REBa₂Cu₃O_{7-δ} 膜中ナノロッド形成におけるペロブスカイト構造 -自己ペロブスカイト構造化-

向田 昌志^{†,*1} 甲斐 英樹^{*1} 新海 優樹^{*2} 一瀬 中^{*3}
松本 要^{*4} 吉田 隆^{*5} 堀井 滋^{*6}
喜多 隆介^{*7} 寺西 亮^{*1} 森 信幸^{*1}

Perovskite Structures in the Formation of Nano-rods in REBa₂Cu₃O_{7-δ} Films Self-organization to perovskite structures

Masashi MUKAIDA,^{*1} Hideki KAI,^{*1} Yuki SHINGAI,^{*2} Ataru ICHINOSE,^{*3}
Kaname MATSUMOTO,^{*4} Yutaka YOSHIDA,^{*5} Shigeru HORII,^{*6}
Ryusuke KITA,^{*7} Ryo TERANISHI^{*1} and Nobuyuki MORI^{*1}

Synopsis: Cubic perovskite structure has been found to play an important role for the nano-rod formation in REBa₂Cu₃O_{7-δ} films. BaWO₄, with a scheelite structure, and BaNb₂O₆, with a tungsten bronze structure, were doped into REBa₂Cu₃O_{7-δ} targets. Laser-deposited, these materials form nano-rods in REBa₂Cu₃O_{7-δ} films accompanied by Ln elements, resulting in the composition of a pseudo-cubic perovskite structure. This was confirmed by selected area electron diffraction patterns (SADP) and composition mapping using energy-dispersive X-ray spectroscopy scanning transmission electron microscope (EDS-STEM) analysis. BaWO₄ with a scheelite structure, and BaNb₂O₆ with a tungsten bronze structure, doped into targets no longer retain their structures, but can form pseudo-cubic perovskite structures in laser-deposited REBa₂Cu₃O_{7-δ} films. The perovskite crystal structure is thought to be important for nano-rod formation in the laser deposited REBa₂Cu₃O_{7-δ} film.

Keywords: artificial pinning center, nano-rods, perovskite structure, BaWO₄, BaNb₂O₆

1. 緒言

超電導 coated conductor が送電ケーブルや、超高磁場超伝導マグネット等の実用化に向けて大きく動いている¹⁾。その超電導体の臨界電流密度向上のため、膜中へのピンニングセン

ター導入に注目が集まっている。特に BaZrO₃ や BaSnO₃ を 1 次元人工ピンニングセンター (APC:artificial pinning center) として REBa₂Cu₃O_{7-δ} 膜中に導入し、高臨界電流密度を実現している²⁾⁻⁶⁾。

我々は BaSnO₃/YBCO 多層膜の作製と評価⁷⁾と並行して、それよりも高い特性が得られる高品質 ErBa₂Cu₃O_{7-δ} 膜⁸⁾にもこれらの APC を導入した BaZrO₃ ナノパーティクル入 ErBa₂Cu₃O_{7-δ} 膜膜を作製し、その表面抵抗の低減³⁾や J_c 向上⁴⁾を報告してきた。現在までに、いくつかの材料が APC として用いられている。Table 1 は、各種人工ピンニングセン

Received June 16, 2008

^{*1} 九州大学 大学院工学研究院

〒819-0395 福岡県福岡市西区

Kyushu University, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

^{*2} 住友電気工業株式会社 電力・エネルギー研究所

〒554-0024 大阪市此花区

Sumitomo Electric Ind., Ltd., Konohana-ku, Osaka, 554-0024 Japan

^{*3} 電力中央研究所

〒113-0033 神奈川県横須賀市

CRIEPI, Yokosuka, Kanagawa 201-8511, Japan

^{*4} 九州工業大学大学院

〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区

Kyushu Institute of Technology, Tobata, Kitakyushu 804-8550, Japan

^{*5} 名古屋大学大学院工学研究科

〒464-8603 愛知県名古屋市中千種区

Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan

^{*6} 東京大学大学院工学系研究科

〒113-8586 東京都文京区本郷

The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

^{*7} 静岡大学工学部

〒432-8561 静岡県浜松市城北

Shizuoka University, Johoku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8561, Japan

[†] E-mail:mukaida@zaiko.kyushu-u.ac.jp

Table 1 Artificial pinning center materials.

Material	Crystal structure	Nanorods
Y ₂ O ₃	Bixbyte	no
Y ₂ BaCuO ₅	-	no
BaZrO ₃	Cubic perovskite	Yes
BaSnO ₃	Cubic perovskite	Yes
BaWO ₄	Scheelite	Yes
BaNb ₂ O ₆	Tungsten bronze	Yes

ター材料の結晶構造とREBa₂Cu₃O_{7-δ} 膜中でのナノロッド形成の可否を示したものである。

我々は、非ペロブスカイト系材料である BaWO₄(Sheelite structure) や BaNb₂O₆(Tungstenbronze structure) を APC として導入し、BaZrO₃ 同様ナノロッドが得られることを報告してきた^{9),10)}。しかしながら、Y₂O₃ や Y₂BaCuO₅ などの非ペロブスカイト系材料では REBa₂Cu₃O_{7-δ} 膜中でナノロッドとなったという報告はまだない。このような非ペロブスカイト系材料が、どのようにして、REBa₂Cu₃O_{7-δ} 膜中でナノロッドを形成しているかを、今回考察したので、報告する。

2. 実験方法

非ペロブスカイト系材料 (BaNb₂O₆, BaWO₄) を導入した ErBa₂Cu₃O_{7-δ} 薄膜はパルスレーザー蒸着法で作製した。膜作製に用いる日本真空技術 (ULVAC) 社製レーザー蒸着膜用成長チャンバーのバックグラウンド圧力は 4×10^{-8} Pa である。成長チャンバーには、酸素ガスとして、atomic radical sources(酸素ラジカル, O^{*})、オゾン (O₃) または分子酸素 (O₂) を用いることができるが、今回は分子酸素を用いた。エキシマレーザー光は 45°の角度で MgF₂ で出来た窓を通して、ターゲットに入射するようになっている。レーザー光集光用のレンズもレーザーパワーの減衰を抑えるため、MgF₂ より出来ている。ターゲット上で集光された焦点の大きさは約 2 mm² である。エキシマレーザー本体での出力を 200~300 mJ/pulse に設定すると、レーザー光はチャンバーの入射窓(藤アイデック MgF₂) とレンズ(応用光研 MgF₂) を通り、ある程度減衰した後、ターゲットに到着する。ターゲットに到着する直前のレーザー光のエネルギー測定から、ターゲット照射時のレーザーエネルギー密度は 6~9 J/cm² と計算された。ターゲットにタングステンブロンズ構造の BaNb₂O₆、またはシーライト構造の BaWO₄ をそれぞれ添加した ErBa₂Cu₃O_{7-δ} 焼結体を用いた。BaWO₄ の格子定数と BaNb₂O₆ の格子定数を Table 2 に示す。ターゲット材料のパウダー X 線回折測定で、BaNb₂O₆ のピーク、BaWO₄ のピークとも明確に観察されないことから、ターゲット中で BaNb₂O₆ はタングステンブロンズ構造を、BaWO₄ はシーライト構造を取っていないように考えている。しかし、結晶粒の大きさ数 μm とレーザー照射される領域 (3 mm² ほど) との比較から、組成比通りに、かつ原子状に分解されて蒸発されていると考えている。基板には、SrTiO₃ (100) を用いた。基板をインコネル 600 製の基板ホルダーに銀ペースト (SPI 社製銀ペースト Plus) で接着し、乾燥後、ロードロック室を通して、成長チャンバーへと輸送している。基板はランプヒーターで加熱される。温度制御は、光学放射温度計で温度を測定しながら、熱電対で入力電力を制御している。基板温度として用いている温度は、光学放射温度計の温度である。本実験では、約 730°C の基板温度を用いた。チャンバー内に 200 cc/min の流量で酸素を導入しながら、薄膜成長中の酸素

圧力を 53.3 Pa にオリフィスで制御した。成膜温度を 730°C とし、レーザー周波数 1 Hz で 60 分間成膜した。成長終了後、基板は室温まで酸素ガスを同時にチャンバー内に入れながら冷却した。成長後の酸素中熱処理は行っていない。より詳しい装置の説明は他¹¹⁾⁻¹³⁾で報告している。

薄膜の配向性は X-線回折法により評価した。軸長の算出には *N-R* 関数の外挿法を用いた。ここで *N-R* 関数は以下の通りである。

$$NR(\theta) = \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \quad (1)$$

c-軸長の算出を例にとり、具体的に示すと、各 00*l* ピークより計算される *c*-軸長を *y* 軸に、その時の角度 θ を式 (1) で示される *N-R* 関数に代入し、得られた値を *x* 軸にしてプロットし、それらの点を最小自乗法で直線近似する。その直線の *y* 切片が真の *c*-軸長に近い値である。X-線 $\theta/2\theta$ 法では、高角度側の方が測定精度が高いので、我々は、5°~120°まで測定している。同じく、膜の面内配向性は ErBa₂Cu₃O_{7-δ} の (102) 面を用いた X-線 ϕ スキャン法により評価した。ここで、(102) 面を用いた理由は、SrTiO₃ からのピークが混じり合わないためである。膜の結晶性は、ErBa₂Cu₃O_{7-δ} 膜の 005 ピークを用いたロッキングカーブの半価幅から評価した。作製した薄膜の組織観察には透過電子顕微鏡 (TEM) を使用した。透過電子顕微鏡用試料作製には、マイクロサンプリング法を用いた。また、組織観察時に走査透過電子顕微鏡 Scanning Transmission Electron Microscope (STEM) により、組成分析 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) も試みた。モワレ構造の観察には、回折ベクトルを変化させて、モワレ構造の変化を調べている。我々はこの方法で、REBa₂Cu₃O_{7-δ} 膜中に成長する BaZrO₃ や BaSnO₃ 等のモワレが回転モワレではなく、平行モワレであり、母相の REBa₂Cu₃O_{7-δ} との干渉により生じていることを示してきた^{14),15)}。

3. 結果と考察

3.1 シーライト構造 BaWO₄

Fig. 1-(a) に BaWO₄ を 2.0wt% 入れた ErBa₂Cu₃O_{7-δ} ターゲットを用いて作製した BaWO₄+ErBa₂Cu₃O_{7-δ} 膜の X-線回折パターンを示す。00*l* ピークが強く出ていることから、ErBa₂Cu₃O_{7-δ} 膜は *c*-軸配向して成長していることがわか

Table 2 Lattice constant of BaWO₄ and BaNb₂O₆.

Axis	lattice constant (nm)	
	BaWO ₄	BaNb ₂ O ₆
<i>a</i> -axis	0.564	1.222
<i>b</i> -axis	0.564	1.027
<i>c</i> -axis	1.271	0.787

Fig. 1 (a) A typical XRD pattern of $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films with BaWO_4 and (b) peak intensity of a peak associated to BaWO_4 .

る。(102)面を用いた ϕ -スキャンから、 $\text{BaWO}_4 + \text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜が、 SrTiO_3 (100)基板上でCube on Cubeで成長していることを確認している。 BaWO_4 を0.5wt%, 1.0wt%入れた $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜についても同様のx-線回折パターンが得られている。ここで、注目すべきピークは、図中に矢印で示している43.7°付近のピークである。このピークは、 BaWO_4 を入れた膜のx-線回折パターンでは現れるが、 BaWO_4 を入れていない $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜には見られなかった。このピークに着目し、 BaWO_4 の添加量と同一条件で得られた膜中の、このピークの強度との関係を**Fig. 1-(b)**に示す。**Fig. 1-(b)**から分かるように、このピークは、 BaWO_4 の添加量に比例して大きくなることが確認された。このことから、このピークは BaWO_4 添加に付随するピークであることが分かる。このピーク位置から面間隔を計算すると0.2066 nmほどとなる。この面間隔とTable 2に示した BaWO_4 の軸長から、 BaWO_4 ナノロッドが $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜内で成長しているとすれば、 BaWO_4 のc-軸配向ナノロッド(軸長1.27 nm)の(006)面か、[110]-配向ナノロッド(軸長0.40 nm)の(220)面であると予想

Fig. 2 (a) A cross-sectional TEM image of $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films with BaWO_4 and (b) a selected area diffraction pattern of the nano-rod. Arrows indicate spots from nano-rods.

される。

次に、 BaWO_4 がどのように $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜中で存在しているかを調べるために、この膜を断面透過電子顕微鏡により観察した。**Fig. 2-(a)**に、この膜の断面透過電子顕微鏡像を示す。太さ30 nmほどのナノロッドが成長していることが確認された。ナノロッド像の内部には、 BaZrO_3 や BaSnO_3 の時と同様に、モワレ構造が確認された。このことは、ナノロッドの格子定数と母材料である $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ との格子定数が近いことを示している。ナノロッド領域の制限視野回折像を**Fig. 2-(b)**に示す。 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ からのスポット以外にその内側にスポットが現われていることがわかる。このスポットの対称性からナノロッドは立方晶系材料であり、さらに強度比からペロブスカイト構造であると思われる。

次に、この材料をもっと詳しく同定するため、組成分析を行った。**Fig. 3**は、EDS-STEMにより観察した $\text{BaWO}_4 + \text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜である。左上から下に、STEM像、

Fig. 3 EDS mappings of a cross-sectional TEM image of $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films with BaWO_4 .

Cu の EDS マッピング, 同じく W, 右上から下に, Er, Ba, O のマッピング強度を示している. Fig. 3 の STEM 像中ナノロッドは R で示した. 銅元素のマッピングから, ナノロッド中では, Cu が減少していること, タングステンのマッピングから, ナノロッド中では W が存在していることが分かる. 一方, 基板の中に W があるように示されているが, これは SrTiO_3 基板の Sr の L 線と W の M 線が近く, 検出 window に入っているため, あたかも W があるように見えるだけである.

さて, ここで注目すべきは, Er である. Er, Ba, O はすべての領域に均一に存在していることが Fig. 3 より分かる. このことは, ナノロッド中に Er があることを示している. Er のあるペロブスカイト構造の材料として, Hikichi 等より $\text{Ba}(\text{Er}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ の報告がある¹⁶⁾. この報告から, BaWO_4 は $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中で, 母相の Er を取り込み, ペロブスカイト構造の $\text{Ba}(\text{Er}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ となっている可能性が高い. このように考えると, X 線回折, SAD, STEM-EDS のすべての結果に矛盾がない. そのため今後, この材料を $\text{Ba}(\text{Er}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ と記載する. 以上まとめると, BaWO_4 の c -軸配向ナノロッド (軸長 1.27 nm) の 006 ピークか, $[110]$ -配向ナノロッド (軸長 0.40 nm) の 220 ピークと考えられていたピークは, 疑似立方晶ペロブスカイト $\text{Ba}(\text{Er}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ の 200 ピークであり, その $\text{Ba}(\text{Er}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ の格子定数は 0.4132 nm であると結論できる.

(a)

(b)

Fig. 4 Typical XRD patterns of (a) BaNb_2O_6 films and (b) $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films with BaNb_2O_6 .

3.2 タングステンブロンズ構造 BaNb_2O_6

BaNb_2O_6 を入れた $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜の結果を示す前に, BaNb_2O_6 のみを SrTiO_3 基板上に直接成長させ, どのような X 線回折パターンになるか調べた結果を Fig. 4(a) に示す. Fig. 4(a) より, BaNb_2O_6 ターゲットから作製した膜は, 格子定数 0.3905 nm の立方晶ペロブスカイト基板上で 16.9° と 52.3° 付近にピークが出ることが確認できた. このピークは, BaNb_2O_6 の 020 と 060 ピークに対応している. すなわち, BaNb_2O_6 は a -軸の $1/3$ と c -軸の $1/2$ が基板の格子定数に近い, b -軸配向となっているようである. これを踏まえて, Fig. 4(b) に BaNb_2O_6 を 1.5 wt% 入れた $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ターゲットを用いて作製した $\text{BaNb}_2\text{O}_6 + \text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜の X 線回折パターンを示す. 00 l ピークが強く出ていることから, c -軸配向膜が成長していることがわかる. また, ϕ -スキャンによる面内配向の測定では, SrTiO_3 基板上で 4 回対称となっており, エピタキシャル成長が保たれていることがわかった. さらに, BaWO_4 の時と同様に 43.8° 付近に, これまで Er123 膜ではなかったピークが現れている. このピーク

(a)

(b)

Fig. 5 (a) A TEM image and (b) a selected area diffraction pattern of the Er123 films with BaNb_2O_6 . Arrows indicate diffraction spots from nano-rods.

は、 BaNb_2O_6 の添加量に比例して大きくなることが確認され、そのピーク位置から面間隔を計算すると BaWO_4 の時と同様に 0.2071 nm となった。このことから、 BaNb_2O_6 においても、立方晶ペロブスカイト基板上 BaNb_2O_6 膜のピークとは異なるため、 BaWO_4 の時と同様に他のものになっている可能性がある。

まず最初に、この膜の断面透過電子顕微鏡像を **Fig. 5-(a)** に示す。Fig. 5-(a) より、ナノロッドが膜内、 c -軸方向に何本も確認された。次に、このナノロッドに電子ビームを集中させ、制限視野回折パターンを撮影した。**Fig. 5-(b)** に、その制限視野回折パターンを示す。 BaWO_4 の時と同様に、母相の回折パターンよりも内側に小さなスポットが出ていることがわかる。Fig. 5-(b) 中に、矢印でナノロッドからのス

ポットを示した。暗視野像で、このスポットを光らせている部分がナノロッドであることを確認している¹⁷⁾。このナノロッドからのスポットは、 BaWO_4 の時と同様に、ペロブスカイト構造と同じ強度パターンである。さらに、このスポットから計算される軸長は、図4に現れたピークに対応している。次に、 BaWO_4 の時と同様に、組成が変わって、ペロブスカイト構造となっているかを調べるため、STEM-EDS測定を、このナノロッド領域で行ったところ、ナノロッドのところは、Cu-poor となっているが、Er-poor となっていないことがわかった¹⁷⁾。Galasso 等は、カチオンの位置がオーダリングしたペロブスカイト構造 $\text{Ba}(\text{M}_{1/2}^{+3}\text{Nb}_{1/2}^{+5})\text{O}_3$ が起こることを報告している¹⁷⁾。すなわち、ここで形成されたナノロッドは導入した BaNb_2O_6 ではなく、ペロブスカイト系の $\text{Ba}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ となっている可能性が高い。そのため今後、この材料を $\text{Ba}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ と記載する。本事例でも、結晶構造がペロブスカイト系ではない BaNb_2O_6 よりもペロブスカイト構造の $\text{Ba}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ が成長したと考えている。以上、まとめると、X線回折で現れた 43.8° 付近のピークはカチオンの位置がオーダリングしたペロブスカイト構造 $\text{Ba}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ を疑似立方晶と見たときの 200 ピークであり、その格子定数は、 0.4141 nm である。

BaWO_4 と BaNb_2O_6 の今回得られた結果をまとめると **Table 3** となる。

Table 3 Lattice constant of nano-rods.

Doped material	BaWO_4	BaNb_2O_6
Pseudo cubic perovskite	$\text{Ba}(\text{Er}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$
Lattice constant	0.4132 nm	0.4141 nm
Remarks	Hikichi et al. ¹⁶⁾	Galasso et al. ¹⁸⁾

3.3 ペロブスカイト構造中のナノロッド

母物質の中で微小異物は、体積に対して表面積の割合が非常に大きくなるため、その界面エネルギーが低いほど母物質中で安定である。本研究での母物質である $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ はペロブスカイト系材料であるため、異物もペロブスカイト構造である方が界面エネルギーは低くなる。ここで、母物質と微小異物の界面で双方がペロブスカイト構造なら、界面でもペロブスカイト構造的なアニオンとカチオンの配置をとり、各原子は静電的な引力を感じるが、結晶構造が異なると、一部原子間に斥力が生じ、界面エネルギーが高くなると考えられる。そのため、 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜中で、結晶構造がペロブスカイト系ではない BaWO_4 や BaNb_2O_6 よりも Er を取り込んでペロブスカイト構造となることのできる $\text{Ba}(\text{Er}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ や $\text{Ba}(\text{M}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ が成長したと考えている。

以上の2例から分かるように、母物質である $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

膜中へ導入すべきナノロッドは、少なくともペロブスカイト構造の材料であるか、ペロブスカイト構造となることのできるものであることが重要である。

4. 結言

非ペロブスカイト系材料であるシーライト構造の BaWO_4 やタングステンブロンズ構造の BaNb_2O_6 を人工ピンニングセンターとして導入した $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜を、パルスレーザー蒸着法により作製した。 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜中にナノロッドが発生することがわかった。この自己組織化したナノロッドを結晶構造、組成の両面から解析した。その結果、ナノロッドは導入したシーライト構造やタングステンブロンズ構造を維持しておらず、導入した材料が母相の元素を一部取り込んでペロブスカイト構造を形成し、内部で安定に存在していることがわかった。すなわち、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜中に自己組織化してペロブスカイト構造のナノロッドとして成長することがわかった。このことは、体積に対して、表面積の割合の大きい、微細なナノロッドの自己組織化には、ペロブスカイト構造であることが、重要であると考えられる。

本研究は科学技術振興機構「戦略的創造研究推進事業」の「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」の一環として行ったものです。研究統括の藤嶋昭先生に、この場を借りて感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Y. Shiohara and N. Hobara: Development of coated conductors in Japan, *Advances in Superconductivity* **12** (2000) 567-573.
- 2) J. L. Macmanus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley and D. E. Peterson: Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + \text{BaZrO}_3$, *Nature Materials* **3** (2004) 439-443.
- 3) M. Mukaida, M. Ito, R. Kita, S. Horii, A. Ichinose, K. Matsumoto, Y. Yoshida, A. Saito, K. Koike, F. Hirose and S. Ohshima: Reduction of surface resistance of $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films by BaZrO_3 nano-particle inclusion, *Jpn. J. Appl. Phys.* pt. 2 **43** (2004) L1623-L1625.
- 4) M. Mukaida, T. Horide, R. Kita, S. Horii, A. Ichinose, Y. Yoshida, O. Miura, K. Matsumoto, K. Yamada and N. Mori: Critical current density enhancement around a matching field in $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films with BaZrO_3 nano-rods, *Jpn. J. Appl. Phys.* pt. 2 **44** (2005) L952-L954.
- 5) M. Peurla, H. Huhtinen and P. Paturi: Magnetic relaxation and flux pinning in YBCO films prepared by PLD from a nanocrystalline target, *Supercond. Sci. Technol.* **18** (2005) 628-633.
- 6) Y. Yamada, K. Takahashi, H. Kobayashi, M. Konishi, T. Watanabe, A. Ibi, T. Muroga, S. Miyata, T. Kato, T. Hirayama and Y. Shiohara: Epitaxial nanostructure and defects effective for pinning in $\text{Y}(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 132502.
- 7) M. Mukaida, S. Makino, K. Chiba, M. Kusunoki and S. Ohshima: Strain induced synthesis of high temperature superconducting thin films, *AIP (Proceedings of Physics in Local Lattice Distortions)* (2001) 512.
- 8) T. Ohazama, M. Mukaida, A. Ichinose, K. Matsumoto, Y. Yoshida,

- S. Horii, A. Saito and S. Ohshima: Growth of high-quality $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films for the introduction of artificial pinning centers, *Physica C* **412-414** (2004) 1301-1305.
- 9) Y. Shingai, T. Numasawa, M. Mukaida, R. Teranishi, R. Kita, A. Ichinose, S. Horii, Y. Yoshida, K. Matsumoto, S. Awaji, K. Watanabe, A. Saito, K. Yamada and N. Mori: Characteristics of $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films with BaWO_4 doping, *Physica C* **463-465** (2007) 909-913.
- 10) H. Kai, M. Mukaida, S. Horii, A. Ichinose, R. Kita, S. Kato, K. Matsumoto, Y. Yoshida, R. Teranishi, K. Yamada and N. Mori: Superconducting properties and microstructure of PLD- $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ film with BaNb_2O_6 , *Physica C*, **463-465** (2007) 895-899.
- 11) M. Mukaida, S. Miyazawa, M. Sasaura and K. Kuroda: Preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ high T_C thin films on NdGaO_3 substrate by laser ablation, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L936-L939.
- 12) M. Mukaida, S. Miyazawa and M. Sasaura: Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thin film growth on a vicinal surface of NdGaO_3 substrate, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1474-L1476.
- 13) M. Mukaida and S. Miyazawa: Nature of preferred orientation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4521-4528.
- 14) K. Yamada, A. Ichinose, Y. Shingai, K. Matsumoto, Y. Yoshida, S. Horii, R. Kita, S. Toh, K. Kaneko, N. Mori and M. Mukaida: TEM observation of $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films with BaZrO_3 artificial pinning centers, *Physica C* **445-448** (2006) 660-664.
- 15) K. Yamada, A. Ichinose, S. Yasunaga, R. Teranishi, M. Mukaida, S. Horii, R. Kita, S. Kato, Y. Yoshida, K. Matsumoto and S. Toh: Transmission electron microscopy analysis of nanorods in BaSnO_3 -doped $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films, *Jpn. J. of Appl. Phys.* **47** (2008) 899-903.
- 16) Y. Hikichi and S. Suzuki: Preparation and thermal stability of cubic perovskites $\text{Ba}(\text{R}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}$ or Yb), *Mater. Res. Bull.* **22** (1987) 219-225.
- 17) K. Yamada, M. Mukaida, H. Kai, R. Teranishi, A. Ichinose, R. Kita, S. Kato, S. Horii, Y. Yoshida, K. Matsumoto and S. Toh: Transmission electron microscopy characterization of nanorods in BaNb_2O_6 -doped $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films, *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 112503.
- 18) F. Galasso and W. Darby: Ordering of the octahedrally coordinated cation position in the perovskite structure, *J. of Phys. Chem.* **66** (1962) 131-133.

向田 昌志

昭和 32 年 9 月生。東京工業大学大学院理工学研究科修士課程修了。日本電信電話公社電気通信研究所、山形大学助教授、教授を経て、現在九州大学教授・超伝導システム科学研究センター教授兼任。主に超伝導薄膜結晶成長と異方的電流輸送特性の研究に従事。低温工学協会、米国物理学会、応用物理学会、日本結晶成長学会、日本金属学会会員。博士(理学)。

甲斐 英樹

昭和 58 年 7 月生。九州大学大学院修士課程修了。現在九州大学工学研究府博士課程 1 年生在学中。主に REBCO 薄膜への 1 次元人工ピンニングセンター導入時のナノロッド径と面密度制御の研究に従事。低温工学協会、応用物理学会、日本金属学会会員。

新海 優樹

昭和54年9月生。九州大学大学院博士課程修了。日本学術振興会特別研究員を経て、現在住友電気工業株式会社。酸化物超伝導薄膜結晶成長の研究、レーザー蒸着法による $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 線材の長尺化、高 J_c 化および成膜高速化に関する研究に従事。低温工学協会、応用物理学会会員。博士(工学)。

一瀬 中

昭和36年10月生。筑波大学大学院理工学研究科修士課程修了。(財)電力中央研究所、米国ウィスコンシン大学客員研究員、独立行政法人物質・材料研究機構客員研究員併任を経て、現在(財)電力中央研究所上席研究員。主に酸化物超電導体の線材化に関する研究に従事。低温工学協会、応用物理学会、電気学会会員。博士(工学)。

松本 要

昭和32年4月生。京都大学大学院工学研究科修士課程修了。古河電気工業株式会社、(財)超電導工学研究所出向、京都大学助教授を経て、現在九州工業大学教授。主に超電導材料の作製プロセスと特性解析の研究に従事。低温工学協会、応用物理学会、日本金属学会、米国材料学会会員。博士(工学)。

吉田 隆

昭和40年2月生。名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了。日立製作所日立研究所、(財)超電導工学研究所出向、名古屋大学助手を経て、現在名古屋大学准教授。主に超伝導薄膜を含む酸化物系機能性薄膜の研究に従事。低温工学協会、応用物理学会、米国材料学会会員。博士(工学)。

堀井 滋

昭和46年9月生。名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了。日本学術振興会特別研究員(東大物性研)を経て、現在東京大学助教。主に酸化物系熱電材料および超伝導材料の研究開発に従事。低温工学協会、応用物理学会、熱電学会、米国材料学会、日本物理学会会員。博士(工学)。

喜多 隆介

昭和33年1月生。京都大学大学院工学研究科修士課程修了。シャープ(株)中央研究所、(財)超電導工学研究所出向、静岡大学助教授を経て、静岡大学教授。主に酸化物電子材料および有機ナノ構造材料の研究に従事。応用物理学会会員。博士(理学)。

寺西 亮

昭和48年12月生。東京工業大学大学院博士課程修了。超電導工学研究所研究員を経て、現在九州大学助教。主にTFA-MOD法による超電導膜作製の研究に従事。低温工学協会、応用物理学会、日本金属学会会員。博士(工学)。

森 信幸

昭和21年12月生。九州大学大学院博士課程修了。九州大学助手を経て、現在九州大学准教授。主に超伝導材料、高温超伝導酸化物等の結晶成長に関する研究に従事。低温工学協会、米国金属学会、日本金属学会、応用物理学会、日本鉄鋼協会、軽金属学会会員。工学博士。