

# Термодинамические свойства редкоземельных оксидов кобальта и твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

Ю. С. Орлов<sup>+\*1)</sup>, В. А. Дудников<sup>+</sup>, М. В. Горев<sup>+</sup>, С. Н. Верещагин<sup>×</sup>, Л. А. Соловьев<sup>°</sup>, С. Г. Овчинников<sup>+°</sup>

<sup>+</sup>Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

<sup>\*</sup>Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

<sup>×</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

<sup>°</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 марта 2016 г.

После переработки 6 апреля 2016 г.

Приведены результаты порошкового рентген-дифракционного анализа кристаллической структуры, фазового состава и молярной теплоемкости кобальтитов  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  в интервале температур от 300 до 1000 К. Исследовано поведение коэффициента объемного теплового расширения кобальтитов с изовалентным замещением в температурном интервале 100–1000 К и выявлено наличие двух максимумов в зависимости  $\beta(T)$  для ряда значений концентрации легирования. Рассчитана скорость изменения заселенности высокоспинового состояния ионов кобальта с учетом спин-орбитального взаимодействия в исследуемых соединениях. Используя уравнение состояния Берча–Мурнагана, показано, что с увеличением химического давления низкотемпературный максимум теплового расширения смещается в область высоких температур и при давлении  $P \approx 7$  ГПа совпадает со вторым максимумом. Рассмотрена аналогия в поведении коэффициента теплового расширения между составами с изовалентным замещением  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  и незамещенными составами  $\text{LnCoO}_3$  (Ln – лантаноид). Установлена природа двух температурных особенностей в поведении теплоемкости и дилатации всего ряда редкоземельных оксидов кобальта и связь с заселенностью высокоспинового состояния ионов кобальта и переходом диэлектрик–металл.

DOI: 10.7868/S0370274X16090113

Перспективы использования редкоземельных кобальтитов с общей формулой  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$  (Ln – лантаноид, M – редкоземельный или щелочноземельный металл) в различных технологических процессах и устройствах [1–3], а также в качестве модельных материалов при изучении физических свойств поддерживают интерес к их исследованию более полувека [4–6]. Одной из особенностей кобальтитов являются флуктуации мультиплетности [7] ионов  $\text{Co}^{3+}$ , приводящие к особенностям магнитных, электрических и структурных свойств. Различные спиновые состояния ионов кобальта обусловлены конкуренцией между величиной внутриаомного обменного взаимодействия и энергией кристаллического поля и зависят от внешних условий – температуры и давления. Это приводит к тому, что ионы кобальта могут находиться в низкоспиновом (LS,  $S = 0$ ,  $t_{2g}^6$ ), в некоторых слоистых соединениях промежуточнospиновом (IS,  $S = 1$ ,  $t_{2g}^5 e_g^1$ ) и высокоспиновом (HS,  $S = 2$ ,  $t_{2g}^4 e_g^2$ ) состояниях. Роль внешнего давления может

играть и химическое давление, возникающее при частичном изовалентном или полном замещении одного лантаноида на другой в составах  $\text{LnCoO}_3$ , приводя либо к стабилизации, либо дестабилизации основного низкоспинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  в зависимости от ионного радиуса замещающего элемента. Коэффициенты теплового расширения редкоземельных кобальтитов демонстрируют необычную температурную зависимость [8–10], показывая аномально большие значения. Дополнительные степени свободы, обусловленные флуктуациями мультиплетности, влияют также и на кинетические свойства – электропроводность и теплопроводность, приводя к необычно высоким термоэлектрическим свойствам кобальтитов [11]. Поэтому исследования необычных термодинамических свойств нестехиометричных кобальтитов представляют также интерес и с точки зрения новых термоэлектрических материалов.

В работе [12] на основе высокоточных данных по рентгеновской дифракции было обнаружено существование двух типов доменов в  $\text{GdCoO}_3$  при промежуточных температурах 200–700 К, имеющих

<sup>1)</sup>e-mail: jso.krasn@mail.ru

Таблица 1. Объемы и параметры элементарной ячейки поликристаллических образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ 

Состав	$V/Z \text{ \AA}^3$	Параметры ячейки, $\text{ \AA}^3$
$\text{LaCoO}_3$	56.02 тригональная, $Z = 6$	5.44459(2) 13.0931(1)
$\text{La}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{CoO}_3$	55.79 тригональная, $Z = 6$	5.43871(7) 13.0675(2)
$\text{La}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_3$	55.60 тригональная (55 %), 55.68 ромбическая (46 %)	5.4337(1) 13.0467(5), 5.4325(3) 5.3739(3) 7.6301(4)
$\text{La}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_3$	55.38 ромбическая, $Z = 4$	5.4151(1) 5.3715(1) 7.6156(2)
$\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$	54.16 ромбическая, $Z = 4$	5.3436(10) 5.3611(5) 7.5614(12)
$\text{GdCoO}_3$	52.54 ромбическая, $Z = 4$	5.2256(3) 5.3935(2) 7.4568(1)

одинаковую симметрию решетки, но отличающихся параметром “b” и объемом элементарной ячейки кристаллической решетки. Согласно первопринципным DFT-GGA расчетам было показано соответствие этих доменов двум возможным состояниям  $\text{GdCoO}_3$  с HS- и LS-состояниями  $\text{Co}^{3+}$  и установлена необычная связь аномально большого коэффициента теплового расширения  $\text{GdCoO}_3$  с изменением спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Тепловое расширение решетки приводит к уменьшению спиновой щели (энергетического интервала между высокоспиновым и низкоспиновым состояниями) и росту концентрации высокоспиновых состояний. С другой стороны, больший ионный радиус высокоспинового  $\text{Co}^{3+}$  приводит к дополнительному росту объема при нагревании. В результате вклад от флуктуаций мультиплетности в коэффициент теплового расширения в связи с большой разницей (около 10 %) ионных радиусов HS-состояния ( $r_{\text{HS}} = 0.61 \text{ \AA}$ ) и LS-состояния ( $r_{\text{LS}} = 0.545 \text{ \AA}$ ) на порядок превосходит обычный вклад от ангармонизма. Предложенная в работе [12] двухфазная модель качественно хорошо описывает дилатационные свойства для соединения  $\text{GdCoO}_3$ , но не объясняет наличие двух максимумов в температурной зависимости коэффициента теплового расширения для соединений  $\text{LnCoO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), наблюдаемых в [8, 9, 10].

Целью этой работы является исследование взаимосвязи флуктуаций мультиплетности и перехода диэлектрик-металл со структурными и термодинамическими аномалиями редкоземельных кобальтитов. Для этого нами были исследованы тепловое расширение и молярная теплоемкость в соединениях редкоземельных кобальтитов с изовалентным замещением  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) в температурном диапазоне 100–1000 К, проведены расчеты заселенности высокоспинового состояния и проанализированы полученные данные.

Поликристаллические образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0-1.0$ ) были получены по стандартной керами-

ческой технологии. Высокочистые (99.9 %) оксиды  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , взятые в стехиометрическом соотношении, тщательно смешивались в яшмовой ступке в этаноле. Далее смесь отжигалась на воздухе при температуре 1100 °С с тройным повторением циклов перетирание – прокалка. Спрессованные таблетки отжигались при той же температуре в течение 24 ч и охлаждались со скоростью 2 °С/мин до комнатной температуры.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проводился с использованием дифрактометра PANalytical X’Pert PRO ( $\text{CoK}\alpha$ ) в интервале углов  $2\theta$  10–140°, съемка при высокой температуре проводилась в высокотемпературной камере Anton Paar НТК 1200N. Обработка результатов проведена с применением полнопрофильного анализа поликристаллических веществ, используя метод Ритвельда [13] и метод минимизации производной разности [14].

Данные по теплоемкости от 300 до 1073 К были рассчитаны по “методу отношений”, используя дифференциальный сканирующий калориметр Netzsch STA Jupiter 449С, оснащенный специальным держателем образца для  $C_P$ -измерений, аналогично процедуре, описанной в [12].

Тепловое расширение исследовалось в диапазоне температур 100–1000 К на индукционном dilatометре Netzsch Dil-402С в динамическом режиме со скоростями нагрева и охлаждения 3–5 К/мин. Измерения проводились при продувке сухим гелием (в диапазоне 100–700 К) и “на воздухе” (в диапазоне 300–1000 К).

Удельный объем и параметры ячейки образцов, измеренные при комнатной температуре, представлены в табл. 1, рентгенофазовый анализ не обнаружил следов посторонних примесей.

Подробное исследование  $\text{GdCoO}_3$  [12] привело к выводу о температурной зависимости константы Кюри  $C_{\text{eff}}$  и температуры Кюри  $\Theta_{\text{eff}}$  в выражении для молярной магнитной восприимчивости ионов  $\text{Co}^{3+}$   $\chi_{\text{Co}} = N_A \frac{C_{\text{eff}}}{3k_B(T - \Theta_{\text{eff}})}$ , которые связаны с вероятностью заселенности высокоспинового состо-

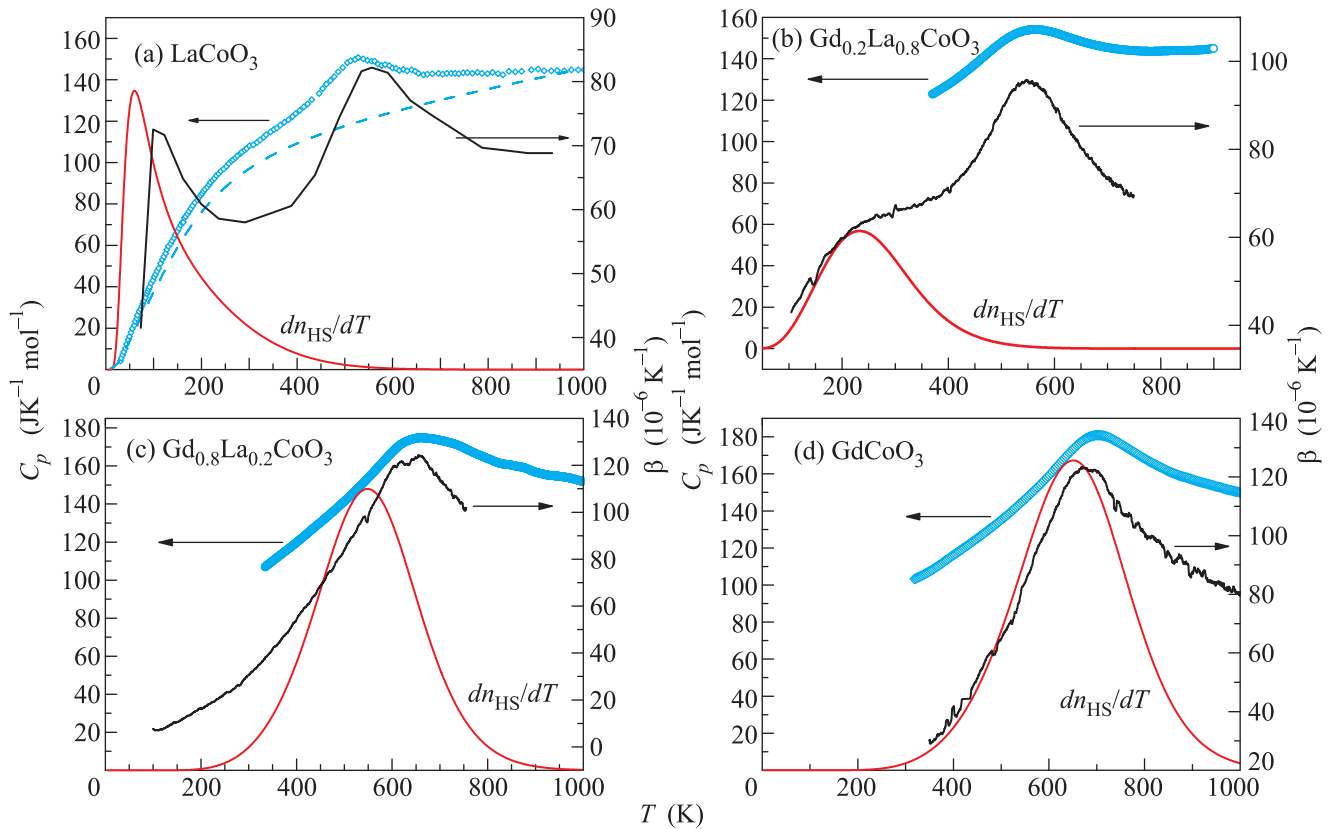


Рис. 1. (Цветной онлайн) Экспериментальные температурные зависимости молярной теплоемкости, коэффициента объемного теплового расширения и рассчитанная зависимость  $dn_{HS}/dT$ , характеризующая скорость заселения высокоспинового состояния. Данные  $C_p$  и коэффициента  $\beta$  для  $LaCoO_3$  взяты из [21, 20] и [10] соответственно. Для наглядности, значения  $dn_{HS}/dT$  умножались на соответствующие составам коэффициенты. На рис. 1а штриховой линией показана решеточная теплоемкость  $C_L$

яния  $n_{HS}$  и величиной спиновой щели  $\Delta_S$ :  $C_{eff} = g^2 \mu_B^2 S(S+1)n_{HS}$ ,  $\Theta_{eff} = \frac{J_{Co-Co} z S(S+1)}{3k_B} n_{HS}$ ,  $n_{HS} = \frac{g_{HS} \exp(-\Delta_S/k_B T)}{1 + g_{HS} \exp(-\Delta_S/k_B T)}$ , где  $N_A$  – число Авогадро,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $g = 2$  – чисто спиновый фактор Ланде,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $S = 2$  – спиновое состояние иона  $Co^{3+}$ ,  $J_{Co-Co}$  – интеграл обменного взаимодействия между ионами кобальта,  $g_{HS} = 15$  – кратность вырождения терма  ${}^5T_{2g}$ . Использование аналитического выражения для оценки значения спиновой щели [10]  $\Delta_S(T) = \Delta_0 [1 - (T/T_S)^n]$ , где  $\Delta_0$  – величина спиновой щели при  $T = 0$ ,  $T_S$  – температура, при которой спиновая щель обращается в ноль, путем подгонки параметров  $\Delta_0$ ,  $n$  и  $T_S$  к результатам магнитных измерений дало для  $GdCoO_3$   $\Delta_0 = 2300$  К,  $T_S = 800$  К,  $n = 4$  [12], а для  $LaCoO_3$   $\Delta_0 = 164$  К,  $T_S = 230$  К,  $n = 2.97$  [10]. В работе [15] на основании экспериментальных данных по магнитной восприимчивости были определены значения  $\Delta_0$ ,  $n$  и  $T_S$  для соединений  $La_{1-x}Gd_xCoO_3$  ( $x = 0.2, 0.5, 0.8$ ). Эти данные позволили рассчитать зависимости  $n_{HS}(T)$  для заселенности высокоспиновых состояний

в исследуемых соединениях и построить графические зависимости  $dn_{HS}/dT$  (рис. 1). Для сравнения местоположений максимумов на графиках значения  $dn_{HS}/dT$  умножались на соответствующие коэффициенты.

Экспериментальные температурные зависимости коэффициента объемного теплового расширения  $\beta$ , полученные в режимах нагрева и охлаждения, представлены на рис. 1. Заметных гистерезисных явлений не наблюдалось. Получено хорошее согласие в нескольких сериях измерений. Для коэффициента  $\beta$  для составов  $La_{1-x}Gd_xCoO_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.5$ ) характерно наличие двух размытых аномалий – в области низких и высоких температур, которые ранее были исследованы в незамещенном  $LaCoO_3$  [8, 10]. Видно, что низкотемпературный максимум на температурной зависимости коэффициента теплового расширения коррелирует с максимумом на зависимости  $dn_{HS}/dT$  (рис. 1а и б), указывая на его связь с переходом ионов  $Co^{3+}$  из низкоспинового в высокоспиновое состояние. С увеличением содержания га-

долиния, оба максимума смещаются в область более высоких температур. При этом смещение первого максимума происходит значительно быстрее и при уровне допирования между  $x = 0.5$  и  $x = 0.8$  происходит их слияние. Используя уравнение состояния Берча–Мурнагана [16, 17] для оценки по методу [18] дополнительного химического давления, возникающего в результате лантаноидного сжатия, было получено “критическое” значение этого давления  $P_C \approx 7$  ГПа, в окрестности которого низкотемпературный максимум на зависимости коэффициента теплового расширения исчезает. Правильность оценки  $P_C$  подтверждается наличием второго максимума для  $\text{PrCoO}_3$  и  $\text{NdCoO}_3$  и его отсутствием для  $\text{SmCoO}_3$  [9, 10]. Похожий сдвиг наблюдался ранее для системы твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CoO}_3$  [19]. На рис. 2 показана зависимость объема элементарной

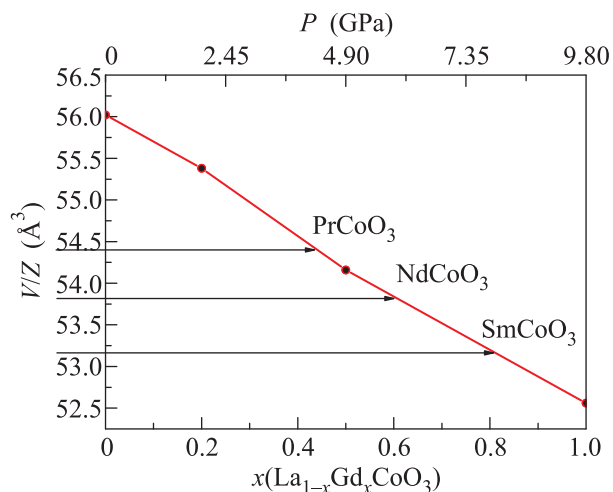


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость объема элементарной ячейки для  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  от степени допирования  $x$  и соответствующее значение добавочного химического давления. Стрелками указаны значения объемов для  $\text{PrCoO}_3$ ,  $\text{NdCoO}_3$  и  $\text{SmCoO}_3$ . Экспериментальные значения объемов указаны точками и соединены сплошной линией для наглядности

ячейки для  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  от степени допирования  $x$  и соответствующее значение добавочного химического давления.

Результаты измерения теплоемкости представлены на рис. 1. Видно, что высокотемпературные аномалии, не связанные с флуктуациями мультиплетности, в области высоких температур являются достаточно значительными. Для определения характеристик, связанных с этими аномалиями, вполне можно разделить молярной теплоемкости для составов  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  на регулярную составляющую (реше-

точную теплоемкость)  $C_L$  и аномальный вклад  $\Delta C$ . Для определения вклада в теплоемкость от ангармонической составляющей и свободных электронов использовалась линейная комбинация функций Дебая и Эйнштейна с дополнительным линейным членом:  $C_L(T) = aC_D(T) + bC_E(T) + cT$ . Для подгонки  $C_L(T)$  к результатам измерений были использованы данные, полученные в [20] для  $\text{LaCoO}_3$  в температурном диапазоне ниже 40 и выше 450 К и данные для  $\text{YbCoO}_3$  в интервале температур 300–510 К [21], где аномальный вклад в теплоемкость образцов достаточно мал. Результаты для  $C_L(T)$  представлены на рис. 1а пунктирной линией. Аномальные вклады  $\Delta C(T)$  для  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1$ ) представлены на рис. 3а. Представленная модель,

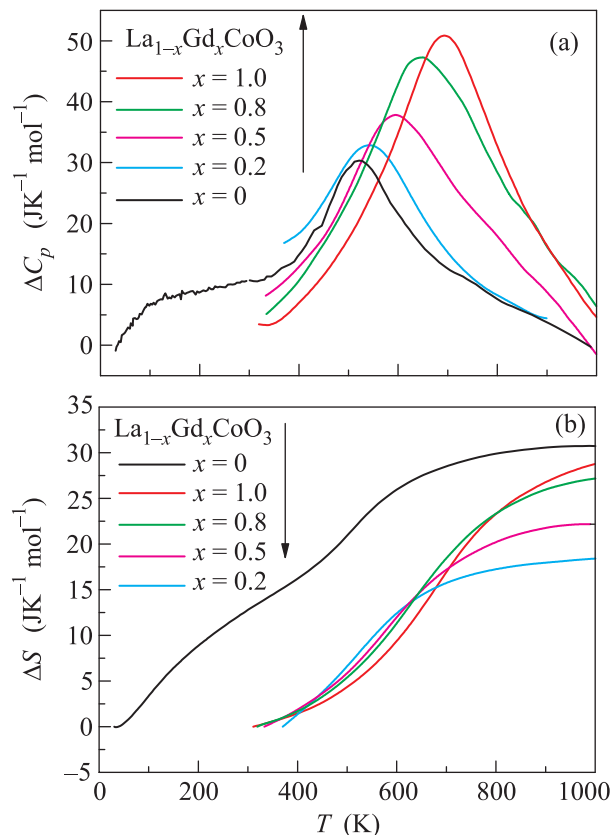


Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости аномальной теплоемкости  $\Delta C(T)$  и аномального вклада в энтропию  $\Delta S(T)$  для составов  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1$ ). Для  $\text{LaCoO}_3$   $\Delta C(T)$  и  $\Delta S(T)$  представлены во всем рассматриваемом температурном диапазоне

безусловно, является упрощенной и несет достаточно грубую оценку для аномальной теплоемкости и связанной с ней аномальной энтропии.

На графической зависимости  $\Delta S(T)$  для составов  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  (рис. 3б) видны два вклада в

поведение энтропии, которые связаны соответственно с изменением спинового и электронного состояний. Для твердого раствора  $La_{0.8}Gd_{0.2}CoO_3$  энтропия близка к энтропии высокотемпературной аномалии  $LaCoO_3$ , для  $La_{0.5}Gd_{0.5}CoO_3$  энтропия представляет промежуточное значение – наблюдается вклад от низкотемпературной аномалии, а для  $La_{0.2}Gd_{0.8}CoO_3$  – близка к суммарной энтропии низкотемпературной и высокотемпературной аномалий незамещенных  $LaCoO_3$  и  $GdCoO_3$ . Аналогичные закономерности прослеживаются также в поведении полной (рис. 1) и аномальной теплоемкости (рис. 3а) с ростом концентрации гадолиния в составе  $La_{1-x}Gd_xCoO_3$ .

Теплоемкость при постоянном давлении есть производная энтальпии  $W = E + PV$  по температуре  $C_p = \left. \frac{\partial W}{\partial T} \right|_P$ . Внутреннюю энергию можно представить в виде:  $E(T) = n_{HS}(T)E_{HS}(T) + n_{LS}(T)E_{LS}(T)$ , где  $n_{HS}$  и  $n_{LS}$  – заселенности высокоспинового (HS) и низкоспинового (LS) состояний соответственно, а  $E_{HS}$  и  $E_{LS}$  – их энергии. Поскольку  $n_{LS} = 1 - n_{HS}$ , мы получаем  $E(T) = E_{LS}(T) + n_{HS}(T)\Delta_S(T)$ , где  $\Delta_S(T) = E_{HS}(T) - E_{LS}(T)$ , т.н. спиновая щель (энергетический интервал между HS- и LS-состояниями). Аналогично для удельного объема будем иметь:  $V(T) = V_{LS}(T) + n_{HS}(T)\Delta V(T)$ , где  $\Delta V(T) = V_{HS}(T) - V_{LS}(T)$ . Таким образом, выражения для энтальпии и теплоемкости системы принимают вид:  $W = E_{LS} + n_{HS}\Delta_S + PV_{LS} + Pn_{HS}\Delta V = W_{LS} + n_{HS}(\Delta_S + P\Delta V)$  и  $C_p = \left. \frac{\partial W_{LS}}{\partial T} \right|_P + \left. \frac{\partial n_{HS}}{\partial T} (\Delta_S + P\Delta V) + n_{HS} \left( \frac{\partial \Delta_S}{\partial T} + P \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)$ . Здесь  $\left. \frac{\partial W_{LS}}{\partial T} \right|_P = C_p^{LS}$  – теплоемкость системы в LS-состоянии можно рассматривать как некий фон. Ион кобальта в различных спиновых состояниях имеет различный ионный радиус ( $r_{HS} > r_{LS}$ ), поэтому изменение объема с температурой  $\Delta V(T)$  можно представить в виде суммы двух вкладов. Первый обусловлен изменением объема элементарной ячейки при спиновом переходе иона переходного металла, а второй – тепловым расширением решетки, или ангармонизмом:  $\Delta V = V_{HS}^{(0)}(1 + \beta_{HS}T) - V_{LS}^{(0)}(1 + \beta_{LS}T) = \Delta V_0 + T(\beta_{HS}V_{HS}^{(0)} - \beta_{LS}V_{LS}^{(0)})$ , где  $V_{HS}^{(0)}$  и  $V_{LS}^{(0)}$  – объемы элементарных ячеек в HS- и LS-состояниях при нулевой температуре, соответственно, а  $\beta_{HS}$  и  $\beta_{LS}$  – коэффициенты теплового расширения. Тогда  $\frac{\partial \Delta V}{\partial T} = \beta_{HS}V_{HS}^{(0)} - \beta_{LS}V_{LS}^{(0)}$ , а  $C_p - C_p^{LS} = \frac{\partial n_{HS}}{\partial T}(\Delta_S + P\Delta V) + n_{HS} \left[ \frac{\partial \Delta_S}{\partial T} + P(\beta_{HS}V_{HS}^{(0)} - \beta_{LS}V_{LS}^{(0)}) \right]$ .

При атмосферном давлении можно пренебречь слагаемыми, пропорциональными давлению. В этом приближении мы имеем  $C_p - C_p^{LS} \approx \frac{\partial n_{HS}}{\partial T} \Delta_S +$

$n_{HS} \frac{\partial \Delta_S}{\partial T}$ , т.е. вклад, обусловленный заселенностью HS-состояния. Все редкоземельные оксиды кобальта и их твердые растворы испытывают плавный переход диэлектрик – металл при нагревании. Дополнительный электронный вклад в теплоемкость можно приближенно описать как  $C_e \sim \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{E_g(T)}{e^{E_g(T)/2kT} + 1} \right)$ , где  $E_g(T)$  – диэлектрическая щель. Температурные зависимости  $E_g(T)$  и  $\Delta_S(T)$  для ряда редкоземельных кобальтитов были рассчитаны нами ранее в работах [12, 15]. На рис. 4 приведена температурная за-

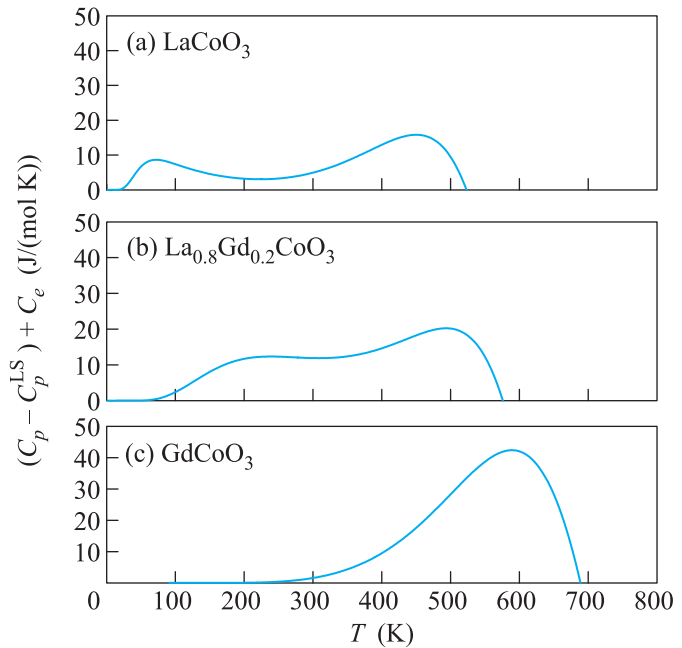


Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость двух особенностей теплоемкости для  $LaCoO_3$  (а),  $La_{0.8}Gd_{0.2}CoO_3$  (б) и  $GdCoO_3$  (с)

висимость суммы двух вкладов  $(C_p - C_p^{LS}) + C_e$  для  $LaCoO_3$  (а),  $La_{0.8}Gd_{0.2}CoO_3$  (б) и  $GdCoO_3$  (с). Видно, что с ростом концентрации гадолиния наблюдается сдвиг низкотемпературной особенности теплоемкости  $C_p - C_p^{LS}$ , обусловленной термической заселенностью HS-состояния, в область более высоких температур вследствие увеличения спиновой щели и постепенное слияние двух вкладов.

Совместный анализ теплоемкости и коэффициента теплового расширения редкоземельных оксидов кобальта и их твердых растворов показывает, что имеются характерные аномалии в их температурной зависимости, обусловленные заселенностью высокоспинового состояния ионов кобальта и появлением дополнительного электронного вклада при переходе диэлектрик – металл с ростом температуры. С уменьшением радиуса редкоземельного элемента или

увеличением химического давления происходит увеличение спиновой щели в этих соединениях и наблюдается сдвиг низкотемпературной особенности в область более высоких температур и постепенное слияние двух вкладов. Для всего ряда  $\text{LnCoO}_3$  зависимость спиновой щели от давления была приведена на рис. 3 в работе [18]. Для более тяжелых по сравнению с Gd лантаноидов спиновая щель больше 2000 К и достигает величины 3700 К для Lu, что поясняет стабилизацию низкоспинового состояния ионов кобальта и отсутствие низкотемпературных аномалий в магнитных и термодинамических свойствах. Приведенные теоретические расчеты теплоемкости качественно описывают экспериментальное поведение двух температурных особенностей и подтверждают сделанные нами выводы. Именно совместный анализ новых экспериментальных данных по дилатации и теплоемкости твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$  и теоретический расчет теплового расширения и теплоемкости с учетом вкладов от флуктуаций мультиплетности и металлизации в настоящей статье позволили достаточно полно определить причину отсутствия двух максимумов в термодинамических характеристиках для редкоземельных кобальтитов с тяжелыми лантаноидами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты # 16-02-00507, 16-02-00098), стипендии Президента РФ (СП-1844.2016.1). Выполнение рентген-дифракционного анализа кристаллической структуры и определение теплоемкости проводилось в рамках выполнения проекта V.45.3.1.

1. C. R. Michel, A. H. Martinez, F. Huerta-Villalpando, and J. P. Moran-Lazaro, *J. Alloys and Compounds* **484**, 605 (2009).
2. T. Inagaki, K. Miura, H. Yoshida, R. Maric, S. Ohara, X. Zhang, K. Mukai, and T. Fukui, *J. Power Sources* **86**, 347 (2000).
3. C. H. Chen, H. J. M. Bouwmeester, R. H. E. van Doorn, H. Kruidhof, and A. J. Burggraaf, *Sol. State Ionics* **98**, 7 (1997).
4. N. B. Ivanova, S. G. Ovchinnikov, M. M. Korshunov,

- I. M. Eremin, and N. V. Kazak, *Phys.-Usp.* **52**, 789 (2009).
5. И. О. Троянчук, Д. В. Карпинский, А. Н. Чобот, В. М. Добрянский, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 180 (2006).
6. И. О. Троянчук, А. Н. Чобот, Н. В. Терешко, Д. В. Карпинский, В. Ефимов, В. Сиколенко, *ЖЭТФ* **139**, 957 (2011).
7. S. V. Vonsovskii and M. S. Svirskii, *J. Exp. Theor. Phys.* **20** (5), 914 (1965).
8. P. G. Radaelli and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **66**, 094408 (2002).
9. K. Berggold, M. Kriener, P. Becker, M. Benomar, M. Reuther, C. Zobel, and T. Lorenz, *Phys. Rev. B* **78**, 134402 (2008).
10. K. Knizek, J. Jirak, J. Hejtmanek, M. Veverka, M. Marysko, G. Maris, and T. T. M. Palstra, *Eur. Phys. J. B* **47**, 213 (2005).
11. H. Hashimoto, T. Kusunose, and T. Sekino, *Materials Transactions* **51**, 404 (2010).
12. Yu. S. Orlov, L. A. Solovyov, V. A. Dudnikov, A. S. Fedorov, A. A. Kuzubov, N. V. Kazak, V. N. Voronov, S. N. Vereshchagin, N. N. Shishkina, N. S. Perov, K. V. Lamonova, R. Yu. Babkin, Yu. G. Pashkevich, A. G. Anshits, and S. G. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **88**, 235105 (2013).
13. H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
14. L. A. Solovyov, *J. Appl. Cryst.* **37**, 743 (2004).
15. S. G. Ovchinnikov, Yu. S. Orlov, V. A. Dudnikov, S. N. Vereshchagin, and N. S. Perov, *JMMM* **383**, 162 (2015).
16. F. J. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
17. F. J. Birch, *J. Geophys. Res.* **91**, 4949 (1986).
18. В. А. Дудников, С. Г. Овчинников, Ю. С. Орлов, Н. В. Казак, С. Р. Michel, Г. С. Патрин, Г. Ю. Юрьев, *ЖЭТФ* **141**, 966 (2012).
19. J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener, A. Reichl, C. Zobel, H. Kierspel, A. Freimuth, and T. Lorenz, *Phys. Rev. B* **71**, 014443 (2005).
20. S. Stolen, F. Gronvold, and H. Brinks, *Phys. Rev. B* **55**, 14103 (1997).
21. M. Tachibana, T. Yoshida, H. Kawaji, T. Atake, and E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* **77**, 094402 (2008).