

## Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (CNGS) 晶体的拉曼光谱分析

蓝建慧<sup>1</sup>, 卢贵武<sup>1\*</sup>, 王增梅<sup>2</sup>, 袁多荣<sup>3</sup>, 夏海瑞<sup>3</sup>

1. 中国石油大学(华东)物理科学与技术学院, 山东 东营 257061
2. 中国海洋大学材料科学与工程研究院, 山东 青岛 266003
3. 山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100

**摘要** 为了研究 CNGS 晶体的结构, 构造了 Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>2</sub>SiO<sub>12</sub> 和 Ca<sub>3</sub>NbGaSi<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 两个团簇模型, 对其构型进行优化并计算了振动频率。利用 Raman 光谱技术测量了该晶体的 Raman 光谱, 依据理论计算结果对测得的 Raman 光谱进行了指认, 讨论了 CNGS 晶体的层状结构和压电性能。

**关键词** Raman 光谱; CNGS 晶体; 商群

**中图分类号**: O782.5 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2006)05-0861-04

### 引言

为了满足通讯技术快速发展的需要, 高稳定性、高机电耦合系数的新型压电晶体材料一直是近年来材料科学研究的热点。最近, 一种新型晶体材料 Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (CNGS) 引起了人们的重视<sup>[1, 2]</sup>。研究发现, 该晶体与 LGS 晶体<sup>[3-8]</sup> 同构, 具有截止波长短、穿透性高、压电性好和低熔点等性质<sup>[1, 2]</sup>, 更适宜于制造大带宽滤波器和高稳定性谐振器。

光谱技术是研究晶体微观结构和各向异性、探索晶体生长机制和晶格缺陷的有力手段。本文利用 Raman 光谱技术测量了 CNGS 晶体的 Raman 光谱, 为了模拟该晶体, 构造 Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>2</sub>SiO<sub>12</sub> 和 Ca<sub>3</sub>NbGaSi<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 两个团簇模型, 并采用从头计算分子轨道方法进行了研究, 分析了 CNGS 晶体的结构与性能的关系。

### 1 理论计算

CNGS 晶体属于三角晶系, 32 点群, P321 空间群。该晶体的晶格常数为  $a=0.80873$  nm,  $c=0.49798$  nm<sup>[2]</sup>, 在不同文献中数据略有差异<sup>[1, 2]</sup>。CNGS 单晶的原胞中只含有一个分子式 Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub>, 即 23 个原子。为了模拟 CNGS 晶体, 构造了 Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>2</sub>SiO<sub>12</sub> 和 Ca<sub>3</sub>NbGaSi<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 两个团簇模

型, 并采用从头计算 UHF 方法进行优化, 计算的软件为 Gaussian98 程序包<sup>[9]</sup>。基组选择包含 Hay 和 Wadt 赝势的 lanl2dz, 该基组对元素周期表第二行的原子采用 D95 基组, 对第二行以上的原子采用 Los Alamos ECP 加 DZ。优化后的团簇模型见图 1, 对体系进行频率计算, 没有出现虚频。HF 方法由于忽略了电子相关效应, 误差较大, 取频率的修正因子为 0.89。表 1 给出了计算得到的频率、力常数和 Raman 活性, 并对 CNGS 晶体的频率进行了指认。

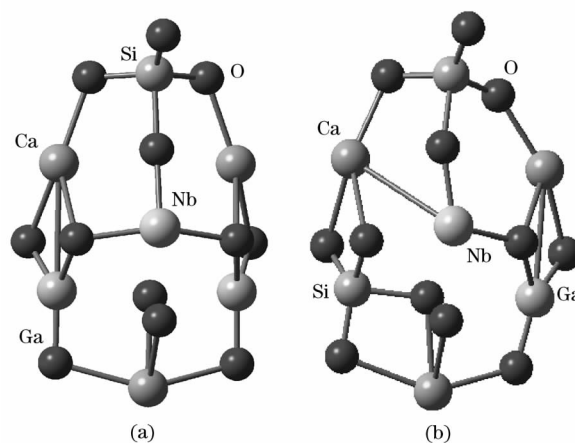


Fig. 1 The models of the optimized clusters  
(a): Ca<sub>3</sub>NbGa<sub>2</sub>SiO<sub>12</sub>; (b): Ca<sub>3</sub>NbGaSi<sub>2</sub>O<sub>12</sub>

收稿日期: 2004-12-23, 修订日期: 2005-08-27

基金项目: 山东省自然科学基金(Y2003A01)和石油科技中青年创新基金(04E7038)资助项目

作者简介: 蓝建慧, 女, 1979 年生, 中国石油大学(华东)物理科学与技术学院硕士研究生 \* 通讯联系人

**Table 1** The calculated vibration frequencies and force constants for CNGS crystal<sup>a</sup>

Calculated frequency	Observed frequency	Force constants	Raman activity	Symmetry species	Assignment <sup>b</sup>
121(119) <sup>c</sup>		0.30(0.34)	2.39(0.43)		
129(134)		0.25(0.27)	22.44(1.20)		
131(140)		0.30(0.35)	0.02(0.70)		
147(159)	149	0.60(0.52)	7.36(9.34)	<b>E(X)</b>	GaO <sub>3</sub> —Ca—SiO <sub>3</sub> bending
160(151)		0.41(0.35)	0.18(0.57)		
161(165)	165	0.51(0.55)	2.64(1.11)	<b>E(Y)</b>	GaO <sub>3</sub> —Ca—SiO <sub>3</sub> stretching
(173)		(0.61)	(0.61)		
178	182	0.68	1.16	<b>E(Y)</b>	GaO <sub>3</sub> —Ca—SiO <sub>3</sub> bending
189		0.56	1.35		
190(206)		0.54(0.56)	1.42(0.67)		
(217)		(0.73)	(2.81)		
227(225)	233	1.30(1.12)	6.58(8.47)	<b>E(Y)</b>	GaO <sub>3</sub> —O—GaO <sub>3</sub> bending
237		1.01	2.80		
241		1.27	42.35		GaO <sub>3</sub> —O—SiO <sub>3</sub> stretching
(242)	234	(0.95)	(2.72)	<b>E(X)</b>	GaO <sub>3</sub> —O—SiO <sub>3</sub> stretching
247(249)		0.90(1.22)	0.19(2.62)		
250(255)		1.19(1.07)	0.23(0.20)		
270(265)	269	1.13(1.19)	1.74(0.96)	<b>A<sub>1</sub></b>	GaO <sub>3</sub> —O—GaO <sub>3</sub> stretching
272		1.06	1.06		
282(281)	275	1.20(1.12)	0.10(1.63)	<b>E(X)</b>	GaO <sub>3</sub> —O—SiO <sub>3</sub> stretching
(290)		(1.38)	(1.60)		
301(299)		2.16(1.38)	3.21(2.70)		
(313)	316	(1.38)	(1.77)	<b>E(X)</b>	SiO <sub>4</sub> —Ca—SiO <sub>4</sub> stretching
333(344)	317	1.58(1.75)	14.39(6.03)	<b>E(Y)</b>	Ga—O stretching
348(346)		1.68(1.82)	1.53(4.61)		
363(354)		1.58(1.88)	14.39(6.03)		
366		1.97	9.35		
377	369	2.01	19.69	<b>A<sub>1</sub></b>	O—Ca—O stretching
(392)		2.23	0.97		
403(403)		2.15(2.13)	9.35(1.94)		
407(408)		2.17(2.32)	3.19(1.33)		
431(426)		2.33(2.31)	4.77(2.09)		
438(432)		2.74(2.54)	3.87(6.92)		
442		2.49	48.82		GaO <sub>3</sub> —Ca—SiO <sub>3</sub> stretching
(444)		(2.57)	(6.44)		
458(457)	463	2.96(2.87)	3.71(1.52)	<b>E(Y)</b>	O—Ga—O bending
459		2.67	0.15		
485(470)		2.98(2.82)	3.21(1.92)		
489(496)		3.62(3.91)	0.19(2.51)		
498(517)		3.61(3.97)	12.38(3.47)		
535(531)		3.60(3.53)	7.09(1.86)		
538(554)		3.83(4.28)	6.48(12.29)		
(569)		(4.27)	(4.11)		
581	583	4.46	37.04	<b>A<sub>1</sub></b>	O—Si—O bending
611		4.72	10.59		
617		4.98	0.75		
(618)	623	(5.01)	(11.83)	<b>A<sub>1</sub></b>	O—Ga—O stretching
643		6.05	1.49		
645		5.30	217.49		Ni—O stretching
656		6.15	84.69		O—Ga—O stretching
(673)	673	(5.77)	(5.16)	<b>E(Y)</b>	Ga—O stretching
(688)	686	(5.88)	(7.72)	<b>E(X)</b>	Si—O stretching
(706)		(7.35)	(3.19)		
727(701)		6.50(6.00)	60.82(70.10)		Si—O stretching

续表 1

(768)	786	(7.49)	(28.92)	$A_1$	Si—O stretching
774(776)		7.14(7.18)	12.19(8.34)		
823(816)		10.24(9.61)	9.97(10.48)		
(866)	885	(10.71)	(4.86)	$A_1$	O—Si—O stretching
948(953)		13.66(14.07)	11.83(6.55)		
(974)	988	(14.37)	(8.11)	$A_1$	Si—O stretching

<sup>a</sup> 力常数、谐振频率和拉曼活性的单位分别为  $\text{mdyne}/\text{\AA}$ ,  $\text{cm}^{-1}\text{t}$  和  $\text{\AA}^4/\text{AMU}$ ;

<sup>b</sup> 拉曼峰的近似指认; <sup>c</sup> 表中列出  $\text{Ca}_3\text{NbGa}_2\text{SiO}_{12}$  和  $\text{Ca}_3\text{GaSi}_2\text{O}_{12}$  的计算结果, 而括号内是  $\text{Ca}_3\text{NbGaSi}_2\text{O}_{12}$  的计算结果

选择对称中心作原点, 在第一布里渊区(BZ)的中心  $\Gamma$  点, 该点的波矢群即晶体的空间群  $P321$ 。根据结晶学国际表<sup>[10]</sup>和 32 点群的特征标表<sup>[11]</sup>, 在  $\Gamma$  点 CNGS 晶体具有  $A_1$ ,  $A_2$  和  $E$  三个对称类, 其中  $A_2$  没有 Raman 活性。相应的拉曼散射张量<sup>[11]</sup>如下

$$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}, \text{ and } \begin{bmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$A_1$                        $E(X)$                        $E(Y)$

对称类  $E(X)$  和  $E(Y)$  分别代表偶极矩取向为  $X$  和  $Y$  方向。所以, 测量 CNGS 晶体 Raman 光谱的实验配置确定如下

$$\begin{aligned} Y(ZZ)\bar{Y} &: A_1 \\ Y(XZ)\bar{Y} &: E(Y) \\ Z(YY)\bar{Z} &: A_1, E(X) \end{aligned}$$

## 2 实 验

CNGS 晶体由山东大学晶体材料国家重点实验室提供。样品的 Raman 光谱测量于室温下在 LABRAM 显微拉曼光谱仪上进行。采用氩离子激光器, 激发线波长为 514.53 nm, 功率为 100 mW, 谱线分辨率为  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , 精度为  $1 \text{ cm}^{-1}$ , 测量范围介于 100 和  $2000 \text{ cm}^{-1}$  之间。

图 2 是在测得的属于  $A_1$  对称类的 Raman 光谱图。在该配置下共测得 7 个 Raman 活性光学声子模, 其波数分别为 269, 369, 583, 623, 786, 885 和  $988 \text{ cm}^{-1}$ 。根据表 1,  $269 \text{ cm}^{-1}$  近似指认为不同  $\text{GaO}_4$  团簇间的相对振动, 其余振动模均指认为团簇内的伸缩或弯曲振动。

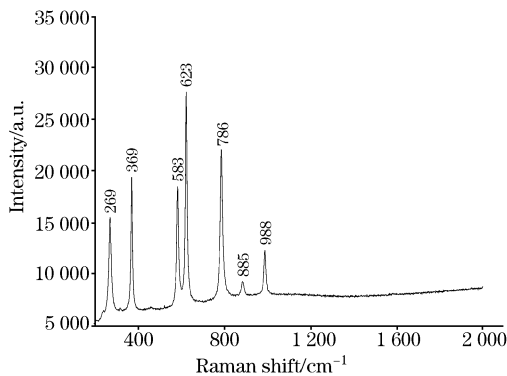


Fig. 2 Raman spectrum of CNGS crystal with scattering geometry configuration  $Y(ZZ)\bar{Y}$  corresponding to the symmetry species  $A_1$

图 3 是测得的属于  $E(Y)$  对称类的 Raman 光谱图。在该配置下观测到 8 个 Raman 活性光学声子模, 其波数分别为  $165, 182, 233, 317, 463, 582, 623$  和  $673 \text{ cm}^{-1}$ 。比较图 2 可以看出, 图 3 中的  $582$  和  $623 \text{ cm}^{-1}$  与图 2 中的  $583$  和  $623 \text{ cm}^{-1}$  分别为同一振动模。根据表 1,  $165$  和  $182 \text{ cm}^{-1}$  近似指认为  $\text{GaO}_3$  和  $\text{SiO}_3$  团簇间的相对振动,  $233 \text{ cm}^{-1}$  则指认为  $\text{GaO}_3\text{—O—GaO}_3$  弯曲振动。

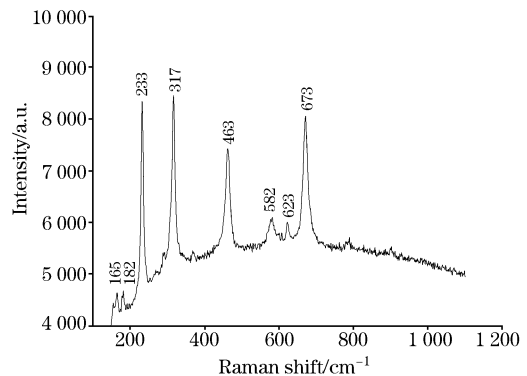


Fig. 3 Raman spectrum of CNGS crystal with scattering geometry configuration  $Y(XZ)\bar{Y}$  corresponding to the symmetry species  $E(Y)$

图 4 是测得的同时属于  $A_1$  和  $E(X)$  对称类的 Raman 光谱图。排除  $A_1$  对称类的振动模, 实验仅观测到 5 个属于  $E(X)$  对称类的 Raman 峰, 波数分别为  $149, 234, 275, 316$  和  $686 \text{ cm}^{-1}$ , 其指认结果见表 1。

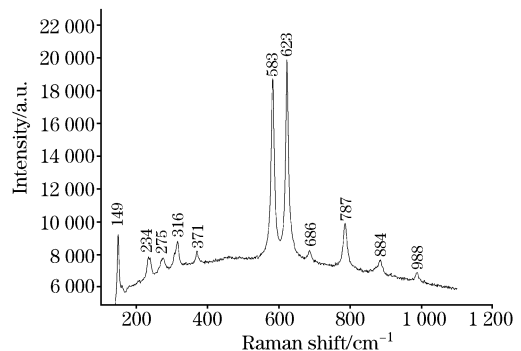


Fig. 4 Raman spectrum of CNGS crystal with scattering geometry configuration  $Z(YY)\bar{Z}$  corresponding to the symmetry species  $A_1$  and  $E(X)$

此外, 表 1 列出了计算得到 Raman 活性最高的几个频

率对应的振动模,如 241, 442, 645, 656 和 727(701) $\text{cm}^{-1}$  分别对应  $\text{GaO}_3\text{—O—SiO}_3$ ,  $\text{GaO}_3\text{—Ca—SiO}_3$ ,  $\text{Nb—O}$ ,  $\text{O—Ga—O}$  和  $\text{Si—O}$  伸缩振动。这些振动模活性较大,但在 Raman 光谱测量实验中未能观测到。

### 3 讨论

从表 1 可以看出,绝大多数  $E(X)$  和  $E(Y)$  对称类的振动模强度相对较弱,而  $A_1$  对称类的振动模大多具有中等以上强度,这与我们的实验结果及他人的计算结果<sup>[3]</sup>一致。比较力常数发现,  $\text{Si—O}$  和  $\text{Ga—O}$  伸缩振动以及  $\text{O—Si—O}$ ,  $\text{O—Ga—O}$  弯曲/伸缩振动的力常数都很大,这表明  $\text{SiO}_4$  和  $\text{GaO}_4$  四面体的内部相互作用很强。从表 1 还可以看出,  $\text{Ga}(\text{Si})\text{O}_3\text{—O—Ga}(\text{Si})\text{O}_3$  伸缩或弯曲振动的力常数明显比  $\text{Ga}(\text{Si})\text{O}_3\text{—Ca—Ga}(\text{Si})\text{O}_3$  振动的力常数大。根据上述分析可得出以下结论: CNGS 晶体为层状结构,相邻层依次由 Nb 和 Ca 离子联结。这个结论与实验结果一致。实际上, CNGS

晶体具有比 LGS 晶体更好的层状结构<sup>[3, 5]</sup>。因为在 CNGS 晶体中, Ca 占据了十面体位(3e),而在 LGS 晶体<sup>[5]</sup>中, La 占据该位置。由于 Ca 为二价离子而 La 为三价离子,所以与 LGS 相比, CNGS 中层间的相互作用较弱,这在一定程度上增强 CNGS 的各向异性。此外在 CNGS 中,十面体位(1a)主要由占绝大部分的 Nb 和微量的 Ga 占据,而在 LGS 中, Ga 同时占据十面体位和四面体位,这种结构差别也会导致其各向异性的增强<sup>[3]</sup>。

### 4 结论

本文用  $\text{Ca}_3\text{NbGa}_2\text{SiO}_{12}$  和  $\text{Ca}_3\text{NbGaSi}_2\text{O}_{12}$  两个团簇模型来模拟 CNGS 晶体,对上述团簇进行构型优化并计算其频率,从而得到团簇的 Raman 谱。依据理论计算的结果对实验观测到的 Raman 谱线进行了指认,通过分析确认 CNGS 晶体为层状结构。本文的工作表明,与以往的 LGS 型晶体相比, CNGS 晶体具有更好的各向异性和更优良的压电特性。

### 参 考 文 献

- [1] Wang Zengmei, Cheng Xiufeng, Yuan Duorong, et al. J. Cryst. Growth, 2003, 249(1-2): 240.
- [2] Kang Yong Ho, Jung I I Hyoung, Joo Kyung, et al. Journal of Ceramic Processing Research, 2001, 2(4): 170.
- [3] Lu G W, Li C X, Wang W C, et al. Phys. Stat. Sol. (b), 2004, 241(2): 439.
- [4] Kaminskii A A, Mill B V, Khodzhabagyan G G, et al. Phys. Stat. Sol. (a), 1983, 80: 387.
- [5] Bohm J, Heimann R B, Hengst M, et al. J. Cryst. Growth, 1999, 204(1-2): 128.
- [6] da Cunha M P, Fagundes S de A. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Control, 1999, 46: 1583.
- [7] Shimamura K, Takeda H, Kohno T, et al. J. Cryst. Growth, 1996, 163(4): 388.
- [8] ZHAO Peng, XIA Hai-rui, LU Gui-wu, et al(赵朋, 夏海瑞, 卢贵武, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(1): 71.
- [9] Frisch M J, Trucks G W, Scuseria H B, et al. Gaussian 98(Revision A. 9, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998).
- [10] Hahn T. The International Tables for Crystallography Vol. A: Space Group Symmetry. Reidel, Dordrecht, 1983.
- [11] ZHANG Guang-yin, LAN Guo-xiang, WANG Yu-fang(张光寅, 蓝国祥, 王玉芳). Lattice Vibration Spectroscopy, Edition II(晶格振动光谱学, 第 2 版). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2001.

## Raman Scattering Spectra of $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNGS) Crystals

LAN Jian-hui<sup>1</sup>, LU Gui-wu<sup>1\*</sup>, WANG Zeng-me<sup>2</sup>, YUAN Duo-rong<sup>3</sup>, XIA Hai-rui<sup>3</sup>

1. College of Physics Science and Technology, China University of Petroleum, Dongying 257061, China

2. Institute of Material Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China

3. National Laboratory of Crystal Material, Shandong University, Jinan 250100, China

**Abstract** The CNGS crystal belongs to the trigonal system, the 32 point group and the  $P321$  space group, which is the same as the LGS crystal. Its lattice constants are  $a=0.80873\text{ nm}$  and  $c=0.49798\text{ nm}$ . The primitive cell of the CNGS crystal contains only one formula unit (23 atoms). The vibration modes were measured with Raman spectroscopy technique, assigned with *ab initio* molecular orbit calculation method. In order to model the crystal, two clusters  $\text{Ca}_3\text{NbGa}_2\text{SiO}_{12}$  and  $\text{Ca}_3\text{NbGaSi}_2\text{O}_{12}$  were designed, and calculations were carried out on them. Their configurations were optimized, and the vibration frequencies were calculated with UHF method. By investigating the force constants and activities of the assigned Raman spectra, the structure of CNGS crystal was analyzed, and its layer structure and piezoelectric properties were confirmed. It is concluded that CNGS crystals have more excellent anisotropy and piezoelectric properties than LGS crystals.

**Keywords** Raman spectra; CNGS crystal; Factor group

\* Corresponding author

(Received Dec. 23, 2004; accepted Aug. 27, 2005)