

04,11

Особенности электропроводности монокристаллов V_3O_5

© В.Н. Андреев, В.А. Климов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vn.andreev.solid@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 21 апреля 2011 г.)

Проведено исследование электропроводности монокристаллов V_3O_5 в широком интервале температур, охватывающем как область существования металлической фазы, так и область перехода металлической фазы в диэлектрическую. Показано, что низкая электропроводность металлического V_3O_5 вызвана, с одной стороны, пониженной концентрацией электронов, а с другой — сильной электрон-электронной корреляцией, роль которой с понижением температуры возрастает по мере приближения к температуре фазового перехода. Для объяснения температурной зависимости электропроводности диэлектрической фазы V_3O_5 применена теория прыжковой проводимости, учитывающая влияние тепловых колебаний атомов на резонансный интеграл.

Работа поддержана научной программой ОФН РАН.

1. Введение

V_3O_5 принадлежит к гомологическому ряду оксидов ванадия с общей формулой V_nO_{2n-1} ($n = 3-8$), называемому также рядом фаз Магнели [1,2]. Кристаллическая структура членов этого ряда представляет собой плотную гексагональную упаковку ионов кислорода. Часть октаэдрических пустот в этой структуре заполнена ионами ванадия таким образом, что образуются рутильные блоки VO_2 , ограниченные так называемыми „плоскостями скола“, которые ассоциируются с V_2O_3 [3,4]. Кислородные октаэдры, содержащие ванадий, образуют два типа цепочек, которые направлены вдоль оси [001] и чередуются в направлениях [100] и [010] (рис. 1). Один тип цепочек составлен из двойных октаэдров (два одиночных октаэдра, имеющих общую грань). Эти двойные октаэдры соединены через общие ребра и образуют цепочку. Другой тип цепочек составлен из одиночных октаэдров, соединенных вместе посредством общих вершин. Цепочки первого и второго вида связаны друг с другом общими ребрами и вершинами. В стехиометрическом V_3O_5 при температуре $T_c \sim 428$ К наблюдается фазовый переход (ФП) металл-диэлектрик, который сопровождается скачком электропроводности σ и магнитной восприимчивости χ [5-7]. По данным дифференциального термического анализа при ФП выделяется скрытая теплота ~ 200 cal/mol [8]. Кристаллическая решетка V_3O_5 относится к моноклинной сингонии, и при ФП пространственная группа симметрии меняется. Высокотемпературная фаза относится к пространственной группе $I2/c$, тогда как низкотемпературная фаза — к группе $P2/c$ [3,4].

При температуре Нееля $T_N \sim 70$ К в этом соединении появляется антиферромагнитное упорядочение [9]. Тот факт, что температуры T_c и T_N сильно разнесены, свидетельствует о том, что магнитный порядок не является движущей силой ФП. Из анализа магнитных свойств

V_3O_5 [7,10] следует, что в этом окисле, как и у всех остальных членов ряда Магнели, магнитные моменты локализованы не только в диэлектрической, но и в металлической фазе. Сохранение локализованных магнитных моментов в металлической фазе V_3O_5 указывает на то, что этот окисел находится в режиме сильной межэлектронной корреляции не только в диэлектрической, но и в металлической фазе. Что касается моновалентных оксидов ванадия (V_2O_3 и VO_2), то в металлических фазах этих соединений эффекты локализации магнитных моментов выражены значительно меньше. Вместе с тем классическими металлами их считать тоже нельзя, так как их свойства не укладываются в рамки Фермижидкостной модели [11,12]. Естественно искать объяснение ФП в V_3O_5 в пространственном упорядочении ионов различной валентности, как это имеет место, например, в F_3O_4 и V_4O_7 , т.е. в случае перехода типа Вервея [13-16]. В низкотемпературной фазе V_3O_5 имеется четыре типа кристаллографически независимых кислородных октаэдров, содержащих ион ванадия. Обозначим эти катионные места как V(11), V(12), V(21), V(22) [3]. Два из них V(11), V(12) лежат в цепочках, составленных из двойных октаэдров, которые ассоциируются с V_2O_3 , другие два V(21), V(22) находятся в цепочках, составленных из одиночных октаэдров, которые ассоциируются с VO_2 . В элементарную ячейку V_3O_5 входит восемь формульных единиц, т.е. 24 иона ванадия, которые распределены следующим образом: по восемь ионов V(11), V(12) и по четыре V(21), V(22). На месте V(11) находится ион V^{4+} , тогда как на остальных местах V(12), V(21), V(22) расположены ионы V^{3+} . На самом деле при температуре $T = 298$ К (на 130 К ниже T_c) распределение зарядов по четырем кристаллографически независимым местам ионов ванадия следующее: 3.87, 3.06, 3.06, 3.07 соответственно для мест V(11), V(12), V(21), V(22) [3]. В высокотемпературной фазе V_3O_5 ($T > 428$ К) число кристаллографически независимых

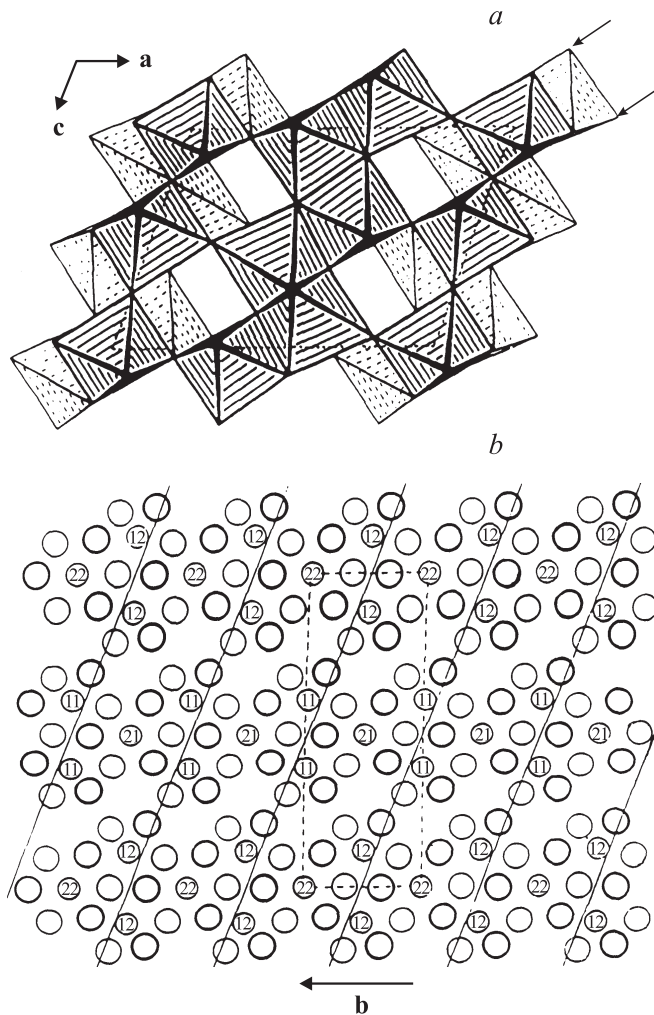


Рис. 1. *a)* Проекция двух последовательных слоев заполненных кислородных октаэдров вдоль оси $[010]$. В каждом слое чередуются цепочки из двойных и одиночных октаэдров, которые направлены вдоль оси $[001]$. *b)* Проекция на плоскость (101) слоя, ограниченного стрелками на части *a*. Пустые кружки обозначают атомы кислорода, формирующие плотную гексагональную упаковку. Кружки, обозначенные как 11, 12, 21, 22, указывают положения ионов ванадия в позициях $V(11)$, $V(12)$, $V(21)$, $V(22)$ в низкотемпературной фазе. В высокотемпературной фазе позиции $V(11)$, $V(12)$ становятся неразличимы и превращаются в позиции V_1 , а позиции $V(21)$, $V(22)$ превращаются в позиции V_2 . Сплошными линиями обозначены пересечения „плоскостей скола“ с плоскостью (101) .

мест ионов ванадия сокращается с четырех до двух. Места $V(11)$, $V(12)$ становятся неразличимы и преобразуются в тип V_1 , то же происходит и с местами $V(21)$, $V(22)$, которые преобразуются в тип V_2 [4]. Таким образом, в элементарную ячейку высокотемпературной фазы V_3O_5 входит 16 ионов ванадия на узлах типа V_1 и восемь ионов ванадия на узлах типа V_2 . При этом заряды ионов ванадия в идеале должны распределяться следующим образом: на местах типа V_1 валентность равна 3.5, т.е. ионы V^{3+} и V^{4+} хаотично распределены

в соотношении 50:50, а на местах типа V_2 находятся ионы V^{3+} . На самом деле при температуре $T = 458$ К (на 30 К выше T_c) валентность ванадия на местах типа V_1 равна 3.42, а на местах типа V_2 — 3.15 [4].

Несмотря на то что V_3O_5 изучается на протяжении нескольких десятилетий, в настоящее время отсутствуют надежные экспериментальные данные по электропроводности этого соединения как в металлической фазе, так и ниже температуры ФП, а в области ниже 200 К данные по электропроводности просто отсутствуют. Одной из трудностей получения надежных данных является очень большое сопротивление образцов при низких температурах (более 10^{12} Ω). Большинство авторов описывает температурную зависимость электропроводности $\sigma(T)$ диэлектрической фазы V_3O_5 законом Аррениуса $\sigma = \sigma_0 \exp(E_a/k_B T)$, причем это описание, как показано далее, распространяется и на широкую область затянутого ФП [7]. Ранее мы показали, что в ряде соединений переходных металлов, испытывающих ФП металл–диэлектрик, электропроводность в низкотемпературной фазе осуществляется прыжками поляронов малого радиуса [16–19]. Было установлено, что температурная зависимость электропроводности линейна в координатах $\lg \sigma - T$, как это и следует из моделей, в которых учитывается влияние тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл [20,21]. В настоящей работе показано, что обнаруженные ранее закономерности справедливы и в случае V_3O_5 .

2. Эксперимент

Стехиометрические однофазные монокристаллы V_3O_5 были синтезированы из смеси V_2O_5 и V_2O_3 методом газового транспорта в парах $TeCl_4$ при температуре ~ 1300 К [22,23]. Образцы имели форму параллелепипеда с характерными размерами $0.6 \times 0.7 \times 4$ мм. Стехиометрия образцов определялась по увеличению их веса после окисления до предельного окисла V_2O_5 . Рентгеноструктурный анализ не обнаружил в синтезированных монокристаллах присутствия других окисно-ванадиевых фаз. Отметим, что в отличие от VO_2 и V_2O_3 , где из-за образования доменов-двойников [24,25] происходит разрушение монокристаллических образцов при переходе через температуру ФП, в случае V_3O_5 растрескивания образцов не наблюдалось, так как домены-двойники при ФП не образуются. Электропроводность измерялась по стандартной четырехзондовой методике. Перед напылением серебряных контактов образцы травили в растворе HNO_3 . В диэлектрической фазе измерения проводились с помощью электрометра с входным сопротивлением более 10^{14} Ω .

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлена температурная зависимость электропроводности V_3O_5 в области температур

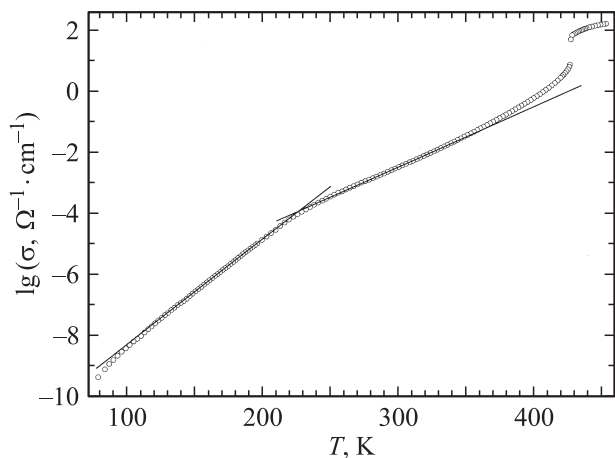


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов V_3O_5 в координатах $\lg \sigma \sim T$ в интервале температур 77–455 К.

77–455 К в координатах $\lg(\sigma) \sim T$. На этой зависимости можно выделить три участка, которые соответствуют металлической фазе, области затянутого ФП и диэлектрической фазе. В интервале температур 455–428 К V_3O_5 находится в металлической фазе [7]. Величина электропроводности V_3O_5 в этой области температур составляет $\sim 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. С понижением температуры σ уменьшается. Иногда такой „неметаллический“ характер электрической проводимости связывают с андерсоновской локализацией, вызванной структурным беспорядком, как, например, это имеет место в нестехиометрическом V_2O_3 [26]. Однако в случае V_3O_5 мы используем достаточно совершенные кристаллы, где структурно-чувствительный фактор вряд ли играет существенную роль. В нашем случае локализованный характер проводимости может быть связан с особенностями переноса электронов по катионным узлам, а именно с сильным электрон-электронным взаимодействием [27]. Действительно, высокотемпературная фаза V_3O_5 описывается как фаза с быстрым обменом состояний V^{3+} и V^{4+} , т.е. с быстрыми переходами „лишних“ электронов с центра на центр. Этот процесс приводит к появлению свойств, характерных для „плохого“ металла с длиной свободного пробега порядка межзатомных расстояний и проводимостью диффузионного типа [28]. Металлическая фаза при этом может обладать свойствами неупорядоченной системы.

На рис. 3 представлена зависимость $\sigma(T)$ металлической фазы V_3O_5 в координатах Аррениуса. Из рисунка видно, что наклон зависимости $\sigma(T)$ прогрессивно увеличивается при приближении к T_c , что может быть обусловлено уменьшением концентрации электронов, участвующих в металлической проводимости. При высоких температурах (достаточно далеко отстоящих от T_c) все катионные узлы типа V_1 (рис. 1) заняты ионами V^{3+} и V^{4+} , которые распределены случайным образом в соотношении 50 : 50 [4]. Именно между этими катионами

происходит быстрый обмен электронами, приводящий к металлической проводимости. По мере уменьшения температуры часть ионов V^{4+} переходит на места типа V_2 и количество ионов V^{4+} на катионных узлах типа V_1 уменьшается, а следовательно, уменьшается и эффективная концентрация носителей, формирующих металлическую проводимость. С другой стороны, это означает, что на местах типа V_1 образуется избыток ионов V^{3+} , которые не принимают участия в металлической проводимости. Эти избыточные ионы V^{3+} , возможно, формируют зародыши упорядоченной диэлектрической фазы в виде катионных узлов типа $V(12)$. Что касается ионов V^{4+} на катионных узлах типа V_2 , то феноменологически можно предположить, что электронный транспорт в металлической фазе осуществляется двумя системами электронов. Для первой системы характерен быстрый обмен электронами между катионами, находящимися на местах типа V_1 , где „лишние“ электроны находятся в непосредственной близости друг от друга; для второй системы — обмен электронами на катионных узлах типа V_2 , где из-за большого расстояния между парами ионов V^{3+} и V^{4+} носители находятся в локализованном состоянии и на металлический характер электропереноса заметного влияния оказывать не должны. Если придерживаться этой концепции, то можно объяснить сравнительно низкое значение электропроводности в металлической фазе V_3O_5 ($\sigma \sim 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, что на порядок ниже моттовского предела для минимальной металлической проводимости [15]). По нашему мнению, это связано с тем, что число электронов, принимающих участие в процессе металлической проводимости, равно только 1/3 от общего числа ионов ванадия, т.е. это только те электроны, которые находятся на катионных узлах типа V_1 . Для сравнения в V_4O_7 величина электропроводности равна $\sigma \sim 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, при этом число электронов, принимающих участие в процессе

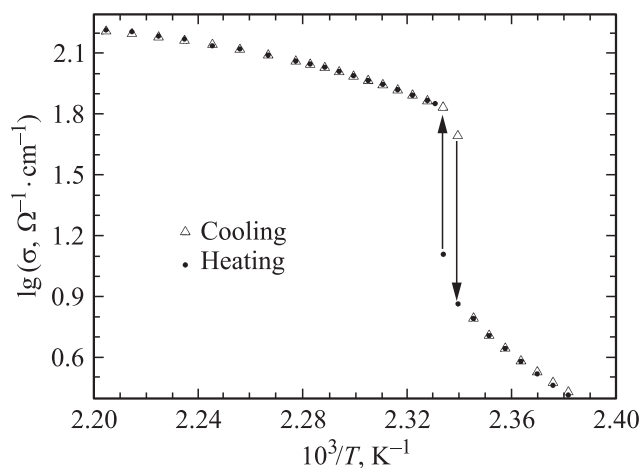


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности металлической фазы V_3O_5 в окрестности фазового перехода в координатах $\lg \sigma \sim 1/T$. Интервал температур 455–418 К.

металлической проводимости, равно 1/2 от общего числа ионов ванадия в решетке [16].

При $T \sim 428$ К в V_3O_5 происходит ФП металл–диэлектрик, сопровождаемый скачком электропроводности примерно в 8 раз. При этом пространственная группа $I2/c$ меняется на $P2/c$ и, следовательно, изменяются кристаллографически независимые места катионов в элементарной ячейке. Отметим, что скачок электропроводности при $T \sim 428$ К имеет температурный гистерезис $\Delta T \sim 1.4$ К, тогда как в области до и после скачка σ гистерезисных явлений нами не обнаружено (рис. 3).

При дальнейшем охлаждении кристалла σ плавно уменьшается в широком интервале температур, причем наклон зависимости $\lg \sigma(T)$ прогрессивно уменьшается как в прямых, так и в обратных по температуре координатах (рис. 2, 3). Такое прогрессивное уменьшение наклона мы связываем с тем, что фазовые превращения не заканчиваются при T_c , а продолжают в достаточно широком интервале температур. Действительно, если считать, что ФП в V_3O_5 включает в себя переход порядок–беспорядок, то полное упорядочение ионов V^{3+} и V^{4+} в катионной подрешетке происходит при температурах значительно ниже комнатной. При полном упорядочении на узлах V(11) должны находиться только ионы V^{4+} , тогда как на оставшихся узлах типа V(12), V(21), V(22) должны располагаться ионы V^{3+} . Однако при комнатной температуре на узлах V(11) находится только 96.7% ионов V^{4+} , а оставшиеся 3.3% ионов V^{4+} распределены по узлам типа V(12), V(21), V(22) [3]. Конечно, в терминах „порядок–беспорядок“ это очень маленькое отклонение. Однако с точки зрения электропроводности это большая величина, так как 3.3% ионов V^{4+} — это доноры, которые вносят существенный вклад в проводимость. По нашему мнению, полное упорядочение в расположении ионов V^{3+} и V^{4+} , а следовательно, и окончание ФП, сопровождается локализацией свободных электронов, происходит при $T \sim 240$ – 230 К. На зависимости $\sigma(T)$ в этой области температур наблюдается изменение наклона, и кривая выходит на зависимость, отражающую прыжковую проводимость диэлектрической фазы V_3O_5 (рис. 2). Отметим, что при $T \sim 240$ К также резко меняется характер термоэдс монокристаллов V_3O_5 [7].

Таким образом, приведенные результаты указывают на существование в V_3O_5 перехода порядок–беспорядок в электронной подсистеме кристалла. Этот переход связан с сильной корреляцией электронов, начинается за несколько десятков градусов до температуры T_c , а заканчивается при $T \sim 240$ К. При $T_c \sim 428$ К происходит скачок электрического сопротивления, меняется пространственная группа решетки, имеет место температурный гистерезис. С другой стороны, в целом фазовые переход в V_3O_5 имеет черты ФП второго рода.

Далее мы переходим к третьему участку зависимости $\sigma(T)$, где процесс упорядочения ионов V^{3+} и V^{4+} уже завершился. Из рис. 2 следует, что в области температур

$T < 230$ К наблюдается линейная зависимость $\sigma(T)$ в координатах $\lg \sigma - T$. Линейная зависимость электрической проводимости в таких координатах реализуется в моделях, учитывающих влияние тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл [19]. Как было показано в [20], выражение для температурной зависимости электропроводности в этом случае имеет вид

$$\sigma = en \frac{ea^2}{2h} \frac{\pi^{1/2} I^2}{E_a^{1/2} (k_B T)^{3/2}} \exp\{-E_a/k_B T + k_B T/\varepsilon\}, \quad (1)$$

где a — постоянная решетки, E_a — энергия, требуемая для осуществления перескока электрона, n — концентрация носителей заряда, e — заряд электрона, h — постоянная Планка, ε — величина, имеющая размерность энергии. В области высоких температур, когда $2k_B T > \hbar\omega_q$ (где $\hbar = h/2\pi$, ω_q — частота оптического фонона), ε связана со среднеквадратичным тепловым смещением $\langle \rho^2 \rangle$ соотношением

$$\varepsilon = k_B T / 2\alpha^2 \langle \rho^2 \rangle. \quad (2)$$

Вообще говоря, при электрон-фононных взаимодействиях в процессах рассеяния принимают участие как оптические, так и акустические фононы, но при низких температурах роль низкочастотных акустических фононов возрастает. В приближении Эйнштейна, когда используется характеристическая фононная частота, среднеквадратичное смещение определяется следующим образом:

$$\langle \rho^2 \rangle = 2k_B T / M\omega^2, \quad (3)$$

где M — масса иона, ω^2 — квадрат характерной фононной частоты. Фононный спектр V_3O_5 не изучен, однако, по нашему мнению, частоты оптических фононов не должны сильно отличаться от фононного спектра VO_2 . Поэтому, если взять значение частоты низкочастотного фонона $\omega_q \approx 2.6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, как это имеет место, например, в VO_2 [29], для интервала температур 230–77 К, в котором проведены наши измерения, высокотемпературная область, где $2k_B T > \hbar\omega_q$, простирается по крайней мере до ~ 100 К. Следовательно, согласно (2) и (3), при высоких температурах ($T > 100$ К) ε не зависит от температуры и может быть представлена в следующем виде:

$$\varepsilon = M\omega^2 / 4\alpha^2. \quad (4)$$

Анализ выражения (1) показывает, что с ростом температуры первый член под экспонентой становится пренебрежимо малым по сравнению со вторым, тогда как при низких температурах первый член доминирует. В высокотемпературном пределе выражение (1) может быть представлено в виде

$$\ln(\sigma T^{3/2}) = A + k_B T/\varepsilon, \quad (5)$$

где A и ε не зависят от температуры.

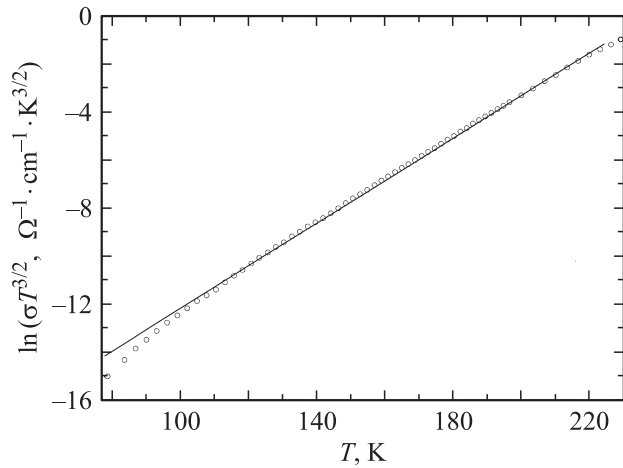


Рис. 4. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2})$ от температуры. Интервал температур 77–230 К.

Напротив, в низкотемпературном пределе выражение (1) может быть представлено как

$$\ln(\sigma T^{3/2}) = A - E_a/k_B T, \quad (6)$$

где A и E_a не зависят от температуры.

Графическое представление выражения (5) приведено на рис. 4 в интервале температур $\Delta T \approx 77\text{--}230$ К. Из рисунка видно, что зависимость $\sigma(T)$ линейна в этих координатах вплоть до температуры $T \sim 120$ К. При $T < 120$ К наблюдается отклонение от линейности, связанное с влиянием первого члена под экспонентой в выражении (1). Действительно, как показано далее, при $T = 120$ К в выражении (1) величина первого члена в показателе экспоненты $E_a/k_B T$ отличается от второго $k_B T/\varepsilon$ в 3.5 раза, а уже при $T = 77$ К это отличие составляет менее чем 1.5 раза. Строго говоря, для интервала температур 120–77 К мы не можем считать члены под экспонентой в выражении (1) пренебрежимо малыми один относительно другого. Поэтому фактически этот интервал наших измерений является переходным от выражения (5) к выражению (6); следовательно, мы должны учитывать оба члена под экспонентой. В этом случае выражение (1) можно записать как

$$\ln(\sigma T^{3/2}) - k_B T/\varepsilon = A - E_a/k_B T. \quad (7)$$

или как

$$\ln(\sigma T^{3/2}) + E_a/k_B T = A + k_B T/\varepsilon. \quad (8)$$

Если модель справедлива, то при правильном выборе параметров ε и E_a эти зависимости в соответствующих координатах должны быть прямыми линиями во всем интервале температур. На рис. 5 и 6 графически представлены выражения (7) и (8), в которых величины ε и E_a выбраны из условия лучшей аппроксимации линейной зависимости. Хорошая линейная аппроксимация электропроводности во всем интервале 230–77 К

получена при $\varepsilon = 1.12 \cdot 10^{-3}$ эВ и $E_a = 2.67 \cdot 10^{-2}$ эВ. Линейные зависимости на рис. 5 и 6 указывают на хорошее соответствие эксперимента и использованной модели прыжковой проводимости.

Анализ выражений (1), (2) показывает, что коррекция температурной зависимости электропроводности за счет влияния тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл уместна только при условии $(2\alpha^2 \langle \rho^2 \rangle) \geq 1$, т.е. для случая очень малого радиуса локализации электрона, сравнимого с амплитудой тепловых колебаний атомов. Из выражения (2) следует, что при $T \approx 200$ К $(2\alpha^2 \langle \rho^2 \rangle) = 15$. Это означает, что эффективный радиус локализации $\alpha^{-1} = 0.4\rho$.

Если принять частоту оптического фонона равной $\omega_q = 2.6 \cdot 10^{13}$ с $^{-1}$, значение атомной массы ванадия $M = 0.86 \cdot 10^{-22}$ г/атом и найденную на основе наших измерений величину $\varepsilon = 1.12 \cdot 10^{-3}$ эВ, с помощью выражения (4) можно определить значение радиуса локализации носителя заряда α^{-1} . Величина эффективного

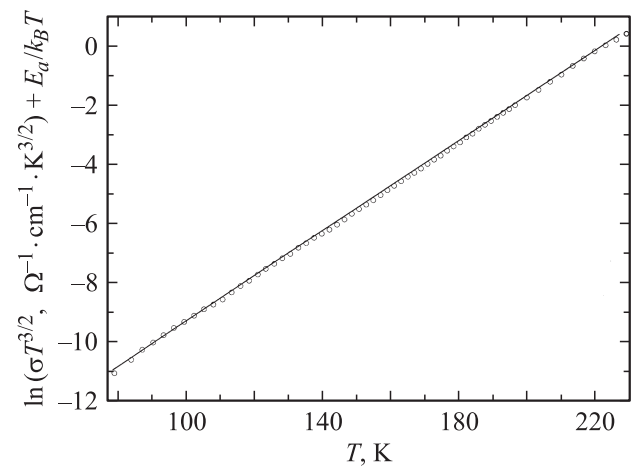


Рис. 5. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2}) + E_a/k_B T$ от температуры. $E_a = 2.67 \cdot 10^{-2}$ эВ. Интервал температур 77–230 К.

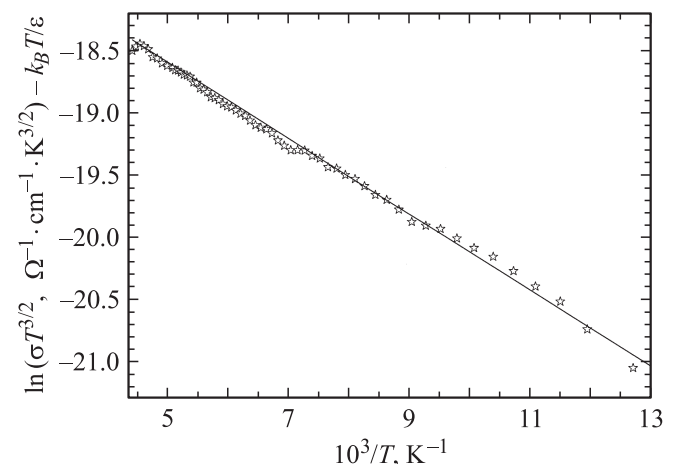


Рис. 6. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2}) - k_B T/\varepsilon$ от температуры. $\varepsilon = 1.12 \cdot 10^{-3}$ эВ. Интервал температур 230–77 К.

радиуса локализации получилась равной $0.035 \cdot 10^{-8}$ см. Столь малая величина α^{-1} соответствует требованиям теории [20], предъявляемым к среднеквадратичному тепловому смещению атомов, которое должно быть сравнимо или больше, чем радиус локализации электронного состояния на узле. Амплитуда тепловых колебаний атомов решетки ρ в этом случае равна $0.09 \cdot 10^{-8}$ см, что является вполне разумной величиной. Следует обратить внимание на то, что такую малую величину α^{-1} необходимо рассматривать только как эффективную длину локализации.

Таким образом, использованная модель хорошо описывает экспериментальные данные, а приведенные выше оценки, по нашему мнению, корректны, несмотря на то что мы не знаем достоверный фононный спектр V_3O_5 при низких температурах. Отметим, что для анализа наших результатов в области низких температур мы применяем выражение, справедливое, вообще говоря, в квазиклассическом пределе при температурах порядка температуры Дебая. Для окончательного ответа на вопросы о применимости в данном случае модели [20] и столь малой величине эффективного радиуса локализации требуются дополнительные теоретические исследования.

4. Заключение

Показано, что низкое значение электропроводности металлической фазы V_3O_5 по сравнению с V_4O_7 , возможно, связано с пониженной концентрацией электронов, участвующих в металлической проводимости диффузионного типа. Несмотря на то что при $T_c \approx 428$ К происходит фазовое превращение, которое можно трактовать как ФП первого рода, критические явления этого перехода наблюдаются в широкой области температур как до, так и после T_c . Эти критические явления, по нашему мнению, могут быть вызваны растянутым переходом порядок–беспорядок, который проявляет черты ФП второго рода. Постепенное упорядочение ионов V^{3+} и V^{4+} в решетке V_3O_5 начинается за несколько десятков градусов до $T_c \sim 428$ К и проявляется в прогрессивном уменьшении электропроводности при приближении к T_c . После скачка сопротивления при $T_c \sim 428$ К электропроводность V_3O_5 продолжает прогрессивно уменьшаться, что свидетельствует о все большей локализации электронов, связанной с постепенным закреплением ионов V^{3+} и V^{4+} на своих местах и уменьшением вероятности перехода электрона с V^{4+} на V^{3+} . При $T < 230$ К процесс перехода порядок–беспорядок заканчивается, и образец переходит в диэлектрическую фазу.

Показано, что температурная зависимость электропроводности диэлектрической фазы V_3O_5 хорошо описывается моделью малого полярона, которая учитывает влияние тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл. Определены характерные параметры модели: $E_a = 2.67 \cdot 10^{-2}$ эВ и $\varepsilon = 1.12 \cdot 10^{-3}$ эВ.

Рассчитанная в рамках использованной модели величина эффективного радиуса локализации полярона оказалась по порядку величины сравнимой с амплитудой тепловых колебаний атомов решетки.

Список литературы

- [1] G. Andersson. Acta Chem. Scand. **8**, 1599 (1954).
- [2] H. Horiuchi, M. Tokonami, N. Morimoto, K. Nagasawa, Y. Bando, T. Takada. Mater. Res. Bull. **6**, 833 (1971).
- [3] S. Asbrink. Acta Cryst. B **36**, 1332 (1980).
- [4] S.-H. Hong, S. Asbrink. Acta Cryst. B **38**, 713 (1982).
- [5] В. Брюкнер, Г. Вихь, Е.И. Теруков, Ф.А. Чудновский. ФТТ **17**, 2191 (1975).
- [6] E.I. Terukov, F.A. Chudnovskii, W. Reichelt, H. Oppermann, W. Bruckner, W. Moldenhauer. Phys. Status Solidi A **37**, 541 (1976).
- [7] F.A. Chudnovskii, E.I. Terukov, D.I. Khomskii. Solid State Commun. **25**, 573 (1978).
- [8] Н.Ф. Карпенко, Е.И. Теруков, Ф.А. Чудновский. ФТТ **18**, 1874 (1976).
- [9] H. Okinaka, K. Kosuge, S. Kachi, M. Takano, T. Takada. J. Phys. Soc. Jpn. **32**, 1148 (1972).
- [10] A.C. Gossard, D.J. DiSalvo, L.C. Erich, J.P. Remeika, H. Yasuoka, K. Kosuge, S. Kachi. Phys. Rev. B **10**, 4178 (1974).
- [11] P.B. Allen, R.M. Wentscovitch, W.W. Schulz, P.C. Canfield. Phys. Rev. B **48**, 4359 (1993).
- [12] V.N. Andreev, F.A. Chudnovskii, V.A. Klimov. Письма в ЖЭТФ **60**, 647 (1994).
- [13] E.J.W. Vervey, P.W. Haayman, F.C. Remeijn. J. Chem. Phys. **15**, 181 (1947).
- [14] J.B. Sokoloff. Phys. Rev. B **5**, 4496 (1972).
- [15] N.F. Mott. Metal–insulator transitions. Tailor and Francis LTD, London (1974). 278 p.
- [16] В.Н. Андреев, В.А. Климов, ФТТ **51**, 2107 (2009).
- [17] V.N. Andreev, F.A. Chudnovskiy, S. Perooly, J.M. Honig. Phys. Status Solidi B **234**, 623 (2002).
- [18] V.N. Andreev, F.A. Chudnovskiy, J.M. Honig, P.A. Metcalf. Phys. Rev. B **70**, 235 124 (2004).
- [19] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **49**, 2146 (2007).
- [20] В.В. Брыксин. ЖЭТФ **100**, 1556 (1991).
- [21] C.M. Hurd. J. Phys. C **18**, 6484 (1985).
- [22] K. Nagasawa. Mater. Res. Bull. **6**, 853 (1971).
- [23] H. Oppermann, W. Reichelt, E. Wolf. J. Cryst. Growth **31**, 49 (1975).
- [24] В.Н. Андреев, В.А. Пикулин, Д.И. Фролов. ФТТ **42**, 322 (2000).
- [25] В.Н. Андреев, Ф.А. Чудновский. ФТТ **17**, 2957 (1975).
- [26] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **48**, 2200 (2006).
- [27] Д.И. Хомский. ФТТ **19**, 3160 (1977).
- [28] F.A. Chudnovskii. J. Phys. C **11**, L99 (1978).
- [29] А.Г. Аронов, Д.Н. Мирлин, И.И. Решина, Ф.А. Чудновский. ФТТ **19**, 193 (1977).