

Elastische und thermoelastische Konstanten von $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ - und $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ -Granaten

S. Haussühl

Institut für Kristallographie der Universität Köln
und D. Mateika und W. Tolksdorf
Philips GmbH Forschungslaboratorium Hamburg

(Z. Naturforsch. 31 a, 390–392 [1976];
eingegangen im 14. Februar 1976)

*Elastic and Thermoelastic Constants of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$,
 $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, and $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ -garnets*

Elastic and thermoelastic constants of cubic $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, and $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ -garnets are measured by ultrasonic methods. The small differences of the elastic properties within the group of gallium garnets are nearly quantitatively described by the r^{-4} -rule, thus indicating the dominant role of ionic bonds. These garnets exhibit a similar thermoelastic behaviour. A slight but significant depression of the elastic constants is observed in $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Nach einer früheren Untersuchung über das elastische Verhalten von $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ¹ können wir heute über weitere derartige Messungen berichten, nachdem es gelungen war, große Einkristalle guter Qualität auch von den Granaten der Zusammensetzung $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ herzustellen.

Die Züchtung von Einkristallen aus Yttriumeisengranat mußte wegen dessen inkongruenten Schmelzens aus schmelzflüssiger Lösung mit einem $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Flux durchgeführt werden². Ein aus einem größeren Kristall herausgeschnittenes Kristallstück ließ bei optischer Inspektion keinerlei Einschlüsse oder Risse erkennen. Die Versetzungsichte lag unter $10/\text{cm}^2$. Ein Mosaikbau war praktisch nicht zu beobachten. Die Hauptverunreinigungen, gemessen an Kristallstücken des gleichen Züchtungsversuchs, waren pro Formeleinheit: Pb: 0,011; Ca: 0,001; Si: 0,003; Fe^{2+} : 0,01; F: 0,02. Die Kristalle glänzen metallisch schwarz und sind nur in dünnen Schichten von einigen μ Dicke transparent.

Einkristalle aus $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ wurden aus der Schmelze nach dem Czochralski-Verfahren hergestellt. Als Ausgangsstoffe benutzten wir Nd_2O_3 (3 N) bzw. Sm_2O_3 (3 N) und Ga_2O_3 (6 N). Diese Oxide wurden im stöchiometrischen Verhältnis gemischt, in Zylinderform gepreßt und bei 1400°C in Sauerstoffatmosphäre geäugt. Der Sinterkörper aus Granat wurde in einem induktiv beheizten Iridiumtiegel bei ca. 1700°C in einer abgeschlossenen Kristallziehapparatur aufgeschmolzen. Als Schutzatmosphäre und zur Herabsetzung der

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. S. Haussühl, Institut für Kristallographie der Universität zu Köln, Zülpicher Straße 49, D-5000 Köln.

Verdampfung von Galliumoxid diente ein Gasgemisch aus 98% Stickstoff und 2% Sauerstoff. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 3 mm/h (7 mm/h), die Rotationsgeschwindigkeit 45 U/min (30 U/min). Die Werte in Klammern gelten für $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Die Kristalle haben eine Länge von ca. 100 mm bei einem Durchmesser von ca. 22 mm und sind längs [111] gewachsen. Einkristalle aus $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ sind rotviolett, die aus $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ gelbbraun gefärbt. Sie besitzen in bestimmten Bereichen eine Anreicherung von Iridiumeinschlüssen und eine Versetzungsichte von 10 bis $100/\text{cm}^2$.

Einkristalle aus $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ werden als Substrat für magneto-optische Granatfilme mit großer Faraday-Drehung (z. B. aus $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) benutzt. Diese Filme wachsen in einem Flüssigphasen- oder Gasphasen-Epitaxieprozeß auf das Substrat auf. Die Kenntnis der elastischen und thermoelastischen Konstanten dieser Granate soll helfen, die auftretenden mechanischen Spannungen zwischen Film und Substrat zu deuten.

Wie in der früheren Arbeit¹ bestimmten wir die elastischen Konstanten c_{ij} und die zugehörigen thermoelastischen Konstanten $T_{ij} = \log c_{ij}/dT$ (T Temperatur) von $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ aus den Ausbreitungsgeschwindigkeiten longitudinaler und transversaler Ultraschallwellen in den Richtungen [001] und [110], die mit Hilfe des Schaefer-Bergmann-Verfahrens (Beugung von monochromatischem Licht an stehenden Ultraschallwellen bei ca. 25 MHz) sowie aus den Eigenfrequenzen dicker Platten im Bereich von -30 bis $+25^\circ\text{C}$ gemessen wurden. Die Proben hatten die Form rechtwinkliger Quadrate mit Abmessungen von ca. $10 \times 10 \times 14$ mm.

Für $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ mußte wegen der fehlenden Transparenz ein anderes Verfahren angewandt werden, das vor kurzem schon näher beschrieben wurde³. Hierbei wird auf eine der planparallelen Flächen der zu untersuchenden Probe ein zweiter, transparenter Kristall aus Rubidiumjodid oder aus einem anderen Material mit einem großen elasto-optischen Effekt aufgeklebt, der selbst so geschliffen ist, daß keine gekoppelten Eigenschwingungen mit der Probe entstehen können. Wird nun die Probe zu Eigenschwingungen angeregt, so tritt auch eine hinreichend starke akustische Welle in den Hilfskristall, die dann durch intensive Beugungspunkte des simultan eingestrahlten monochromatischen Lichts zweckmäßig nachzuweisen ist. Die Intensitätsmaxima dieser abgebeugten Lichtstrahlen treten genau bei den Eigenfrequenzen der Probe auf. Diese Sonde hat sich auch besonders bewährt bei der Untersuchung von Eigenschwingungen, welche eine große transversale Komponente des Verzerrungsvektors besitzen. Vor allem in Kristallen mit geringerer Sym-

metrie können solche Schwingungen elastooptisch sehr unwirksam oder sogar ganz inaktiv sein.

Mit diesem Verfahren wurden nun an einem Kristall aus $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sowohl die Eigenfrequenzen als auch deren Temperaturabhängigkeit für die Ausbreitungsrichtungen [001] und [110] gemessen und daraus die Konstanten c_{ij} und T_{ij} bestimmt.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient α , der bei der Ermittlung der thermoelastischen Konstanten aus der Temperaturabhängigkeit der Eigenfrequenzen ins Spiel kommt, wurde mit Hilfe eines Fizeau-Interferometers gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind zusammen mit der mit Hilfe des Auftriebverfahrens gemessenen Dichte ϱ und der Gitterkonstanten in Tabelle 1 zusammengestellt. Die relativen wahrscheinlichen Fehler liegen unter folgenden Schranken:

$$\begin{aligned} c_{11}, c' &= (c_{11} + c_{12} + c_{44})/2, \\ c_{44}, c'' &= (c_{11} - c_{12})/2: 0,2\%; \quad c_{12}: 0,5\%; \\ T_{11}, T', T'' &: 5\%; \quad T_{44}, T_{12}: 8\%; \quad \alpha: 5\%; \quad \varrho: 0,1\%. \end{aligned}$$

Diskussion

Während die elastischen Eigenschaften von $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ bis jetzt noch nicht bekannt waren, liegen für $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ bereits zwei Datensätze vor^{4, 5}, deren Mittelwerte gut mit den von uns bestimmten Konstanten übereinstimmen. Die Temperaturkoeffizienten der elastischen Konstanten aller drei hier untersuchten Granate waren bisher noch nicht gemessen worden.

In Tab. 1 sind zum Vergleich auch die Werte von $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ aufgeführt¹. Die Unterschiede unter den Galliumgranaten sind erwartungsgemäß sehr gering. Für isotope kubische Ionenkristalle mit gleichartigen Bausteinen sollte man eine Abhängigkeit der elastischen Konstanten von den Gitterdimensionen gemäß $c_{ij} = Q_{ij} \cdot r^{-4}$ erwarten, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben⁶. r ist dabei der kleinste Abstand entgegengesetzt geladener Bausteine. Die Faktoren Q_{ij} sind von den Gitterdimensionen unabhängig. Sie sollten für die zu vergleichenden Granate nahezu denselben Wert annehmen. Bei überwiegender Ionenzbindung ist zu erwarten, daß die Unterschiede in den elastischen Konstanten fast ausschließlich auf die Differenz der Gitterkonstanten zurückzuführen ist. Tatsächlich beobachtet man Differenzen der elastischen Konstanten von etwa 2% bzw. 4% bei $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ bzw. $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, bezogen auf die Werte von $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Diese Differenzen entsprechen recht gut dem Unterschied in den Gitterkonstanten von etwa 0,5% bzw. 1% gemäß der r^{-4} -Regel. Dagegen liegen die elastischen Konstanten von $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ um etwa 6% unter denen von $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, obwohl sich die Gitterkonstanten dieser beiden Granate nur um

Tab. 1. Elastische Konstanten c_{ij} (20°C), thermoelastische Konstanten T_{ij} (0°C), reziproke Volumenkompressibilität K^{-1} (20°C), linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α (0°C), Dichte ϱ (20°C) und Gitterkonstante a (20°C) von $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Einheiten: c_{ij} und K^{-1} in $10^{11} \text{ dyn cm}^{-2}$; T_{ij} in $10^{-3}/^\circ\text{C}$; α in $10^{-6}/^\circ\text{C}$; ϱ in g cm^{-3} ; a in Å.

	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	$\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ¹
c_{11}	27,01	27,781	28,076	28,703
c'	26,80	27,849	28,318	29,192
c_{44}	7,75	8,381	8,604	9,040
c''	7,96	8,313	8,362	8,551
c_{12}	11,09	11,155	11,352	11,601
T_{11}	-0,141	-0,126	-0,095	-0,113
T'	-0,123	-0,108	-0,075	-0,102
T_{44}	-0,117	-0,088	-0,036	-0,092
T''	-0,179	-0,152	-0,100	-0,127
T_{12}	-0,087	-0,090	-0,084	-0,092
K^{-1}	16,397	16,697	16,927	17,302
α	8,13	6,71	6,39	3,35
ϱ	5,188	6,614	6,857	7,102
a	12,376	12,5065	12,437	12,379

etwa 0,03% unterscheiden. Damit ist auch mit diesen neuen Daten der frühere Befund¹ bestätigt worden, daß Eisengranate gegenüber Galliumgranaten eine Depression der elastischen Festigkeit aufweisen, die nicht auf einen Unterschied in den Gitterkonstanten zurückzuführen ist. Die Ursache dafür ist noch nicht zu erkennen, weil immer noch zu wenig elastische Daten vergleichbarer Kristallarten vorliegen. Jedenfalls findet man bei den Alaunen eine solche Depression der Elastizität der Eisenaune nicht⁷.

Eine weitere nun ebenfalls gesicherte Besonderheit von $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ besteht in der Umkehrung der Anisotropie, ausgedrückt durch $c' < c_{11}$. D. h. der elastische Longitudinalwiderstand ist in Richtung [110] kleiner als in Richtung [001]. Alle anderen bisher untersuchten synthetischen Granate haben $c' > c_{11}$.

Im thermoelastischen Verhalten sind nur geringfügige Unterschiede unter den vier genannten Granaten festzustellen, wobei allerdings $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ im untersuchten Temperaturbereich ein stärkeres Absinken der elastischen Konstanten mit zunehmender Temperatur erlebt als die anderen Granate. Auch in der thermischen Ausdehnung zeigt der Eisengranat einen größeren Effekt.

Schließlich sei noch auf die Frage eingegangen, ob bei der epitaktischen Abscheidung von $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -Schichten auf einem geeigneten Substrat, das aus einem Mischkristall der Galliumgranate bestehen möge, größere mechanische Spannungen nach der Abkühlung auf Raumtemperatur infolge des unterschiedlichen elastischen und thermischen Verhaltens auftreten können. Die Temperaturdifferenzen in den

bisher erprobten Methoden liegen zwischen etwa 300 und 800 °C. Die primären Unterschiede der elastischen Konstanten bei der Temperatur der Abscheidung sowie die Änderung derselben bis zur Raumtemperatur dürften keinen entscheidenden Einfluß auf die Ausbildung mechanischer Spannungen zwischen Schicht und Substrat ausüben. Dagegen ist zu erwarten, daß der doch beträchtlich größere Koefizient der thermischen Ausdehnung von $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, wenn er sich nicht im Gebiet höherer Temperaturen wesentlich verringern sollte, bei der Abkühlung zu mechanischen Spannungen in der Grenzschicht führt,

die mit einer Beeinträchtigung der Beweglichkeit der magnetischen „bubbles“ einhergehen würde. Um diese möglichen Störungen auszuschalten, ist die Kenntnis der thermischen Ausdehnung der beteiligten Phasen auch im Bereich höherer Temperaturen notwendig.

Die Differenz der Gitterkonstanten von Substrat und epitaktischer Schicht ist dann so einzurichten, daß einerseits beim Aufwachsen noch keine Defekte wie z. B. Versetzungen entstehen, andererseits nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur keine beträchtlichen mechanischen Spannungen bestehen bleiben.

¹ S. Haussühl u. D. Mateika, Z. Naturforsch. **27a**, 1522 [1972].

² W. Tolksdorf u. F. Welz, J. Crystal Growth **13/14**, 566 [1972].

³ S. Haussühl u. H. Scholz, Kristall und Technik **10**, 1175 [1975].

⁴ A. E. Clark u. R. E. Strakhna, J. Appl. Phys. **32**, 1172 [1961].

⁵ T. B. Bateman, J. Appl. Phys. **37**, 2194 [1966].

⁶ S. Haussühl, Phys. Stat. Sol. **3**, 1072 [1963].

⁷ S. Haussühl, Z. Kristallogr. **116**, 371 [1961].