

Особенности электропроводности монокристаллов V_4O_7

© В.Н. Андреев, В.А. Климов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 17 февраля 2009 г.)

Проведено исследование электропроводности монокристаллов V_4O_7 в широком интервале температур, охватывающем как область существования металлической фазы, так и область перехода металлической фазы в диэлектрическую. Показано, что низкая электропроводность металлического V_4O_7 вызвана 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_4O_7 применена теория прыжковой проводимости, учитывающая влияние тепловых колебаний атомов на резонансный интеграл.

Работа поддержана научной программой ОФН РАН.

PACS: 71.30.+h, 71.28.+d, 71.38.-k, 72.20.-i

1. Введение

Особенностью переходных металлов является их способность образовывать соединения с переменной валентностью. Таким соединением является V_4O_7 ; оно принадлежит гомологическому ряду с общей формулой V_nO_{2n-1} ($n = 3-8$), называемому также рядом фаз Магнели. Кристаллическая структура членов этого ряда представляет собой плотную гексагональную упаковку ионов кислорода. Часть октаэдрических пустот в этой структуре заполнена ионами V^{3+} и V^{4+} таким образом, что образуются рутильные блоки VO_2 , ограниченные так называемыми „плоскостями скола“, которые ассоциируются с V_2O_3 [1,2]. В стехиометрическом V_4O_7 при температуре $T_c \approx 237$ К наблюдается фазовый переход (ФП) металл-диэлектрик. В отличие от случаев VO_2 и V_2O_3 ФП в этом окисле классифицируется как слабый переход первого рода [3,4]. Это проявляется в том, что с понижением температуры при $T_c = 237$ К имеет место лишь небольшой скачок электропроводности σ и магнитной восприимчивости χ . Однако на этом переход не заканчивается, а продолжается при дальнейшем охлаждении в достаточно широкой температурной области (порядка 100 К). Решетка V_4O_7 относится к триклинной сингонии, и при ФП симметрия решетки не меняется. При температуре Нееля $T_N \sim 34$ К в этом соединении появляется антиферромагнитное упорядочение. Тот факт, что температуры T_c и T_N сильно разнесены, позволяет предположить, что магнитный порядок не является движущей силой ФП. Из анализа магнитных свойств V_4O_7 [4,5] следует, что в этом окисле, как, впрочем, и у всех остальных членов ряда Магнели, магнитные моменты локализованы не только в диэлектрической, но также и в металлической фазе. Сохранение локализованных магнитных моментов в металлической фазе V_4O_7 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 также нельзя, так как их свойства не укладываются в рамки Ферми-жидкостной модели [6,7]. Естественно искать объяснение ФП в V_4O_7 в пространственном упорядочении ионов различной валентности (как это имеет место, например, в F_3O_4), т. е. связывать его с переходом типа Вервея [8-10]. В решетке V_4O_7 имеется четыре кристаллографически независимых положения ионов ванадия, которые образуют внутри рутильных блоков чередующиеся цепочки 3-1-1-3 и 4-2-2-4, направленные вдоль псевдорутильной оси c_r (рис. 1) [11]. Если в металлической фазе V_4O_7 ионы V^{3+} и V^{4+} расположены хаотично, то ниже T_c наблюдается разделение зарядов, при котором ионы V^{3+} формируют цепочки 4-2-2-4, а ионы V^{4+} находятся в цепочках 3-1-1-3, при этом ионы V^{3+} и половина ионов V^{4+} объединяются в пары [12].

Несмотря на то что V_4O_7 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 120 К данные по электропроводности просто отсутствуют. Одной из трудностей, препятствующих получению надежных данных, является очень большое сопротивление образцов при низких температурах (более $10^{12} \Omega$). Большинство авторов описывает температурную зависимость электропроводности $\sigma(T)$ диэлектрической фазы V_4O_7 законом Аррениуса $\sigma = \sigma_0 \exp(E_a/k_B T)$, причем это описание распространяется и на область затянутого ФП [3,12]. Ранее мы показали, что в ряде соединений переходных металлов, испытывающих фазовый переход металл-диэлектрик, электропроводность в низкотемпературной фазе осуществляется прыжками поляронов малого радиуса [13-15]. 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

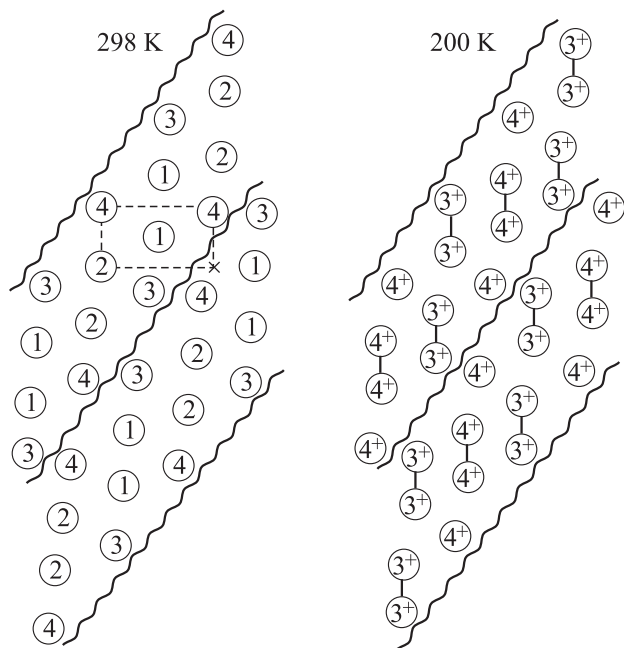


Рис. 1. Псевдуритильные блоки V_4O_7 . $(110)_r$ — горизонтальная ось, $(001)_r$ — вертикальная ось. Волнистая линия — „плоскости скола“, ограничивающие псевдуритильные блоки. „Плоскости скола“ образуют угол $\sim 64^\circ$ с плоскостью рисунка. Каждый псевдуритильный блок смещен вверх вдоль „плоскости скола“ относительно соседнего блока. При $T = 298$ К V_4O_7 находится в металлической фазе, для которой характерно беспорядочное расположение ионов V^{3+} и V^{4+} . Цифрами обозначены кристаллографически независимые положения катионов. При $T = 200$ К V_4O_7 находится в диэлектрической фазе, катионы упорядочены в гомовалентные цепочки. Прямыми линиями соединены спаренные катионы. Рисунок взят из [11].

решетки на резонансный интеграл [16,17]. В настоящей работе показано, что обнаруженные ранее закономерности справедливы и в случае V_4O_7 .

2. Эксперимент

Стехиометричные однофазные монокристаллические образцы V_4O_7 были синтезированы из смеси V_2O_5 и V_2O_3 (1:3) методом газового транспорта в парах $TeCl_4$ при температуре ~ 1300 К [18]. Монокристаллы имели форму иголок с характерным размером $0.3 \times 0.5 \times 3$ мм. Стехиометрия образцов определялась по увеличению их веса после окисления до предельного окисла V_2O_5 . Рентгеноструктурный анализ не обнаружил в синтезированных монокристаллах V_4O_7 присутствия других окиснованадиевых фаз. Отметим, что в отличие от VO_2 и V_2O_3 , где из-за образования доменов-двойников [19,20] происходит разрушение монокристаллических образцов при ФП, в случае V_4O_7 никакого растрескивания образцов не происходит, так как симметрия решетки при ФП не меняется и, следовательно, не образуются домены-двойники. 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 полученная температурная зависимость электропроводности V_4O_7 в области температур 375–50 К. На этой зависимости можно выделить три участка, которые соответствуют металлической фазе, области фазового перехода и диэлектрической фазе. В интервале температур $T \approx 375$ –237 К (рис. 3) V_4O_7 находится в металлической фазе. Величина электропроводности V_4O_7 при комнатной температуре составляет $\sim 9 \cdot 10^2$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, что немного ниже моттовского

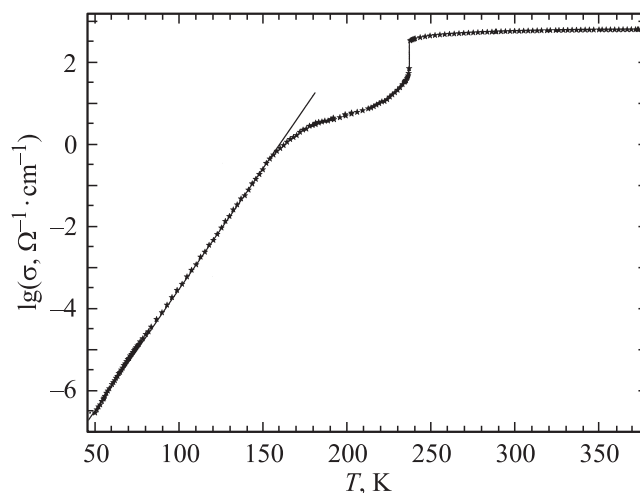


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов V_4O_7 в координатах $\lg \sigma - T$ в интервале температур 375–50 К.

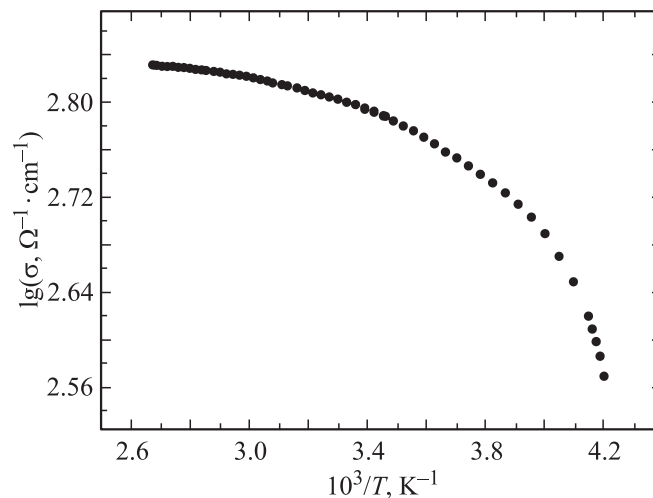


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности металлической фазы V_4O_7 в координатах $\lg \sigma - 1/T$. Интервал температур 375–237 К.

предела для минимальной металлической проводимости [10]. С понижением температуры σ уменьшается. Иногда такой „неметаллический“ характер электрической проводимости связывают с андерсеновской локализацией, вызванной структурным беспорядком, как, например, это имеет место в нестехиометрическом V_2O_3 [21]. Однако в случае V_4O_7 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 [22]. Действительно, высокотемпературная фаза V_4O_7 описывается как фаза с быстрым обменом состояний V^{3+} и V^{4+} , т.е. быстрыми переходами „лишних“ электронов с центра на центр. Этот процесс приводит к появлению свойств, характерных для „плохого“ металла с длиной свободного пробега порядка межатомных расстояний и проводимостью диффузионного типа [23]. Металлическая фаза при этом может обладать свойствами неупорядоченной системы.

Уже при комнатной температуре наблюдается частичное разделение зарядов, так что цепочки 3-1-1-3 содержат 58% ионов V^{4+} , тогда как цепочки 4-2-2-4 состоят из 58% ионов V^{3+} [12]. При приближении к ФП степень разделения зарядов увеличивается, пока при $T_c \approx 237$ К скачкообразно не происходит практически полная дифференциация ионов V^{3+} и V^{4+} по цепочкам 4-2-2-4 и 3-1-1-3 (рис. 1). Заметим, что при комнатной температуре расстояния между местами 1-1 в обогащенных ионами V^{4+} цепочках 3-1-1-3 меньше, чем между местами 3-1, т.е. ионы V^{4+} уже частично спарены [12]. Наличие частичного разделения катионов по разным цепочкам в металлической фазе V_4O_7 можно рассматривать как проявление электронной корреляции, которая с повышением температуры постепенно разрушается. Именно эта корреляция препятствует быстрому обмену состояний V^{3+} и V^{4+} , за счет которого и реализуется „металлическая“ проводимость. Иными словами, сегрегация катионов, выражающаяся в образовании все большего числа цепочек из гомозарядных ионов ванадия при понижении температуры, является проявлением порядка. Поэтому низкотемпературную область металлической фазы можно трактовать как начало перехода порядок-беспорядок. Из рис. 3 видно, что при приближении к ФП уменьшение электропроводности ускоряется, что проявляется в непрерывном увеличении энергии активации при уменьшении температуры, если описывать этот процесс активационным законом Аррениуса.

При $T \approx 237$ К в V_4O_7 происходит скачкообразное уменьшение электропроводности примерно в 8 раз. При дальнейшем охлаждении кристалла σ плавно уменьшается в широком диапазоне температур. При понижении T до ~ 237 К разделение ионов V^{3+} и V^{4+} по цепочкам 3-1-1-3 и 4-2-2-4 практически заканчивается.

Далее с понижением температуры начинается плавный процесс спаривания ионов V^{3+} на местах 4-2 в цепочках 4-2-2-4. Ионы V^{4+} на местах 1-1 в цепочках 3-1-1-3 также продолжают спариваться (рис. 1) [12]. Данные по измерению теплоемкости [24] показали, что область перехода из металлического состояния в диэлектрическое растянута примерно на 100 К, причем аномалия теплоемкости начинается при $T \approx 250$ К, а заканчивается при $T \approx 150$ К. На зависимости $\sigma(T)$ (рис. 2, 3) в этой области наблюдается заметное уменьшение электропроводности перед ФП, при $T \approx 237$ К происходит скачок электропроводности, и затем σ плавно уменьшается, причем наклон зависимости $\sigma(T)$ сначала уменьшается вплоть до $T \approx 190$ К как в прямых, так и в обратных координатах по температуре, а затем на кривой $\sigma(T)$ наблюдается перегиб, и наклон зависимости $\sigma(T)$ начинает увеличиваться, пока при $T \approx 160$ К он не становится постоянным. Отметим, что скачок электропроводности при $T \approx 237$ К, возможно, имеет температурный гистерезис $\Delta T \sim 1$ К, тогда как в области до и после скачка σ никаких гистерезисных явлений нами не обнаружено. Точность наших измерений не позволяет нам судить о величине гистерезиса менее 1 К со 100% вероятностью. В ранних работах [2,3,12] сообщалось о гистерезисе до 8–10 К. Это послужило основанием для причисления наблюдаемого перехода к фазовым переходам первого рода. Заметим также, что для исследованных образцов из разных партий величина скачка электропроводности при ФП была одинаковой, но ниже T_c электропроводность менялась с разной скоростью. Небольшой скачок электропроводности при ФП и достаточно высокие значения σ в диэлектрической фазе, по нашему мнению, связаны с тем, что после перехода остается достаточное количество свободных носителей, так как полное упорядочение в расположении ионов V^{3+} и V^{4+} , а следовательно, и локализация свободных электронов происходят только при приближении к $T \sim 160$ –150 К. Высокая σ в области ФП, связанная с большой концентрацией свободных носителей, шунтирует прыжковую проводимость диэлектрической фазы, которая начинает проявляться лишь при $T \approx 160$ К, когда свободные электроны практически полностью локализируются.

Таким образом, приведенные результаты указывают на существование в V_4O_7 непрерывного перехода порядок-беспорядок в электронной подсистеме кристалла. Этот переход связан с сильной корреляцией электронов, начинается при комнатных температурах, а заканчивается при $T \sim 160$ –150 К. При $T \approx 237$ К происходит смена механизма упорядочения.

Далее 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 $T \approx 160$ –50 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 [16]. Как

было показано в [15], 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_4O_7 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 [25], то для интервала температур 160–55 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 доминирует первый член. 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.

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.

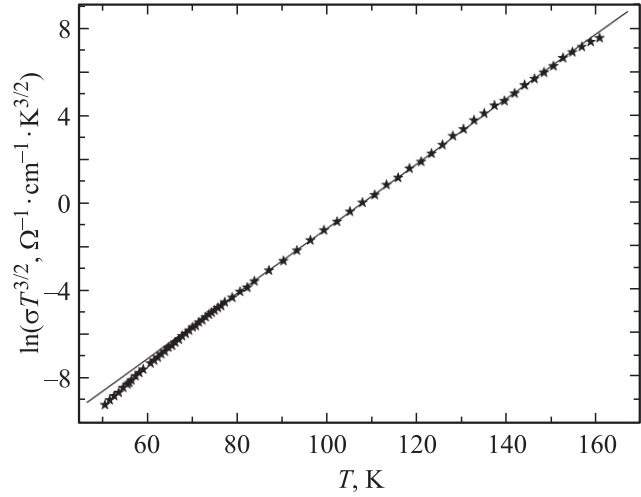


Рис. 4. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2})$ от температуры диэлектрической фазы V_4O_7 . Интервал температур 160–50 К.

Графическое представление выражения (5) дано на рис. 4 в интервале температур $\Delta T \approx 50$ –160 К. Из рисунка видно, что зависимость $\sigma(T)$ линейна в этих координатах вплоть до температуры $T \sim 70$ К. При $T < 70$ К наблюдается небольшое отклонение от линейности, связанное с влиянием первого члена под экспонентой в выражении (1). Действительно, как показано далее в выражении (1) первый член в показателе экспоненты $E_a/k_B T$ отличается по величине от второго $k_B T/\varepsilon$ менее чем в 2 раза при $T = 50$ К, а уже при $T = 80$ К это различие составляет 5 раз. Строго говоря, для интервала температур 70–50 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), и, 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 160–50 К получена при $\varepsilon = 6.55 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ и $E_a = 1.38 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$. Линейные зависимости на рис. 5 и 6 указывают на хорошее соответствие эксперимента и использованной модели прыжковой проводимости.

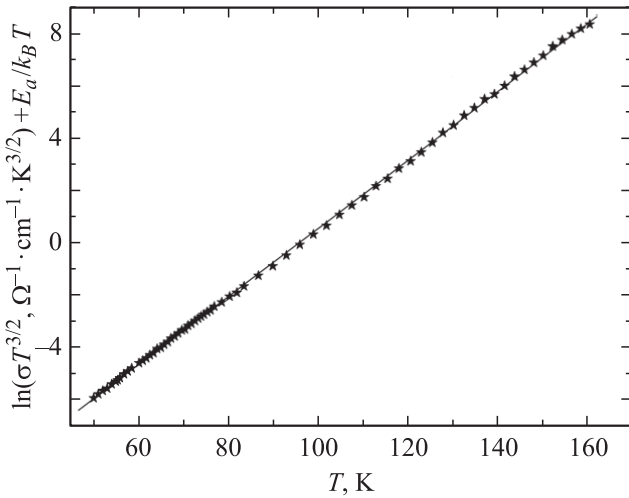


Рис. 5. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2}) + E_a/k_B T$ от температуры диэлектрической фазы V_4O_7 . $E_a = 1.38 \cdot 10^{-2}$ eV. Интервал температур 160–50 К.

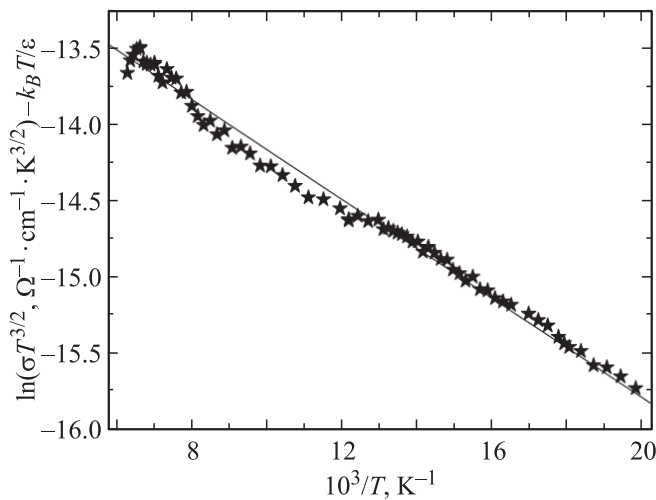


Рис. 6. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2}) - k_B T/\epsilon$ от обратной температуры диэлектрической фазы V_4O_7 . $\epsilon = 6.55 \cdot 10^{-4}$ eV. Интервал температур 160–50 К.

Анализ выражений (1), (2) показывает, что коррекция температурной зависимости электропроводности за счет учета 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 $T \approx 150$ К $2\alpha^2 \langle \rho^2 \rangle = 20$. Это означает, что эффективный радиус локализации $a^{-1} = 1/3\rho$.

Если принять частоту оптического фонона $\omega_q = 2.6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, значение атомной массы ванадия $M = 0.86 \cdot 10^{-22} \text{ g/atom}$ и найденную из наших измерений величину $\epsilon = 6.55 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$, из выражения (4) можно определить значение радиуса локализации носителя заряда a^{-1} . Величина эффективного радиуса локали-

зации получилась равной $0.03 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Столь малая величина a^{-1} соответствует требованиям теории [16], 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 $0.09 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, что является вполне разумной величиной. Следует обратить внимание на то, что такую малую величину a^{-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_4O_7 при низких температурах. Отметим, что для анализа наших результатов в области низких температур мы применяем выражение, справедливое в квазиклассическом пределе при температурах порядка температуры Дебая. Для окончательного ответа на вопросы о применимости в данном случае модели [16] и столь малой величине эффективного радиуса локализации требуются дополнительные теоретические исследования.

4. Заключение

Показано, что на электропроводность металлической фазы V_4O_7 оказывает влияние сильное электрон-электронное взаимодействие, приводящее к частичному разделению ионов V^{3+} и V^{4+} по кристаллографически независимым положениям катионов, образующих цепочки 3-1-1-3 и 4-2-2-4. Образование таких гомовалентных цепочек вносит вклад в уменьшение электропроводности. Фактически при понижении температуры идет процесс упорядочения в электронной подсистеме, с которым мы и связываем прогрессивное уменьшение электропроводности.

Согласно данным по теплоемкости, ФП в V_4O_7 занимает область температур от $T \approx 250$ до ≈ 150 К. По нашему мнению, ФП начинается уже при комнатных температурах и связан с сильной корреляцией электронов, которая проявляется в разделении ионов V^{3+} и V^{4+} по цепочкам 3-1-1-3 и 4-2-2-4. На электрической проводимости это отражается ее прогрессивным уменьшением с понижением температуры, которое заканчивается скачком проводимости при $T \approx 237$ К. При этой температуре процесс разделения ионов V^{3+} и V^{4+} по цепочкам заканчивается, и начинается растянутый по температуре процесс спаривания ионов V^{3+} на местах 4-2 в цепочках 4-2-2-4 и ионов V^{4+} на местах 1-1 в цепочках 3-1-1-3. В этой области температур еще сохраняется достаточное количество нелокализованных электронов в связи с отсутствием полного упорядочения ионов V^{3+} и V^{4+} , что приводит к относительно высокой электропроводности в области ФП, которая маскирует прыжковую проводимость диэлектрической фазы V_4O_7 . По нашему мнению, весь интервал температур от комнатных до ~ 150 К является областью непрерывного

перехода порядок–беспорядок в электронной подсистеме кристалла. При $T \approx 237$ К процесс сегрегации катионов по цепочкам переходит в процесс спаривания гомовалентных катионов ванадия.

Показано, что температурная зависимость электропроводности диэлектрической фазы V_4O_7 хорошо описывается моделью малого полярона, которая учитывает влияние тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл. Определены характерные параметры модели: $E_a = 1.38 \cdot 10^{-2}$ eV и $\varepsilon = 6.55 \cdot 10^{-4}$ eV. Рассчитанная в рамках использованной модели величина эффективного радиуса локализации полярона оказалась сравнимой по порядку величины с амплитудой тепловых колебаний атомов решетки.

Список литературы

- [1] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [2] S. Kashi, K. Kosuge, H. Okinaka. *J. Solid State Chem.* **6**, 258 (1973).
- [3] H. Okinaka, K. Nagasawa, K. Kosuge, Y. Bando, S. Kashi, T. Takada. *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**, 798 (1970).
- [4] A.C. Gossard, J.P. Remeika, T.M. Rice, H. Yasuoka, K. Kosuge, S. Kachi. *Phys. Rev. B* **9**, 1230 (1974).
- [5] A.C. Gossard, F.J. Di Salvo, L.C. Erich, J.P. Remeika, H. Yasuoka, K. Kosuge, S. Kachi. *Phys. Rev. B* **10**, 4178 (1974).
- [6] P.B. Allen, R.M. Wentscovitch, W.W. Schulz, P.C. Canfield. *Phys. Rev. B* **48**, 4359 (1993).
- [7] V.N. Andreev, F.A. Chudnovskii, V.A. Klimov. Письма в ЖЭТФ **60**, 647 (1994).
- [8] E.J.W. Verwey, P.W. Haayman, F.C. Remeijn. *J. Chem. Phys.* **15**, 181 (1947).
- [9] J.B. Sokoloff. *Phys. Rev. B* **5**, 4496 (1972).
- [10] N.F. Mott. *Metal-insulator transitions*. Taylor and Francis LTD, London (1974).
- [11] M. Marezio, D.B. McWhan, P.D. Dernier, J.P. Remeika. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1390 (1972).
- [12] J.L. Hodeau, M. Marezio. *J. Solid State Chem.* **23**, 253 (1978).
- [13] V.N. Andreev, F.A. Chudnovskiy, S. Perooly, J.M. Honig. *Phys. Status Solidi B* **234**, 623 (2002).
- [14] V.N. Andreev, F.A. Chudnovskiy, J.M. Honig, P.A. Metcalf. *Phys. Rev. B* **70**, 235 124 (2004).
- [15] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **49**, 2146 (2007).
- [16] В.В. Брыксин. ЖЭТФ **100**, 1556 (1991).
- [17] C.M. Hurd. *J. Phys. C* **18**, 6484 (1995).
- [18] K. Nagasawa, Y. Bando, T. Takada. *J. Cryst. Growth* **17**, 143 (1972).
- [19] В.Н. Андреев, В.А. Пикулин, Д.И. Фролов. ФТТ **42**, 322 (2000).
- [20] В.Н. Андреев, Ф.А. Чудновский. ФТТ **17**, 2957 (1975).
- [21] В.Н. Андреев, В.А. Климов. ФТТ **48**, 2200 (2006).
- [22] Д.И. Хомский. ФТТ **19**, 3160 (1977).
- [23] F.A. Chudnovskii. *J. Phys. C* **11**, L 99 (1978).
- [24] B.F. Griffing, S.A. Shivashankar, S.P. Faile, J.M. Honig. *Phys. Rev. B* **31**, 8143 (1985).
- [25] А.Г. Аронов, Д.Н. Мирлин, И.И. Решина, Ф.А. Чудновский. ФТТ **19**, 193 (1977).