

First-Principle Studies on the Electronic Structure and SAW Properties of CNGS Crystals

Wen-qi Huang, Hong Yang

Faculty of Science, Beijing Information Science and Technology University, Beijing 100085, China

Email: hwq5667@sina.com.cn

Abstract: The partial density of state, hybridization between atoms and bonding strength of CNGS are analyzed in terms of the precisely calculated band structure, density of state and contour map of charge density. We sorted the bonds with strength and found the greatest contribution for piezoelectric characteristics of CNGS is from Ga-O, Nb-O and Si-O bonds; We calculated the phase velocity of CNGS based on two-dimensional search, and analyzed the distribution characteristics, the maximal velocity is 3230.568m/s at (0°, 40°, 90°), the minimum value is 2760.35m/s at (0°, 50°, 90°).

Keywords: CNGS; electronic structure; First-principle ;SAW properties; two-dimensional search

CNGS 压电晶体电子结构与声表面波特性研究

黄文奇, 杨虹

北京信息科技大学 理学院, 北京, 中国, 100101

Email: hwq5667@sina.com

摘要: 利用精确计算的能带结构和态密度分析了晶体中各阳离子对总态密度的贡献和杂化特性, 并绘制电荷密度等值线分析了晶体中各阳离子的成键强度和特点, 指出C位 (Ga-O键)、B位 (Nb-O键) 和D位 (Si-O键) 是晶体压电特性的主要来源; 编制计算程序从二维旋转面 (0°, 0°~180°, 0°~180°) 内对CNGS晶体的切型进行搜索计算, 分析了声表面波速度在二维平面内的分布特点, 计算得出CNGS速度最大为 3230.568m/s的切型是 (0°, 40°, 90°), 速度最小为 2760.35m/s的切型是 (0°, 50°, 90°)。

关键词: CNGS; 电子结构; 第一性原理; 声表面波特性; 二维搜索

1. 引言

$\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNGS)^[1]是具有硅酸镱镧结构的新颖压电晶体, 比 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS)、 $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (LGT) 和 $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (LGN)^[2] 等晶体所含的Ga元素少, 熔点也相对较低, 有相对低的原料成本和低的生长温度。同时它具有优良的压电性能和声表面波特性, 预测存在零温度系数^[3], 非常适合于制作声表面器件。

近年来, 对CNGS的压电、机电耦合等宏观物理参量已进行了大量的实验研究, 但对其电子能带结构和声表面波特性等方面的理论研究报道并不多见。本文采用基于密度泛函的第一性原理平面波赝势法对CNGS和基态的几何结构、电子结构和成键特性进行

了系统的研究, 分析了晶体中各阳离子的成键强度和特点。目前, 对于压电晶体的声表面特性的研究仅仅局限于X, Y和Z切等少数几个特殊的切型^[4], 很难同时满足声表面波应用中对压电基片所要求的各种条件, 同时现有的速度试算方法计算速度缓慢也限制了更多切型的研究。我们改进了现有的理论和计算方法^[5,6], 加快了求解速度。从二维旋转面内^[7]对CNGS晶体的切型进行搜索计算, 极大的拓宽了切型的研究范围, 为发掘更多具有优良声表面性能的切型提供了理论依据。

2. 电子结构

2.1 几何结构优化

CNGS晶体属于三角晶系，空间群是P321，元胞含有一个CNGS分子，共有 23 个原子、197 个电子。晶体中Ca、Nb、Ga、Si、O的化合价分别为 +3、+5、+3、+4、-2。图 1 是沿 (001) 方向的晶体结构图。由图 1 可见，CNGS晶体具有CGG结构的晶体，它存在A、B、C、D四种阳离子位（如图中标注所示）：A表示阳离子与周围八个氧原子

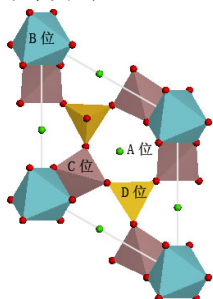


Fig.1 The crystal structure of CNGS

图 1 CNGS晶体结构图

构成配位十面体，B表示阳离子与周围六个氧原子构成配位八面体，C和D代表配位四面体，而D的尺寸比C略小。因此CNGS晶体结构可用化学式 $A_3BC_3D_2O_{14}$ 表示，Ca占据了A位，Nb占据了B位，Ga占据C位，Si占据D位。

为获得CNGS基态晶格结构，采用第一性原理广义梯度近似计算晶胞总能量并确定晶格参数a和c，通过最小化晶胞总能量得到晶格的优化体积V。表 1 分别列出了CNGS晶体各原子占据的Wyckoff位置及原子坐标，表 2 列出了优化后的CNGS的晶格参数。

Table 1 Comparison of experimental and calculated atomic coordinates of CNGS

表 1 优化和实验测得CNGS单晶晶胞内各原子占据的Wyckoff位置及原子坐标

Atom	Wyckoff position	Coordinates
3Ca	3e	(x,0,0) (0,x,0) (-x,-x,0)
Nb	1a	(0,0,0)
3Ga	3f	(x,0,1/2) (0,x,1/2) (-x,-x,1/2)
2Si	2d	(1/3,2/3,z) (2/3,1/3,-z)
12O	6g	(x,y,z) (-y,x-y,z) (-x+y,-x,z) (y,x,-z) (x-y,-y,-z) (-x,-x+y,-z)

Table 2 Calculated lattice parameters of CNGS

表 2 优化后CNGS的晶格参数

Lattice Parameters	CNGS
a/Å	8.180881

b/Å	8.180881
c/Å	5.023741
V/Å ³	291.178

2.2 电子结构性质

我们采用第一性平面波赝势方法进行了几何结构优化并计算了CNGS晶体的基态能量。能带、态密度及光学性质计算采用局域密度泛函(LDA)的CA-PZ(一种局域近似交换相关能函数)和赝势相结合的方法，赝势为倒易空间晶格的标准守恒赝势，能量截断为800.0eV，SCF计算收敛精度为 1×10^{-6} eV/atom，价轨道的局域轨道基为：Ca(3p, 4s)、Nb(4d, 5s, 5p)、Ga(3d, 4s, 4p)、Si(3s, 3p)和O(2s, 2p)。

在结构优化后，计算了CNGS的总态密度曲线和沿布里渊区高对称点方向的能带结构，计算结果如图2所示。

由图2可以看出CNGS晶体具有间接带隙结构特征，价带与导带之间的带隙值约为2.1eV。考虑到局域密度近似得到的带隙通常比实验值小^[8]，因此CNGS晶体的实际带隙 $\Delta E > 2.1$ eV。

图3列出的是CNGS中各元素的部分态密度曲线，分析可以看出，总态密度的低价带部分(-40 eV < E < -20 eV)只在-37.5735 eV出现一个孤立的峰，从部分态密度图中可以看出它主要由Ca的4s态构成，其他元素的电子态贡献几乎没有；价带的中部(-20 eV < E < -10 eV)，在-19.4853 eV, -17.8309 eV, -16.7279 eV, -13.3088 eV处出现四个峰。-19.4853 eV处峰主要由Ca的3p态构成；-17.8309 eV和-16.7279 eV主要由O的2s态组成，同时还少量的杂化了Ga的4s, 4p态和Si的3s, 3p态；-13.3088 eV处峰主要由Ga的3d态构成，同时还杂化了O的2s态；在高价带部分(-10 eV < E < 0 eV)，态密度曲线主要由O的2p态占据，此外Ga的4s和4p态，Si的3s和3p态，Nb的4d态也有少量的贡献；元胞的导带部分(0 eV < E < 10 eV)主要是由Nb的4d态与Ga的4s, 4p态构成，此外还杂化了Si的3s, 3p态和O的2p态。

由非线性光学理论可知，晶体的价带顶与导带底对晶体的非线性光学效应贡献最大^[9]，所以O的2p电子态和Nb的4d电子态的之间电子跃迁是CNGS晶体光学性质的主要来源。

从CNGS的态密度分析可以得出，处于A位的Ca元素对总态密度的贡献主要是在能带的低价带部分；

处于B位的Nb元素对总态密度的贡献主要是在能带的导带部分。从晶体各元素间的杂化程度来看，Ca与其它元素的杂化较少，Nb与Ga元素在导带部分杂化强

烈，Ga与O在价带部分的杂化作用比Si与O的杂化作用要强烈一些，这些特征在稍后的电荷密度图中将得到验证。

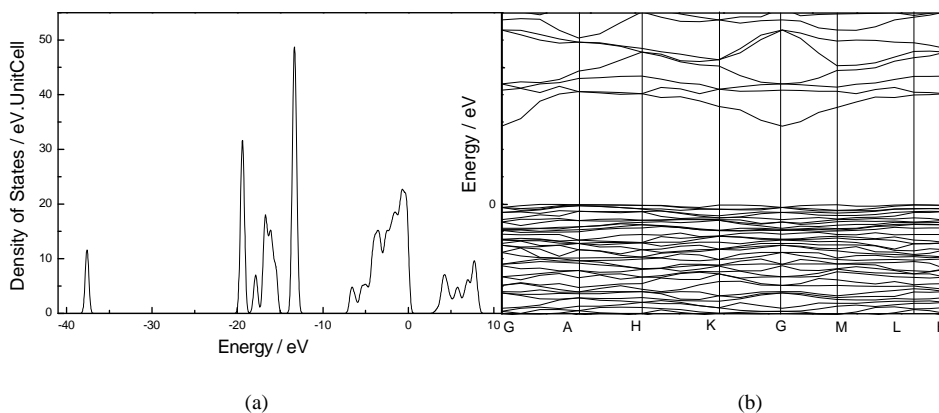


Fig.2. The band structure (a) and total DOS (b)of CNGS

图 2 CNGS晶体的能带(a)和总态密度图(b)

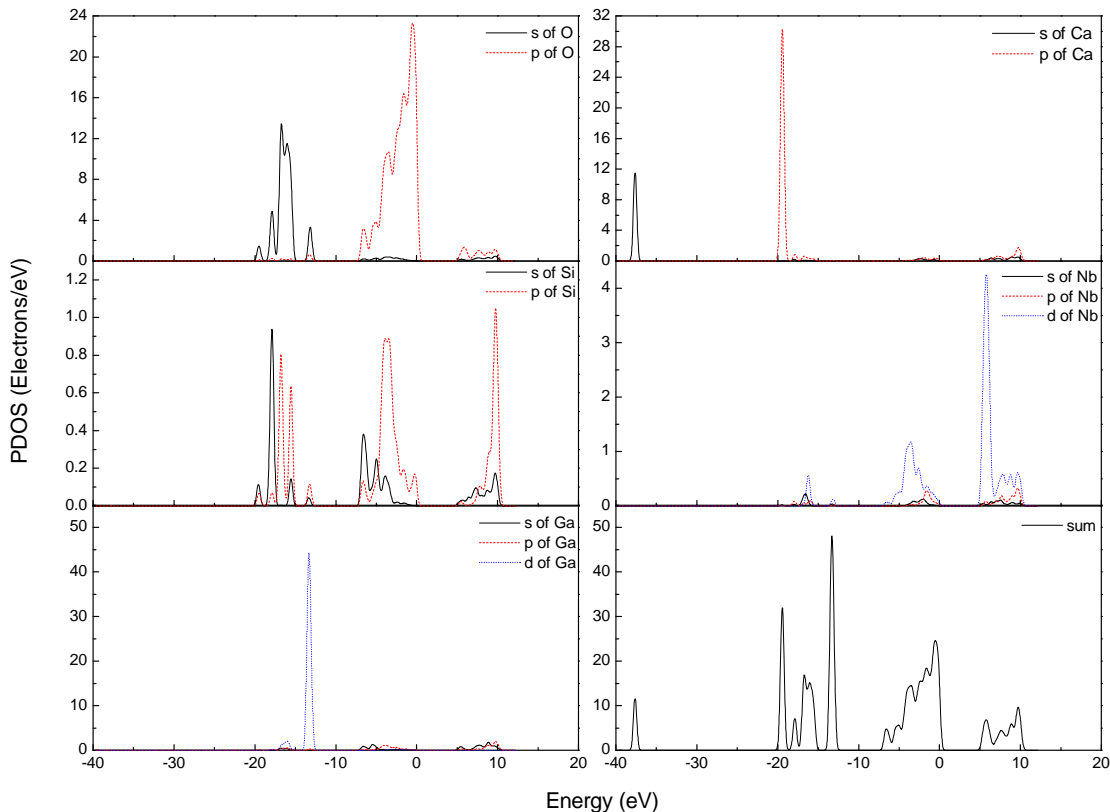


Fig. 3. The partial density of states (PDOS) of CNGS crystal.

图 3 CNGS各元素的部分态密度曲线

2.3 电荷密度

为了进一步观察CNGS晶体中电荷密度分布及原

子间成键特性，我们分别画出了A、B、C和D位的原子与其他阳离子和阴离子成键的电荷密度等值线图，如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出Ca与其它原子的重

叠相对较少，Ca-O重叠处电荷密度值最高只有 51 electron/nm³，而Nb-O重叠处电荷密度最高可达 121 electron/nm³，同时B位的Nb元素与C位的Ga元素存在较强的金属键，Ga-Nb重叠处电荷密度最大可达 81 electron/nm³。图 4(b)包含了C位的Ga-O键和D位的Si-O键，可以看出Ga-O键重叠处最大可达 201 electron/nm³，Si-O键重叠处最大可达 101 electron/nm³，Ga-O键的成键强度要明显高于Si-O键，这与上文态密度分析处的结果是一致的。

依据CNGS晶体的态密度和电荷密度等值线的分析我们发现CNGS晶体中的成键特性不是完全离子化的，在阳离子与氧离子之间存在共价键作用，其中Ga—O，Nb-O和Si—O的共价特性更为显著，而共价特性的增强可以改善晶体的压电特性^[10]。因此，对于具有CGG结构的晶体来说，通过阳离子置换（调整共价键特性）可以改善晶体的压电性能。

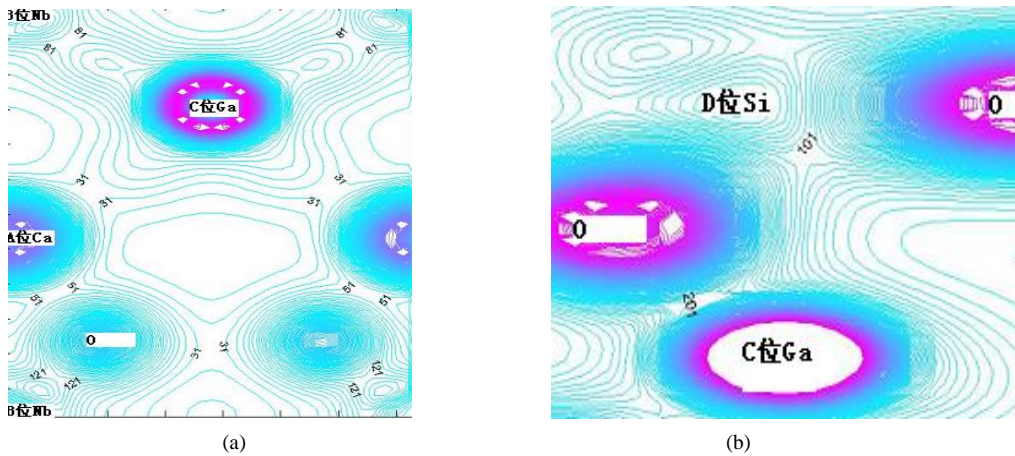


Fig. 4 Contour map of charge density of CNGS crystal (a:(101)surface; b:(110)surface)

图 4 CNGS 101 面(a)和 110 面(b)的电荷密度图

3. 声表面波特性

根据固体表面的声波传播理论，压电晶体基片上的声表面波传播特性的计算可以归结为在半无限大晶体边界条件下的Christoffel方程式的求解：

$$\begin{bmatrix} \Gamma_{11} - \rho v^2 & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} & \Gamma_{14} \\ \Gamma_{12} & \Gamma_{22} - \rho v^2 & \Gamma_{23} & \Gamma_{24} \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{23} & \Gamma_{33} - \rho v^2 & \Gamma_{34} \\ \Gamma_{14} & \Gamma_{24} & \Gamma_{34} & \Gamma_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \end{bmatrix} = 0 \quad (1)$$

式中 $\Gamma_{ik} = c'_{ijkl} l_j l_k$ ， $\Gamma_{i4} = e'_{kij} l_k l_j$ ， $\Gamma_{4k} = -\varepsilon'_{ik} l_j l_k$ ， l_i 由声表面波的传播方向决定， v 为声表面波的相速度， c' 、 e' 和 ε' 分别表示介质变换后的弹性劲度常数张量、压电常数张量和介电常数张量， ρ 为介质的密度， A_i 是声波的振幅。结合SAW边界条件和(1)式的求解就可以得出自由表面和金属表面的相速度 v_f 和 v_m 。

压电晶体的声表面波特性研究是基于晶体的各项材料常数的，表 1 给出了实验得到的CNGS晶体基于晶轴方向的材料常数^[11]。

不同的切型表面的材料常数是不同的，因此分析任意切型的声表面波特性时，首先要根据张量的变换法则将表 1 所示的沿晶轴方向的材料常数转换到相应的切割角度所对应的切型上。晶体的切割通常用欧拉角 (φ, θ, χ) 描述，其中 φ 和 θ 描述了切割面的角度， χ 描述了声波的传播方向。我们通常研究的 X 切、Y 切和 Z 切对应的欧拉角分别是 ($90^\circ, 90^\circ, 0^\circ \sim 180^\circ$)，($0^\circ, 90^\circ, 0^\circ \sim 180^\circ$) 和 ($0^\circ \sim 180^\circ, 0^\circ, 0^\circ$)。

由于目前最流行最有效的速度试算方法存在计算费时和计算乱点的缺点，对晶体声表面波特性的研究往往局限于 X, Y, Z 等少数几个切型。我们依据现有的计算理论，改进了计算程序，加快了求解速度，计算了 CNGS 欧拉角为 ($0^\circ, 0^\circ \sim 180^\circ, 0^\circ \sim 180^\circ$)

切型下的自由表面声波速度 V_f ，计算结果如图 5 所示，其中 Y 切，Z 切的声表面波速度如图 6 所示。

由图 5 可以看出，CNGS 晶体在欧拉角为 $(0^\circ, 0^\circ \sim 180^\circ, 0^\circ \sim 180^\circ)$ 的切型中，相速度大部分都不超过 3000m/s，且在局部存在明显的对称性。其中在 $(0^\circ, 40^\circ, 90^\circ)$ 切型周围速度最大为 3230.568m/s 的切型是 $(0^\circ, 40^\circ, 90^\circ)$ ，速度最小为 2760.35m/s 的切型是 $(0^\circ, 50^\circ, 90^\circ)$ ，

而传统的压电晶体石英的声表面波速度^[12]一般都在 3300m/s~4000m/s 之间，因此 CNGS 晶体非常适合于制作小型化的器件。

表 1 CNGS 的弹性常数 c_{ij} (10^{12}Nm^{-2})、压电常数、相对介电常数 ϵ_{ij} 和密度 ρ (g/cm^3)

Table 1 The elastic constants c_{ij} (10^{12}Nm^{-2}), piezoelectric constants e_{ij} (Cm^{-1}), Relative dielectric constants ϵ_{ij} and density ρ (g/cm^3) of CNGS

	c	c	c	c_{14}	c	c	e_1	e_1	ϵ	ϵ	ρ
	11	12	13		33	44	1	4	11	33	
C	1	7	7	-0.	2	4	-0	0.	1	2	4.
N	5	.	.	06	2	.	.3	4	7	7	12
G	.	4	4	36	.	0	35	3	.	.	44
S	5	4	2		6	5		9	8	9	

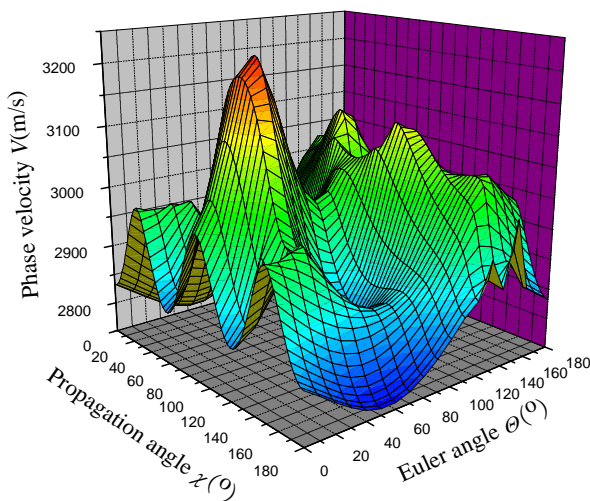


Fig 5 The phase velocity of CNGS at $(0^\circ, 0^\circ \sim 180^\circ, 0^\circ \sim 180^\circ)$ cut-types.

图 5 CNGS 晶体切型欧拉角为 $(0^\circ, 0^\circ \sim 180^\circ, 0^\circ \sim 180^\circ)$ 的相速度三维图

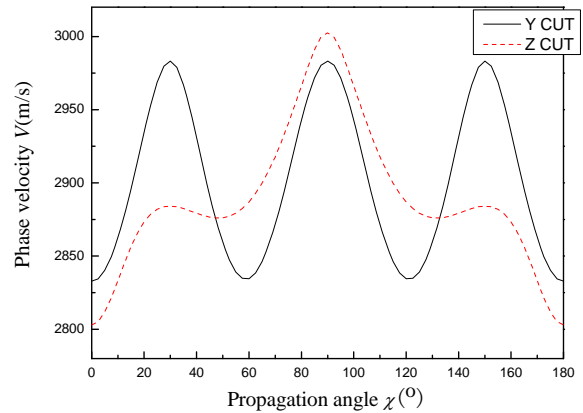


Fig 6 The phase velocity of CNGS at Y,Z cut-types.

图 6 CNGS 晶体 Y 切和 Z 切的相速度曲线

图 6 是从图 5 中截取的 CNGS 晶体 Y 切和 Z 切的相速度图，它们各传播方向的的声表面波速度都关于 $\chi=90^\circ$ 对称，这正好体现了 $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ 类晶体具有局部对称性的特点，并且这也大大减少了我们声表面波速度的计算量。

4. 结论

本文利用平面波赝势方法对 CNGS 晶体的能带结构、态密度和晶格常数等进行了第一性原理计算。能带结构的计算结果表明 CNGS 属于间接带隙晶体。总态密度和部分态密度分析表明，在 CNGS 晶体中，阳离子与氧离子之间杂化明显，存在显著的共价键作用，其中 C 位 (Ga-O 键)、B 位 (Nb-O 键) 和 D 位 (Si-O 键) 是晶体压电特性的主要来源。

改进了现有的理论和计算方法，加快了求解速度，利用编制的程序计算了二维旋转面内 CNGS 晶体的声表面波速度，大大拓宽了 CNGS 晶体切型的研究范围。计算表明 CNGS 晶体的声表面波速度大部分都不超过 3000m/s，具有声表面波速度低的优点。其中速度最大为 3230.568m/s 的切型是 $(0^\circ, 40^\circ, 90^\circ)$ ，速度最小为 2760.35m/s 的切型是 $(0^\circ, 50^\circ, 90^\circ)$ ，非常适于声表面器件的小型化制作。

References (参考文献)

[1] Xuzhong Shi, Duorong Yuan, XIn Yin, et al. Crystal growth and dielectric, piezoelectric and elastic properties of $\text{Ca}_3\text{NbGa}_5\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystal [J]. Journal of Crystal Growth, 2006,293:485-488.

[2] Bohmn J, Heimann R B, Hengst M, et al. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langansite

- structure: $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Nb}_0.5\text{O}_{14}$ (LGN) and $\text{La}_3\text{Ga}_5.5\text{Ta}_0.5\text{O}_{14}$ (LGT) Part I.J. Journal of Crystal, 1999,204:128-136.
- [3] Xuzhong Shi. Study on the growth and properties of CNGS and CTGS crystals[D]. Shandong Universty Doctoral Dissertation, 2007.
- [4] SUN Wei,HUANG Wen-qi,ZHOU Guang-gang,et al. Theory Study on the SAW Properties of CNGS and CTGS Piezoelectric Crystal.J.Journal of Synthetic Crystals,2008,37(3):107-112.
- [5] LI Liang-er, YU Hong-jie, SHEN Xiao-qun. et al. The Solutions of the Motion Equations of Decoupling Surface Acoustic Waves [J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators,2005,18(1):205.
- [6] CHEN Ge-lin, LE Guang-qi. Microwave Acoustics[M]. Beijing : Publishing House of Electronics Industry,1989.
- [7] JI Xiao-jun, HAN Tao, SHI Wen-kang. et al. LGS Piezoelectric Crystal and Theory Inverigation of It's SAW Properties [J]. Piezoelectric and Acousitics, 2006,26(2):135-138.
- [8] Rappe A M, Rabe K M , Kaxiras E, et al. Optimized pseudopotentials [J].Phys.Rev B, 1990 ,41:1227.
- [9] HAN Sheng-yuan. The study of the coordination complex nonlinear optical crystals by the Density Function Theory[D]. China University of Petroleum Masters Dissertation,2006.
- [10] Mamoru Kitaura, Keisuke Mochizuki,Yoshiyuki Inabe et al. Fundamental optical properties and electronic structure of langsite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ crystals [J]. Physical Review B ,2004,69: 115120.
- [11] Xuzhong Shi, Duorong Yuan, Xin Yin. et al. Crystal growth and dielectric, piezoelectric and elastic properties of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{SiO}_{14}$ single crystal [J]. Solid State Communication,2007,142:173-176.
- [12] WU An-hua, XU Jia-yue. Growth, Properties and SAW Applications of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ Single Crystals [J]. Journal of Sythetic Crystals, 2002,31:559.