

С 3426

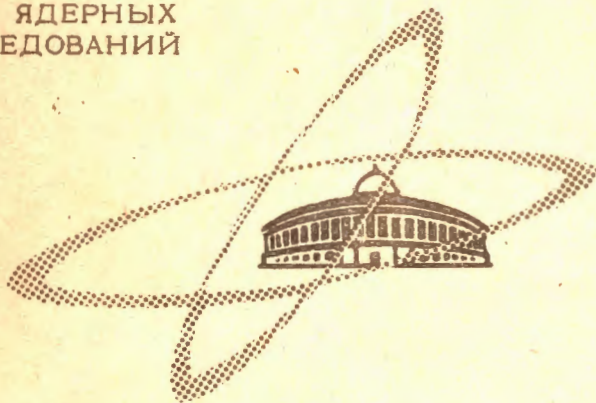
3/xii-66

0-76

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

3 - 2975



ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

Ю.М. Останевич, Л. Пал , Л. Чер

ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА В СПЛАВЕ FeAl

1966

3 - 2975

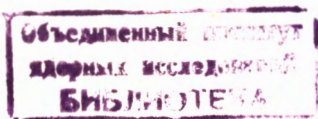
4603/1 нр.

Ю.М. Останевич, Л. Пал\*, Л. Чер\*

ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА В СПЛАВЕ FeAl

---

х) Центральный институт физических исследований, Будапешт



## 1. Введение

Система железо-алюминий была объектом многочисленных исследований. Тем не менее целый ряд особенностей, наблюдающихся в области состава 23-26 ат.% Al, до сих пор не имеет удовлетворительного объяснения. Фазовая диаграмма этой системы исследована в работах Бредли и Джей<sup>/1/</sup>, Тэйлора и Джонса<sup>/2/</sup> и Лоули и Кана<sup>/3/</sup>. Если первая работа в настоящее время представляет скорее исторический интерес, то две последние дают противоречивые результаты в указанной области концентрации алюминия. Приведем кратко результаты этих авторов.

Согласно Тэйлору и Джонсу (рис. 1), в области температур свыше 550°C существует фаза с псевдоупорядоченной структурой типа FeAl [(B2), о.п.к решетка], в которой упорядочены 2/3 атомов железа, занимающие вершины куба. Узлы в центрах кубов с равной вероятностью могут быть заняты как оставшимися атомами железа, так и атомами алюминия (рис. 3).

Согласно Лоули и Кану (рис. 2), псевдоупорядоченная структура появляется только начиная с 25 ат.% Al. К возможным причинам этого расхождения мы вернемся несколько позже.

Магнитные свойства этой системы также оказались весьма необычными. Сайкс и Эванс<sup>/4/</sup> и далее Пал и Тарноци<sup>/5/</sup> доказали существование так называемой "двойной точки Кюри" в сплавах с составами в интервале 23-25 ат. % Al (рис. 4). Исследование этого явления, продолженное Шинохара<sup>/6/</sup>, привело к существованию двух гипотез, которые объясняют аномалии макроскопических магнитных свойств.

Согласно гипотезе Пала и Тарноци, в районе 580°C находятся точка Кюри псевдоупорядоченного сплава. При прохождении точки Курнакова (около 550°C) происходит распад фазы на мельчайшие области, которые в зависимости от степени упорядоченности и из-за микроскопических флуктуаций концентрация железа могут быть либо ферромагнитными, либо парамагнитными. Вблизи 480°C находится точка Кюри упорядоченной фазы Fe<sub>3</sub>Al, ниже которой наступает обычный ферромагнетизм.

Гипотеза Шинохары объясняет особенности макроскопических магнитных свойств, допуская наличие механических напряжений на границах между зародышами упорядоченной фазы  $Fe_3Al$  и псевдоупорядоченной фазы типа  $Fe_3Al$ . Уменьшение этих напряжений, согласно Шинохара, происходит путем образования  $180^\circ$  доменных стенок, что и приводит к потере макроскопической намагниченности.

В создавшейся ситуации безусловный интерес представляет исследование микроскопического поведения этого сплава. Структура элементарной ячейки упорядоченного сплава  $Fe_3Al$  приведена на рис. 3.

Первые измерения дифракции нейтронов в этом сплаве при комнатной температуре, выполненные Н Натансом и др.<sup>/7/</sup>, показали, что магнитный порядок ферромагнитный и что магнитные моменты железа в двух подрешетках различны. В А подрешетке, в которой атомы железа имеют ближайшими соседями 4 атома алюминия и 4 атома железа, магнитный момент оказался равным  $1,46 \pm 0,1 \mu_B$ . В D подрешетке каждый атом железа имеет ближайшими соседями 8 атомов железа и средний момент на атом железа D подрешетки найден равным  $2,14 \pm 0,1 \mu_B$ . В более поздней работе Пикарта и Натанса<sup>/8/</sup> было установлено, что плотность неспаренных электронов в элементарной ячейке не обладает сферической симметрией, а два типа атомов железа обладают одинаковыми радиальными, но различными орбитальными плотностями неспаренных спинов.

Первые исследования этого сплава с помощью эффекта Мёссбауэра, выполненные Оно и др.<sup>/9/</sup> при комнатной и более низких температурах, обнаружили различие химических сдвигов и магнитных расщеплений мёссбауэровских линий атомов железа в двух подрешетках.

О первых результатах исследования эффекта Мёссбауэра при высоких температурах нами сообщалось в работе<sup>/10/</sup>. Однако плохое согласие наших результатов с данными макроскопических исследований заставило нас выполнить более тщательные измерения, результаты которых приводятся ниже.

## 2. Эксперимент

Измерения эффекта Мёссбауэра производились на установке с синусоидальным законом движения, описанной в работе<sup>/11/</sup>. Источником служил  $Co^{57}$  в матрице хрома. Образец в виде фольги толщиной 40 мк помещался в вакуумную печь с бифилярным нагревателем. Для уменьшения градиента температуры образец экранировался пластинками металлического бериллия.

Максимальная нестабильность и неоднородность температуры образца во время измерений не превышали  $1^{\circ}\text{C}$ . Измерения при различных температурах, как правило, выполнялись путем понижения температуры на  $10-15^{\circ}$  через каждые 5 часов. При этом первые 2 часа образец выдерживался при заданной температуре для установления равновесных условий, последующие 3 часа – измерялся мёссбауэровский спектр. Эта последовательность измерений, выполненная нами для всех исследованных образцов, давала "равновесные" значения параметров, описывающих мёссбауэровский спектр.

Кроме того, для образца 24,3 ат.% Al нами была исследована кинетика достижения равновесных условий. В этих измерениях образец выдерживался при температуре  $700^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа, затем температура образца резко (в течение 3 минут) снижалась до нового значения и через каждые 7 минут снимался скоростной спектр. Обработка всех экспериментальных данных выполнялась методом наименьших квадратов на ЭВМ-М-20 по программе, составленной одним из авторов (Ю.М.О).

### 3. Результаты измерений

На рис. 5 приведены три типа скоростных спектров, наблюдаемые в разных температурных областях. Для определенности мы ниже будем говорить о сплаве 24,3 ат.% Al. В области температур выше  $850^{\circ}\text{C}$  спектр состоит из одиночной линии (рис. 5а), соответствующей парамагнитному состоянию вещества.

В области температур от  $850$  до  $510^{\circ}\text{C}$  спектр распадается на две компоненты (рис. 5б). Центральный пик, по-видимому, по-прежнему соответствует парамагнитному состоянию вещества. 4 побочных линии мы сопоставляем с обычным зеемановским расщеплением на 6 линий, типичных для мёссбауэровских спектров железа в магнитоупорядоченных системах. (Два центральных пика классической "шестерки" находятся под парамагнитной линией и не видны). Обоснование такой интерпретации спектра будет приведено ниже.

При температуре около  $500^{\circ}\text{C}$  начинается магнитное расщепление центрального пика снова на 6 компонент, и скоростной спектр становится очень сложным. При комнатной температуре (рис. 5в) уже можно с уверенностью сказать, что в спектре содержатся две магнитных "шестерки", что находится в согласии с результатами Оно и др.<sup>/9/</sup>.

На рис. 6 приведены температурные зависимости химического сдвига и площади парамагнитного спектра для образца 25,1 ат.% Al. Из этого рисунка видно, что при температурах  $780-900^{\circ}\text{C}$  химический сдвиг (рис. 6а) испытывает резкие изменения, а температурная зависимость этих изменений носит "гистерезисный" характер. По-видимому, эти изменения следует связывать с фазовым переходом из полностью неупоря-

доченной фазы в псевдоупорядоченную типа  $FeAl$ , или, как мы ее будем дальше называть, с верхней точкой Курнакова  $T_{K1}$ .

Площадь парамагнитной линии (рис. 6б) при этом переходе слегка изменяется. Однако это изменение лежит на границе ошибок нашего эксперимента. Ширина линии с точностью  $\pm 0,05$  мм/сек не меняется.

На рисунках 7 и 8 приведены "равновесные" значения параметров двухкомпонентного спектра для образца 24,3 ат.% Al. На рисунке 7 видны точка Кюри магнитной компоненты (при температуре  $650^{\circ}C$ ), точка фазового перехода из псевдоупорядоченного состояния в упорядоченное типа  $Fe_3Al$  ( $T_{K2} 590^{\circ}C$ ) и вторая точка Кюри при температуре около  $520^{\circ}C$ , ниже которой происходит магнитное расщепление второй компоненты спектра.

На рис. 8а приведено отношение площадей парамагнитной и магнитной компоненты спектра. На рис. 8б - отношение площадей наружных и внутренних пиков магнитной компоненты спектра. Из рисунка видно, что  $S_p/S_m$  остается постоянным в довольно широком интервале температур и не испытывает заметных изменений в окрестностях точки упорядочения. Наоборот, отношение площадей линий магнитной компоненты спектра изменяется при прохождении точки упорядочения. Оба эти результата в дальнейшем нам понадобятся для интерпретации наблюдаемых эффектов.

На рис. 9 представлены результаты исследования кинетики достижения равновесных условий в виде зависимости соответствующих характеристик мессбауэровских линий от времени после резкого снижения температуры. Наиболее резкую зависимость мы наблюдали для ширины парамагнитной компоненты (кривая 9д), которая первоначально оказывается весьма большой. К сожалению, при 7-минутных измерениях статистическая точность оказывается не очень высокой, поэтому для остальных параметров мы скорее можем говорить о тенденции к временной зависимости, чем о количественных изменениях. Так, химический сдвиг парамагнитной компоненты (кривая 9г) имеет тенденцию возрастать, а отношение площадей  $S_p/S_m$  явно вначале имеет большее значение, чем в равновесных условиях (кривая 9а).

Наибольший интерес в этой серии измерений представляет поведение ширины парамагнитной линии. На рис. 10 приведена полуширина этой линии в зависимости от температуры в разные моменты времени. Мы хотим обратить внимание на качественное подобие поведения этой ширины и макроскопической намагниченности (рис. 4). Времена достижения равновесия в наших измерениях также оказываются весьма похожими на времена установления в макроскопических исследованиях Пала и Тарноши<sup>/5/</sup> и Ивановского<sup>/13/</sup>. По-видимому, мы здесь имеем дело с одним и тем же процессом.

Спектр при комнатной температуре исследован Оно и др.<sup>/8/</sup> и мы можем лишь сообщить более точные значения параметров этого спектра (образец 24,3 ат.% Al ).

Подрешетка	ВМП кэ	Химич. сдвиг мм/сек
A	215 ± 3	0,18 ± 0,02
D	296 ± 5	0,34 ± 0,02

Зависимость полученных нами температур фазовых переходов от состава в исследованной области приведена на рис. 11.

#### 4. Обсуждение результатов

##### 4А. Поведение сплава в окрестности $T_k$ (верхней точки Курнакова)

Переход из полностью разупорядоченной фазы в псевдоупорядоченную типа FeAl приводит к уменьшению химического сдвига мёссбауэровской линии. Поскольку в псевдоупорядоченном состоянии уже существуют два неэквивалентных положения атомов железа (А и D узлы), вообще говоря, следует ожидать, что в скоростном спектре появятся две линии. Однако они нами не были обнаружены, по-видимому, из-за недостаточно хорошего разрешения. Имеющему место на зависимости химического сдвига от температуры гистерезису можно сопоставить существование двухфазной области в окрестностях фазового перехода, что, в свою очередь, является указанием на то, что в данном случае мы имеем дело с фазовым переходом первого рода<sup>/12/</sup>.

При исследовании парамагнитной восприимчивости Шинохара<sup>/6/</sup> обнаружил, что псевдоупорядоченной области соответствует большее эффективное число магнетонов Бора на атом железа, чем полностью разупорядоченной. Другими словами, при переходе из неупорядоченного состояния в псевдоупорядоченное происходит изменение состояния 3d оболочки атомов железа. Результат Шинохара и обнаруженное нами уменьшение химического сдвига находятся в качественном согласии, если допустить, что изменение химического сдвига является результатом уменьшения плотности 3d электронов на атомах железа, образующих D подрешетку. При этом вполне возможно некоторое увеличение плотности электронов в А подрешетке. Такой процесс, с одной стороны, согласуется с существующими представлениями о заселении свободных d орбит железа электронами алюминия в разупорядоченном сплаве<sup>/2/</sup>. С другой стороны, 3d орбиты атомов, образующих D подрешетку, должны иметь строение, близкое к металлическому

железу, так как ближайшими соседями для них (в псевдоупорядоченной фазе) являются восемь атомов железа<sup>17/</sup>. К сожалению, мы не можем провести количественного сопоставления наших данных и результатов Шинохара, так как неизвестны другие величины, влияющие на химический сдвиг (изменение плотности  $4z$  электронов, деформация решетки и др.).

#### 4Б. Интерпретация двухкомпонентного спектра

Рассмотрим три возможности интерпретации наблюдаемого сосуществования в скоростном спектре парамагнитной линии и магнитно-расщепленной шестерки. Первая возможность – наши образцы не являются однородными, а представляют собой конгломерат двух фаз (например, псевдоупорядоченной и неупорядоченной). Эта возможность позволяет тривиально объяснить наличие магнитной и немагнитной компоненты спектра и различие химических сдвигов для этих компонент. Однако следующие экспериментальные данные говорят против этой возможности:

а) отношение площадей магнитной и парамагнитной компонент остается постоянной в широком ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ) интервале температур, см. рис. 8. (наблюдаемое отклонение от постоянства на концах этого интервала, по-видимому, связано с несовершенством техники разделения спектра на компоненты, которое особенно сильно проявляется в случае малого расщепления и вблизи второй точки Кюра);

б) это отношение слишком велико для того, чтобы говорить о малых примесях другой фазы. Число атомов железа, участвующих в образовании магнитной и немагнитной компонент спектра, относятся примерно как 1,3 : 1. Ни в одном из структурных исследований сосуществование таких фаз не обнаружено;

в) обе компоненты спектра принимают участие в процессе упорядочения, однако, различными способами. Магнитная компонента изменяет равновесные значения характеристик (поле, хим. сдвиг). Парамагнитная компонента весьма сильно изменяется в нецеллюравновесных условиях, однако равновесные значения характеристик либо вообще не имеют особенностей (хим. сдвиг), либо меняются весьма слабо (ширина). Нам не представляется возможным объяснить такое поведение системы с точки зрения существования двух фаз.

Другая возможная интерпретация – релаксация атомного момента с временем релаксации, близким к периоду прецессии ядерного спина. Как недавно было показано Палом<sup>13/</sup>, при выполнении некоторых условий можно получить скоростной спектр, весьма похожий на полученный нами. Однако наш спектр обладает особенностями, явно не укладывающимися и в эту интерпретацию. Наличие различных химических сдвигов у магнитной



и парамагнитной компоненты, их независимое изменение при смене температуры и, наконец, способ расщепления центральной линии при приближении к второй точке Кюри — таков неполный перечень экспериментальных фактов, заставляющих нас отказаться от релаксационной интерпретации.

Третий путь толкования наблюдаемых результатов основан на структурных особенностях сплава. Нам кажется возможным связывать все наблюдаемые особенности мессбауэровских спектров с наличием двух неэквивалентных подрешеток, содержащих атомы железа. В частности, магнитная и парамагнитная компоненты спектра могут быть отнесены к D и A подрешеткам, соответственно. Эта интерпретация хорошо согласуется с наблюдаемыми значениями химического сдвига для магнитной и парамагнитной компоненты спектра и дает вполне приемлемую оценку для ожидаемого отношения интенсивностей этих компонент. В случае идеальной структуры  $Fe_3Al$  числа атомов железа в A и D подрешетках относятся как 2 : 1. Однако структурные исследования сплавов, медленно охлажденных до комнатной температуры, показали, что атомы алюминия имеют тенденцию занимать часть узлов в A подрешетке. Из результатов измерений Лоули и Кана<sup>/3/</sup> можно определить, что при составе 24 ат.% Al только 80% атомов Al находятся в D подрешетке. Остальные занимают места атомов железа в A подрешетке и тем самым изменяют соотношение  $Fe_A : Fe_D = 1,8 : 1,2 = 1,5$ . Экспериментальное отношение  $S_p / S_m = 1,3$  (см. рис. 8а) (без введения поправок на толщину поглотителя) находится в разумном согласии с этой оценкой (введение поправок его только улучшает).

Применение данных, полученных при комнатной температуре, к высокотемпературной области не может быть обосновано вполне строго. Однако поскольку распределение алюминия между A и D подрешетками в основном происходит в верхней точке Курнакова, можно надеяться, что в области более низких температур это распределение сильно не изменяется.

#### 4В. Природа магнитного расщепления

В силу наличия особенностей макроскопических магнитных свойств обсуждение магнитного расщепления мессбауэровской линии представляет несомненный интерес. Две черты существенно отличают поведение магнитного расщепления от макроскопической намагниченности. Во-первых, температура Кюри по нашим результатам (сплав 24,3 ат.% Al) лежит на 60–70°С выше точки Кюри, обнаруживаемой при макроскопических измерениях даже в сильных полях<sup>/6/</sup>. Этот результат вряд ли можно объяснить ошибочными измерениями температуры, так как наши значения температур для нижней точки Кюри и верхней точки Курнакова прекрасно согласуются с результатами других авторов. Во-вторых, поведение внутреннего поля при понижении температуры в

общих чертах согласуется с обычным поведением в магнетиках. Исключение составляет область температур, непосредственно примыкающая к нижней точке Курнакова  $T_{K2}$ . В то же время в макроскопических измерениях магнитных свойств в слабых полях намагниченность образца имеет тенденцию стремиться к нулю при приближении условий эксперимента к равновесным (рис. 4). Согласие между макроскопическими измерениями и нашими результатами наступает, если допустить, что магнитное упорядочение в D подрешетке носит антиферромагнитный характер, а макроскопическая намагниченность в неравновесных условиях или в сильных внешних полях обусловлена другими причинами, которые мы обсудим несколько позже.

Рассмотрим возможности существования антиферромагнетизма в D подрешетке с точки зрения электронной структуры атомов железа. Любые два атома железа в D подрешетке (в упорядоченном состоянии) разделены атомом алюминия, который обладает достаточным количеством  $p$ -орбит для обеспечения классического косвенного обмена. Согласно феноменологической теории Гудинафа<sup>/14/</sup>, связь между атомами железа и алюминия в D подрешетке осуществляется перекрытием  $e_g$ -орбит железа с  $p$ -орбитами алюминия (рис. 12). Поскольку магнитный момент атома железа в D подрешетке мало отличается от момента в металлическом железе, можно ожидать, что заполнение  $e_g$ -уровней также осталось без существенных изменений и на них находятся два электрона с параллельными спинами (см. также работу Воллана<sup>/15/</sup>). Таким образом, для существования антиферромагнетизма в отдельно взятой D подрешетке имеются все необходимые условия. К сожалению, прямых экспериментальных доказательств существования антиферромагнетизма пока нет. (Измерения парамагнитной восприимчивости в работе Шияохара<sup>/16/</sup> по неясным причинам оборваны при температурах, соответствующих обнаруженным нами точкам магнитного упорядочения).

Другим интересным результатом является почти полное отсутствие магнитного взаимодействия между A и D подрешетками. Мы его ставим в прямую связь с заполнением  $d$ -орбит железа в A подрешетке электронами алюминия. Для атомов A подрешетки среди ближайших соседей имеются 4 атома алюминия, которые, в силу меньшей электроотрицательности<sup>/16/</sup>, склонны отдавать свои валентные электроны. Эти электроны локализуются на  $d$ -орбитах железа, образующего A подрешетку. В пользу такой точки зрения говорит ряд экспериментальных фактов: химический сдвиг мессбауэровской линии (работа<sup>/19/</sup> и наши данные), уменьшение магнитного момента в A подрешетке, обнаруженное при дифракции нейтронов<sup>/17/</sup> и, наконец, парамагнитное рассеяние нейтронов при 33-50 ат.% Al<sup>/18/</sup>.

Можно предполагать, что при этом  $t_{2g}$  орбиты железа в A подрешетке окажутся полностью заселенными. Но, согласно Гудинафу<sup>/14/</sup>, в о.ч.к. решетке магнитное взаимодействие с ближайшими соседями осуществляется именно с помощью

$t_{2g}$  орбит, которые при полном их заселении не имеют электронов с неспаренными спинами и, естественно, не могут участвовать в магнитном взаимодействии. Другие виды взаимодействия (поляризация электронов проводимости и диполь-дипольное взаимодействие) должны быть сильно ослаблены в случае антиферромагнитной структуры D подрешетки.

Как было установлено Натансом и др.<sup>/7/</sup>, при комнатной температуре сплав  $Fe_3Al$  ферромагнитен. В связи с этим надо ожидать, что нижняя точка Кюри ( $T_{K2}$ ) в некоторых отношениях должна отличаться от обычной точки Кюри. Электронная структура сплава должна перестроиться так, чтобы появилось магнитное взаимодействие между подрешетками, а магнитная структура D подрешетки должна превратиться в ферромагнитную. Обнаруженное нами сильное изменение химических сдвигов мессбауэровских спектров A и D подрешеток в окрестностях  $T_{K2}$  является первым экспериментальным указанием на эти особенности. Однако в силу известной неоднозначности интерпретации причин, вызывающих изменение химического сдвига, мы не можем предложить более детального анализа этих явлений.

#### 4Г. Наблюдения вблизи нижней точки Курнакова (установившийся режим)

Обсудим сперва поведение "равновесных" значений параметров. Парамагнитная компонента спектра не испытывает резких изменений вблизи точки упорядочения D подрешетки. Единственной особенностью является максимум на зависимости ширины от температуры. Возможные причины появления этого максимума мы обсудим при рассмотрении неравновесного поведения сплава, где максимум становится очень большим. Отсутствие резких изменений на зависимости химического сдвига от температуры в окрестностях точки упорядочения является подтверждением принятой выше интерпретации, согласно которой парамагнитной компоненте спектра соответствует железо в A подрешетке. Действительно, при упорядочении D подрешетки среднее окружение A железа остается без изменений как в первой, так и во второй координационных сферах. Единственное изменение, которого следовало бы здесь ожидать, - уменьшение ширины линии из-за исчезновения флуктуаций окружения, по-видимому, замаскировано причинами, приводящими к существенному уширению линии.

В D подрешетке при упорядочении испытывают изменение два параметра: химический сдвиг и внутреннее поле. Для D железа после упорядочения оказывается измененной вторая координационная сфера: в неупорядоченном состоянии, в среднем, в ней находилось 3 атома железа и 3 алюминия. После упорядочения вторая координа-

ционная сфера состоит из 6 атомов алюминия. Как уже отмечалось выше, непосредственно с второй координационной сферой взаимодействуют  $3d$  электроны, находящиеся на  $e_g$  уровне. Оба наблюдаемых эффекта удовлетворительно можно интерпретировать, если допустить, что  $e_g$  орбиты оказываются более вытянутыми, когда вторая координационная сфера занята алюминием. При этом происходит уменьшение плотности неспаренных  $3d$  электронов внутри ионного остова и, очевидно, уменьшается химический сдвиг и внутреннее поле на ядре. Природа этой радиальной деформации сводится к тому, что неспаренный  $e_g$  электрон "размазывается" между  $d$ -уровнями железа и незаполненным  $p$ -уровнем алюминия, волновые функции которых перекрываются (рис. 12). Подобный механизм антиферромагнитной обменной связи качественно рассмотрен Воллавом<sup>/15/</sup>.

В данном случае интерпретация характера причины, вызвавшей изменение химического сдвига, облегчается отсутствием видимых изменений сдвига в А подрешетке, что указывает на неизменность состояния  $s-p$  орбит, связывающих обе решетки.

В неупорядоченной D подрешетке в половине случаев вместо алюминия во второй координационной сфере встречается железо (и наоборот), что должно приводить к нарушениям антиферромагнитной структуры. В этом случае для пар Fe-Fe скорее следует ожидать ферромагнитный характер связи, который локализуется ближайшими атомами Al. Очевидно локализация  $d$ -электронов на атомах Fe будет выражена сильнее для неупорядоченной D подрешетки, чем для упорядоченной.

Влияние примесей алюминия на поведение мессбауэровских спектров железа было исследовано Стирнс<sup>/17/</sup>. Ее экспериментальные результаты находятся в удовлетворительном согласии с нашими (хотя интерпретация результатов в<sup>/17/</sup> совершенно другая). В частности, наблюдаемое нами уменьшение значения внутреннего поля на 15 килоэрстед хорошо согласуется с величиной 13 килоэрстед, получаемой из результатов Стирнс для 3-х добавочных атомов Al во второй координационной сфере. Выдвинутая Стирнс интерпретация в нашем случае оказывается не применимой, так как, во-первых, мы ожидаем антиферромагнетизм в D подрешетке, во-вторых, на А подрешетке в "равновесных" условиях поле не превышает 5 кэрст, хотя 4 ближайших соседа - магнитоупорядоченные атомы железа из D подрешетки, согласно Стирнс, должны дать поле около 240 кэрст. Поэтому нам кажется, что удовлетворительное согласие влияния второй координационной сферы в наших измерениях и измерениях Стирнс указывает на существование другого механизма магнитного взаимодействия, помимо поляризации электронов проводимости, рассмотренной Стирнс.

#### 4Д. Наблюдения вблизи нижней точки Курнакова (кинетика)

Как уже отмечалось выше, в процессе установления равновесия вблизи  $T_{K2}$  вид скоростного спектра зависит от времени. Наиболее существенные изменения претерпевает "парамагнитная" компонента спектра, ширина которой изменяется в 3-4 раза (рис. 10). Вероятной причиной уширения этой линии мы считаем появление магнитного взаимодействия. Другие возможные причины уширения (флуктуации химического сдвига от атома к атому или диффузия атомов) едва ли могут обеспечить уширение наблюдаемой величины.

Обращает на себя внимание тот факт, что макроскопическая намагниченность сплава в слабых полях ведет себя аналогичным образом (сравним рис. 10 и 4), причем в обоих случаях мы имеем дело с примерно одинаковыми постоянными времени.

Модель, объясняющая поведение как микроскопических, так и макроскопических свойств, заключается в следующем. Допустим, что в процессе упорядочения  $\Gamma$  подрешетки непосредственное участие принимает также и  $A$  подрешетка. Такое явление было бы вполне естественным, так как атомы  $A$  подрешетки являются ближайшими соседями  $D$  подрешетки. При этом упорядоченность  $A$  подрешетки оказывается нарушенной, и по сути дела мы имеем снова неупорядоченный сплав  $FeAl$ . Естественно, при этом изменяются и магнитные свойства сплава и уже весь сплав может стать ферро- или ферримагнитным. Такое состояние сплава в отсутствие внешнего магнитного поля неустойчиво и релаксирует с некоторой постоянной времени, зависящей от процесса диффузии атомов и других причин.

Наши результаты по временной зависимости скоростных спектров, помимо очевидного поведения ширины парамагнитной линии, дают ряд косвенных подтверждений этой модели.

Так, химический сдвиг "парамагнитной" линии в первые моменты времени снижается и лишь после достаточной выдержки достигает значения, свойственного  $A$  подрешетке (рис. 8г). Напомним, что в неупорядоченной фазе химический сдвиг меньше, чем в псевдоупорядоченной. В процессе "разупорядочения"  $A$  подрешетки часть атомов  $Al$  покинет свои места в  $D$  подрешетке и их места займут атомы железа из  $A$  подрешетки. При этом можно ожидать, что некоторые участки  $D$  подрешетки будут вести себя так же, как  $A$  подрешетка. Наблюдаемое увеличение площади "парамагнитной" компоненты и уменьшение среднего внутреннего поля в первые моменты времени после броска температуры подтверждают эти соображения (рис. 8а и б). Интересное проявление того механизма мы наблюдаем на температурной зависимости отношения интенсивности пиков магнитно-расщепленной компоненты, рис. 8б ("равновесные" измерения). Как

известно, в случае отсутствия преимущественного направления намагниченности в поликристаллическом веществе отношение интенсивностей линий зеемановской шестерки должно быть 3:2:1. В другом случае, когда преимущественное направление намагниченности образца перпендикулярно направлению пучка гамма-квантов, это отношение равно 3:4:1. В конкретных экспериментах методические причины (толщина образца, угловая расходимость пучка и др.) всегда искажают эти соотношения. В нашем случае, помимо обычных искажений, следует ожидать появления систематических погрешностей из-за аппроксимации формы линий лоренцовской кривой и частичного перекрытия линий. Поэтому мы не придаем физического смысла наблюдаемой величине отношения  $S_6/S_5$ . Однако поведение этого отношения при изменении температуры вблизи точки упорядочения вряд ли может быть объяснено какими-либо методическими погрешностями.

Мы предполагаем, что при температурах выше  $T_{K2}$  векторы намагниченности весьма мелких ферромагнитных областей, существующих из-за отсутствия атомной упорядоченности, могут оказаться частично ориентированным во время существования неравновесной спонтанной намагниченности. Естественно, что в случае нашего образца (тонкий диск) векторы спонтанной намагниченности будут преимущественно располагаться в плоскости образца. При температурах ниже  $T_{K2}$  решетка становится упорядоченной и величина "замороженной" анизотропии уменьшается, так как уменьшилось количество ферромагнитных областей, которые могут обеспечить анизотропию. Этот механизм и приближает отношение площадей  $s_6/s_5$  к значению, соответствующему изотропному случаю.

Интерпретация временной зависимости макроскопической намагниченности с точки зрения нашей модели очевидна. Результаты Пала и Тарночи<sup>/5/</sup> (измерения намагниченности во внешних полях разной силы) получают вполне удовлетворительное объяснение, если допустить, что разупорядоченное метастабильное состояние может быть "заморожено" достаточно сильным внешним магнитным полем. Естественно, равновесная степень упорядоченности в этом случае определяется величиной внешнего поля и температурой. Наша модель, по-видимому, с успехом может быть применена и для объяснения ряда других необычных магнитных свойств этого сплава (измерения коэрцитивной силы, проведенные Ивановским<sup>/18/</sup>, и магнитной вязкости - Телесниным<sup>/19/</sup>), однако сперва требуются дальнейшие исследования, подтверждающие правильность сделанных нами допущений.

Отметим лишь, что противоречия в фазовых диаграммах Лоули и Кана<sup>/3/</sup> и Тэйлора и Джонса<sup>/2/</sup> могут быть легко устранены с помощью наших представлений. Авторы названных работ использовали различные образцы. Наблюдавшееся Лоули и Каном исчезновение сверхструктурных линий А подрешетки вблизи  $T_{K2}$  может быть связано с тем обстоятельством, что они использовали массивный образец, в то

время как Тэйлор и Джонс работали с мелким порошком. Возможно, что в окрестностях точки Курнакова для равновесного разрушения дальнего порядка в А подрешетке достаточно остаточной намагниченности массивного образца или слабых полей случайного происхождения.

Другие результаты Лоули и Кана косвенно подтверждают правильность нашей модели. При составах свыше 25,5 ат.% Al они не наблюдали исчезновения сверхструктурных линий, соответствующих упорядоченной А подрешетке, а также отметили существенное уменьшение постоянной времени достижения равновесия. Эти результаты легко понять, если учесть, что вблизи концентрации 25,5% Al линия точек Кюри пересекает линию точек Курнакова (рис. 11). При этом справа от этого пересечения сплав вблизи точки Курнакова остается парамагнитным при всех видах атомного порядка, а спонтанная намагниченность образца равна нулю и не тормозит процесс упорядочения.

#### 4Е. Некоторые эффекты, не обсуждавшиеся выше

В окрестностях верхней точки Кюри ( $630^{\circ}\text{C}$  рис. 7) наблюдается заметный скачок химического сдвига парамагнитной линии. Он может быть обусловлен следующими причинами. При возникновении антиферромагнетизма следует ожидать деформации решетки кристалла и связанного с ней изменения плотности электронов на ядре. Знак скачка (отрицательный при повышении температуры) указывает на увеличение плотности  $s$  электронов при переходе в парамагнитное состояние (или на уменьшение плотности  $d$ -электронов). Мы не располагаем сведениями о действительной величине деформации, поэтому наш результат остается без дальнейшей интерпретации. Некоторая часть этого скачка может быть обусловлена методическими причинами. В области температур, соответствующих скачку химического сдвига, из первоначальной одиночной линии происходит выделение магнитной компоненты, которая имеет несколько меньший химический сдвиг. Очевидно, оставшаяся после этого выделения парамагнитная компонента должна быть несколько сдвинута в положительную сторону даже в отсутствие каких-либо изменений ее свойств. К сожалению, наши результаты имеют недостаточную точность для уверенного суждения о природе этого эффекта. Площади линий, определенные нами при обработке экспериментальных спектров в лоренцовском приближении, также, по-видимому, содержат систематические погрешности, связанные как с использованным приближением для аппроксимации формы линий, так и с большим перекрытием линий. В связи с этим мы не можем определить, что является причиной повышения отношения площадей  $S_p/S_m$  на краях интервала температур, соответствующего примерно постоянному отношению (рис. 8а).

Интерпретация максимума на ширине парамагнитной компоненты спектра вблизи  $T_{K2}$  требует дальнейших исследований. Возможно, что наблюдавшийся нами максимум связан с неполным достижением равновесия. Попытка аппроксимировать временную зависимость ширины линии функциями типа затухающей экспоненты к успеху не привела. Вполне возможно, что процесс достижения равновесия в нашем случае носит двухкомпонентный характер, причем мы наблюдали только быструю часть процесса. Указания на двухкомпонентный характер перехода встречались в литературе <sup>/20/</sup>, однако нам не вполне ясны возможности их применения в случае эффекта Мёссбауэра.

#### 4Ж. Концентрационная зависимость свойств наблюдавшихся переходов

Приведенные на рис. 11 кривые зависимости температур перехода от концентрации алюминия нам представляется интересным сравнить с существующими фазовыми диаграммами различных авторов.

Кривая I, относящаяся к верхней точке Курнакова, очень хорошо согласуется с результатами Тэйлора-Джонса <sup>/2/</sup> и Шинохара <sup>/6/</sup>. При этом мы имеем в виду согласие температур перехода, определяемых при медленном повышении температуры образца. Наличие большого температурного гистерезиса позволяет также говорить о согласии с результатами Мак-Куина и Кучинского <sup>/21/</sup>, если допустить, что их результат был получен при медленном охлаждении образца. Отсутствие каких-либо заметных изменений характеристик перехода от состава 25,1% до 24,3 ат. % Al позволяет утверждать, что природа перехода в конечном состоянии сплава вряд ли претерпевает существенные изменения в этом диапазоне концентраций.

Кривая II соответствует концентрационной зависимости верхней точки Кюри. (Мы ее не называем точкой Нееля как с целью сохранения традиционного названия, так и ввиду отсутствия прямых доказательств существования той или иной магнитной структуры). Любопытно отметить, что в ряде работ (см. <sup>/22/</sup>) эта линия была обнаружена и интерпретирована в качестве линии точек Кюри неупорядоченной фазы, тогда как другие авторы <sup>/4,5,8,21/</sup> не обнаружили макроскопической намагниченности в области между кривыми II и III. Эти расхождения можно объяснить обсуждавшейся выше чувствительностью состояния сплава к величине и способу наложения внешнего магнитного поля.

Кривая III, соответствующая нижней точке Курнакова в наших измерениях, хорошо согласуется с результатами Лоули и Кана в области сплавов, содержащих более 25% Al. При составах, содержащих менее 25% Al, наша кривая продолжает повышаться при уменьшении содержания Al, в то время как у Лоули и Кана наблюдается спад. Причины расхождения, по-видимому, снова те же, что и выше.



Сопоставляя ход кривой III с концентрационной зависимостью явления "двойной точки Кюри", полученной Палом и Тарноци<sup>/5/</sup>, мы обнаруживаем вполне удовлетворительное согласие. Такое согласие естественно в рамках изложенной выше модели и может рассматриваться в качестве косвенного подтверждения правильности принятой нами интерпретации.

Кривая IV, являющаяся кривой действительных точек Кюри сплава, в исследованной области вполне удовлетворительно согласуется с результатами других авторов. Из других свойств наблюдавшихся переходов нам кажется интересным обсудить концентрационную зависимость характеристик химического сдвига.

Величина химического сдвига при постоянной температуре обнаруживает немонотонную концентрационную зависимость как в области парамагнитного состояния, так и в области двухкомпонентного спектра (рис. 13б,в). Поскольку Тэйлор и Джонс<sup>/2/</sup> не обнаружили немонотонное поведение параметра решетки в указанной области, мы можем считать, что наблюдаемые изменения целиком обусловлены изменением характера заполнения электронных орбит железа. Здесь мы имеем дело с двумя процессами, которые оказывают противоположное действие на химический сдвиг. При увеличении заселенности 4s орбит химический сдвиг становится более отрицательным, тогда как увеличение заселенности 3d орбит изменяет химический сдвиг в положительную сторону. Из наших результатов видно, что при концентрациях Al меньше 25% преобладает первый процесс, тогда как при концентрациях свыше 25% - второй. (Ось ординат на рис. 13 направлена в сторону отрицательных значений сдвига). Этот результат находится в полном согласии с результатами Саксмита<sup>/23/</sup>, в которых, начиная с 25% Al, наблюдается резкий спад намагнитченности сплава.

Температурная зависимость химического сдвига в исследованной области температур и составов весьма хорошо может быть описана линейным законом (за исключением точек фазовых превращений, в окрестностях которых наблюдается более или менее резкий переход с одной прямой на другую). Интерес представляет наклон этих прямых и зависимость наклона от состава сплава. На рис. 13г приведены результаты, полученные для парамагнитной линии в интервале 700-500°С (в области существования одиночной линии всех составов).

Как впервые было показано Паундом<sup>/24/</sup>, наклон температурного смещения мессбауэровской линии, обусловленного квадратичным эффектом Доплера, при высоких температурах достигает предельного значения  $\frac{\partial E}{\partial T} = -3RE/2Mc^2$ , которое в случае ядра железа равно  $(-\frac{\partial E}{\partial T})_{\max} = 0,724$  микрон/сек °С.

Как видно из наших результатов, наблюдаемый наклон несколько превышает эту величину и зависит от состава сплава. Другими словами, химический сдвиг при по-

нижении температуры возрастает быстрее, чем следует ожидать из оценок, учитывающих только квадратичный эффект Доплера.

Нам сейчас известна только работа Ханна и др.<sup>/25/</sup>, в которой имеется упоминание о наблюдении похожего эффекта в металлическом железе при высоких температурах. Однако авторы этой работы не привели количественных данных, а также не дали интерпретации этого явления. Выполненный нами анализ ряда возможных причин увеличения наблюдаемого наклона (изменение степени дальнего порядка, близость фазовых границ, изменение параметров решетки, диффузия атомов) также не позволил дать удовлетворительное объяснение наблюдаемому эффекту. Отметим лишь, что эффект мал в масштабах возможных изменений плотности электронов. Если принять, что доплеровское смещение равно предельному значению, то добавочное изменение химического сдвига при понижении температуры на  $200^{\circ}\text{C}$  составит примерно  $+0,04$  мм/сек, что, согласно Уолкеру и др.<sup>/26/</sup>, может означать уменьшение заселенности  $4s$  состояния всего на  $0,02$  электрона.

Величина скачка химического сдвига в нижней точке Курнакова обладает весьма интересной концентрационной зависимостью (рис. 13а). При увеличении содержания алюминия в сплаве происходит смена знака этого скачка. Упорядочение в магнитной фазе приводит к отрицательному скачку сдвига, упорядочение в парамагнитной фазе – к положительному.

Наиболее естественным объяснением этого результата является применение концепции заселения  $3d$  орбит железа электронами алюминия<sup>/2/</sup>. Поскольку процесс заселения быстро ускоряется при повышении концентрации алюминия в сплаве<sup>/2,23/</sup>, можно предполагать, что вместо изменений, приводящих к уменьшению сдвига при упорядочении, обсуждавшихся для  $24,3$  ат.% Al, преобладающую роль начинает играть заселение  $3d$  состояний железа, происходящее при фазовом переходе.

Однако такая точка зрения оставляет открытым вопрос, случайно ли скачок химического сдвига обращается в нуль в точке пересечения кривых магнитного и атомного упорядочения, или мы здесь имеем дело с закономерностью, вытекающей из природы обоих процессов.

Теоретический анализ этой ситуации, по-видимому, в скором времени будет выполнен (Лэйвис и Фербенк<sup>/27/</sup>), и нам остается лишь пожелать, чтобы в теоретическое рассмотрение были включены и микроскопические характеристики, измеряемые с помощью эффекта Мессбауэра.

## 5. В ы в о д ы

1. В области фазового перехода " FeAl -неупорядоченная- FeAl - псевдоупорядоченная" обнаружен температурный гистерезис химического сдвига мёссбауэровской линии, а также резкое изменение химического сдвига в точке перехода. Изменение химического сдвига интерпретируется на основе результатов измерений парамагнитной восприимчивости.

2. Обнаружена область температур и составов, внутри которой скоростной спектр содержит две компоненты - магнитную и парамагнитную. Двум компонентам спектра сопоставлены две атомных подрешетки, содержащие неэквивалентные атомы железа.

3. На основе сопоставления наших результатов с результатами макроскопических измерений намагниченности делается предположение об антиферромагнитной природе магнитного порядка в D подрешетке.

4. В равновесных условиях вблизи точки перехода " FeAl - псевдоупорядоченная - Fe<sub>3</sub>Al" обнаружены изменения химического сдвига и внутреннего магнитного поля магнитной компоненты спектра, которые интерпретируются с точки зрения упорядочения одной подрешетки.

5. Вблизи этой же точки фазового перехода исследована кинетика достижения равновесного состояния. Обнаружено качественное подобие временного поведения макроскопической намагниченности сплава и микроскопической "намагниченности" A подрешетки.

6. Для интерпретации этих результатов предложена микроскопическая модель поведения сплава. Согласно этой модели, упорядочение D подрешетки сопровождается неравновесным разупорядочением A подрешетки. В этом состоянии сплав становится ферромагнитным.

7. Допуская, что равновесная степень разупорядоченности сплава вблизи  $T_{K2}$  зависит от величины приложенного внешнего магнитного поля, удается в рамках предложенной модели удовлетворительно объяснить свойства явления "двойной точки Кюри" и противоречия в работах различных авторов, исследовавших фазовую диаграмму системы FeAl.

8. Определена концентрационная зависимость наблюдавшихся точек фазовых переходов.

9. Обнаружено аномально быстрое смещение мёссбауэровской линии при изменении температуры. Величина этой аномалии обнаруживает зависимость от состава сплава.

10. Химический сдвиг при постоянной температуре и величина "скачка" химического сдвига в  $T_{K2}$  обнаруживают концентрационную зависимость, которая интерпретируется с точки зрения заселения d орбит железа электронами алюминия.

В заключение авторы искренне благодарят Г. Коццола, приготовившего образцы, И. Дежи, А. Секирина, В. Хлуса, Е. Пикельнер и Ф. Серну, вложивших много сил в проведение измерений, а также Т. Гарноди, Л. Кестхей и И. Дежи за дискуссии, стимулировавшие эту работу.

#### Л и т е р а т у р а

1. A.J.Bradly and A.H.Jay. Proc.Roy.Soc., A136, 210 (1932).
2. A.Taylor and R.M.Jones., J.Phys.Chem.Solids., 6, 16 (1958).
3. A.Lowley and R.W.Cahn. J.Phys.Chem.Sol., 20, 204 (1961).
4. C.Sykes, H.Evans, J. Iron. Steel.Inst., 131, 225 (1935).
5. L.Pál and T.Tarnoczi. J.Phys.Chem.Solids, 23, 683 (1962).
6. T.Shinohara. J.Phys. Soc. Japan, 19, 51 (1964).
7. R.Nathans, M.T.Pigott and C.G.Shull. J.Phys.Chem.Sol., 6, 38 (1958).
8. S.J.Pickart and R.Nathans. Phys.Rev., 123, 1163 (1961).
9. K.Ono, J.Ishikawa and A.Ito. J.Phys.Soc.Jap., 17, 1746 (1962).
10. L.Cser, I.Dezsi, L.Keszehelyi, J.Ostanevich and L.Pál. Physics Letters, 19, (1965).
11. В.П. Алфименков, Н.А. Лебедев, Ю.М. Останевич, Т. Русков, А.В. Стрелков. ЖЭТФ, 46, 482 (1964).
12. М.А. Кривоглаз и А.А. Смирнов. "Теория упорядочивающихся сплавов". Москва, Физматгиз, 1958, стр. 89.
13. Л. Пал. "Влияние флуктуаций внутреннего магнитного поля на эффект Мессбауэра". Препринт КFKI 4/1966, Будапешт (1966).
14. J.V.Goodenough. Phys.Rev., 120, 67 (1960).
15. E.O.Wollan Phys.Rev., 117, 387 (1960).
16. С.С. Бачанов. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Изд-во Сибирского отд. АН СССР, Новосибирск, 1962.
17. M.V.Stearns. Journ.Appl.Phys., 36, 913 (1965).
18. В.И. Ивановский. Физика металлов и металловедение, 4, 70 (1957).
19. Р.В. Телеснин. Докторская диссертация, НИИФ МГУ, 1949.
20. G.Lütjering, H.Warlimont. Zs.Metallk., 56, 1 (1965).
21. Mc. Queen H.J. and Kuczynski, G.C. Trans. AIME 215, 619 (1959).
22. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов, Металлургияздат., М. (1962), стр. 108.
23. W.Sucksmith. Proc.Roy.Soc., A171, 525 (1939).
24. R.V.Pound, G.A.Rebka, Jr. Phys.Rev.Letters., 4, 274 (1960).
25. S.S.Hanna, R.S.Preston, J.Heberle. Proc. of the Sec. Intern. Conf. of the Mössb. Effect, France, sept. 1961, p.85.

26. L.R. Walker, G.K. Wertheim, V. Jaccarino. Phys. Rev. Letters, 6, 98 (1961).  
27. D.A. Levis, W.M. Fairbank. Phys. Mag., 13, 477 (1966).

Рукопись поступила в издательский отдел  
18 октября 1966 г.

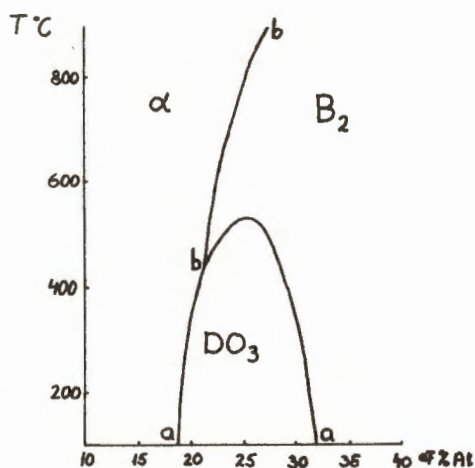


Рис. 1. Фазовая диаграмма сплава FeAl согласно Тэйлору и Джонсу.

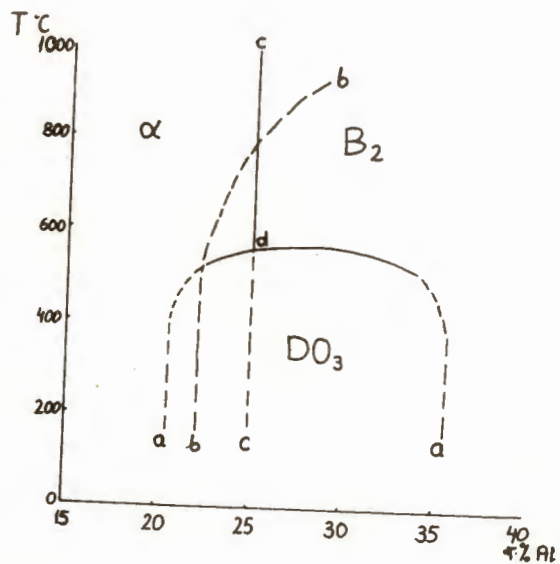


Рис. 2. Фазовая диаграмма сплава FeAl согласно Лоули и Кану.

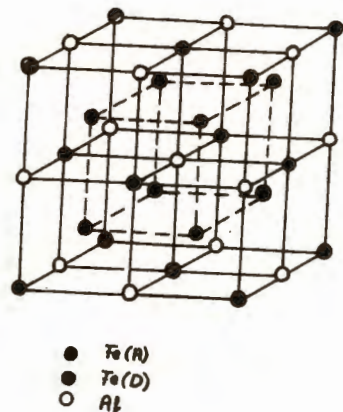


Рис. 3. Структура элементарной ячейки  $Fe_3Al$ .

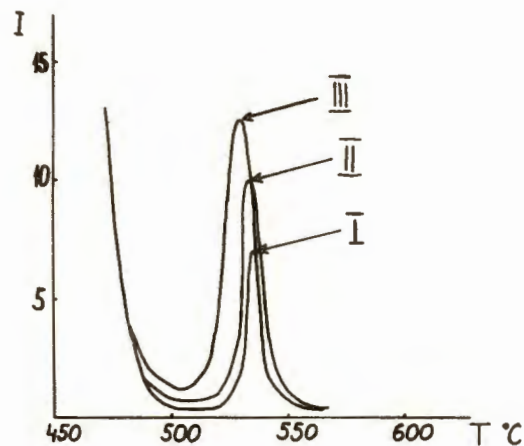


Рис. 4. Явление двойной точки Кюри согласно Палу и Гарнопи. Кривые I, II, III соответствуют скоростям охлаждения 0,96; 1,93 и 3,7 °C/мин в поле 1,12 эрст (образец 24,9 ат.% Al).



Рис. 5. Мёссбауэровские спектры сплава  $Fe_3Al$  (24,3 ат.% Al) при температурах: а) 700 °C; б) 550 °C; в) 20 °C.

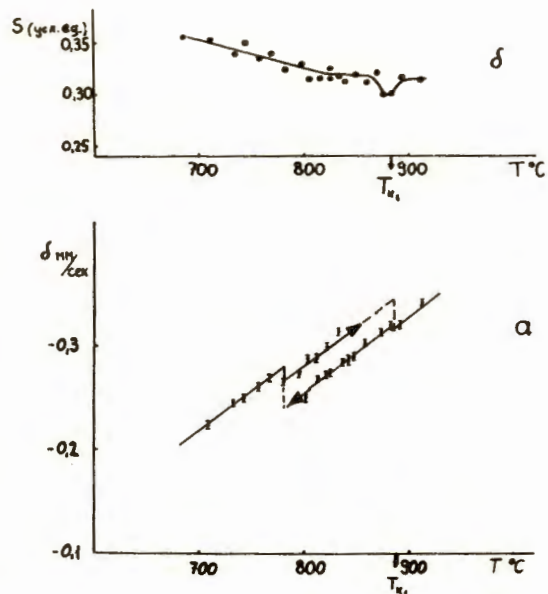


Рис. 6. Параметры мёсбауэровского спектра сплава  $Fe_3Al$  (25,1 ат.% Al) в окрестностях  $T_{K1}$ . а) химический сдвиг; б) площадь линии поглощения.

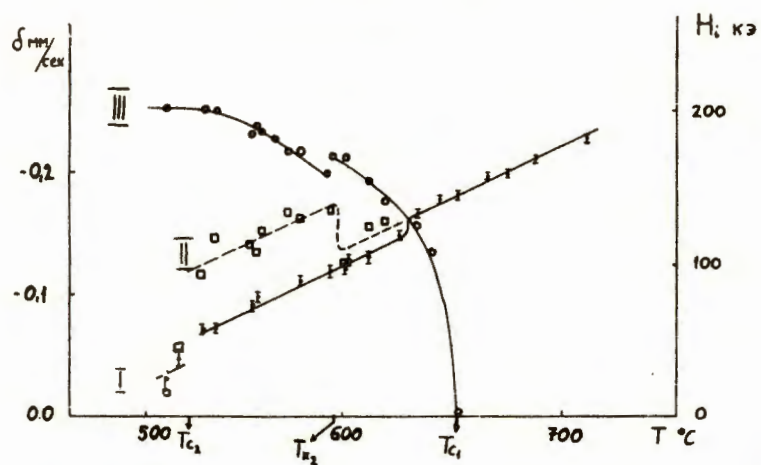


Рис. 7. Температурная зависимость параметров скоростных спектров сплава  $Fe_3Al$  (24,3 ат.% Al).

I - химический сдвиг парамагнитной компоненты спектра; II - химический сдвиг магнитной компоненты спектра; III - внутреннее магнитное поле (правая шкала).

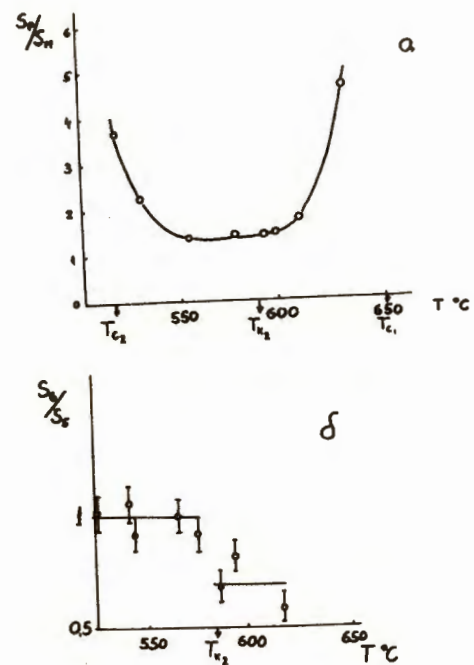


Рис. 8. Отношение площадей. а) парамагнитной и магнитной компонент спектра; б) двух пиков магнитной компоненты спектра (образец 24,3 ат. % Al).

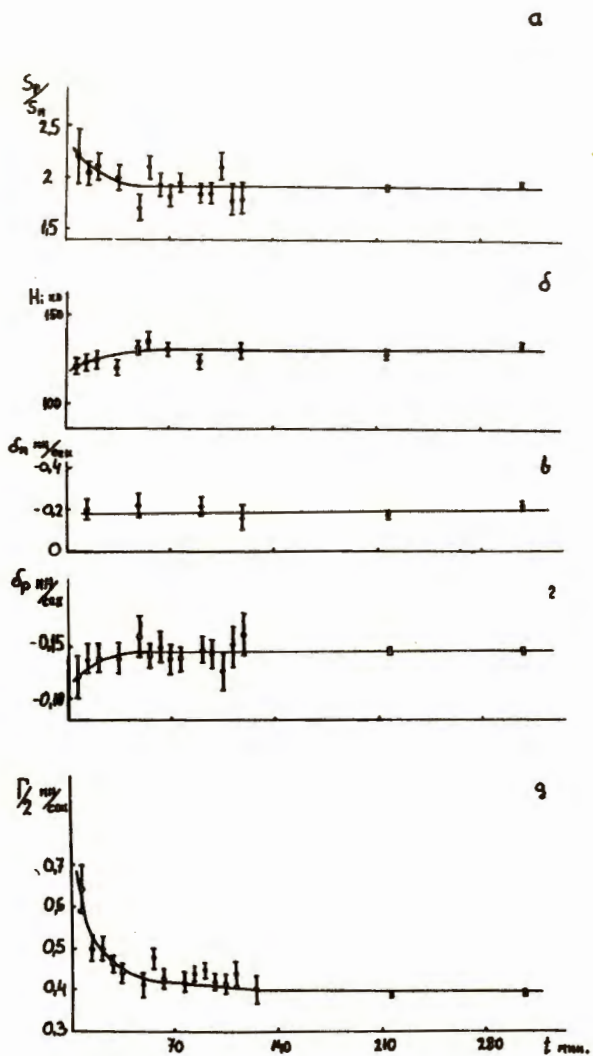


Рис. 8. Зависимость характеристик скоростного спектра от времени после резкого снижения температуры от 700 до 830°C (образец 24,3 ат. % Al ).  
 а) отношение площадей парамагнитной и магнитной компонент спектра;  
 б) внутреннее магнитное поле; в) химический сдвиг магнитной компоненты;  
 г) химический сдвиг парамагнитной компоненты; д) полуширина центрального пика.

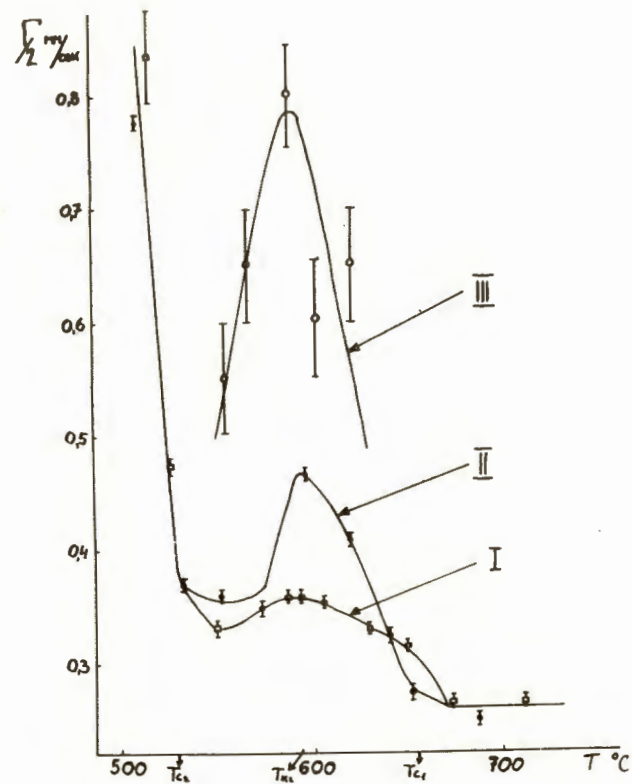


Рис. 10. Полуширина центрального пика скоростного спектра в разные моменты времени. I "Равновесные" измерения; II . Первый час после понижения температуры на 20°C; III . Значения ширины, полученные при замере спустя 5-12 минут после резкого снижения температуры от 700°C.



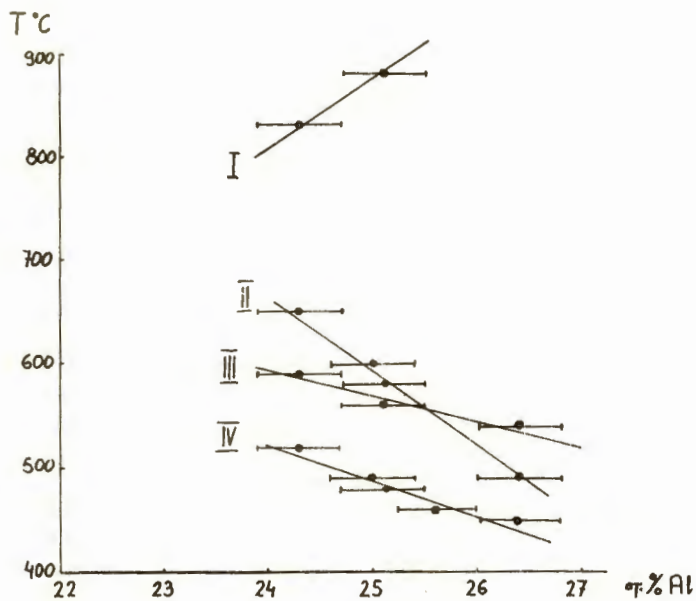


Рис. 11. Концентрационная зависимость наблюдавшихся точек фазовых переходов.  
 I. Линия верхних точек Курнакова; II. Линия верхних точек Кюри;  
 III. Линия нижних точек Курнакова; IV. Линия нижних точек Кюри.



Рис. 12. Схематическое изображение перекрытия d-орбиталей.

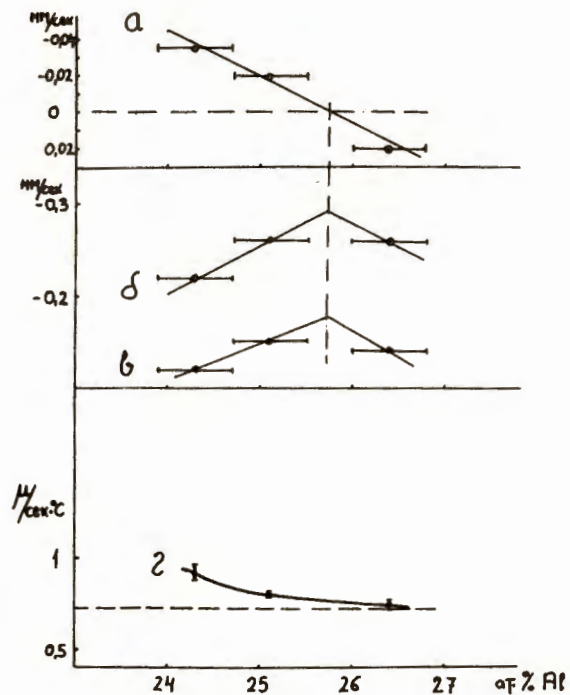


Рис. 13. Концентрационная зависимость характеристик химического сдвига.  
 а) Величина скачка химического сдвига в  $T_{K2}$ ; б) химический сдвиг при температуре  $700^{\circ}\text{C}$ ; в) химический сдвиг при температуре  $530^{\circ}\text{C}$ ;  
 г) наклон температурной зависимости химического сдвига.