

Особенности дислокационной структуры слоистых дихалькогенидов титана TiX_2 ($X = S, Se, Te$)

© Е.Г. Галиева, О.В. Антонова, П.Е. Панфилов, А.Н. Титов

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: Alexander.titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 13 октября 2010 г.)

Выполнено исследование дислокационной структуры монокристаллов дихалькогенидов титана. Установлено, что основу составляют дислокации, лежащие в базисной плоскости, имеющие преимущественно краевую природу и отвечающие за деформационное поведение материала. Наряду с ними присутствуют ростовые дислокации в основном винтовой природы, образующие дислокационные сетки. Выявлена связь между природой халькогена и характером дефектной структуры.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 09-03-00053а, 09-08-0073а, 10-03-96047р_урал_а.

1. Введение

Известно, что переходные металлы IV–VIII групп образуют с серой, селеном и теллуром дихалькогениды состава MX_2 (M — один из металлов, X — халькоген). Структурным фрагментом решетки этих материалов является пакет, состоящий из трех гексагональных моноатомных слоев, объединенных в композитный структурный фрагмент $X-M-X$ — так называемый сандвич. В зависимости от взаимного расположения слоев X и M структура сандвича может быть представлена тригональными либо октаэдрическими призмами. Укладка самих сандвичей возможна различными способами, поэтому одни и те же дихалькогениды могут встречаться в нескольких модификациях; например, соединение TaS_2 известно в пяти полиморфных состояниях [1].

В соответствии с литературными данными внутри сандвича атомы связаны сильными ковалентными связями. Между сандвичами связи слабы и характеризуются либо как ван-дер-ваальсовы, либо как слабые ковалентные. Поэтому сдвиг сандвичей друг относительно друга происходит легко, практически без изменения внутренней энергии, вследствие чего образование дефектов укладки слоев является вероятным процессом [2]. В случае антипараллельной укладки соседних слоев дефекты компенсируются за счет дислокаций с вектором Бюргера, равным толщине слоя [3].

Несмотря на то что существуют обширные данные о структуре и свойствах дихалькогенидов и некоторые из них уже нашли применение в качестве элементов скользящих электрических контактов и электродных материалов электрохимических устройств, свойства этих соединений изучены далеко не полностью. В настоящее время существует большой интерес к ряду дихалькогенидов, которые могут быть интеркалированы различными объектами [4] с целью изменения их свойств. Очевидно, что внедрение посторонних объектов

в межслоевые промежутки должно приводить к какой-то форме релаксационных процессов. Особенно это важно при внедрении крупных объектов, таких как, например, органические и металлоорганические молекулы. В частности, установлено, что молекулы металлоценов (дипентаденильных соединений переходных металлов) легко интеркалируются в решетку TiS_2 [5], могут быть также интеркалированы в решетку $TiSe_2$ [6] и совершенно не могут интеркалироваться в решетку $TiTe_2$. Очевидно, что при схожем характере химической связи и возрастающем в ряду $TiS_2-TiSe_2-TiTe_2$ размере межслоевого пространства (см. таблицу [7]) причину такого различного поведения следует искать в природе релаксации решетки при ее деформации крупными объектами. С другой стороны, обилие и разнообразие структурных политипов, наблюдающихся в слоистых соединениях со структурой NbS_2 или MoS_2 , затрудняют понимание того, какие именно дефекты ответственны за указанную релаксацию. Поэтому, на наш взгляд, оптимальным объектом для решения этого вопроса являются дихалькогениды, обладающие устойчивой кристаллографией типа $1T-TiX_2$ (структурный тип CdI_2) в широком температурном интервале даже при отклонении состава от стехиометрии [8]. Цель настоящей работы состоит в сравнении исходной микроструктуры этих соединений в зависимости от типа халькогена методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ).

Значения параметров элементарной ячейки для различных дихалькогенидов титана [7]

Соединение	a_0 , nm	c_0 , nm	c_0/a_0
TiS_2	0.3407	0.5695	1.672
$TiSe_2$	0.3540	0.6008	1.697
$TiTe_2$	0.3766	0.6491	1.724

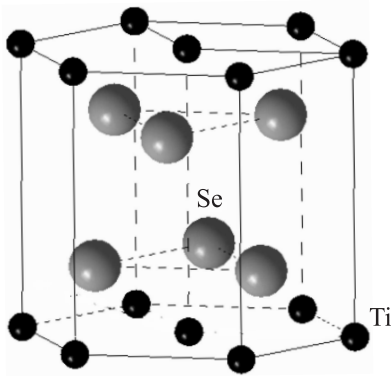


Рис. 1. Кристаллическая структура слоистых дихалькогенидов титана.

2. Материалы и методики исследования

Исследуемые соединения дихалькогенидов TiX_2 ($X = S, Se, Te$) принадлежат к структурному типу CdI_2 с пространственной группой $P-3m1$. На рис. 1 приведен пример элементарной ячейки для TiX_2 .

Монокристаллы дихалькогенидов титана выращивались методом газотранспортных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах из предварительно синтезированного материала стехиометрического состава. Как правило, кристаллы имели гексагональную огранку, что подтверждалось оптической металлографией. Степень их совершенства и ориентировка контролировались методом Лауэ [9], и в основном фиксировалась ориентировка с нормалью к плоскости кристалла, параллельной оси $[001]$. Тонкие фольги для просвечивающего электронного микроскопа готовили путем последовательного расщепления образцов при помощи липкой ленты — скотча. Этот метод не вносит дополнительных дефектов, что подтверждалось повторными лауэграммами, на которых иногда наблюдалась даже более совершенная форма отражений. По-видимому, это указывает на возможность турбостратного разупорядочения макроскопических групп слоев решетки, удаляемых при скалывании. Наличие таких групп наблюдалось в работе [10].

Исследование микроструктуры полученных образцов проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX с использованием традиционных методик анализа тонкой структуры [9,11,12]. Направления векторов Бюргера определялись методом **gb**-анализа [11,12], направления дислокационных линий определялись с точностью $\sim 5^\circ$ методом проектирующих плоскостей [13], который был развит в применении к ГПУ-решетке.

3. Результаты

Как правило, микродифракции, полученные с плоскости фольги исследуемых соединений, отвечали базисной

плоскости (001) , а межплоскостные расстояния, вычисляемые по рефлексам на электронограммах, и соответственно параметры элементарной ячейки хорошо совпадали с литературными данными (см., например, [7]).

$TiSe_2$

При ТЭМ-исследовании этого дихалькогенида обнаружилась высокая плотность дислокаций, которая видна на всех приведенных здесь примерах микроструктуры (рис. 2). На рис. 2, *a* приведено светлословное (СП) изображение микроструктуры в плоскости фольги. Полученная с нее микрофотография отвечает сечению обратной решетки с осью зоны (03) $[001]$ для гексагональной плотноупакованной решетки. На снимке также виден край фольги, представляющий фрагмент правильного гексагона. Практически всегда в толще фольги мы наблюдаем ступени на поверхности, параллельные краям (на рис. 2, *a* они указаны стрелками), они не вносят каких-либо изменений в картину микродифракции при любом наклоне фольги в гониометре. Поэтому мы трактовали их как ступеньки роста.

Следует отметить, что при статистической обработке микроструктуры выращенных образцов иногда ориентировка исследуемой области идентифицировалась как ось зоны, близкая к направлению $\langle 111 \rangle$. Детали дислокационной структуры в таких случаях выявлялись лишь при достаточно больших углах наклона фольги. На рис. 2, *b* приведен пример такой микроструктуры на протяженном участке ($\sim 7\mu m$) фольги при ее наклоне на 16° . Ориентировка осей зон на противоположных краях приведенной области различается на 3.4° .

Более подробно параметры дислокационной структуры рассмотрены на кристаллах с ориентировкой $[001]$ (рис. 3). Для однозначного определения вектора Бюргера [10] проанализирован характер контраста в большом количестве рефлексов. Примеры погасания трех дислокационных сегментов, составляющих ячейку сетки на участке *A*, приведены на рис. 3, *b–d*. В результате проведенного анализа установлено, что векторами Бюргера звеньев дислокационной сетки являются $\mathbf{b}_1 = [0\bar{1}0]$, $\mathbf{b}_2 = [110]$, $\mathbf{b}_3 = [100]$, а их направления $\mathbf{U}_1 = [1\bar{2}0]$, $\mathbf{U}_2 = [230]$, $\mathbf{U}_3 = [310]$ были рассчитаны методом проектирующих плоскостей. Это означает, что в дислокационных сегментах сетки преобладает винтовая компонента, а дислокационная сетка залегает в плоскости базиса. При этом область ее расположения ограничена границами ступенек роста, одна из которых указана на рис. 3 стрелками. Подтверждением наличия этой границы служит наблюдаемый контраст от выходов дислокационных сегментов сетки и серии параллельных дислокаций из другой плоскости (001) на правом участке снимка.

На рис. 3, *e* видны две серии параллельных дислокаций \mathbf{D}_1 и \mathbf{D}_3 , но отсутствие признаков взаимодействия указывает на то, что они из параллельных плоскостей (001) . Анализ контраста в 15 рефлексах позволил определить векторы Бюргера дислокаций \mathbf{D}_1

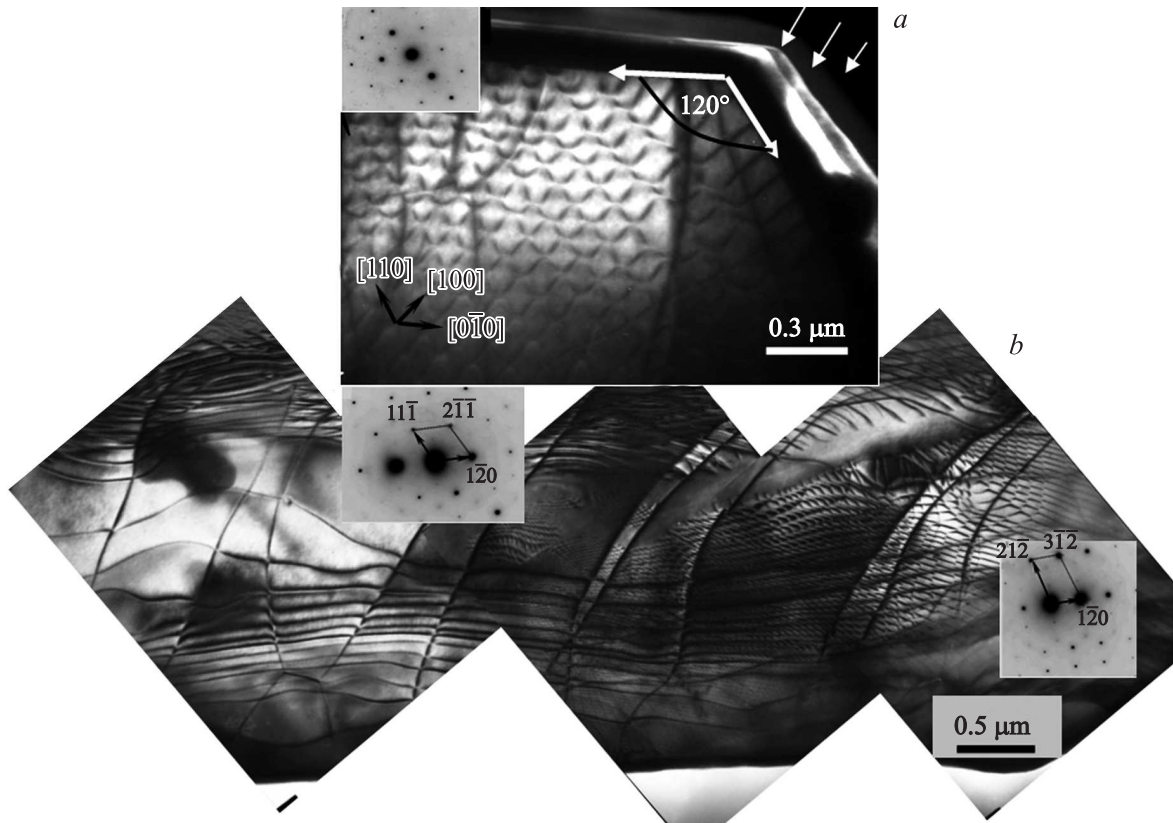
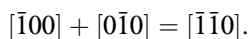


Рис. 2. Микроструктура TiSe_2 . *a* — изображение микроструктуры в плоскости фольги (001) (стрелками обозначены ступеньки роста); *b* — изображение дислокационной структуры при наклоне 16° фольги (ось зоны плоскости фольги $\langle 111 \rangle$).

и \mathbf{D}_2 , $\mathbf{b}_{1,3} = [0\bar{1}0]$, методом проектирующих плоскостей рассчитаны их направления $\mathbf{D}_1 = [210]$, $\mathbf{D}_3 = [100]$ — краевая и 60° дислокации соответственно.

В отличие от дислокаций \mathbf{D}_1 и \mathbf{D}_3 дислокации \mathbf{D}_2 и \mathbf{D}_3 , как видно из рис. 3, *e*, взаимодействуют и, следовательно, лежат в одной плоскости. Определены направление дислокации $2\mathbf{D}_2 = [110]$ и вектор Бюргерса $\mathbf{b}_2 = [\bar{1}00]$, т. е. это 60° дислокация с преобладающей краевой компонентой. Взаимодействие между этими дислокациями описывается реакцией



Этот тип реакции, как отмечается в [14], является распространенным для большого класса ГПУ-кристаллов и ответственным за образование дислокационных сеток.

TiTe_2

На рис. 4 приведены наиболее типичные наблюдавшиеся элементы микроструктуры для этого материала. Практически все исследованные образцы имели ориентировку $[001]$, максимально обнаруженное отклонение от которой составляло около 11° , что частично объясняется местным изгибом фольги. Уже визуальный анализ микроструктуры позволяет отметить ряд отличий

в сравнении с тонкой структурой TiSe_2 . Прежде всего это наблюдение при определенных дифракционных условиях в матрице контраста в виде „ряби“. При этом на электронограммах возникает ряд слабых диффузных колец или дополнительных рефлексов (рис. 4, *b*). Оценка межплоскостных расстояний показала, что это элементарный теллур. Появление теллура на поверхности монокристаллов TiTe_2 , полученных методом газотранспортных реакций, фиксируется простым наблюдением изменения цвета поверхности кристалла. В отличие от монокристаллов TiS_2 и TiSe_2 , где халькогены достаточно летучи, чтобы прокаливание кристаллов после выращивания обеспечивало их полную отгонку, низкая летучесть Te, по-видимому, препятствует его полному удалению при аналогичной процедуре. Темнопольные изображения, сформированные в таких рефлексах, фиксируют мелкодисперсные выделения. Иногда эти выделения имеют вид тонких пластинок толщиной ~ 10 nm (указаны жирными стрелками на рис. 4, *c*), которые не дают отражений на электронограммах.

Также обращает на себя внимание волнообразный вид границ ступенек роста кристаллита (например, рис. 4, *c*), которые проецируются на плоскость фольги с несколькими сглаженными углами (~ 110 – 130°) базисной плоскости. В таких местах, по-видимому, возникают концентраторы упругих напряжений и, как следствие,

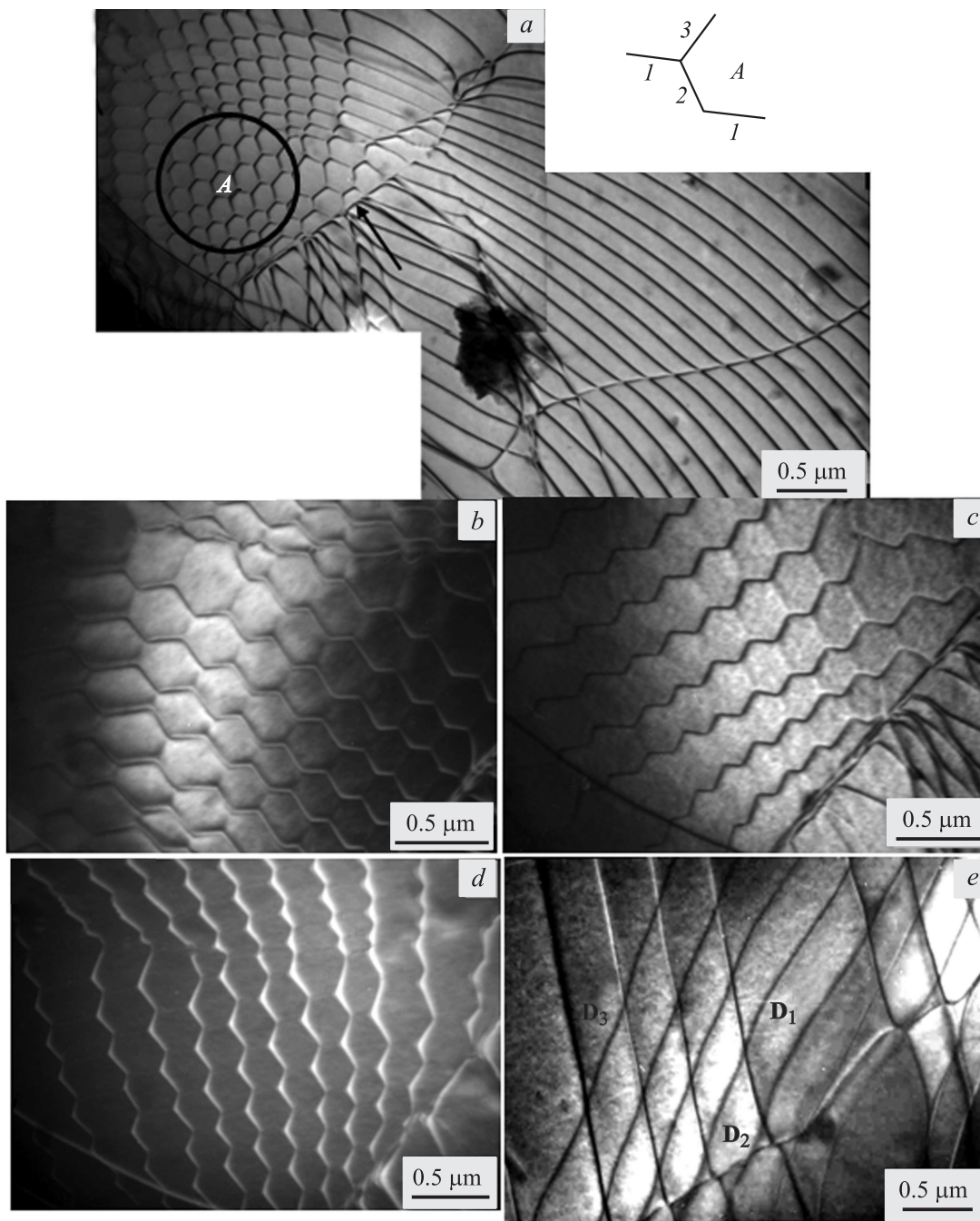


Рис. 3. Дислокационная структура кристалла $TiSe_2$ с ориентировкой $[001]$. *a* — светлопольное (СП) изображение, отмечен участок *A* для кристаллографического анализа; *b* — темнопольное (ТП) изображение в рефлексе $g = [021]$, ось зоны $(03) — [\bar{1}24]$; *c* — ТП-изображение в рефлексе $g = [1\bar{1}1]$, $03 — [\bar{1}23]$; *d* — ТП-изображение в рефлексе $g = [100]$, $03 — [001]$; *e* — СП-изображение в двух плоскостях (001) .

идет образование серии дислокационных полупетель (область *A* на рис. 4, *c, d*). Статистический анализ тонкой микроструктуры показал, что вытянутые, как правило, вытянутые вдоль одного из направлений $\langle 110 \rangle$ группы дислокаций являются наиболее типичными структурными элементами в дителлуриде титана. Контраст на таких дислокациях указывал на то, что в этом материале возможны как недиссоциированные полные дислокации,

так и дислокации, образующие диссоциированные фрагменты с дефектом упаковки (рис. 4, *a, e*). Изменение ширины диссоциированных дислокаций (рис. 4, *a*) при наклоне показало, что они располагаются в плоскости базиса, их направление совпадает с $\langle 110 \rangle$ и ширина полосы дефекта упаковки ~ 85 nm (рис. 4, *a*).

Однако в области, где наблюдается скопление ростовых ступенек, на отдельных участках происходит

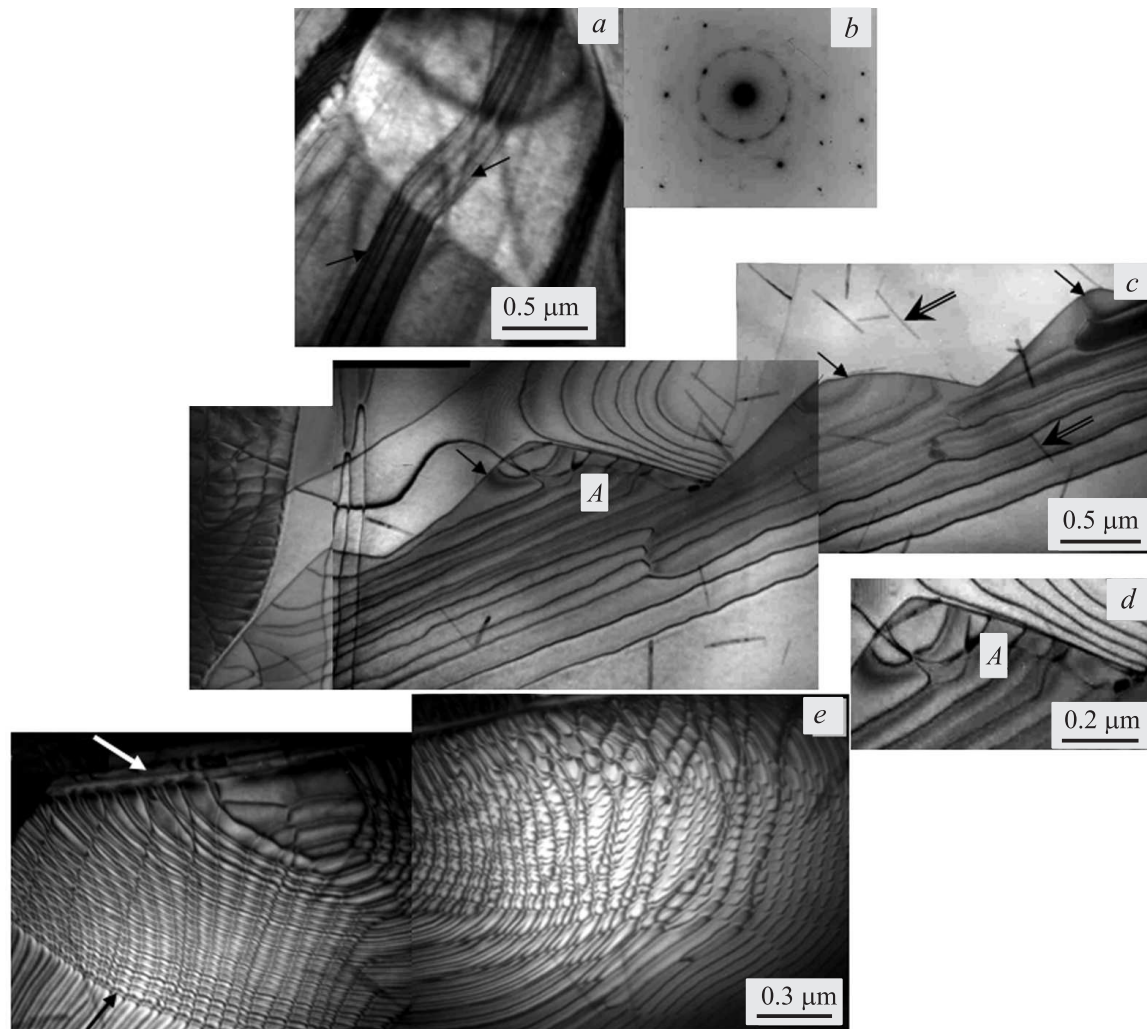


Рис. 4. Микроструктура дихалькогенида TiTe_2 . *a* — СП-изображение микроструктуры вблизи края фольги с диссоциированными дислокациями; *b* — электронограмма с диффузными кольцами, сформированными элементарным теллуром; *c* — СП-изображение микроструктуры со сложной формой ступенек роста, тонкими стрелками указаны места концентраторов напряжения с дислокационными полупетлями, жирными стрелками — выделения в форме тонких пластинок теллура; *d* — увеличенная область *A*; *e* — СП-изображение с различной морфологией дислокационной структуры: группы параллельных дислокаций и дислокационные сетки.

формирование дислокационных сеток. На рис. 5, *a* приведен пример микроструктуры в зоне границы ступеньки, когда на участке I вблизи угла образовалась гексагональная не очень правильной формы дислокационная сетка, на участке II — группа прямолинейных дислокаций, в области III — дислокации от источника внутренних напряжений вне этой границы. Методом проектирующих плоскостей определены направления дислокационных сегментов сетки $\mathbf{U}_1 = [010]$, $\mathbf{U}_2 = [120]$ и $\mathbf{U}_3 = [100]$. По исчезновению контраста в нескольких рефлексах с использованием методики **gb**-анализа определили векторы Бюргера звеньев дислокационной сетки: $\mathbf{b}_1 = [110]$; $\mathbf{b}_2 = [0\bar{1}0]$; вектор Бюргера звена 3 определяли из известного соотношения $\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 = 0$ [15]: $\mathbf{b}_3 = [\bar{1}00]$, что и подтвердилось его погасанием на темнопольном изображении. Это

означает, что и в данном материале дислокационная сетка лежит в базисной плоскости, а сегменты дислокационной сетки $U_1 — 60^\circ$, $U_2 — 30^\circ$, U_3 — полностью винтовая дислокация.

На участке II дислокационные линии, параллельные границе ростовой ступеньки, имеют направление $\mathbf{U} = [010]$. По погасаниям в трех рефлексах определен вектор Бюргера этих дислокаций $\mathbf{b} = [110]$. Это означает, что дислокация 60° и, следовательно, преобладает краевая компонента.

Сегмент дислокационной петли из области III, отмеченный на рис. 5, *a*, имеет направление $\mathbf{U} = [110]$, погасание дислокационных петель происходило в тех же рефлексах, что и для дислокаций из области II; следовательно, $\mathbf{b} = [110]$. Таким образом, боковые сегменты дислокационных петель имеют винтовой характер.

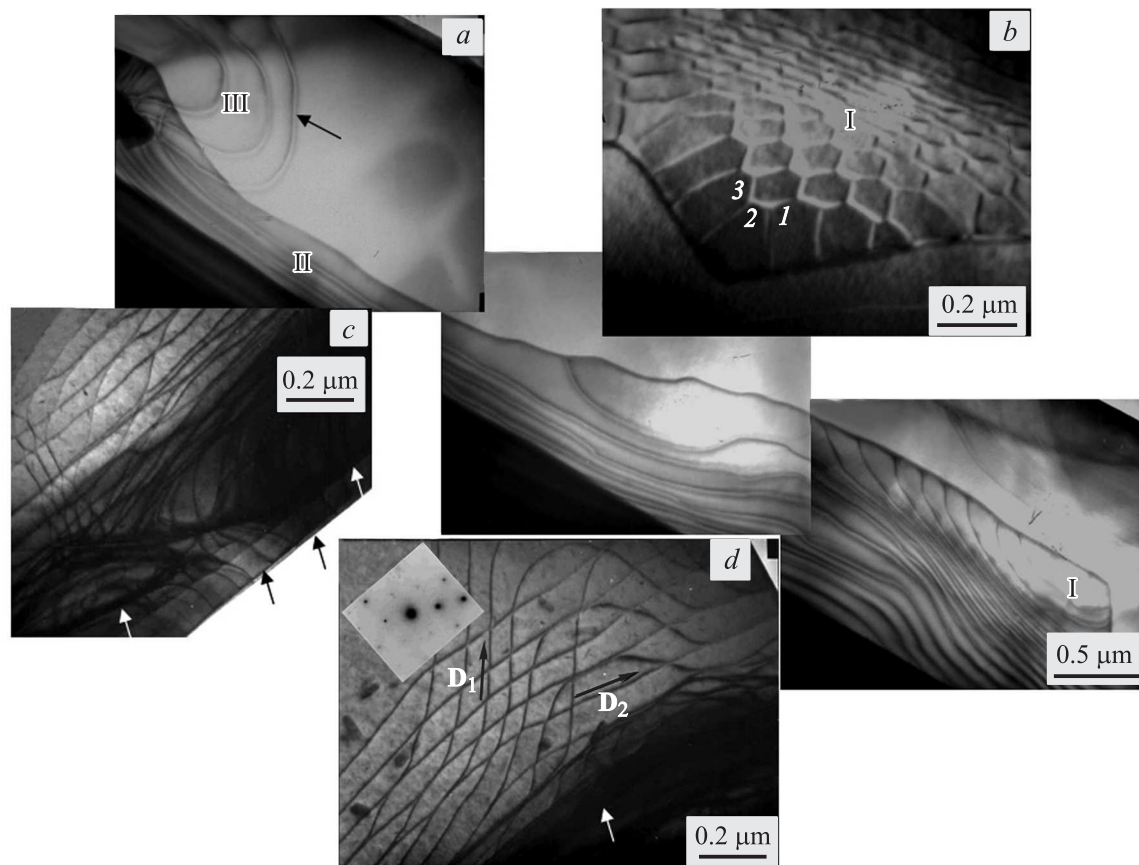


Рис. 5. Микроструктура дихалькогенида $TiTe_2$. *a* — СП-изображение дислокационной структуры вблизи границы ростовой ступеньки (I–III — участки для **gb**-анализа); *b* — ТП-изображение дислокационной сетки на участке I (1–3 — звенья ячейки дислокационной сетки), $\mathbf{g} = [1\bar{2}0]$, $03 \parallel [001]$; *c* — прикраевая микроструктура, стрелками отмечены границы ступеней роста; *d* — СП-изображение с различной морфологией дислокационной структуры на одной из граней монокристалла.

Рассмотренный вид дислокационной структуры является наиболее типичным для структуры дителлурида титана, пример которой еще раз приведен на рис. 5, *c, d* и относится к одной области грани кристалла с несколькими ступенями роста. Видно, что зарождение петель происходит как с края грани кристалла, так и от границ ступенек. Результат анализа дислокационных параметров для длинных дислокаций (рис. 5, *c*) и петель (рис. 5, *d*) был аналогичен: боковые сегменты дислокационных петель направлены вдоль $\mathbf{D}_1 = [2\bar{1}0]$ и их вектор Бюргера $\mathbf{b} = [100]$, угол между ними составляет 19° , т.е. преобладает винтовая компонента дислокации. Такие петли формируют длинные протяженные дислокации в направлении $\mathbf{D}_2 = [010]$ (рис. 5, *d*) с $\mathbf{b} = [100]$, но дислокации 60° .

TiS_2

Электронно-микроскопическое исследование сульфида титана показало большую схожесть с микроструктурой $TiSe_2$. В толще кристалла также наблюдается большое количество ростовых ступеней (рис. 6, *a*) и

дислокационных сеток в плоскости базиса, которые в большинстве случаев имеют правильную шестиугольную форму (рис. 6, *a, b*) и размер ячейки в несколько раз меньше (до $\sim 0.02 \mu\text{m}$), чем в $TiSe_2$. На сложный характер формирования дислокационной структуры по толщине образца также указывает снимок на рис. 6, *c*. Дислокационная конфигурация в области I образована дислокациями, происходящими от двух источников на разных границах ступенек в областях A и B. Нам удалось аттестовать характеристики дислокационных сегментов \mathbf{D}_1 и \mathbf{D}_2 . Оказалось, что и в этом случае, как и в диселениде и дителлуриде титана, дислокационный фрагмент петли представляет собой винтовую дислокацию в направлении $\mathbf{D}_1 = \mathbf{b}_1 = [110]$, дислокация $\mathbf{D}_2 = [010]$, параллельная краю ступеньки, преимущественно краевая, а именно 60° дислокация.

4. Обсуждение результатов

Как показали ТЭМ-исследования дихалькогенидов TiX_2 ($X = Se, Te, S$), в большинстве случаев методом газотранспортных реакций получены монокристаллы,

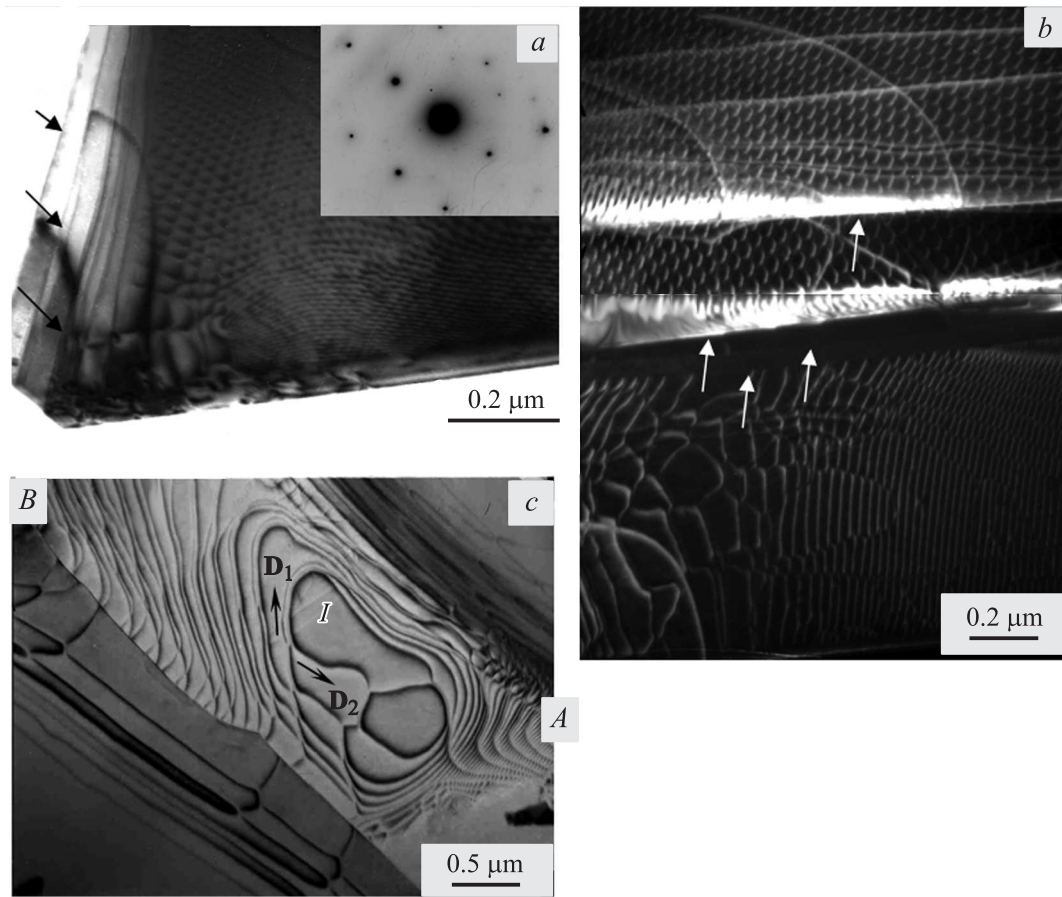


Рис. 6. Микроструктура дихалькогенида TiS_2 . *a* — СП-изображение микроструктуры вблизи двух граней монокристалла с несколькими ростовыми ступенями (указаны стрелками); *b* — ТП-изображение дислокационных сеток в рефлексе $\mathbf{g} = [121]$, $03 \text{ — } [135]$ (стрелки указывают ростовые ступени); *c* — СП-изображение с различной морфологией дислокационной структуры.

отвечающие гексагональной симметрии с ориентировкой $[001]$. При этом рост кристалла сопровождается образованием в его объеме достаточно большого количества ступенек, которые практически не вносят вклада в изменение ориентировки. Однако это обстоятельство является одной из основных причин высокой плотности дислокаций во всех трех дихалькогенидах. Известно [15], что при встрече в процессе роста двух практически параллельных кристалликов образуются дислокации на границе контакта, и на всех границах ростовых ступенек мы наблюдали образование дислокационных петель в параллельной базису плоскости. Анализ параметров дислокаций, векторов Бюргерса и их направлений подтверждает это и указывает на более высокие скорости распространения винтовых компонент по сравнению с краевыми для дислокационной петли. В результате типичным элементом микроструктуры являются группы протяженных, параллельных краевых или близких к такой ориентации дислокаций. Возможно, это является результатом послойного роста кристаллов, где скорость роста вдоль базисной плоскости намного превышает скорость роста в перпендикулярном направлении.

Конвекционные потоки или концентрационные градиенты, присутствие кристаллических включений во время роста кристалла могут служить источником упругих напряжений и, как следствие, причиной образования дислокаций. Достаточно часто такими местами являются грани кристалла, о чем можно судить по образованию дислокационных петель на краях тонких пленок. Как показали наши исследования, все проанализированные дислокации, дислокационные сетки залегают в параллельных плоскостях базиса, который является основной плоскостью скольжения, что характерно для большинства слоистых структур [16].

Исследованные дихалькогениды, как и многие другие слоистые соединения, имеют структуру иодида кадмия с ГПУ-решеткой, поэтому интересно сравнить полученные результаты с литературными данными. Формулу такой структуры можно записать в символах упаковки: $a\gamma b a \gamma b a \gamma b \dots$, где a , b — анионы X , а γ — катионы Me . Связь между двумя плотноупакованными соседними слоями $X-X$ слабее, чем между $Me-X$, что должно приводить к легкому скольжению и образованию частичных дислокаций с дефектом упаковки, не нарушая упаковку тройных узлов $X-Me-X$. Такие дислокации

были обнаружены в CdI_2 , SnS_2 , $SnSe_2$. С другой стороны, сообщается о существовании различных типов дислокаций в дихалькогенидах, базовые решетки которых близки к структуре CdI_2 : полные и диссоциированные с широкими дефектами упаковки в сульфиде MoS_2 , и дислокации, диссоциированные на несколько частичных в базисной плоскости теллурида ниобия [17]. В этой работе обсуждается наличие двух различных дислокаций со скольжением по X/X или Me/X . В первом случае ковалентные связи внутри слоев MeX_2 сохраняются, и тип дефекта рассматривается как дефект упаковки (ДУ) с малой энергией — следовательно, должны наблюдаться диссоциированные дислокации. Сдвиг Me/X приводит к упаковке с неправильным окружением атомов Me , т. е. к состоянию с высокой энергией ДУ.

Исходя из результатов наших исследований можно сделать заключение, что сдвиг в выбранных дихалькогенидах титана осуществляется в основном полными дислокациями, преимущественно краевыми или 60° . В [18] также подчеркивается, что при выращивании кристаллов CdI_2 из раствора наблюдаются в основном краевые дислокации, но расщепленные на частичные. В $TiTe_2$ кроме полных дислокаций такого типа наблюдались диссоциированные дислокации с дефектом упаковки между двумя частичными и растянутые узлы (рис. 6). Можно отметить влияние самого халькогена на энергию дефекта упаковки, которое сильнее всего выражено для Te . Наблюдение только полных дислокаций в $TiSe_2$ указывает на высокую энергию дефекта упаковки в этом соединении.

Несмотря на то что основой тонкой микроструктуры дихалькогенидов служат протяженные краевые и 60° дислокации, мы наблюдали большое количество дислокационных сеток с регулярными и неправильными ячейками и очень сложной морфологией. Объяснение этому мы находим в значительном количестве ростовых ступенек и даже островков, когда дислокации с разными векторами Бюргерса типа $\langle 110 \rangle$, испущенные от концентраторов напряжений на разных гранях, но в одной плоскости базиса, пересекаются под тупым (или 60°) углом и вступают в реакцию. Наложение таких сеток по толщине кристалла дает сложную картину для наблюдения.

5. Заключение

Во всех изученных соединениях TiX_2 ($X = S, Se, Te$) наблюдается схожая дислокационная структура, состоящая из комбинации дислокационных сеток, прямых дислокаций, имеющих преимущественно краевую природу, и дислокационных петель или полупетель, имеющих преимущественно винтовую составляющую. Отсутствие взаимодействия между этими сетками свидетельствует о том, что они расположены пространственно в различных областях кристалла. Очевидно, что области, содержащие дислокации, имеющие винтовую составляющую, должны

обладать свойствами, более близкими к трехмерным по сравнению с областями, содержащими преимущественно краевые дислокации. Наличие отмеченного в настоящей работе турбостратного разупорядочения макроскопических пакетов элементарных слоев $X-Ti-X$ и наблюдавшееся в [10] скольжение таких пакетов друг относительно друга при механическом нагружении указывает, по нашему мнению, на то, что областями макроскопических пакетов являются области, содержащие винтовые дислокации. Границами же между ними являются области со строго краевыми дислокациями. Это позволяет понять, почему тонкие фольги слоистых кристаллов, близких по структуре к CdI_2 , никогда не показывают анизотропии электрических свойств в направлениях вдоль и поперек базисной плоскости. Это может быть связано с шунтирующим действием винтовых дислокаций, присутствующих именно в таких, высоко совершенных кристаллах.

Отмеченное присутствие в $TiTe_2$ диссоциированных дислокаций, не наблюдавшихся в TiS_2 и $TiSe_2$, может свидетельствовать в пользу высокой энергии образования полной дислокации, значительно превосходящей эту величину для других членов ряда. На первый взгляд, результат выглядит парадоксальным. Действительно, получается, что жесткость решетки увеличивается одновременно с ростом расстояния между слоями $X-Ti-X$, что, казалось бы, должно обеспечивать повышение степени двумерности, ослаблять межслоевое взаимодействие и давать совершенно противоположный результат. Однако выполненный в [19] анализ энергии межслоевого взаимодействия $TiSe_2$ и $TiTe_2$ дает ключ к пониманию этого эффекта. Действительно, увеличение размера атома халькогена приводит к росту межслоевого расстояния, однако протяженность p -орбиталей халькогена растет быстрее. А поскольку именно эти орбитали обеспечивают химическую связь слоев $X-Ti-X$ между собой [20,21], ясно, что увеличение размера халькогена должно приводить к усилению связи между элементарными слоями и снижению степени двумерности материала. Кроме того, поскольку энергия дефекта упаковки обратно пропорциональна межатомному расстоянию, которое максимально в $TiTe_2$, именно для $TiTe_2$ наиболее вероятно наличие расщепленных дислокаций.

Авторы выражают благодарность Л.Е. Карькиной за ценные рекомендации и помощь в обсуждении работы.

Список литературы

- [1] J.A. Wilson, F.J. Di Salvo, S. Mahajan. *Adv. Phys.* **24**, 1 (1974).
- [2] В.Л. Калихман, Я.С. Уманский. *УФН* **108**, 503 (1972).
- [3] F. Jellinek. *J. Less-Common Met.* **4**, 9 (1962).
- [4] *Intercalation chemistry* / Eds M.S. Whittingham, A.J. Jacobson. Acad. Press, London (1982).
- [5] M.V. Dines. *Science* **188**, 1210 (1975).
- [6] А.Н. Титов, О.Н. Суворова, С.Ю. Кетков, С.Г. Титова, А.И. Меренцов. *ФТТ* **48**, 1385 (2006).

- [7] T. Hibma. Intercalation chemistry / Eds M.S. Wittingham, A.J. Jacobsen. Acad. Press, London (1982). P. 285.
- [8] F. Gronvold, F.J. Langmyhr. Acta Chem. Scand. **15**, 1949 (1961).
- [9] П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Мир, М. (1968). 576 с.
- [10] P. Panfilov, A.N. Titov. Int. J. Fracture **128**, 153 (2004).
- [11] Л.М. Утевский. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. Металлургия, М. (1973). 584 с.
- [12] Г. Томас, М.Дж. Гориндж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. Наука, М. (1983). 320 с.
- [13] Л.Е. Карькина, М.В. Пономарев, О.В. Антонова, Е.И. Тейтель. ФММ *11*, 173 (1991).
- [14] А.А. Предводителев, О.А. Троицкий. Дислокации и точечные дефекты в гексагональных металлах. Атомиздат, М. (1973).
- [15] Ж. Фридель. Дислокации. Мир, М. (1967). 628 с.
- [16] С. Амелинкс. Методы прямого наблюдения дислокаций. Мир, М. (1968). 438 с.
- [17] J. van Landuyt, G. Remaut, S. Amelinckx. Phys. Status Solidi **41**, 271 (1970).
- [18] V.K. Agrawal, G.C. Trigunayat. Acta Cryst. A **25**, 401 (1969).
- [19] В.Г. Плещев, А.Н. Титов, С.Г. Титова. ФТТ **45**, 409 (2003).
- [20] O. Anderson, R. Manzke, M. Skibowski. Phys. Rev. B **55**, 2188 (1985).
- [21] D. Straub, M.S. Skibowski, F.J. Himpsel, W. Drube. Phys. Rev. B **31**, 8254 (1985).