

Title	リチウムの半導体化
Author(s)	松岡, 岳洋; 清水, 克哉
Citation	大阪大学低温センターだより. 2009, 146, p. 7-9
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/12754">https://hdl.handle.net/11094/12754</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# リチウムの半導体化

極限量子科学研究センター 松岡 岳洋、清水 克哉（内線6677）

## 1. はじめに

リチウム (Li) は常圧力下では最も軽く典型的な金属で、その電子状態は自由電子模型でうまく説明できる。このリチウムを圧縮下に置くと、原子間距離が縮まり、電子状態密度が増大して、さらに理想的な金属になりそうである。また、結晶構造はより高い対称性を持つようになると直感的には予想される。しかし、Li の物性は高い圧力下で自由電子模型から大きく外れていく。Neaton と Ashcroft は、100 GPa 近い圧力下で近接する原子同士が対を形成すること、原子間距離が縮まることで 2s 電子が格子間に押し込められて局在するようになること (金属半導体転移) を予測した<sup>[1]</sup>。実験的には結晶構造がより対称性の低い構造へ転移 (約 40 GPa、fcc → hR1 → cI16) することが確認されている<sup>[2]</sup>。

また、圧力下で約 20 K と元素としては 2 番目に高い超伝導転移温度 ( $T_c$ ) をもち、その圧力依存性は非常に複雑であることが報告されてきた。

圧力誘起金属半導体転移が実際に起こり得るのか、起こり得るならどのような物性を持つのかに関心もたれる。本研究では高密度状態にある Li の電氣的・構造的性質を明らかにすることを目的として、超高压低温下電気抵抗測定と X 線回折測定実験を行った。X 線回折と電気抵抗を同時に測定することで結晶構造と電氣的性質の圧力変化を明確に関係つけることを可能にした。

## 2. 実験方法

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) と冷凍機を組み合わせ、高压低温下で実験を行った。図 1 にダイヤモンドアンビルセル内で行う電気抵抗測定のセットアップを示す。ガスケ

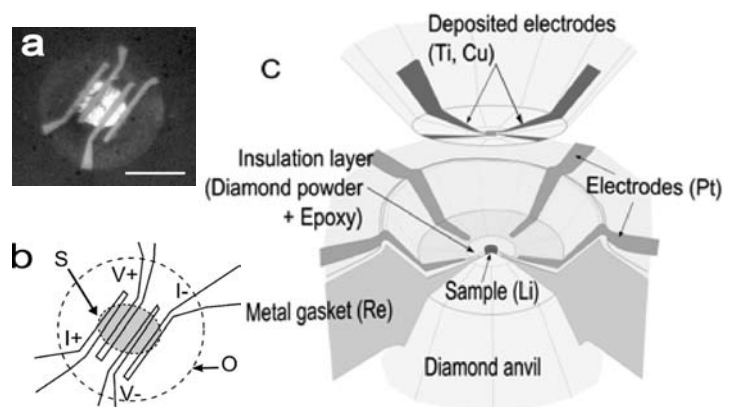


図 1. ダイヤモンドアンビルセル内での電気抵抗測定

a: ダイヤモンドアンビルを通して見た、試料とアンビル上に蒸着された電極。スケールバー; 100  $\mu$ m。b: a のイラスト。S は試料 (Li)、O はアンビルの輪郭を現す。c: DAC 内に配置されたガスケット、電極の断面図

ットにはダイヤモンドパウダーとエポキシの混合物を用いた。ダイヤモンドアンビル上に蒸着形成した微細電極を用い、4端子法での電気抵抗測定を可能にした。圧力はダイヤモンドアンビルのラマン散乱測定をおこない、光学フォノンモードの圧力シフトを基に決定した<sup>[3]</sup>。圧力媒体は使用していない。本実験において実験的困難となる点は、Liを室温付近の比較的‘高温’で圧縮しようとする、ダイヤモンドアンビルにLiが侵入し、アンビルを破壊してしまうことである。これが、Liの超高压物性に関する先行研究が少数しかなかった理由のひとつである。本研究ではDACに封入した試料を冷凍機で25 K以下に冷却してから加压を行うことで、これらの問題を克服することができた。

### 3. 結果と考察

25 Kにおける電気抵抗率 $\rho$ の圧力依存性を図2に示す。圧力の増加とともに $\rho$ は連続的に増大し、70 GPa以上で急激な増大（4桁）を示した。各圧力における $\rho$ の温度依存性を図3に示す。70 GPa以下の圧力では金属的な温度依存性と超伝導転移が観測された。78 GPa以上の圧力では負の温度依存性（ $d\rho/dT < 0$ ）が観測され、Liが半導体に転移したことが確かめられた。

X線回折測定において、X線回折スペクトルの変化から70 GPa以上の圧力で2つの超高压相（それぞれLi-VI、Li-VIIと命名）が存在することを見出した。結晶構造の同定には至らないものの、70 GPa以上で2つの高压相の出現の可能性を示唆した最近のRaman散乱測定実験の結果と一致する。

つまり、X線構造解析と電気抵抗測定の結果を合わせてみると、fcc、*hR1*、*cI16*、Li-VI相では金属的で超伝導転移し、Li-VII相は半導体であり、超伝導しないことが観測された。図4に同じ温度圧力条件下で撮影したLiの写真を示す。Liを封じているレニウム（金属）の金属光沢が圧力下でほとんど変化しないのに対して、リチウムのそれは80 GPa以上で著しく減少している（試料中央部）ことがわかる。本研究において、Liについて初めての圧力誘起半導体転移の明確な実験的証拠がもたらされた。

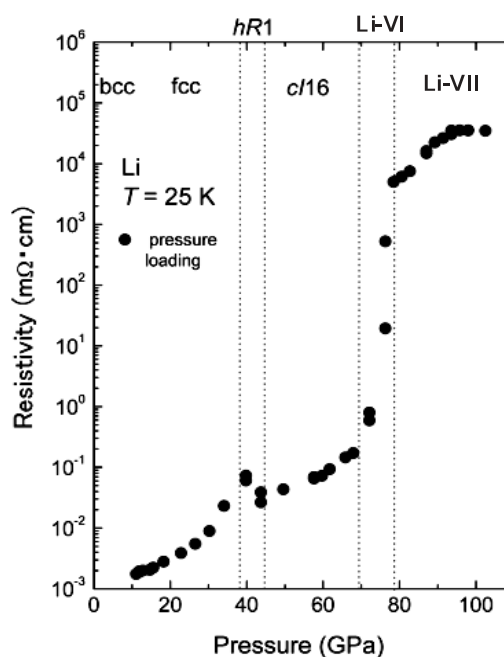


図2. Liの電気抵抗率 $\rho$ の圧力依存性

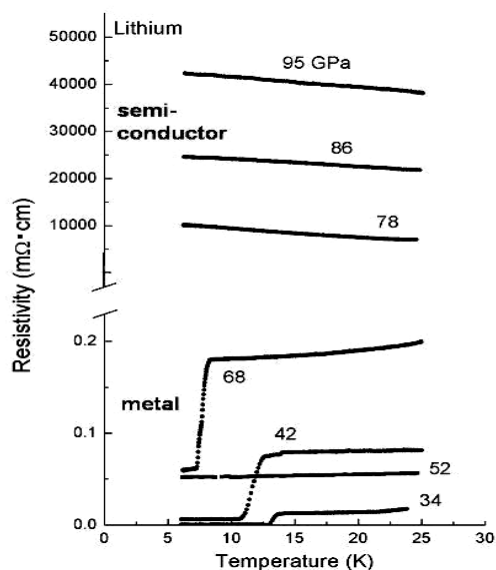


図3. Liの電気抵抗率 $\rho$ の温度依存性

以上より Li の温度圧力相図が図 5 のようにもとまった。超伝導転移温度の複雑な圧力依存性も fcc 構造において上昇、最高値をとった後、*hR1* への構造相転移に向かって減少、*cI16* 構造において  $T_c$  は再び上昇し、Li-VI 相に転移後、 $T_c$  は減少することが明らかになった。このように、Li における電気的・構造的性質の特徴的な圧力相図を得ることが出来た。以上の結果の詳細については参考文献 [4] を参照されたい。

最近、同じアルカリ金属であるナトリウム (Na) について、190 GPa 以上の高圧力下で金属光沢を失って透明化することが報告され、Na も Li と同様に圧力誘起金属半導体転移を起こすことが示された [4]。いわゆる「単純」な金属である Li や Na が圧縮下で半導体に転移する事実は、我々が大気圧下で見ている物性は、物質のもつほんの一面に過ぎないこと、そして圧縮下では直感的には予想もできないような多彩で新奇な物性が現れることを確認させ、超高压物性研究への更なる興味を沸かせるものである。

## 参考文献

- [ 1 ] J. B. Neaton and N. W. Ashcroft, Nature 400, 141 (1999).
- [ 2 ] M. Hanfland *et al.*, Nature 408, 174 (2000).
- [ 3 ] Y. Akahama and H. Kawamura, J. Appl. Phys. 96, 3748 (2004).
- [ 4 ] T. Matsuoka & K. Shimizu, Nature 458, 186 (2009).
- [ 5 ] Y. Ma *et al.*, Nature 458, 182 (2009).

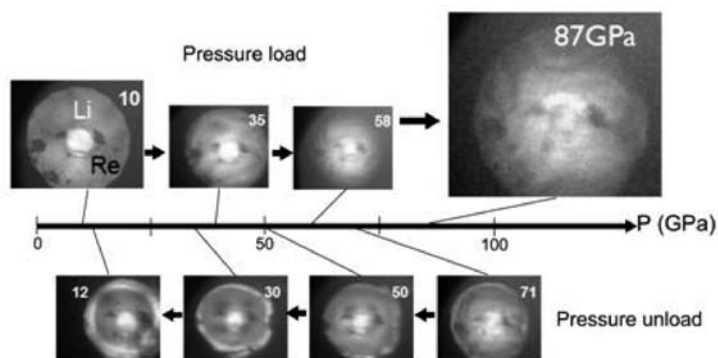


図 4. 圧力下にある Li の様子。上段：加圧過程、下段：減圧過程。

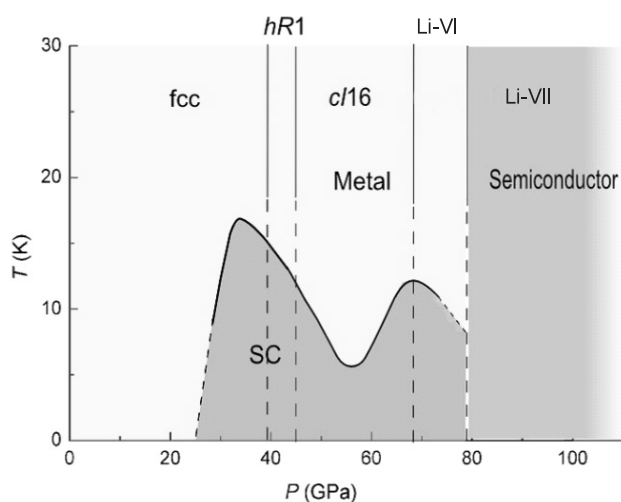


図 5. Li の温度圧力相図