

PACSnumbers: 61.48.-c, 64.60.Cn, 65.40.gd, 74.70.Wz, 75.40.Cx, 81.05.ub, 81.30.Hd, 82.60.Lf

## Фуллериды щёлочноземельных и редкоземельных металлов: структура и свойства

Д. В. Щур<sup>\*</sup>, С. Ю. Загинайченко<sup>\*</sup>, З. А. Матысина<sup>\*\*</sup>,  
Н. П. Боцьва<sup>\*\*</sup>, Е. В. Елина<sup>\*\*</sup>, Е. В. Ильченко<sup>\*\*</sup>

*\*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03142 Киев, Украина*

*\*\*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара,  
ул. Научная, 13,  
49050 Днепропетровск, Украина*

Разработана статистическая теория атомного и магнитного упорядоченных фуллеридов щёлочноземельных и редкоземельных металлов, обладающих свойствами сверхпроводимости и идеального диамагнетизма. Рассчитаны свободные энергии и термодинамический потенциал в зависимости от температуры, атомной концентрации металлов, параметров атомного и магнитного порядков, энергетических констант, а также от всестороннего внешнего давления, объёма кристалла, степени намагниченности и напряжённости магнитного поля. Получены уравнения термодинамического равновесия, определяющие температурную зависимость параметров атомного и магнитного порядков. Оценены критические температуры фазовых переходов в атомноупорядоченное и магнитоупорядоченное состояния. Изучена зависимость объёма кристалла от давления и температуры. Определена степень диамагнетизма образцов вне и во внешнем магнитном поле. Установлено влияние атомного порядка на степень намагниченности. Результаты расчётов сопоставлены с экспериментальными данными.

Розроблено статистичну теорію атомового та магнетного упорядкувань фуллеридів лужноземельних і рідкісноземельних металів, що мають властивості надпровідності й ідеального діаманетизму. Розраховано вільні енергії та термодинамічний потенціал в залежності від температури, атомної концентрації металів, параметрів атомового та магнетного порядків, енергетичних констант, а також від зовнішнього всебічного тиску, об'єму кристалу, ступеня намагнетованості та напруженості магнетного поля. Одержано рівняння термодинамічної рівноваги, що визначають температурну залежність параметрів атомового та магнетного порядків. Оцінено критичні температури фазових переходів у ато-

мовоупорядкований і магнетоупорядкований стани. Вивчено залежність об'єму кристалу від тиску та температури. Визначено ступінь діамagnetизму зразків поза і в зовнішньому магнетному полі. Встановлено вплив атомового порядку на ступінь намагнетованости. Результати розрахунків порівняно з експериментальними даними.

A statistical theory of the atomic and magnetic orderings of fullerides of the alkaline-earth and rare-earth metals having the properties of superconductivity and ideal diamagnetism is developed. The free energies and the thermodynamic potential are calculated as functions of temperature, atomic concentration of metals, parameters of the atomic and magnetic orders, energy constants as well as of external hydrostatic pressure, crystal volume, degree of magnetization, and magnetic field intensity. The equations of thermodynamic equilibrium determining the temperature dependences of parameters of the atomic and magnetic orders are obtained. The critical temperatures of phase transitions into the atomically ordered and magnetically ordered states are estimated. Dependence of the crystal volume on pressure and temperature is studied. Degree of diamagnetism of samples outside and within the external magnetic field is determined. Influence of atomic order on the degree of magnetization is established. The calculation results are compared with experimental data.

**Ключевые слова:** фуллерен, щелочные, щёлочноземельные и редкоземельные металлы, атомный и магнитный порядки, фазовые переходы, степень намагнетованости фуллеридов.

**Ключові слова:** фуллерен, лужні, лужноземельні та рідкісноземельні метали, атомовий і магнетний порядки, фазові переходи, ступінь намагнетованости фуллеридів.

**Key words:** fullerene, the alkali, alkaline-earth, and rare-earth metals, atomic and magnetic orders, phase transitions, magnetization degree of fullerides.

*(Получено 10 июня 2015 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие фуллеренов инициировало интенсивное исследование их производных, в частности фуллеридов щелочных, щёлочноземельных и редкоземельных металлов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Изучались соединения  $Me_xC_{60}$ , где  $Me = Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, Ca, Sr, Ce, La, Eu, Sm, Yb$ , а  $x = 2, 75, 3, 4, 6$  [1–34] (см. табл.). Были обнаружены их сверхпроводящие и диамагнитные свойства (сверхпроводимость и идеальный диамагнетизм — два разных, но сопутствующих свойства с единой температурой Кюри). Появился новый класс сверхпроводников.

**ТАБЛИЦА.** Тип и параметры кристаллических структур и температура фазового перехода в сверхпроводящее состояние щелочноземельных и редкоземельных фуллеридов.<sup>1</sup>

Фуллериды	Тип структуры	Параметры кристаллической решётки, Å	Температура фазового перехода, К	Литература
$\text{Ba}_3\text{C}_{60}$	кубическая A15	11,741; 11,353; 11,34		2, 12, 19, 21, 25, 29, 34, 35, 72
$\text{Ba}_4\text{C}_{60}$	орторомбическая	11,5821×11,2566×10,8807; 11,25×11,69×10,90; 11,6016×11,1843×10,8837; 11,6201×11,2349×10,8830	6,7 6,8	12, 29, 34, 40, 50, 72
$\text{Ba}_6\text{C}_{60}$	ОЦК	11,171; 11,182	6; 6,5; 7	1, 20, 39, 43, 46, 47, 56
$\text{Ca}_3\text{C}_{60}$	ГЦК	14,02	8,4	12, 72
$\text{Sr}_3\text{C}_{60}$	кубическая A15	11,140; 11,1368		8, 41, 50, 72
$\text{Sr}_4\text{C}_{60}$	орторомбическая		4,4	34, 50, 72
$\text{Sr}_6\text{C}_{60}$	ОЦК	10,975	4	23, 42, 45, 46, 47, 56
$\text{Ce}_{2,75}\text{C}_{60}$			10,5	37
$\text{Ce}_3\text{C}_{60}^*$			13,5; 15	43, 47
$\text{La}_3\text{C}_{60}^{**}$			диа- ферро- 6 и 12	
$\text{Eu}_{2,75}\text{C}_{60}^{***}$	орторомбическая ≈ ГЦК	28,2296×28,2664×28,1901	70 ферро	7, 17, 56, 58, 60 65, 67

*Примечание:* \* — указаны критические температуры диа- и ферромагнетизма;

\*\* — приведены температуры двух диафаз;

\*\*\* — дана критическая температура ферромагнетизма.

Продолжение ТАБЛИЦЫ. 2

Фуллериды	Тип структуры	Параметры кристаллической решётки, Å	Температура фазового перехода, К	Литература
$\text{Eu}_3\text{C}_{60}$	ГЦК	28; 29; 28		5, 14, 24, 27, 28, 37, 45, 63
$\text{Eu}_6\text{C}_{60}$	ОЦК	10,940; 10,985; 10,926	11,6; 12; 14	5, 23, 27, 37, 44, 46, 52, 64, 65, 66, 69
$\text{Sm}_{2,75}\text{C}_{60}$	орторомбическая $\approx$ ГЦК	28,161 $\times$ 28,200 $\times$ 28,169; 28,17 $\times$ 28,07 $\times$ 28,27; 28,2025 $\times$ 28,2397 $\times$ 28,1632; 28,175 $\times$ 28,073 $\times$ 28,273	8	11, 31, 44, 48, 54, 55, 60, 61, 62, 63, 67, 72
$\text{Sm}_3\text{C}_{60}$	кубическая A15	11,105; 10,94	8	11, 15, 20, 23, 26, 28, 35, 50, 61, 62, 72
$\text{Sm}_6\text{C}_{60}$	ОЦК	10,890; 10,94; 10,975	11,5	15, 31, 32, 35, 44, 61
$\text{Yb}_{2,75}\text{C}_{60}$	орторомбическая $\approx$ ГЦК	27,8743 $\times$ 27,9804 $\times$ 27,8733; 27,8972 $\times$ 27,9530 $\times$ 27,8415	6	10, 20, 25, 39, 44, 49, 54, 60, 61, 67, 68, 72
$\text{Yb}_3\text{C}_{60}$				5, 7, 9, 28, 68, 72
$\text{Yb}_6\text{C}_{60}$	орторомбическая	21,28 $\times$ 20,13 $\times$ 15,89		7, 9, 10, 39, 61, 62, 67

Примечание: \* — указаны критические температуры диа- и ферромагнетизма;

\*\* — приведены температуры двух диафаз;

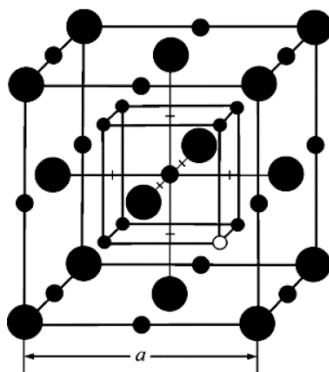
\*\*\* — дана критическая температура ферромагнетизма.

Продолжилось изучение структуры этих материалов, их механических, тепловых, электрических и магнитных свойств [35–72]. Синтезировались исследуемые кристаллы главным образом из измельчённых порошков металла и фуллерита путём длительного нагрева под давлением в инертной среде, иногда из паров металла и углерода [9, 11, 23, 26, 27, 32, 33, 46, 50, 65].

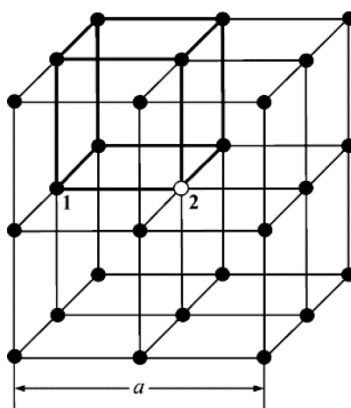
Установлено, что фуллериды щёлочноземельных (ЩЗ) и редкоземельных (РЗ) металлов обладают кубической (ОЦК, ГЦК, типа A15) или орторомбической структурой. Последняя по параметрам решётки близка к структуре ГЦК (см. табл.) [68] и во многих исследовательских работах рассматривается как ГЦК структура.

Особый интерес представляют ЩЗ- и РЗ-фуллериды состава  $Me_{2,75}C_{60}$ . Как установлено, фуллерены  $C_{60}$  заполняют узлы несколько деформированной ГЦК-решётки, а атомы металлов распределяются по октаэдрическим и тетраэдрическим междуузлиям. При этом октамеждуузлия полностью заняты атомами металлов, а тетрамеждуузлия частично являются вакантными (при  $x = 2,75$  одна восьмая тетрапозиций вакантна). Установлено, что имеет место атомно-вакансионное упорядочение на тетрапозициях, т.е. в упорядоченном состоянии одно определённое междуузлие из восьми в элементарной ячейке является вакантным (рис. 1 и 2). Процесс атомно-вакансионного упорядочения влияет на физические характеристики и свойства фуллеридов.

На рисунках 3–6 приведены экспериментальные графики структурных и магнитных свойств фуллеридов  $Ce_3C_{60}$ ,  $Sm_{2,75}C_{60}$ ,  $Sm_3C_{60}$  при низких температурах [11, 28, 47, 50, 54, 60, 65]. На рис. 3 и 4 показана зависимость объёма образца от температуры



**Рис. 1.** Элементарная ячейка ГЦК-решётки кристалла  $Me_{2,75}C_{60}$ .  $a$  — параметр решётки;  $\bullet$  — узлы решётки молекул  $C_{60}$ ;  $\bullet$  — октаэдрические междуузлия атомов  $Me$ ;  $\bullet$  — тетраэдрические междуузлия атомов  $Me$ ;  $\circ$  — вакантные тетрамеждуузлия.<sup>3</sup>

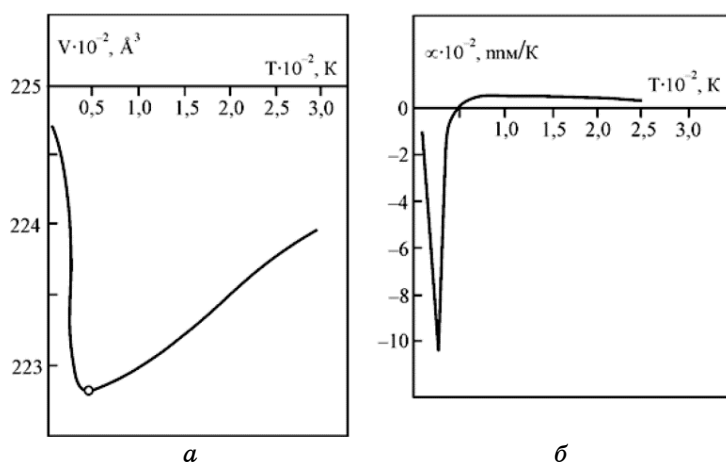


**Рис. 2.** Элементарная ячейка подрешётки тетраэдрических междуузлий. Жирными прямыми отмечен малый куб тетрапозиций, как на рис. 1, в котором — семь междуузлий первого типа и одно второго, обозначенные соответственно цифрами 1 и 2.  $a$  — параметр решётки.<sup>4</sup>

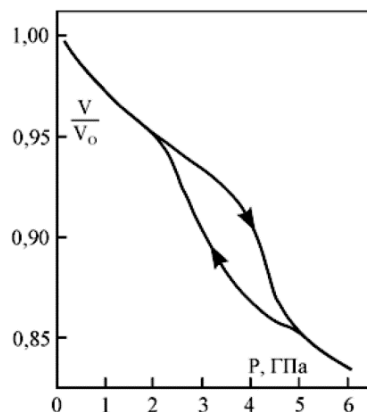
и давления. Как видим, с ростом температуры до величины 50 К (температура фазового перехода атомный порядок–беспорядок) объём кристалла сначала резко уменьшается до минимума, затем почти линейно возрастает. В интервале температур спадающего участка кривой в атомах металла происходит перераспределение электронной плотности, изменение валентности и имеет место процесс вакансионного атомного упорядочения. Зависимость объёма образца от давления обнаруживает гистерезисный эффект. И то и другое обусловлено атомным упорядочением на тетрапозициях. В первом случае термическое расширение с увеличением температуры сначала отрицательное, затем становится положительным (рис. 3, б).

Гистерезисный эффект обнаруживается также в процессе намагничивания образца во внешнем магнитном поле (рис. 5): имеет место остаточное намагничение  $M_0$  и коэрцитивная сила  $H_C$ .

Сверхпроводимость и идеальный диамагнетизм, проявляющиеся при низких температурах, представлены графиками рис. 6. Намагниченность образца  $\text{Sm}_3\text{C}_{60}$  при  $T < 8$  К вне поля большая в сравнении с таковой в магнитном поле. Внешнее магнитное поле постепенно проникает внутрь образца, уменьшая степень его диамагнетизма, и при некоторой критической температуре или при критической напряжённости магнитного поля намагниченность может исчезнуть полностью (эффект Мейснера). При этой же температуре исчезает и сверхпроводимость. В кристалле  $\text{Ce}_3\text{C}_{60}$  проявляются с понижением температуры как диа-, так и ферромагнетизм соответственно с критическими температурами Кюри, равными 13,5 К и 15 К.



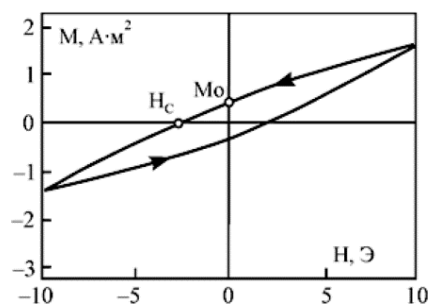
**Рис. 3.** Экспериментальные графики температурной зависимости объёма элементарной ячейки (а) и термического коэффициента расширения (б) кристалла  $\text{Sm}_{2,75}\text{C}_{60}$  [54, 60, 65]. Кружком отмечена точка ( $\approx 50$  К) перехода образца в атомнонеупорядоченное состояние.<sup>5</sup>



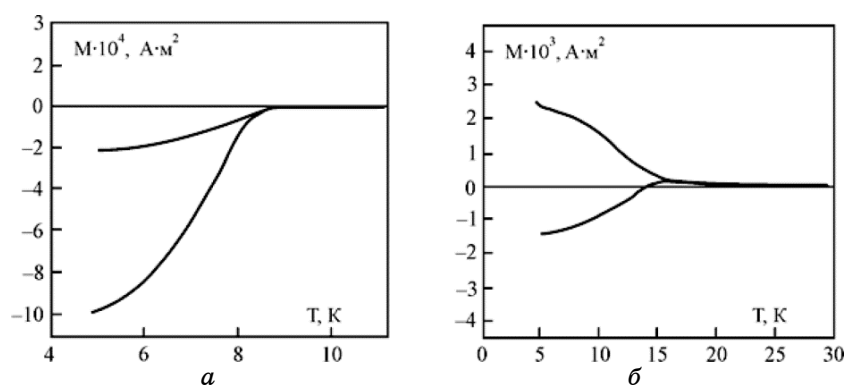
**Рис. 4.** Экспериментальный график зависимости нормированного объёма элементарной ячейки кристалла  $\text{Sm}_{2,75}\text{C}_{60}$  от давления, проявляющейся в интервале температур 4,2–32 К [50, 65].<sup>6</sup>

Представляет интерес разработка статистической теории фуллеридов ЩЗ- и РЗ-металлов, исследования в них атомного и магнитного упорядочения, их взаимного влияния, обоснование особенностей их свойств, оценка физических характеристик.

Для решения этих задач рассчитывали термодинамический потенциал Гиббса и свободные энергии Гельмгольца (атомная электрохимического взаимодействия атомов и магнитная обменного



**Рис. 5.** Экспериментальный график степени намагниченности кристалла  $\text{Ce}_3\text{C}_{60}$  при температуре  $T = 12$  К в зависимости от напряжённости внешнего магнитного поля [28, 47]. Кресточками по осям координат отмечены остаточное намагничение  $M_0$  и коэрцитивная сила  $H_c$ .<sup>7</sup>



**Рис. 6.** Экспериментальные графики, определяющие зависимость степени намагниченности образцов  $\text{Sm}_3\text{C}_{60}$  (а) и  $\text{Ce}_3\text{C}_{60}$  (б), охлаждаемых в отсутствие внешнего магнитного поля и в поле (соответственно нижняя и верхняя ветви) [11, 47].<sup>8</sup>

взаимодействия магнитных моментов атомов). Изучались уравнения равновесного состояния кристаллов. Расчёт проводился с использованием упрощающих приближений: применялся метод средних энергий, взаимодействие атомов и их магнитных моментов учитывалось для ближайших атомных пар без учёта корреляции в замещении атомами их позиций, рассматривалась недеформированная ГЦК-решётка, близкая к орторомбической (см. табл.), изучались кристаллы состава  $\text{Me}_{2,75}\text{C}_{60}$  с наличием вакантных тетраэдрических междоузлий, т.е. с проявлением атомно-вакансионного упорядочения, магнитные моменты атомов металла принимались коллинеарными с возможными противоположными ориентациями.



## 2. ТЕОРИЯ

Свободную энергию и термодинамический потенциал кристалла  $Me_xC_{60}$  под всесторонним давлением и во внешнем магнитном поле рассчитываем по известным формулам

$$F = E - kT \ln G, \quad (1)$$

$$\Phi = F - VP - MH, \quad (2)$$

где  $E$  — внутренняя конфигурационная энергия, определяемая суммой энергий парного электрохимического взаимодействия ближайших атомов либо обменного взаимодействия их магнитных моментов;  $G$  — термодинамическая вероятность распределения атомов по их позициям либо моментов атомов по их ориентациям;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $V$  — объём кристалла;  $P$  — внешнее всестороннее давление;  $M$  — степень намагничённости образца;  $H$  — напряжённость магнитного поля. При этом свободная энергия  $F$  состоит из двух слагаемых: атомной энергии  $F_\eta$ , обусловленной взаимодействием и порядком в распределении атомов по их позициям, и магнитной  $F_\xi$ , определяемой взаимодействием магнитных моментов атомов и порядком в их ориентации.

Рассчитаем вначале атомную свободную энергию  $F_\eta$ .

Введём обозначения:  $N$  — число фуллеренов  $C_{60}$  в кристалле;  $N$  — число октаэдрических междоузлий атомов металла;  $2N$  — число тетраэдрических междоузлий;  $N_1, N_2$  — число тетрамеждоузлий типа 1 и 2 соответственно атомов металла и вакантных междоузлий,

$$N_1 + N_2 = 2N, \quad (3)$$

$N_M$  — число атомов металла  $Me$ ,  $N_M^{(1)}, N_M^{(2)}$  — числа атомов металла в тетрамеждоузлиях первого и второго типа,

$$N_M = N_M^{(1)} + N_M^{(2)}, \quad (4)$$

$$C = N_M / 2N \quad (5)$$

— концентрация атомов металла на тетрамеждоузлиях,

$$v_1 = N_1 / 2N = \frac{7}{8} \text{ и } v_2 = N_2 / 2N = \frac{1}{8} \quad (6)$$

— концентрации тетрамеждоузлий первого и второго типа,

$$P_M^{(1)} = N_M^{(1)} / N_1, \quad P_M^{(2)} = N_M^{(2)} / N_2 \quad (7)$$

— априорные вероятности заполнения тетрамеждоузлий первого и второго типа атомами металла,

$$\eta = \frac{P_M^{(1)} - c}{v_2} \quad (8)$$

— параметр атомного порядка.

Максимальное значение параметра порядка определяется соотношением (рис. 7)

$$\eta_m = \begin{cases} \frac{c}{v_1} & \text{при } c \leq v_1, \\ \frac{1-c}{v_2} & \text{при } c \geq v_1. \end{cases} \quad (9)$$

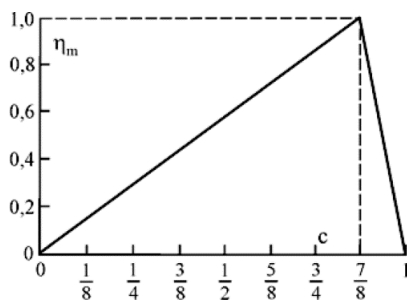
Вероятности  $P_M^{(1)}$ ,  $P_M^{(2)}$  удовлетворяют соотношению

$$v_1 P_M^{(1)} + v_2 P_M^{(2)} = c. \quad (10)$$

Из формул (8) и (10) находим вероятности  $P_M^{(1)}$ ,  $P_M^{(2)}$  в виде

$$P_M^{(1)} = c + v_2 \eta, \quad P_M^{(2)} = c - v_1 \eta. \quad (11)$$

$N_{MC}^{(ТУ)}$ ,  $N_{MM}^{(ТО)}$ ,  $N_{MM}^{(ТТ)}$  — числа взаимодействующих ближайших пар  $M-C_{60}$  и  $M-M$ , пребывающих в позициях тетрамеждоузлие–узел (ТУ), тетрамеждоузлие–октамеждоузлие (ТО) и тетрамеждоузлие–тетрамеждоузлие (ТТ), зависящие от параметра порядка  $\eta$  и концентрации  $c$  (такой зависимости нет для пар  $M-C_{60}$  и  $C_{60}-C_{60}$  в позициях (ОУ) и (УУ), и энергии взаимодействия их включаем в постоянное слагаемое  $E_{\eta=0}$  атомной конфигурационной энергии);  $u_{MC}(r')$ ,  $u'_{MM}(r')$ ,  $u_{MM}(r)$  — энергии взаимодействия указанных пар на расстояниях  $r' = a\sqrt{3}/4$ ,  $r = a/2$ ,  $a$  — параметр решётки.



**Рис. 7.** График концентрационной зависимости максимального значения параметра атомного порядка.<sup>9</sup>

Числа пар равны

$$\begin{aligned} N_{MC}^{(TY)} &= 8N(v_1 P_M^{(1)} + v_2 P_M^{(2)}) N_{MM}^{(TO)} = 8N(v_1 P_M^{(1)} + v_2 P_M^{(2)}), \\ N_{MM}^{(TT)} &= \frac{3}{2} N P_M^{(1)} (3P_M^{(1)} + P_M^{(2)}), \end{aligned} \quad (12)$$

которые с учётом формул (11) приобретают вид

$$N_{MC}^{(TY)} = N_{MM}^{(TO)} = 8N_c, \quad N_{MM}^{(TT)} = 6N(c^2 - v_2^2 \eta^2). \quad (13)$$

Атомная внутренняя конфигурационная энергия  $E_\eta$  определяется формулой

$$E_\eta = E_{\eta=0} + N_{MC}^{(TY)} u_{MC} + N_{MM}^{(TO)} u'_{MM} + N_{MM}^{(TT)} u_{MM}, \quad (14)$$

которая с учётом соотношений (12) и далее (11) будет равна

$$\begin{aligned} E_\eta &= E_{\eta=0} + N \left[ 8(v_1 P_M^{(1)} + v_2 P_M^{(2)})(u_{MC} + u'_{MM}) + \frac{3}{2} P_M^{(1)} (3P_M^{(1)} + P_M^{(2)}) u_{MM} \right] = \\ &= E_{\eta=0} + 2N \left[ 4c(u_{MC} + u'_{MM}) + 3(c^2 - v_2^2 \eta^2) u_{MM} \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Термическая вероятность  $G_\eta$  распределения атомов металла  $Me$  по тетрамеждоузлиям по правилам комбинаторики определяется формулой

$$G_\eta = \frac{N!}{N_M^{(1)}!(N_1 - N_M^{(1)})!} \cdot \frac{N_2!}{N_M^{(2)}!(N_2 - N_M^{(2)})!}, \quad (16)$$

и натуральный логарифм её с учётом формулы Стирлинга  $\ln X! \cong X(\ln X - 1)$ , справедливой для больших чисел  $X$ , получаем в виде

$$\begin{aligned} \ln G_\eta &= N_1 \ln N_1 - N_M^{(1)} \ln N_M^{(1)} - (N_1 - N_M^{(1)}) \ln (N_1 - N_M^{(1)}) + \\ &+ N_2 \ln N_2 - N_M^{(2)} \ln N_M^{(2)} - (N_2 - N_M^{(2)}) \ln (N_2 - N_M^{(2)}). \end{aligned} \quad (17)$$

Подставляя в (17) априорные вероятности из (7) и далее из (11) с учётом (6), находим

$$\begin{aligned} \ln G_\eta &= -N_1 \left[ P_M^{(1)} \ln P_M^{(1)} + (1 - P_M^{(1)}) \ln (1 - P_M^{(1)}) \right] - \\ &- N_2 \left[ P_M^{(2)} \ln P_M^{(2)} + (1 - P_M^{(2)}) \ln (1 - P_M^{(2)}) \right] = \end{aligned}$$

$$= -2Nv_1 \left[ (c + v_2\eta) \ln(c + v_2\eta) + (1 - c - v_2\eta) \ln(1 - c - v_2\eta) \right] - \quad (18)$$

$$- 2Nv_2 \left[ (c - v_1\eta) \ln(c - v_1\eta) + (1 - c + v_1\eta) \ln(1 - c + v_1\eta) \right].$$

Теперь атомная свободная энергия  $F_\eta$  по формуле (1) с учётом (15) и (18) принимает вид

$$F_\eta = E_{\eta=0} + 2N \left[ 4c(u_{MC} + u'_{MM}) + 3(c^2 - v_2^2\eta^2)u_{MM} \right] +$$

$$+ 2Nv_1kT \left[ (c + v_2\eta) \ln(c + v_2\eta) + (1 - c - v_2\eta) \ln(1 - c - v_2\eta) \right] + \quad (19)$$

$$+ 2Nv_2kT \left[ (c - v_1\eta) \ln(c - v_1\eta) + (1 - c + v_1\eta) \ln(1 - c + v_1\eta) \right].$$

Полученная формула (19) определяет зависимость атомной свободной энергии  $F_\eta$  от температуры  $T$ , параметра атомного порядка  $\eta$ , концентрации  $c$  атомов металла на тетрамеждоузлиях и энергетических констант  $u_{MC}$ ,  $u'_{MM}$ ,  $u_{MM}$ .

В равновесном состоянии кристалла свободная энергия  $F_\eta$  минимальна. Из условия минимума свободной энергии  $\partial F_\eta / \partial \eta = 0$ , находим уравнение

$$kT \ln \frac{(c + v_2\eta)(1 - c + v_1\eta)}{(c - v_1\eta)(1 - c - v_2\eta)} = 6 \frac{v_2}{v_1} \eta u_{MM}, \quad (20)$$

определяющее температурную зависимость параметра порядка  $\eta = \eta(T)$ .

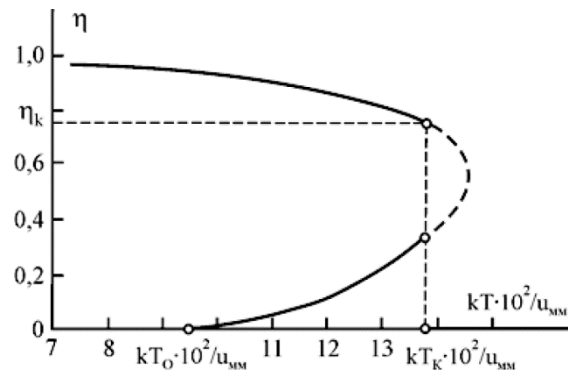
Раскладывая в ряд по параметру порядка при  $\eta \rightarrow 0$  натуральный логарифм в (20), находим температуру потери устойчивого состояния кристалла в виде

$$kT_0 = 6 \frac{v_2}{v_1} c(1 - c)u_{MM}. \quad (21)$$

Для сплава стехиометрического состава, когда  $c = v_1 = \frac{7}{8}$  и  $v_2 = \frac{1}{8}$ , формула (20) приобретает вид

$$kT \ln \frac{\left(1 + \frac{1}{7}\eta\right)(1 + 7\eta)}{(1 - \eta)^2} = \frac{6}{7} \eta u_{MM}. \quad (22)$$

На рисунке 7 представлен график зависимости  $\eta(T)$ , построенный по формуле (22). Из рисунка 8 следует, что фазовый переход атомный порядок-беспорядок является превращением первого



**Рис. 8.** Расчётный график температурной зависимости параметра атомного порядка построенный по формуле (22) для энергии упорядочения  $U = 0,86$  эВ. Пунктиром отмечен участок кривой, соответствующий метастабильному состоянию. Верхняя и нижняя ветви соответствуют равновесному и нестабильному состояниям. Кружочками на кривой отмечены скачкообразные изменения параметра порядка, температура фазового перехода первого рода  $T_K$  и температура потери устойчивого состояния  $T_0$ .<sup>10</sup>

ряда с температурой перехода  $T_K$ , определяемой из условия  $F_\eta(\eta) - F_\eta(0) = 0$ , и температурой потери устойчивого состояния  $kT_0/u_{MM} = 3/32$ , вытекающей из формулы (21) для сплава стехиометрического состава. При этом параметр атомного порядка при температуре  $T_K$  изменяется скачком до нуля:  $\Delta\eta = \eta_k - 0$ . Упорядоченное состояние в образце с ростом температуры вплоть до значения  $T_K$  сохраняется высоким.

Зависимость объёма кристалла  $Me_{2,75}C_{60}$  от температуры и давления можно установить, исследуя термодинамический потенциал, который в расчёте на один фуллерен для образца в инертной газовой среде под давлением с учётом квадратичной зависимости энергии упорядочения и объёма от параметра порядка

$$u = (1 + \gamma\eta^2)u_{MM}^0, \quad V = (1 + \alpha\eta^2)V_0, \quad \gamma \text{ и } \alpha = \text{const} \quad (23)$$

за вычетом слагаемого независящего от параметра порядка  $\eta$  имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi_\eta = \Phi_\eta / N = & 6(c^2 - v_2^2\eta^2)(1 + \gamma\eta^2)u_{MM}^0 + \\ & + 2v_1kT[(c + v_2\eta)\ln(c + v_2\eta) + (1 - c - v_2\eta)\ln(1 - c - v_2\eta)] + \\ & + 2v_2kT[(c - v_1\eta)\ln(c - v_1\eta) + (1 - c + v_1\eta)\ln(1 - c + v_1\eta)] - \\ & - (1 + \alpha\eta^2)V_0P. \end{aligned} \quad (24)$$

Минимизируя потенциал по параметру порядка, находим уравнение равновесного состояния в виде

$$v_1 v_2 kT \ln \frac{(1 + v_2 \eta)(1 - c + v_1 \eta)}{(c - v_1 \eta)(1 - c - v_2 \eta)} = 6v_2^2 (1 + \gamma \eta^2) \eta + \alpha \eta V_o P. \quad (25)$$

Отсюда для сплава стехиометрического состава находим уравнения для объёма

$$V = \left[ C' (1 + \eta^2) + C'' \frac{1}{\eta} \ln \frac{\left(1 + \frac{1}{7} \eta\right)(1 + 7\eta)}{(1 - \eta)^2} \right] / P \quad (26)$$

в зависимости от давления и

$$\Delta V = CkT \ln \frac{\left(1 + \frac{1}{7} \eta\right)(1 + 7\eta)}{(1 - \eta)^2} / \eta \quad (27)$$

в зависимости от температуры, в которых введены константы

$$C' = -\frac{3u_{MM}}{32\alpha}, \quad C'' = \frac{7kT}{64\alpha}, \quad C = \frac{7}{64\alpha P}. \quad (28)$$

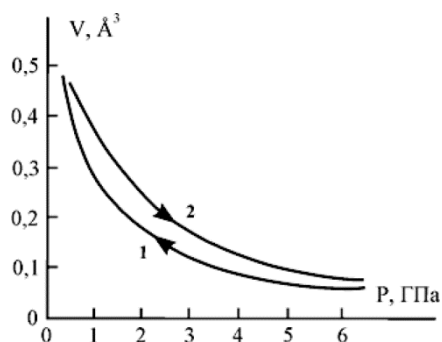
Эти константы оценивались с использованием экспериментальных данных рис. 3 и 4. Они равны

$$C' = 0,019 \text{ эВ}, \quad C'' = 0,046 \text{ эВ}, \quad C = 0,45 \text{ ГПа}^{-1}. \quad (29)$$

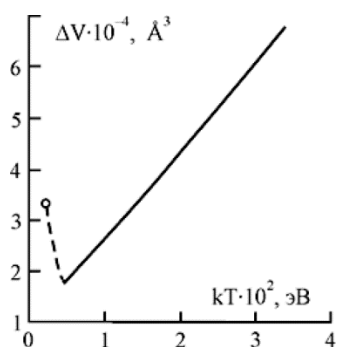
В формулах (26), (27) принято, что  $\gamma = 1$ , опущен индекс «о» у символа объёма и  $\Delta V = V(T) - V(0)$ .

На рисунках 9 и 10 приведены графики зависимостей  $V(P)$  и  $\Delta V(T)$ , построенные по формулам (26), (27) и констант (29). Как видим из рис. 9, за счёт атомного упорядочения проявляется тенденция гистерезисного эффекта, что соответствует экспериментальным данным рис. 4. Объём образца уменьшается как с увеличением всестороннего на него давления, так и за счёт атомного порядка. Поэтому кривая 1, для которой  $\eta \rightarrow 1$ , проходит ниже кривой 2, для которой  $\eta \rightarrow 0$ . В эксперименте с изменением давления имеет место отставание формирования атомного порядка или беспорядка, поэтому и проявляется гистерезисный эффект.

Характер зависимости  $\Delta V(T)$  согласно расчёту сходен с экспериментальным графиком этой зависимости рис. 3. По формуле



**Рис. 9.** Расчётные графики объёма металлофуллерида в зависимости от давления, построенные по формуле (26) при  $T = \text{const}$ , для  $\eta \rightarrow 1$  и  $\eta \rightarrow 0$  (кривые 1 и 2) и констант  $C' = 0,019$  эВ,  $C'' = 0,046$  эВ.<sup>11</sup>



**Рис. 10.** Расчётный график температурной зависимости изменения объёма образца, построенный по формуле (27) при  $P = \text{const}$  и константы  $C = 0,45$  ГПа<sup>-1</sup>. Кружок на кривой соответствует параметру атомного порядка  $\eta = 0,88$ . Пунктиром отмечен участок кривой, соответствующий упорядоченному состоянию при изменении величины  $\eta$  от 0,88 до 0,74. Сплошной прямой отмечен участок, соответствующий нулевому значению параметра порядка.<sup>12</sup>

(27) зависимость  $\Delta V(T)$  линейная, как на рис. 10 выше температуры 50 К ( $kT = 0,0043$  эВ). Этот участок кривой соответствует атомному беспорядку  $\eta \rightarrow 0$ . Пунктирный участок графика соответствует упорядоченному состоянию, когда параметр порядка в образце близок к единице и изменяется от  $\eta = 1$  до  $\eta_k = 0,74$  при  $kT = 0,0043$  эВ. При этой температуре происходит фазовый переход со скачкообразным изменением параметра атомного порядка от  $\eta = 0,74$  до  $\eta = 0$ .

Сверхпроводимость и сопутствующий идеальный диамагнетизм исследуем, используя термодинамический потенциал для образца во внешнем магнитном поле

$$\Phi_{\xi} = F_{\xi} - MH, \quad (30)$$

где  $M$  — степень намагниченности (векторная сумма всех магнитных моментов атомов);  $H$  — напряжённость магнитного поля,  $F_{\xi}$  — свободная энергия, обусловленная обменным взаимодействием магнитных моментов атомов и их ориентацией. Предполагаем, что атомы металла обладают единичными векторами магнитных моментов, что магнитные моменты коллинеарны, преимущественное их направление назовём правым  $r$ , противоположное — левым  $l$ .

Введём обозначения:  $N_r, N_l$  — число атомов металла на тетрамеждоузлиях с правой и левой ориентациями их магнитных моментов;

$$1,75N = N_r + N_l \quad (31)$$

для стехиометрического состава,  $N'_r, N'_l$  — число атомов металла на октамеждоузлиях с правой и левой ориентациями магнитных моментов,

$$N = N'_r + N'_l, \quad (32)$$

$$P_r = N_r / 1,75N, P_l = N_l / 1,75N, P'_r = N'_r / N, P'_l = N'_l / N \quad (33)$$

вероятности правого и левого направления магнитных моментов атомов металла на тетра- и октамеждоузлиях.

$$\xi = P_r - P_l, \xi' = P'_r - P'_l \quad (34)$$

— параметры магнитного порядка для тетра- и октамеждоузлий, при этом

$$1 = P_r + P_l, 1 = P'_r + P'_l. \quad (35)$$

Очевидно, что

$$P_r = \frac{1+\xi}{2}, P_l = \frac{1-\xi}{2}, P'_r = \frac{1+\xi'}{2}, P'_l = \frac{1-\xi'}{2}, \quad (36)$$

$j(r), j'(r')$  — обменные интегралы ближайших пар атомов металла в позициях (ТТ), (ТО) на расстояниях  $r$  и  $r'$ .

Степень намагниченности пропорциональна параметрам магнитного порядка

$$M = k(\xi + \xi'). \quad (37)$$



Магнитная конфигурационная энергия определяется формулой

$$E_{\xi} = -\frac{1}{2} \left( N_{\text{MM}}^{(\text{TT})} \xi^2 j + N_{\text{MM}}^{(\text{TO})} \xi \xi' j' \right). \quad (38)$$

Подставляя сюда числа пар (12) и далее (13), находим

$$\begin{aligned} E_{\xi} &= -\frac{1}{2} N \left[ 8(v_1 P_M^{(1)} + v_2 P_M^{(2)}) j' \xi \xi' + \frac{3}{2} P_M^{(1)} (3P_M^{(1)} + P_M^{(2)}) j \xi^2 \right] = \\ &= -N \left[ 4c j' \xi \xi' + 3(c^2 + v_2^2 \eta^2) j \xi^2 \right]. \end{aligned} \quad (39)$$

Термодинамическая вероятность по правилам комбинаторики определяется формулой

$$G_{\xi} = \frac{(1,75N)!}{N_r! N_l!} \frac{N!}{N_r! N_l!} \quad (40)$$

Используя формулу Стирлинга, получаем для натурального логарифма термодинамической вероятности

$$\begin{aligned} -\ln G_{\xi} &= 1,75N (P_r \ln P_r + P_l \ln P_l) + N (P_r' \ln P_r' + P_l' \ln P_l') = \\ &= N \left[ 1,75 \left( \frac{1+\xi}{2} \ln \frac{1+\xi}{2} + \frac{1-\xi}{2} \ln \frac{1-\xi}{2} \right) + \frac{1+\xi'}{2} \ln \frac{1+\xi'}{2} + \frac{1-\xi'}{2} \ln \frac{1-\xi'}{2} \right]. \end{aligned} \quad (41)$$

Теперь по формуле (2) без слагаемого  $PV$  с учётом (39), (40) находим термодинамический потенциал в расчёте на один фуллерен для кристалла стехиометрического состава

$$\begin{aligned} \phi_{\xi} = \Phi_{\xi} / N &= -3(c^2 - v_2^2 \eta^2) j \xi^2 - 4c j' \xi \xi' + \\ &+ 1,75 \left( \frac{1+\xi}{2} \ln \frac{1+\xi}{2} + \frac{1-\xi}{2} \ln \frac{1-\xi}{2} \right) \\ &+ \frac{1+\xi'}{2} \ln \frac{1+\xi'}{2} + \frac{1-\xi'}{2} \ln \frac{1-\xi'}{2} - k(\xi + \xi') H. \end{aligned} \quad (42)$$

Уравнения равновесного состояния образца находим из условий  $\partial \Phi_{\xi} / \partial \xi = 0$ ,  $\partial \Phi_{\xi} / \partial \xi' = 0$  в виде

$$0,875kT \ln \frac{1+\xi}{1-\xi} = 2 \left[ 3(c^2 - v_2^2 \eta^2) j \xi + 2c j' \xi' \right] + kH, \quad (43)$$

$$0,5kT \ln \frac{1+\xi'}{1-\xi'} = 4c j' \xi + kH. \quad (44)$$

Полученные уравнения определяют взаимную зависимость па-

раметров магнитного порядка  $\xi$  и  $\xi'$ , а также влияние атомного порядка  $\eta$  на магнитное упорядочение. При этом параметры магнитных порядков для тетра- и октапозиций разные:  $\xi \neq \xi'$ .

Рассмотрим частный случай  $\xi = \xi'$ . Тогда из (43) для тетрамеждоузлий получаем уравнение для равновесного состояния

$$2,75kT \ln \frac{1+\xi}{1-\xi} = 4 \left[ 3(c^2 - v_2^2 \eta^2)j + 4cj' \right] \xi - kH. \quad (45)$$

Полученное уравнение при замене  $\xi$  на  $-\xi$  сохраняется, т.е. оно описывает и диа-, и ферромагнетизм.

Легко убедиться, что фазовый переход в парамагнитное состояние согласно формуле (45) является переходом второго ряда, когда параметр магнитного порядка скачкообразно не изменяется и в точке Кюри равен нулю  $\xi = 0$ .

Для сплава стехиометрического состава уравнение (45) принимает вид

$$2,75kT \ln \frac{1+\xi}{1-\xi} = 2 \left[ \frac{3}{32} (7^2 - \eta^2)j + 7j' \right] \xi - kH. \quad (46)$$

Из уравнения (46) можно определить температуру Кюри  $T_c$ . Для этого раскладываем натуральный логарифм в ряд по степени  $\xi$  ( $\xi \ll 1$ ) сохраняем линейные слагаемые и получаем для стехиометрического состава при  $H = 0$ :

$$2,75kT = \frac{3}{32} (7^2 - \eta^2)j + 7j'. \quad (47)$$

Из полученного выражения (47) видно, что дальний атомный порядок уменьшает температуру Кюри, т.е. магнитное упорядочение будет происходить при более разных температурах, но уменьшения величины  $T_c$  незначительное, поскольку  $\eta \leq 1$ .

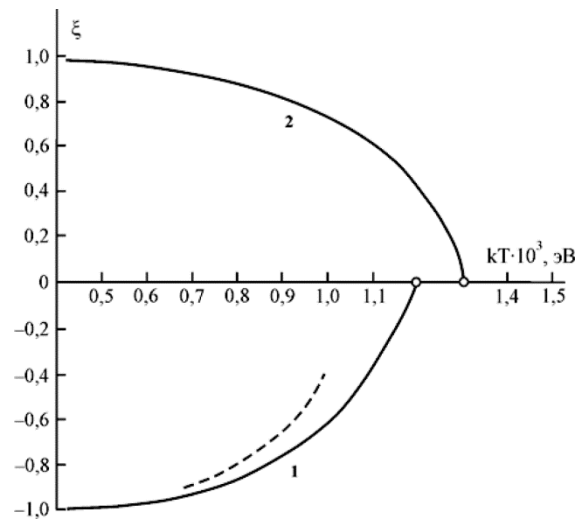
Для выяснения характера зависимости  $\xi(T)$  проведена оценка энергетических параметров  $j, j'$ . Приближённо принимаем  $j = j'$ .

Используем экспериментальные данные рис. 6, согласно которым температуры в эВ для диа- и ферромагнетика соответственно равны  $kT_c = 0,12 \cdot 10^{-2}$  и  $kT_c = 0,13 \cdot 10^{-2}$ . Величина  $j$  для диа- и ферромагнетика в эВ оказалась равной соответственно:

$$j = \begin{cases} 0,287 \cdot 10^{-3} & \text{при } \eta = 1, \\ 0,285 \cdot 10^{-3} & \text{при } \eta = 0, \end{cases} \quad j = \begin{cases} 0,311 \cdot 10^{-3} & \text{при } \eta = 1, \\ 0,308 \cdot 10^{-3} & \text{при } \eta = 0. \end{cases} \quad (48)$$

Как видим, энергетические параметры  $j$  для  $\eta = 1$  и  $\eta = 0$  отличаются мало.

На рисунке 11 приведены графики температурной зависимости параметров магнитного порядка, построенные по формуле (46)



**Рис. 11.** Расчётные графики температурной зависимости параметров магнитного порядка при фазовых переходах в диа- ( $\xi < 0$ ) и ферро- ( $\xi > 0$ ) магнитные состояния соответственно с критическими температурами  $kT_c = 1,2 \cdot 10^3$  эВ и  $kT_c = 1,3 \cdot 10^3$  эВ, (отмечены кружочками по оси абсцисс) энергетическими параметрами  $j = 0,286 \cdot 10^3$  эВ и  $j' = 0,310 \cdot 10^3$  эВ (кривые 1 и 2), построенные по формуле (46) в предположении, что  $j = j'$  и в отсутствии внешнего магнитного поля ( $H = 0$ ). Пунктиром показана кривая для диамагнетика во внешнем магнитном поле с энергией  $kH = 0,1 \cdot 10^3$  эВ.<sup>13</sup>

при  $H = 0$  для средних значений энергий  $j$  (48). Поскольку степень намагниченности  $M$  пропорциональна параметру магнитного порядка  $\xi$  (37), то, сравнивая расчётные графики (рис. 11) с экспериментальными (рис. 6), можно отметить их качественное соответствие. Сопоставляется с экспериментом также кривая температурной зависимости величины  $\xi$  для образца в магнитном поле (пунктирная кривая на рис. 11). Внешнее поле уменьшает как сверхпроводимость, так и диамагнетизм.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базе молекулярно-кинетических представлений построена статистико-термодинамическая теория процессов атомного упорядочения и намагничивания фуллеридов ЩЗ- и РЗ-металлов. Рассчитаны свободные энергии, атомная и магнитная, и термодинамический потенциал. Установлены их зависимости от температуры, давления, объёма, степени атомного упорядочения, намагничивания и энергетических констант. Рассчитаны уравнения равновесного

состояния системы, определяющие параметры атомного и магнитного порядков в зависимости от температуры. Изучены явления идеального магнетизма и сопутствующего свойства сверхпроводимости. Рассмотрены случаи влияния всестороннего внешнего давления, температуры и магнитного поля на изменения характеристик образцов. Оценены температуры фазовых переходов атомный порядок–беспорядок, парамагнетик–ферромагнетик и парамагнетик–диамагнетик. Построены графики зависимости объёма кристалла от давления и температуры, а также параметров атомного и магнитного порядков от температуры. Установлен ряд фазовых превращений (первый и второй соответственно для атомного и магнитного упорядочения). Результаты расчётов сопоставлены с экспериментальными данными. Установлено их качественное соответствие.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E. M. Gyorgy, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, O. Zhou, F. A. Thiel, P. L. Trevor, and R. C. Haddon, *Nature*, **360**: 566 (1992).
2. A. R. Kortan, N. Kopylov, R. M. Fleming, O. Zhou, F. A. Thiel, and R. C. Haddon, *Phys. Rev. B*, **47**, No. 19: 13070 (1993).
3. Y. Chen, F. Stepniak, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, and R. E. Smalley, *Phys. Rev. B*, **45**, No. 15: 8845 (1992).
4. Y. Wang, D. Tománek, G. F. Bertsch, and R. S. Ruoff, *Phys. Rev. B*, **47**, No. 11: 6711 (1993).
5. D. Tomanek, Y. Wang, and R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, No. 12: 1679 (1993).
6. S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, No. 1: 121 (1993).
7. R. S. Ruoff, Y. Wang, and D. Tomanek, *Chem. Phys. Lett.*, **203**, No. 4: 438 (1993).
8. A. R. Kortan, N. Kopylov, E. Ozdas, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, R. C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.*, **223**, Nos. 5–6: 501 (1994).
9. S. H. Irons, P. Klavins, J. Z. Liu, M.D. Lan, R. N. Shelton, K. Song, and S. M. Kauzlarich, *Proc. Mat. Res. Soc.*, **349**: 307 (1994).
10. E. Özdaş, A.R. Kortan, N. Kopylov, A. P. Ramirez, T. Siegrist, K. M. Rabe, H. E. Bair, S. Schuppler, and P. H. Citrin, *Nature*, **375**: 126 (1995).
11. X. H. Chen and G. Roth, *Phys. Rev. B*, **52**, No. 21: 15534 (1995).
12. M. Baenitz, M. Heinze, K. Luders, H. Werner, R. Schlogl, M. Weiden, G. Sparn, and F. Steglich, *Solid State Commun.*, **96**, No. 8: 539 (1995).
13. M. Kraus, M. Kanowski, M. Baenitz, H. Werner, R. Schlogl, E.-W. Scheidt, H.-M. Vieth, and K. Luders, *Fullerene Sci. Technol.*, **3**, No. 2: 115 (1995).
14. H. Yoshikawa, S. Kuroshima, I. Hirose, K. Tanigaki, and J. Mizuki, *Chem. Phys. Lett.*, **239**, No. 1: 103 (1995).
15. D. Claves, Y. Ksari, G. Chouteau, A. Collomb, and Ph. Touzain, *Solid State Commun.*, **99**, No. 5: 359 (1996).
16. D. Claves and Ph. Touzain, *Synthetic Metals*, **80**, No. 3: 301 (1996).

17. D. Claves and Ph. Touzain, *Fullerene Sci. Techn.*, **4**, No. 6: 1158 (1996).
18. M. C. Bohm, T. Schedel-Niedrig, H. Werner, R. Schlogl, and J. Schulte, *Solid State Commun.*, **99**, No. 8: 577 (1996).
19. M. C. Bohm, T. Schedel-Niedrig, H. Werner, R. Schlogl, and J. Schulte, *Solid State Commun.*, **98**, No. 5: 463 (1996).
20. K. Tanigaki and O. Zhou, *J. Phys. I France*, **6**, No. 12: 2159 (1996).
21. G. Sparn, F. Laube, A. Link, F. Steglich, M. Baenitz, K. Lüders, H. Werner, and R. Schlögl, *J. Low Temp. Phys.*, **105**, Nos. 5–6: 1703 (1996).
22. W. Zhao, J. Tang, A. U. Falster, W. B. Simmons, and R. L. Sweany, *J. Alloys Compd.*, **249**, Nos. 1–2: 242 (1997).
23. Y. Ksari-Habiles, D. Claves, G. Chouteau, Ph. Touzain, Cl. Jeandey, J. L. Oddou, and A. Stepanov, *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, No. 11: 1771 (1997).
24. A. S. Ginwalla, A. L. Balch, S. M. Kauzlarich, S. H. Irons, P. Klavins, and R. N. Shelton, *Chem. Mater.*, **9**, No. 1: 278 (1997).
25. P. H. Citrin, E. Ozdas, S. Schuppler, A. R. Kortan, and K. B. Lyons, *Phys. Rev. B*, **59**, No. 9: 5213 (1997).
26. W. Zhao, J. Tang, A. U. Falster, W. B. Simmons, and R. L. Sweany, *J. Alloys Compd.*, **249**, Nos. 1–2: 242 (1997).
27. D. Claves, Y. Ksari-Habiles, G. Chouteau, and Ph. Touzain, *Solid State Commun.*, **106**, No. 7: 431 (1998).
28. G. Chouteau, D. Claves, A. Collomb, Y. Ksari, and P. Touzain, *Structural Study of Novel Rare-Earth C<sub>60</sub> Intercalated Phases* (ESRF Report: 1998).
29. C. Brown, *Solid State Chemistry of Selected Fullerenes* (Ph. D. Theses) (Brighton, U.K.: University of Sussex: 1998).
30. B. Gogia, K. Kordatos, H. Suematsu, K. Tanigaki, and K. Prassides, *Phys. Rev. B*, **58**, No. 3: 1077 (1998).
31. D. Claves and A. Hamwi, *Solid State Commun.*, **113**, No. 6: 357 (1999).
32. X. H. Chen, Z. S. Liu, S. Y. Li, H. C. Dam, and Y. Iwasa, *Phys. Rev. B*, **60**, No. 9: 6183 (1999).
33. X. H. Chen, S. Taga, and Y. Iwasa, *Phys. Rev. B*, **60**, No. 6: 4351 (1999).
34. C. M. Brown, S. Taga, B. Gogia, K. Kordatos, S. Margadonna, K. Prassides, Y. Iwasa, K. Tanigaki, A. N. Fitch, and P. Pattison, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, No. 11: 2258 (1999).
35. X. H. Chen, D. H. Chi, Z. Sun, T. Takenobu, Z. S. Liu, and Y. Iwasa, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, No. 24: 5729 (2000).
36. H. Ootoshi, K. Ishii, A. Fujiwara, T. Watanuki, Y. Matsuoka, and H. Suematsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **340**, No. 1: 565 (2000).
37. A. Vértes, Z. Klencsár, E. Kuzmann, L. Forry, G. Oszlányi, and S. Pekker, *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, No. 12: 2013 (2000).
38. Y. Maruyama, S. Motohashi, K. Suzuki, S. Takagi, and H. Ogata, *Solid State Commun.*, **115**, No. 9: 457 (2000).
39. X.-W. Cao, J.-M. Hao, X.-S. Wu, Y.-F. Wang, Y. Wu, J.-J. Liu, S.-F. Hu, and G.-X. Lan, *Appl. Phys. A*, **70**, No. 2: 223 (2000).
40. K. Umemoto and S. Saito, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 20: 14204 (2000).
41. Z. Sun, X.H. Chen, T. Takenobu, and Y. Iwasa, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, No. 41: 8919 (2000).
42. T. Yildirim, O. Zhou, and J. E. Fischer, *Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials* (Eds. W. Andreoni) (Amsterdam: Springer: 2000), p. 249.

43. S. Motohashi, Y. Maruyama, K. Watanabe, K. Suzuki, S. Takagi, and H. Ogata, *Unusual Magnetic Properties of High-Temperature Reaction Products of Cerium Metal and C<sub>60</sub> Solid* (AIP Conference Proceedings: 2001), vol. **590**, p. 365.
44. Y. Wang, X. Cao, H. U. Han, and G. Lan, *J. Phys. Chem. Solids*, **63**: 2053 (2002).
45. K. Ishii, A. Fujiwara, H. Suematsu, and Y. Kubozono, *Phys. Rev. B*, **65**, No. 13: 134431-1-6 (2002).
46. I. Margiolaki, S. Margadonna, K. Prassides, T. Hansen, K. Ishii, and H. Suematsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, No. 38: 11288 (2002).
47. Y. Maruyama, S. Motohashi, N. Sakai, K. Watanabe, K. Suzuki, H. Ogata, and Y. Kubozono, *Solid State Commun.*, **123**, No. 5: 229 (2002).
48. J. Arvanitidis, K. Papagelis, S. Margadonna, K. Prassides, and A. N. Fitch, *Nature*, **425**: 599 (2003).
49. H. Li, S. He, H. Zhang, B. Lu, S. Bao, H. Li, P. He, Y. Xu, and T. Hao, *Phys. Rev. B*, **68**, No. 16: 165417-1-6 (2003).
50. J. Arvanitidis, K. Papagelis, S. Margadonna, and K. Prassides, *Dalton Transactions*, **19**: 3144 (2004).
51. K. S. Brigatti, *Synthesis and Characterization of Novel Materials from Buckminsterfullerene and Magnesium Diboride* (Ph. D. Theses) (Brighton, U.K.: University of Sussex: 2004).
52. T. Shiroka, M. Ricco, O. Ligabue, F. Bolzoni, G. Concas, and G. Spano, *J. Magnetism Magnetic Mater.*, **272-276**: 544 (2004).
53. S. Margadonna, Y. Iwasa, T. Takenobu, and K. Prassides, *Fullerene-Based Materials: Structures and Properties Structure and Bonding*, **109**: 127 (2004).
54. S. Margadonna, K. Prassides, J. Arvanitidis, and K. Papagelis, *Proc. of 205th Meeting of Electrochemical Society* (2004), Abs. 436.
55. I. S. Neretin and Yu. L. Slovokhotov, *Russ. Chem. Rev.*, **73**, No. 5: 455 (2004); И. С. Неретин, Ю. Л. Словохотов, *Успехи химии*, **73**, № 5: 492 (2004).
56. X. Shi, L. D. Chen, S. Q. Bai, W. B. Zhang, and X. Y. Zhao, *Physica B*, **369**: 28 (2005).
57. M. Akada, T. Hirai, J. Takeuchi, N. Hiroshiba, R. Kumashiro, T. Yamamoto, and K. Tanigaki, *Phys. Rev. B*, **72**, No. 13: 132505-1-4 (2005).
58. S.-L. He, H.-N. Li, X.-X. Wang, H.-Y. Li, Y.-B. Xu, S.-N. Bao, K. Ibrahim, H.-J. Qian, R. Su, J. Zhong, C.-H. Hong, and M. I. Abbas, *Phys. Rev. B*, **71**, No. 8: 085404-1-6 (2005).
59. K. Tanigaki, M. Akada, R. Kumashiro, H. Ohashi, N. Hiroshiba, T. Rachi, T. Fujiki, A. Watanabe, N. Miyata, K. Osaka, K. Kato, and M. Takata, *Structure Analysis of Rare Earth Metal-C<sub>60</sub> Fullerenes* (Tohoku Univ., JASRI: 2005).
60. S. Margadonna, J. Arvanitidis, K. Papagelis, and K. Prassides, *Chem. Mater.*, **17**, No. 17: 4474 (2005).
61. M. Akada, T. Hirai, J. Takeuchi, T. Yamamoto, R. Kumashiro, and K. Tanigaki, *Sci. Technol. Adv. Mat.*, **7**, No. S1: S83 (2006).
62. M. Akada, T. Hirai, J. Takeuchi, T. Yamamoto, R. Kumashiro, and K. Tanigaki, *Phys. Rev. B*, **73**, No. 9: 094509-1-6 (2006).

63. Sh. He, M. Nakatake, M. Arita, X. Cui, Sh. Qiao, H. Namatame, M. Taniguchi, and H. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, No. 14: 143103-1-3 (2007).
64. K. Ishii, A. Fujiwara, H. Suematsu, and Y. Kubozono, *Ferromagnetism and Giant Magnetoresistance in Europium C<sub>60</sub> Compounds* (School of Materials Science) (Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Abahidai, Tatsunokuchi, Ishikawa. 923-1292) (Japan: 2008), p. 1-9.
65. K. Prassides, Y. Takabayashi, and T. Nakagawa, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **366**: 151 (2008).
66. X.-X. Wang, H.-N. Li, and Y.-B. Xu, *Solid State Commun.*, **147**, Nos. 11-12: 436 (2008).
67. T. Nakagawa, *Rare-Earth Based Fullerides: Tuning the Onset of Valency Transitions* (Ph. D. Theses) (Durham University: 2009).
68. K. M. Rabe and P. H. Citrin, *Phys. Rev. B*, **58**: R551 (1998).
69. J. Arvanitidis, D. Christofilos, G.A. Kourouklis, A. Paloumpi, K. Papagelis, S. Ves, Y. Iwasa, and K. Prassides, *Nanoscale*, **3**, No. 6: 2490 (2011).
70. S. M. Souliou, J. Arvanitidis, D. Christofilos, K. Papagelis, S. Ves, G. A. Kourouklis, K. Prassides, Y. Iwasa, and K. Syassen, *High Pressure Research*, **31**, No. 1: 13 (2011).
71. J. P. Attfield, *J. Mater. Chem.*, **21**, No. 13: 4756 (2011).
72. K. Seema and R. Kumar, *Phys. Scr.*, **83**, No. 2: 025603-1-9 (2011).

<sup>\*</sup>*I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine, 3 Krzhyzhanovs'ky Str., UA-03680 Kyiv-142, Ukraine*

<sup>\*\*</sup>*Oles Honchar Dnipropetrovs'k National University, 13 Nauchna Str., 49050 Dnipropetrovs'k, Ukraine*

<sup>1</sup> TABLE. Type and parameters of crystal structures and the phase transition temperature to the superconducting state of the alkali-earth and rare-earth fullerides.

<sup>2</sup> Continuation of TABLE.

<sup>3</sup> Fig. 1. The unit cell of f.c.c. lattice of  $Me_{2,75}C_{60}$  crystal, ●—the lattice sites of  $C_{60}$  molecules, ●—octahedral interstitial sites of  $Me$  atoms, ●—tetrahedral interstitial sites of  $Me$  atoms, ○—vacant tetrahedral interstices.

<sup>4</sup> Fig. 2. The unit cell of sublattice of tetrahedral interstitial sites. The small cube of tetrahedral positions are marked with black lines, as shown in Fig. 1, in which seven interstitial sites of the first type and one of the second type are designated by the numerals 1 and 2, respectively.  $a$ —the lattice parameter.

<sup>5</sup> Fig. 3. Experimental plots of the temperature dependence of the volume of unit cell ( $a$ ) and the thermal coefficient of expansion ( $\beta$ ) of the  $Sm_{2,75}C_{60}$  crystal [54, 60, 65]. The circle marks the point ( $\cong 50$  K) of the sample transition into the atomically disordered state.

<sup>6</sup> Fig. 4. Experimental plot of dependence of the normalized volume of unit cell of the  $Sm_{2,75}C_{60}$  crystal on pressure that manifests itself in the temperature range of 4.2-32 K [50, 65].

<sup>7</sup> Fig. 5. Experimental plot of the magnetization degree of the  $Ce_3C_{60}$  crystal at the temperature  $T = 12$  K depending on the external magnetic field intensity [28, 47]. The residual magnetization  $M_0$  and the coercive force  $H_C$  are marked by circles on the coordinate axes.

<sup>8</sup> Fig. 6. Experimental plots determining the dependence of magnetization degree of the  $Sm_3C_{60}$  ( $a$ ) and  $Ce_3C_{60}$  ( $\beta$ ) samples cooled in the absence of an external magnetic field and in the field (the lower and upper branches, respectively) [11, 47].

<sup>9</sup> Fig. 7. The plot of the concentration dependence of the maximum value of the atomic-order parameter.

<sup>10</sup> Fig. 8. The calculated plot of the temperature dependence of atomic-order parameter constructed by formula (22) for the ordering energy  $U = 0.86$  eV. The part of curve corre-

sponding to the metastable state is marked by the dotted line. The upper and lower parts of the curve correspond to the equilibrium and unstable states, respectively. The discontinuous jumps of the order parameter, the temperature of the phase transition of the first kind  $T_K$ , and the temperature of loss of the steady state  $T_0$  are marked by circles on the curve.

<sup>11</sup> Fig. 9. Calculated plots of metallofulleride volume depending on the pressure constructed by formula (26) at  $T = \text{const}$  for  $\eta \rightarrow 1$  and  $\eta \rightarrow 0$  (curves 1 and 2, respectively) and for constants  $C = 0.019$  eV,  $C = 0.046$  eV.

<sup>12</sup> Fig. 10. Calculated plot of the temperature dependence of change in the sample volume constructed by formula (27) at  $P = \text{const}$  and constant  $C = 0.45$  GPa<sup>-1</sup>. The circle on the curve corresponds to the atomic-order parameter  $\eta = 0.88$ . The part of the curve corresponding to the ordered state at the change of  $\eta$  from 0.88 to 0.74 is marked by the dotted line. The part of line corresponding to the zero value of the order parameter is marked by the solid line.

<sup>13</sup> Fig. 11. The calculated plots of the temperature dependence of the magnetic-order parameters at the phase transitions into the dia- ( $\xi < 0$ ) and ferro- ( $\xi > 0$ ) magnetic states with critical temperatures  $kT_c = 1.2 \cdot 10^3$  eV and  $kT_c = 1.3 \cdot 10^3$  eV, respectively (marked by circles on the abscissa axis), energy parameters  $j = 0.285 \cdot 10^3$  eV and  $j = 0.310 \cdot 10^3$  eV (curves 1 and 2) constructed by the formula (46) based on the assumption that  $j = j'$  and in the absence of an external magnetic field ( $H = 0$ ). The curve for the diamagnetic in an external magnetic field with energy  $kH = 0.1 \cdot 10^3$  eV is shown by the dotted line.