

配信先：文部科学記者会、科学記者会、共同通信 PR ワイヤー、大阪科学・大学記者クラブ、兵庫県政記者クラブ、中播磨県民センター記者クラブ、西播磨県民局記者クラブ、島根県政記者会、島根大学関係報道機関



2024年3月18日

東京都立大学法人 東京都立大学

公益財団法人高輝度光科学研究センター



国立大学法人島根大学

学校法人日本大学

冷却すると膨張する不思議な超伝導体を開発！ ～熱サイクルに強い超伝導素子の開発に理想的な材料～

1. 概要

世の中に存在する多くの物質は冷却すると縮み、逆に加熱すると膨張します。これを正の熱膨張と呼びます。これらとは逆の性質を示す「負の熱膨張材料」が稀に存在し、温度変化をしても熱伸縮しない材料の開発に貢献します。

東京都立大学大学院理学研究科物理学専攻の水口佳一准教授、渡邊雄翔大学院生、高輝度光科学研究センター一回折・散乱推進室の河口沙織主幹研究員、島根大学総合理工学部の臼井秀知助教、物質・材料研究機構 (NIMS) の松本凌研究員、日本大学文理学部物理学科の高橋博樹教授らの研究チームは、遷移金属ジルコナイド超伝導体 CoZr_2 に圧力をかけることで、体積熱膨張率が負になることを見出しました。高圧下 X 線回折実験は大型放射光施設 SPring-8[1] の BL10XU にて行い、温度と圧力を精密に制御しながら測定を行うことで、高圧下での熱膨張係数評価という難しい実験に成功しました。本研究成果は、負の熱膨張やゼロ熱膨張を示す超伝導体の開発指針を与えるものです。

本研究成果は、3月14日（現地時間）付けで Wiley が発行する英文誌 *Advanced Electronic Materials* に発表されました。本研究の一部は、科学研究費補助金海外連携研究（研究代表：水口佳一、課題番号：23KK0088）と東京都高度研究（研究代表：水口佳一、課題番号：H31-1）の支援を受けて行われました。

2. ポイント

- ・ 高圧下で温度調整をしながら放射光 X 線回折を行い、線熱膨張係数および体積熱膨張係数の圧力依存性評価に成功した。
- ・ CoZr_2 超伝導体の体積熱膨張係数を様々な圧力下で測定した結果、2.9 GPa 以上の高圧力下で負の体積熱膨張が観測された。
- ・ c 軸（結晶格子[2]の一軸）方向の巨大な負の線熱膨張係数は高圧印加の影響を大きく受けず、a 軸方向の正の線熱膨張係数が高圧印加で大きく抑制されるために、体積熱膨張が負に転じることがわかった。

3. 研究の背景

多くの物質は冷却すると縮み、加熱すると膨張します。これを正の熱膨張と呼びます。物質の結晶格子に沿った一軸的な熱膨張の性質は、線熱膨張係数（a軸方向の場合は α_a ）[3]によって評価され、格子体積の熱膨張の性

質は体積熱膨張係数 (β) [4]によって評価されます。これらの熱膨張係数が負になる、すなわち冷却すると膨張するような場合を負の熱膨張と呼びます。さらに、温度変化によって熱膨張しない材料をゼロ熱膨張材料とよび、インバー合金[5]が有名です。また、負の熱膨張材料と正の熱膨張材料からなる複合材料を作製することで、ゼロ熱膨張を実現することも可能であり、位置の精度が求められる光学デバイスなどの高性能化に重要な材料です。このような異常熱膨張を示す材料は絶縁体が多い上に、インバー合金のような金属は珍しく、さらに超伝導[6]を示す異常熱膨張材料は未開拓の領域です。異常熱膨張を示す超伝導材料を開発できれば、ジョセフソン素子[7]等の超伝導素子において熱サイクル[8]による劣化が起きない高耐久性素子の開発が可能になります。

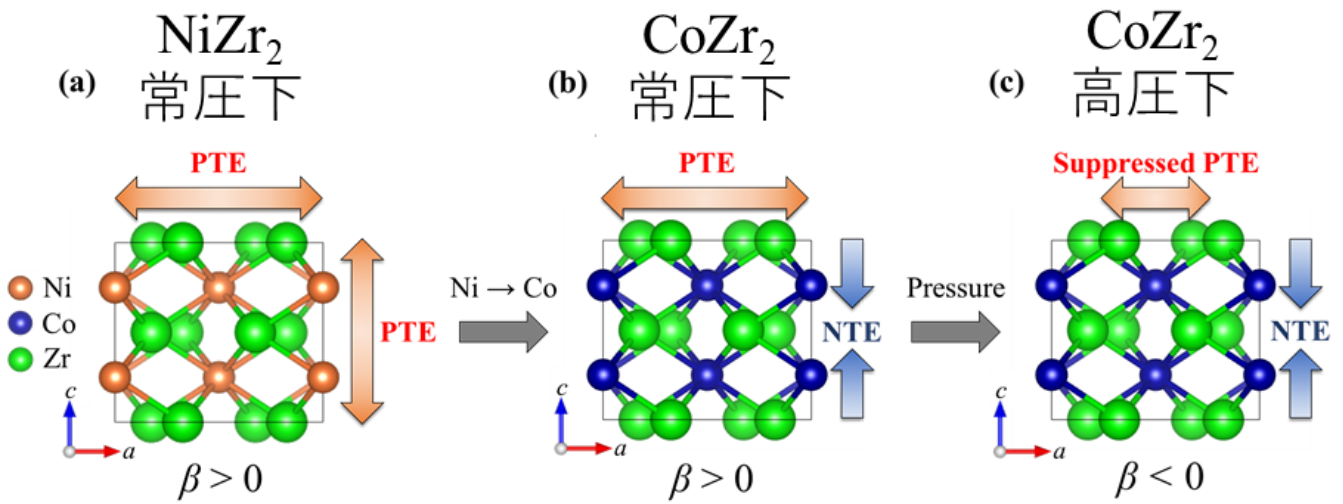
水口准教授らのグループは、2022年にCoZr₂超伝導体が結晶のc軸方向に一軸的な負の熱膨張を示すことを見出しました (Y. Mizuguchi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 91, 103601 (2022).)。CoZr₂系 (正方晶系CuAl₂型構造) のいくつかの物質では、a軸方向は正の熱膨張を示し、c軸方向に負の熱膨張が観測されます。2023年にはCoサイトをNiで部分置換することで、c軸の線熱膨張係数を負から正にスイッチングすることにも成功しました (Y. Watanabe et al., Sci. Rep. 13, 1008 (2023).)。しかし、どのような遷移金属サイトの元素置換を行っても、体積熱膨張係数 β は正のままでした。

4. 研究の詳細

図1に本研究成果の概念図を示します。図1(a)と(b)はNiZr₂とCoZr₂の常圧下での線熱膨張係数を表しています。NiZr₂はa軸c軸ともに正の熱膨張 (図中のPTE) を示すのに対し、CoZr₂はc軸方向に負の熱膨張 (図中のNTE) を示し、a軸に関しては正の熱膨張です。この違いは以前の研究から、格子定数比c/aの変化と関連していることがわかっています。本研究では、このCoZr₂に対してダイヤモンドアンビルセルを用いて高圧を印加し、その状態で放射光X線回折[9]を様々な温度条件で行うことで、熱膨張係数評価を達成しました。高圧下X線回折実験はSPring-8のBL10XUにて行いました。格子定数は圧力にも温度にも依存するため、測定中に圧力および温度を一定に保つ必要があります。そこで、バンドヒータによるセル加熱を慎重に行い、X線回折前後での圧力モニタリングを行い、信頼性の高いデータのみを用いて熱膨張係数の圧力依存性を評価することに成功しました。その一例を図2(a)に示します。体積熱膨張係数は $\beta = 2\alpha_a + \alpha_c$ から評価しました。

図2(b)に熱膨張係数の圧力依存性を示します。a軸方向の線熱膨張係数は、2.9 GPaの加圧によって常圧時の半分以下に減少します。さらに加圧すると線熱膨張係数が減少する傾向を示しました。一方、c軸方向に関しては、線熱膨張係数が大きな負の値を維持しました。その結果、体積熱膨張係数が負の値に転じました。今回の測定では室温以上での測定のみのため、低温でどのような熱膨張係数を示すかは未解明ですが、CoZr₂などの遷移金属ジルコナイドは低温から高温まで同様の熱膨張特性を示すことが常圧下実験で確認されているため、今回観測した負の体積熱膨張は低温でも維持されると考えています。今後、低温高圧下での精密な熱膨張係数評価を行うことでその確証が得られます。

本研究では、高圧下電気抵抗測定から、体積負の熱膨張が発現する圧力領域でもCoZr₂が超伝導体であることを確認しました。さらに、理論計算から、CoZr₂のa軸およびc軸方向の伸縮しやすさや電子密度分布の変化も検証しました。今後、Co-CoおよびCo-Zr結合の特徴を詳細に研究することで、新物質開発の指針が得られることが期待されます。



PTE: 正の熱膨張 (positive thermal expansion)
NTE: 負の熱膨張 (negative thermal expansion)

図1. (a, b) NiZr_2 と CoZr_2 の常圧下線熱膨張係数の比較。(c) 高压下での CoZr_2 の線熱膨張係数。

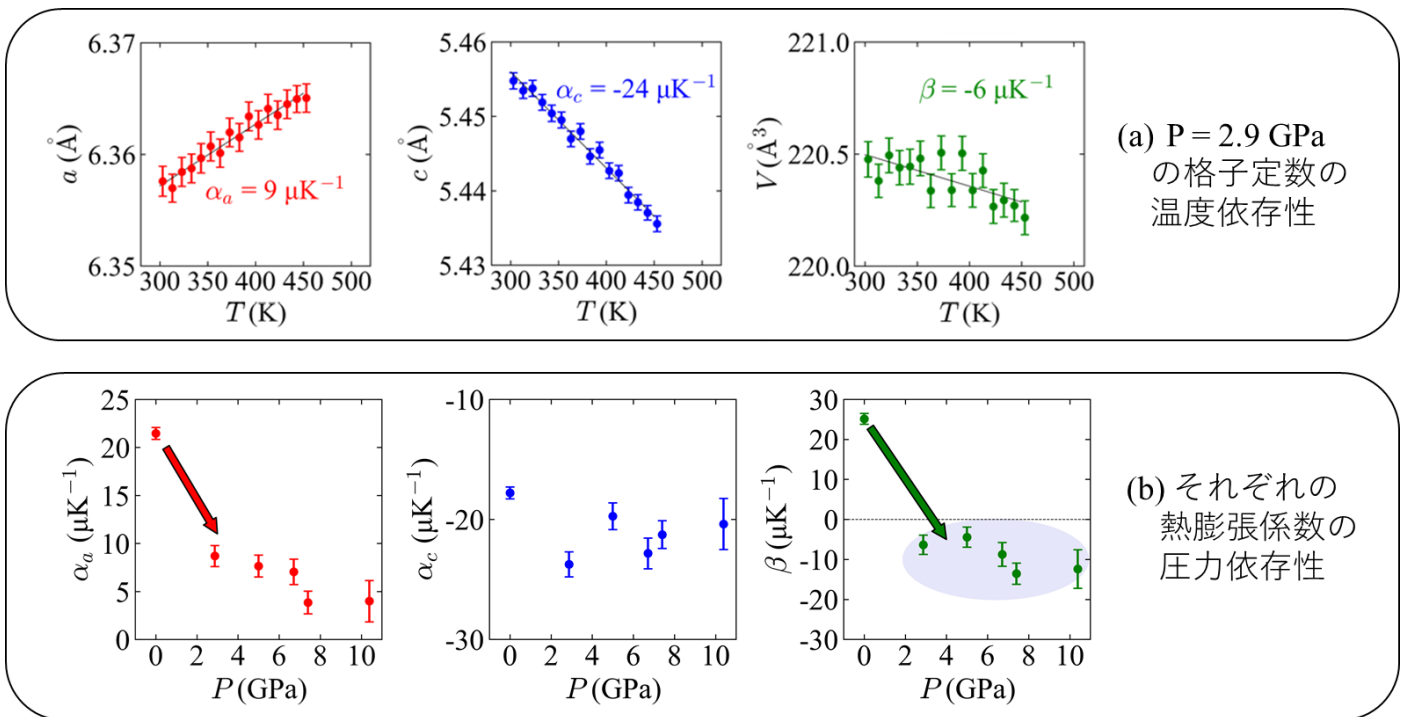


図2. (a) 圧力 $P = 2.9 \text{ GPa}$ での CoZr_2 の格子定数の温度依存性。左、中央、右のグラフはそれぞれa軸、c軸、体積を表す。(b) 線熱膨張係数 (左、中央) および体積熱膨張係数 (右) の圧力依存性。

5. 研究の意義と波及効果

今回の研究では、高圧下でのみ CoZr_2 の体積負の熱膨張を観測しています。今後、加圧による a 軸線熱膨張係数の抑制機構が解明できれば、常圧下でも負の体積熱膨張やゼロ熱膨張を示す超伝導体を開発できる可能性が高いです。それによって、熱サイクルに非常に強い超伝導素子が作製でき、超伝導素子の耐久性向上に貢献することが期待されます。また、今回行った高圧下放射光 X 線回折による熱膨張係数測定は、実施例が多くない新たな研究手法といえ、異常熱膨張物質以外にも広く物質科学研究の進展を促す重要な成果と言えます。

(用語解説)

[1] 大型放射光施設 SPring-8

理化学研究所が所有する兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す大型放射光施設で、利用者支援等は高輝度光科学研究センター (JASRI) が行っています。SPring-8 (スプリングエイト) の名前は Super Photon ring-8 GeV に由来。SPring-8 では、放射光を用いてナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われています。

[2] 結晶格子

物質を構成する原子は周期的に配列されており、結晶格子と呼びます。その周期性から様々な結晶系に分類され、単位格子を取り出した際に、3つの軸 (a, b, c 軸に沿った格子定数) とそれぞれの軸のなす角度で分類されます。今回の対象物質系は正方晶系で、a 軸と b 軸は同じ長さで、c 軸のみが異なる長さ、それぞれのなす角はすべて 90 度です。

[3] 線熱膨張係数 (α_a, α_c)

物質の温度が変化した場合に格子定数がどのように変化するかを表すパラメータ。例えば a 軸方向の α_a は、 $\alpha_a = (1/a) (da/dT)$ であらわされます。多くの物質ではこの値が正になりますが、負の熱膨張の場合は負になり、ゼロ熱膨張の場合はゼロになります。負やゼロ熱膨張を示す材料を異常熱膨張材料と呼んでいます。

[4] 体積熱膨張係数 (β)

物質の温度が変化した場合に体積 V がどのように変化するかを表すパラメータ。 $\beta = (1/V) (dV/dT)$ であらわされます。

[5] インバー合金

鉄とニッケルを主成分とする合金で、室温付近でほとんど熱膨張をしない実用材料。

[6] 超伝導

低温で生じる量子現象であり、電気抵抗の消失、完全反磁性など特徴的な性質を示します。物質が超伝導状態に移る温度を超伝導転移温度と呼びます。

[7]ジョセフソン素子

2つの超伝導体の間に非超伝導相をはさんだ状態で接合した素子。SQUID磁束系や量子コンピュータで利用されている。

[8]熱サイクル

超伝導素子はごく低温（例えば液体ヘリウム温度の -269°C ）で動作し、停止時には室温またはそれ以上の温度になります。この温度変化の繰り返しを熱サイクルと呼びます。今後、超伝導デバイスの構造が複雑化した場合、熱サイクルが素子の界面劣化等を生じさせる可能性があります。

[9]放射光X線回折

X線回折は、X線を試料に照射し、格子定数などの結晶構造パラメータを評価する手法です。物質の状態や性質などを分析することができます。

（論文情報）

タイトル：Pressure-induced volumetric negative thermal expansion in CoZr_2 superconductor

著者： Yuto Watanabe, Hiroto Arima, Saori Kawaguchi-Imada, Hirokazu Kadobayashi, Kenta Oka, Hidetomo Usui, Ryo Matsumoto, Yoshihiko Takano, Takeshi Kawahata, Chizuru Kawashima, Hiroki Takahashi, Aichi Yamashita, Yoshikazu Mizuguchi (責任著者)

掲載誌：Advanced Electronic Materials (2024)

DOI: 10.1002/aelm.202300896

6. 問合せ先

（研究に関すること）

東京都立大学大学院 理学研究科 准教授 水口佳一

TEL : 042-677-2489 E-mail : mizugu@tmu.ac.jp

（大学に関すること）

東京都公立大学法人

東京都立大学管理部 企画広報課 広報係

TEL : 042-677-1806 E-mail : info@jmj.tmu.ac.jp

公益財団法人高輝度光科学研究センター（JASRI）

利用推進部 普及情報課

TEL : 0791-58-2785 FAX: 0791-58-2786

E-mail : kouhou@spring8.or.jp

国立大学法人島根大学 企画部 企画広報課 広報グループ

TEL : 0852-32-6603 E-mail : gad-koho@office.shimane-u.ac.jp

日本大学文理学部庶務課

〒156-8550 東京都世田谷区桜上水 3-25-40

TEL : 03-5317-9677 E-mail : chs.shomu@nihon-u.ac.jp