

Особенности электропроводности V_6O_{11}

© В.Н. Андреев, В.А. Климов

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

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

(Поступила в Редакцию 21 марта 2013 г.)

Проведено исследование электропроводности монокристаллов V_6O_{11} в широком интервале температур, охватывающем область металлической фазы, область фазового перехода металл–диэлектрик и область диэлектрической фазы. Показано, что электропроводность металлической фазы соответствует моттовскому пределу минимальной проводимости. Для объяснения температурной зависимости электропроводности диэлектрической фазы V_6O_{11} применена теория прыжковой проводимости, учитывающая влияние тепловых колебаний атомов на резонансный интеграл.

Работа поддержана научной программой ОФН РАН.

1. Введение

Особенностью переходных металлов является их способность образовывать соединения с переменной валентностью. Оксид ванадия V_6O_{11} , которому посвящена настоящая работа, как раз и принадлежит к ряду таких соединений с общей формулой V_nO_{2n-1} ($n = 3-9$), 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 „кристаллографическими плоскостями скола“, которые ассоциируются с V_2O_3 . В стехиометрическом V_6O_{11} при температуре $T_c \sim 170$ К наблюдается фазовый переход (ФП) металл–диэлектрик, сопровождающийся скачком электропроводности на несколько порядков величины. При этой температуре имеет место также резкое изменение магнитной восприимчивости χ [1–4]. Кристаллическая структура V_6O_{11} относится к триклинной сингонии, пространственная группа $P\bar{1}$. При ФП симметрия кристаллической решетки не меняется. Параметры кристаллической решетки при $T = 298$ К следующие: $a = 5.449$ Å, $b = 7.010$ Å, $c = 31.437$ Å, $\alpha = 67.15^\circ$, $\beta = 57.45^\circ$, $\gamma = 108.90^\circ$, а при $T = 20$ К $a = 5.495$ Å, $b = 6.944$ Å, $c = 31.484$ Å, $\alpha = 67.40^\circ$, $\beta = 57.13^\circ$, $\gamma = 108.61^\circ$. При температуре Нееля $T_N \sim 24$ К в этом соединении появляется антиферромагнитное упорядочение [5]. Можно считать, что магнитный порядок не является движущей силой ФП, так как температуры T_c и T_N сильно разнесены. Из анализа магнитных свойств V_6O_{11} [6] следует, что в этом оксиде, впрочем как и у всех остальных членов ряда фаз Магнели, магнитные моменты локализованы не только в диэлектрической, но и в металлической фазе. Сохранение локализованных магнитных моментов в V_6O_{11} указывает на сильную межэлектронную корреляцию как в диэлектрической, так и в металлической

фазе. Следует отметить, что в моновалентных оксидах ванадия V_2O_3 и VO_2 эффекты локализации магнитных моментов в металлической фазе выражены значительно меньше, но классическими металлами их считать нельзя, так как их свойства не укладываются в рамки Ферми-жидкостной модели [7,8]. Естественно искать объяснение ФП в V_6O_{11} в пространственном упорядочении ионов различной валентности, как это имеет место, например, в F_3O_4 , V_3O_5 и V_4O_7 , т.е. связывать его с переходом типа Вервея [9–11]. На рис. 1, *a* представлена кристаллическая структура V_6O_{11} . Показан блок из трех последовательных атомных слоев кислорода, ванадия и кислорода, перпендикулярных псевдорутильной оси a_r . Два крайних слоя, нижний и верхний, состоят из ионов кислорода, которые образуют плотную упаковку. Часть октаэдрических пустот этой упаковки заполнена ионами ванадия. Штриховые линии совпадают с проекцией „кристаллографических плоскостей скола“, между которыми расположены рутильные блоки. Сплошными линиями обозначены проекции элементарных ячеек рутильной структуры VO_2 . В решетке V_6O_{11} имеется шесть кристаллографически независимых положений ионов ванадия, которые образуют внутри рутильных блоков чередующиеся цепочки $1-3-5-5-3-1$ и $2-4-6-6-4-2$, направленные вдоль псевдорутильной оси c_r . Весь слой, показанный на рис. 1, *a*, содержит только нечетные позиции ионов ванадия, тогда как четные позиции (не показаны на рисунке) находятся в следующем слое, далее они чередуются. На рис. 1, *b* показано взаимное расположение ванадиевых цепочек в соседних слоях. Если в металлической фазе ионы V^{3+} и V^{4+} расположены хаотично, то ниже T_c происходит разделение зарядов по цепочкам $1-3-5-5-3-1$ и $2-4-6-6-4-2$, т.е. цепочки становятся гомовалентными. Кроме того, ионы ванадия в цепочках объединяются в пары, смещаясь из центров октаэдров [12].

Несмотря на то что V_6O_{11} изучается на протяжении нескольких десятилетий, до сих пор отсутствуют надежные экспериментальные данные по электро-

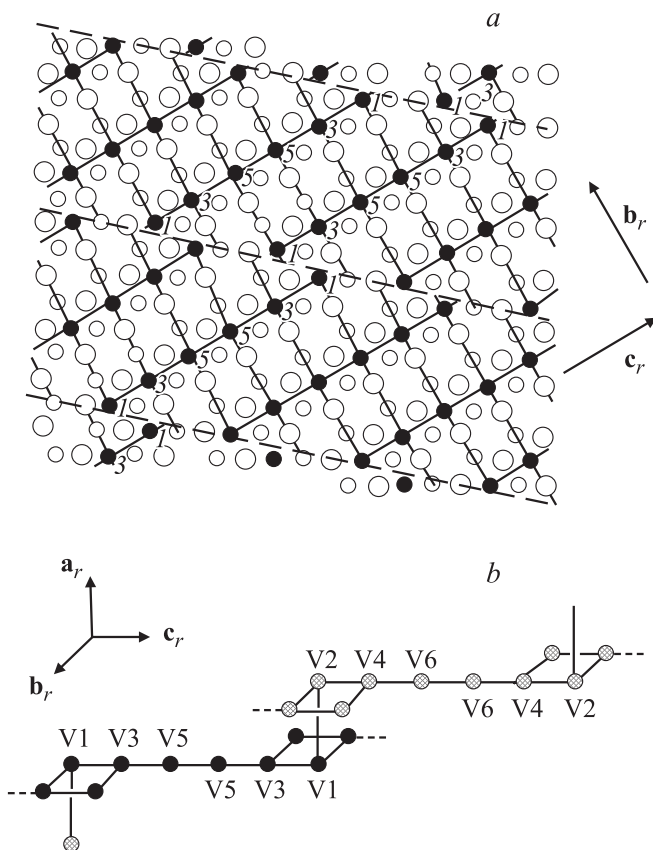


Рис. 1. Кристаллическая структура V_6O_{11} . *a*) Проекция на плоскость чертежа трех последовательных слоев кислорода, ванадия и кислорода, перпендикулярных псевдорутильной оси a_r . Ионы кислорода (светлые кружки) образуют плотную упаковку. Часть октаэдрических пустот этой упаковки заполнена ионами ванадия (темные кружки). Штриховые линии показывают пересечение „кристаллографических плоскостей скола“ с плоскостью чертежа. Плоскости скола ограничивают рутильные блоки, которые содержат цепочки по шесть ионов ванадия, ориентированные вдоль псевдорутильной оси c_r . Цифрами обозначены кристаллографически независимые позиции ионов ванадия. Четные позиции 2–4–6 находятся в следующем слое (на рисунке не обозначены). Сплошные линии — проекции элементарных ячеек рутильной структуры VO_2 . *b*) Аксонометрическая проекция взаимного расположения цепочек ионов ванадия в соседних слоях.

проводности этого соединения, в особенности в диэлектрической фазе при низких температурах. Одной из трудностей при получении таких данных является очень большое сопротивление образцов при низких температурах (более $10^{12} \Omega$). Большинство авторов описывает температурную зависимость электропроводности $\sigma(T)$ диэлектрической фазы V_6O_{11} законом Аррениуса $\sigma = \sigma_0 \exp(E_a/k_B T)$, причем данные по электропроводности $\sigma(T)$ при температурах ниже 120 К отсутствуют [3,13]. Ранее мы показали, что в ряде соединений ванадия, испытывающих ФП металл–диэлектрик, электропроводность в низкотемпературной фазе осуществ-

ляется прыжками поляронов малого радиуса [10,11,14]. Было установлено, что температурная зависимость электропроводности линейна в координатах $\lg(\sigma) - T$, как это и предсказывается моделями, в которых учитывается влияние тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл [15,16]. В настоящей работе показано, что обнаруженные ранее закономерности справедливы и в случае V_6O_{11} .

2. Эксперимент

Стехиометрические однофазные монокристаллические образцы V_6O_{11} были синтезированы из смеси V_2O_5 и V_2O_3 методом газового транспорта в парах $TeCl_4$ при температуре ~ 1300 К [17,18]. Монокристаллы имели форму параллелепипеда с характерными размерами $3 \times 0.5 \times 0.3$ мм. Стехиометрия образцов определялась по увеличению их веса после окисления до предельного окисла V_2O_5 . Рентгеноструктурный анализ не обнаружил в синтезированных монокристаллах V_6O_{11} присутствия других окисно-ванадиевых фаз. В отличие от монокристаллов VO_2 и V_2O_3 , где образование доменов двойников при ФП [19,20] приводит к разрушению макроскопических образцов, в фазах Магнели двойникование отсутствует. Тем не менее при использовании достаточно больших монокристаллов V_6O_{11} происходит их растрескивание при ФП. Этим V_6O_{11} отличается от ранее исследованных V_3O_5 и V_4O_7 . Очевидно, что растрескивание связано с возникновением механических напряжений при ФП, причина которых кроется в скачкообразном изменении параметров решетки. На это указывает, как показано далее, и достаточно широкий температурный гистерезис при ФП (5 К). Поэтому для эксперимента выбирались достаточно тонкие иголки, такие, чтобы механические напряжения, возникающие при ФП, не приводили к разрушению образца. Размер образцов не превышал $3 \times 0.2 \times 0.1$ мм. Электропроводность измерялась по стандартной четырехзондовой методике. Перед напылением серебряных контактов образцы травили в растворе HNO_3 . Измерения проводились с помощью электрометра с входным сопротивлением более $10^{14} \Omega$.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлена температурная зависимость электропроводности V_6O_{11} в области температур $\sim 55 - 330$ К. На этой зависимости можно выделить три участка, которые соответствуют металлической фазе, области ФП и диэлектрической фазе. При температурах выше ~ 170 К V_6O_{11} является металлом. Величина электропроводности V_6O_{11} при комнатной температуре составляет $\sim 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, что совпадает с моттовским пределом минимальной металлической проводимости [21]. Температурная зависимость электропроводности этой фазы имеет стандартный металлический

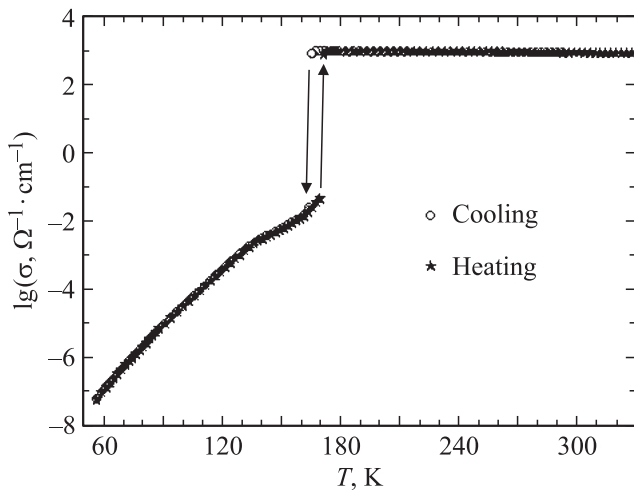


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов V_6O_{11} в координатах $\lg(\sigma) - T$.

температурный ход, т.е. с понижением температуры σ увеличивается. Этим V_6O_{11} отличается от V_3O_5 и V_4O_7 , где высокотемпературная фаза демонстрирует неметаллический температурный ход электропроводности, который, по нашему мнению, связан с образованием докритических зародышей диэлектрической фазы задолго до ФП. В таких зародышах локализируются гомовалентные ионы ванадия в пределах одной рутильной цепочки, ограниченной плоскостями скола. Это приводит к уменьшению концентрации „лишних“ электронов, участвующих в быстром обмене между ионами V^{3+} и V^{4+} . Фактически, возникновение виртуальных частиц диэлектрической фазы равноценно созданию неупорядоченных дефектов андерсоновского типа. Мы считаем, что различия в характере металлической электропроводности в V_6O_{11} и в V_3O_5 , V_4O_7 следует искать в особенностях кристаллических структур этих соединений. В соединениях V_nO_{2n-1} с малым значением n средний размер и искажение октаэдров VO_6 , образующих рутильные цепочки, значительно больше, чем в длинных цепочках, реализуемых в V_6O_{11} [1]. Поэтому в V_3O_5 самое большое в ряду фаз Магнели расстояние между соседними октаэдрами VO_6 , самое большое отклонение от правильного кислородного октаэдра, а ионы ванадия хорошо центрированы в своих октаэдрах. В этой ситуации образование зародыша диэлектрической фазы, связанное с локализацией ионов V^{3+} или V^{4+} в пределах короткой рутильной цепочки, не приводит к заметным локальным напряжениям. Следовательно, такие флуктуации не подавляются упругой энергией „рыхлой“ решетки и могут существовать в некоем динамическом равновесии. В случае V_6O_{11} , когда рутильная часть структуры велика, искажения кислородных октаэдров меньше, а смещение ванадиевых ионов из центров октаэдров проявляется больше. Поэтому образование зародыша упорядоченной фазы (упорядочение ионов ванадия) в одной рутильной цепочке приводит

к возникновению локальных механических напряжений, которые энергетически невыгодны, так как увеличивают упругую энергию решетки. Таким образом, упругая энергия кристалла препятствует процессам локализации ионов V^{3+} и V^{4+} , создавая условия, когда либо все ионы (или абсолютное их большинство) одновременно локализируются, изменив локальную симметрию в псевдорутильных цепочках, либо локализация ионов ванадия в отдельных цепочках вообще отсутствует. Таким образом, „жесткость“ кристаллической решетки приводит к ситуации, когда локализация электронов невозможна на ионах отдельно взятой цепочки, и все „лишние“ электроны участвуют в металлической проводимости, что и определяет металлический температурный ход электропроводности. Вместе с тем классическим металлом V_6O_{11} считать нельзя.

При охлаждении до $T \sim 165$ К в V_6O_{11} происходит ФП металл–диэлектрик, сопровождаемый скачкообразным уменьшением электропроводности примерно на четыре порядка величины и характеризующийся температурным гистерезисом $\Delta T \sim 5$ К (при нагреве ФП происходит при $T \sim 170$ К). По причинам, изложенным выше, при подходе к области ФП со стороны высоких температур практически не наблюдаются предпереходные критические явления. За 1–3 К до ФП наблюдается лишь небольшое уменьшение электропроводности. После же резкого ее скачка при $T \sim 165$ К наблюдается плавный переход к диэлектрическому состоянию с изменением электропроводности еще в ~ 10 раз в интервале температур от ~ 165 до ~ 140 К. Такой же плавный переход мы наблюдали ранее в V_3O_5 и V_4O_7 , так как в этой области температур, согласно данным рентгеноструктурного анализа, продолжается процесс упорядочения и локализации ионов V^{3+} и V^{4+} . К сожалению, подобных экспериментальных данных для V_6O_{11} мы не обнаружили. Поэтому обсуждение поведения V_6O_{11} в интервале температур от ~ 170 К до ~ 140 К будет построено на аналогиях с V_3O_5 и V_4O_7 . По-видимому, причину плавного перехода к диэлектрической фазе следует искать в структурных особенностях V_6O_{11} . С точки зрения кристаллографии ФП характеризуется упорядочением и спариванием ионов V^{3+} и V^{4+} в рутильных цепочках октаэдров VO_6 $1-3-5-5-3-1$ и $2-4-6-6-4-2$ (рис. 1). Число цепочек, составленных из кристаллографически независимых атомов, делится поровну 50:50 (четные и нечетные позиции). Число же ионов V^{3+} и V^{4+} в кристалле находится в соотношении 1:2, т.е. ионов V^{3+} в 2 раза меньше, чем V^{4+} . Естественно предположить, что при ФП все ионы V^{3+} и половина ионов V^{4+} одновременно локализируются на четных и нечетных местах в соответствии со своими ионными радиусами. Другая половина ионов V^{4+} будет распределена поровну между оставшимися четными и нечетными цепочками (без учета соответствия ионного радиуса размеру кислородного октаэдра). Во взаимном расположении гомовалентных цепочек, как и в самом заполнении цепочек, возможен произвол, из-за которого

могут осуществляться остаточный обмен электронами между отдельными ионами ванадия и, как результат, шунтирование прыжковой проводимости диэлектрической фазы V_6O_{11} . Отметим, что в интервале температур от ~ 170 до ~ 140 К, где происходит окончательное упорядочение в ванадиевой подсистеме, имеют место особенности теплоемкости [22]. В этой же области наблюдается также затянутый переход в магнитной восприимчивости и особенности термоэдс [3,13]. Сравнительно высокие значения σ при низких температурах (сразу после скачка электропроводности), по нашему мнению, связаны с тем, что после перехода остается достаточное количество свободных носителей, способных к виртуальному обмену между еще не полностью упорядоченными ионами V^{3+} и V^{4+} . Полная же локализация свободных электронов происходит только при приближении к $T \sim 140$ К. При $T < 140$ К начинает проявляться прыжковая проводимость диэлектрической фазы, которая уже не шунтируется свободными электронами.

Таким образом, приведенные результаты указывают на существование в V_6O_{11} сильного перехода первого рода с элементами растянутого перехода порядок–беспорядок в электронной подсистеме кристалла при низких температурах. Этот переход связан с сильной корреляцией электронов и заканчивается при $T \sim 140$ К.

Далее переходим к третьему участку зависимости $\sigma(T)$, где процесс упорядочения ионов V^{3+} и V^{4+} уже завершился и образец полностью перешел в диэлектрическую фазу. Из рис. 2 следует, что в области температур от 140 до 55 К наблюдается практически линейная зависимость $\sigma(T)$ в координатах $\lg(\sigma) - T$. Такая зависимость электрической проводимости реализуется в моделях, учитывающих влияние тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл [15,16]. 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 и учитывающая влияние тепловых колебаний решетки на резонансный интеграл. В области высоких температур, когда $2k_B T > \hbar\omega_q$ (где $\hbar = h/2\pi$, ω_q — частота оптического фонона), величина 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

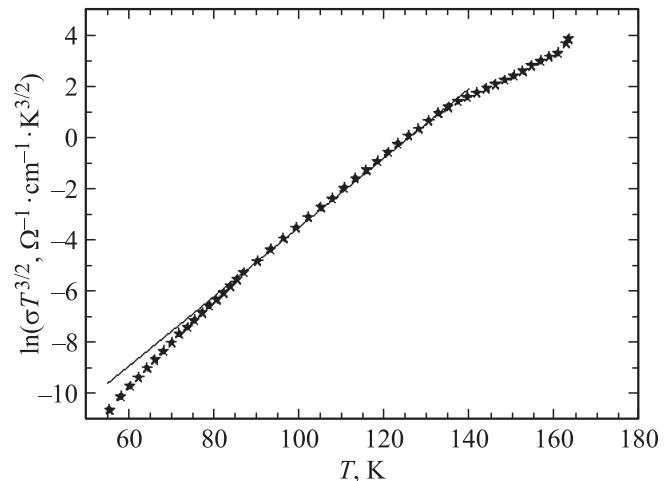


Рис. 3. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2})$ от температуры.

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_6O_{11} не изучен, однако, по нашему мнению, частоты оптических фононов не должны сильно отличаться от наблюдаемых в фононном спектре VO_2 . Поэтому если взять значение частоты низкочастотного фонона $\omega_q = 2.6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, как это имеет место, например, в VO_2 [23], то для интервала температур 140–55 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) величина ε не зависит от температуры и может быть представлена в 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.

Графически выражение (5) представлено на рис. 3 в интервале температур $\Delta T \sim 55 - 140$ К. Из рисунка

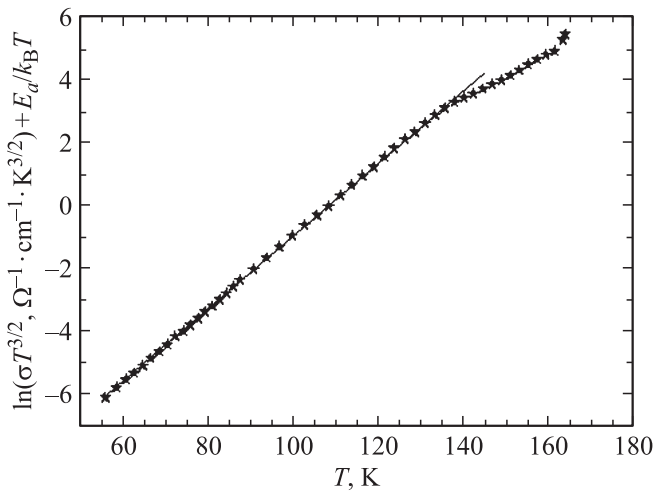


Рис. 4. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2}) + E_a/k_B T$ от температуры. $E_a = 2.18 \cdot 10^{-2}$ eV.

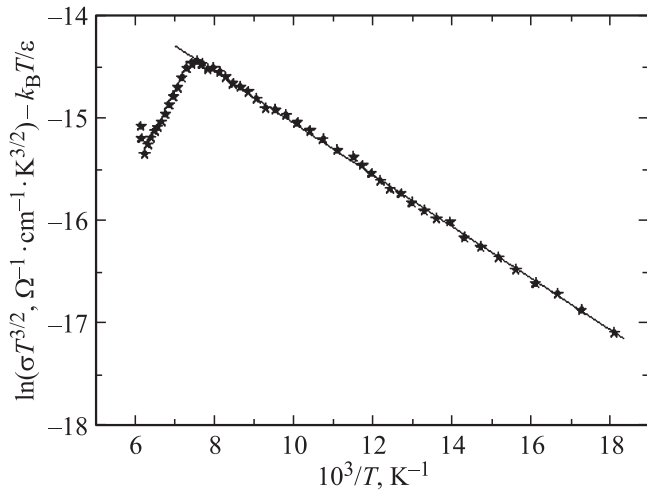


Рис. 5. Зависимость $\ln(\sigma T^{3/2}) - k_B T/\epsilon$ от обратной температуры. $\epsilon = 7.41 \cdot 10^{-4}$ eV.

видно, что зависимость $\sigma(T)$ линейна в этих координатах вплоть до температуры $T \sim 90$ К. При $T < 90$ К наблюдается небольшое отклонение от линейности, связанное, по нашему мнению, с влиянием первого члена под экспонентой в выражении (1). Действительно, как показано далее, в выражении (1) величина первого члена в показателе экспоненты $E_a/k_B T$ отличается от второго $k_B T/\epsilon$ менее чем в 1.7 раза при $T = 60$ К, а уже при $T = 130$ К это отличие составляет 8 раз. Строго говоря, для интервала температур 90–55 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

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

или как

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

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. 4 и 5 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 140–55 К получена при $\epsilon = 7.4 \cdot 10^{-4}$ eV и $E_a = 2.18 \cdot 10^{-2}$ eV. Линейные зависимости на рис. 4 и 5 указывают на хорошее соответствие эксперимента и использованной модели прыжковой проводимости.

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 $(2\alpha^2 \langle \rho^2 \rangle) = 15$ при $T \sim 130$ К. Это означает, что эффективный радиус локализации $\alpha^{-1} = 0.37\rho$.

Если принять частоту оптического фонона равной $\omega_q = 2.6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, значение атомной массы ванадия $M = 0.86 \cdot 10^{-22} \text{ g/atom}$ и взять найденную из наших измерений величину ϵ , равную $7.41 \cdot 10^{-4}$ eV, с помощью выражения (4) можно определить значение радиуса локализации носителя заряда α^{-1} . Величина эффективного радиуса локализации получилась равной $\sim 0.03 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Столь малая величина α^{-1} соответствует требованиям теории [15], 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 нашем случае равна $\sim 0.08 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, 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_6O_{11} 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 [15] и о столь малой величине эффективного радиуса локализации требуются дополнительные теоретические исследования.

4. Заключение

Показано, что температурная зависимость электропроводности диэлектрической фазы V_6O_{11} хорошо описывается моделью малого полярона, учитывающей влияние тепловых колебаний атомов решетки на резонансный интеграл. Определены характерные параметры модели: $E_a = 2.18 \cdot 10^{-2}$ eV и $\varepsilon = 7.41 \cdot 10^{-4}$ eV. Рассчитанная в рамках использованной модели величина эффективного радиуса локализации полярона оказалась по порядку величины сравнимой с амплитудой тепловых колебаний атомов решетки.

Высказано предположение, что металлический ход и значение электропроводности, соответствующее моттовскому пределу металлической проводимости, в высокотемпературной фазе V_6O_{11} обязаны своим существованием более длинным, чем в V_3O_5 и V_4O_7 , рутильным цепочкам октаэдров VO_6 , длина которых определяет большую жесткость кристаллической структуры. Это и служит препятствием для процессов упорядочения ионов V^{3+} и V^{4+} , а также для возникновения критических явлений при температурах выше 170 К. В то же время весь интервал температур от ~ 170 до ~ 140 К является областью непрерывного перехода порядок–беспорядок в электронной подсистеме кристалла.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко за участие в обсуждении результатов.

Список литературы

- [1] H. Horiuchi, N. Morimoto, M. Tokonami. *J. Solid State Chem.* **17**, 407 (1976).
- [2] H. Horiuchi, M. Tokonami, N. Morimoto, K. Nagasawa, Y. Bando, T. Takada. *Mater. Res. Bull.* **6**, 833 (1971).
- [3] S. Kashi, K. Kosuge, H. Okinaka. *J. Solid State Chem.* **6**, 258 (1973).
- [4] S. Anderson, L. Jahnberg. *Ark. Kemi* **21**, 413 (1964).
- [5] S. Nagata, P.H. Keesom, S.P. Faile. *Phys. Rev. B* **20**, 2886 (1979).
- [6] A.C. Gossard, F.J. DiSalvo, L.C. Erich, J.P. Remeika, H. Yasuoka, K. Kosuge, S. Kachi. *Phys. Rev. B* **10**, 4178 (1974).
- [7] P.B. Allen, R.M. Wentscovitch, W.W. Schulz, P.C. Canfield. *Phys. Rev. B* **48**, 4359 (1993).
- [8] V.N. Andreev, F.A. Chudnovskii, V.A. Klimov. *Письма в ЖЭТФ* **60**, 647 (1994).
- [9] E.J.W. Verwey, P.W. Haayman, F.C. Remeijn. *J. Chem. Phys.* **15**, 181 (1947).
- [10] В.Н. Андреев, В.А. Климов. *ФТТ* **51**, 2107 (2009).
- [11] В.Н. Андреев, В.А. Климов. *ФТТ* **53**, 2302 (2011).
- [12] U. Schwingenschogl, V. Eyert, U. Eckern. *Europhys. Lett.* **61**, 361 (2003).
- [13] H. Okinaka, K. Nagasawa, K. Kosuge, Y. Bando, S. Kachi, T. Takada. *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 245 (1970).
- [14] V.N. Andreev, F.A. Chudnovskiy, J.M. Honig, P.A. Metcalf. *Phys. Rev. B* **70**, 235 124 (2004).
- [15] В.В. Брыксин. *ЖЭТФ* **100**, 1556 (1991).
- [16] C.M. Hurd. *J. Phys. C* **18**, 6484 (1985).
- [17] K. Nagasawa, Y. Bando, T. Takada. *Jpn. J. Appl. Phys.* **8**, 1262 (1969).
- [18] K. Nagasawa, Y. Bando, T. Takada. *J. Chryst. 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] N.F. Mott. *Metal–insulator transitions*. Taylor and Francis, LTD, London (1974).
- [22] A. Erragh, G. Villeneuve, P. Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.* **19**, 355 (1984).
- [23] А.Г. Аронов, Д.Н. Мирлин, И.И. Решина, Ф.А. Чудновский. *ФТТ* **19**, 193 (1977).