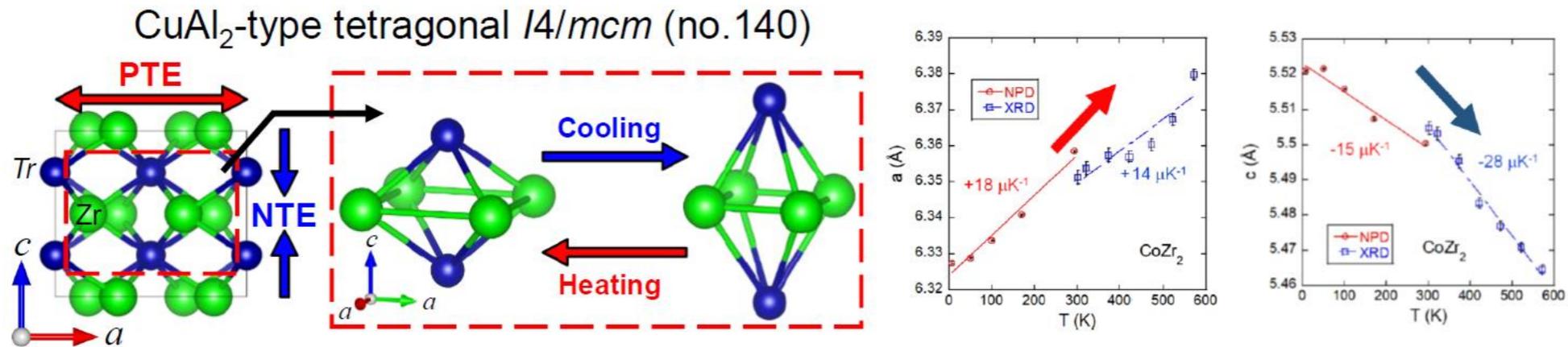


# ゼロ熱膨張を実現する 遷移金属ジルコナイト材料の提案



Y. Mizuguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 103601 (2022)

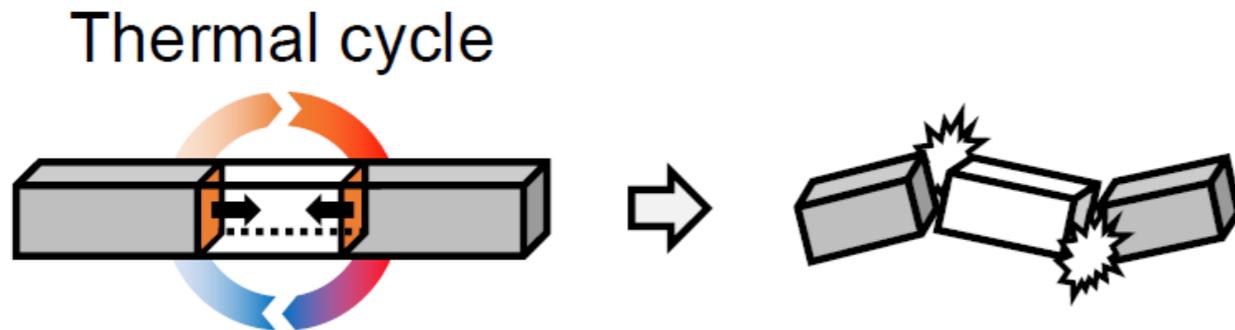
東京都立大学 理学部 物理学科  
准教授 水口 佳一

2025年11月25日

## 従来技術とその問題点

超伝導体は様々なデバイス応用がされているが、例えばジョセフソン接合等の微小接合を有する素子では、動作温度（数ケルビン）と室温（約300ケルビン）の温度サイクルによって劣化が生じうる。

※ジョセフソン接合：超伝導体－絶縁体－超伝導体接合  
→熱膨張をしない超伝導素子は発明されていない。



Control of thermal expansion properties is a key technology.

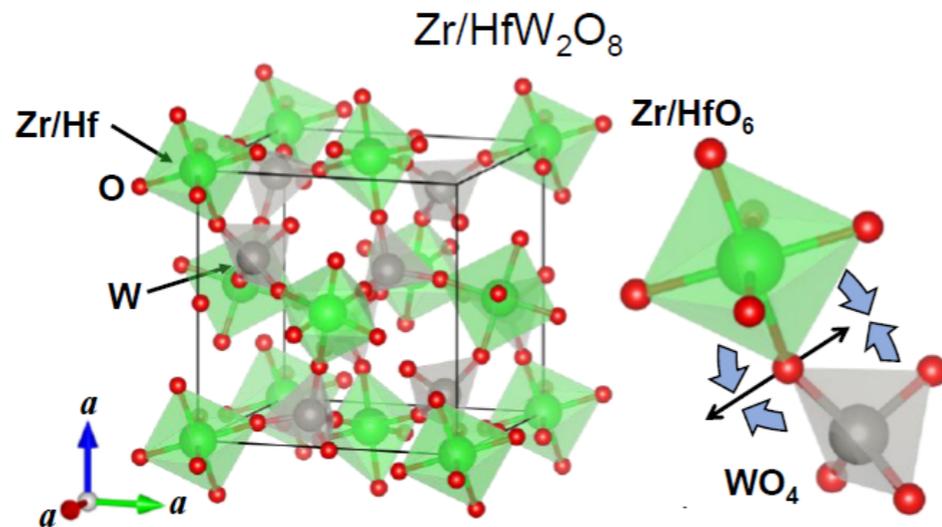
## 新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、温度サイクル耐性を改良しうる新超伝導体（ $\text{CoZr}_2$ 等）を発見した。
  - 数百ケルビンの広い温度域で負の線熱膨張を示す超伝導体を発見した。（おそらく他には存在しない）
  - 圧力を印加することで、体積熱膨張がほぼゼロになる状態を観測した。
  - $\text{CoZr}_2$ を水素化すると強磁性体になり、強磁性相で負の線熱膨張が発現することも最近見出した。
- 複数の負熱膨張発現機構を融合し、巨大負熱膨張物質の開発も期待できる。

# 典型的な負熱膨張発現機構

## Conventional Type Flexible network

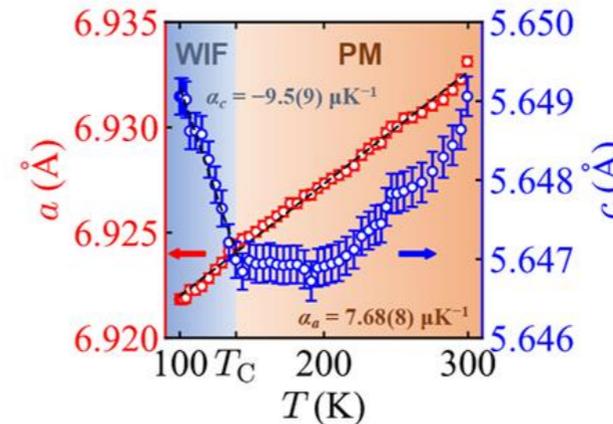
1. Rigid units formed by strong covalent bonds which do not expand thermally.
2. Flexible linkages that connect the units and can move in a wobbling manner.
3. Open spaces in the crystal structure.



広い温度域

## Phase Transition Type

- Charge-transfer transition ( $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ )
- Ferroelectric transition ( $\text{PbTiO}_3$ )
- Magnetic transition (36Ni–Fe)
- Metal-Insulator transition ( $\text{CaRu}_2\text{O}_4$ )

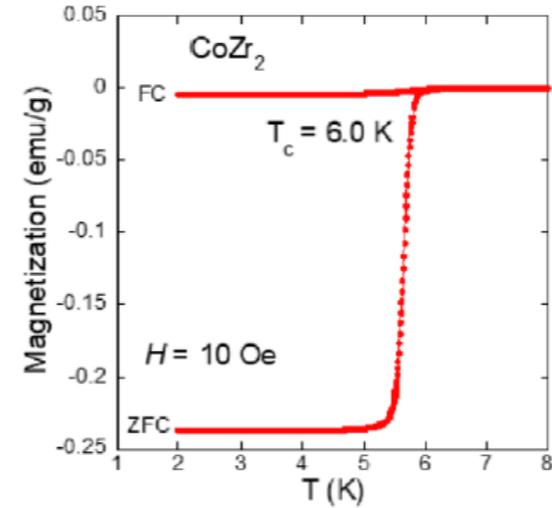


相転移近傍のみ

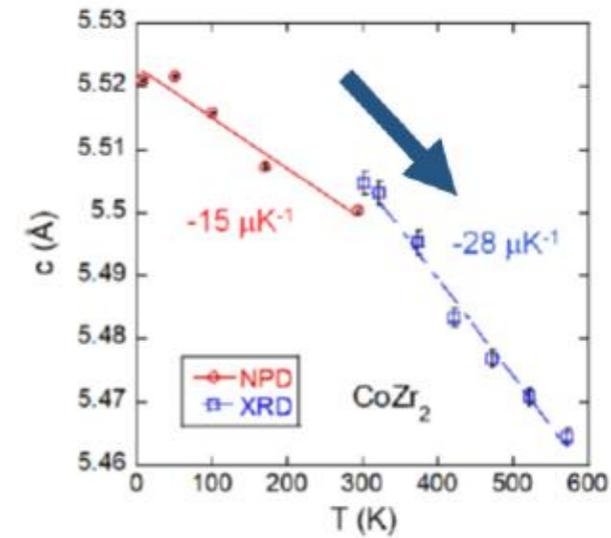
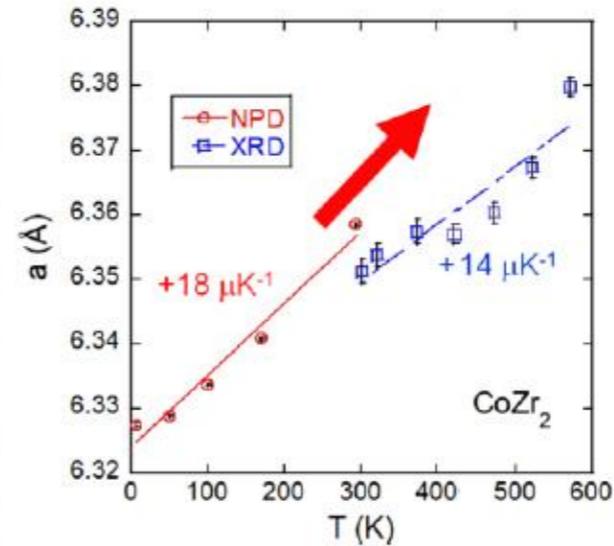
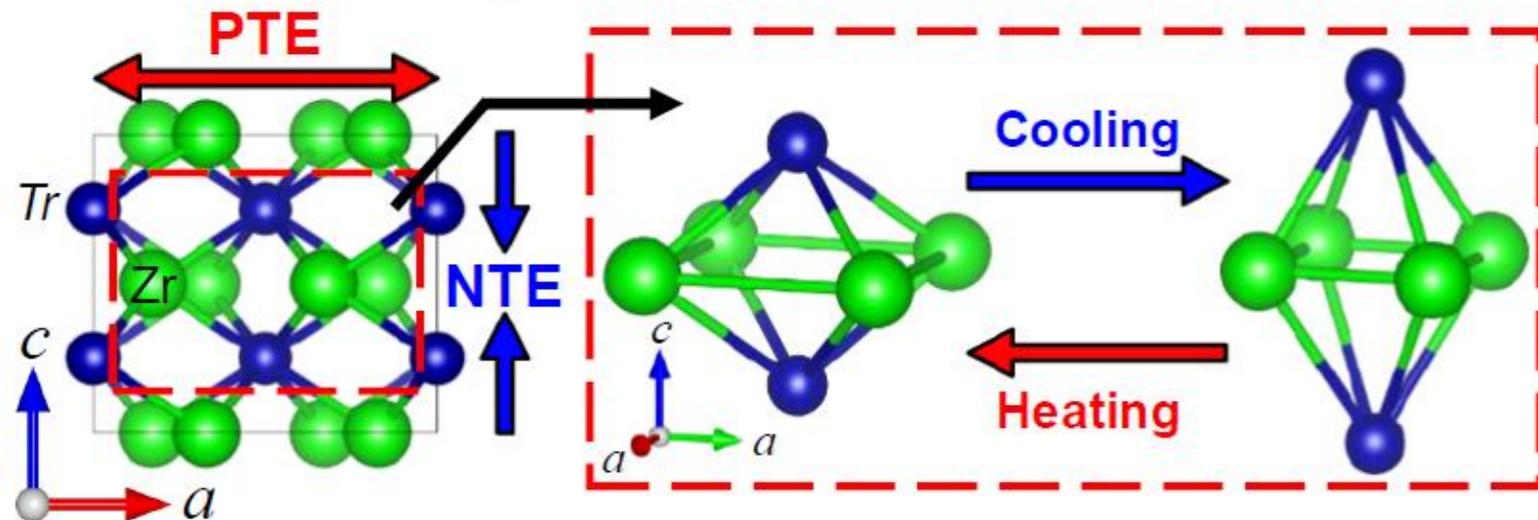
# CoZr<sub>2</sub>における一軸的な巨大負熱膨張の発見

超伝導体の性質

- ・ゼロ電気抵抗
- ・反磁性(右図)



CuAl<sub>2</sub>-type tetragonal *I4/mcm* (no.140)



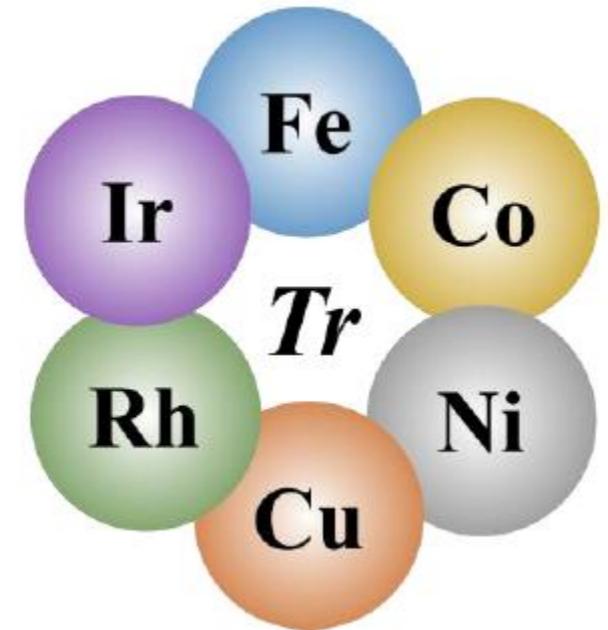
Y. Mizuguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 103601 (2022)

## 種類が豊富なTrZr<sub>2</sub>系超伝導体 (Tr:遷移金属)

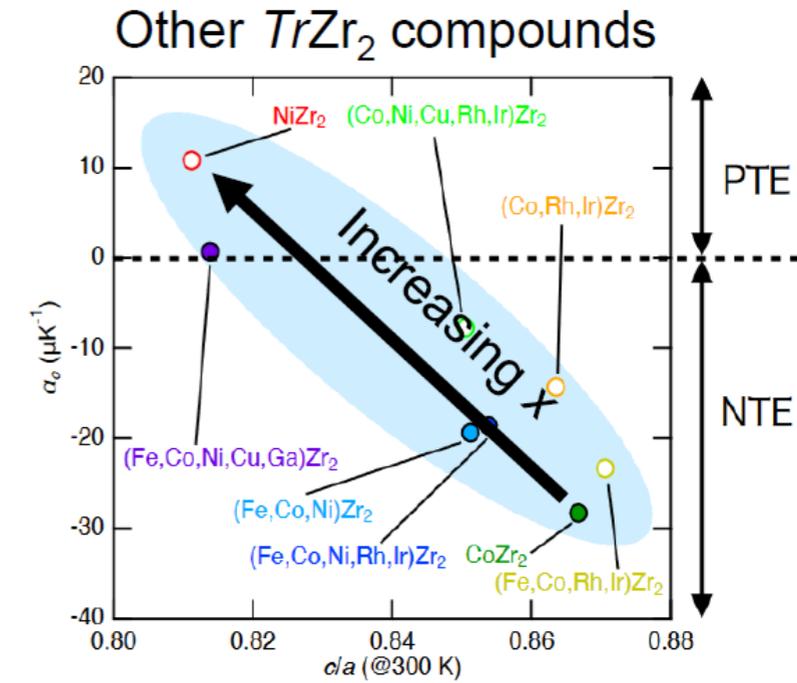
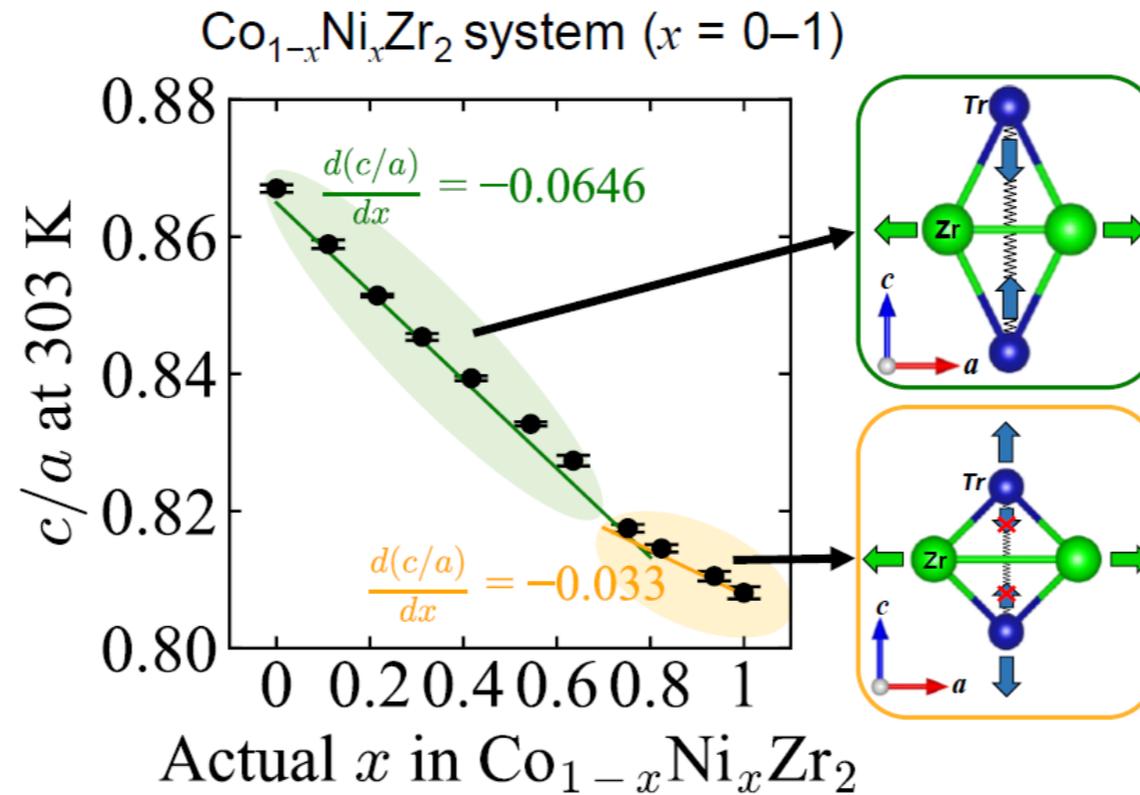
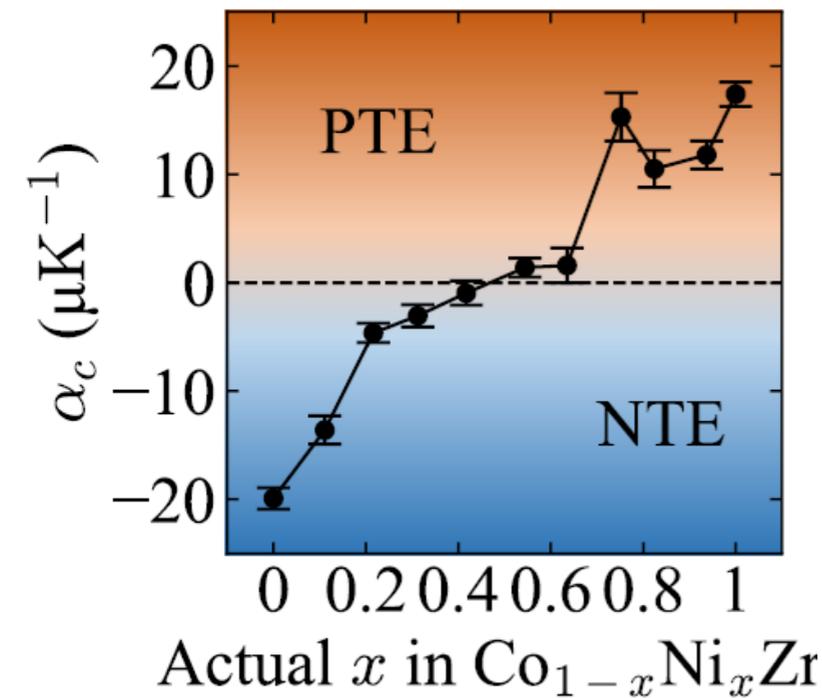
Table 2. Experimental low temperature specific heat parameters and magnetic susceptibility from reference 1

Compound	$T_c$ (°K)	$\theta_D$ (°K)	$\gamma$ (mJ/mol °K) <sup>2</sup>	$\chi_{R.T.}$ (× 10 <sup>4</sup> emu/mol) <sup>1</sup>
Zr <sub>2</sub> Rh	11.3	188	46	3.7
Zr <sub>2</sub> Ir	7.5	200	17	3.0
Zr <sub>2</sub> Co	5.5	180	28	5.2
Zr <sub>2</sub> Ni	1.6	221	18	3.2

Z. Fisk *et al.*, Solid State Commun. **15**, 1797 (1974)



# TrZr<sub>2</sub>ではTrサイトの制御で一軸熱膨張をスイッチング可能 (c/a比が鍵)

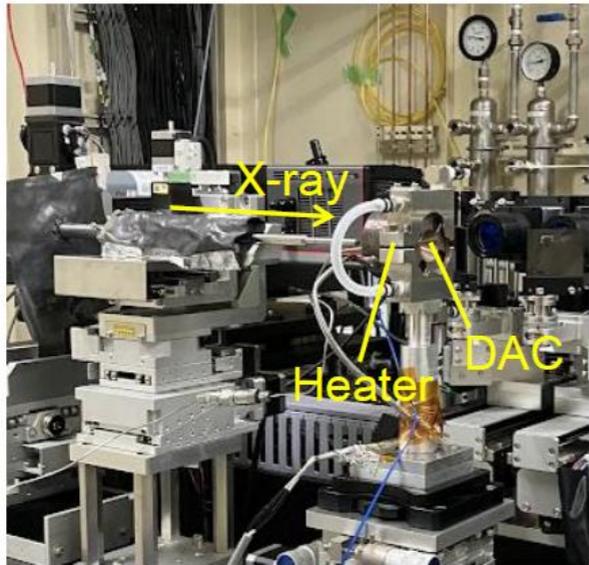


H. Arima *et al.*, *Appl. Phys. Express* **16**, 035503 (2023)

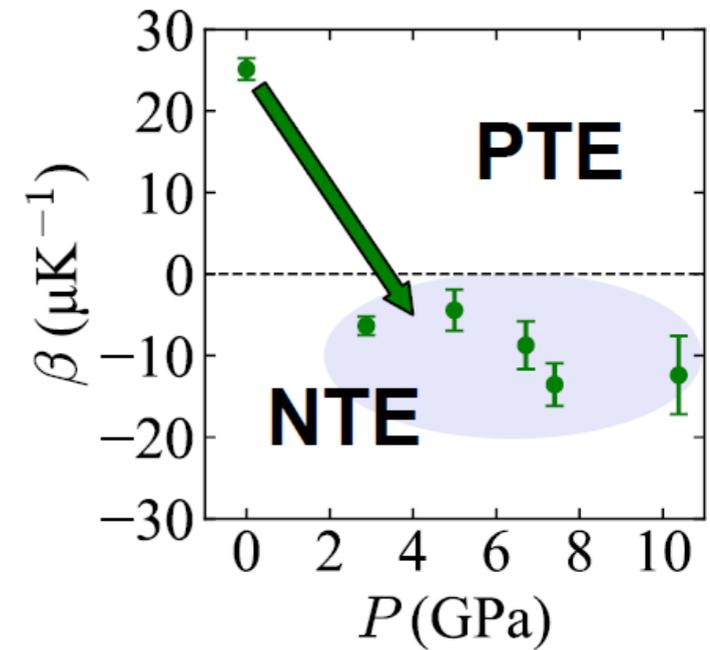
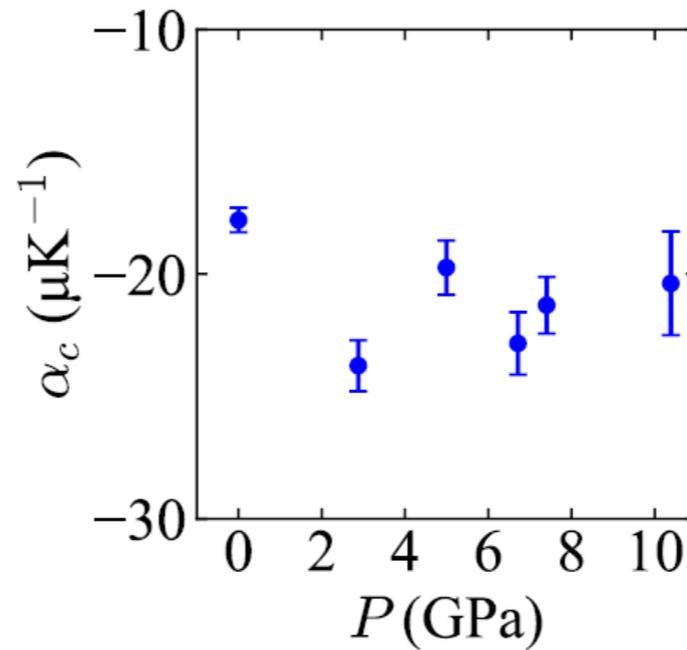
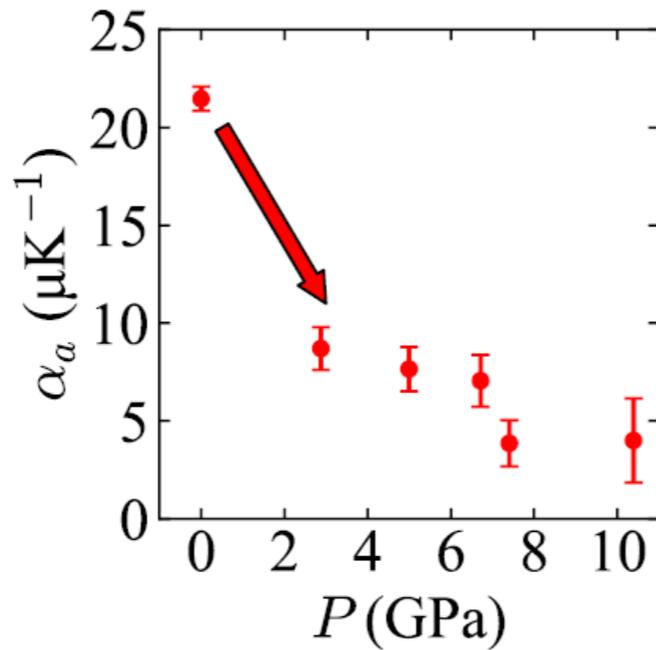
Y. Watanabe *et al.*, *Sci. Rep.* **13**, 1008 (2023)

Y. Watanabe and Y. Mizuguchi, *MetalMat* **2**, e32 (2025)

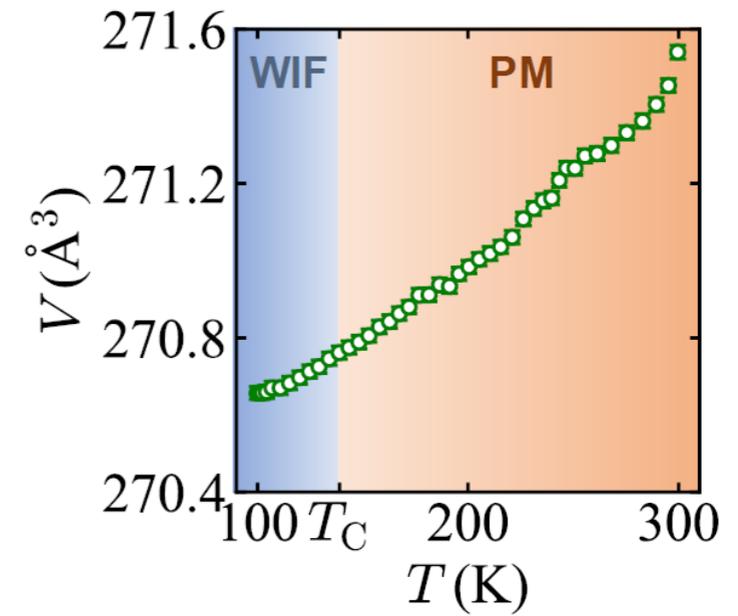
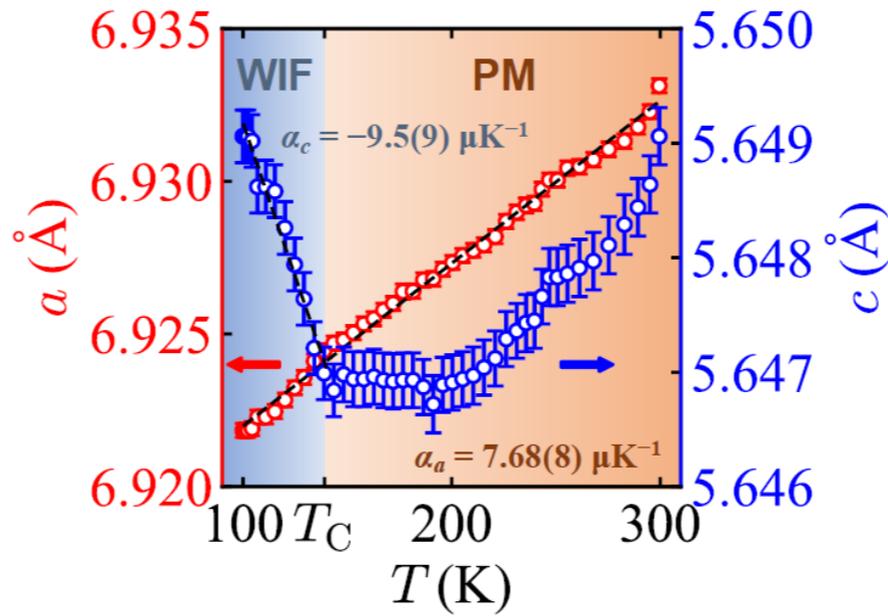
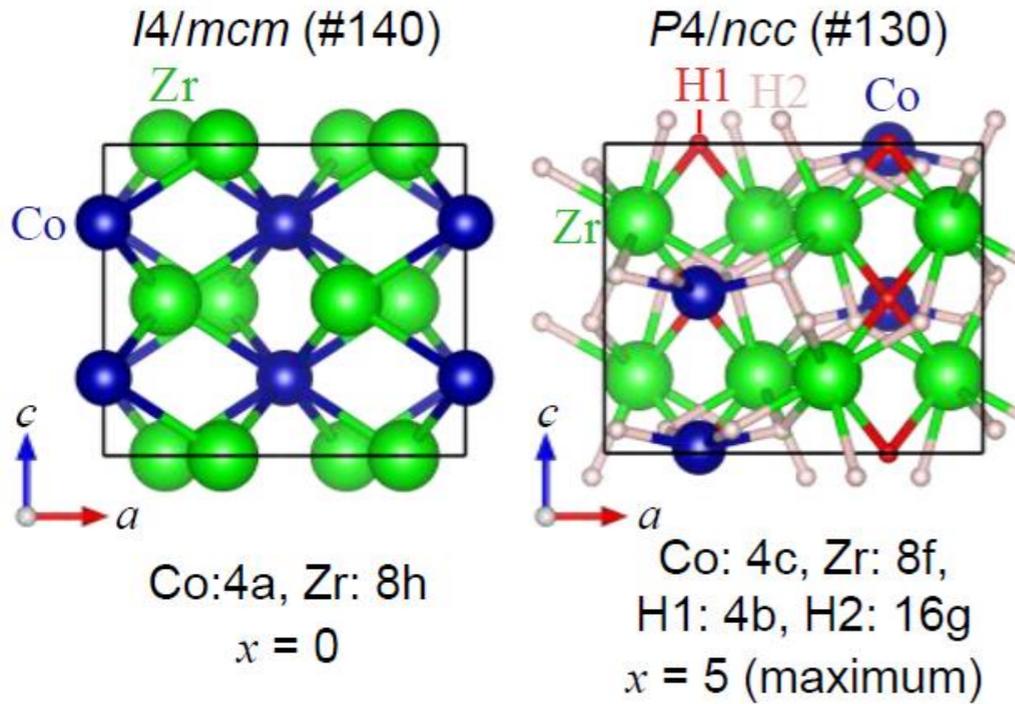
# CoZr<sub>2</sub>の高圧下XRD(熱膨張係数)測定 ～ほぼ体積ゼロ熱膨張の観測～



SPring-8 BL10XU



# CoZr<sub>2</sub>H<sub>x</sub>で相転移型の一軸負熱膨張を発見



## 想定される用途

- **（超伝導素子）** 将来的に体積ゼロ熱膨張を広い温度域で示す超伝導体が開発できれば、熱サイクル耐性が高いジョセフソン素子作製が可能になると考えている。
- **（インバー材料）** 上記以外に、超伝導体だけでなく、磁性体や常磁性体において、従来のインバー合金（体積熱膨張係数がゼロの合金）よりも高性能なインバー材料が開発できる可能性がある。

## 実用化に向けた課題

- 現在、 $\text{CoZr}_2$ 等の負熱膨張は一軸方向（c軸方向）のみであり、体積熱膨張はトータルで正である。
- 圧力下（数万気圧）では体積ゼロ熱膨張が見られているが、常圧下では未達成。
- 一軸方向のみの巨大負熱膨張でも利用可能な応用があるか？（単結晶の育成は可能）

# 社会実装への道筋

時期	取り組む課題や明らかにしたい原理等	社会実装へ取り組みについて記載
基礎研究(現在)	<ul style="list-style-type: none"><li>・CoZr<sub>2</sub>の一軸負熱膨張の発見。</li><li>・高圧印加による体積ゼロ熱膨張の観測。</li><li>・水素化による別の機構の一軸負熱膨張を観測。</li></ul>	
1～2年後	<ul style="list-style-type: none"><li>・常圧下でゼロ体積熱膨張の実現</li><li>・一軸の巨大負熱膨張の実現</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>・JSTのCREST事業へ応募し研究資金獲得</li><li>・企業との探索的共同研究</li></ul>
3～5年後	<ul style="list-style-type: none"><li>・熱膨張しない超伝導素子の試作</li><li>・インバー材料との特性比較</li><li>・一軸巨大負熱膨張を利用した応用の検討</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>・熱サイクル特性の検証(NIMS等と共同研究?)・デモ実験</li><li>・企業との本格的共同研究の模索</li></ul>
6～年後	<ul style="list-style-type: none"><li>・上記素子・デバイスの実用化に向けた企業との共同開発</li></ul>	

## 企業への期待

- 現時点では基礎研究段階であり、どのような実用化があるか、アイデアが足りていない。
- 本発表で例に挙げた熱サイクル耐性を持った超伝導素子以外に、どのような応用可能性があるかを共同研究を通して議論していきたい。

## 企業への貢献、PRポイント

- 本技術は、数百ケルビンという高温度域で安定した負熱膨張・ゼロ体積熱膨張を実現しうる革新的機能を持った超伝導体を提供するものです。
- どのような応用の可能性があるかを議論させていただければ、それに合わせた材料開発が可能。
- 当研究室は様々な新材料の開発実績があり、求められる性能への特性制御が可能。

## 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 熱膨張性を制御した遷移金属  
ジルコナイド及びその設計方法
- 特許番号 : 特開2024-60458
- 出願人 : 東京都公立大学法人
- 発明者 : 水口 佳一、有馬 寛人

## 産学連携の経歴

- 2016-2020年 JST-CREST事業に分担参加  
(主たる共同研究者)
- 2020年ごろ 一社と共同研究実施  
(新技術説明会がきっかけ)
- 2022年- JST-ERATO事業に分担参加  
(グループリーダー)

# お問い合わせ先

東京都立大学

産学公連携センター URAライン

T E L 042-677-2202

e-mail [sangaku-ura@jmj.tmu.ac.jp](mailto:sangaku-ura@jmj.tmu.ac.jp)