

令和 2 年 9 月 8 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06355

研究課題名(和文)(Cu, C)系レアアースレス超伝導薄膜材料の低異方性化・実用作製技術の開発

研究課題名(英文) Development of Practical Technology for High-T<sub>c</sub>, Less-Anisotropic and Rare-Earth-Less Multi-Layer type (Cu, C)-Superconducting Films

研究代表者

寺田 教男 (TERADA, Norio)

鹿児島大学・理工学域工学系・教授

研究者番号：20322323

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：独自に見出したレアアース、毒性元素を含まない、低い成長温度等を特徴とする(Cu, C)Ba<sub>2</sub>Ca<sub>(n-1)</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>(2n+4)</sub>[(Cu, C)-12(n-1)n]膜に関して、ホール濃度制御によるn=1の(Cu, C)-1201膜の高性能化、及び、T<sub>c</sub>向上が期待されるn=3の多層型膜の実用的作成法による超伝導発現、高T<sub>c</sub>化を研究した。1201膜では高強度酸素源アシスト堆積等によるホール濃度増大によるT<sub>c</sub>向上を達成し、1223膜では電荷供給ブロック組成、ホール濃度の最適化により90 Kを超えるT<sub>c</sub>を実現した。以上により希少元素を含まない新規な高T<sub>c</sub>薄膜材料の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

独自に見出していたレアアースレス、低成長温度を特徴とする(Cu, C)系超伝導膜の高性能化に取り組み、出発材料である(Cu, C)Ba<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>膜では過剰酸素濃度増大により約10 Kの臨界温度の上昇を達成し、従来、超伝導発現が困難であった多層型(Cu, C)Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>CuO<sub>10</sub>膜では電荷供給槽の構造、過剰酸素濃度の同時制御により90 Kを超えるT<sub>c</sub>を構成元素を同時供給する通常のPLD堆積で実現した。これらは、従来より望まれてきた希少元素を含まず、成長温度が低い、新規な高温超伝導膜の作製技術が確立したことを意味しており超伝導材料、プロセス分野に有益な成果として位置付けられる。

研究成果の概要(英文)：We have studied the key technologies for enhancing superconducting properties of thin films of (Cu, C)Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub> [(Cu, C)-12(n-1)n] films which has been discovered by the author's group. For (Cu, C)-1201 films, an enhancement of oxidation by utilizing a strong oxidant source during film synthesis results a rise in superconducting critical temperature T<sub>c</sub> by about 10 K. For (Cu, C)-1223 which involves two kinds of inequivalent CuO<sub>2</sub> layers, T<sub>c</sub> above 90 K is successfully realized in films deposited by conventional PLD. A control of C/Cu ratio in the charge reservoir block and uniform distribution of hole carriers between the CuO<sub>2</sub> planes seem to be keys for this improvement.

Consequently, the objectives of this research: development of a novel high T<sub>c</sub>, rare-earth-less superconducting film and a practical synthesis method for it are successfully achieved.

研究分野：超伝導材料、超伝導素子、太陽電池、光電子分光

キーワード：超伝導材料 表面、界面物性 薄膜 レアアースレス

## 1. 研究開始当初の背景

超伝導材料を用いたデバイスはデコヒーレンス時間が非常に長い量子ビット、超高感度な磁束計である SQUID、常伝導体では実現できない高い選択比を持つ高周波フィルタなどの高いポテンシャルから次世代の中核デバイスの一つと見なされている。その応用には半導体回路との連携が必要であり、両者間の温度・電圧レベルのギャップを埋める回路の導入が望ましいとされている。超伝導臨界温度等の基礎物性に優れる高温超伝導材料を利用できれば、動作温度・周波数の上限の大幅な向上等により、応用の高度化、経済的制約の大幅な緩和が期待される。申請者らは高温超伝導層/常伝導層の高強度超伝導接続法、集積化に適する積層型高温超伝導ジョセフソン接合の再現性の良い作製法を、独自の超伝導膜の高度な作製技術、界面構造・電子状態の評価・制御手法を活用することにより実現してきた。しかしながら、現在、高温超伝導応用は限定された分野にとどまっている。その主因は、薄膜形成温度が 700~900 °C と高いこと、高温で応用可能な材料は Hg, Tl 等の毒性元素あるいはレアアース・レアメタルを含み社会的受容性・資源面で懸念材料があること、特性の異方性が強く応用材料には精密な結晶配向制御が必要なことにある。

以上の背景に鑑みて先行実施した研究において、多層構造高温超伝導体における単位胞内キャリア分布制御手法を開発することで  $TlBa_2Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$  [Tl-1223]系において 133 K を越える最高レベルの臨界温度  $T_c$  を実現するとともに、この系と同型構造の  $(Cu, C)-12(n-1)n$  が 100 K 以上の  $T_c$  を有すること、オーバードープ領域での  $T_c$  低下が少ないことを見出し、この系が電荷供給ブロックの高電気伝導化により超伝導ブロックが強く結合した状態となり得ること、即ち、高  $T_c$  且と低い超伝導異方性が両立するポテンシャルを有することを見出した。

これらの知見に基づき実施した科学研究費補助金による研究において、1)  $(Cu, C)Ba_2CuO_{2+\delta}$  [(Cu, C)-1201]系パルスレーザー堆積(PLD)膜が 1) 500 °C 程度と高温超伝導膜として顕著に低い成長温度で単位胞内に  $CuO_2$  面を 1 層含む系の最高レベルの 50K 級の  $T_c$  が得られること、2)  $(Cu, C)-1201$  層と無限層構造挿入層を人工格子法によりヘテロ積層化することにより  $T_c$  を大幅に上昇 [ゼロ抵抗温度 > 60 K] させることに成功した。また、挿入層の複合化により応用上重要な試料単位幅当たりの臨界電流密度  $I_c$  の大幅な向上を達成した。これらは高  $T_c$ 、低成長温度、レアアースレスの優れた特徴を有する超伝導薄膜材料創成の起点となるものと考えられた。

本提案では先行研究で得たレアアースレス 50 K 級超伝導薄膜、オーバードープ領域での高  $T_c$  維持等の独自のブレークスルーに立脚して、 $(Cu, C)$ 系薄膜の電荷供給ブロックの構造・伝導性制御、実用的成長法の開発を行う点に特徴がある。基幹物質である  $(Cu, C)-1201$  相は電荷供給層が 1 原子層のみと最も薄いため低異方性化に有利であり、 $CuO_2$  面単層系で最高レベルの  $T_c$  を有する。以上により  $(Cu, C)-1201$  膜の極限性能を発現させるための局所構造・ドーピング条件、作製条件を明らかにした上で、その知見をより高い  $T_c$  が期待できる多層型  $(Cu, C)$ 系膜の構造及び作製手法の簡便化に適用することで実用的手法で作製可能な高性能・レアアースレス超伝導薄膜材料創成を目的とする本研究を計画した。

## 2. 研究の目的

先行実施した複数の科研費課題で申請者らが独自に見出してきた  $(Cu, C)Ba_2CuO_2$  [(Cu, C)-1201] 高温超伝導薄膜は、i) レアアース・毒性元素を含まないこと、ii) 50 K 級の超伝導臨界温度  $T_c$  が得られること、iii) 類縁の無限層構造銅酸化物バッファ上に成長することで界面に圧縮性歪を印可することにより、ヘテロ界面に接する  $(Cu, C)-1201$  層で  $T_c$  が大幅に上昇する [ $T_c(\rho=0) > 60$  K,  $T_{c-onset} \sim 90$  K] ことなど、vi) 積層構造のチューニングにより実用上重要な試料単位幅当たりの超伝導電流密度  $I_c$  として十分な値を有することなど注目すべき特徴を有している。加えて、[(Cu, C)-1201]/無限層からなる天然の多層型構造である  $(Cu, C)Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_2$  [(Cu, C)-12(n-1)n] 薄膜は 60 K 程度から磁気遮蔽的信号が申請者等の実験において観測されるなど多くの優れた特徴が見出されていた。高温超伝導薄膜の実用材料化に対する主要な障害は I) 稀少・毒性元素の含有、II) 高温成長の必要性及び III) 超伝導特性が非常に異方的であり応用には結晶方位の厳密な制御が必須なことにあるとされている。 $(Cu, C)-1201$  を基幹とする人工・天然積層構造においては I, II が既に克服されており、加えて  $(Cu, C)$ 系が高ホール濃度でも  $T_c$  劣化が少ないと言う特徴を活用して、挿入層の高伝導化により超伝導ブロック間結合を強化することで低い異方性を共存させることにより、これまでに無い優れた実用的超伝導薄膜材料となるポテンシャルを有している。

本研究は上記の成果を踏まえて  $(Cu, C)-1201$  及び多層型  $(Cu, C)-12(n-1)n$  低温成長膜において、前者では電荷供給ブロックの酸化状態の制御、後者においては電荷供給ブロック組成の最適化と過剰酸素濃度の制御を組み合わせることで、レアアースレス・高  $T_c$ ・低異方性を有する高性能超伝導薄膜を開発とすることを目的とするもので、まず、1)  $(Cu, C)-1201$  膜における超伝導ブロック間の超伝導結合を高めるため、挿入層の電気伝導性を高めることを意図して独自の開発した高強度酸素原子源を用いて過剰酸素ドーピングの促進を行い、優れた超伝導特性が発現する条件を明らかにする。次に、2) 単一ターゲットを用いた実用的薄膜成長プロセスを用いて作成された多層型  $(Cu, C)-12(n-1)n$  膜の特性の支配因子となると考えられた電荷供給ブロックの組成、過剰酸素ドーピングを明らかにする。これらにより、高  $T_c$   $(Cu, C)-12(n-1)n$  薄膜の作製プロセス

を開発する。加えて 3) TI-1223 系で  $T_c=133.5$  K の発見に繋がった単位胞内キャリア分布の均一化を考慮した制御を実施する。これらより単一ターゲットを用いた実的手法による高  $T_c$ ・低異方性・レアアース・レス(Cu, C)系薄膜の形成法を確立する。

以上のように、本研究は、独自に見出した(Cu, C)系超伝導薄膜・積層構造を出発点とし、その超伝導発現機構を考慮した積層構造制御・高濃度ドーピングにより極限特性発現のための条件解明、実作的作製法の開発により、液体窒素温度を超える  $T_c$ 、低い超伝導異方性、レアアース・レスの特徴を有する、応用展開への懸念材料の無い、優れた高温超伝導薄膜材料を創成することを目的とした。

### 3. 研究の方法

(Cu, C)系薄膜の微細構造制御・局所ドーピングにより超伝導異方性を低減し、レアアースレスの高性能な超伝導薄膜材料の実現を目的として下記を実施した。

(1)(Cu, C)-1201 層の過剰酸素濃度の増大によるホール濃度増大：酸素親和性の高い元素のドーピング及び大強度酸素原子源アシスト PLD 成長により伝導度を向上させ、超伝導異方性と挿入層物性の関連を解明し、この系における極限特性：高  $T_c$  発現に適する条件を明らかにする。

(2)多層型(Cu, C)系高  $T_c$  薄膜の実作的作製手法の確立；単一ターゲットを用いた実的堆積法による多層型薄膜での超伝導発現、高  $T_c$  化を追求する。この場合、ターゲット組成は 1 で得られた最適組成近傍とするが、炭酸基の混在、 $\text{CuO}_2$  面による被覆により電荷供給層の選択的酸化が積層法より弱くなることを考慮し、酸素親和性元素のドーピング量・酸素原子ビームアシスト量を増大等の改良を加える。また、このとき、多層型 TI 系の  $T_c > 130$  K 化において有効性を見出した単位胞内キャリア分布均一の指針を活用して、(Cu, C)系薄膜における高  $T_c$ ・低異方性共存の極限性能を実現する。これらにより高  $T_c$ ・レアアースレス・低異方性などの優れた特徴を有する高温超伝導薄膜材料の創成、その実的な作成法・条件を研究した。

### 4. 研究成果

本研究の材料開発面では、現段階ではアンダードーピング状態にあると考えられる多層型(Cu, C)系薄膜における平均ホール濃度を増大させ、 $T_c$  の向上を図ること、及び多層系超伝導体の  $T_c$  向上に有効な電子構造制御手法として申請者等が開発したホール濃度の単位胞内プロファイル制御を適用することにより (Cu, C)系の薄膜形態での  $T_c$  の向上を試み、これらと並行して単位胞内プロファイル制御の出発点となる電荷供給ブロックをオーバードープ状態とする技術を開発することを進めた。なお、これらのための作製方法には単一ターゲットを用いた PLD 法を主に用い、本研究の作製技術上の目標である実的手法の適用可能性を検討した。

$(\text{Cu}_{1-x}\text{C}_x)\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  [(Cu, C)-1201 ( $n=1$ )]で超伝導を発現させるためにはアニオンの一部を  $\text{CO}_3^{2-}$  で置換し、Cu を含む層が隣接する Ba 層とアニオンとして  $\text{CO}_3^{2-}$  を共有した電荷供給ブロックを周期的に形成することで他の部位の  $\text{CuO}_2$  面を安定化するとともに、電荷供給ブロックに Cu 欠損、過剰酸素を導入して超伝導キャリアとなるホールをドーピングする必要がある。Ca を含まない (Cu, C)-1201 では C 濃度  $x$  の最適値は 0.4–0.5 であり、一般的な成膜条件で形成した PLD as-grown 薄膜では 40–50 K の超伝導が発現した。この知見に加えて、過剰酸素濃度の増加＝ホールドーピング促進を意図して、PLD システムに独自に開発した高強度酸素原子源（成長面での酸素原子フラックス  $10^{15}$  atom/cm<sup>2</sup>・s 以上；通常の PLD 成長時における値より 1 桁以上高密度）を統合し、強酸化性雰囲気での PLD 法で作製した (Cu, C)-1201 薄膜を約 600°C で形成し、また膜成長後に成長

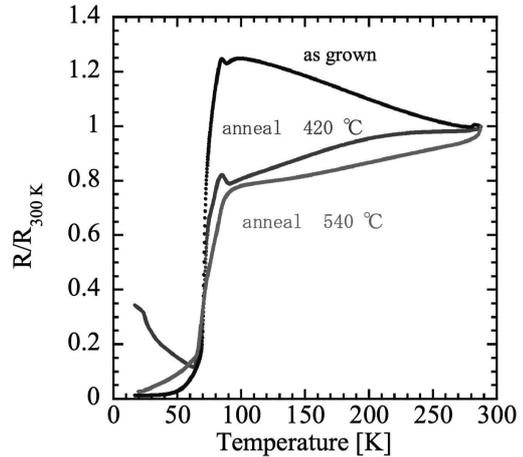


図 1. 強酸化性雰囲気での PLD 法で作製した (Cu, C)-1201 ( $n=1$ ) 薄膜の抵抗-温度特性と作成後の *in-situ* 熱処理温度の関係

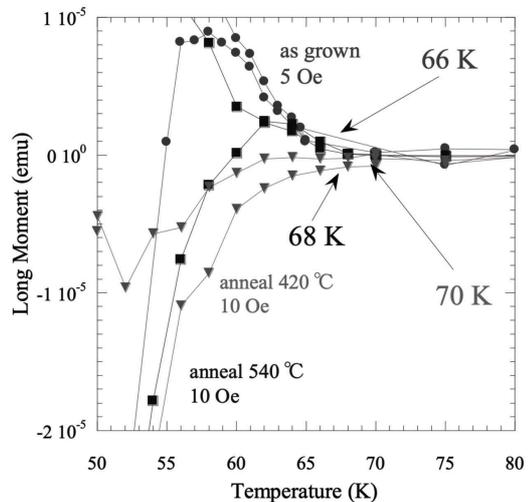


図 2. 強酸化性雰囲気での PLD 法で作製した (Cu, C)-1201 ( $n=1$ ) 薄膜の磁化-温度特性と作成後の *in-situ* 熱処理温度の関係

層中にて成長温度よりも低温で熱処理を行なったところ、図1に示すように超伝導転移開始温度  $T_{c-onset}$  が 80 K 近くに達するとともに、ゼロ抵抗温度は 50 K 程度であるものの常伝導抵抗の 90% 近くの減少が 60 K で見られ、試料中に高  $T_c$  を有する成分が混在することが明らかとなった。また、成長後の酸素中熱処理により超伝導特性の改善が見られた。これらの試料膜の磁化率の温度特性を図2に示す。シーリング効果による反磁性が 50 K 以上で明瞭に観測されるとともに、低温熱処理を行った試料では 60 K を超える磁化率低下の開始温度が観測された。この結果は、従来の (Cu, C)-120 膜がアンダードープ状態にあったことの確証である。電気抵抗-温度特性に加えてシーリング効果が高温で発現することが確認されたことから、(Cu, C)-1201 膜内の高  $T_c$  成分比率が過剰酸素導入量の増大に伴い増大することが明らかとなり、本研究が指向した (Cu, C) 系の超伝導特性改善がフィージブルであることが実験的に確認された。

(Cu, C)-1201 に関する上記の結果を受け、 $n=3, 4$  相を中心とする多層型 (Cu, C)-12( $n-1$ ) $n$  薄膜の (Cu<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>)-O 電荷供給ブロックの構造制御による超伝導特性の改善を試みた。ここでは電荷供給槽の Cu 占有率、CO<sub>3</sub> 基占有率の制御を意図して、Cu-Ba-Ca-O 焼結体ターゲットのカチオン組成比、成長雰囲気における CO<sub>2</sub> 分圧を変化させた。多層型 (Cu, C) 系は混晶化しやすく、X 線回折パターンが単相とみなせる試料を得るためには、層数  $n$  毎に成長温度等の条件の厳密な調整が必要であった。図3に酸素原子源アシスト PLD 法により成長した、電荷供給槽の CO<sub>3</sub> 基占有率  $x$  の異なる (Cu<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> [(Cu, C)-1223 ( $n=3$ )] 膜の抵抗の温度依存性を示す。多層化により  $T_c$  は大幅に上昇し、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 基の電荷供給ブロック占有率が Ca を含まない (Cu, C)-1201 における最適値である  $x=0.5$  の (Cu, C)-1223 膜のゼロ抵抗温度、 $T_{c-onset}$  は、それぞれ 75 K 以上、89 K 以上となった。この膜の転移は 2 段階となっており 1223 相以外の層のインターグロースが示唆された。(Cu, C) 系の結晶成長において変更可能なパラメーターは成長温度と電荷供給層の CO<sub>2</sub> 占有率  $x$  であり、本研究では両条件を網羅的に検討したところ、(Cu, C)-1223 膜においては  $x \sim 0.125$  とすることによりインターグロースが抑制されることが明らかとなった。この制御により抵抗の転移から低  $T_c$  成分が消失し、90 K 近くのゼロ抵抗温度が達成された (図3)。図4に  $x=0.5, 0.125$  の (Cu, C)-1223 膜の磁化-温度特性を示す。それぞれ、65.7 K、83.8 K と (Cu, C)-1201 膜より高温からシーリング効果が発現しており、 $T_c$  の上昇が巨視的成分であることが分かる。また、試料形状、測定磁界が図2とほぼ同等であるにもかかわらず、磁化が約 1 桁大きくなっている。(Cu, C)-1201 膜は超伝導特性が格子歪の影響を強く受け、SrTiO<sub>3</sub> 単結晶基板上に直接成長した膜では約 2% の大きな格子ミスフィットにより成長モードが島状成長となり連続した超伝導パスの試料断面に対する割合が非常に低くなる。また、格子整合した SrCuO<sub>2</sub> バッファを基板との間に挿入したエピタキシャル膜は歪格子モードで成長するため、歪が試料厚さ方向の広範な領域にわたって変化することから高  $T_c$  成分が局在する。図4の結果は構造制御された (Cu, C)-1223 膜では超伝導特性の空間的揺らぎが大幅に抑制されたことを示している。歪の起源が基板/膜界面および電荷供給ブロック/超伝導ブロック界面

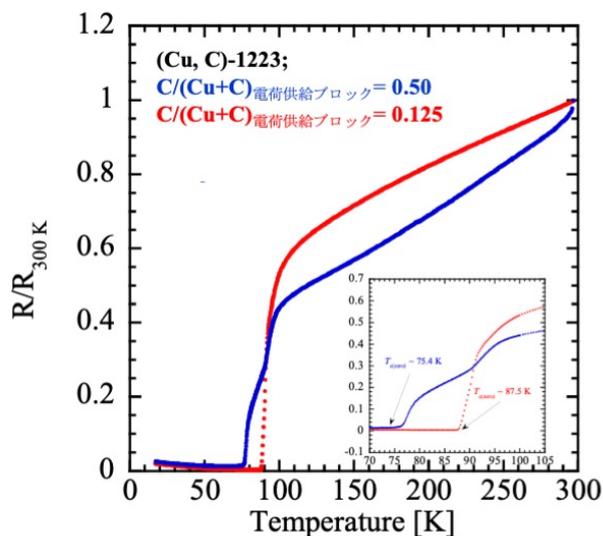


図3. (Cu<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub> [(Cu, C)-1223] 膜の抵抗-温度特性と電荷供給ブロックにおける炭酸基占有率の関係

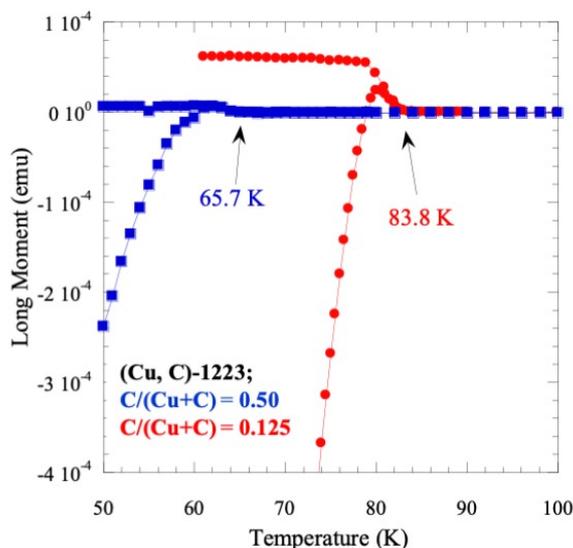


図4. (Cu<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub> [(Cu, C)-1223] 膜の磁化-温度特性と電荷供給ブロックにおける炭酸基占有率の関係

であることを考慮すると、多層化により界面歪のミスフィット転移発生による早期緩和、単位胞中で多層構造では両ブロックの空間的分離による歪の均一化等が発生したものと推定される。

(Cu, C)-1223 構造には単位胞中に結晶学的に非等価な 2 種の  $\text{CuO}_2$  面が混在する。このような多層型高温超伝導体ではホールの総量に

加えて、各  $\text{CuO}_2$  面への分配が特性の支配因子となる。先行研究で図 5 に示すように (Cu, C)-1223 と同型構造の Tl-1223 のオーバードープ高压合成試料に還元処理を施したとき、当初 2 種の  $\text{CuO}_2$  面：图中  $\text{CuO}_2$  (I)、 $\text{CuO}_2$  (II) でホール濃度が異なっていたものが、Tl-O 層からの酸素の選択的離脱と Tl 価数の低下により  $\text{CuO}_2$  (II) の静電ポテンシャルが正電荷に対して高まり、還元過程で 2 種の  $\text{CuO}_2$  面のホール濃度が均一且つ最適となり、処理前に 110 K 程度であった  $T_c$  が常圧下での最高レベルである 133 K に達することを見出した。このホール濃度の単位胞内プロファイル制御は過剰酸素の取り込み/放出が容易な電荷供給ブロックを持つ多層型高温超伝導体において一般的に有効であり、 $n \geq 3$  の (Cu, C) 系膜について適用を試みた。酸素原子源-成長面配置の変更により成膜中の酸素原子供給密度を  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  に増大させた条件で作成し、高真空中で *in-situ* 熱処理した  $(\text{Cu}_{0.875}\text{C}_{0.125})\text{-1223}$  膜の抵抗-温度特性と熱処理温度に関係を図 6 に示す。処理により  $T_c$  が変化しており、上述した電荷供給ブロック周辺で過剰酸素の離脱が生じていることがわかる。本研究における  $(\text{Cu}_{0.875}\text{C}_{0.125})\text{-1223}$  膜の最適処理温度は  $480^\circ\text{C}$  であった。このとき、超伝導転移の終了温度は 90 K を超え、最高 92.4 K が得られた。なお、見かけ上、残留抵抗が観測されたが、これは還元性処理により最外表面がアンダードープとなるため測定電極とのオーミック接触が取りにくくなるためであり本質的なものではない。

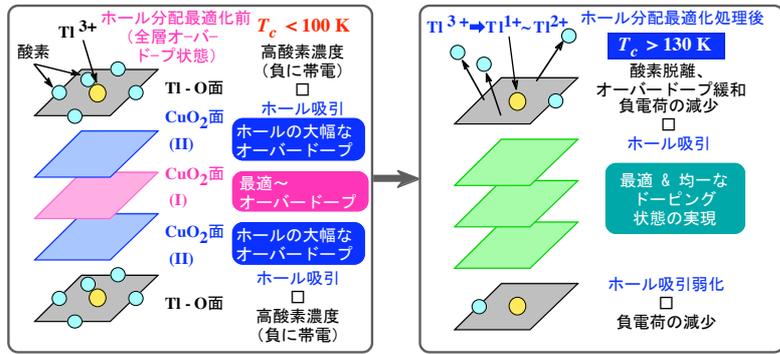


図 5. (Cu, C)系と同じ構造を持つ  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$ における最高レベルの超伝導臨界温度  $T_c$  (最高値=133.5 K)の発現機構：オーバードープ状態を還元することで電荷供給ブロック周辺の電位分布を改質し非等価な  $\text{CuO}_2$  面の全てで最適ドープ状態を実現

図 5 に示すように (Cu, C)-1223 と同型構造の Tl-1223 のオーバードープ高压合成試料に還元処理を施したとき、当初 2 種の  $\text{CuO}_2$  面：图中  $\text{CuO}_2$  (I)、 $\text{CuO}_2$  (II) でホール濃度が異なっていたものが、Tl-O 層からの酸素の選択的離脱と Tl 価数の低下により  $\text{CuO}_2$  (II) の静電ポテンシャルが正電荷に対して高まり、還元過程で 2 種の  $\text{CuO}_2$  面のホール濃度が均一且つ最適となり、処理前に 110 K 程度であった  $T_c$  が常圧下での最高レベルである 133 K に達することを見出した。このホール濃度の単位胞内プロファイル制御は過剰酸素の取り込み/放出が容易な電荷供給ブロックを持つ多層型高温超伝導体において一般的に有効であり、 $n \geq 3$  の (Cu, C) 系膜について適用を試みた。酸素原子源-成長面配置の変更により成膜中の酸素原子供給密度を  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  に増大させた条件で作成し、高真空中で *in-situ* 熱処理した  $(\text{Cu}_{0.875}\text{C}_{0.125})\text{-1223}$  膜の抵抗-温度特性と熱処理温度に関係を図 6 に示す。処理により  $T_c$  が変化しており、上述した電荷供給ブロック周辺で過剰酸素の離脱が生じていることがわかる。本研究における  $(\text{Cu}_{0.875}\text{C}_{0.125})\text{-1223}$  膜の最適処理温度は  $480^\circ\text{C}$  であった。このとき、超伝導転移の終了温度は 90 K を超え、最高 92.4 K が得られた。なお、見かけ上、残留抵抗が観測されたが、これは還元性処理により最外表面がアンダードープとなるため測定電極とのオーミック接触が取りにくくなるためであり本質的なものではない。

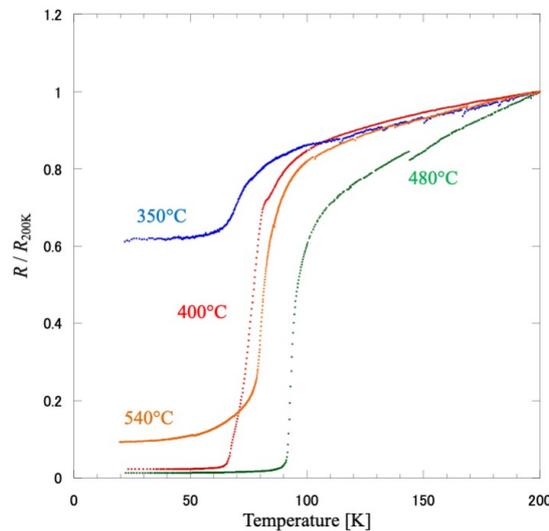


図 6.  $(\text{Cu}_{1-x}\text{C}_x)\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  [(Cu, C)-1223]薄膜の抵抗-温度特性と作成後の *in-situ* 熱処理温度の関係

本研究で達成された  $T_c$  は代表的な実用高温超伝導材料である  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) のそれと同等の値となっている。YBCO がレアアースを構成元素に含むこと、薄膜作製に  $700^\circ\text{C}$  以上の温度が必要なことと比較すると、多層型 (Cu, C) 系膜に関して本研究で得られた結果は、レアアース・毒性元素を含まず、成長温度が現行材料より  $100^\circ\text{C}$  以上低く、液体窒素温度を十分に超えを有する高温超伝導薄膜材料が実現されたことを意味しており、また、インターグロースの厳密な抑制、単位胞  $\text{CuO}_2$  面のホール濃度の最適化と均一化の同時達成など改善の余地が残されていることを考慮すると高温超伝導薄膜材料の開発において有用な且つ発展性を有する成果と位置付けられる。以上により、研究目的を達成したと考える。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Norio TERADA	4. 巻 254
2. 論文標題 Electronic Structure of Cu <sub>2</sub> ZnSn(SxSe <sub>1-x</sub> ) <sub>4</sub> Surface and CdS/Cu <sub>2</sub> ZnSn(SxSe <sub>1-x</sub> ) <sub>4</sub> Interface	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Status Solidi B	6. 最初と最後の頁 1600178
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Norio TERADA	4. 巻 2
2. 論文標題 Band Alignment of CdS/Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> Heterointerface and Solar Cell Performances	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 MRS ADVANCES	6. 最初と最後の頁 3157-3162
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Norio TERADA	4. 巻 11
2. 論文標題 Band Alignment of the CdS/Cu <sub>2</sub> Zn(Sn <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> )Se <sub>4</sub> Heterointerface and Electronic Properties at the Cu <sub>2</sub> Zn(Sn <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> )Se <sub>4</sub> Surface: x = 0, 0.2, and 0.4.	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS applied materials & interfaces	6. 最初と最後の頁 4637-4648
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.8b19200	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Norio TERADA	4. 巻 56
2. 論文標題 Electronic structure of CZTSe surface and CdS/CZTSe heterointerface	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 065701 1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/JJAP.56.065701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Norio TERADA	4. 巻 969
2. 論文標題 Magnetization and magnetic phase diagram of Heusler compounds $Fe_3-y(Mn_{1-x}V_x)_ySi$ ( $y = 1$ and $1.5$ )	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series	6. 最初と最後の頁 012099-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/969/1/012099	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Norio TERADA	4. 巻 14
2. 論文標題 Characterization of Surface and Heterointerface of $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xSe_4$ for Solar Cell Applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters	6. 最初と最後の頁 1900708 1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssr.201900708	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 Norio TERADA
2. 発表標題 Electronic structure of surface and interface of $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$ -based structure
3. 学会等名 2018 Spring Meeting European Materials Research Society (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Norio TERADA
2. 発表標題 CHARACTERIZATION OF ELECTRONIC STRUCTURE OF GRAIN BOUNDARIES IN $CIGS_{Se}$ AND $CIGS_{Se}$ ABSORBERS BY KELVIN PROBE FORCE MICROSCOPY
3. 学会等名 2018 Spring Meeting European Materials Research Society (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Norio TERADA
2. 発表標題 Characterization of CdS/Cu <sub>2</sub> Zn(Sn,Ge)Se <sub>4</sub> heterointerface
3. 学会等名 Grand Renewable Energy 2018 International Conference and Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Norio TERADA
2. 発表標題 Electronic structure of CdS/Cu <sub>2</sub> ZnGeSe <sub>4</sub> (CZGSe) heterointerface
3. 学会等名 2018 European Photovoltaic Solar Energy Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寺田 教男
2. 発表標題 CdS/アルカリ処理 Cu(In,Ga)(S,Se) <sub>2</sub> 界面の電子構造評価
3. 学会等名 2018年 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寺田 教男
2. 発表標題 CdS/Cu <sub>2</sub> ZnGeSe <sub>4</sub> ヘテロ界面における電子状態評価
3. 学会等名 2018年 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寺田 教男
2. 発表標題 CdS/エピタキシャルCu(In,Ga)Se <sub>2</sub> 界面の電子構造評価
3. 学会等名 2019年第66回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺田 教男
2. 発表標題 Cu <sub>2</sub> Zn(Sn,Ge)Se <sub>4</sub> 表面およびCdS/Cu <sub>2</sub> Zn(Sn,Ge)Se <sub>4</sub> ヘテロ界面の電子状態評価
3. 学会等名 2019年第66回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Norio TERADA
2. 発表標題 Electronic Structure of Cu(In,Ga)(S,Se) <sub>2</sub> Surface and CdS/Cu(In,Ga)(S,Se) <sub>2</sub> Interface
3. 学会等名 2017 Spring Meeting Materials Research Society (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Norio TERADA
2. 発表標題 Band Alignment of CdS/Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> Heterointerface and Solar Cell Performances
3. 学会等名 2017 Spring Meeting Materials Research Society (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Norio TERADA
2. 発表標題 CHARACTERIZATION OF ELECTRONIC STRUCTURE OF GRAIN BOUNDARIES IN CIGSSe AND CIGSSe ABSORBERS BY KELVIN PROBE FORCE MICROSCOPY
3. 学会等名 27th Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Norio TERADA
2. 発表標題 IMPACT OF KF-POST DEPOSITION TREATMENT ON SURFACE ELECTRONIC STRUCTURE OF CIGSSe AND CIGSe ABSORBERS
3. 学会等名 27th Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Norio TERADA
2. 発表標題 BAND OFFSET AT THE INTERFACE BETWEEN CDS BUFFER AND CZTGSE ABSORBER LAYER
3. 学会等名 27th Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 寺田 教男
2. 発表標題 ケルビンプローブ顕微鏡によるCIGSSe層内粒界の電子構造評価
3. 学会等名 2017年第78回応用物理学会秋期学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 寺田 教男
2. 発表標題 CdS/KF 処理Cu(In,Ga)(S,Se)2界面の電子構造評価
3. 学会等名 2018年第65回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寺田 教男
2. 発表標題 CdS/Cu2Zn(SnGe)Se4ヘテロ界面における電子状態解明
3. 学会等名 2018年第65回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Norio TERADA
2. 発表標題 Electronic Structure of Surface and Interface of Epitaxial Cu(In,Ga)Se2-Based Structure
3. 学会等名 2019 Spring Meeting Materials Research Society (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Norio TERADA
2. 発表標題 Determination of the conduction band and valence band offset at the CdS/Cu2Zn(Sn1-xGex)Se4 heterointerface: x = 0 to 1
3. 学会等名 2019 Spring Meeting Materials Research Society
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	奥田 哲治  (OKUDA Tetsuji)  (20347082)	鹿児島大学・理工学域工学系・准教授    (17701)	