

# Влияние немагнитных примесей на спонтанную магнитострикцию в кристаллах $\beta\text{-O}_2$

А. И. Прохватилов, Ю. А. Фрейман, Н. Н. Гальцов, Ю. Е. Стеценко

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: prokhvatilov@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 29 августа 2001 г.

Проведены рентгеновские исследования слабых твердых растворов кислорода с аргоном, криptonом и азотом в температурной области существования ромбоэдрической  $\beta\text{-O}_2$  фазы. Обнаружено усиление ранее исследованного на чистом кислороде эффекта спонтанной неоднородной магнитострикции при введении в кристаллы атомарных примесей Ar, Kr и его ослабление при растворении молекул азота. Обсуждаются возможные причины разного влияния атомарных и молекулярных примесей на неоднородную спонтанную магнитострикцию в кристаллах  $\beta\text{-O}_2$ .

Проведено рентгенівські дослідження слабких твердих розчинів кисню з аргоном, криptonом та азотом в температурній області існування ромбоедричної  $\beta\text{-O}_2$  фази. Виявлено посилення раніш дослідженого на чистому кисні ефекту спонтанної неоднорідної магнітострикції при введенні у кристали атомарних домішків Ar, Kr та його послаблення при розчиненні молекул азоту. Обговорюються можливі причини різного впливу атомарних та молекулярних домішок на неоднорідну спонтанну магнітострикцію в кристалах  $\beta\text{-O}_2$ .

PACS: 61.10.Nz; 67.80.Mg

## Введение

Среди простейших молекулярных веществ кислород является уникальным молекулярным магнетиком. На фоне относительно слабых ван-дер-ваальсовых сил в нем реализуется довольно сильное магнитное межмолекулярное взаимодействие. Это обстоятельство определяет большинство особенностей физических и структурных свойств конденсированных фаз кислорода. В твердом состоянии при равновесном давлении пара кислород имеет три кристаллические фазы [1,2]. Низкотемпературная моноклинная  $\alpha$ - (пространственная группа  $C2/m$ ,  $T < 23,88$  К) и промежуточная ромбоэдрическая  $\beta$ - (пространственная группа  $R3m$ ,  $43,8 < T < 23,88$  К) фазы имеют одинаковую ориентационную структуру с коллинеарной укладкой молекул параллельно главной оси решетки. Высокотемпературная  $\gamma$ -фаза (пространственная группа  $Pm\bar{3}n$ ,  $T > 43,8$  К) имеет разупо-

рядоченную (две молекулы в позициях  $2a$ , точечная симметрия  $m3$ ) и частично упорядоченную (шесть молекул в позициях  $6d$ , точечная симметрия  $\bar{4}2m$ ) подрешетки. Молекулы в последней прецессируют под углом  $90^\circ$  к осям [100] и образуют в результате цепочки «дисков» вдоль этих направлений. Магнитная структура указанных твердых фаз кислорода изменяется сначала от квазидвумерной антиферромагнитно-упорядоченной двухподрешеточной [3,4] ( $\alpha$ -фаза) до квазидвумерной трехподрешеточной в областях близкого порядка [5–7] ( $\beta$ -фаза) и затем к квазиодномерной в системе цепочек «дисков» [8,9] ( $\gamma$ -фаза). Жидкий кислород вблизи тройной точки имеет структуру близкого ориентационного и магнитного порядка, аналогичную наблюданной в кристаллах высокотемпературной  $\gamma$ -фазы [9,10]. Этим объясняются высокие значения ее плотности, теплоты испарения и малые величины упругости

пара, а также скачок объема (плотности) при кристаллизации [1].

В последнее время в исследованиях твердого кислорода особое внимание уделяется магнитной структуре ромбоэдрической  $\beta$ -фазы [5–7, 11–16]. Это обусловлено в значительной мере тем, что, несмотря на отсутствие дальнего порядка в спиновой подсистеме [6–7, 15, 16], кристаллы  $\beta$ -O<sub>2</sub> обладают многими свойствами, присущими магнетикам [17, 18]. В частности, как было показано в работе [19], для  $\beta$ -фазы чистого кислорода характерно явление спонтанной магнитострикции, свидетельствующее о сильном магнитоупругом взаимодействии. Поскольку последнее осуществляется в кристаллах с относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, это приводит к довольно высоким неоднородным микродеформациям решетки  $\Delta d/d \sim 5 \cdot 10^{-3}$  и сильному уширению рентгеновских отражений, возрастающему с приближением к  $\beta \rightarrow \alpha$  переходу. Установленный в рентгеновских исследованиях [19] характер значительной анизотропии неоднородных локальных искажений, как и данные по неупругому рассеянию поляризованных нейтронов [7, 16], свидетельствуют в пользу квазидвумерной трехподрешеточной модели структуры ближнего магнитного порядка. Это так называемая структура Локтева [5], в соответствии с которой кристаллы  $\beta$ -O<sub>2</sub> можно рассматривать как набор слабосвязанных базисных плотноупакованных плоскостей с тремя магнитными подрешетками.

С целью получения дополнительной информации о явлении магнитострикции в кислороде представляет интерес изучить влияние на магнитную структуру и магнитоупругое взаимодействие изменения межмолекулярных сил в  $\beta$ -O<sub>2</sub> вследствие растворения в ней немагнитных атомарных и молекулярных примесей. Некоторые предварительные данные о влиянии примесей аргона и криптона на спонтанную магнитострикцию в кристаллах  $\beta$ -O<sub>2</sub> (исследовалась ширина рентгеновских дифракционных отражений во всей области существования промежуточной фазы) были приведены в работе [19] и доложены на международной конференции по физике низких температур LT-21 [20]. В данной работе представлены результаты подробных исследований слабых растворов кислорода с аргоном, криптоном, а также с квадрупольной примесью — молекулярным азотом.

### Методика эксперимента

Эксперименты проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, автоматизированном на базе персонального компьютера. Исследованы

поликристаллические образцы с размером зерен  $10^{-4}\text{--}10^{-5}$  см, полученные конденсацией газообразных смесей заданной концентрации ( $\sim 1\text{--}3\%$  примеси аргона, криптона или азота) на подложку с  $T = 40$  К и отожженные при 45 К в течение одного часа. Высокотемпературный переход в кислороде сопровождается значительным скачком объема ( $\sim 5,4\%$ ). Чтобы избежать возникновения в образцах при проходе из высокотемпературной фазы в промежуточную значительных упругих напряжений, охлаждение их в области  $\gamma\text{--}\beta$  перехода проводилось со скоростью  $0,2\text{--}0,3$  град/мин. Для приготовления растворов использовали газы кислорода и примесей чистотой не хуже 99,99%. Получены порошковые дифрактограммы и проанализированы интенсивности рентгеновских отражений, их полуширина и угловое положение в зависимости от температуры и циклов прохода в области существования  $\beta$ -фазы и через  $\alpha\text{--}\beta$  переход. Анализ интенсивности и полуширины отражений производился с помощью многоцелевой счетной программы *Origin* соответственно с погрешностью  $\pm 1$  и  $\pm 1,5\%$ .

### Результаты и их обсуждение

Прежде чем приступить к рассмотрению результатов исследований слабых растворов замещения кислорода с инертными элементами и азотом, напомним некоторые особенности фазовых диаграмм этих систем. Все три бинарные системы отличаются весьма сложными фазовыми диаграммами, содержат перитектические и эвтектоидные тройные точки, и для них велика вероятность получения метастабильных фаз [21–25]. Предельная равновесная растворимость в кислороде как атомарных (Ar, Kr [21, 22]), так и молекулярных (N<sub>2</sub> [23]) примесей крайне мала в низкотемпературных фазах с сильным магнитным взаимодействием и не превышает 1–2% в  $\alpha$ - и 2–3% в  $\beta$ -модификациях. Только в области  $\gamma$ -фазы, где магнитное взаимодействие заметно слабее, растворимость Ar возрастает до 23%, Kr — до 9%, N<sub>2</sub> — до 11%. Следовательно, по концентрации примеси эксперименты в каждой системе были ограничены существованием довольно узких однофазных областей растворов на базе кислорода. Во всех трех системах при введении примеси происходит заметное понижение температуры фазовых превращений. Так, при предельном растворении в кислороде  $\sim 2\%$  Ar температура низкотемпературного  $\alpha\text{--}\beta$  превращения понижается до 19 К, а высокотемпературного  $\beta\text{--}\gamma$  до 39 К [21]. Атомарные и молекулярные примеси приводят также к увеличению по сравнению с чистым твердым кис-

лородом [26] областей сосуществования двух призывающих к переходу фаз и расширению этих областей с ростом концентрации. Этот эффект сильно выражен на  $\gamma$ - $\beta$  переходе [21–25]. Указанные особенности нами учтены при проведении экспериментов и анализе полученных результатов.

### Атомные примеси

Результаты измерений полуширины дифракционных отражений от слабых твердых растворов кислорода с аргоном и криptonом совместно с данными для чистого кислорода [19] представлены на рис. 1 и 2. Проведенный анализ полученных результатов позволил отметить следующие моменты.

Во-первых, введение в решетку атомов Ar или Kr приводит к увеличению позиционной неупорядоченности за счет, скорее всего, концентрационных неоднородных микродеформаций, возникающих в твердых растворах вследствие различия молекулярных диаметров компонентов. По этой причине в области  $T > 40$  К, где магнитоупругое взаимодействие в решетке кислорода существенно ослаблено, для образцов с примесью наблюдается значительное увеличение исходной полуширины отражений по сравнению с чистым кислородом (рис. 1 и 2).

Во-вторых, в растворах с инертными элементами, как и в чистом кислороде, с приближением по температуре к низкотемпературному переходу в магнитоупорядоченную  $\alpha$ -фазу линейно возрастает полуширина отражений от плоскостей, наклонных к базисной плоскости, а для отражений от базисных плоскостей (001) их полуширина практически не изменяется с температурой.

В-третьих, величина полуширины отражений от плоскостей, наклонных к базисным плоскостям, не-посредственно вблизи  $\beta \rightarrow \alpha$  перехода ( $T = 25$  К) в растворах с Ar, Kr существенно выше, характерной для чистого кислорода [19] (рис. 1 и 2). Это означает, что с введением в кристаллы  $\beta$ -O<sub>2</sub> атомарной примеси заметно увеличиваются величина и анизотропия эффекта магнитоупругих неоднородных искажений решетки.

Примеси могут служить центрами кристаллизации особенно при отвердевании из жидкой фазы. В этом случае возможен эффект измельчения субструктурой образцов относительно чистого вещества, полученного при тех же, что и с примесью, условиях кристаллизации. Наблюдающееся значительное влияние атомарных примесей на дифракционную картину (ширину линий) кислорода, особенно на ее изменение с температурой в  $\beta$ -O<sub>2</sub>, вряд ли связано с диспергирующим дейст-

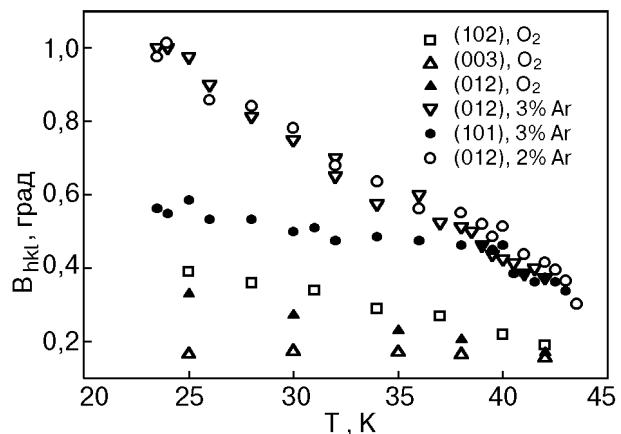


Рис. 1. Температурные зависимости полуширины рентгеновских отражений  $B_{hkl}$  от различных плоскостей ромбоэдрической фазы растворов O<sub>2</sub>-Ag в сравнении с данными для чистого кислорода [19].

вием примесей на микроструктуру исследованных образцов. Это заключение следует из того факта, что в высокотемпературной и средней фазах вблизи  $\beta$ - $\gamma$  перехода не наблюдается существенного различия полуширины отражений, по крайней мере в интервале концентраций до 3%. Общий примесный эффект (неоднородная локальная дилатация решетки из-за различия диаметров компонентов примеси и матрицы, а также возможное диспергирование образцов примесью при кристаллизации) фактически выражается в более высоком по сравнению с чистым кислородом фоне искажений структуры  $\beta$ -O<sub>2</sub>, наблюдаемом в высокотемпературной области ее существования при 43 К (рис. 1 и 2).

Указанные выше особенности являются, скорее всего, следствием ослабляющего влияния при-

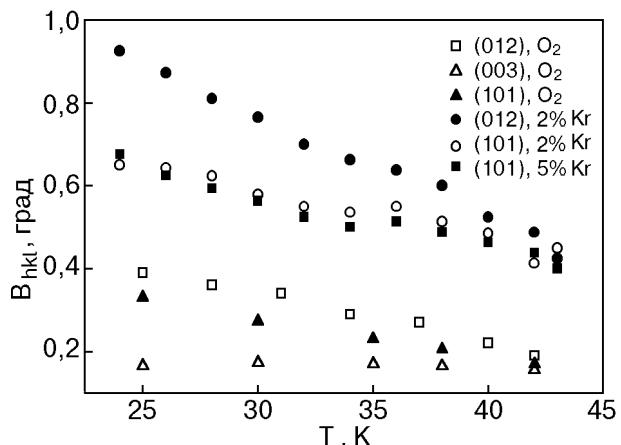


Рис. 2. Температурные зависимости полуширины рентгеновских отражений  $B_{hkl}$  от различных плоскостей ромбоэдрической фазы растворов O<sub>2</sub>-Kr в сравнении с данными для чистого кислорода [19].

месей на межмолекулярное взаимодействие в упорядоченной промежуточной фазе кислорода, приводящего в итоге к усилению магнитострикционного эффекта. В этой связи нам представляется реальным следующее соображение. Атомы Ag и Kr имеют размеры диаметров 3,405 Å и 3,624 Å [25], заметно большие малой оси молекул кислорода 3,174 Å [27–29]. Вследствие этого при замещении молекул кислорода сферически симметричные примеси этих инертных элементов локально ослабляют центральные ван-дер-ваальсовы и нецентральные ориентационные квадрупольные силы связи в кристаллах  $\beta$ -O<sub>2</sub> (особенно в плотноупакованных базисных плоскостях). В результате, магнитоупругое взаимодействие осуществляется в более «мягкой» решетке, и это способствует формированию больших, чем в чистом кислороде, неоднородных микродеформаций. Этот эффект, естественно, возрастает с понижением температуры. Кроме того, в  $\beta$ -O<sub>2</sub> в местах нахождения атомов Ag или Kr нарушается трехподрешеточная магнитная структура. При этом не исключено, что в ориентации спинов молекул, окружающих примесь, возникает псевдомоноклинная симметрия [13], подобная  $\alpha$ -O<sub>2</sub>, и возрастает магнитное взаимодействие.

Согласно [30], вызванные примесями замещения поля случайных деформаций оказывают сильное влияние на магнитную подсистему кристалла и вызывают локальное изменение симметрии. Так, в сверхпроводящих керамиках (лантановой, иттриевой и др.), являющихся квазидвумерными антиферромагнетиками со слабым межслоевым (магнитоупорядоченные CuO<sub>2</sub> плоскости) обменом, введение в решетку ионов сверхстехиометрического кислорода приводит к локальным ромбическим деформациям [30]. Подтверждением высказанным соображениям являются экспериментально установленные факты, отображеные на рис. 1 и 2. В твердых растворах кислорода с инертными элементами, как и в чистой  $\beta$ -O<sub>2</sub>, с понижением температуры из-за усиления магнитоупругого взаимодействия по указанным выше причинам происходит увеличение неоднородных микродеформаций преимущественно в базисных плоскостях. Оказалось, что их величина и изменение с температурой практически не зависят от содержания примеси в образцах в пределах исследованного интервала концентраций. Сам этот факт свидетельствует о высокой устойчивости магнитной структуры  $\beta$ -фазы. Более крутая для растворов зависимость полуширины отражений от температуры  $B_{hk}(T)$  (рис. 1, 2) связана не только со «смягчением» решетки кислорода при допиро-

вании атомарными примесями, но и, возможно, с усилением при понижении температуры спин-спинового взаимодействия молекул O<sub>2</sub> в локальных областях с псевдомоноклинной магнитной структурой.

### Молекулярные примеси

Совершенно иное влияние на структуру и свойства ориентационно упорядоченных фаз кислорода оказывает примесь молекул азота. Твердые смеси O<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> впервые исследованы А. Ф. Прихолько [31]. В дальнейшем авторами [32] при изучении оптических спектров поглощения было установлено сильное ослабляющее влияние примеси азота на обменное взаимодействие в  $\alpha$ -O<sub>2</sub> вплоть до разрушения дальнего магнитного порядка.

В настоящей работе были установлены следующие особенности. Во-первых, при охлаждении образцов твердого раствора, содержащего 1% азота, через  $\beta$ – $\gamma$  переход образуется не только ромбодиэдрическая фаза, а наряду с отражениями от  $\beta$ -O<sub>2</sub> систематически наблюдаются также дополнительные относительно слабые линии (рис. 3). Причем интенсивность этих отражений практически не зависит от концентрации азота в интервале 1–3%, но заметно уменьшается с понижением температуры. Последнее позволяет предположить, что они относятся к некоторой части переохлажденной  $\gamma$ -O<sub>2</sub>. Однако сравнение соответствующих дифрактограмм (рис. 3) показывает, что только две линии на малых углах отражения могут быть отнесены, и то с большой натяжкой, к  $\gamma$ -O<sub>2</sub>, а остальные линии к ней не имеют никакого отношения. По угловому расположению дополнительные отражения соответствуют, скорее всего, дифракционной картине от обнаруженной ранее  $\alpha'$ -фазы [33,34], появление которой связывалось также с примесным эффектом. Однако, как следует из данных работы [26], при неравновесном проходе через высокотемпературный переход на дифрактограммах в области  $\beta$ -O<sub>2</sub> также появляются рентгеновские отражения, которые можно отнести к  $\alpha'$ -O<sub>2</sub>. В этом случае причиной формирования дополнительной фазы является, по-видимому, наличие в кристаллах высокого уровня неоднородных упругих напряжений, возникающих вследствие большого скачка объема на  $\beta$ – $\gamma$  переходе.

Сравнение полученных при 37 K дифрактограмм чистого кислорода и дипированного азотом наглядно демонстрирует существенное влияние даже незначительных примесей молекул N<sub>2</sub> на ширину рентгеновских отражений (рис. 3). На

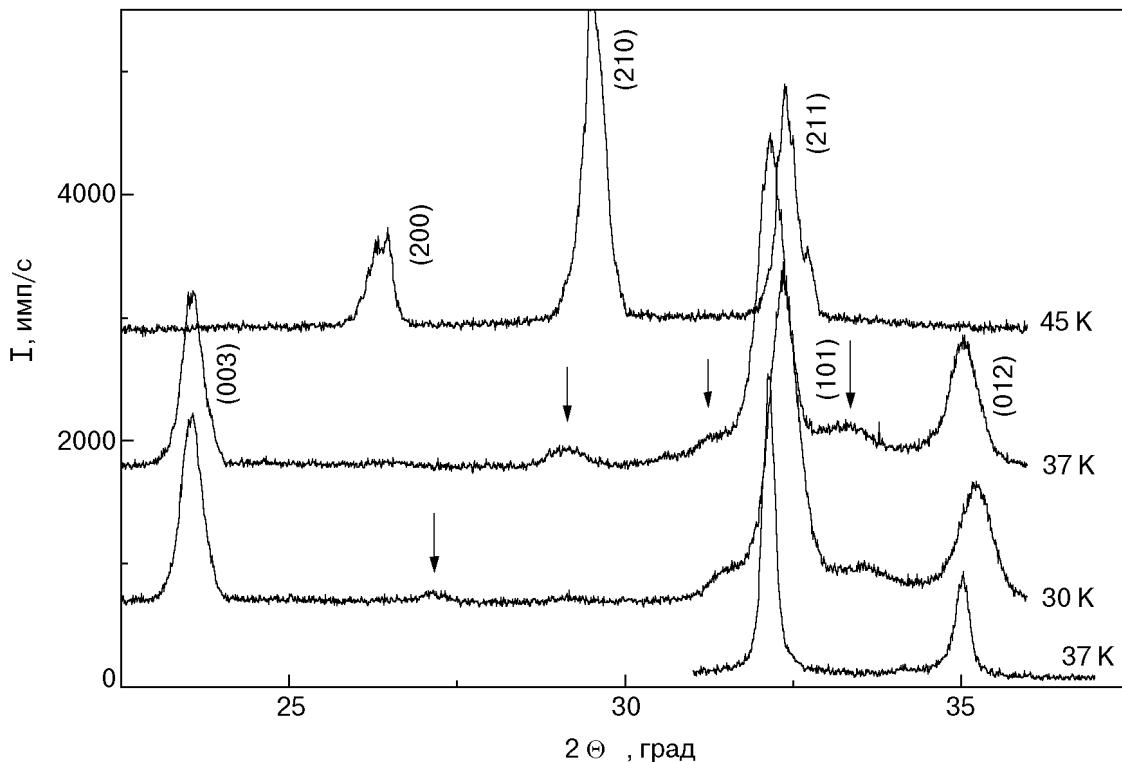


Рис. 3. Типичные рентгеновские дифрактограммы от растворов  $O_2 + 1\% N_2$  и чистого кислорода в области существования ромбоэдрической фазы кислорода. Стрелками указаны отражения, не характерные для  $\beta-O_2$ .

криSTALLах с примесью азота нами исследовано влияние на ширину отражений не только температуры, но и циклов нагрева и охлаждения образцов в области существования  $\beta-O_2$ .

Оказалось, что в отличие от чистой  $\beta-O_2$ -фазы и растворов кислорода с инертными элементами, для растворов  $N_2$  в кислороде почти не наблюдается изменения с температурой полуширины и интегральной интенсивности отражений во всем интервале существования ромбоэдрической фазы. В качестве примера на рис. 4 приведены данные для двух линий, которые в  $\beta-O_2$  имеют индексы (101) и (012). Надо отметить, что наблюдаемая дифракционная картина воспроизводится качественно и количественно также при нагреве образцов из области существования низкотемпературной  $\alpha$ -фазы. Кроме того, уровень неоднородных концентрационных смещений при введении в кислород примеси азота примерно такой же, как и в случае введения примесей атомов инертных элементов. Об этом свидетельствует тот факт, что при  $T > 40$  К для всех трех видов растворов  $O_2-Ar$ ,  $O_2-Kr$ ,  $O_2-N_2$  наблюдаются близкие величины превышения полуширины рентгеновских отражений над значениями, характерными для чистого кислорода (рис. 1,2 и 4).

Полученный качественно иной характер влияния молекул  $N_2$  на структурные характеристики матрицы кислорода можно было ожидать, поскольку, имея очень близкие к молекулам матрицы молекулярные параметры (поперечный электронный диаметр молекулы  $N_2$  равен 3,386 Å, продольный — 4,339 Å, а для молекулы  $O_2$  эти

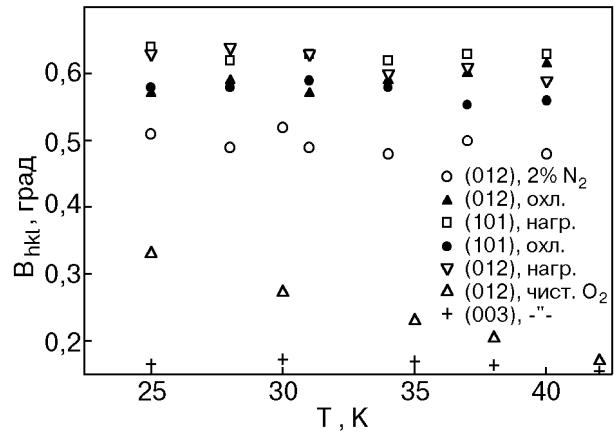


Рис. 4. Температурные зависимости полуширины  $B_{hkl}$  от различных плоскостей ромбоэдрической фазы растворов  $O_2-N_2$ . Разными символами обозначены данные, полученные в режимах нагрева и охлаждения в пределах температурной области существования  $\beta-O_2$ .

величины равны 3,175 и 4,180 Å соответственно [27,28]), примесь встраивается в решетку  $\beta$ -O<sub>2</sub> без существенных деформационных нарушений в ориентационной подсистеме, а в трансляционной они примерно такого же порядка, как и при замещении кислорода атомами Ar или Kr.

Отсутствие в пределах погрешности экспериментов зависимости от температуры полуширины рентгеновских отражений  $B_{hkl}$  от решетки кристаллов кислорода с примесью азота может быть обусловлено двумя взаимно компенсирующими факторами. Молекулы N<sub>2</sub>, с одной стороны, подобно атомам инертных элементов, ослабляют ван-дер-ваальсовое взаимодействие и воздействуют на магнитную подсистему, локально нарушая спиновую трехподрешеточную структуру. С другой стороны, присутствие в решетке  $\beta$ -O<sub>2</sub> молекул азота значительно усиливает немагнитное нецентральное межмолекулярное взаимодействие, поскольку в кристаллы вводится примесь молекул со значительно большим, чем O<sub>2</sub>, квадрупольным моментом [2,25]. Это, в свою очередь, должно способствовать уменьшению магнитострикции из-за повышения «жесткости» решетки. Эти воздействия вызывают разного знака микродеформации решетки, и итоговый эффект в данной системе близок к нулю. Влияние же примеси молекул азота на магнитную подсистему кислорода действительно настолько велико, что даже ее малые количества (~ 1% и менее) приводят не только к значительному уменьшению магнитоупругого взаимодействия, но и, возможно, к частичному разрушению трехподрешеточной квазидвумерной структуры  $\beta$ -O<sub>2</sub>, которое сопровождается в части кристалла понижением симметрии и формированием, как отмечено выше, новой фазы. О последнем, по-видимому, свидетельствует присутствие дополнительных слабых линий второй фазы в дифракционной картине от таких слабых растворов (рис. 3). Ранее [33] на основе полученных экспериментальных результатов высказывалось предположение, что эта дополнительная фаза, названная [34]  $\alpha'$ -фазой, парамагнитна и образуется в кислороде, содержащем примеси, в частности, молекулы азота.

Как следует из приведенных на рис. 4 данных, термоциклирование образцов в пределах температурного интервала существования  $\beta$ -O<sub>2</sub> несколько повышает  $B_{hkl}$ . Однако в чистом кислороде этот эффект отсутствует [19]. Нарастание неоднородных локальных деформаций при термоциклировании в исследованных слабых растворах связано, скорее всего, с большими временами релаксации

концентрационных напряжений в примесных кристаллах.

1. *Handbook of Properties of Condensed Phases of Hydrogen and Oxygen*, B. I. Verkin (ed.), Hemisphere Publ. Corp., New York, (1990).
2. V. G. Manzhelii, A. I. Prokhvatilov, V. G. Gavrilko, and A. P. Isakina, *Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, Begell House, Inc., New York (1998).
3. И. А. Бурахович, И. Н. Крупский, А. И. Прохватилов, Ю. А. Фрейман, А. И. Эренбург, *Письма в ЖЭТФ* **25**, 37 (1977).
4. И. Н. Крупский, А. И. Прохватилов, Ю. А. Фрейман, А. И. Эренбург, *ФНТ* **5**, 271 (1979).
5. В. М. Локтев, *ФНТ* **5**, 295 (1979).
6. P. W. Stephens, R. J. Bergeneau, C. F. Majkrzak, and C. Shirane, *Phys. Rev.* **B28**, 452 (1983).
7. P. W. Stephens and C. F. Majkrzak, *Phys. Rev.* **B33**, 1 (1986).
8. А. П. Бродянский, Ю. А. Фрейман, *ФНТ* **11**, 1292 (1985).
9. А. Р. Brodyanskii, Yu. A. Freiman, and A. Jezowski, *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 999 (1989).
10. А. П. Бродянский, Ю. А. Фрейман, *ФНТ* **12**, 1212 (1986).
11. В. А. Слюсарев, Ю. А. Фрейман, Р. П. Янкеевич, *ФНТ* **7**, 536 (1981).
12. И. М. Витебский, В. М. Локтев, А. А. Чабанов, *ФНТ* **18**, 862 (1992).
13. И. М. Витебский, В. М. Локтев, В. Л. Соболев, А. А. Чабанов, *ФНТ* **19**, 151 (1993).
14. И. М. Витебский, А. И. Книгавко, А. А. Чабанов, *ФНТ* **19**, 542 (1993).
15. M. F. Collins, *Proc. Phys. Soc.* **89**, 415 (1966).
16. F. Danstetter, V. P. Plakhti, and J. Schweizer, *J. Magn. Magn. Mater.* **72**, 258 (1988).
17. А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова, П. Г. Стрелков, *ДАН СССР* **99**, 699 (1954).
18. C. G. Defotis, *Phys. Rev.* **B23**, 4714 (1981).
19. А. С. Барыльник, А. И. Прохватилов, *ФНТ* **20**, 912 (1994).
20. A. I. Prokhvatilov, A. Jezowski, J. Mucha, P. Stachowiak, Yu. A. Freiman, V. V. Sumarokov, and A. S. Barylnik, *Czech. J. Phys.* **46**, 525 (1996).
21. А. И. Прохватилов, А. С. Барыльник, *ФНТ* **11**, 1280 (1985).
22. А. С. Барыльник, А. И. Прохватилов, *ФНТ* **14**, 1204 (1988).
23. А. С. Барыльник, А. И. Прохватилов, Л. Д. Янцевич, *ФНТ* **15**, 501 (1989).
24. L. Meyer, *Adv. Chem. Phys.* **16**, 343 (1969).
25. V. G. Manzhelii, A. I. Prokhvatilov, I. Ya. Minchina, and L. D. Yantsevich, *Handbook of Binary Solutions of Cryocrystals*, Begell House, Inc., New York (1996).

26. A. I. Прохватилов, Н. Н. Гальцов, А. В. Раенко, *ФНТ* **27**, 32 (2001).
27. T. Kihara and K. Sakai, *Acta Crystallogr. A* **34**, 326 (1978).
28. R. F. Bader, W. H. Henneker, and P. E. Cade, *J. Chem. Phys.* **46**, 3341 (1967).
29. A. C. Wahl, *Science* **151**, 961 (1966).
30. М. А. Иванов, В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, *ЖЭТФ* **101**, 596 (1992).
31. А. Ф. Прихолько, *ЖЭТФ* **8**, 671 (1939).
32. Yu. G. Litvinenko, V. V. Eremenko, and T. I. Garber, *Phys. Status Solidi* **30**, 49 (1968).
33. I. N. Krupskii, A. I. Prokhvatilov, Yu. A. Freiman, and A. I. Erenburg, *Structure, Low-energy Elementary Excitation Spectrum and Thermodynamic Properties of Solid Oxygen*, Preprint ITF 79-4E, Kiev (1979), 45 p.
34. E. M. Hörl, *Acta Crystallogr. B* **25**, 2515 (1969).

**Effect of nonmagnetic impurities on spontaneous magnetostriction in  $\beta$ -O<sub>2</sub> crystals**

**A. I. Prokhvatilov, Yu. A. Freiman,  
N. N. Galtsov, and Yu. E. Stetsenko**

X-ray powder diffraction studies of dilute solid solutions of Ar, Kr and N<sub>2</sub> in  $\beta$ -O<sub>2</sub> are carried out. It is found that the effect of spontaneous nonuniform magnetostriction observed earlier in pure oxygen becomes more pronounced with introducing atomic impurities Ar and Kr and decreases with solving the nitrogen molecules. Some possible reasons of such a different influence of atomic and molecular impurities are discussed.