

# 自在に姿を変えるプラチナビスマス化合物における超伝導転移温度の上昇

## [1] 要旨

プラチナビスマス化合物  $\text{PtBi}_2$  は、様々な結晶構造を示す。この構造不安定性を利用した物質開発・物性開拓が行われ、化学置換による極性非極性構造相転移とそれに伴う超伝導転移温度の上昇が発見された。超伝導転移温度は、系が相境界に近づくにつれて上昇した。これらは、超伝導体開発、および、超伝導転移温度上昇に取り組むための新たな指針につながる成果である。

## [2] 本文

$\text{MX}_2$  で表される化合物は、周期表の元素の組み合わせ方次第で、ファンデルワールスギャップを持つ層状構造や、原子ダイマーや原子ネットワークを持つ構造など、多種多様な結晶構造を示す。これは  $M$  と  $X$  のバンドのエネルギーや充填の状況に依存して構造が変化するためであり、その点において  $\text{PtBi}_2$  の Pt と Bi の組み合わせは極めて絶妙である。図 1 に示すように、この化合物では、温度が低い方から高い方に向けて、 $\alpha\text{-PtBi}_2$  ( $Pbca$ ,  $D_{2h}^{15}$ , No. 61)、 $\beta\text{-PtBi}_2$  ( $Pa\bar{3}$ ,  $T_h^6$ , No. 205)、 $\gamma\text{-PtBi}_2$  ( $P\bar{3}$ ,  $C_{3i}^1$ , No. 147)、 $\delta\text{-PtBi}_2$  ( $Pnmm$ ,  $D_{2h}^{12}$ , No. 58) の順に構造が変化する[(空間群のヘルマン・モーガン記号, シェーンフリース記号, 通し番号)]。さらに、 $\gamma'\text{-PtBi}_2$  ( $P31m$ ,  $C_{3v}^2$ , No. 157) の構造も知られている。同族の元素で構成される  $\text{PtP}_2$ 、 $\text{PtAs}_2$ 、 $\text{PtSb}_2$  が対照的に  $\beta\text{-PtBi}_2$  と同じ構造しかとらないため、 $\text{PtBi}_2$  が様々な構造を示すことは非常に興味深い。

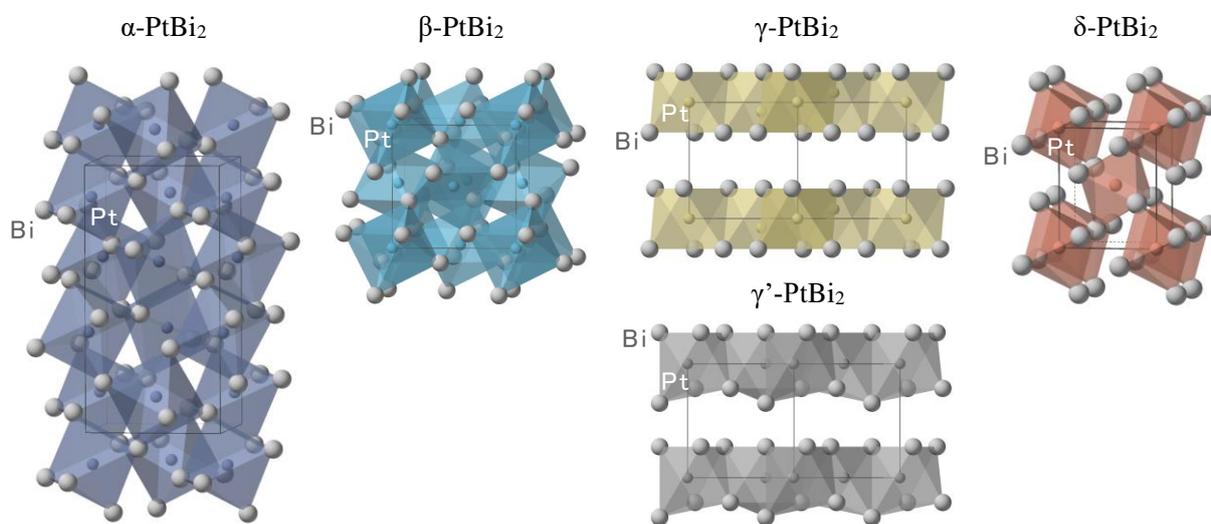


図 1.  $\text{PtBi}_2$  の結晶構造

最近、大阪大学大学院理学研究科、大阪大学低温センター、広島大学大学院先進理工系科学研究科のメンバーを中心とする研究グループは、自在に姿を変える  $\text{PtBi}_2$  の構造に不安定性があることに気づき、化学置換による新たな結晶構造の生成とそれに伴う新奇物性の発現を目的とした研究を進めていた。その結果、上下が区別される極性構造の  $\gamma'\text{-PtBi}_2$  ( $P31m$ ) において Bi の一部を Se あるいは Te で置き換えると、極性のない結晶構造が安定化して超伝導転移温度が劇的に上昇することを発見した。超伝導転移温度は極性構造との相境界に近づくにつれて上昇した。この成果は、JPSJ の 2022 年 3 月号に掲載された。

$\gamma'$ -PtBi<sub>2</sub> ( $P31m$ )は、PtBi<sub>2</sub>層が積層した層状構造を持つ[図 2(左)]。PtBi<sub>2</sub>層を形成する PtBi<sub>6</sub>八面体は歪んでおり、3つある Bi サイトのうち2つが層と垂直な方向へシフトしている。これにより、構造の上下が区別される極性が生じている。Bi を Se あるいは Te で部分置換すると Bi サイトのシフトが消失し、上下に区別のない非極性構造( $P\bar{3}m1$ ,  $D_{3d}^3$ , No. 164)が安定化する[図 2(右)]。この構造相転移に伴って超伝導転移温度が 0.6 K から 2.4 K へ上昇し、さらに、超伝導転移温度は相境界に近づくにつれて上昇する[図 2(中)]。

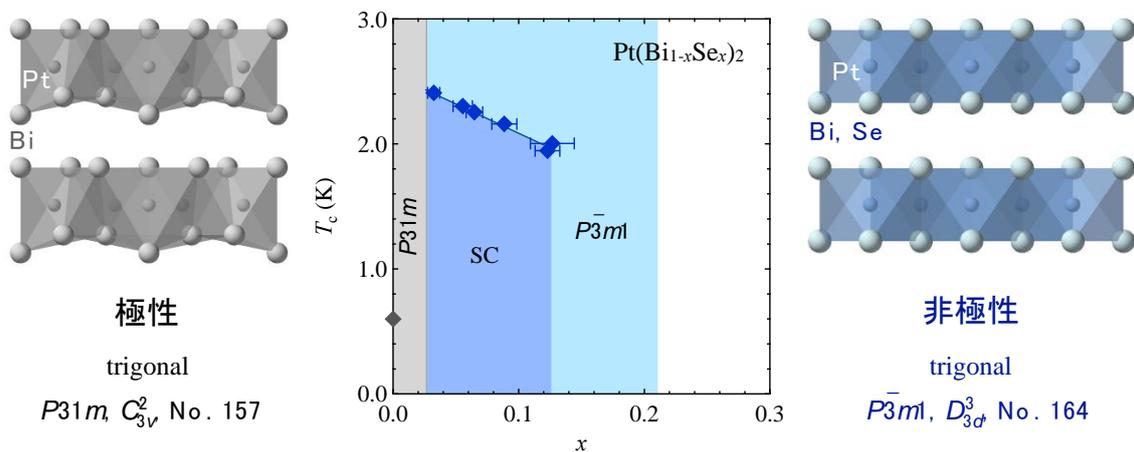


図 2. (左) PtBi<sub>2</sub>の極性構造、(中) Pt(Bi<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>2</sub>の超伝導転移温度  $T_c$ 、(右) Pt(Bi<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>2</sub>の非極性構造

構造相転移の近くで結晶構造が柔らかくなり格子が揺らぐと、超伝導転移温度が上昇する。これは BCS 理論による予言であり、確かにそのような化合物が見つかっている。一方、極性非極性構造相転移の近くでは、結晶構造が柔らかくなって格子が揺らぐと極性も揺らぐ。これが超伝導に与える効果については未解明であり、現在、BCS 理論の先を開拓する研究が盛んに行われているところである。同グループは、極性非極性構造相転移の近くで超伝導転移温度が上昇する新たな化合物を提示した。さらに、超伝導転移温度が変化する理由として、極性構造とスピン軌道相互作用に由来するフェルミ面のスピン分裂と超伝導ギャップが競合している可能性を指摘した。これらの成果は、今後の超伝導体開発、および、超伝導転移温度上昇に取り組むための新たな指針となり得る。同グループは、この種の化合物が見せる構造不安定性を利用すれば、さらに新しい構造を派生させることが可能であると考えている。今後の研究の展開に注目したい。

原論文 (2022 年 2 月 8 日公開済)

[Enhanced Superconductivity in Close Proximity to Polar-Nonpolar Structural Phase Transition in Se/Te-Substituted PtBi<sub>2</sub>](#)

Kensuke Takaki, Mayu Yamamoto, Masamichi Nakajima, Tetsuya Takeuchi, Hoang Yen Nguyen, Minoru Nohara, Yasuhiro Kishioji, Takahiro Fujii, Kentaro Yoshino, Shigeki Miyasaka, and Kazutaka Kudo, J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 034703 (2022).

<情報提供：工藤 一貴 (大阪大学大学院理学研究科)>