



Title	Electronic band structures and optical properties of LiCaAlF <sub>6</sub> and LiYF <sub>4</sub> crystals as potential vacuum ultraviolet materials in equilibrium and high pressure conditions
Author(s)	Luong, Viet Mui
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/67047">https://doi.org/10.18910/67047</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## Abstract of Thesis

Name ( Luong Viet Mui )	
Title	Electronic band structures and optical properties of LiCaAlF <sub>6</sub> and LiYF <sub>4</sub> crystals as potential vacuum ultraviolet materials in equilibrium and high pressure conditions (真空紫外発光材料への応用に向けたLiCaAlF <sub>6</sub> 結晶・LiYF <sub>4</sub> 結晶の高圧下における電子バンド構造と光学特性に関する研究)

## Abstract of Thesis

Vacuum ultraviolet (VUV) wavelengths have a wide range of technological applications such as lithography, sterilization, surface modification, and materials processing. The available VUV light sources include discharge tubes, gas lasers, higher-order harmonic generation, and synchrotron radiation. However, these sources are either large in size or unstable, and industry requires a new, compact, and solid-state light source with high efficiency and high output power. Several studies have also shown that wide band gap fluoride compounds can be used as VUV light sources. Aside from the wide band gap energies, fluorides with direct band gap transitions are also needed to develop solid-state light emitting devices with appreciable emission intensities. Lithium calcium hexafluoroaluminate (LiCaAlF<sub>6</sub>, LiCAF) and lithium yttrium tetrafluoride (LiYF<sub>4</sub>, LiYF) are some of the fluoride materials that can be used as VUV laser host materials and short wavelength optical devices because of their high optical transmission down to the VUV region and low thermal lensing distortion. However, theoretical and experimental investigations of these fluoride crystals are still limited as of this moment. Previous calculations have underestimated the band gap energies, and experiments have not implemented different conditions such as varying pressure or sample temperature. Moreover, the optical properties of LiCAF and LiYF crystals such as absorption coefficient, refractive index, or transmission under high pressure are not yet investigated both theoretically and experimentally.

In this regard, we investigate the electronic band structures and optical properties of perfect LiCAF and LiYF crystals as potential VUV materials. Using optimized unit crystal volumes and equilibrium lattice constants, LiCAF and LiYF have been found to have an indirect band gap of 12.23 eV and a direct band gap of 11.09 eV, respectively. The band gap energies of these fluoride crystals are also observed to increase upon application of high pressure through uniform volume and uniaxial compressions. At a pressure of 110.10 GPa applied through uniform volume compression, the band gap of LiCAF shifts from an indirect band gap of 12.23 eV at equilibrium (0 GPa) to a direct band gap of 14.21 eV. On the other hand, LiYF crystal maintains its direct band gap of 11.9 eV under high pressure up to 50 GPa. The uniform and uniaxial compressions under high pressure are investigated not only to modify the band gap energy but also to find out the best conditions to obtain the maximum direct band gap for these two fluorides. Based on the theoretical and experimental results, it is more effective to apply pressure along the c-axis in order to increase the LiCAF and LiYF band gap energies. The optical properties such as refractive index, extinction coefficient, absorption coefficient, and reflectivity are also investigated at different pressures based on the real and imaginary parts of the dielectric function. The transmission spectra of these two fluoride compounds are calculated and are found to be in good agreement with experimental results.

With these results, this study will lead not only to the better understanding of the fundamental physical phenomena and underlying mechanisms involving wide band gap fluoride crystals but also to the development of new optical devices in the VUV region. By applying pressure, we can modify the band gap energies of the

fluorides, and the absorption coefficients and transmittances are shifted to higher energies. The findings feature a change in the electronic behavior and optical properties of the fluoride crystals with pressure. This investigation provides helpful insights toward the development of a solid-state and compact VUV light source based on LiCAF and LiYF crystals. High pressure compression can also be applied to other fluoride crystals to improve their properties toward VUV applications.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( Luong Viet Mui )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	千徳 靖彦
	副 査	教授	岸本 忠史
	副 査	教授	木村 真一
	副 査	准教授	渡辺 純二
	副 査	講師	有川 安信
	副 査	教授	猿倉 信彦

論文審査の結果の要旨

本論文では、真空紫外発光材料への応用を見据え、候補材料のフッ化物結晶についてハイブリッド汎関数法による密度汎関数理論を用いて、特に超高圧下でのバンド構造および光学特性の計算を行っている。更に、計算の実証の第一歩としてレーザー圧縮 X 線結晶構造解析を行い、超高圧下における構造変化を実験的に解析している。第 1 章では、研究の背景を概観している。まず、真空紫外光源の重要性、現状の光源の問題点、本研究の対象とする LiCaAlF6 結晶および LiYF4 結晶の利点について述べている。加えて、これら 2 つの結晶について、主にレーザー材料としての研究の歴史を整理した後、バンドギャップエンジニアリングの手法として「高圧付加」の優位性を説明している。最後に、真空紫外発光材料探索の為に、高圧を適応した LiCaAlF6 結晶および LiYF4 結晶の理論計算の必要性を述べている。

第 2 章では、実際の理論計算で用いた各種理論について纏めている。まず、多体電子系の電子状態を求める為の、最も有効な手法として密度汎関数理論 (DFT) について解説している。次に、精度の高い局所密度近似法として密度勾配近似 (GGA) や、ハイブリッド汎関数法の一つである PBE 汎関数について解説し、各種汎関数による理論値と実測値について纏めている。更に、実際の計算ツールとして、これら理論を内包したソフトウェア (VASP) について解説している。最後に、これらの理論を用いたバンド構造・光学特性 (屈折率・吸収率・透過率) の計算法について述べている。特に、光学特性を求めるにあたり、本研究では GW 汎関数を採用している。

第 3 章では、LiCaAlF6 結晶のバンド構造および光学特性の計算結果について述べている。結晶構造の最適化、バンド構造、電子密度分布を計算した結果、バンドギャップは実験値と非常に近い 12.23eV (間接遷移) となり、計算の妥当性を証明している。LiCaAlF6 結晶に関する屈折率や吸収係数の理論計算は初めての試みである。また、本研究独自の試みとして、圧力による等方圧縮、1 軸圧縮でそれぞれ計算を行った結果、特に等方圧縮 (110.10Gpa) において、バンドギャップが直接遷移の 14.21eV と変化する事を明らかにした。この結果は、特殊条件下ではあるものの、真空紫外 LED の実現可能性を示唆している。

第 4 章では、実際に圧力印加した LiCaAlF6 結晶の構造を解析している。具体的には、圧縮用レーザーと同期した放射光からの X 線パルスにより、ラウエパターンを撮影し、ns オーダーの圧縮ダイナミクスを捉えている。圧縮は、約 11GPa で a 軸・c 軸方向の 2 種類で行われている。構造解析により、a 軸方向が最大 93.4%に圧縮される一方、c 軸方向は最大 91.8%まで圧縮される、つまり c 軸方向の方が圧縮されやすい事を示している。この結果は、第 3 章の 1 軸圧縮での格子定数計算結果と良い一致を示しており、計算の妥当性を裏付ける結果となっている。

第 5 章では、LiYF4 結晶について、第 3 章と同様の計算を試みている。50GPa の高圧下ではバンドギャップが 11.09GPa から 11.86GPa に増し、c 軸より a 軸の方が高圧下での圧縮率が大きい等の結果が得られている。

以上のように、本論文は、高圧付加によるバンドギャップエンジニアリングをフッ化物結晶に適応し、密度汎関数理論と各種近似を用いて各物性の予測したものであり、実験の面からも計算の妥当性が保証されている。特に、高圧条件で、間接遷移型から直接遷移型に変化する LiCaAlF6 結晶の例は、理学的にも非常に興味深い上に、将来的な真空紫外 LED への道筋という点で、工学的・産業的にも有意義な結果と言える。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。