Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

### Перевалова Александра Николаевна

# ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ПОЛУМЕТАЛЛОВ WTe<sub>2</sub> И MoTe<sub>2</sub>

1.3.8. Физика конденсированного состояния

## ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель доктор физико-математических наук Марченков Вячеслав Викторович

Екатеринбург – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ЗВЕДЕНИЕ	5
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИА.	ЛЫ:
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА	12
1.1 Топологические материалы	12
1.2 Топологические полуметаллы	15
1.3 Вейлевские полуметаллы	16
1.4 Структура топологических вейлевских полуметаллов	
1.4.1 Особенности кристаллической структуры и структурные фазс	вые
переходы	19
1.4.2 Особенности электронной структуры	
1.5 Электронные свойства вейлевских полуметаллов	24
1.5.1 Электросопротивление	25
1.5.2 Гальваномагнитные свойства	27
1.5.3 Оптические свойства	
1.6 Методы получения топологических полуметаллов	
1.7 Постановка задачи	
ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	42
2.1 Рост монокристаллов WTe2 и MoTe2	
2.1.1 Выращивание монокристаллов WTe2 и MoTe2 мето	дом
химического газового транспорта	
2.1.2 Закалка монокристаллов МоТе <sub>2</sub>	
2.2 Аттестация монокристаллов WTe2 и MoTe2	
2.2.1 Рентгеноструктурный анализ	
2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия и анализ химичест	кого
состава	
2.3 Методика измерения электросопротивления и гальваномагнит	ных
свойств	

	2.3.1	Электро-, магнитосопротивление и сопротивление Холла	. 49
	2.3.2	Оценка концентрации и подвижности носителей тока с помощью	
		измерений эффекта Холла	. 52
	2.4 Метс	од Битти для изучения оптических свойств	. 54
3	ЭЛЕК	ТРОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА WTe <sub>2</sub>	. 56
	3.1 Элек	тронные транспортные свойства WTe <sub>2</sub>	. 56
	3.1.1	Температурные зависимости электросопротивления	. 56
	3.1.2	Температурные зависимости сопротивления (проводимости) в	
		магнитном поле	. 61
	3.1.3	Оценка длины свободного пробега носителей тока	. 68
	3.1.4	Полевые зависимости магнитосопротивления и сопротивления	
		Холла	.71
	3.1.5	Оценка концентрации и подвижности носителей заряда и их	
		зависимость от температуры	. 74
	3.2 Опти	ческие свойства	. 75
	3.2.1	Комплексная диэлектрическая проницаемость	. 76
	3.2.2	Оптическая проводимость и отражательная способность	. 77
	3.3 Вывс	оды	. 78
4	ЭЛЕК	ТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ, ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ И	
	ОПТИ	ЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА МоТе <sub>2</sub> . РОЛЬ	
	ЗАКА	ЛКИ В ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ	. 80
	4.1 Элек	тросопротивление и гальваномагнитные свойства МоТе <sub>2</sub> до и после	
	закал	іки	. 80
	4.1.1	Изменение величины и вида температурных зависимостей	
		электросопротивления после закалки	. 80
	4.1.2	Температурные зависимости сопротивления в магнитном поле	. 83
	4.1.3	Оценка длины свободного пробега носителей тока	. 84
	4.1.4	Полевые зависимости магнитосопротивления и сопротивления	
		Холла	. 85

4.1.5 Оценка концентрации и подвижности носителей заряда и их	
зависимость от температуры	87
4.2 Оптические свойства. Роль закалки в их формировании	90
4.2.1 Комплексная диэлектрическая проницаемость	91
4.2.2 Оптическая проводимость и отражательная способность	92
4.3 Выводы	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	96
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	98
БЛАГОДАРНОСТИ 10	03
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 10	04

#### ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. В настоящее время поиск и изучение новых топологических материалов являются важными задачами физики конденсированного состояния. Недавние теоретические исследования показали [1], что более 27% всех материалов в природе могут быть топологическими. Можно предположить, что их топологическая классификация еще далека от завершения. Наиболее известными видами топологических материалов являются топологические изоляторы и топологические полуметаллы. Последние включают в себя дираковские полуметаллы, вейлевские полуметаллы и полуметаллы с линиями узлов. Такие материалы обладают необычными свойствами как в объеме, так и на поверхности. В частности, вейлевские полуметаллы характеризуются наличием в объеме уникальных квазичастиц, безмассовых вейлевских фермионов, которые обладают высокой подвижностью и защищены топологически. Поверхностные состояния в таких материалах являются спин-поляризованными дугами Ферми. Исследование вейлевских полуметаллов представляет большой интерес не только с точки зрения фундаментальной науки, но и благодаря высокому потенциалу их использования в различных приложениях сверхбыстрой электроники и спинтроники.

В последние годы было обнаружено большое количество топологических полуметаллов, включая WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>, исследованы особенности их электронной структуры и продемонстрированы необычные физические свойства. Однако механизмы, приводящие к некоторым особенностям электронных характеристик таких материалов, до сих пор остаются неясными. Следовательно, требуется дальнейшая работа в этом направлении. Кроме того, интересно детально проследить взаимосвязь кристаллической структуры и электронных свойств таких материалов, поскольку некоторые из них, например, MoTe<sub>2</sub>, имеют несколько политипов, физические свойства которых сильно отличаются. Таким образом, большое значение имеет исследование структуры и электронных свойств топологических материалов, включая электро-, магнитотранспортные и оптические характеристики.

**Целью данной работы** является установление основных закономерностей поведения и взаимосвязи структурных, электро-, магнитотранспортных и оптических характеристик монокристаллов топологических вейлевских полуметаллов WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Провести аттестацию структуры исследуемых в работе монокристаллов WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>.

2. Исследовать электросопротивление и гальваномагнитные характеристики данных монокристаллов, описать характерные особенности их поведения и выявить возможные причины таких особенностей.

3. Получить новые экспериментальные данные об оптических свойствах исследуемых монокристаллов, в частности, о комплексной диэлектрической проницаемости, оптической проводимости и отражательной способности.

4. Проследить трансформацию кристаллической структуры и электронных свойств монокристалла MoTe<sub>2</sub> при переходе от полупроводниковой фазы к полуметаллической в результате закалки.

В качестве объектов исследования выбраны монокристаллы топологических вейлевских полуметаллов WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>, выращенные в ФГБУН Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

**Предметом исследования** являются структура, электросопротивление, гальваномагнитные и оптические свойства исследуемых монокристаллов.

Научную новизну работы определяют следующие результаты:

1. Установлено, что наблюдаемые при температурах от 2 до 15 К квадратичная температурная зависимость электросопротивления монокристалла WTe<sub>2</sub> в отсутствие магнитного поля, а также квадратичная температурная зависимость проводимости в магнитном поле связаны с рассеянием носителей тока

на поверхности, где имеет место интерференционный механизм рассеяния «электрон-фонон-поверхность».

2. Показано, что минимум на температурной зависимости сопротивления WTe<sub>2</sub> в магнитном поле, который характерен для компенсированных проводников с замкнутой поверхностью Ферми, вызван переходом от эффективно сильных к эффективно слабым магнитным полям.

3. Показано, что нелинейная полевая зависимость сопротивления Холла WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>, наблюдавшаяся ранее в монокристаллах чистого вольфрама, связана, наряду с известным механизмом компенсации/раскомпенсации электронных и дырочных носителей тока, с рассеянием электронов на поверхности.

4. Впервые проведен сравнительный анализ оптических спектров MoTe<sub>2</sub>, полученных до и после структурного фазового перехода из полупроводниковой модификации в полуметаллическую. Обнаружено улучшение проводящих свойств MoTe<sub>2</sub>, о чем свидетельствует рост мнимой части диэлектрической проницаемости и отражательной способности с уменьшением энергии падающей световой волны в инфракрасной области спектра.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в том, что получены новые данные об электронных характеристиках монокристаллов WTe<sub>2</sub> И MoTe<sub>2</sub>, которые позволяют сформировать более полную картину об электронной структуре и свойствах топологических полуметаллов, а также в интерпретации ряда особенностей поведения электронных свойств монокристаллов WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>, а именно: квадратичной температурной зависимости электросопротивления при низких температурах, минимума на температурной зависимости сопротивления в магнитном поле, нелинейной полевой зависимости сопротивления Холла. Полученные электронные характеристики и информация об их зависимости от внешних воздействий (температура, магнитное поле, термообработка) могут быть использованы при разработке различных датчиков и устройств на основе данных материалов, что определяет практическую значимость работы.

7

Методы исследования. Работа проведена с использованием современных хорошо апробированных экспериментальных методик. Аттестация выращенных методом химического газового транспорта монокристаллов проводилась с помощью рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Электросопротивление и гальваномагнитные характеристики измерены с использованием общепринятой четырехконтактной методики. Исследования оптических свойств проведены поляриметрическим методом Битти.

#### Положения, выносимые на защиту:

1. Обнаруженная при температурах от 2 до 15 К квадратичная температурная зависимость электросопротивления монокристалла WTe<sub>2</sub> связана с рассеянием носителей тока на поверхности, где имеет место интерференционный механизм рассеяния «электрон-фонон-поверхность».

2. Минимум на температурной зависимости сопротивления монокристалла WTe<sub>2</sub> в магнитном поле вызван переходом от эффективно сильных к эффективно слабым магнитным полям.

3. Нелинейная полевая зависимость сопротивления Холла монокристаллов WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub> связана, наряду с известным механизмом компенсации/раскомпенсации электронных и дырочных носителей заряда, с рассеянием носителей тока на поверхности.

4. Закалка МоТе<sub>2</sub> приводит к сильному изменению величины и вида температурной зависимости электросопротивления: вид зависимости изменяется с «полупроводникового» на «металлический», а величина электросопротивления 10 низких температурах уменьшается на порядков. Оптические при характеристики МоТе<sub>2</sub> претерпевают существенные изменения в результате закалки: рост мнимой части диэлектрической проницаемости и отражательной способности при энергиях менее 1,5 эВ. Это свидетельствует о появлении вклада в оптическое поглощение от свободных носителей и улучшении проводящих свойств.

8

Степень достоверности. Достоверность представленных экспериментальных данных обеспечена использованием апробированных методик, метрологически аттестованного оборудования, а также хорошей воспроизводимостью при проведении измерений на разных образцах одинакового состава. Результаты данного исследования хорошо согласуются с известными литературными данными, опубликованы в рецензируемых научных изданиях и обсуждались на российских и международных научных конференциях.

Личный вклад автора. Диссертационная работа выполнялась под научным д.ф.-м.н. В.В. Марченкова. Автор совместно руководством с научным руководителем участвовал в формулировке цели и постановке задач исследования, анализе и интерпретации полученных результатов. Личный вклад автора заключается в подготовке образцов к измерениям электросопротивления и свойств, измерении температурных зависимостей гальваномагнитных электросопротивления, обработке полученных экспериментальных данных и их представлении в виде докладов на научных школах и конференциях. Выращивание монокристаллов рентгеноструктурный анализ проводились к.ф.-м.н. И С.В. Наумовым в лаборатории магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН. Исследования микроструктуры поверхности методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеновский энергодисперсионный микроанализ осуществлялись автором совместно с к.ф.-м.н. Е.Б. Марченковой, а также с к.х.н. Е.И. Патраковым Центре коллективного пользования (ЦКП) «Испытательный в центр ИФМ УрО PAH. нанотехнологий перспективных материалов» И Электросопротивление и гальваномагнитные свойства были измерены совместно с к.ф.-м.н. С.М. Подгорных и д.ф.-м.н. В.Н. Неверовым в ЦКП ИФМ УрО РАН. Измерения оптических характеристик были проведены совместно с к.ф.-м.н. Е.И. Шредер и А.А. Махневым в лаборатории оптики металлов ИФМ УрО РАН. Публикации по теме диссертационной работы были подготовлены автором совместно с научным руководителем и соавторами.

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 10 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, а также в 16 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих российских и международных конференциях, школах и семинарах: XXXVIII совещание по физике низких температур (Москва – Ростов-на-Дону – Шепси, 17.09.2018-22.09.2018); XIX Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-19) памяти 15.11.2018-22.11.2018); VIII А.П. Танкеева (Екатеринбург, Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий» (Москва, 15.04.2019-20.04.2019); Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-25) (Крым, Севастополь, 19.04.2019-26.04.2019); VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2019) (Екатеринбург, 08.09.2019-13.09.2019); XX Юбилейная Всероссийская школа-семинар проблемам физики по конденсированного состояния вещества (СПФКС-20) (Екатеринбург, 21.11.2019-28.11.2019); 21 Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 25.11.2019-29.11.2019); XXIII Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников (Екатеринбург, 17.02.2020-22.02.2020); 7th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures "Saint Petersburg OPEN 2020" (Санкт-Петербург (онлайн-участие), 26.04.2020-30.04.2020); 22 Всероссийская научная молодежная конференция по полупроводников И наноструктур, полупроводниковой физике опто-И наноэлектронике (Санкт-Петербург (онлайн-участие), 23.11.2020-27.11.2020); INTERMAG2021 (Лион, Франция (онлайн-участие), 26.04.2021-30.04.2021); The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM 2021 (PM'21) (Познань, Польша (онлайн-участие), 28.06.2021-02.07.2021); 15th Joint MMM-Intermag Conference (Новый Орлеан, США (онлайн-участие), 10.01.2022-14.01.2022).

Связь работы с научными проектами и темами. Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (темы «Спин» № 122021000036-3 и «Электрон» № 122021000039-4) при частичной поддержке РФФИ (проекты № 20-32-90069 и № 17-52-52008), стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам (СП-2705.2022.1).

Соответствие паспорту научной специальности. Результаты, диссертационной работе, пункту представленные соответствуют 1 В «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, В зависимости от их химического, изотопного состава, Паспорта 1.3.8. Физика температуры И давления» специальности конденсированного состояния.

Структура и объем диссертационной работы. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка используемой литературы. Полный объем работы составляет 116 страниц, включая 56 рисунков, 1 таблицу, 23 формулы. Список литературы содержит 118 наименований.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА

#### 1.1 Топологические материалы

Обнаружение целочисленного квантового эффекта Холла положило начало новому направлению в физике конденсированного состояния, связанному с поиском, исследованием и классификацией топологических материалов. Данный эффект, впервые обнаруженный К. фон Клицингом, Г. Дордой и М. Пеппером в 1980 году [2], заключается в квантовании холловского сопротивления  $\rho_{xy}$  (или проводимости  $\sigma_{xy}$ ) двумерного электронного газа в условиях низких температур и сильных магнитных полей, когда на зависимости  $\rho_{xy}$  от напряженности магнитного поля *H* или концентрации носителей *n* появляются горизонтальные участки, на которых  $\rho_{xy} = \frac{1}{v} \frac{h}{e^2}$ , где *h* и *e* – фундаментальные постоянные: *h* – постоянная Планка, *e* – элементарный заряд электрона; v - целое число. Таким «плато» на зависимости  $\rho_{xy}$  соответствуют минимумы на зависимости сопротивления  $\rho_{xx}$ , где  $\rho_{xx}$  обращается в ноль [3-6]. В 1982 году Д. Таулесс с соавторами показали [7], что каждое состояние целочисленного квантового эффекта Холла связано с топологическим инвариантом, известным также как число Черна, который равен холловской проводимости в единицах  $e^2/h$ .

После открытия целочисленного квантового эффекта Холла были обнаружены различные типы топологических состояний, включая квантовый дробный эффект Холла [8], квантовый спиновый эффект Холла [9, 10], топологические изоляторы [11, 12] и топологические полуметаллы [13, 14]. Стремление исследователей получить новые топологические квантовые состояния в отсутствие внешнего магнитного поля привело к открытию топологических изоляторов. Топологическими изоляторами называют материалы, которые являются изоляторами или полупроводниками в объеме, но имеют бесщелевые краевые или поверхностные состояния с линейным законом дисперсии (конус Дирака). Такие состояния возникают благодаря инверсии зон в объеме в присутствии сильного спин-орбитального взаимодействия и защищены симметрией относительно обращения времени.

Рассмотрим обычный изолятор и топологический изолятор, которые имеют противоположные порядки зон (см. рисунок 1.1). В процессе изменения топологии от нетривиальной к тривиальной энергетическая щель закрывается на границе раздела. Следовательно, на поверхности топологического изолятора (или на границе с обычным изолятором) всегда существуют металлические состояния. Такие состояния устойчивы к немагнитным примесям из-за топологической защиты, что приводит к транспорту высокой подвижности без диссипации [15, 16].



Рисунок 1.1 – Схематическое изображение инверсии зон в объеме топологического изолятора и металлических состояний на границе топологического изолятора и обычного изолятора [16]

Фаза двумерного топологического изолятора была впервые теоретически предсказана, а затем реализована экспериментально в квантовых ямах HgTe/CdTe [10, 17]. Свойства трехмерного топологического изолятора были предсказаны [18] и экспериментально обнаружены [19] в твердом расплаве  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  при определенных значениях параметра *x*. В 2009 году было открыто второе поколение трехмерных топологических изоляторов в материалах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [20, 21]. Схематическое изображение зонной структуры топологических материалов представлено на рисунке 1.2. Инвертированные валентная зона и зона проводимости, как правило, вырождены в точках пересечения, если спинорбитальное взаимодействие отсутствует или пренебрежимо мало. Такие точки обычно образуют узловые линии или кольца. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к образованию энергетических щелей в точках пересечения и появлению различных топологических фаз. Отсутствие точек пересечения в объемной зоне соответствует топологическим изолирующим состояниям. Некоторые точки могут оставаться вырожденными, что характерно для топологических полуметаллов [16, 22], исследованию которых и посвящена данная работа.



Surface Fermi arc

Рисунок 1.2 – Схематическое изображение зонной структуры топологических материалов. Перекрывающиеся вследствие инверсии зон валентная зона и зона проводимости могут образовывать узловую линию (штриховая линия) в отсутствие спин-орбитального взаимодействия. Если спинорбитальное взаимодействие приводит к открытию щели для всей узловой линии, образуется топологический изолятор с поверхностными состояниями дираковского типа (черные линии). Если некоторые отдельные точки в узловой линии или рядом с ней остаются вырожденными (черные кружки), образуется топологический полуметалл, например, полуметалл Вейля. На поверхности полуметалла Вейля существуют дуги Ферми (черная кривая), соединяющие две точки Вейля на поверхности Ферми [16]

#### 1.2 Топологические полуметаллы

В последние годы было открыто большое количество различных топологических полуметаллов [13, 14, 23-26]. Их можно разделить на три основные группы: вейлевские полуметаллы, дираковские полуметаллы и топологические полуметаллы с линиями узлов.

В дираковских и вейлевских полуметаллах две двукратно вырожденные зоны или две невырожденные зоны пересекаются друг с другом в особых точках или узлах вблизи уровня Ферми, образуя четырехкратно вырожденные точки Дирака или двукратно вырожденные точки Вейля, и линейно расходятся во всех трех направлениях импульса (рисунок 1.3). Соответствующие им низкоэнергетические возбуждения ведут себя аналогично фермионам Дирака и Вейля в физике высоких энергий. Точку Дирака можно рассматривать как комбинацию двух точек Вейля противоположной киральности. Поскольку в общем случае пара таких узлов Вейля нестабильна и может аннигилировать, для реализации стабильной фазы дираковского полуметалла необходимы дополнительные условия по симметрии кристаллической структуры [26]. Типичными представителями полуметаллов Дирака являются Na<sub>3</sub>Bi [27] и Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [28].



Рисунок 1.3 – Схематическое изображение зонной структуры массивных дираковских фермионов (а) со щелью Δ, «безмассовых» дираковских (б) и вейлевских (в) фермионов. Кривые, состоящие из сплошных и пунктирных линий, представляют собой дважды вырожденные зоны, а только из сплошных или пунктирных – невырожденные [29]

Если зоны пересекаются вдоль линий в импульсном пространстве, то такие материалы называют топологическими полуметаллами с линиями узлов. Пересечения могут иметь различные конфигурации, образуя линии или замкнутые петли в зоне Бриллюэна. Примерами таких материалов являются семейство ZrSiS [30], а также PtSn<sub>4</sub> [31].

#### 1.3 Вейлевские полуметаллы

В 1928 году П. Дирак предложил волновое уравнение, которое описывает поведение всех массивных фермионов, включая электрон, которое в случае кристалла может быть записано в виде [26]

$$H_D \psi = E \psi; \ H_D = \begin{pmatrix} v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{k} & m^* v_F^2 \\ m^* v_F^2 & -v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{k} \end{pmatrix}, \tag{1.1}$$

где  $\mathbf{k} = (k_x; k_y; k_z)$  – волновой вектор,  $v_F$  – фермиевская скорость,  $\boldsymbol{\sigma}$  здесь – матрицы Паули,  $m^*$  – эффективная масса частицы.

Спустя год немецкий математик Г. Вейль представил частное решение уравнения Дирака для безмассовых фермионов с определенной киральностью

$$H_{+} = \pm v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{k}, \tag{1.2}$$

где знак «±» означает, что безмассовые фермионы Вейля распространяются параллельно или антипараллельно своему спину, что соответствует разной киральности: правой (+1) и левой (-1). Гамильтониан имеет два собственных значения  $E = \pm v_F |k|$ . Это означает, что спектр гамильтониана Вейля бесщелевой, и две невырожденные зоны с линейной дисперсией пересекаются при k = 0 и формируют двукратно вырожденную точку, называемую узлом Вейля. Квазичастицы вблизи точки Вейля ведут себя аналогично безмассовым фермионам Вейля, а материалы с такими квазичастицами называют топологическими полуметаллами Вейля [26, 32, 33]. Вейлевские полуметаллы могут быть охарактеризованы топологическим инвариантом, называемым числом Черна или киральным зарядом, который представляет собой интеграл кривизны Берри по замкнутой поверхности Ферми. Отсутствие глобальной запрещенной зоны из-за наличия узлов Вейля не позволяет определить топологический инвариант для всей трехмерной объемной зоны Бриллюэна. Следовательно, он определяется на двумерной замкнутой поверхности, которая заключает в себе один узел Вейля в импульсном пространстве

$$C_{\Pi\Phi}^{\pm} = \frac{1}{2\pi} \oint_{\Pi\Phi} \boldsymbol{\Omega}_{\pm}(\boldsymbol{k}) \cdot dS = \pm 1, \qquad (1.3)$$

где  $\Omega_{\pm}(k) = \nabla_k \times A_{\pm}(k) = \mp \frac{k}{2|k|^3}$  – кривизна Берри ( $A_{\pm}(k)$  – связность Берри). Согласно уравнению (1.3), узел Вейля представляет собой источник или сток кривизны Берри, которая является аналогом магнитного поля, но определяется в обратном пространстве. Такие узлы можно рассматривать как магнитные монополь и антимонополь в *k*-пространстве. Точки Вейля всегда существуют парами киральности, поскольку противоположной суммарный заряд монополей, интегрированный по зоне Бриллюэна, должен быть равен нулю (теорема Нильсена-Ниномии). Следовательно, единственный способ избавиться от точек Вейля, не нарушая закона сохранения заряда, - аннигилировать их попарно, что может произойти только в случае, если их удастся переместить в одну точку в kпространстве. Таким образом, узлы Вейля устойчивы до тех пор, пока они остаются разделенными в обратном пространстве [13, 26, 32, 33].

Подобно топологическим изоляторам, на поверхности полуметаллов Вейля имеются бесщелевые состояния, которые топологически защищены киральным зарядом, связанным с узлами Вейля в объеме. Эти поверхностные состояния называют дугами Ферми. Они представляют собой незамкнутые линии в *k*-пространстве, соединяющие проецируемые на поверхность точки Вейля противоположной киральности, и схематически изображены на рисунке 1.4 [13, 14, 26, 34].



Рисунок 1.4 – Схематическое изображение зонной структуры полуметалла Вейля со спин-поляризованными поверхностными состояниями в виде дуг Ферми, соединяющих проекции двух узлов Вейля с противоположной киральностью. Конусы Вейля в объеме и точки их проекций на поверхности красного и синего цвета соответствуют разным киральностям. Красные стрелки указывают на спиновую текстуру дуг Ферми [34]

Известно, что узлы Вейля могут наблюдаться только в материалах, в которых отсутствует симметрия по отношению к пространственной инверсии или симметрия по отношению к обращению времени [13, 14, 26]. Первое экспериментальное подтверждение существования фазы вейлевского полуметалла было осуществлено на нецентросимметричных монокристаллах семейства TaAs (TaAs, TaP, NbAs, NbP) в 2015 году [35-37]. Наличие фазы полуметалла Вейля, в которой отсутствует симметрия по отношению к обращению времени, было теоретически предсказано и экспериментально подтверждено BO многих магнитных соединениях. Неполный список включает сплавы Гейслера на основе кобальта Co<sub>2</sub>YZ (У - переходные металлы; Z - элементы III-V групп главной подгруппы таблицы Менделеева) [38, 39] и неколлинеарные антиферромагнетики MnSn<sub>3</sub> и MnGe<sub>3</sub> [40].

Особый тип пересечения зон с сильно наклоненным вдоль определенного направления k конусом Вейля (см. рисунок 1.5) был предсказан авторами работы [41]. Квазичастичные возбуждения вблизи такого конуса Вейля называются фермионами Вейля II типа. Вместо точечной поверхности Ферми, характерной для конуса Вейля I типа, узел Вейля II типа представляет собой точку касания

электронного и дырочного листов. Теоретически предсказано и экспериментально подтверждено, что слоистые дихалькогениды переходных металлов WTe<sub>2</sub> [41-44], MoTe<sub>2</sub> [45-48] и трехкомпонентное соединение Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>Te<sub>2</sub> [49, 50] являются полуметаллами Вейля II типа.



Рисунок 1.5 – Виды вейлевских полуметаллов: (а) I тип, для которого поверхность Ферми представляет собой точку; (б) II тип, где узел Вейля представляет собой точку касания электронного и дырочного листов поверхности Ферми. Серая плоскость соответствует положению уровня Ферми [41]

#### 1.4 Структура топологических вейлевских полуметаллов

Поскольку настоящая работа посвящена исследованию особенностей электронных свойств топологических полуметаллов WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>, в этом разделе рассмотрены особенности кристаллической и электронной структуры данных соединений.

# 1.4.1 Особенности кристаллической структуры и структурные фазовые переходы

WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub> относят к большой группе материалов – дихалькогенидам переходных металлов – с общей химической формулой *MX*<sub>2</sub> (*M* – переходный

металл IV-VII групп, X – халькоген (Te, Se, S)). Данные соединения характеризуются квазидвумерной кристаллической структурой, поскольку состоят из слоев, каждый из которых представляет собой сэндвич X - M - X. Связь между атомами металла и халькогена в сэндвиче является преимущественно ковалентной. Между такими трехслойными блоками действуют слабые Ван-дер-Ваальсовы силы. В зависимости от относительного расположения двух плоскостей X-атомов внутри блока X - M - X, а также в зависимости от упаковки сэндвичей  $MX_2$  в кристалле вдоль оси *c*, перпендикулярной слоям, многие слоистые дихалькогениды переходных металлов существуют в нескольких модификациях [51, 52].

МоТе<sub>2</sub> может кристаллизоваться в одну из трех фаз: 2H ( $\alpha$ -фаза), 1T'( $\beta$ -фаза) и T<sub>d</sub>, – схематические изображения кристаллической структуры которых представлены на рисунке 1.6(а). В зависимости от условий синтеза (см. фазовую диаграмму на рисунке 1.6(б)) МоТе<sub>2</sub> можно получить в гексагональной (2H) или моноклинной (1Т') фазе. 2H-фаза (пространственная группа P6<sub>3</sub>/mmc) является полупроводниковой, в которой атом Мо имеет тригональную призматическую координацию с атомами Те. В полуметаллической 1Т'-фазе, которая принадлежит центросимметричной пространственной группе  $P2_1/m$ , атомы Мо имеют октаэдрическую координацию с атомами Те, но смещены от центра октаэдров, что приводит к зигзагообразным цепочкам Мо вдоль оси *b*. Связь между смещенными атомами Мо гофрирует листы Те и искажает октаэдры, заставляя ось с наклоняться под углом 93,55° [45, 48, 53-56]. В работе [54] сообщается об индуцированном температурой фазовом переходе МоТе<sub>2</sub> из высокотемпературной 1Т'-фазы в низкотемпературную T<sub>d</sub>-фазу при температуре, находящейся в интервале от 240 до 260 К. Т<sub>d</sub>-фаза имеет аналогичную кристаллическую структуру в плоскости слоев, что и 1Т'-фаза, но отличается вертикальной упаковкой (90°) и принадлежит к нецентросимметричной пространственной группе *Pmn2*<sub>1</sub>. В отличие от MoTe<sub>2</sub>, WTe<sub>2</sub>, как правило, существует в T<sub>d</sub>-фазе даже при комнатной температуре. Переход от T<sub>d</sub>- к 1Т'-фазе наблюдался в WTe<sub>2</sub> под давлением более 6 ГПа [57]. Именно в T<sub>d</sub>-фазе WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub> нарушена симметрия по отношению к пространственной инверсии, и могут содержаться топологические вейлевские состояния.



Рисунок 1.6 – (а) Кристаллическая структура различных фаз МоТе<sub>2</sub>: 2H (α-фаза) – гексагональная структура; 1T'(β-фаза) – моноклинная структура; T<sub>d</sub> – орторомбическая структура (синие кружки - атомы Мо, желтые - атомы Te) [53]. (б) Фазовая диаграмма МоТе<sub>2</sub> [56]

#### 1.4.2 Особенности электронной структуры

Электронная структура топологических материалов активно исследуется различными современными методами. Теоретические расчеты из первых принципов позволяют предсказывать наличие топологических фаз в различных материалах путем вычисления топологических инвариантов и топологических

поверхностных состояний. Основным инструментом для экспериментального определения топологически нетривиальных состояний в материалах является фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением (Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES)), которая дает возможность напрямую исследовать трехмерную зонную структуру. Поскольку поверхностные состояния полуметаллов Вейля поляризованы по спину, дуги Ферми обладают спиновой текстурой, которая может быть непосредственно обнаружена с помощью ARPES со спиновым разрешением.

Первым теоретически предсказанным кандидатом на роль полуметалла Вейля II типа был WTe<sub>2</sub>. Было показано [41], что в объеме WTe<sub>2</sub> имеются восемь точек Вейля, и продемонстрированы соответствующие дуги Ферми (см. рисунок 1.7(а) и (б)). Существует несколько экспериментальных работ, включая [42, 43, 58], где были сделаны попытки идентифицировать поверхностные дуги Ферми в WTe<sub>2</sub>, но их результаты неоднозначны. Подтвердить существование нетривиальных поверхностных состояний в WTe<sub>2</sub> удалось авторам работы [44], где методами фотоэмиссионной спектроскопии разрешением с угловым И спиновым разрешением были исследованы зонные структуры поверхностей (001) и (001) монокристалла WTe<sub>2</sub> (см. рисунок 1.7(в)), и показано, что на обеих поверхностях наблюдаются дуги Ферми (A1 и B1 на рисунке 1.7(в)), которые, как было выявлено путем сравнения спин-поляризованных спектров, являются поверхностными состояниями.

Соединение  $T_d$ -Мо $Te_2$  по аналогии с  $WTe_2$  также было предложено в качестве кандидата в полуметаллы Вейля II типа [45, 46]. Рассчитанная электронная зонная структура MoTe<sub>2</sub> показана на рисунке 1.8(а). Электронные и дырочные зоны касаются друг друга при энергии 6 мэВ (обозначены как W1) и 59 мэВ (обозначены как W2) выше энергии Ферми  $E_F$ , образуя четыре пары точек Вейля II типа с киральными зарядами ±1, как показано на рисунке 1.8(б). Следовательно, на поверхности (001) ожидается возникновение дуг Ферми, соединяющих проекции точек Вейля W1 и W2 с противоположной киральностью, как показано на рисунке 1.8(в). Экспериментально трудно отличить поверхностные дуги Ферми от

тривиальных поверхностных состояний или проецируемых объемных состояний, поскольку они втиснуты в узкую щель между проецируемыми на поверхность объемными электронными и дырочными листами (рисунок 1.8(г)) [26]. Авторы работы [48] подтвердили существование дуг Ферми на поверхности (001) монокристалла МоТе<sub>2</sub> (см. рисунок 1.8(д)) путем выполнения ARPES.



Рисунок 1.7 – (а) Зонная структура WTe<sub>2</sub>, рассчитанная вдоль направления *K-K*'и включающая два типа точек Вейля, координаты которых обозначены в единицах обратной решетки. (б) Поверхность Ферми поверхности (001) монокристалла WTe<sub>2</sub> и дуга Ферми, соединяющая дырочные и электронные листы. Зелеными крестиками отмечены позиции точек Вейля [41]. (в) Поверхности Ферми и дисперсия зон, полученные методом ARPES для поверхностей (001) (тип A) и (001) (тип B) монокристалла WTe<sub>2</sub> [44]



Рисунок 1.8 – (а) Зонная структура МоТе<sub>2</sub>, рассчитанная вдоль направления *К-К*' и включающая два типа точек Вейля. (б) Трехмерная объемная зона Бриллюэна и поверхностная (001) зона Бриллюэна МоТе<sub>2</sub>. Точки Вейля с положительными и отрицательными киральными зарядами отображаются зелеными и серыми кружками соответственно [45]. (в) Рассчитанный зонный спектр МоТе<sub>2</sub> при  $E_F$  + 5 мэВ. (г) Рассчитанный зонный спектр МоТе<sub>2</sub> при  $E_F$ . Белым пунктирным прямоугольником выделена область, показанная на рисунке 1.8(в). (д) Зонный спектр МоТе<sub>2</sub>, измеренный методом ARPES при  $E_F$  [48]

#### 1.5 Электронные свойства вейлевских полуметаллов

Особенности электронной структуры топологических материалов находят отражение в их электронных свойствах и приводят к ряду необычных эффектов. В

связи с этим измерение транспортных, а также оптических свойств представляет собой эффективный способ исследования таких материалов, дополняя прямое наблюдение нетривиальной топологии зонной структуры с помощью ARPES. В данном разделе рассмотрены особенности электронного транспорта и оптических свойств вейлевских полуметаллов.

#### 1.5.1 Электросопротивление

Поскольку для топологических полуметаллов характерен «металлический» вид температурной зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  (см., например, работы [59-61]), рассмотрим особенности поведения  $\rho(T)$  для случая металлов.

Известно [62, 63], что характер зависимости  $\rho(T)$  в металлах определяется зависимостью от температуры длины свободного пробега *l*, которая обратно пропорциональна числу актов рассеяния  $N_{\text{pacc}}$ . Основными механизмами рассеяния являются: 1) столкновения электронов друг с другом; 2) столкновения электронов с фононами; 3) столкновения электронов с примесными атомами и другими дефектами кристаллической решетки; 4) столкновения электронов с поверхностью. Если первые два механизма имеют место в идеальном кристалле, то третий механизм характерен для дефектных кристаллов и является причиной остаточного сопротивления. Как правило, вклад, обусловленный электрон-электронным

$$\rho_{\Im\Im} \approx \frac{m^*}{ne^2} \frac{E_F}{\hbar} \left(\frac{T}{E_F}\right)^2,\tag{1.4}$$

где *n* – концентрация электронов, ћ – приведенная постоянная Планка. Этот вклад может наблюдаться при температурах ниже ~10-15 К. При более высоких температурах должен преобладать механизм электрон-фононного рассеяния, который при  $T \ll \Theta_{\rm D}$  ( $\Theta_{\rm D}$  - температура Дебая) приводит к появлению вклада в электросопротивление  $\rho_{ij} \sim T^5$ , а при температуре, сравнимой с  $\Theta_{\rm D}$ , – к вкладу

 $\rho_{\phi} \sim T$ . Кроме того, в чистых металлах в области низких температур, когда выполняется условие  $l \geq d$ , где d – толщина образца, существенную роль могут играть столкновения электронов с поверхностью образца (размерный эффект) [63-67].

Особенностью температурной зависимости электросопротивления ряда топологических полуметаллов, включая WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>, является квадратичный характер зависимости  $\rho(T)$ , наблюдаемый в широком интервале температур от 2 до ~50 – 70 К [59, 60, 68, 69]. В качестве примера на рисунке 1.9(а) представлен график зависимости  $\rho(T)$  монокристалла МоТе<sub>2</sub> в интервале температур от 1,7 до 340 К, приведенный в работе [59]. Видно (см. рисунок 1.9(б)), что ниже 50 К такая зависимость описывается функцией вида  $\rho = \rho_0 + AT^2$ , где  $\rho_0$  – остаточное  $A = 1,54 \cdot 10^{-8} \text{ Om} \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-2}.$ сопротивление, Как правило, квадратичный ПО температуре вклад в электросопротивление WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub> связывают с электронэлектронным рассеянием. В то же время представляет интерес поиск других возможных механизмов рассеяния, приводящих к квадратичной температурной зависимости электросопротивления в данных материалах.



Рисунок 1.9 – (а) Температурная зависимость электросопротивления МоТе<sub>2</sub>. Гистерезис на кривой *ρ*(*T*) связан со структурным фазовым переходом от β-МоТе<sub>2</sub> к T<sub>d</sub>-MoTe<sub>2</sub>. (б) Зависимость разности *ρ*-*ρ*<sub>0</sub> от квадрата температуры [59]

#### 1.5.2 Гальваномагнитные свойства

Электронный транспорт в топологических полуметаллах, как правило, сильно зависит от внешнего магнитного поля. Кинетические явления, связанные с воздействием магнитного поля на электрические свойства проводников, называют гальваномагнитными. К ним относятся магнитосопротивление и эффект Холла.

#### 1.5.2.1 Магнитосопротивление

*Магнитосопротивление*. Большинство топологических полуметаллов обладает большим магнитосопротивлением, которое, когда магнитное поле направлено перпендикулярно электрическому току, может достигать (10<sup>3</sup>-10<sup>6</sup>) % при низких температурах в поле 9 Тл без каких-либо признаков насыщения [32]. Как правило, оно рассчитывается по формуле

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_{xx}(B) - \rho(0)}{\rho(0)} \cdot 100\%, \tag{1.5}$$

где  $\rho_{xx}(B)$  – сопротивление в магнитном поле,  $\rho(0)$  – электросопротивление в отсутствие поля. В частности, большое магнитосопротивление было обнаружено в топологических полуметаллах Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [70], PtSn<sub>4</sub> [61], TaAs [71], WTe<sub>2</sub> [72] и MoTe<sub>2</sub> [56]. В работе [72] еще до обнаружения фазы вейлевского полуметалла сообщалось об очень большом ненасыщающемся положительном магнитосопротивлении при низких температурах в WTe<sub>2</sub>: 452 700 % при 4,5 К в магнитном поле 14,7 Тл и 13 · 10<sup>6</sup> % при 0,53 К в магнитном поле 60 Тл. В качестве примера на рисунке 1.10 приведена полевая зависимость магнитосопротивления WTe<sub>2</sub>, представленная в работе [72]. Авторы работы [56] наблюдали большое магнитосопротивление в объемном кристалле полуметаллического МоTe<sub>2</sub>, которое достигало 1,6 · 10<sup>4</sup> % при температуре 1,8 К в поле 14 Тл.



Рисунок 1.10 – Полевая зависимость магнитосопротивления WTe<sub>2</sub> в интервале полей от 0 до 9 Тл при различных температурах (указаны в Кельвинах). Верхняя вставка: полевые зависимости магнитосопротивления при более высоких температурах. Нижняя вставка: квантовые осцилляции магнитосопротивления при 4,5 К [72]

Происхождение необычно большого магнитосопротивления В топологических полуметаллах активно исследуется. В качестве возможного механизма, приводящего к большому магнитосопротивлению в WTe<sub>2</sub>, была предложена электронно-дырочная компенсация [72], что было подтверждено экспериментальными результатами, полученными с помощью ARPES [73] и измерений квантовых осцилляций [74]. О связи поведения магнитосопротивления с топологическими аспектами упоминается в работе [70], авторы которой высказали предположение, что в дираковском полуметалле Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> обратное рассеяние в отсутствие магнитного поля сильно подавляется некоторыми защитными механизмами, связанными с нетривиальной топологией зонной структуры данного соединения, но значительно усиливается магнитным полем, что приводит к очень большому магнитосопротивлению.

*Минимум на температурной зависимости сопротивления в магнитном поле.* Особенностью топологических полуметаллов с большим магнитосопротивлением является появление минимума на температурной зависимости сопротивления в магнитном поле. На рисунке 1.11 приведена зависимость  $\rho(T)$  монокристалла WTe<sub>2</sub> в различных магнитных полях от 0 до 14,5 Tл, представленная в работе [72]. Видно, что приложенное внешнее магнитное поле приводит к появлению минимума на зависимости  $\rho(T)$ . Температура  $T^*$ , при которой сопротивление является минимальным, соответствует температуре, при которой «включается» большое магнитосопротивление. Поэтому такое поведение сопротивления в магнитном поле называют эффектом «включения». Аналогичное поведение сопротивления в магнитном поле также наблюдали и в других топологических полуметаллах, в частности, в монокристаллах MoTe<sub>2</sub> [68] и PtSn<sub>4</sub> [61].



Рисунок 1.11 – Температурные зависимости сопротивления WTe<sub>2</sub> в магнитном поле, величина которого в Tл указана рядом с соответствующей кривой  $\rho(T)$ . На верхней вставке показана линейная полевая зависимость  $T^*$  – температуры, соответствующей минимальному сопротивлению на кривой  $\rho(T)$ . На нижней вставке представлены температурные зависимости сопротивления в магнитном поле, показывающие эффект «включения» [72]

Природа данного эффекта до сих пор однозначно не установлена. В качестве возможных причин появления минимума на температурной зависимости сопротивления WTe<sub>2</sub> в магнитном поле были предложены индуцированный магнитным полем переход металл-изолятор [75], а также изменение электронной структуры данного соединения [76]. Однако эти интерпретации были поставлены под сомнение авторами работы [77], в которой показано, что поведение сопротивления WTe<sub>2</sub> в магнитном поле подчиняется правилу Колера и может быть представлено в виде  $\frac{\Delta \rho}{\rho} = \alpha \left(\frac{H}{\rho}\right)^m$ ,  $\alpha = 25 (\text{мкOm} \cdot \text{сm/Tn})^{1,92}$  и m = 1,92 (рисунок 1.12).



Рисунок 1.12 – Температурные зависимости сопротивления WTe<sub>2</sub> в магнитных полях от 0,5 до 9 Tл, представленные согласно правилу Колера в виде MR =  $25 \left(\frac{H}{\rho}\right)^{1,92}$ , где MR =  $\frac{\Delta \rho}{\rho}$ . Точки соответствуют экспериментальным данным, красная сплошная линия – кривая, полученная с помощью правила Колера [77]

Квантовые осцилляции. Эффективным способом исследования топологических полуметаллов является измерение квантовых осцилляций в магнитосопротивлении, называемых осцилляциями Шубникова-де Гааза. Анализ квантовых осцилляций позволяет определить такие ключевые характеристики вейлевских/дираковских фермионов, как подвижность, эффективная масса, а также фаза Берри. Классические осцилляции Шубникова-де Гааза для топологических полуметаллов можно описать теорией Лифшица-Косевича

$$\Delta \sigma_{xx} \propto \cos \left[ 2\pi \left( \frac{F}{B} + \frac{1}{2} + \beta \right) \right], \tag{1.6}$$

где  $\Delta \sigma_{xx}$  – амплитуда колебаний проводимости  $\sigma_{xx}$ , F – частота колебаний осцилляций Шубникова-де Гааза,  $2\pi\beta$  – фаза Берри. Фаза Берри возникает из-за циклотронного движения носителей в импульсном пространстве и описывает

геометрический фазовый фактор квантово-механической системы, приобретаемый в адиабатической эволюции по замкнутой траектории в пространстве параметров. Для обычных металлов с параболическим законом дисперсии параметр  $\beta$  должен быть равен нулю. Ненулевая фаза Берри возникает из точки касания зон, такой как узел Дирака или Вейля, и равна  $\pi$  для систем с линейной дисперсией [26, 32].

Кроме того, анализ квантовых осцилляций позволяет определить наличие поверхностных дуг Ферми – отличительной особенности полуметаллов Вейля. Было предсказано, что в магнитных полях электроны могут перемещаться по циклотронной орбите, которая соединяет одну поверхностную дугу Ферми с другой, лежащей на противоположной поверхности, за счет связи с объемными состояниями [78]. Такая необычная вейлевская орбита проявляется в виде дополнительной частоты в квантовых колебаниях. Для наблюдения таких осцилляций необходимо уменьшить размер образца, чтобы подавить вклад объемных состояний. Существование вейлевских орбит было продемонстрировано в нанолентах WTe<sub>2</sub> [79], где в присутствии поперечного магнитного поля наблюдалась дополнительная квантовая осцилляция, отсутствующая в объемном монокристалле WTe<sub>2</sub>. Это колебание было приписано орбите Вейля, образованной поверхностными дугами Ферми, связанными с узлами Вейля в объеме.

Отрицательное продольное магнитосопротивление. В кристалле вейлевского полуметалла конусы Вейля с противоположными киральностями разделены в импульсном пространстве. Ожидается, что число фермионов Вейля с заданной киральностью сохраняться. Однако должно при приложении полей параллельных электрического И магнитного электроны могут «перекачиваться» из одного конуса Вейля в другой, что приводит к дисбалансу населенностей киральных фермионов. Этот эффект называется киральной аномалией или аномалией Адлера-Белла-Джекива и влияет на транспорт и термоэлектрический отклик в полуметаллах Вейля. Экспериментально киральная аномалия быть реализована отрицательное может как продольное магнитосопротивление и большая термоЭДС [23, 80]. Под отрицательным продольным магнитосопротивлением подразумевается, что при увеличении

31

магнитного поля, направленного параллельно электрическому току, сопротивление уменьшается. Этот эффект был обнаружен в нескольких топологических материалах, включая TaAs [71] и WTe<sub>2</sub> [79, 81].

В полуметаллах Вейля I типа, к которым относится TaAs, отрицательное продольное магнитосопротивление, вызванное киральной аномалией, наблюдается независимо от направления магнитного поля. В то время как в полуметаллах Вейля II типа киральная аномалия возникает только в том случае, если внешнее магнитное поле приложено в направлении, в котором кинетическая энергия электронов больше их потенциальной энергии, например, в направлении наклона конусов Вейля [79]. Эффект анизотропной киральной аномалии – отличительная черта полуметаллов Вейля II типа – обнаружен в WTe<sub>2</sub> посредством наблюдения анизотропного отрицательного продольного магнитосопротивления, как показано в работах [79, 81]. В качестве примера на рисунке 1.13 представлен график, полученный авторами работы [79].



Рисунок 1.13 – Полевая зависимость отрицательного продольного магнитосопротивления ленты WTe<sub>2</sub>, ориентированной вдоль кристаллографической оси *b*. Появление максимального отрицательного магнитосопротивления при 89°, а не при 90°, может быть связано с несоосностью, допущенной в процессе приклеивания образца к держателю [79]

#### 1.5.2.2 Эффект Холла

Эффект Холла был открыт Э. Холлом в 1879 году и заключается в возникновении поперечной разности потенциалов при помещении проводника с постоянным током в магнитное поле. В настоящее время измерение эффекта Холла также является эффективным способом исследования электронных свойств топологических полуметаллов. Особенность магнитных полуметаллов Вейля – гигантский аномальный эффект Холла – является следствием нетривиальной электронной зонной структуры таких материалов и наблюдался ранее, в частности, в Mn<sub>3</sub>Sn [82], Mn<sub>3</sub>Ge [83] и Co<sub>2</sub>MnAl [84], однако подробно не рассматривается в настоящей работе.

Анализ данных по эффекту Холла позволяет оценить такие важные характеристики носителей заряда, как концентрация и подвижность. Высокая подвижность носителей тока является еще одной отличительной характеристикой топологических полуметаллов. В рамках однозонной модели (см., например, [85]), по знаку коэффициента Холла  $R_{\rm H}$  можно определить тип носителей заряда, а их концентрацию *n* и подвижность  $\mu$  оценить с помощью формул

$$n = \frac{1}{R_H \cdot e},\tag{1.7}$$

$$\mu = \frac{R_H}{\rho}.$$
 (1.8)

Однозонная модель нередко применяется для анализа данных по эффекту Холла и в топологических полуметаллах. В частности, она использовалась в работе [86], где изучались корреляции между подвижностью и магнитосопротивлением в топологических полуметаллах.

Реальные системы, как правило, являются многозонными. В многозонных системах полевая зависимость сопротивления Холла может быть нелинейной. Нелинейная зависимость  $\rho_{xy}$  от магнитного поля *В* наблюдалась, в частности, для топологических полуметаллов PtSn<sub>4</sub> [61], WTe<sub>2</sub> [87-89] и MoTe<sub>2</sub> [90]. На практике для описания поведения сопротивления  $\rho_{xx}$  в магнитном поле и сопротивления Холла  $\rho_{xy}$  в многозонных системах часто используют двухзонную модель (см., например, [65]), учитывающую электронные и дырочные носители тока. В этом случае выражения для  $\rho_{xx}$  и  $\rho_{xy}$  могут быть записаны в виде, представленном в работе [87],

$$\rho_{xx} = \frac{1}{e} \frac{(n_h \mu_h + n_e \mu_e) + (n_h \mu_e + n_e \mu_h) \mu_h \mu_e B^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + (n_h - n_e)^2 \mu_h^2 \mu_e^2 B^2},$$
(1.9)

$$\rho_{xy} = \frac{B}{e} \frac{(n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2) + (n_h - n_e) \mu_h^2 \mu_e^2 B^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + (n_h - n_e)^2 \mu_h^2 \mu_e^2 B^2},$$
(1.10)

где  $n_e$   $(n_h)$  и  $\mu_e$   $(\mu_h)$  – концентрация и подвижность электронов (дырок) соответственно. Путем подгонки экспериментальных данных  $\rho_{xx}(B)$  и  $\rho_{xy}(B)$  с помощью формул (1.9) и (1.10) в рамках двухзонной модели можно получить концентрации и подвижности электронных и дырочных носителей тока.

В частности, такой подход использован в работе [90], где исследовался эффект Холла в монокристалле MoTe<sub>2</sub> при температурах от 2 до 90 К и в магнитных полях до 9 Тл. На рисунке 1.14(а) приведены полевые зависимости сопротивления Холла  $\rho_{xy}$  и сопротивления  $\rho_{xx}$ , представленные в работе [90]. Видно, что холловское сопротивление  $\rho_{xy}$  отрицательное и изменяется с полем по закону, близкому к линейному, при температурах ниже ~20 К и выше ~70 К, в то время как между 20 К и 70 К оно демонстрирует нелинейное поведение. Анализ в рамках двухзонной модели показал, что при 2 К концентрации электронов и дырок равны ~10<sup>-19</sup> см<sup>-3</sup>, подвижность электронов достигает 5,8·10<sup>4</sup> см<sup>2</sup>/(B·c), дырок – 1,6·10<sup>4</sup> см<sup>2</sup>/(B·c) (см. рисунок 1.14 (б)).

Отметим, что двухзонная модель хотя и широко используется, имеет ряд ограничений и дает лишь приблизительное описание магнитотранспортных свойств многозонных материалов. Во-первых, формулы (1.9) и (1.10) применимы только в случае замкнутой поверхности Ферми. Во-вторых, пренебрежение межзонным взаимодействием приводит к противоречию: компенсация носителей оказывается необходимым условием ненасыщающегося магнитосопротивления согласно выражению (1.9), в то время как холловское сопротивление  $\rho_{xy}$ , выраженное формулой (1.10), должно линейно зависеть от поля при  $n_e = n_h$ , что не выполняется для многих топологических полуметаллов. В-третьих, согласно формуле (1.9), даже приблизительная электронно-дырочная компенсация должна привести к квадратичной или почти квадратичной полевой зависимости для  $\rho_{xx}$ [32].



Рисунок 1.14 – (а) Полевые зависимости сопротивления Холла  $\rho_{xy}$  и сопротивления  $\rho_{xx}$  монокристалла  $T_d$ -Мо $Te_2$  при различных температурах от 2 до 90 К. (б) Температурные зависимости концентраций и подвижностей электронов и дырок, полученные из подгонки данных для холловской проводимости  $\sigma_{xy}$  в рамках двухзонной модели. На вставке показаны температурные зависимости подвижностей электронов и дырок, полученные из подгонки данных для двухзонной модели. На вставке показаны температурные зависимости подвижностей электронов и дырок, полученные из подгонки данных для проводимости  $\sigma_{xx}$  [90]

#### 1.5.3 Оптические свойства

Оптическая спектроскопия представляет собой еще один мощный инструмент для исследования топологических полуметаллов. Поскольку для таких материалов, как правило, характерен металлический тип проводимости, рассмотрим особенности взаимодействия световой волны с металлом. Известно, что оптические свойства металла определяются диэлектрической проницаемостью, которая является комплексной величиной

$$\varepsilon^* = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = \varepsilon_1 - i\frac{4\pi\sigma}{\omega},\tag{1.11}$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости соответственно,  $\sigma$  – оптическая проводимость,  $\omega$  – частота падающего света.

Для разных участков спектра характерны разные механизмы взаимодействия электромагнитных волн с металлом. Комплексная диэлектрическая проницаемость представляет собой сумму вкладов от внутризонного и межзонного механизмов поглощения, которые могут сосуществовать в некоторой области энергий. В инфракрасной области спектра основную роль в формировании оптических свойств играет механизм внутризонного ускорения электронов полем световой действительной части  $\varepsilon_1$ волны. Отрицательные значения комплексной диэлектрической проницаемости в инфракрасной области спектра являются оптическим критерием металлического типа проводимости. При этом на дисперсии  $\sigma(\omega)$  наблюдается так называемый «друдевский» подъем, который заключается в увеличении оптической проводимости σ с уменьшением частоты падающего света ω. В видимой и ультрафиолетовой областях спектра доминирует квантовое поглощение света с перебросом электронов из нижних энергетических состояний в свободные верхние – межзонное поглощение. Для установления связи между оптическими данными и структурой энергетических зон рассматривают мнимую часть диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_2(\omega)$  или оптическую проводимость  $\sigma(\omega)$ ,
так как они определяются структурой зон в области энергий, соответствующей частоте перехода [91].

На поведение оптических характеристик влияют особенности нетривиальной топологии зонной структуры топологических полуметаллов. В оптическую проводимость  $\sigma(\omega)$  вносят вклад как свободные носители (вклад Друде), так и низкоэнергетические межзонные переходы вблизи точек Вейля. Ожидается, что вклад Друде должен уменьшаться по закону  $T^2$  при охлаждении из-за сильно зависящего от температуры химического потенциала, а вклад в оптическую проводимость  $\sigma$  от межзонных переходов вблизи точек Вейля должен расти линейно с частотой  $\omega$  [92].

Исследованию оптических свойств WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub> посвящен ряд работ, включая [93-95]. В качестве примера на рисунке 1.15 приведена дисперсия оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  монокристалла WTe<sub>2</sub> при различных температурах в диапазоне спектра ~ (2-750) мэВ, представленная в работе [93], где еще до открытия свойств вейлевского полуметалла в этом соединении сообщалось о зависящих от температуры спектрах  $\sigma(\omega)$ . Спектры оптической проводимости MoTe<sub>2</sub> и WTe<sub>2</sub> были исследованы в работе [94], авторы которой наблюдали зависимость вклада Друде от температуры и показали, что в проводимость этих материалов вносят вклад два типа носителей: «обычные» и дираковские. Спектры оптической проводимости МоТе<sub>2</sub> в сравнении с теоретическими расчетами электронной работе [95]. структуры изучены В где обнаружены низкоэнергетические межзонные переходы, которые могут быть связаны с наклонной конической дисперсией зон в полуметалле Вейля II типа. Отметим, что несмотря на то, что существуют отдельные работы, посвященные исследованию свойств как полупроводниковой 2Н-фазы [96, 97], оптических так И полуметаллических фаз МоТе<sub>2</sub> [94, 95], представляет интерес детально проследить изменение оптических характеристик в процессе такого фазового перехода.



Рисунок 1.15 – Дисперсия оптической проводимости *σ(ω)* монокристалла WTe<sub>2</sub> при различных температурах. Символы на оси ординат соответствуют статической проводимости, полученной из транспортных измерений. На вставке показана дисперсия оптической проводимости для ограниченного набора температур в более широком диапазоне частот [93]

#### 1.6 Методы получения топологических полуметаллов

Для экспериментов по измерению транспортных свойств топологических материалов часто необходимы монокристаллические образцы. Получение высококачественного кристалла является сложной задачей, поэтому важно правильно выбрать подходящий метод синтеза. Среди основных методов, используемых для выращивания монокристаллов топологических полуметаллов, можно выделить следующие: метод химического газового транспорта, метод Бриджмена и кристаллизация из раствора в расплаве (флюсовый метод). В зависимости от выбранного метода монокристаллы могут быть либо получены напрямую, либо вырезаны из слитков [98]. Рассмотрим каждый из перечисленных методов.

Метод химического газового транспорта представляет собой универсальный метод выращивания различных неорганических соединений. В данном методе используется двухзонная печь с линейным температурным градиентом. В горячей зоне конденсированная фаза (прекурсор) улетучивается в результате реакции с газообразным транспортным агентом и под действием градиента температур переносится в «холодную» зону с последующей кристаллизацией. При этом важно правильно подобрать константу равновесия реакции между нелетучим веществом и транспортным агентом. Если она слишком низкая, реакция не будет происходить, и транспорт невозможен. Наоборот, если она слишком высокая, образующиеся новые соединения слишком устойчивы, они не будут разлагаться, и рост будет тормозиться. Таким образом, выбор правильного транспортного агента является одним из критических моментов этого метода. Другими ключевыми параметрами, являются температуры необходимо контролировать, которые горячего И «холодного» концов ампулы, давление внутри ампулы и молярное соотношение между прекурсором и транспортным агентом [98-100]. Данным методом были выращены монокристаллы семейства TaAs (NbP, TaP, NbAs и TaAs), а также MoTe<sub>2</sub> и WTe<sub>2</sub> [55, 72], которые являются полуметаллами Вейля.

Метод Бриджмена – еще один универсальный метод для выращивания кристаллов. В этом методе вертикальный тигель, содержащий расплав, медленно движется относительно градиента температуры. Когда температура заостренного конца ампулы становится ниже температуры плавления, там образуется затравочный кристалл, который далее служит центром кристаллизации. Кристаллы, выращенные данным методом, представляют собой слитки в форме стержней и могут состоять из одного или нескольких зерен. Таким методом выращивают кристаллы различных материалов, в том числе сплавы Гейслера [98], топологические изоляторы Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

Кристаллизация из раствора в расплаве (флюсовый метод) заключается в растворении исходных компонентов в подходящем растворителе (флюсе) с последующим медленным охлаждением, сопровождающимся, как правило, спонтанной кристаллизацией. Флюс отделяют от кристаллов путем декантации или выщелачивания. Данный метод также используется для синтеза монокристаллов топологических материалов, в частности, PtSn<sub>4</sub> [61].

#### 1.7 Постановка задачи

В последние годы было открыто большое количество топологических материалов, исследована их электронная структура и обнаружены необычные электронные свойства, такие как квадратичная температурная зависимость электросопротивления В широком диапазоне температур, большое ненасыщающееся магнитосопротивление, на температурной МИНИМУМ зависимости сопротивления в магнитном поле, отрицательное продольное магнитосопротивление, высокая подвижность носителей тока. Анализ имеющейся научной литературы показал, что причины некоторых особенностей электронного транспорта топологических полуметаллов до сих пор остаются неясными. Представляет интерес детально изучить механизмы, приводящие к квадратичной температурной зависимости электросопротивления монокристаллов топологических полуметаллов WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>, а также объяснить появление минимума на их температурной зависимости сопротивления в магнитном поле. Кроме поскольку при исследовании свойств того, гальваномагнитных топологических полуметаллов используют как однозонную, так и двухзонную интересно оценить, насколько корректна та или иная модели, модель применительно материалам. Анализ К таким литературных источников, посвященных оптическим свойствам монокристалла WTe<sub>2</sub>, показал, что такие исследования проведены при энергиях падающего света до 1 эВ. В связи с этим представляет интерес изучить поведение оптических характеристик данного соединения в другом спектральном диапазоне. Кроме того, автору диссертации не известны работы, в которых исследовались бы изменения оптических свойств МоТе<sub>2</sub> в процессе фазового перехода из полупроводниковой модификации в полуметаллическую.

Для установления основных закономерностей поведения и взаимосвязи структурных, электро-, магнитотранспортных и оптических характеристик монокристаллов топологических полуметаллов WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub> были поставлены следующие задачи:

1. Провести аттестацию структуры исследуемых в работе монокристаллов WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>.

2. Исследовать электросопротивление и гальваномагнитные характеристики данных монокристаллов, описать характерные особенности их поведения и выявить возможные причины таких особенностей.

3. Получить новые экспериментальные данные об оптических свойствах исследуемых монокристаллов, в частности, о комплексной диэлектрической проницаемости, оптической проводимости и отражательной способности.

4. Проследить трансформацию кристаллической структуры и электронных свойств монокристалла MoTe<sub>2</sub> при переходе от полупроводниковой фазы к полуметаллической в результате закалки.

2 ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

#### 2.1 Рост монокристаллов WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>

В качестве метода синтеза выбран метод химического газового транспорта [100], который использовался для выращивания монокристаллов различных топологических полуметаллов, в том числе WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>, и позволяет получить монокристаллы высокого качества. Поскольку полуметаллическая фаза MoTe<sub>2</sub> является высокотемпературной, для ее стабилизации после процесса выращивания была проведена закалка монокристаллов MoTe<sub>2</sub>.

## 2.1.1 Выращивание монокристаллов WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub> методом химического газового транспорта

WTe<sub>2</sub> MoTe<sub>2</sub> Выращивание монокристаллов И проводилось к.ф.-м.н. С.В. Наумовым в лаборатории магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН. Схема синтеза приведена на рисунке 2.1. Вольфрам (молибден) и теллур в стехиометрическом соотношении, а также бром, который использовался в качестве транспортного агента, были помещены в кварцевую ампулу длиной 24 см и диаметром 1,5 см. Плотность паров брома составляла ~5 мг/см<sup>3</sup>. Ампула с исходными компонентами была откачана до остаточного давления ~10<sup>-4</sup> атм. и запаяна. Затем она была помещена в горизонтальную трубчатую печь с линейным температурным градиентом. Горячая зона имела температуру 850°С, «холодная» зона – зона роста – находилась при температуре 770°С. Процесс выращивания монокристаллов осуществлялся в течение 500 часов. Получены кристаллы длиной  $\sim$  (3-6) мм, шириной  $\sim$  (0,2-1,0) мм и толщиной  $\sim$  (50-500) мкм.



Рисунок 2.1 – Схема выращивания монокристаллов WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub> методом химического газового транспорта с использованием Br<sub>2</sub> в качестве транспортного агента

#### 2.1.2 Закалка монокристаллов МоТе<sub>2</sub>

Известно [54], что МоТе<sub>2</sub> при определенных условиях претерпевает переход из полупроводниковой α-фазы в полуметаллическую β-фазу. Температура такого перехода составляет 820°С для образцов, обогащенных теллуром, и 880°С для образцов, богатых молибденом [101]. Поскольку в данной работе больший интерес полуметаллическая фаза MoTe<sub>2</sub>, была представляет проведена закалка выращенных монокристаллов от температуры выше 880°С. С этой целью часть полученных монокристаллов МоТе<sub>2</sub> была вновь помещена в кварцевую ампулу, которая откачивалась до 10<sup>-4</sup> атм., запаивалась, а затем нагревалась до температуры 910°С и выдерживалась при данной температуре 1 час. Для стабилизации высокотемпературной фазы MoTe<sub>2</sub> ампула с кристаллами была подвергнута закалке в воду.

#### 2.2 Аттестация монокристаллов WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>

Аттестация образцов проводилась методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Данные методы позволяют определить параметры решетки, химический состав и структуру синтезированных материалов, проследить их эволюцию в результате закалки.

#### 2.2.1 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ проводился к.ф.-м.н. С.В. Наумовым в лаборатории магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН. Измерения рентгеновской дифракции были выполнены на рентгеновском дифрактометре DRON-2.0, используя излучение Crkα в качестве источника рентгеновских лучей. Фазовый анализ и расчеты параметров элементарной ячейки WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub> выполнены с помощью программного обеспечения PowderCell.

Соединение WTe<sub>2</sub> кристаллизовалось в орторомбической структуре (пространственная группа  $Pmn2_1$ ) с параметрами решетки a = 3,435(8) Å, b = 6,312(7) Å, c = 14,070(4) Å. На рисунке 2.2 показан фрагмент дифракционной картины, снятой с поверхности WTe<sub>2</sub>. Все пики могут быть индексированы как (00*l*), следовательно, поверхность монокристалла WTe<sub>2</sub> совпадает с плоскостью типа (001).

На рисунке 2.3(а) представлен фрагмент рентгенограммы, снятой с поверхности монокристалла MoTe<sub>2</sub> до и после закалки. Поскольку все пики можно индексировать как (00*l*), поверхность исследуемого монокристалла совпадает с плоскостью типа (001). Видно, что отношение интенсивностей линий от плоскостей (00*l*) после закалки изменилось. Отметим также, что параметр решетки *с* значительно изменился с 13,93 ± 0,01 Å для выращенного кристалла до

13,81 ± 0,01 Å для закаленного. Значение параметра решетки *с* оценивалось по положению линии (006). На рисунке 2.3(б) отчетливо виден сдвиг линии (006) в сторону больших углов для закаленного образца. Полученные значения *с* до и после закалки близки к значениям постоянной решетки *с* для  $\alpha$ -MoTe<sub>2</sub> (гексагональная решетка) и  $\beta$ -MoTe<sub>2</sub> (моноклинная решетка) соответственно [101-103]. Эти результаты указывают на структурный фазовый переход, произошедший в MoTe<sub>2</sub>.



Рисунок 2.2 – Фрагмент дифракционной картины, снятой с поверхности монокристалла WTe<sub>2</sub>



Рисунок 2.3 – Фрагменты рентгенограмм, снятых с поверхности монокристалла МоТе<sub>2</sub>: (а) монокристалл до закалки соответствует α-МоТе<sub>2</sub>; монокристалл, закаленный от 910°С, соответствует β-МоТе<sub>2</sub>; (б) изменение параметра решетки *с* монокристалла МоТе<sub>2</sub> в результате закалки

#### 2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия и анализ химического состава

Микроструктура поверхности и химический состав кристаллов были исследованы на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA LMS с приставкой EDAX для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа совместно с к.ф.-м.н. Е.Б. Марченковой, а также на сканирующем электронном микроскопе FEI Inspect F совместно с к.х.н. Е.И. Патраковым в ЦКП ИФМ УрО PAH. Ha 2.4-2.8 представлены изображения рисунках микроструктуры поверхностей WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub> до и после закалки, а также результаты анализа химического состава данных соединений. Видно, что образцы имеют слоистую структуру. Рентгеновский энергодисперсионный микроанализ показал, что химический состав образцов соответствует стехиометрическим WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>



Рисунок 2.4 – Микроструктура поверхности монокристалла WTe<sub>2</sub>: (а) Поверхность типа (001). Выделенный участок поверхности соответствует области, на которой был исследован химический состав образца. (б) Изображение слоистой структуры WTe<sub>2</sub> вблизи границы образца



Рисунок 2.5 – Анализ химического состава монокристалла WTe<sub>2</sub> на участке, выделенном на рисунке 2.4(а). Соотношение W и Te составляет 33,17 и 66,83 ат. %



Рисунок 2.6 – Микроструктура поверхности и анализ химического состава монокристалла МоТе<sub>2</sub> до закалки: (а) Поверхность типа (001). Выделенный участок поверхности соответствует области, на которой был исследован химический состав. (б) Анализ химического состава на участке, выделенном на рисунке 2.6(а). Соотношение Мо и Те составляет 33,09 и 66,91 ат. %



Рисунок 2.7 – Микроструктура поверхности монокристалла МоТе<sub>2</sub> после закалки: (а) Поверхность типа (001). Выделенный участок поверхности соответствует области, на которой был исследован химический состав образца. (б) Изображение слоистой структуры МоТе<sub>2</sub>



Рисунок 2.8 – Анализ химического состава монокристалла МоТе<sub>2</sub> после закалки на участке, выделенном на рисунке 2.7(а). Соотношение Мо и Те составляет 33,98 и 66,02 ат. %

# 2.3 Методика измерения электросопротивления и гальваномагнитных свойств

Для измерения транспортных характеристик были выбраны монокристаллы WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub> в форме тонкой пластины с размерами ~4 × 1 × 0,4 мм<sup>3</sup> и ~6 × 1 × 0,2 мм<sup>3</sup> соответственно. Чтобы оценить качество исследуемых образцов определялась величина Residual Resistivity Ratio (RRR), которая представляет собой отношение сопротивлений при комнатной температуре и температуре жидкого гелия и зависит от количества дефектов и примесей. В настоящей работе значение RRR для исследуемого монокристалла WTe<sub>2</sub> составляет  $\rho_{300 \text{ K}}/\rho_{4,2 \text{ K}} \approx 55$ , что сравнимо с величиной RRR в работе [89], но в то же время меньше, чем RRR в работах [72, 87]. Отношение сопротивлений для закаленного MoTe<sub>2</sub>, который при комнатной температуре соответствует  $\beta$ -фазе, составляет  $\rho_{300 \text{ K}}/\rho_{4,2 \text{ K}} \approx 15$ , что сравнимо со значение RRR в работе [59], но в то же время значительно ниже, чем RRR в работе [90].

#### 2.3.1 Электро-, магнитосопротивление и сопротивление Холла

Электросопротивление и гальваномагнитные свойства (магнитосопротивление и эффект Холла) были измерены четырехконтактным методом в диапазоне температур от 2 до 300 К и в магнитных полях до 9 Тл. Расположение контактов на образце показано на рисунке 2.9. Электрические контакты из тонкой медной проволоки приклеивались к монокристаллу с помощью токопроводящей серебряной пасты. Измерения проводились при протекании электрического тока в плоскости (00/) образцов, магнитное поле было направлено перпендикулярно этой плоскости.



Рисунок 2.9 – Расположение измерительных контактов на образце: 1 и 2 – токовые контакты, 3 и 5 – потенциальные контакты, 4 и 6 – холловские контакты

Для измерения температурных зависимостей электросопротивления в диапазоне температур от 78 до 300 К использовалась автоматизированная установка для измерения температурных зависимостей электросопротивления, расположенная в лаборатории низких температур ИФМ УрО РАН. Блок-схема данной установки приведена на рисунке 2.10 и включает источник тока Keithley 220, вольтметр Keithley 2002 и температурный контроллер LakeShore 325. Образцы монтировались согласно четырехконтактной схеме (рисунок 2.9) на специальном держателе, расположенном внутри «массивной» медной вставки. Температурные зависимости электросопротивления измерялись в процессе охлаждения путем плавного опускания вставки с образцом в сосуд Дьюара с жидким азотом. Измерения проводились на постоянном токе с коммутацией направления, чтобы исключить влияние паразитных эффектов. Для определения температуры образца использовался тонкопленочный платиновый термометр, расположенный внутри вставки.

Электросопротивление  $\rho$  рассчитывалось по формуле

$$\rho = \frac{S}{L} \cdot \frac{\frac{1}{2}[U(+I) - U(-I)]}{I},$$
(2.1)

где *S* – площадь поперечного сечения образца, *L* – расстояние между потенциальными контактами, *U*(+*I*) и *U*(-*I*) – разность потенциалов между

электрическими контактами 3 и 5 при взаимно противоположных направлениях тока *I* через образец.



Рисунок 2.10 – Блок-схема автоматизированной установки для измерения температурных зависимостей электросопротивления

Измерения электро-, магнитосопротивления и сопротивления Холла в диапазоне температур от 2 до 300 К и в магнитных полях до 9 Тл проводились в ЦКП ИФМ УрО РАН совместно с к.ф.-м.н. С.М. Подгорных на универсальной установке для измерения физических свойств PPMS-9 (Quantum Design), а также совместно с д.ф.-м.н. В.Н. Неверовым на установке фирмы Oxford Instruments для исследования гальваномагнитных явлений в сильных магнитных полях.

При исследовании гальваномагнитных свойств, когда  $\vec{I} = (I_x, 0, 0),$  $\vec{B} = (0, 0, B_z),$  предметом изучения являются компоненты тензоров сопротивления  $\hat{\rho}$  и проводимости  $\hat{\sigma}$ 

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} & 0\\ \rho_{yx} & \rho_{yy} & 0\\ 0 & 0 & \rho_{zz} \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0\\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0\\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}, \quad (2.2)$$

для которых справедливо  $\hat{\rho} = \hat{\sigma}^{-1}$ . Здесь  $\rho_{xx}$  ( $\sigma_{xx}$ ) представляет собой сопротивление (проводимость) в магнитном поле, а  $\rho_{xy}$  ( $\sigma_{xy}$ ) – холловское сопротивление (проводимость).

Магнитосопротивление  $\Delta \rho / \rho$  рассчитывалось по формуле (1.5)

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_{xx}(B) - \rho(0)}{\rho(0)} \cdot 100\%.$$

Сопротивление Холла  $\rho_{xy}$  было вычислено как

$$\rho_{xy} = d \cdot \frac{(R_{xy}(+B) - R_{xy}(-B))}{2}, \qquad (2.3)$$

где d – толщина образца,  $R_{xy}(+B)$  и  $R_{xy}(-B)$  – сопротивления, измеренные между электрическими контактами 4 и 6 при двух взаимно противоположных направлениях магнитного поля B.

Для удобства интерпретации и представления экспериментальных результатов, некоторые из них представлены в виде проводимости  $\sigma_{xx}$ , которая с учетом выражения (2.2) может быть записана как

$$\sigma_{xx} = \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2}.$$
(2.4)

# 2.3.2 Оценка концентрации и подвижности носителей тока с помощью измерений эффекта Холла

Для оценки концентрации и подвижности носителей тока был проведен анализ полученных температурных и полевых зависимостей холловского сопротивления  $\rho_{xy}$ , а также сопротивления  $\rho_{xx}$  в магнитном поле в рамках как однозонной, так и двухзонной моделей. Однозонная модель. Коэффициент Холла R<sub>H</sub> представляет собой коэффициент пропорциональности между сопротивлением Холла  $\rho_{xy}$  и индукцией В магнитного поля и может быть выражен как

$$R_H = \frac{\rho_{xy}}{B}.$$
 (2.5)

По знаку коэффициента Холла был определен тип носителей заряда. Если  $R_H > 0$ , основными носителями заряда являются дырки; если  $R_H < 0$ , – электроны. Концентрация *n* и подвижность  $\mu$  носителей заряда были рассчитаны по формулам (1.7) и (1.8)

$$n = \frac{1}{R_H \cdot e},$$
$$\mu = \frac{R_H}{\rho}.$$

*Двухзонная модель*. Для оценки концентрации и подвижности электронных и дырочных носителей тока в рамках двухзонной модели была проведена одновременная подгонка экспериментальных зависимостей  $\rho_{xx}(B)$  и  $\rho_{xy}(B)$  с помощью формул (1.9) и (1.10)

$$\rho_{xx} = \frac{1}{e} \frac{(n_h \mu_h + n_e \mu_e) + (n_h \mu_e + n_e \mu_h) \mu_h \mu_e B^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + (n_h - n_e)^2 \mu_h^2 \mu_e^2 B^2},$$
$$\rho_{xy} = \frac{B}{e} \frac{(n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2) + (n_h - n_e) \mu_h^2 \mu_e^2 B^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + (n_h - n_e)^2 \mu_h^2 \mu_e^2 B^2}.$$

Полученные параметры подгонки представляют собой концентрации  $n_e$  и  $n_h$  и подвижности  $\mu_e$  и  $\mu_h$  электронов и дырок соответственно. Ошибка в определении подгоночных параметров не превышала 5%.

#### 2.4 Метод Битти для изучения оптических свойств

Измерения оптических характеристик проведены совместно С к.ф.-м.н. Е.И. Шредер и А.А. Махневым в лаборатории оптики металлов ИФМ УрО РАН. Для проведения измерений были выбраны образцы с чистой зеркальной Оптические поверхностью. постоянные – показатель преломления И коэффициент поглощения *k* – были измерены поляриметрическим методом Битти [104, 105] с одним отражением от плоскости кристалла в диапазоне спектра (0,2-5,0) эВ при комнатной температуре на воздухе. Схема автоматизированной установки для измерения оптических характеристик приведена на рисунке 2.11. Погрешность измерения оптических постоянных составляла (2-4) %.



Рисунок 2.11 – Оптическая схема установки для измерений оптических постоянных металлов: 1 – источник излучения; 2, 8, 13 – плоские поворотные зеркала; 3, 9, 14 – сферические поворотные зеркала; 4 – светофильтр; 5 – модулятор; 6 – входная щель монохроматора МДР-12; 7 – выходная щель МДР-12; 10, 12 – поляризаторы Глана-Томсона; 11 – образец в центре столика гониометра; 15 – фотоприемное устройство [106]

Используя измеренные значения n и k, были рассчитаны действительная  $\varepsilon_1$  и мнимая  $\varepsilon_2$  части комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2, \tag{2.6}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n \cdot k, \tag{2.7}$$

а также оптическая проводимость  $\sigma(\omega)$ 

$$\sigma(\omega) = n \cdot k \cdot \omega / 2\pi \tag{2.8}$$

и отражательная способность *R* 

$$R(\omega) = \left[ (n-1)^2 + k^2 \right] / \left[ (n+1)^2 + k^2 \right].$$
(2.9)

В настоящей главе представлены результаты исследования электронных свойств монокристалла WTe<sub>2</sub>, которые были опубликованы в работах [A1, A3-A7, A10].

#### 3.1 Электронные транспортные свойства WTe<sub>2</sub>

В данном разделе рассмотрены особенности поведения электросопротивления и гальваномагнитных свойств (магнитосопротивления и эффекта Холла) исследуемого монокристалла WTe<sub>2</sub> в диапазоне температур от 2 до 300 К и в магнитных полях до 9 Тл. Анализ экспериментальных данных по электронному транспорту позволил оценить длину свободного пробега, а также концентрации и подвижности носителей тока, проследить их изменение с температурой.

#### 3.1.1 Температурные зависимости электросопротивления

Температурная зависимость электросопротивления  $\rho(T)$  монокристалла WTe<sub>2</sub>, измеренная в диапазоне температур от 2 до 300 K, представлена на рисунке 3.1. Видно, что зависимость  $\rho(T)$  имеет «металлический» вид, где величина электросопротивления увеличивается с температурой от 0,17·10<sup>-4</sup> до 9,4·10<sup>-4</sup> Ом·см согласно квадратичному закону при T < 70 K, а затем линейно с тенденцией к насыщению при T > 240 K. При температурах  $T << \Theta_D$  ( $\Theta_D$  для WTe<sub>2</sub> составляет (133,8 ± 0,1) K [107]) вклад в сопротивление, пропорциональный  $T^5$ , не наблюдается, то есть закон Блоха-Грюнайзена не выполняется. Для того чтобы нагляднее показать квадратичный характер зависимости  $\rho(T)$  при температурах

ниже 70 К, на вставке к рисунку 3.1 представлен график  $\rho = f(T^2)$  при температурах от 2 до 100 К. Квадратичную температурную зависимость электросопротивления также наблюдали в WTe<sub>2</sub> в широком интервале температур от 2 до 71 К в работе [60], где такой вид температурной зависимости электросопротивления связывают с электрон-электронным рассеянием.



Рисунок 3.1 – Температурная зависимость электросопротивления WTe<sub>2</sub>, измеренная в диапазоне температур от 2 до 300 К. На вставке показана зависимость  $\rho = f(T^2)$  при температурах от 2 до 100 К

На рисунке 3.2 более подробно представлена зависимость  $\rho = f(T^2)$  при температурах от 2 до 30 К. Видно, что имеются два температурных интервала, где наблюдаются квадратичные зависимости  $\rho(T)$ , для которых коэффициенты при  $T^2$ значительно отличаются: низкотемпературный (2-15) К и «высокотемпературный» (15-70) К. В низкотемпературной области зависимость  $\rho(T)$  можно представить в виде  $\rho_L(T) = \rho_0 + A_L \cdot T^2$ , где  $\rho_0 \approx 0,17 \cdot 10^{-4}$  Ом·см – остаточное сопротивление,  $A_L = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ Om} \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-2}.$ В «высокотемпературной» области зависимости  $\rho_{H}(T) = \rho_{1} + A_{H} \cdot T^{2}$  соответствуют  $\rho_{1} \approx 0,15 \cdot 10^{-4}$  Ом·см и  $A_{H} = 2,2 \cdot 10^{-8}$  Ом·см·К<sup>-2</sup>. Следовательно, особенностей электронной структуры из-за WTe<sub>2</sub> В «высокотемпературной» области (15 К  $\leq T \leq 70$  К) вклады от различных механизмов рассеяния приводят к квадратичной зависимости  $\rho(T)$ , в то время как в низкотемпературной области (2 К  $\leq T \leq 15$  К) квадратичная зависимость электросопротивления от температуры вызвана другим механизмом рассеяния.



Рисунок 3.2 – Электросопротивление  $\rho$  монокристалла WTe<sub>2</sub> как функция  $T^2$  при температурах от 2 до 30 К

В работах [67, 108], где исследовались температурные зависимости электросопротивления монокристаллов чистого вольфрама и молибдена с одинаковыми размерами и чистотой, но с различной кристаллографической ориентацией граней, также были выделены два температурных диапазона, где коэффициенты при  $T^2$  существенно отличаются, и экспериментально установлено, что квадратичный по температуре вклад в электросопротивление при низких температурах связан с рассеянием электронов проводимости на поверхности образца, где имеет место интерференционный механизм рассеяния «электронфонон-поверхность». Данный механизм рассеяния может быть представлен как «интерференция» между электрон-фононным рассеянием и рассеянием электронов на поверхности образца (см. рисунок 3.3).



Рисунок 3.3 – Схема возможных механизмов рассеяния носителей тока в проводнике: (1) электрон-электронное рассеяние; (2) рассеяние электронов на поверхности; (3) электрон-фононное рассеяние; (4) интерференционный механизм рассеяния «электрон-фонон-поверхность»

Предположим, что, как и в монокристаллах чистого вольфрама и молибдена, в исследуемом монокристалле WTe<sub>2</sub> рассеяние на поверхности приводит к квадратичной температурной электросопротивления зависимости при температурах ниже 15 К. В таком случае увеличение числа дефектов на поверхности должно привести к увеличению электросопротивления и изменению квадратичного по температуре вклада при низких температурах. Для проверки данного предположения на поверхности исследуемого образца был создан дефектный слой с помощью шлифовальной шкурки, а затем были вновь электрические контакты. Изображения исходной приготовлены гладкой поверхности образца и дефектной поверхности, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, представлены на рисунке 3.4.

Температурная зависимость электросопротивления монокристалла WTe<sub>2</sub> с дефектной поверхностью показана на рисунке 3.5. Зависимость  $\rho = f(T^2)$  при температурах от 2 до 30 К представлена на рисунке 3.6. Видно, что электросопротивление также изменяется с температурой по квадратичному закону  $\rho(T) = \rho_0^* + A \cdot T^2$  в интервале температур от 2 до 70 К, где  $\rho_0^* \approx 0.23 \cdot 10^{-4}$  Ом·см превышает остаточное сопротивление образца с гладкой поверхностью  $\rho_0 \approx 0.17 \cdot 10^{-4}$  Ом·см, а коэффициент  $A = 2.6 \cdot 10^{-8}$  Ом·см·К<sup>-2</sup> не изменяется в диапазоне температур от 2 до 70 К. Это свидетельствует о том, что обнаруженная квадратичная температурная зависимость электросопротивления исходного

монокристалла WTe<sub>2</sub> в низкотемпературной области (2 К  $\leq T \leq 15$  К) связана с рассеянием на поверхности.



Рисунок 3.4 – Микроструктура гладкой (а) и дефектной (б) поверхности монокристалла WTe<sub>2</sub>



Рисунок 3.5 – Температурная зависимость электросопротивления монокристалла WTe<sub>2</sub> с дефектной поверхностью, измеренная в диапазоне температур от 2 до 300 К. На вставке показана зависимость  $\rho = f(T^2)$  при температурах от 2 до 100 К



Рисунок 3.6 – Электросопротивление  $\rho$  монокристалла WTe<sub>2</sub> с дефектной поверхностью как функция *T*<sup>2</sup> при температурах от 2 до 30 К

Кроме того, в работе [109] показано, что в монокристаллах чистого W в условиях статического скин-эффекта магнитосопротивление (магнитопроводимость) также зависит от температуры по квадратичному закону, что связано с интерференционным механизмом рассеяния «электрон-фононповерхность». Можно ожидать, что квадратичный по температуре вклад будет наблюдаться в сопротивлении (проводимости) WTe<sub>2</sub> и в присутствии магнитного поля.

### 3.1.2 Температурные зависимости сопротивления (проводимости) в магнитном поле

На рисунке 3.7 представлена температурная зависимость сопротивления  $\rho_{xx}(T)$  монокристалла WTe<sub>2</sub>, измеренная в магнитном поле 9 Тл при температурах от 2 до 100 К. Видно, что включение магнитного поля приводит к появлению минимума на кривой  $\rho_{xx}(T)$ . Такая зависимость сопротивления от температуры наблюдалась в компенсированных проводниках с замкнутой поверхностью Ферми,

в частности, в монокристаллах вольфрама [109], где уменьшение  $\rho_{xx}$  с ростом температуры соответствует области эффективно сильных магнитных полей  $(\omega_c \tau >> 1)$ , где  $\omega_c$  – циклотронная частота,  $\tau$  – время релаксации), обычное «металлическое» поведение  $\rho_{xx}$  – области эффективно слабых магнитных полей  $(\omega_c \tau << 1)$ , а минимум попадает в область промежуточных магнитных полей  $(\omega_c \tau < 1)$ . Согласно работам [73, 74], WTe<sub>2</sub> – почти компенсированный полуметалл, его поверхность Ферми состоит из нескольких пар электронных и дырочных листов, при этом суммарный объем электронных листов приблизительно равен объему дырочных.



Рисунок 3.7 – Температурная зависимость сопротивления WTe<sub>2</sub> в магнитном поле 9 Тл. На вставке показана зависимость  $\sigma_{xx} = f(T^2)$  при температурах от 2 до 45 К

Для компенсированных проводников с замкнутой поверхностью Ферми в области эффективно сильных магнитных полей проводимость определяется вкладами от различных механизмов рассеяния [62], поэтому дальнейший анализ удобнее проводить, используя проводимость  $\sigma_{xx}$  в магнитном поле, которая была рассчитана по формуле (2.4). На вставке к рисунку 3.7 представлена зависимость  $\sigma_{xx} = f(T^2)$ . Видно, что при температурах ниже 35 К проводимость  $\sigma_{xx}$  в магнитном

поле, как и электросопротивление в отсутствие поля (см. рисунок 3.1), изменяется с температурой по квадратичному закону.

На рисунке 3.8 представлена зависимость  $\sigma_{xx} = f(T^2)$  при температурах от 2 до 30 К. На данной зависимости, как и на кривой  $\rho = f(T^2)$ , выделены два температурных интервала, где наблюдаются квадратичные зависимости  $\sigma_{xx}(T)$ : низкотемпературный (2-15) К и «высокотемпературный» (15-35) K. B низкотемпературной области  $\sigma_{xx}(T)$  можно представить в виде  $\sigma_{xxL}(T) = \sigma_1 + C_L \cdot T^2$ , где  $\sigma_1 \approx 2.7 \cdot 10^3 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$ ,  $C_L = 0.8 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ . В «высокотемпературной» области  $\sigma_{xxH}(T) = \sigma_2 + C_H \cdot T^2$  соответствуют  $\sigma_2 \approx 2.6 \cdot 10^3 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ зависимости  $C_{\rm H} = 1,2 \ {\rm Om^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot K^{-2}}$ . Можно предположить, что в «высокотемпературной» области (15 К  $\leq T \leq$  35 К) квадратичная температурная зависимость проводимости в магнитном поле, как и в случае электросопротивления без поля, связана с различных механизмов рассеяния, вкладами время ОТ В то как В вклад  $\sim T^2$ < T < 15 Kнизкотемпературной области К (2 вызван интерференционным механизмом рассеяния «электрон-фонон-поверхность». Однако, чтобы подтвердить это, требуются дальнейшие исследования, в частности, измерения сопротивления «размерных» кристаллов (см., например, работу [110]).



Рисунок 3.8 – Проводимость  $\sigma_{xx}$  монокристалла WTe<sub>2</sub> как функция  $T^2$  при температурах от 2 до 30 К в магнитном поле 9 Тл

Как показано на рисунке 3.7, включение магнитного поля приводит к появлению минимума на зависимости сопротивления  $\rho_{xx}(T)$ . Чтобы подробнее изучить эту особенность, сопротивление было измерено в магнитных полях от 5 до 9 Тл в температурном интервале от 2 до 100 К (см. рисунок 3.9) Обнаружено, что при приложении магнитного поля  $B \ge 5$  Тл на кривой  $\rho_{xx}(T)$  появляется минимум, температура *T<sub>min</sub>* которого увеличивается с ростом магнитного поля, как показано на вставке к рисунку 3.9. Аналогичные зависимости  $\rho_{xx}(T)$  в различных магнитных полях наблюдали для WTe<sub>2</sub> в работах [75, 76], объясняя наличие минимума переходом металл-изолятор под действием магнитного поля или изменением электронной структуры данного соединения. Авторы работы [77] продемонстрировали, что такие зависимости  $\rho_{xx}(T)$  монокристалла WTe<sub>2</sub> могут быть описаны в рамках правила Колера.



Рисунок 3.9 – Температурная зависимость электросопротивления  $\rho$  (B = 0) и сопротивления  $\rho_{xx}$  в магнитных полях от 5 до 9 Тл монокристалла WTe<sub>2</sub>. На вставке показана зависимость температуры минимума  $T_{min}$  на кривой  $\rho_{xx}(T)$  от величины соответствующего магнитного поля B, аппроксимированная линейной функцией

Другим объяснением минимума на температурной зависимости сопротивления WTe<sub>2</sub> в магнитном поле может быть переход от эффективно сильных магнитных полей ( $\omega_c \tau >> 1$ ) к эффективно слабым ( $\omega_c \tau << 1$ ) [62], который наблюдался для компенсированных проводников с замкнутой поверхностью Ферми [109]. Для проверки данного предположения величина  $\omega_c \tau$  в исследуемом монокристалле WTe<sub>2</sub> была оценена с помощью формул  $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$  и  $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$ , где подвижность  $\mu$  получена из экспериментальных данных по эффекту Холла, представленных ниже. Установлено, что в магнитном поле 9 Тл  $\omega_c \tau \approx 5$  при T = 2 К, при повышении температуры величина  $\omega_c \tau \sim 1$ .

В качестве иллюстрации на рисунках 3.10 и 3.11 представлены схемы движения носителей заряда в некомпенсированном и компенсированном проводниках, помещенных в скрещенные электрическое и магнитное поля (в области эффективно сильных магнитных полей  $\omega_c \tau >> 1$ ). Вначале рассмотрим случай некомпенсированного проводника, где преобладают носители тока одного знака, в данном случае – дырки (см. рисунок 3.10(а)). В отсутствие магнитного поля носители движутся вдоль проводника, тогда как при приложении перпендикулярно направлению тока внешнего магнитного поля они отклоняются от первоначального направления движения под действием силы Лоренца, что приводит к образованию поверхностного заряда. Возникающее при этом поле Холла отклоняет носители в обратном направлении. В результате ток течет вдоль проводника как в отсутствие магнитного поля (см. рисунок 3.10(б)), так и при приложении ненулевого поля (см. рисунок 3.10(в)) имеют «металлический» вид.

В компенсированных проводниках, где концентрации электронных и дырочных носителей заряда равны (см. рисунок 3.11(а)), движение носителей тока в сильных магнитных полях ( $\omega_c \tau >> 1$ ) осуществляется иначе. Когда магнитное поле отсутствует, электроны и дырки движутся вдоль проводника, температурная зависимость электросопротивления имеет «металлический» вид (см. рисунок

3.11(б)). Включение магнитного поля приводит к тому, что оба типа носителей тока отклоняются в одном направлении. Это не приводит к появлению поверхностного электрического заряда, и общее поле Холла равно нулю. В результате носители компенсированном проводнике дрейфуют тока В В направлении, перпендикулярном как электрическому, так и магнитному полям. Таким образом, в компенсированном проводнике проводимость в магнитном поле осуществляется только за счет процессов рассеяния. Это приводит к качественно другому виду температурной зависимости сопротивления компенсированного проводника в области эффективно сильных магнитных полей ( $\omega_c \tau >> 1$ ) (см. рисунок 3.11(в)). В то время как в области слабых полей ( $\omega_c \tau \ll 1$ ), где носители успевают совершить лишь часть оборота до следующего столкновения, температурная зависимость сопротивления компенсированного проводника имеет обычный «металлический» ВИД.



Рисунок 3.10 – Схема движения носителей заряда в некомпенсированном проводнике, помещенном в скрещенные электрическое и магнитное поля (а). Схема рассеяния носителей и вид температурной зависимости сопротивления некомпенсированного проводника в отсутствие магнитного поля (б) и в сильных магнитных полях (в) [65]



Рисунок 3.11 – Схема движения носителей заряда в компенсированном проводнике, помещенном в скрещенные электрическое и магнитное поля (а). Схема рассеяния носителей и вид температурной зависимости сопротивления компенсированного проводника в отсутствие магнитного поля (б) и в сильных магнитных полях (в)<sup>1</sup>

Можно компенсированном проводнике заключить, током, что В С температурную помещенном во внешнее магнитное поле, зависимость сопротивления в магнитном поле можно условно разделить на три области в зависимости от эффективности внешнего магнитного поля, которая помимо величины ω<sub>c</sub>τ может быть охарактеризована соотношением длины свободного пробега носителей заряда l и ларморовского радиуса  $r_H$  (рисунок 3.12) [62, 109]. В области эффективно сильных магнитных полей ( $\omega_c \tau >> 1$  и  $l >> r_H$ ) сопротивление  $\rho_{xx}$  уменьшается с температурой, в области эффективно слабых магнитных полей  $(\omega_{c}\tau << 1$  и  $l << r_{H})$  наблюдается обычный «металлический» вид зависимости  $\rho_{xx}(T)$ ,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Использованы материалы лекций В.В. Марченкова по дисциплине «Актуальные проблемы современной электроники и наноэлектроники».

в то время как область промежуточных полей ( $\omega_c \tau \sim 1$  и  $l \sim r_H$ ) совпадает с областью минимума на кривой  $\rho_{xx}(T)$ .



Рисунок 3.12 – График зависимости  $\rho_{xx}(T)$  монокристалла WTe<sub>2</sub> в магнитном поле 9 Тл, на котором схематично показаны три области магнитного поля: эффективно сильные магнитные поля ( $\omega_c \tau >> 1$  и  $l >> r_H$ ), промежуточные магнитные поля ( $\omega_c \tau \sim 1$  и  $l \sim r_H$ ) и эффективно слабые магнитные поля ( $\omega_c \tau << 1$  и  $l << r_H$ )

#### 3.1.3 Оценка длины свободного пробега носителей тока

В области минимума зависимости  $\rho_{xx}(T)$  монокристалла WTe<sub>2</sub> в магнитном поле (рисунок 3.12), где длина свободного пробега носителей тока l эквивалентна ларморовскому радиусу  $r_H$  электронов проводимости, величина l может быть оценена по формуле для ларморовского радиуса [62]

$$l \sim r_H \approx \frac{m^* v_F}{e_{\rm B}}.$$
(3.1)

Используя экспериментальные зависимости  $\rho_{xx}(T)$  в различных магнитных полях от 5 до 9 Тл, представленные на рисунке 3.9, а также значения  $m^*$  и  $v_F$ , взятые из работ

[89, 111], была оценена длина свободного пробега *l* носителей тока в интервале температур от 36 до 55 К (см. таблицу 3.1).

Таблица 3.1 – Оценка длины свободного пробега носителей тока в монокристалле WTe<sub>2</sub> при температурах, соответствующих минимумам на кривых  $\rho_{xx}(T)$ 

Температура	Эффективная	Скорость Ферми	Длина свободного
минимума <i>T<sub>min</sub></i> , К	масса <i>т</i> *	$\upsilon_F$ , м/с	пробега <i>l</i> , нм
36	$m^* = (0.29 \pm 0.01)m_{\odot}$		63
40	тде <i>m</i> <sub>e</sub> — масса свободного электрона [111]	(1,9±0,2)×10 <sup>5</sup> [89]	52
46			45
50			39
55			35

В области эффективно сильных магнитных полей связь между проводимостью  $\sigma_{xx}$  и длиной свободного пробега *l* можно установить с помощью «диффузионного» приближения, рассматривая движение электрона во взаимно перпендикулярных электрическом и магнитном полях как «скачки» с одной орбиты на другую [62]. В этом случае справедливо следующее выражение

$$\sigma_{xx} \approx \frac{ne^2 l}{m^* v_F} \left(\frac{r_H}{l}\right)^2. \tag{3.2}$$

Известно, что для проводников с замкнутой поверхностью Ферми

$$\sigma_{xx} \approx \sigma_0 \left(\frac{r_H}{l}\right)^2,$$
(3.3)

где  $\sigma_0$  – проводимость при B = 0 [62]. С учетом того, что проводимость  $\sigma_0 = 1/\rho$  в отсутствие магнитного поля, а  $\sigma_{xx}$  и  $r_H$  могут быть вычислены с помощью формул (2.4) и (3.1) соответственно, величина *l* была оценена по формуле (3.3).

Температурная зависимость длины свободного пробега носителей тока в WTe<sub>2</sub>, определенной по формуле (3.1) из условия минимума на кривой  $\rho_{xx}(T)$ , а

также вычисленной по формуле (3.3) с помощью «диффузионного» приближения, представлена на рисунке 3.13. Видно, что длина свободного пробега l уменьшается от ~160 до ~50 нм с ростом температуры от 2 до 55 К. Значения l, вычисленные по формуле (3.1), хорошо согласуются с величиной l, оцененной по формуле (3.3). Кроме того, полученные значения длины свободного пробега при низких температурах согласуются по порядку величины с оценками  $l \approx 400$  нм, сделанными с помощью формулы  $\sigma_0 = \frac{ne^2 l}{m^* v_F}$  при 2 К, где концентрация n взята из данных по эффекту Холла, представленных ниже, значения  $m^*$  и  $v_F$  – из работ [89, 111]. Данные результаты не превышают  $l \sim 12$  мкм, вычисленную на основе анализа квантовых осцилляций для монокристалла WTe<sub>2</sub> с более высоким отношением сопротивлений RRR [74].



Рисунок 3.13 – Температурная зависимость длины свободного пробега носителей тока в WTe<sub>2</sub>, определенной по формуле (3.1) из условия минимума на зависимости *ρ<sub>xx</sub>(T)* (зеленые квадраты), а также с помощью формулы (3.3) в рамках «диффузионного» приближения (кружки)

#### 3.1.4 Полевые зависимости магнитосопротивления и сопротивления Холла

Известно [62], что для компенсированных проводников с замкнутой области эффективно сильных поверхностью Ферми в полей магнитных наблюдается квадратичная полевая зависимость магнитосопротивления. Ha рисунке 3.14(а) представлена полевая зависимость магнитосопротивления  $\Delta \rho / \rho$  для исследуемого монокристалла WTe<sub>2</sub> при температуре 2 К в магнитных полях до 9 Тл. Видно, что магнитосопротивление  $\Delta \rho / \rho$  изменяется с полем по закону, близкому к квадратичному, достигая ~1800 % в поле 9 Тл. Аппроксимация экспериментальной кривой степенной функцией показывает, что  $\Delta \rho / \rho \sim B^{1,9}$ . Близкая к квадратичной зависимость магнитосопротивления WTe<sub>2</sub> от поля наблюдалась также авторами работы [72]. Следует отметить, что полученные значения магнитосопротивления WTe<sub>2</sub> ниже, чем приведенные в работе [72]. Это связано с более низким отношением сопротивлений RRR исследуемого образца. В результате в работе [72] «эффективность» магнитных полей, то есть величина  $\omega_c \tau$ , выше, чем в настоящей работе в той же области магнитных полей.



Рисунок 3.14 – Полевые зависимости магнитосопротивления (а) и холловского сопротивления (б) монокристалла WTe<sub>2</sub> при *T* = 2 К в полях до 9 Тл

На рисунке 3.14(б) представлена полевая зависимость холловского сопротивления  $\rho_{xy}(B)$  монокристалла WTe<sub>2</sub> при температуре 2 К в магнитных полях до 9 Тл. Видно, что  $\rho_{xy}$  изменяется с полем по закону, близкому к квадратичному,  $\rho_{xv} \sim B^{1,9}$ . Нелинейная зависимость  $\rho_{xy}$  от поля при низких температурах наблюдалась в WTe<sub>2</sub> и другими авторами [87-89], что, согласно работам [87-89], свидетельствует о наличии нескольких групп носителей. Квадратичная полевая зависимость сопротивления Холла ранее наблюдалась в работах [112, 113], где исследовались компенсированные металлы с замкнутой поверхностью Ферми в условиях статического скин-эффекта, то есть с неоднородным распределением тока по сечению проводника, возникающим в результате рассеяния электронов на Авторы работ [112, 113] экспериментально поверхности. показали на монокристаллах вольфрама различных размеров, форм, кристаллографической ориентации граней и степени чистоты, что уменьшение вклада от рассеяния электронов на поверхности приводит к уменьшению и даже исчезновению квадратичной полевой зависимости  $\rho_{xy}$  и увеличению линейного вклада в холловское сопротивление. Уменьшение вклада от рассеяния электронов на поверхности в работах [112, 113] происходило путем сокращения длины свободного пробега носителей тока за счет повышения температуры до ~30 К или использования более «грязного» кристалла.

Предположим, что аналогичный эффект имеет место и в WTe<sub>2</sub>. Это позволяет объяснить нелинейное поведение холловского сопротивления с полем. Чтобы проверить данное предположение, можно, как это продемонстрировано в работах [112, 113], во-первых, измерить полевые зависимости сопротивления Холла WTe<sub>2</sub> при более высоких температурах, во-вторых, использовать более «грязный» образец. С этой целью были измерены полевые зависимости сопротивления Холла  $\rho_{xy}$  монокристалла WTe<sub>2</sub> при различных температурах от 2 до 100 K, как это показано на рисунке 3.15. Видно, что более выраженная нелинейность  $\rho_{xy}(B)$  наблюдается при низких температурах, тогда как с ростом температуры заметно увеличение линейного вклада, что согласуется с результатами, описанными в
работах [112, 113], и свидетельствует о том, что нелинейная зависимость холловского сопротивления WTe<sub>2</sub> связана с рассеянием на поверхности.



Рисунок 3.15 – Полевая зависимость холловского сопротивления WTe<sub>2</sub> при различных температурах от 2 до 100 К в полях до 9 Тл

Для подтверждения данного предположения можно также измерить зависимости  $\rho_{xv}(B)$  для более «грязного» образца. Однако в данной работе  $WTe_2$ исследуется только монокристалл c отношением сопротивлений  $\rho_{300 \text{ K}} / \rho_{4.2 \text{ K}} \approx 55$  и не удалось получить образцы WTe<sub>2</sub> другой степени чистоты. В то же время монокристалл MoTe<sub>2</sub>, который также изучается в настоящей работе, имеет отношение сопротивлений  $\rho_{300 \text{ K}}/\rho_{4.2 \text{ K}} \approx 15$ , то есть содержит большее число дефектов и примесей. Предполагается, что это приведет к увеличению линейного вклада в сопротивление Холла монокристалла МоТе<sub>2</sub>. Особенности полевой зависимости  $\rho_{xv}(B)$  монокристалла MoTe<sub>2</sub> рассмотрены в четвертой главе настоящей работы.

# 3.1.5 Оценка концентрации и подвижности носителей заряда и их зависимость от температуры

Поскольку известно [73-75], что WTe<sub>2</sub> представляет собой почти компенсированный полуметалл, представляет интерес оценить концентрации и подвижности отдельно электронных и дырочных носителей тока. С этой целью была проведена одновременная подгонка экспериментальных зависимостей  $\rho_{xx}(B)$ и  $\rho_{xy}(B)$ , измеренных при различных температурах от 2 до 100 К, с помощью формул (1.9) и (1.10) (см. рисунок 3.16(а)). Точки на графиках соответствуют экспериментальным данным, сплошные линии – кривым, полученным в рамках двухзонной модели. Вилно. что подгонки хорошо кривые описывают экспериментальные результаты.

На рисунке 3.16(б) представлены температурные зависимости концентрации и подвижности электронов и дырок, полученные с помощью двухзонной модели. При T = 2 К концентрации электронов и дырок составляют  $3,5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> и подвижности –  $5,3\cdot10^3$  см<sup>2</sup>/(B·c) и  $3.6\cdot10^3$  см<sup>2</sup>/(B·c)  $3,1\cdot10^{19}$  см<sup>-3</sup>, а их соответственно. Подвижности электронов и дырок уменьшаются с ростом температуры, что связано с увеличением эффективности рассеяния носителей тока. Отметим, что концентрация и подвижность электронов превышают концентрацию и подвижность дырок в исследованном интервале температур, это означает, что электроны являются основными носителями тока. Полученные оценки качественно согласуются с данными, приведенными в работе [87], где также исследовался эффект Холла в WTe<sub>2</sub>, однако дают другой результат по сравнению с работой [74], где на основе анализа квантовых осцилляций в данном соединении было установлено, что концентрации электронов и дырок близки при низких температурах с небольшим преобладанием дырочных носителей заряда. На вставке к рисунку 3.16(б) видно, что отношение  $n_h/n_e$  в настоящей работе составляет ~ (0,8-0,9) при температурах ниже 50 К. Это свидетельствует о состоянии, близком к электронно-дырочной компенсации в WTe<sub>2</sub>. В работе [87] также показано, что

концентрации электронов и дырок сравнимы при *T* < 50 K, что может быть связано с изменением электронной структуры данного соединения вблизи 50 K.



Рисунок 3.16 – Анализ данных по эффекту Холла в WTe<sub>2</sub> с использованием двухзонной модели: (а) Полевые зависимости сопротивления  $\rho_{xx}(B)$  в магнитном поле и холловского сопротивления  $\rho_{xy}(B)$  монокристалла WTe<sub>2</sub> при температурах от 2 до 100 К: точки – эксперимент; сплошные линии – кривые, полученные с помощью двухзонной модели. (б) Температурные зависимости концентраций и подвижностей электронов и дырок, полученные на основе двухзонной модели. На вставке показана температурная зависимость отношения концентраций дырок и электронов  $n_h/n_e$ 

# 3.2 Оптические свойства

В настоящей работе оптические характеристики монокристалла WTe<sub>2</sub> исследованы в диапазоне спектра (0,2-5,0) эВ при комнатной температуре. Это

позволяет получить новые экспериментальные данные об оптических свойствах данного соединения, поскольку в других известных работах [93, 94] оптические измерения WTe<sub>2</sub> были проведены при энергиях падающего света до 1 эВ.

### 3.2.1 Комплексная диэлектрическая проницаемость

Дисперсия действительной  $\varepsilon_1(\omega)$  и мнимой  $\varepsilon_2(\omega)$  частей комплексной диэлектрической проницаемости монокристалла WTe<sub>2</sub> приведена на рисунке 3.17. Положительные значения  $\varepsilon_1(\omega)$  и многочисленные особенности (пики, перегибы) на кривой  $\varepsilon_2(\omega)$  свидетельствуют о преобладании межзонного механизма поглощения в исследованном диапазоне спектра. Отрицательные значения  $\varepsilon_1$  в видимой и ультрафиолетовой областях указывают на ослабление межзонного поглощения.



Рисунок 3.17 – Дисперсия действительной  $\varepsilon_1$  и мнимой  $\varepsilon_2$  частей диэлектрической проницаемости монокристалла WTe<sub>2</sub>

#### 3.2.2 Оптическая проводимость и отражательная способность

Дисперсия оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  монокристалла WTe<sub>2</sub> показана на рисунке 3.18. Видно, что данный спектр представляет собой одну широкую полосу с центром при 3,4 эВ, сформированную межзонными переходами. На кривой можно также выделить особенности при энергиях 4,6 эВ, 4 эВ, 1,6 эВ и 0,5 эВ. Наличие пиков в инфракрасной области свидетельствует о формировании низкоэнергетических щелей в зонном спектре WTe<sub>2</sub>. Как известно, в пределе  $\omega \rightarrow 0$ оптическая проводимость  $\sigma(\omega)$  достигает статического значения  $\sigma_0 = 1/\rho$ . На оси ординат отмечена величина статической проводимости  $\sigma_0$ , полученная из данных по электросопротивлению при комнатной температуре. Ожидается, что с дальнейшим уменьшением энергии падающей световой волны произойдет увеличение оптической проводимости, которая при энергии 0,2 эВ составляет 0,6·10<sup>3</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, до статического значения 1,1·10<sup>3</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.



Рисунок 3.18 – Дисперсия оптической проводимости *σ* и отражательной способности *R* (на вставке) монокристалла WTe<sub>2</sub>

На вставке к рисунку 3.18 представлена дисперсия отражательной способности  $R(\omega)$  монокристалла WTe<sub>2</sub>. Величина R имеет низкие значения в исследованном интервале спектра, изменяясь от 0,37 в ультрафиолетовой области до 0,5 в инфракрасной. Рост отражательной способности с уменьшением энергии падающей световой волны в инфракрасной области спектра свидетельствует о наличии вклада в оптическое поглощение от свободных носителей.

### 3.3 Выводы

В ходе проведенного исследования электронных свойств монокристалла WTe<sub>2</sub> были получены следующие результаты:

1. Показано, что как электросопротивление в отсутствие магнитного поля, так и проводимость в поле зависят от температуры по квадратичному закону в широком температурном интервале от 2 до ~70 К и ~35 К соответственно. Установлено, что в низкотемпературной области ( $2 \text{ K} \le T \le 15 \text{ K}$ ) квадратичный по температуре вклад в электросопротивление вызван интерференционным механизмом рассеяния «электрон-фонон-поверхность», наблюдавшимся ранее в монокристаллах чистых металлов.

2. Обнаружено, что магнитное поле  $B \ge 5$  Тл приводит к появлению минимума на температурной зависимости сопротивления. Показано, что объяснением такого минимума является переход от эффективно сильных к эффективно слабым магнитным полям, который характерен для компенсированных проводников с замкнутой поверхностью Ферми.

3. Установлено, что магнитосопротивление изменяется с полем по закону, близкому к квадратичному, при T = 2 К достигая ~1800 % в поле 9 Тл. Такое поведение магнитосопротивления характерно для компенсированных проводников с замкнутой поверхностью Ферми в области эффективно сильных магнитных полей.

4. Показано, что сопротивление Холла нелинейно зависит от приложенного магнитного поля при температурах от 2 до 100 К. Причиной такой зависимости, наблюдавшейся ранее в монокристаллах чистого вольфрама, наряду с механизмом компенсации/раскомпенсации электронных и дырочных носителей тока, является рассеяние носителей тока на поверхности.

5. Сделаны оценки концентрации и подвижности носителей тока в WTe<sub>2</sub>. Полученные результаты свидетельствуют о состоянии, близком к электроннодырочной компенсации при температурах ниже 50 К с небольшим преобладанием электронных носителей заряда.

6. Оптические исследования показали, что в диапазоне спектра (0,2-5,0) эВ поведение действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости, отражательной способности и оптической проводимости WTe<sub>2</sub> свидетельствует о преобладании межзонного механизма поглощения. Установлено хорошее согласие оптических данных с данными по электросопротивлению.

# ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ, ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА МоТе<sub>2</sub>. РОЛЬ ЗАКАЛКИ В ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ

Результаты, представленные в настоящей главе, опубликованы в работах [A2, A6, A8-A10].

# 4.1 Электросопротивление и гальваномагнитные свойства МоТе<sub>2</sub> до и после закалки

В данном разделе рассмотрены особенности поведения электросопротивления и гальваномагнитных свойств монокристалла MoTe<sub>2</sub> в интервале температур от 2 до 300 К и в магнитных полях до 9 Тл. Для образца после закалки оценены длина свободного пробега, концентрации и подвижности носителей тока при низких температурах.

# 4.1.1 Изменение величины и вида температурных зависимостей электросопротивления после закалки

Температурные зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  монокристалла МоТе<sub>2</sub> до и после закалки приведены на рисунках 4.1 и 4.2 соответственно. Видно (рисунок 4.1), зависимость  $\rho(T)$ незакаленного MoTe<sub>2</sub> ЧТО имеет «полупроводниковый» вид, где  $\rho$  уменьшается от ~10<sup>5</sup> Ом·см при низких до 0,2 Ом см при комнатной температуре. Температурная температурах электросопротивления  $\rho(T)$ закаленного образца зависимость имеет «металлический» вид (рисунок 4.2), где  $\rho$  увеличивается от 0,3·10<sup>-4</sup> ДО 4,2.10-4 Ом.см с ростом температуры от 4,2 до 300 К. Таким образом, электросопротивление монокристалла MoTe<sub>2</sub> до закалки превышает величину  $\rho$  закаленного образца MoTe<sub>2</sub> на 10 порядков при низких температурах.



Рисунок 4.1 – Температурная зависимость электросопротивления монокристалла МоТе<sub>2</sub> до закалки в диапазоне температур от 9 до 300 К



Рисунок 4.2 – Температурная зависимость электросопротивления монокристалла МоТе<sub>2</sub> после закалки в диапазоне температур от 4,2 до 300 К. На вставке показана зависимость  $\rho = f(T^2)$  при температурах от 4,2 до 60 К

На вставке к рисунку 4.2 показана зависимость  $\rho = f(T^2)$ . Видно, что в области температур от 4,2 до 45 К электросопротивление МоТе<sub>2</sub> изменяется с температурой закону  $\rho = \rho_0 + AT^2$ . Коэффициент квадратичному А по составляет 2,6·10<sup>-8</sup> Ом·см·К<sup>-2</sup>, что совпадает по порядку величины co значением 1,54·10<sup>-8</sup> Ом·см·К<sup>-2</sup>, приведенным в работе [59], где также обнаружили квадратичную зависимость  $\rho(T)$  в МоТе<sub>2</sub> в области температур от 1,7 до 50 К. Аналогичное поведение электросопротивления МоТе<sub>2</sub> с температурой наблюдали в работах [68, 69]. Как правило, такую зависимость электросопротивления при низких температурах объясняют электрон-электронным рассеянием. Кроме того, квадратичный по температуре вклад в электросопротивление МоТе<sub>2</sub> может быть интерференционным механизмом рассеяния связан с «электрон-фононповерхность» [67, 108, 109, 114], как это показано для монокристалла WTe<sub>2</sub> в третьей главе настоящей работы.

На рисунке 4.3 более подробно представлена зависимость  $\rho = f(T^2)$  при температурах от 4,2 до ~30 К. Видно, что в отличие от аналогичной зависимости для WTe<sub>2</sub> (см. рисунок 3.2), на которой выделены два температурных интервала для квадратичной зависимости  $\rho(T)$ , в случае MoTe<sub>2</sub> коэффициент А не изменяется в рассмотренном диапазоне температур. Это связано с тем, что исследуемый монокристалл MoTe<sub>2</sub> имеет меньшее отношение сопротивлений  $\rho_{300 \text{ K}}/\rho_{4,2 \text{ K}} \approx 15$ , чем WTe<sub>2</sub>, для которого  $\rho_{300 \text{ K}}/\rho_{4,2 \text{ K}} \approx 55$ , то есть содержит большее число дефектов и примесей. Это свидетельствует о том, что рассеяние на поверхности не вносит существенный вклад в электросопротивление MoTe<sub>2</sub>.

При более высоких температурах обычно преобладает механизм электронфононного рассеяния. В этом случае при  $T \ll \Theta_D$  может наблюдаться вклад в электросопротивление  $\sim T^5$ , а при температурах, сравнимых с  $\Theta_D$ , – линейная зависимость  $\rho(T)$ . В работах [90, 115], где также изучались транспортные характеристики полуметаллического MoTe<sub>2</sub>, наряду с квадратичной зависимостью электросопротивления, был обнаружен вклад в сопротивление, пропорциональный  $T^5$ . В настоящей работе (см. рисунок 4.2), как и в работах [59, 68, 69], вклад  $\sim T^5$  в электросопротивление MoTe<sub>2</sub> не наблюдается при  $T \ll \Theta_D$  ( $\Theta_D = 135$  K для MoTe<sub>2</sub> [69]).



Рисунок 4.3 – Электросопротивление  $\rho$  монокристалла МоТе<sub>2</sub> как функция  $T^2$  при температурах от 4,2 до 30 К

Поскольку свойства вейлевского полуметалла проявляет полуметаллическая T<sub>d</sub>-фаза MoTe<sub>2</sub>, рассмотрим, как внешнее магнитное поле влияет на транспортные характеристики закаленного монокристалла MoTe<sub>2</sub>.

# 4.1.2 Температурные зависимости сопротивления в магнитном поле

На рисунке 4.4 представлена температурная зависимость сопротивления  $\rho(T)$  монокристалла MoTe<sub>2</sub> после закалки, измеренная в отсутствие магнитного поля и в поле 9 Тл при температурах от 4,2 до 100 К. Видно, что, в отличие от WTe<sub>2</sub>, для которого магнитное поле 9 Тл приводит к появлению минимума на зависимости  $\rho_{xx}(T)$  в магнитном поле (см. рисунок 3.9), для исследуемого монокристалла MoTe<sub>2</sub> подобный минимум не наблюдается. Отметим, что его наблюдали для MoTe<sub>2</sub> в работах [68, 90]. Отсутствие минимума на зависимости  $\rho_{xx}(T)$  в магнитном поле

9 Тл связано с более низким отношением сопротивлений RRR исследуемого образца. Величина  $\omega_c \tau \sim 1$  оценена для МоТе<sub>2</sub> в магнитном поле 9 Тл при T = 2 К с помощью формул  $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$  и  $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$ , где  $\mu$  получена из экспериментальных данных по эффекту Холла, представленных ниже. Таким образом, в исследованном диапазоне температур и магнитных полей область эффективно сильных магнитных полей ( $\omega_c \tau >> 1$ ) для МоТе<sub>2</sub> не достигается.



Рисунок 4.4 – Температурная зависимость электросопротивления  $\rho$  (B = 0) и сопротивления  $\rho_{xx}$  в магнитном поле (B = 9 Тл) монокристалла MoTe<sub>2</sub>

# 4.1.3 Оценка длины свободного пробега носителей тока

Известно, что в области промежуточных магнитных полей  $l \sim r_H$ . Поскольку для исследуемого монокристалла MoTe<sub>2</sub> при низких температурах  $\omega_c \tau \sim 1$ , что соответствует области промежуточных полей, длина свободного пробега lносителей тока может быть оценена по формуле (3.1). В этом случае l составляет ~60 нм, что согласуется с  $l \sim 100$  нм, вычисленной по формуле  $\sigma_0 = \frac{ne^2 l}{m^* v_F}$  при 2 К, где величина n взята из данных по эффекту Холла, представленных ниже, а  $m^* = 0,72 m_e$  и  $v_F = 1,32 \cdot 10^5$  м/с – из работы [116]. Данные результаты хорошо согласуются с  $l \sim 102$  нм, вычисленной для МоТе<sub>2</sub> при низких температурах на основе анализа квантовых осцилляций [116].

### 4.1.4 Полевые зависимости магнитосопротивления и сопротивления Холла

На рисунке 4.5 представлена полевая зависимость магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho$  монокристалла MoTe<sub>2</sub> после закалки при температуре 2 К. Видно, что в отличие от WTe<sub>2</sub>, для которого магнитосопротивление изменяется с полем по закону, близкому к квадратичному (см. рисунок 3.14(а)), в случае MoTe<sub>2</sub> выполняется  $\Delta\rho/\rho \sim B^{1,5}$ . В поле 9 Тл магнитосопротивление достигает 50 %, что намного ниже величины, полученной для WTe<sub>2</sub> в данной работе, а также приведенной в работах [56, 68, 90], где исследовали транспортные свойства MoTe<sub>2</sub>. Такое поведение магнитосопротивления исследуемого монокристалла MoTe<sub>2</sub> связано с более низким, по сравнению с указанными в работах [56, 68, 90], отношением сопротивлений RRR.



Рисунок 4.5 – Полевая зависимость магнитосопротивления полуметаллического МоТе<sub>2</sub> при температуре 2 К

На рисунке 4.6 показаны полевые зависимости холловского сопротивления  $\rho_{xv}(B)$  монокристалла MoTe<sub>2</sub> после закалки при различных температурах от 2 до 50 К в магнитных полях до 9 Тл. Видно, что  $\rho_{xv}$  изменяется с магнитным полем по линейному закону при температурах от 2 до 25 К, в то время как при 50 К появляется нелинейный вклад в сопротивление Холла МоТе<sub>2</sub>. Нелинейная зависимость  $\rho_{xy}(B)$  наблюдалась для WTe<sub>2</sub>, как описано в третьей главе настоящей работы, и обусловлена рассеянием носителей тока на поверхности [112, 113]. В работах [112, 113] показано, что уменьшение вклада от рассеяния электронов на линейного поверхности приводит к увеличению вклада холловское В сопротивление и может быть достигнуто путем уменьшения длины свободного пробега носителей тока за счет повышения температуры или за счет использования более «грязного» кристалла. Поскольку исследуемый монокристалл МоТе<sub>2</sub> имеет более низкое отношение сопротивлений  $\rho_{300 \text{ K}}/\rho_{4.2 \text{ K}} \approx 15$  по сравнению с WTe<sub>2</sub>, рассеяние на поверхности может не вносить существенный вклад в его сопротивление Холла.



Рисунок 4.6 – Полевые зависимости холловского сопротивления  $\rho_{xy}(B)$  монокристалла МоТе<sub>2</sub> после закалки при различных температурах от 2 до 50 К в магнитных полях до 9 Тл

С другой стороны, нелинейная зависимость  $\rho_{xy}(B)$  при 50 К может быть связана с раскомпенсацией носителей тока в МоТе<sub>2</sub>, когда  $n_e \neq n_h$ , согласно выражению (1.10). Подобные полевые зависимости сопротивления Холла монокристалла МоТе<sub>2</sub> наблюдали авторы работы [90], в которой показано, что холловское сопротивление отрицательное и изменяется с полем по закону, близкому к линейному, при температурах ниже ~20 К и выше ~70 К, в то время как между 20 К и 70 К оно демонстрирует нелинейное поведение. Согласно работе [68], где были оценены концентрации электронных и дырочных носителей тока в МоТе<sub>2</sub> в рамках двухзонной модели, при температурах ниже 35 К выполняется соотношение  $n_e = n_h$ , в то время как при более высоких температурах концентрация дырок резко падает. Это согласуется с результатами, представленными на рисунке 4.6, где линейная зависимость  $\rho_{xy}(B)$  при температурах от 2 до 25 К, по-видимому, связана с электронно-дырочной компенсацией, тогда как нелинейный вклад в сопротивление Холла при 50 К обусловлен раскомпенсацией, которая может быть вызвана уменьшением концентрации дырочных носителей.

# 4.1.5 Оценка концентрации и подвижности носителей заряда и их зависимость от температуры

Однозонная модель. На рисунке 4.7 представлены температурные зависимости коэффициента Холла, концентрации и подвижности носителей тока в MoTe<sub>2</sub>, полученные в рамках однозонной модели по формулам (2.5), (1.7) и (1.8). Поскольку  $R_{\rm H}$  отрицателен, носителями заряда являются электроны. Их концентрация и подвижность при температуре 4,2 К составляют 2,6·10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup> и 0,8·10<sup>3</sup> см<sup>2</sup>/(B·c) соответственно. Величина *n* слабо изменяется с температурой, что наблюдается для ряда компенсированных проводников с замкнутой поверхностью Ферми [117, 118]. Подвижность  $\mu$  уменьшается с температурой, что вызвано ростом эффективности рассеяния носителей тока.



Рисунок 4.7 – Температурные зависимости коэффициента Холла *R*<sub>H</sub>, концентрации *n* и подвижности *µ* носителей тока в МоТе<sub>2</sub>, полученные в рамках однозонной модели

*Двухзонная модель*. Поскольку известно, что МоТе<sub>2</sub> содержит носители как электронного, так и дырочного типов [45-48], представляет интерес провести анализ полевых зависимостей сопротивления  $\rho_{xx}$ В магнитном поле И сопротивления Холла  $\rho_{xy}$  данного соединения, используя двухзонную модель. С этой целью была выполнена одновременная подгонка экспериментальных зависимостей  $\rho_{xx}(B)$  и  $\rho_{xy}(B)$ , измеренных при различных температурах от 2 до 50 К, с помощью формул (1.9) и (1.10) (рисунок 4.8(а)). Точки на графиках соответствуют экспериментальным данным, сплошные линии – кривым, полученным в рамках двухзонной модели. Видно, что экспериментальные данные хорошо описываются подгоночными кривыми.



Рисунок 4.8 – Анализ данных по эффекту Холла в МоТе<sub>2</sub> с использованием двухзонной модели: (а) Полевые зависимости холловского сопротивления  $\rho_{xy}(B)$  и сопротивления  $\rho_{xx}(B)$  монокристалла МоТе<sub>2</sub> при различных температурах от 2 до 50 К. Точки – экспериментальные данные; сплошные линии – кривые, полученные с использованием двухзонной модели. (б) Температурные зависимости концентраций и подвижностей электронов и дырок, полученные на основе двухзонной модели. На вставке показана температурная зависимость отношения концентраций дырок и электронов  $n_h/n_e$ 

Полученные значения концентраций и подвижностей электронов и дырок в зависимости от температуры показаны на рисунке 4.8(б). Величина  $n_e$  составляет  $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup> и слабо меняется с температурой, что согласуется с данными, полученными в рамках однозонной модели (рисунок 4.7). Концентрация дырок  $n_h$ , равная  $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup> при низких температурах, резко уменьшается при увеличении температуры выше 25 К. При T = 2 К подвижности  $\mu_e$  и  $\mu_h$  составляют 1,2·10<sup>3</sup> см<sup>2</sup>/(B·c) и 0,5·10<sup>3</sup> см<sup>2</sup>/(B·c) соответственно. Подвижность электронов  $\mu_e$  падает с ростом температуры во всем исследованном интервале температур, как и

89

в случае однозонной модели, в то время как подвижность дырок  $\mu_h$  уменьшается при увеличении температуры до 25 К, а при более высоких температурах – увеличивается. Видно, что значения концентрации  $n_e$  и подвижности  $\mu_e$  электронов в основном превышают значения  $n_h$  и  $\mu_h$  для дырок. Это означает, что электроны являются основными носителями тока в исследуемом монокристалле MoTe<sub>2</sub>.

Отметим, что в данном случае подвижность носителей на порядок ниже, чем, например, в работе [90]. Очевидно, это связано с большим количеством дефектов в исследуемом кристалле и, соответственно, меньшим отношением сопротивлений RRR. Качественное поведение полученных  $n_e$  ( $\mu_e$ ) и  $n_h$  ( $\mu_h$ ) с температурой хорошо согласуется с результатами, приведенными в работах [68, 90], где также использовалась двухзонная модель. Кроме того, в работе [68] были проведены теоретические расчеты электронной структуры  $T_d$ -MoTe<sub>2</sub> при различных температурах и показано, что при температурах ниже 35 К в данном материале наблюдается электронно-дырочная компенсация, тогда как при более высоких температурах условия компенсации нарушаются. Это согласуется с результатами, представленными на рисунке 4.8(б), где при температурах от 2 до 25 К величина  $n_e$ сравнима с  $n_h$ , а при более высоких температурах концентрация дырок  $n_h$  сильно уменьшается.

# 4.2 Оптические свойства. Роль закалки в их формировании

Поскольку представляет интерес проследить изменение оптических свойств монокристалла MoTe<sub>2</sub> при переходе из полупроводниковой фазы в полуметаллическую, в данном разделе рассмотрены оптические характеристики MoTe<sub>2</sub> до и после закалки, измеренные в диапазоне спектра (0,2-5,0) эВ при комнатной температуре.

# 4.2.1 Комплексная диэлектрическая проницаемость

Дисперсия действительной  $\varepsilon_1(\omega)$  и мнимой  $\varepsilon_2(\omega)$  частей комплексной диэлектрической проницаемости MoTe<sub>2</sub> до и после закалки представлена на рисунках 4.9 и 4.10 соответственно. Положительные значения действительной  $\varepsilon_l(\omega)$  части и многочисленные особенности (пики, перегибы) на кривой мнимой  $\varepsilon_2(\omega)$  части диэлектрической проницаемости (рисунок 4.9) свидетельствуют о преобладании межзонного механизма поглощения во всем исследованном диапазоне. Для инфракрасной области спектра отметим низкие значения мнимой части диэлектрической проницаемости И положительные  $\mathcal{E}_2$ значения действительной части *ε*<sub>1</sub>, что дает основания говорить об отсутствии вклада от свободных носителей вплоть до границы исследованного интервала 0,2 эВ. Отрицательные значения  $\varepsilon_1$  при E > 2,4 эВ (видимая и ультрафиолетовая области) указывают на ослабление межзонного поглощения.



Рисунок 4.9 – Дисперсия действительной  $\varepsilon_1(\omega)$  и мнимой  $\varepsilon_2(\omega)$  частей комплексной диэлектрической проницаемости МоТе<sub>2</sub> до закалки

В результате проведенной термообработки дисперсия диэлектрической проницаемости претерпела существенные изменения (рисунок 4.10). Изменилась форма кривых, соотношение интенсивностей в разных областях спектра. Действительная часть  $\varepsilon_1(\omega)$  комплексной диэлектрической проницаемости остается положительной уже в более широкой области энергий, становясь отрицательной при E > 3,8 эВ. Основной особенностью является появление подъема на кривой мнимой части  $\varepsilon_2(\omega)$  диэлектрической проницаемости в инфракрасной области спектра. Это свидетельствует о появлении вклада в оптическое поглощение от свободных носителей.



Рисунок 4.10 – Дисперсия действительной  $\varepsilon_1(\omega)$  и мнимой  $\varepsilon_2(\omega)$  частей комплексной диэлектрической проницаемости МоТе<sub>2</sub> после закалки

### 4.2.2 Оптическая проводимость и отражательная способность

На рисунке 4.11 приведены кривые отражательной способности  $R(\omega)$  монокристалла MoTe<sub>2</sub> до и после закалки. Отражательная способность незакаленного образца имеет низкие значения, изменяясь от 0,39 до 0,48. Отметим,

что дисперсия отражательной способности изменилась в результате закалки. Основной особенностью стал рост R при энергиях E < 1,5 эВ, который свидетельствует о появлении вклада в оптическое поглощение от свободных носителей.



Рисунок 4.11 – Дисперсия отражательной способности *R*(ω) монокристалла MoTe<sub>2</sub> до и после закалки

На рисунке 4.12 приведена дисперсия оптической проводимости монокристалла MoTe<sub>2</sub> в исходном состоянии и после закалки. Спектр оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  исходного образца представляет собой одну широкую полосу с центром при 2,4 эВ, сформированную межзонными переходами. Можно также выделить пики при энергиях 1,7 эВ и 3,5 эВ. В инфракрасной области спектра наблюдается резкое уменьшение оптической проводимости. Ожидается, что в пределе  $\omega \rightarrow 0$  оптическая проводимость стремится к статическому значению 5 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, полученному на основе данных по электросопротивлению при комнатной температуре, которое отмечено на оси ординат.

В результате проведенной термообработки оптический спектр претерпел существенные изменения. Изменилось соотношение интенсивностей оптической

проводимости в разных областях спектра. В видимой и ультрафиолетовой областях спектра оптическая проводимость стала заметно выше, край полосы поглощения сместился в сторону более высоких энергий примерно на 0,7 эВ. Ожидается, что в пределе  $\omega \to 0$  оптическая проводимость монокристалла МоТе<sub>2</sub> после закалки стремится к более высокому статическому значению 2,4·10<sup>3</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.



Рисунок 4.12 – Дисперсия оптической проводимости *σ*(*ω*) монокристалла MoTe<sub>2</sub> до и после закалки. Символами на оси ординат показаны значения статической проводимости при комнатной температуре, полученные из измерений электросопротивления

# 4.3 Выводы

В ходе проведенного исследования электронных свойств монокристалла МоТе<sub>2</sub> были получены следующие результаты:

1. Показано, что закалка приводит к сильному изменению величины и вида температурной зависимости электросопротивления: вид зависимости изменился с «полупроводникового» на «металлический», а величина электросопротивления при низких температурах уменьшилась на 10 порядков.

2. Обнаружено, что электросопротивление закаленного MoTe<sub>2</sub> в отсутствие магнитного поля зависит от температуры по квадратичному закону в температурном интервале от 4,2 до 45 К. Рассеяние носителей тока на поверхности не вносит существенный вклад в электросопротивление MoTe<sub>2</sub>.

3. Сделаны оценки концентрации и подвижности носителей тока в МоТе<sub>2</sub> после закалки. Полученные результаты свидетельствуют о состоянии, близком к электронно-дырочной компенсации при температурах ниже 25 К с небольшим преобладанием электронных носителей заряда.

4. Установлено, что в результате проведенной закалки оптический спектр МоТе<sub>2</sub> претерпел существенные изменения: рост мнимой части диэлектрической проницаемости и отражательной способности при энергиях менее 1,5 эВ, – которые свидетельствуют о появлении вклада в оптическое поглощение от свободных носителей.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе в ходе выполнения комплексного экспериментального исследования электронных свойств монокристаллов топологических полуметаллов WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub> были получены следующие результаты:

1. Проведена структурная аттестация монокристаллов MoTe<sub>2</sub> и WTe<sub>2</sub>, выращенных методом химического газового транспорта: исследована микроструктура их поверхности, подтвержден химический состав.

2. Обнаружены особенности в поведении электросопротивления и гальваномагнитных характеристик полуметаллических WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>, а именно:

квадратичная температурная зависимость электросопротивления полуметаллических WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub> в температурном интервале от 2 до 70 и 45 К квадратичного соответственно; причиной по температуре вклада В электросопротивление WTe<sub>2</sub> при температурах ниже 15 К является рассеяние носителей тока на поверхности, где имеет место интерференционный механизм «электрон-фонон-поверхность», как наблюдалось рассеяния ранее В монокристаллах чистых металлов;

– минимум на температурной зависимости сопротивления WTe<sub>2</sub> в магнитном поле, объяснением которого является переход от эффективно сильных к эффективно слабым магнитным полям, характерный для компенсированных проводников с замкнутой поверхностью Ферми;

– нелинейная полевая зависимость сопротивления Холла WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub>, причиной которой является, наряду с механизмом компенсации/раскомпенсации электронных и дырочных носителей заряда, механизм рассеяния носителей тока на поверхности, как наблюдалось ранее в монокристаллах чистого вольфрама.

3. Получены новые экспериментальные данные об оптических свойствах полуметаллических WTe<sub>2</sub> и MoTe<sub>2</sub> в диапазоне спектра (0,2-5,0) эВ. Показано, что спектр оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  данных материалов представляет собой

96

широкую полосу, сформированную межзонными переходами. Положительные значения действительной  $\varepsilon_1(\omega)$  части и многочисленные особенности на кривых мнимой  $\varepsilon_2(\omega)$  части комплексной диэлектрической проницаемости, а также невысокие значения отражательной способности свидетельствуют о преобладании межзонного механизма поглощения в исследованном диапазоне спектра.

4. Показано, что закалка МоТе<sub>2</sub> приводит к сильному изменению величины и вида температурной зависимости электросопротивления: вид зависимости с «полупроводникового» на «металлический», изменился а величина электросопротивления при низких температурах уменьшилась на 10 порядков. Оптические характеристики МоТе<sub>2</sub> претерпели существенные изменения в результате закалки: рост мнимой части диэлектрической проницаемости и отражательной способности при энергиях менее 1,5 эВ. Это свидетельствует о появлении вклада в оптическое поглощение от свободных носителей и улучшении проводящих свойств.

# СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

А1.Кинетические свойства монокристалла топологического полуметалла WTe<sub>2</sub> / <u>А.Н. Перевалова</u>, С.В. Наумов, С.М. Подгорных, В.В. Чистяков, Е.Б. Марченкова, Б.М. Фоминых, В.В. Марченков // Физика металлов и металловедение. – 2022. – Т. 123. – С. 1131–1137.

A2.Peculiarities of the electro- and magnetotransport in semimetal MoTe<sub>2</sub> / <u>A.N. Perevalova</u>, S.V. Naumov, V.V. Marchenkov // Metals. – 2022. – V. 12. – P. 2089.

A3.Peculiarities of electronic transport in WTe<sub>2</sub> single crystal / V.V. Marchenkov, <u>A.N. Perevalova (Domozhirova)</u>, S.V. Naumov, S.M. Podgornykh, E.B. Marchenkova, V.V. Chistyakov, J.C.A. Huang // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – V. 549. – P. 168985.

A4.Features of the electronic transport of topological semimetal PtSn<sub>4</sub> and WTe<sub>2</sub> single crystals / <u>A.N. Perevalova</u>, S.V. Naumov, S.M. Podgornykh, E.B. Marchenkova, V.V. Chistyakov, J.C.A. Huang, V.V. Marchenkov // AIP Advances. – 2022. – V. 12. – P. 35225.

A5.Galvanomagnetic and optical properties of type-II Weyl semimetal candidate WTe<sub>2</sub> / <u>A.N. Domozhirova</u>, S.V. Naumov, A.A. Makhnev, E.I. Shreder, S.M. Podgornykh, E.B. Marchenkova, V.V. Chistyakov, J.C.A. Huang, V.V. Marchenkov // IEEE Transactions on Magnetics. – 2022. – V. 58. – P. 2600305.

A6.Peculiarities of the electro- and magnetoresistivity of  $WTe_2$  and  $MoTe_2$  single crystals before and after quenching / <u>A.N. Domozhirova</u>, S.V. Naumov, S.M. Podgornykh, E.B. Marchenkova, V.V. Chistyakov, J.C.A. Huang, V.V. Marchenkov // AIP Advances. – 2021. – V. 11. – P. 15226.

A7.Electro- and magnetotransport properties of a WTe<sub>2</sub> single crystal / <u>A.N. Domozhirova</u>, S.V. Naumov, S.M. Podgornykh, E.B. Marchenkova, V.V. Chistyakov, A.A. Semiannikova, J.C.A. Huang, V.V. Marchenkov // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1851. – P. 12023.

A8.Effect of quenching on the electrical and optical properties of MoTe<sub>2</sub> / V.V. Marchenkov, <u>A.N. Domozhirova</u>, R.A. Parulin, S.V. Naumov, A.A. Makhnev, E.I. Shreder, E.I. Patrakov, V.V. Chistyakov, A.D. Ivanov, J.C.A. Huang // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1482. – P. 12004.

A9.Electronic transport features of MoTe<sub>2</sub> caused by quenching / V.V. Marchenkov, <u>A.N. Domozhirova</u>, S.V. Naumov, S.M. Podgornykh, V.V. Chistyakov, P.S. Korenistov, J.C.A. Huang // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1695. – P. 12144.

A10. Electronic properties of WTe<sub>2</sub> and MoTe<sub>2</sub> single crystals / <u>A.N. Domozhirova</u>, A.A. Makhnev, E.I. Shreder, S.V. Naumov, A.V. Lukoyanov, V.V. Chistyakov, J.C.A. Huang, A.A. Semiannikova, P.S. Korenistov, V.V. Marchenkov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1389. – P. 12149.

# Публикации автора по теме диссертации в сборниках трудов и тезисов конференций

A11. Galvanomagnetic and optical properties of molybdenum and tungsten ditellurides / <u>A.N. Perevalova</u>, S.V. Naumov, E.I. Shreder, V.V. Chistyakov, E.B. Marchenkova, S.M. Podgornykh, J.C. A. Huang, V.V. Marchenkov // VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2022), Kazan, Russia, August 22–26, 2022: Book of abstracts. Volume I. – Kazan: Zavoisky Physical-Technical Institute FRC Kazan SC RAS. – P. 460.

А12. Электронные транспортные свойства монокристаллов Мо<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>Te<sub>2</sub> (*x* = 0; 0.7; 1) / <u>А.Н. Перевалова</u>, С.В. Наумов, Е.Б. Марченкова, В.В. Чистяков, С.М. Подгорных, J.C.A. Huang, В.В. Марченков // ХХIV Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников, Екатеринбург, 14–19 февраля, 2022: тезисы докладов. – Екатеринбург: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН. – С. 273.

A13. Features of the electronic properties of topological semimetal  $PtSn_4$  and  $WTe_2$  single crystals / <u>A. Perevalova</u>, S. Naumov, A.A. Makhnev, E.I. Shreder,

S.M. Podgornykh, E.B. Marchenkova, V. Chistyakov, J. Huang, V.V. Marchenkov // 15th Joint MMM-Intermag Conference, New Orleans, LA, USA, January 10–14, 2022: Abstracts book. – P. 46.

A14. Electronic transport and optical properties of WTe<sub>2</sub> single crystal / V.V. Marchenkov, <u>A.N. Domozhirova</u>, S.V. Naumov, A.A. Makhnev, E.I. Shreder, S.M. Podgornykh, E.B. Marchenkova, V.V. Chistyakov, J.C.A. Huang // The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM 2021 (PM'21), Poznan, Poland, June 28 – July 2, 2021: Abstracts. – Poznan: Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences. – P.140.

A15. Electronic structure and properties of topological Weyl semimetal MoTe<sub>2</sub> and WTe<sub>2</sub> single crystals / <u>A.N. Domozhirova</u>, S.V. Naumov, A.A. Makhnev, E.I. Shreder, A.V. Lukoyanov, S.M. Podgornykh, E.B. Marchenkova, V.V. Chistyakov, J.C.A. Huang, V.V. Marchenkov // International Conference "Functional Materials" (ICFM-2021), Alushta, Crimea, Russia, October 4–8, 2021: Book of abstracts. – P. 278.

A16. Electrical resistivity, galvanomagnetic and optical properties of WTe<sub>2</sub> single crystal / <u>A.N. Domozhirova</u>, S.V. Naumov, A.A. Makhnev, E.I. Shreder, S.M. Podgornykh, E.B. Marchenkova, V.V. Chistyakov, J.C.A. Huang, V.V. Marchenkov // INTERMAG2021 Virtual Conference, Lyon, France, April 26–30, 2021: Digest book. – P. 615.

A17. Peculiarities of the electro- and magnetoresistivity of WTe<sub>2</sub> and MoTe<sub>2</sub> single crystals / <u>A.N. Domozhirova</u>, S.V. Naumov, S.M. Podgornykh, V.V. Chistyakov, J.C.A. Huang, V.V. Marchenkov // 65th Annual (Virtual) Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM 2020), Florida, USA, November 2–6, 2020: Book of abstracts. – P. 290.

А18. Особенности электро- и магнитотранспорта в монокристалле WTe<sub>2</sub> / <u>А.Н. Доможирова</u>, А.А. Семянникова, С.В. Наумов, С.М. Подгорных, J.С.А. Huang, В.В. Марченков // Всероссийская научая молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 23-27 ноября 2020: тезисы докладов. – С.-Петербург: Политех-Пресс. – С. 96.

А19. Сильные изменения электронных свойств МоТе<sub>2</sub> после закалки / <u>А.Н. Доможирова</u>, А.А. Махнев, Е.А. Шредер, С.В. Наумов, Е.И. Патраков, В.В. Чистяков, Ј.С.А. Ниапд, В.В. Марченков // ХХІІІ Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников, Екатеринбург, 17-22 февраля 2020 г.: тезисы докладов. – Екатеринбург: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН. – С. 155.

A20. Electronic transport features of MoTe<sub>2</sub> caused by quenching / V.V. Marchenkov, <u>A.N. Domozhirova</u>, S.V. Naumov, S.M. Podgornykh, V.V. Chistyakov, P.S. Korenistov, J.C.A. Huang // 7th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures "Saint Petersburg OPEN 2020", Saint Petersburg, Russia, April 26–30, 2020: Book of abstracts. – Saint Petersburg: St. Petersburg Academic University. – P. 402–403.

A21. Electronic properties of WTe<sub>2</sub> and MoTe<sub>2</sub> single crystals / <u>A.N. Domozhirova</u>, A.A. Makhnev, E.I. Shreder, S.V. Naumov, A.V. Lukoyanov, V.V. Chistyakov, J.C.A. Huang, A.A. Semiannikova, P.S. Korenistov, E.B. Marchenkova, V.V. Marchenkov // VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2019), Ekaterinburg, Russia, September 08–13, 2019: Book of abstracts. Volume I: –Ekaterinburg: M.N. Miheev Institute of Metal Physics UB RAS. – P. 97.

А22. Влияние закалки на электрические и оптические свойства MoTe<sub>2</sub> / <u>А.Н. Доможирова</u>, Р.А. Парулин, А.Д. Иванов, Ј.С.А. Huang, В.В. Марченков // 21 Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 25-29 ноября 2019: тезисы докладов. – Санкт-Петербург: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС. – С. 12.

А23. Электрические и оптические свойства монокристаллов Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>Te<sub>2</sub> (x = 0; 0,7;1) / <u>А.Н. Доможирова</u>, А.А. Махнев, Е.И. Шредер, С.В. Наумов, Е.И. Патраков, С.М. Подгорных, В.В. Чистяков, Ю.А. Перевозчикова, Р.А. Парулин, А.Д. Иванов, J.C.A. Huang, В.В. Марченков // XX Юбилейная Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-20), Екатеринбург, 21–28 ноября 2019: тезисы докладов. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН. – С. 111.

А24. Электронная структура и электронные свойства монокристаллов  $Mo_xW_{1-x}Te_2$  (x = 0; 0.5; 1) / <u>А.Н. Доможирова</u>, А.А. Махнев, Е.И. Шредер, А.В. Лукоянов, С.В. Наумов, А.А. Семянникова, В.В. Чистяков, Ј.С.А. Ниапд, Е.Б. Марченкова, В.В. Марченков // VIII Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», Москва, 15-20 апреля 2019: тезисы докладов. Часть 2. – Москва: НИЯУ МИФИ, 2019. – С. 244-245.

А25. Электронные свойства монокристалла WTe<sub>2</sub> / <u>А.Н. Доможирова</u>, А.А. Махнев, Е.И. Шредер, С.В. Наумов, Е.И. Патраков, В.В. Чистяков, Е.Б. Марченкова, J.C.A. Huang, В.В. Марченков // Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-25) Республика Крым, Севастополь, 19–26 апреля 2019: тезисы докладов. – Екатеринбург – Ростов-на-Дону – Крым: издательство АСФ России, 2019. – С. 74-75.

А26. Электронные свойства монокристаллов PtSn<sub>4</sub> и Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>Te<sub>2</sub> (x = 0; 0.5; 1) / <u>А.Н. Доможирова</u>, А.А. Махнев, В.В. Чистяков, Е.И. Патраков, J.C.A. Huang, Ю.А. Перевозчикова, Е.Б. Марченкова, В.В. Марченков // XXXVIII совещание по физике низких температур, Москва-Ростов-на-Дону-Шепси, 17-22 сентября 2018: тезисы докладов. – Ростов-на-Дону: Фонд науки и образования. – С. 131.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность и признательность научному руководителю Вячеславу Викторовичу Марченкову за интересную тему исследования, яркие идеи, ценные консультации, помощь на всех этапах работы и оказанное доверие.

Искренняя благодарность сотрудникам Института физики металлов УрО РАН: Сергею Владимировичу Наумову, Елене Ивановне Шредер, Елене Борисовне Марченковой, Евгению Ивановичу Патракову, Владимиру Николаевичу Неверову – за плодотворное сотрудничество и помощь в решении экспериментальных задач. Также хочется вспомнить Сергея Михайловича Подгорных и Александра Афонасьевича Махнева, которые внесли большой вклад в проведение экспериментов.

Автор благодарит коллег из лаборатории низких температур за творческую атмосферу, полезные обсуждения, помощь словом и делом в период обучения в аспирантуре и подготовки диссертации.

Особая благодарность семье за понимание, неоценимую поддержку и терпение.

# СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

A complete catalogue of high-quality topological materials / M.G. Vergniory,
 L. Elcoro, C. Felser, N. Regnault, B.A. Bernevig, Z. Wang // Nature. – 2019. – V. 566. –
 P. 480-485.

 von Klitzing, K. New method for high-accuracy determination of the finestructure constant based on quantized Hall resistance / K. von Klitzing, G. Dorda, M. Pepper // Phys. Rev. Lett. – 1980. – V. 45(6). – P. 494-497.

 фон Клитцинг, К. Квантованный эффект Холла / К. фон Клитцинг // УФН. – 1986. – Т. 150(1). – С. 107-126.

4. Тимофеев, В.Б. Возбуждения в двумерных сильно коррелированных электронных и электронно-дырочных системах: курс лекций / В.Б. Тимофеев. – Москва: Издательский дом МЭИ, 2014. – 168 с.

5. Рашба, Э.И. Квантовый эффект Холла (обзор) / Э.И. Рашба, В.Б. Тимофеев // Физика и техника полупроводников. – 1986. – Т. 20 (6). – С. 977-1024.

6. Веденеев, С.И. Квантовые осцилляции в трёхмерных топологических изоляторах / С.И. Веденеев // УФН. – 2017. – Т. 187(4). – С. 411-429.

7. Quantized Hall conductance in a two-dimensional periodic potential / D.J. Thouless, M. Kohmoto, M.P. Nightingale, M. den Nijs // Phys. Rev. Lett. – 1982. – V. 49. – P. 405-408.

Tsui, D.C. Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit /
 D.C. Tsui, H.L. Stormer, A.C. Gossard // Phys. Rev. Lett. – 1982. – V. 48. – P. 1559.

Kane, C.L. Z<sub>2</sub> Topological order and the quantum spin Hall effect / C.L. Kane,
 E.J. Mele // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V. 95. – P. 146802.

10. Bernevig, B.A. Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells / B.A. Bernevig, T.L. Hughes, S.-C. Zhang // Science. – 2006. – V. 314. – P. 1757-1761.

11. Hasan, M.Z. Colloquium: Topological insulators / M.Z. Hasan, C.L. Kane // Rev. Mod. Phys. – 2010. – V. 82. – P. 3045-3067.

12. Qi, X.-L. Topological insulators and superconductors / X.-L. Qi, S.-C. Zhang // Rev. Mod. Phys. – 2011. – V. 83. – P. 1057-1110.

13. Armitage, N.P. Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids / N.P. Armitage, E.J. Mele, A. Vishwanath // Rev. Mod. Phys. – 2018. – V. 90. – P. 015001.

14. Yan, B. Topological materials: Weyl semimetals / B. Yan, C. Felser // Annu. Rev. Condens. Matter Phys. – 2017. – V. 8. – P. 337-354.

15. Moore, J.E. The birth of topological insulators / J.E. Moore // Nature. – 2010.
- V. 464. – P. 194-198.

16. Xiao, J. First- principles calculations for topological quantum materials / J. Xiao, B. Yan // Nat. Rev. Phys. – 2021. – V. 3. – P. 283-297.

17. Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells / M. König,
S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L.W. Molenkamp, X.-L. QI, S.-C. Zhang
// Science. - 2007. - V. 318. - P. 766-770.

18. Fu, L. Topological insulators with inversion symmetry / L. Fu, C.L. Kane // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 76. – P. 045302.

19. A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase / D. Hsieh, D. Qian,
L. Wray, Y. Xia, Y.S. Hor, R.J. Cava, M.Z. Hasan // Nature. – 2008. – V. 452. – P. 970-974.

20. Topological insulators in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with a single Dirac cone on the surface / H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang // Nat. Phys. – 2009. – V. 5. – P. 438-442.

21. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface / Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y.S. Hor, R.J. Cava, M.Z. Hasan // Nat. Phys. – 2009. – V. 5. – P. 398-402.

22. Narang, P. The topology of electronic band structures / P. Narang, C.A.C. Garcia, C. Felser // Nat. Mater. – 2021. – V. 20. – P. 293-300.

23. Recent progress in the study of topological semimetals / A. Bernevig, H. Weng,
Z. Fang, X. Dai // J. Phys. Soc. Jpn. – 2018. – V. 87. – P. 041001.

24. Discovery of Weyl fermion semimetals and topological Fermi arc states / M.Z. Hasan, S.-Y. Xu, I. Belopolski, S.-M. Huang // Annu. Rev. Condens. Matter Phys. – 2017. – V. 8. – P. 289-309.

25. Burkov, A.A. Topological nodal semimetals / A.A. Burkov, M.D. Hook, L. Balents // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 84. – P. 235126.

26. Lv, B.Q. Experimental perspective on three-dimensional topological semimetals / B.Q. Lv, T. Qian, H. Ding // Rev. Mod. Phys. – 2021. – V. 93(2). – P. 025002.

27. Discovery of a three-dimensional topological Dirac semimetal, Na<sub>3</sub>Bi / Z.K. Liu, B. Zhou, Y. Zhang, Z.J. Wang, H.M. Weng, D. Prabhakaran, S.-K. Mo, Z.X. Shen, Z. Fang, X. Dai, Z. Hussain, Y.L. Chen // Science. – 2014. – V. 343. – P. 864-867.

28. Observation of a three-dimensional topological Dirac semimetal phase in highmobility  $Cd_3As_2$  / M. Neupane, S.-Y. Xu, R. Sankar, N. Alidoust, G. Bian, C. Liu, I. Belopolski, T.-R. Chang, H.-T. Jeng, H. Lin, A. Bansil, F. Chou, M.Z. Hasan // Nat. Commun. – 2014. – V. 5. – P.3786.

29. Марченков, В.В. Полуметаллические ферромагнетики, спиновые бесщелевые полупроводники и топологические полуметаллы на основе сплавов Гейслера: теория и эксперимент / В.В. Марченков, В.Ю. Ирхин // ФММ. – 2021. – Т. 122. – С. 1221-1246.

30. Observation of topological nodal fermion semimetal phase in ZrSiS / M. Neupane, I. Belopolski, M.M. Hosen, D.S. Sanchez, R. Sankar, M. Szlawska, S.-Y. Xu, K. Dimitri, N. Dhakal, P. Maldonado, P.M. Oppeneer, D. Kaczorowski, F. Chou, M.Z. Hasan, T. Durakiewicz // Phys. Rev. B – 2016. – V. 93. – P. 201104(R).

31. Dirac node arcs in PtSn<sub>4</sub> / Y. Wu, L.-L. Wang, E. Mun, D.D. Johnson, D. Mou,
L. Huang, Y. Lee, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, A. Kaminski // Nat. Phys. – 2016. – V. 12.
– P. 667-671.

32. Transport of topological semimetals / J. Hu, S.-Y. Xu, N. Ni, Z. Mao // Annu. Rev. Mater. Res. – 2019. – V. 49. – P. 11.1-11.46.

33. Quantum anomalous Hall effect and related topological electronic states /
H. Weng, R. Yu, X. Hu, X. Dai, Z. Fang // Adv. Phys. – 2015. – V. 64(3). – P. 227-282.

34. Observation of Fermi-arc spin texture in TaAs / B.Q. Lv, S. Muff, T. Qian, Z.D. Song, S.M. Nie, N. Xu, P. Richard, C.E. Matt, N.C. Plumb, L.X. Zhao, G.F. Chen, Z. Fang, X. Dai, J.H. Dil, J. Mesot, M. Shi, H.M. Weng, H. Ding // Phys. Rev. Lett. – 2015. – V. 115. – P. 217601.

35. Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs / S.-Y. Xu,
I. Belopolski, N. Alidoust, M. Neupane, G. Bian, C. Zhang, R. Sankar, G. Chang,
Z. Yuan, C.-C. Lee, S.-M. Huang, H. Zheng, J. Ma, D.S. Sanchez, B. Wang, A. Bansil,
F. Chou, P.P. Shibayev, H. Lin, S. Jia, M.Z. Hasan // Science. – 2015. – V. 349. – P. 613-617.

36. Experimental discovery of Weyl semimetal TaAs / B.Q. Lv, H.M. Weng, B.B. Fu, X.P. Wang, H. Miao, J. Ma, P. Richard, X.C. Huang, L.X. Zhao, G.F. Chen, Z. Fang, X. Dai, T. Qian, H. Ding // Phys. Rev. X – 2015. – V. 5. – P. 031013.

37. Weyl semimetal phase in the non-centrosymmetric compound TaAs / L.X. Yang, Z.K. Liu, Y. Sun, H. Peng, H.F. Yang, T. Zhang, B. Zhou, Y. Zhang, Y.F. Guo, M. Rahn, D. Prabhakaran, Z. Hussain, S.-K. Mo, C. Felser, B. Yan, Y.L. Chen // Nat. Phys. – 2015. – V. 11. – P. 728-732.

38. A three-dimensional magnetic topological phase / I. Belopolski, D.S. Sanchez,
G. Chang, K. Manna, B. Ernst, S.-Y. Xu, S.S. Zhang, H. Zheng, J. Yin, B. Singh, G. Bian,
D. Multer, X. Zhou, S.-M. Huang, B. Wang, A. Bansil, H. Lin, C. Felser, M.Z. Hasan //
Condens. Matter. – 2017. – arXiv:1712.09992.

39. Time-reversal breaking Weyl fermions in magnetic Heusler alloys / Z. Wang,
M.G. Vergniory, S. Kushwaha, M. Hirschberger, E.V. Chulkov, A. Ernst, N.P. Ong,
R.J. Cava, B.A. Bernevig // Phys. Rev. Lett. - 2020. - V. 117. - P. 236401.

40. Topological Weyl semimetals in the chiral antiferromagnetic materials Mn<sub>3</sub>Ge and Mn<sub>3</sub>Sn / H. Yang, Y. Sun, Y. Zhang, W.-J. Shi, S.S.P. Parkin, B. Yan // New J. Phys. – 2017. – V. 19. – P. 015008.

41. Type-II Weyl semimetals / A.A. Soluyanov, D. Gresch, Z. Wang, Q. Wu,
M. Troyer, X. Dai, B.A. Bernevig // Nature. - 2015. - V. 527. - P. 495-498.

42. Observation of Fermi arcs in the type-II Weyl semimetal candidate WTe<sub>2</sub> / Y. Wu, D. Mou, N.H. Jo, K. Sun, L. Huang, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, A. Kaminski // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 95. – P. 121113(R).

43. Observation of Fermi arc and its connection with bulk states in the candidate type-II Weyl semimetal WTe<sub>2</sub> / C. Wang, Y. Zhang, J. Huang, S. Nie, G. Liu, A. Liang, Y. Zhang, B. Shen, J. Liu, C. Hu, Y. Ding, D. Liu, Y. Hu, S. He, L. Zhao, L. Yu, J. Hu, J. Wei, Z. Mao, Y. Shi, X. Jia, F. Zhang, S. Zhang, F. Yang, Z. Wang, Q. Peng, H. Weng, X. Dai, Z. Fang, Z. Xu, C. Chen, X.J. Zhou // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 94. – P. 241119(R).

44. Selective observation of surface and bulk bands in polar WTe<sub>2</sub> by laser-based spin- and angle-resolved photoemission spectroscopy / Y. Wan, L. Wang, K. Kuroda, P. Zhang, K. Koshiishi, M. Suzuki, J. Kim, R. Noguchi, C. Bareille, K. Yaji, A. Harasawa, S. Shin, S.-W. Cheong, A. Fujimori, T. Kondo // Phys. Rev. B. – 2022. – V. 105. – P. 085421.

45. Prediction of Weyl semimetal in orthorhombic MoTe<sub>2</sub> / Y. Sun, S.-C. Wu, M.N. Ali, C. Felser, B. Yan // Phys. Rev. B. – 2015. – V. 92. – P. 161107(R).

46. MoTe<sub>2</sub>: a type-II Weyl topological metal / Z. Wang, D. Gresch, A.A. Soluyanov, W. Xie, S. Kushwaha, X. Dai, M. Troyer, R.J. Cava, B.A. Bernevig // Phys. Rev. Lett. – 2016. – V. 117. – P. 056805.

47. Spectroscopic evidence for a type II Weyl semimetallic state in MoTe<sub>2</sub> /
L. Huang, T.M. McCormick, M. Ochi, Z. Zhao, M.-T. Suzuki, R. Arita, Y. Wu, D. Mou,
H. Cao, J. Yan, N. Trivedi, A. Kaminski // Nat. Mater. – 2016. – V. 15. – P. 1155-1160.

48. Experimental observation of topological Fermi arcs in type-II Weyl semimetal MoTe<sub>2</sub> / K. Deng, G. Wan, P. Deng, K. Zhang, S. Ding, E. Wang, M. Yan, H. Huang, H. Zhang, Z. Xu, J. Denlinger, A. Fedorov, H. Yang, W. Duan, H. Yao, Y. Wu, S. Fan, H. Zhang, X. Chen, S. Zhou // Nat. Phys. – 2016. – V. 12. – P. 1105-1110.

49. Prediction of an arc-tunable Weyl Fermion metallic state in  $Mo_xW_{1-x}Te_2$  / T.-R. Chang, S.-Y. Xu, G. Chang, C.-C. Lee, S.-M. Huang, B. Wang, G. Bian, H. Zheng, D.S. Sanchez, I. Belopolski, N. Alidoust, M. Neupane, A. Bansil, H.-T. Jeng, H. Lin, M.Z. Hasan // Nat Commun. – 2016. – V. 7. – P. 10639.
50. Discovery of a new type of topological Weyl fermion semimetal state in Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>Te<sub>2</sub> / I. Belopolski, D.S. Sanchez, Y. Ishida, X. Pan, P. Yu, S.-Y. Xu, G. Chang, T. R. Chang, H. Zheng, N. Alidoust, G. Bian, M. Neupane, S.-M. Huang, C.-C. Lee, Y. Song, H. Bu, G. Wang, S. Li, G. Eda, H.-T. Jeng, T. Kondo, H. Lin, Z. Liu, F. Song, S. Shin, M.Z. Hasan // Nat. Commun. – 2016. – V. 7. – P. 13643.

51. Булаевский, Л.Н. Сверхпроводимость и электронные свойства слоистых соединений / Л.Н. Булаевский // УФН. – 1975. – Т. 116(3). – С. 449-483.

52. Чернозатонский, Л.А. Квазидвумерные дихалькогениды переходных металлов: структура, синтез, свойства и применение / Л.А. Чернозатонский, А.А. Артюх // УФН. – 2018. – Т. 188(1). – С. 3-30.

53. Guo, J. Recent progress in two-dimensional MoTe<sub>2</sub> hetero-phase homojunctions / J. Guo, K. Liu // Nanomaterials. – 2022. – V. 12. – P. 110.

54. Clarke, R. A low-temperature structural phase transition in  $\beta$ -MoTe<sub>2</sub> / R. Clarke, E. Marseglia, H.P. Hughes // Phil. Mag. B. – 1978. – V. 38. –P. 121-126.

55. Brown, B.E. The crystal structures of WTe<sub>2</sub> and high-temperature MoTe<sub>2</sub> / B.E. Brown // Acta Cryst. – 1966. – V. 20. – P. 268-274.

56. Bandgap opening in few-layered monoclinic MoTe<sub>2</sub> / D.H. Keum, S. Cho, J.H. Kim, D.-H. Choe, H.-J. Sung, M. Kan, H. Kang, J.-Y. Hwang, S.W. Kim, H. Yang, K. J. Chang, Y.H. Lee // Nat. Phys. – 2015. – V. 11. – P.482-486.

57. Pressure-induced T<sub>d</sub> to 1T' structural phase transition in WTe<sub>2</sub> / Y. Zhou, X. Chen, N. Li, R. Zhang, X. Wang, C. An, Y. Zhou, X. Pan, F. Song, B. Wang, W. Yang, Z. Yang, Y. Zhang // AIP Adv. – 2016. – V. 6. – P. 075008.

58. Observation of large topologically trivial Fermi arcs in the candidate type-II Weyl semimetal WTe<sub>2</sub> / F.Y. Bruno, A. Tamai, Q.S. Wu, I. Cucchi, C. Barreteau, A. de la Torre, S. McKeown Walker, S. Riccò, Z. Wang, T. K. Kim, M. Hoesch, M. Shi, N.C. Plumb, E. Giannini, A.A. Soluyanov, F. Baumberger // Phys. Rev B. – 2016. –V. 94. – P. 121112(R).

59. Quadratic temperature dependence up to 50 K of the resistivity of metallic  $MoTe_2$  / T. Zandt, H. Dwelk, C. Janowitz, R. Manzke // J. Alloys Compd. – 2007. – V. 442. – P. 216-218.

60. Composition and temperature dependent phase transition in miscible  $Mo_{1-x}W_xTe_2$  single crystals / Y.-Y. Lv, L. Cao, X. Li, B.-B. Zhang, K. Wang, B. Pang, L. Ma, D. Lin, S.-H. Yao, J. Zhou, Y.B. Chen, S.-T. Dong, W. Liu, M.-H. Lu, Y. Chen, Y.-F. Chen // Sci. Rep. – 2017. – V. 7. – P. 44587.

61. Magnetic field effects on transport properties of PtSn<sub>4</sub> / E. Mun, H. Ko, G.J. Miller, G.D. Samolyuk, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield // Phys. Rev. B. – 2012. – V. 85. – P. 035135.

62. Лифшиц, И.М. Электронная теория металлов / И.М. Лифшиц, М.Л. Азбель, М.И. Каганов. – Москва: Наука, 1971. – 416 с.

63. Брандт, Н.Б. Электронная структура металлов / Н.Б. Брандт, С.М. Чудинов. – Москва: Изд-во МГУ, 1973. – 332 с.

64. Электроны проводимости / Н.Е. Алексеевский, Ю.П. Гайдуков, З.С. Грибников и др.; под ред. М.И. Каганова, В.С. Эдельмана. – Москва: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1984. – 416 с.

65. Займан, Дж. Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твердых телах / Дж. Займан. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. – 488 с.

66. Volkenshtein, N.V. Scattering mechanism of conduction electrons in transition metals at low temperatures / N.V. Volkenshtein, V.P. Dyakina, V.E. Startsev // Phys. Stat. Sol. (b). – 1973. – V. 57. – P. 9-42.

67. О квадратичной температурной зависимости электросопротивления монокристаллов вольфрама. Роль поверхностного рассеяния электронов / В.Е. Старцев, В.П. Дякина, В.И. Черепанов, Н.В. Волкенштейн, Р.Ш. Насыров, В.Г. Манаков // ЖЭТФ – 1980. – Т. 79. – С. 1335-1344.

68. Extremely large magnetoresistance in the type-II Weyl semimetal MoTe<sub>2</sub> / F.C. Chen, H.Y. Lv, X. Luo, W.J. Lu, Q.L. Pei, G.T. Lin, Y.Y. Han, X.B. Zhu, W.H. Song, Y.P. Sun // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 94. – P. 235154.

69. Superconductivity enhancement in the S-doped Weyl semimetal candidate MoTe<sub>2</sub> / F.C. Chen, X. Luo, R.C. Xiao, W.J. Lu, B. Zhang, H.X. Yang, J.Q. Li, Q.L. Pei, D.F. Shao, R.R. Zhang, L.S. Ling, C.Y. Xi, W.H. Song, Y.P. Sun // Appl. Phys. Lett. – 2016. – V. 108– P. 162601.

70. Ultrahigh mobility and giant magnetoresistance in the Dirac semimetal Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>
/ T. Liang, Q. Gibson, M.N. Ali, M. Liu, R.J. Cava, N.P. Ong // Nat. Mater. – 2015. –
V. 14. – P. 280-284.

71. Observation of the chiral-anomaly-induced negative magnetoresistance in 3D
Weyl semimetal TaAs / X. Huang, L. Zhao, Y. Long, P. Wang, D. Chen, Z. Yang,
H. Liang, M. Xue, H. Weng, Z. Fang, X. Dai, G. Chen // Phys. Rev. X. – 2015. – V. 5. –
P. 031023.

72. Large, non-saturating magnetoresistance in WTe<sub>2</sub> / M.N. Ali, J. Xiong,
S. Flynn, J. Tao, Q.D. Gibson, L.M. Schoop, T. Liang, N. Haldolaarachchige,
M. Hirschberger, N.P. Ong, R.J. Cava // Nature. – 2014. – V. 514. – P. 205-208.

73. Electronic structure basis for the extraordinary magnetoresistance in WTe<sub>2</sub> / I. Pletikosić, M.N. Ali, A.V. Fedorov, R.J. Cava, T. Valla // Phys. Rev. Lett. – 2014. – V. 113. – P. 216601.

74. Quantum oscillations, thermoelectric coefficients, and the Fermi surface of semimetallic WTe<sub>2</sub> / Z. Zhu, X. Lin, J. Liu, B. Fauqué, Q. Tao, C. Yang, Y. Shi, K. Behnia // Phys. Rev. Lett. – 2015. – V. 114. – P. 176601.

75. Multiple Fermi pockets revealed by Shubnikov-de Haas oscillations in WTe<sub>2</sub> /
F.-X. Xiang, M. Veldhorst, S.-X. Dou, X.-L. Wang // Europhys. Lett. – 2015. – V. 112.
– P. 37009.

76. Temperature-dependent three-dimensional anisotropy of the magnetoresistance in WTe<sub>2</sub> / L.R. Thoutam, Y.L. Wang, Z.L. Xiao, S. Das, A. Luican-Mayer, R. Divan, G.W. Crabtree, W.K. Kwok // Phys. Rev. Lett. – 2015. – V. 115. – P. 046602.

77. Origin of the turn-on temperature behavior in WTe<sub>2</sub> / Y.L. Wang, L.R. Thoutam, Z.L. Xiao, J. Hu, S. Das, Z.Q. Mao, J. Wei, R. Divan, A. Luican-Mayer, G.W. Crabtree, W.K. Kwok // Phys. Rev. B. – 2015. – V. 92. – P. 180402(R).

78. Potter, A.C. Quantum oscillations from surface Fermi arcs in Weyl and Dirac semimetals / A.C. Potter, I. Kimchi, A. Vishwanath. – 2014. – Nat. Commun. – V. 5. – P. 5161.

79. Evidence for topological type-II Weyl semimetal WTe<sub>2</sub> / P. Li, Y. Wen, X. He, Q. Zhang, C. Xia, Z.-M. Yu, S.A. Yang, Z. Zhu, H.N. Alshareef, X.-X. Zhang. // Nat. Commun. – 2017. – V. 8. – P. 2150.

80. Hasan, M Z. Topological insulators, topological superconductors and Weyl fermion semimetals: discoveries, perspectives and outlooks / M Z. Hasan, S.-Y. Xu, G. Bian // Phys. Scr. – 2015. – V. T164. – P. 014001.

81. Gate-tunable negative longitudinal magnetoresistance in the predicted type-II
Weyl semimetal WTe<sub>2</sub> / Y. Wang, E. Liu, H. Liu, Y. Pan, L. Zhang, J. Zeng, Y. Fu,
M. Wang, K. Xu, Z. Huang, Z. Wang, H.-Z. Lu, D. Xing, B. Wang, X. Wan, F. Miao //
Nat. Commun. – 2016. – V. 7. – P. 13142.

82. Nakatsuji, S. Large anomalous Hall effect in a non-collinear antiferromagnet at room temperature / S. Nakatsuji, N. Kiyohara, T. Higo // Nature. – 2015. – V. 527. – P. 212-215.

83. Large anomalous Hall effect driven by a nonvanishing Berry curvature in the noncolinear antiferromagnet  $Mn_3Ge / A.K.$  Nayak, J.E. Fischer, Y. Sun, B. Yan, J. Karel, A.C. Komarek, C. Shekhar, N. Kumar, W. Schnelle, J. Kübler, C. Felser, S.S.P. Parkin // Sci. Adv. – 2016. – V. 2. – P. e1501870.

84. Giant room temperature anomalous Hall effect and tunable topology in a ferromagnetic topological semimetal Co<sub>2</sub>MnAl / P. Li, J. Koo, W. Ning, J. Li, L. Miao, L. Min, Y. Zhu, Y. Wang, N. Alem, C.-X. Liu, Z. Mao, B. Yan // Nat. Commun. – 2020. – V. 11. – P. 3476.

85. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин; под редакцией М.И. Каганова. – Москва: Мир, 1979. – 399 с.

86. Strong correlation between mobility and magnetoresistance in Weyl and Dirac semimetals / S. Singh, V. Sü $\beta$ , M. Schmidt, C. Felser, C. Shekhar // J. Phys.: Mater. – 2020. – V. 3. – P. 024003.

87. Hall effect in the extremely large magnetoresistance semimetal WTe<sub>2</sub> / Y. Luo,
H. Li, Y.M. Dai, H. Miao, Y.G. Shi, H. Ding, A.J. Taylor, D.A. Yarotski,
R.P. Prasankumar, J.D. Thompson // Appl. Phys. Lett. – 2015. – V. 107. – P. 182411.

88. Thermopower and unconventional Nernst effect in the predicted type-II Weyl semimetal WTe<sub>2</sub> / K.G. Rana, F.K. Dejene, N. Kumar, C.R. Rajamathi, K. Sklarek, C. Felser, S.S.P. Parkin // Nano Lett. – 2018. – V. 18. – P. 6591-6596.

89. Carrier balance and linear magnetoresistance in type-II Weyl semimetal WTe<sub>2</sub>
/ X.-C. Pan, Y. Pan, J. Jiang, H. Zuo, H. Liu, X. Chen, Z. Wei, S. Zhang, Z. Wang,
X. Wan, Z. Yang, D. Feng, Z. Xia, L. Li, F. Song, B. Wang, Y. Zhang, G. Wang // Front.
Phys. - 2017. - V. 12(3). - P. 127203.

90. Hall effect within the colossal magnetoresistive semimetallic state of MoTe<sub>2</sub> / Q. Zhou, D. Rhodes, Q.R. Zhang, S. Tang, R. Schonemann, L. Balicas // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 94. – P. 121101(R).

91. Соколов, А.В. Оптические свойства металлов / А.В. Соколов. – Москва: Физматгиз, 1961. – 464 с.

92. Optical spectroscopy of the Weyl semimetal TaAs / B. Xu, Y.M. Dai, L.X. Zhao, K. Wang, R. Yang, W. Zhang, J.Y. Liu, H. Xiao, G.F. Chen, A.J. Taylor, D.A. Yarotski, R.P. Prasankumar, X.G. Qiu // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 93. – P. 121110(R).

93. Homes, C.C. Optical properties of the perfectly compensated semimetal WTe<sub>2</sub>
/ C.C. Homes, M.N. Ali, R.J. Cava // Phys. Rev. B. – 2015. – V. 92. – P. 161109(R).

94. Optical evidence of the type-II Weyl semimetals MoTe<sub>2</sub> and WTe<sub>2</sub> / S. Kimura,
Y. Nakajima, Z. Mita, R. Jha, R. Higashinaka, T.D. Matsuda, Y. Aoki // Phys. Rev. B. –
2019. – V. 99. – P. 195203.

95. Low-energy excitations in type-II Weyl semimetal  $T_d$ -MoTe<sub>2</sub> evidenced through optical conductivity / D. Santos-Cottin, E. Martino, F. Le Mardelé, C. Witteveen, F. O. von Rohr, C.C. Homes, Z. Rukelj, A. Akrap // Phys. Rev. Materials. – 2020. – V. 4. – P. 021201(R).

96. Grasso, V. Optical constants of MoTe<sub>2</sub> from reflectivity measurements / V. Grasso, G. Mondio, G. Saitta // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1972. – V. 5. – P. 1101.

97. Davey, B. The optical properties of MoTe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> / B. Davey, B. L. Evans // Phys. Stat. Sol. (a). – 1972. – V. 13. – P. 483.

98. Single crystal growth for topology and beyond [Электронный ресурс] / C. Shekhar, H. Borrmann, C. Felser, G. Kreiner, K. Manna, M. Schmidt, V. Sü // Chemical Metals Science & Solid State Chemistry. – 2018. – Режим доступа: https://www.cpfs.mpg.de/ssc/crystal-growth.pdf

99. Chemical vapor transport reactions-methods, materials, modeling [Электронный ресурс] / P. Schmidt, M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt // Advanced Topics on Crystal Growth. – 2013. – Режим доступа: http://dx.doi.org/10.5772/55547

100. Levy, F. Single-crystal growth of layered crystals / F. Levy // Il Nuovo Cimento B (1971–1996). – 1977. – V. 38(2). – P. 359-368.

101. Vellinga, M.B. Semiconductor to metal transition in MoTe<sub>2</sub> / M.B. Vellinga,
R. de Jonge, C. Haas // J. Solid St. Chem. – 1970. – V. 2. – P. 299-302.

102. Brown, B.E. The crystal structures of WTe<sub>2</sub> and high-temperature MoTe<sub>2</sub> /
B.E. Brown // Acta Cryst. – 1966. – V. 20. – P. 268-274.

103. Al-Hilli, A.A. The preparation and properties of transition metal dichalcogenide single crystals / A.A. Al-Hilli, B.L. Evans // J. Cryst. Growth. – 1972. – V. 15. – P. 93-101.

104. Beattie, J.R. Optical constants of metals in the infra-red – experimental methods / J.R. Beattie // Phil. Magaz. – 1955. – V. 46. – P. 235-245.

105. Beattie, J.R. Optical constants of metals in the, infra-red—Principles of measurement / J.R. Beattie, G.K.T. Conn // Phil. Magaz. – 1955. – V. 46. – P. 222-234.

106. Шредер, Е.И. Оптические свойства и электронные характеристики сплавов Гейслера и полуметаллических ферромагнетиков на основе переходных dметаллов: диссертация на соискание ученой степени кандидата физикоматематических наук: 01.04.07 / Шредер Елена Ивановна. – Екатеринбург, 1998. – 152 с.

107. Thermodynamic properties of tungsten ditelluride (WTe<sub>2</sub>) I. The preparation and low temperature heat capacity at temperatures from 6 K to 326 K / J.E. Callanan, G.A. Hope, R.D. Weir, E.F. Westrum Jr. // J. Chem. Thermodyn. – 1992. – V. 24(6). – P. 627-638.

108. Черепанов, В.И. О квадратичном низкотемпературном вкладе в электросопротивление переходных металлов / В.И. Черепанов, В.Е. Старцев, Н.В. Волкенштейн // ФНТ. – 1980. – Т. 6(7). – С. 890-897.

109. Марченков, В.В. Квадратичная температурная зависимость магнитосопротивления чистых монокристаллов вольфрама в условиях статического скин-эффекта / В.В. Марченков // ФНТ. – 2011. – Т. 37. – С. 1068-1072.

110. Marchenkov, V.V. Size effect in the high-field magnetoconductivity of pure metal single crystals / V.V. Marchenkov, H.W. Weber // J. Low Temp. Phys. – 2003. – V. 132. – P. 135-144.

111. Three-dimensionality of the bulk electronic structure in WTe<sub>2</sub> / Y. Wu,
N.H. Jo, D. Mou, L. Huang, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, A. Kaminski // Phys. Rev. B. –
2017. – V. 95. – P. 195138.

112. Особенности гальваномагнитных свойств компенсированных металлов
в условиях статического скин-эффекта в сильных магнитных полях (вольфрам) /
Н.В. Волкенштейн, М. Глиньский, В.В. Марченков, В.Е. Старцев, А.Н. Черепанов
// ЖЭТФ. – 1989. – Т. 95. – С. 2103-1116.

113. High-field galvanomagnetic properties of compensated metals under electron-surface and intersheet electron-phonon scattering (tungsten) / A.N. Cherepanov, V.V. Marchenkov, V.E. Startsev, N.V. Volkenshtein, M. Glin'skii // J. Low Temp. Phys. – 1990. – V. 80. – P. 135-151.

114. Bazaliy, Ya. B. Electron-phonon-surface scattering in Ga / Ya. B. Bazaliy,
L. T. Tsymbal // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59(19). – P. 12431.

115. Transport characteristics of type II Weyl semimetal MoTe<sub>2</sub> thin films grown by chemical vapor deposition / N. Bhattarai, A.W. Forbes, R.P. Dulal, I.L. Pegg, J. Philip // J. Mater. Res. – 2020. – V. 35. – P. 454-461.

116. T<sub>d</sub>-MoTe<sub>2</sub>: A possible topological superconductor / X. Luo, F. C. Chen,
J. L. Zhang, Q. L. Pei, G. T. Lin, W. J. Lu, Y. Y. Han, C. Y. Xi, W. H. Song, Y. P. Sun //
Appl. Phys. Lett. – 2016. – V. 109. – P. 102601.

117. Черепанов, В.И. Влияние анизотропии электрон-фононного рассеяния на эффект Холла в молибдене / В.И. Черепанов, В.Е. Старцев, Н.В. Волкенштейн // ФНТ. – 1979. – Т. 5(10). – С. 1162-1168.

118. Volkenshtein, N.V. Low temperature anomalies of the Hall effect in tungsten
/ N.V. Volkenshtein, V.E. Startsev, V.I. Cherepanov // Phys. Stat. Sol. (b). – 1978. –
V. 89(1). – P. K53-K56.