

# ハイエントロピーREBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>超伝導薄膜の作製に関する研究

[研究代表者] 一野祐亮 (工学部電気学科)

[共同研究者] 森竜雄、清家善之、田岡紀之 (工学部電気学科)

## 研究成果の概要

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (REBCO) 超伝導体は、RE (希土類) のイオン半径が大きいほど超伝導転移温度 ( $T_c$ ) が高くなるが、RE の種類に関わらず 90 K を越える超伝導体である。RE 元素による違いは、 $T_c$  の他に結晶格子定数の変化が挙げられ、RE イオン半径が大きいほど格子定数は大きくなる。

近年、同種の金属元素を複数混合し、原子レベルで均一に分散させたハイエントロピー合金 (HEA) が各分野で開発されている。例えば、金、銀や白金からなる HEA は、水から電気分解で水素を製造する触媒として既存の白金と比べ 10 倍以上の性能があることが報告されている。また、合金系超伝導体においても、(Ag,In,Sn,Pb,Bi)Te の HEA 超伝導体は高い圧力を印加しても  $T_c$  が低下しにくい物性を示すことが報告された。

以上より、本研究では五種類の REBCO を混合したハイエントロピーREBCO 超伝導エピ膜の成膜技術の開発とその超伝導特性評価を目的とした。REBCO の混合比には膨大な組み合わせがあるため、ベイズ最適化を用いた最適化を用いて実験の効率化を試みた。結果として、REBCO の混合比以上に  $T_c$  に影響を与えるパラメータの存在が示唆された。

研究分野：電気電子材料 機能性酸化物薄膜

キーワード：超伝導、エピタキシャル薄膜、パルスレーザー蒸着法、ハイエントロピー

## 1. 研究開始当初の背景

1987 年に液体窒素温度 (77.3 K) を超える超伝導転移温度 ( $T_c$ ) を持つ YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (YBCO) 超伝導体が発見された。窒素は資源量が莫大であることから液体窒素も非常に安価であり、この液体窒素で超伝導を示すことは産業的に非常に大きなインパクトがある。そのため、YBCO の発見以降、超伝導フィーバーが巻き起こった。

YBCO の Y サイトを RE (希土類、La, Nd, Sm...) で置換した REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (REBCO) もまた超伝導体であり、RE のイオン半径が大きいほど  $T_c$  が高くなる傾向があり、RE の種類に関わらず  $T_c$  が 90 K を越える超伝導体である。RE 元素による違いは、 $T_c$  の他に結晶格子定数

の変化が挙げられ、RE イオン半径が大きいほど格子定数は大きくなる。

近年、同種の金属元素を複数混合し、原子レベルで均一に分散させたハイエントロピー合金 (HEA) が各分野で開発されている。例えば、金、銀や白金からなる HEA は、水から電気分解で水素を製造する触媒として既存の白金と比べ 10 倍以上の性能があることが報告されている [D. Wu ら, J. Am. Chem. Soc. 144 (2022) 3365]。

また、CoMnFeCrNi から成る HEA は極低温において強度や引張伸びが上昇し破壊靱性が一定であるという、従来材料にはない機械的性質を示すことが報告された [B. Gludovatz ら, Science 346 (2014) 1153]。超伝導体におい

ても、(Ag,In,Sn,Pb,Bi)Te の HEA 超伝導体は高い圧力を印加しても従来の超伝導体と比較して  $T_c$  が低下しにくい物性を示すことが報告された[Y. Mizuguchi ら, Mater. Today Phys. 32 (2023) 101019]。

## 2. 研究の目的

以上より、本研究では五種類の REBCO を混合したハイエントロピーREBCO 超伝導エピ膜の成膜技術の開発とその超伝導特性評価を目的とした。REBCO の混合比には膨大な組み合わせがあるため、本研究ではベイズ最適化を用いることで実験の効率化を試みた。

## 3. 研究の方法

REBCO (RE=Yb, Tm, Er, Ho, Dy) のターゲットを 5 種類用意した。Nd:YAG パルスレーザー蒸着法 (PLD 法) を用いて、5 つの REBCO の極薄膜 (~1.2nm 厚) を積層し固相内拡散によって混晶 REBCO 薄膜を作製した。REBCO の混合比は、各層のレーザーパルス数によって制御した。各 REBCO 層パルス数をベイズ最適化による実験データの最適化ソフトウェア BOXVIA (<https://github.com/Yamanaka-LabTUAT/BOXVIA>) によって決定した。成膜時のヒーター温度は 950°C、酸素圧力 23 Pa とした。作製した薄膜の結晶構造評価は X 線回折法 (XRD)、 $T_c$  は直流四端子法を用いた抵抗率の温度依存性 ( $R-T$ ) 測定により評価した。

## 4. 研究成果

ベイズ最適化によって提案されたレーザーパルス数比率を用いて REBCO 薄膜を作製し評価した。ここでベイズ最適化の目的変数は  $T_c$  としており、 $T_c$  ができるだけ高くなるパルス数比を探索した。提案されたパルス数比で REBCO 膜を成膜し、評価した結果を入力変数として再度ベイズ最適化を行うという工程を複数回繰り返した。

図 1 にベイズ最適化回数に対する (a)  $c$  軸長の変化と (b)  $T_c$  の変化を示す。図 1(a) より、ベイズ最適化回数に対して  $c$  軸長に明確な傾向は見られなかった。比較として、同じ混合比における REBCO バルクの  $c$  軸長をプロットしている。この  $c$  軸長は 90 K 以上の  $T_c$  を示す理想的な  $c$  軸長である。バルク値と比較すると薄膜の  $c$  軸長

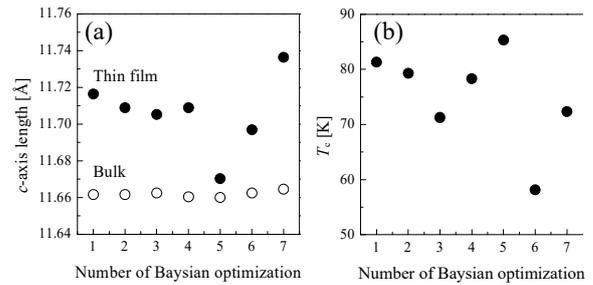


図 1 ベイズ最適化回数に対する (a)  $c$  軸長と (b)  $T_c$  の変化。 (a) に比較のために同じ REBCO 比率を持ったバルクの  $c$  軸長 (計算値) をプロットしている。

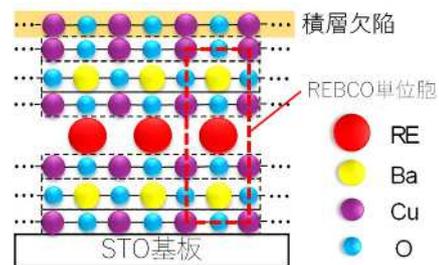


図 2 REBCO 薄膜における基板界面近傍の断面模式図。

は全て長かった。これは、REBCO 薄膜中に酸素欠損あるいは積層欠陥など  $c$  軸長を伸長させる要因が含まれていることを示している。また、図 1(b) にはベイズ最適化回数に対する  $T_c$  を示している。最適化回数を重ねても  $T_c$  の向上は見られず、ただだか 85 K 程度であった。

$R-T$  測定の直前に十分に酸素アニールを行っているため、酸素欠損の可能性は低い。そのため、 $c$  軸長の慎重と  $T_c$  の低下には積層欠陥 (図 2 参照) が影響していると予想される。積層欠陥の定量的な評価と除去技術の開発が必要である。

## 5. 本研究に関する発表

- (1) 坂倉忠大、田岡紀之、清家善之、森竜雄、一野祐亮、  
“5 種混晶 REBCO 超伝導薄膜の Nd:YAG-PLD とベイズ最適化による作製と超伝導特性の評価”、2023 年度令和 5 年度電気学会 基礎・材料・共通部門大会、愛知工業大学自由ヶ丘キャンパス、7-D-a1-1、2023 年 9 月 7 日-9 日
- (2) 大山航平、田岡紀之、清家善之、森竜雄、一野祐亮、  
“Nd:YAG レーザーを用いた PLD 法による IBAD テープ上への BHO 添加 YBCO エピタキシャル薄膜の作製に関する研究”、2023 年度令和 5 年度電気学会 基礎・材料・

共通部門大会、愛知工業大学自由ヶ丘キャンパス、7-D-a1-2、2023年9月7日-9日

(3) 石塚敬太、田岡紀之、清家善之、森竜雄、一野祐亮、“PLD法による大面積 YBCO 薄膜に向けての検討”、2023年度令和5年度電気学会 基礎・材料・共通部門大会、愛知工業大学自由ヶ丘キャンパス、7-D-a1-3、2023年9月7日-9日

(4) 坂本龍哉、田岡紀之、清家善之、森竜雄、一野祐亮、“低コスト REBCO 超伝導線材開発に向けた RENiO<sub>3</sub> 導電性中間層のエピタキシャル成長と導電性評価”、2023年度令和5年度電気学会 基礎・材料・共通部門大会、愛知工業大学自由ヶ丘キャンパス、7-D-a1-4、2023年9月7日-9日

(5) 五十川裕哉、中浜健伸、一野祐亮、森竜雄、清家善之、“分布ブラッグ反射鏡を用いたペロブスカイト太陽電池の作製”、2023年度令和5年度電気学会 基礎・材料・共通部門大会、愛知工業大学自由ヶ丘キャンパス、8-B-a1-4、2023年9月7日-9日

(6) 中浜健伸、五十川裕哉、森竜雄、一野祐亮、田岡紀之、清家善之、“CuSCN/CAを用いた分布ブラッグ反射鏡の作製”、2023年度令和5年度電気学会 基礎・材料・共通部門大会、愛知工業大学自由ヶ丘キャンパス、8-B-a2-6、2023年9月7日-9日

(7) 森竜雄、佐藤涼、一野祐亮、清家善之、“4CzIPNを用いた熱活性化遅延蛍光有機EL素子のキャリア挙動”、2023年度令和5年度電気学会 基礎・材料・共通部門大会、愛知工業大学自由ヶ丘キャンパス、8-D-a1-8、2023年9月7日-9日（招待）

(8) 五十川裕哉、中浜健伸、一野祐亮、田岡紀之、森竜雄、清家善之、“CuSCN/CA 分布ブラッグ反射鏡を用いたペロブスカイト太陽電池の色彩向上”、2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール他、19p-P04-31、2023年9月19日-23日

(9) 坂倉忠大、清家善之、田岡紀之、森竜雄、一野祐亮、“Nd:YAG-PLD法とベイズ最適化による5種混晶 REBCO 超伝導薄膜の成膜と超伝導特性の評価”、2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール他、20a-P03-5、2023年9月19日-23日

(10) 石塚敬太、田岡紀之、清家善之、森竜雄、一野祐亮、“傾斜ターゲットを利用した PLD 法による大面積

YBCO 超伝導エピタキシャル膜の作製”、2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール他、20a-P03-6、2023年9月19日-23日

(11) 坂本龍哉、田岡紀之、清家善之、森竜雄、一野祐亮、“低コスト REBCO 超伝導線材開発に向けた RENiO<sub>3</sub> 導電性中間層上への YBCO 超伝導エピタキシャル薄膜の成膜”、2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール他、20a-P03-7、2023年9月19日-23日

(12) 大山航平、田岡紀之、清家善之、森竜雄、一野祐亮、“Nd:YAG レーザーを用いた PLD 法による IBAD テープ上への BHO 添加 YBCO エピタキシャル薄膜の作製条件及び超伝導特性の評価”、2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール他、20a-P03-8、2023年9月19日-23日

(13) 中浜健伸、五十川裕哉、一野祐亮、田岡紀之、森竜雄、清家善之、“インクジェット法による分布ブラッグ反射鏡の作製技術”、2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール他、20p-P08-5、2023年9月19日-23日

(14) 清家善之、鈴木洋陽、一野祐亮、田岡紀之、森竜雄、“誘導帯電素子を用いた二流体スプレー時の発生電荷量の制御”、2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール他、20p-A202-10、2023年9月19日-23日

(15) 田岡紀之、手島蒼生、一野祐亮、清家善之、森竜雄、“界面準位密度分布のエネルギー依存性がコンダクタンスカーブへ与える影響”、2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール他、22p-P07-1、2023年9月19日-23日

(16) 森竜雄、中島洋拓、清家善之、一野祐亮、田岡紀之、“エアフローとアンチソルベント法を組み合わせで作製したペロブスカイト太陽電池の特性”、令和6年度電気学会全国大会、徳島大学常三島キャンパス+オンライン開催、2024年3月14日~16日

(17) 田岡紀之、一野祐亮、清家善之、森竜雄、“非対称表面ポテンシャル分布がコンダクタンスカーブへ与える影響”、2024年第71回応用物理学会春季学術講演会、東京都市大学世田谷キャンパス+オンライン、22p-12J-5、2024年3月22日-25日

(18) 一野祐亮、有田知徳、清家善之、田岡紀之、森竜

雄、堀尾恵一、一瀬中、堀出朋哉、松本要、吉田隆、“薄膜結晶成長シミュレーションによる BMO 添加 REBCO 薄膜のスパイラル成長”、2024 年第 71 回応用物理学会春季学術講演会、東京都市大学世田谷キャンパス+オンライン、23p-12N-6、2024 年 3 月 22 日-25 日