakawa, Jpn. J. Appl. Phys. **17**, 283 (1978).
[44] A. C. Scott *et al.*, Proc. IEEE **61**, 1443 (1993).
[45] J. N. Sherwood, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **9**, 37 (1969).
[46] J. N. Sherwood, Bull. Soc. Sci. Bretagne Sci. Math. Phys. et Natur., hors ser. **48**, 11 (1973).
[47] G. J. Sloan, J. M. Thomas, J. D. Williams, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **30**, 167 (1975).
[48] E. V. Suvorov, N. I. Nikitenko, K. Yu. Mukhin, Phys. Status Solidi A **50**, 213 (1978).
[49] Sh. Takeuchi, K. Fujh, K. Maeda, J. Phys. Soc. Jpn. **44**, 1282 (1978).
[50] B. Tirbonod, Int. J. Fracture **58**, 21 (1992).
[51] J. M. Thomas, J. O. Williams, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **9**, 59 (1969).
[52] J. M. Thomas, E. L. Evans, J. O. Williams, Proc. R. Soc. London, Ser. A **331**, 417 (1972).
[53] J. O. Williams, B. P. Clarke, J. M. Thomas, Chem. Phys. Lett. **38**, 41 (1976).
[54] J. O. Williams, J. M. Thomas, Trans. Faraday Soc. **63**, 1720 (1967).
[55] J. O. Williams, J. M. Thomas, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **16**, 223 (1972).
[56] J. William, J. M. Thomas, J. O. Williams, M. J. Gorringe, L. Hobbs, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **32**, 39 (1976).
[57] R. W. Whitworth, Semiconduct. and Insulat. **3**, 403 (1978).

DISLOCATIONS IN MOLECULAR CRYSTALS

P. O. Kondratenko
Supreme Attestation Commission,
34 Khreshchatyk Str., Kyiv, UA–01001, Ukraine

The review is dedicated to the specificity of generation and movement of dislocations observed in molecular crystals. It is marked that for these processes the presence of a considerable compensatory effect caused by the presence of a rotary degree of freedoms in molecules is characteristic. Together with minor forces of an intermolecular interaction it results in the fact that the motion of dislocations can be caused not only by stresses in a chip but and by thermoactivative processes. On the example of single crystals of anthracene the existence of several types of generation centers of dislocations in molecular crystals is detected. It is shown, that the movement of a dislocation on the value of the Burgers vector is described at room temperature as a diffusive motion of a sin–Gordon soliton and at the temperature close to that of sublimation or as a motion of a free sin–Gordon soliton. The excitation and radiation of molecules in the neighbourhood of dislocations is being surveyed. It is shown that such an excitation is localized on an axis of a dislocation as an unidimensional dislocation exciton.