低温成膜法にて成膜温度を変化させた BaHfO₃ 添加 SmBa₂Cu₃O_y 薄膜の微細構造観察及び超伝導特性

渡邊 優太郎^{*1,†}, 一野 祐亮^{*1}, 吉田 隆^{*1}, 一瀬 中^{*2}

Microstructures and Superconducting Properties of BHO-doped SmBa₂Cu₃O_y Thin Films Grown by Changing the Growth Temperature using the PLD-LTG Technique

Yutaro WATANABE^{*1,†}, Yusuke ICHINO^{*1}, Yutaka YOSHIDA^{*1} and Ataru ICHINOSE^{*2}

Synopsis: REBa₂Cu₃O_y (RE: Rare Earth) is expected to be a promising superconducting material on the grounds that it has a high critical temperature (T_c). According to our previous work, it was reported that BaMO₃ (BMO, M=Zr, Sn, Hf, etc.) nanorod formation depends on the substrate temperature and volume fraction of BHO. We fabricated SmBa₂Cu₃O_y (SmBCO) films with 3.0 vol.% BaHfO₃ (BHO) nanorods using a pulsed laser deposition (PLD) method adopting a low-temperature growth (LTG) technique. Using the LTG technique, the lower temperature limit of *c*-axis orientation expands to the low-temperature region. However, the growth process of BHO has not yet been clarified. In this study, in order to clarify the growth mechanism of BHO nanorods, we changed the substrate temperature during the deposition process. As a result, the BHO number density decreased slowly as the film grew under increasingly warmer substrate temperatures. On the other hand, the BHO number density decreased dramatically under a sudden increase in substrate temperature. From transmission electron microscopic images, BHO nanorods were overgrown by the SmBCO near the film surface under increasing slowly substrate temperature. Both films showed high performance of J_c under a low magnetic field due to decreasing the matching field.

Keywords: SmBa₂Cu₃O_y, BaHfO₃, nanorod, thin films, substrate temperature

1. はじめに

現在、無抵抗で大電流を流すことができる超伝導現象は強力な磁場を発生させる超伝導マグネットとして核磁気共鳴画像装置 (MRI) やリニアモーターカーなどに応用されている。これらの機器の性能向上に向け、超伝導転移温度 (T_c)、臨界磁場 (H_c)、臨界電流密度 (J_c) の向上が強く望まれている。また、実用されている機器の多くには T_c の低い Nb-Ti や Nb₃-Sn などの金属系超伝導体、 T_c は高いが磁場に対して J_c の低下が大きくコイル応用が難しい Bi 系などの酸化物超伝導体を使用されており、冷却には液体ヘリウム (4.2 K) が用いられている。その一方で、 T_c が 90 K

以上を示す REBa₂Cu₃O_y (REBCO: RE = Rare Earth) 高温超伝導体が注目を集めている。REBCO は高価な液体ヘリウムを必要とせず、安価で豊富に存在する液体窒素 (77 K) や過冷却液体窒素 (65 K) を冷媒に用いることができる。また、Bi 系超伝導体などに比べて強い磁束ピンニング力を持つため、液体窒素温度下での機器応用が期待されている。

超伝導線材は磁場中において運用されることが多く、磁場の大きさに伴い J_c が大きく低下する。REBCO を実用化するためには、Ni-Ti や Nb₃-Sn と同等またはそれ以上の磁場中 J_c 特性が必要となる¹⁾。

近年では様々な方法で REBCO 薄膜中にナノサイズの磁束ピンニング点 (Artificial Pinning Center: APC) を導入し、それらを制御することで磁場中 J_c を向上させる研究が盛んに行われている。例えば、RE₂O₃ ナノパーティクルなどの 3 次元ピンニングセンター、重イオン照射などの 1 次元ピンニングセンターなどの導入による磁場中 J_c 特性の向上が報告されている²⁻⁶⁾。2004 年に気相成長法により YBa₂Cu₃O_y (YBCO) 薄膜中で BaZrO₃ が自己組織化することが MacManus-Driscoll らによって発見された⁷⁾。その後、Zr 以外にも様々な金属 Sn, Hf, Nb などからなる Ba 複合酸化物が

Received March 18, 2015

^{*1} 名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻

〒464-8603 愛知県千種区不老町

Dept. of Energy Engineering and Science, Nagoya University,

Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan

^{*2} 一般財団法人電力中央研究所

〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂 2-6-1

Central Research Institute of Electric Power Industry,
2-6-1 Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240-0196, Japan

[†] E-mail: watanabe-yuutaro14@ees.nagoya-u.ac.jp

DOI: 10.2221/jcsj.50.362

REBCO 薄膜中で自己組織化することが報告されている⁸⁻¹⁰⁾。BMO は薄膜中でナノサイズの柱状(ナノロッド)に成長し、薄膜の c 軸方向に印加された磁場に対して強いピンニング力を持ち、その形状が成膜時の基板温度に依存することが報告されている¹¹⁻¹⁴⁾。しかし、その成長機構は十分には明らかになっていない。

我々は、 BaHfO_3 (BHO) ナノロッドの直径や数密度を制御するために、低温成膜 (Low Temperature Growth: LTG) 法を用いた^{15, 16)}。LTG 法は、REBCO が良好な c 軸配向性を示す比較的高い基板温度 (T_s^{seed}) で薄い REBCO 層 (seed 層) を成膜し、その上に seed 層より低い温度 (T_s^{upper}) で比較的に厚い REBCO 層 (upper 層) を成膜する技術である。これにより、PLD 法では c 軸配向が困難な低温領域まで成膜基板温度を拡大させることができる。したがって、母相である REBCO の成長温度に制限されずに幅広い温度領域で BHO ナノロッドの形状を制御することができる。

PLD 法によって作製した REBCO 超伝導薄膜は、膜厚の増加に伴い表面温度が低下し、 a 軸粒などの異相が増加することで J_c が低下する。A. Ibi らは金属基板上に YBCO 薄膜を成膜する際にヒーター温度を徐々に上げて試料表面温度を一定に保持することで a 軸粒の生成を抑制し、 J_c の低下も抑制できることを報告している¹⁷⁾。しかし、YBCO の分解温度までしか表面温度を上げることができないため、厚膜化には限界がある。一方、LTG 法は seed 層上に低い温度で upper 層を成膜する手法であることから、ヒーター温度を徐々に上げる際にも REBCO 分解温度までの温度マージンが大きく、より厚い膜厚まで良好な J_c が期待できる。

薄膜の表面温度の変化は、その数密度や直径が成長温度に依存する BMO ナノロッドに大きな影響を与えると考えられる。以上から、本研究では成膜温度を低温領域に拡張できる LTG 法を用いて単結晶基板上に BHO 添加 SmBCO 薄膜を作製し、成膜中における基板温度の変化がナノロッド形状に与える影響について検討した。

2. 薄膜作製及び評価

基板には成膜後の降温時に構造相転移が発生しない $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (LSAT) (100) 単結晶を用いた。 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (SmBCO) 超伝導薄膜は KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) エキシマレーザーを用いたパルスレーザー蒸着 (Plused Laser Deposition: PLD) 法により成膜した。また、成膜手法として LTG 法を用いた^{15, 16)}。従来の LTG 法では seed 層の成膜後、一定温度で upper 層を成膜する。一方、本研究では基板温度変化が BHO ナノロッドへ与える影響を調べるために、成膜中の upper 層の基板温度を低温から徐々に昇温させた。各試料における基板温度変化の条件を Fig. 1 に示す。seed 層の基板温度を $T_s^{\text{seed}} = 870^\circ\text{C}$ 、upper 層を $T_s^{\text{upper}} = 800^\circ\text{C}$ から 870°C まで徐々に昇温した試料を LTG-slow-up と表記する。LTG-slow-up は 10 分間で 10°C だけ昇温させ、その

後 5 分間一定温度で成膜することを繰り返した。また、通常の LTG 法と同様に seed 層を成膜し、 $T_s^{\text{upper}} = 800^\circ\text{C}$ で upper1 層を成膜した後に $T_s^{\text{upper}} = 870^\circ\text{C}$ へ急激に温度を上昇させ upper2 層を成膜した試料を LTG-sudden-up と表記する。また、LTG 法を用いない従来の PLD 法により $T_s = 870^\circ\text{C}$ で SmBCO を成膜した試料を PLD-Pure-SmBCO とする。全ての試料において成膜中の酸素分圧は 53 Pa 、ターゲット-基板間距離 60 mm 、繰り返し周波数 10 Hz とし、ターゲット表面におけるレーザーのエネルギー密度は 2.0 J/cm^2 として成膜した。BHO の添加には SmBCO と BHO 焼結体を混合したターゲットを用いた。作製した薄膜は成膜後、酸素気流中 350°C で 1.5 時間のポストアニールを行った。

作製した薄膜の微細構造観察には透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) を用いた。薄膜の BHO 添加量は、エネルギー分散型 X 線分光分析装置 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy: EDX) により評価し、LTG 試料が 2.9 vol.%, LTG-slow-up 試料が 3.0 vol.%, LTG-sudden-up 試料が 3.1 vol.% であった。また超伝導特性は、PPMS (Physical Property Measurement System) を用いて四端子法により測定を行った。作製した試料の膜厚は断面 TEM 像から算出した結果、約 400 nm であった。BHO ナノロッドの数密度は薄膜表面を Br メタノールエッチングすることで求めた。REBCO と BHO ナノロッドのエッチングレートの違いにより相対的に突出する BHO ナノロッドの数を AFM (Atomic Force Microscopy) 観察像から算出した。Br メタノールエッチングから求めた各薄膜における BHO ナノロッド数密度は LTG 試料が $2125 / \mu\text{m}^2$ 、LTG-slow-up 試料が $1300 / \mu\text{m}^2$ 、LTG-sudden-up 試料が $750 / \mu\text{m}^2$ であった。

(a) LTG-slow-up

(b) LTG-sudden-up

Fig. 1 Substrate temperature profile during the deposition of (a) LTG-slow-up sample and (b) LTG-sudden-up sample.

3. 実験結果及び考察

3.1 結晶性及び微細構造観察

Fig. 2 に BHO を 3.0 vol.% 添加した LTG-slow-up 試料の断面 TEM 像を示す。約 100 nm の SnBCO seed 層上に BHO 添加 SmBCO 層が導入されていることが分かる。また、BHO はナノロッド状に薄膜 c 軸方向に自己組織化し、Fig. 2 の破線で示したように upper 層の下部では BHO ナノロッドが $2177/\mu\text{m}^2$ の高密度に、上部では $400/\mu\text{m}^2$ の低密度に導入されていることが分かる。また、LTG-slow-up 試料の下部と同温 ($T_s=800^\circ\text{C}$) で成膜した BHO 添加 SmBCO 薄膜 (LTG 試料) の数密度は Br メタノールエッチングから $2125/\mu\text{m}^2$ でありほぼ一致した。一方、Fig. 2 の断面 TEM 像により薄膜表面から 100 nm 付近の BHO ナノロッド数密度を見積もった結果 $1344/\mu\text{m}^2$ であり、Br メタノールエッチングから求めた $1300/\mu\text{m}^2$ とほぼ一致した。

LTG-slow-up 試料の断面 TEM 像から見積もった upper 層下部と上部の BHO ナノロッドの直径を Fig. 3 に示す。この結果から、BHO ナノロッドの平均直径は upper 層下部で約 5.2 nm、上部で約 9.8 nm であり約 2 倍となっており、薄膜表面方向へ向かい BHO ナノロッドの数密度が低下する一方で BHO ナノロッドの直径が大きくなっていることも分かった。

Fig. 2 Cross-sectional TEM image of the 3.0 vol.% BHO-doped SmBCO thin film deposited by the LTG-slow-up sample.

Fig. 3 Diameter of BHO nanorods in both top and bottom area for the upper layer of the LTG-slow-up sample.

本研究では、LTG-sudden-up 試料の断面 TEM 像を観察していないが、upper1 層は LTG 試料と同条件であるため、 $2125/\mu\text{m}^2$ 程度の BHO ナノロッドが導入されていると考えられる。一方、upper2 層では Br メタノールエッチングから $750/\mu\text{m}^2$ 程度導入されていた。従来の PLD 法を用いて 870°C で成膜した BHO 添加 SmBCO 薄膜の数密度は $800/\mu\text{m}^2$ であり、LTG-sudden-up 試料の upper2 層とほぼ同等の BHO ナノロッド数密度であった。

Fig. 4 に LTG-slow-up 試料における薄膜表面付近の断面 TEM 像と電子線制限視野回折像を示す。断面 TEM 像から、薄膜表面でも SmBCO は c 軸配向し、BHO ナノロッドの直径は 10 nm 程度であり Fig. 3 で計算した上部での直径とほぼ一致した。また、BHO ナノロッドが薄膜表面から 10 nm 程度突出していることから、表面拡散している BHO 粒子は BHO ナノロッド上に選択的に組み込まれることが示唆される。また、電子線回折像から結晶性を評価した結果、SmBCO と BHO に $\text{SmBCO}[100](001) // \text{BHO}[100](001)$ の結晶方位関係があり、その他の異相がないことが分かった。

3.2 BHO ナノロッドの成長機構の考察

これまでの研究から、一般的に BMO ナノロッドの太さは成膜基板温度に依存することが分かっている¹¹⁻¹⁴⁾。成膜時において表面に吸着した分子は、キンクサイトに取り込まれて結晶化するまでに格子間隔 (a) ごとに存在する安定位置まで平均拡散時間 (τ) ランダムウォークする。B. Dam ら

Fig. 4 Cross-sectional TEM image and selected area electron diffraction pattern near the film surface of the LTG-slow-up sample.

は、 τ は基板温度 (T) によらずレーザー周波数に依存することを報告している¹⁸⁾。本研究ではレーザー周波数は 10 Hz であるため τ は定数として扱うことができる。また、表面拡散距離 $x(T)$ と表面拡散係数 $D(T)$ は以下の関係式で表される¹⁹⁾。

$$x(T)^2 = 4D(T)\tau \quad (1)$$

吸着分子が隣り合う安定位置に移動するには、障壁を超えるためのエネルギー (E_{sd}) 以上の熱エネルギーが必要となる。よって、 $D(T)$ は以下の式で表される。

$$D(T) = \frac{a^2 v}{4} \exp\left(-\frac{E_{sd}}{k_B T}\right) \quad (2)$$

ここで、 a は格子間隔、 k_B はボルツマン定数、 v は表面上の安定位置を中心に熱振動をする吸着分子の振動数である。

(1)、(2) 式から吸着分子の $x(T)$ は以下の式で表される。

$$x(T) = \sqrt{4D(T)\tau} = \sqrt{a^2 v \exp\left(-\frac{E_{sd}}{k_B T}\right) \tau} \quad (3)$$

(3) 式から、温度 T が高くなれば表面拡散距離 $x(T)$ は長くなることが分かる。**Fig. 5** に、基板温度の違いによるナノロッド直径の変化の概念図を示す。基板温度が高温な (a) では BHO 粒子の表面拡散距離が長くなり、すでに表面に吸着した BHO ナノロッドのキンクサイトに組み込まれる確率が高くなる。したがって、BHO ナノロッドは図のように低密度になり、太く成長すると考えられる。一方、低温な (b) では BHO 粒子の表面拡散距離は高温時に比べて短くなる。それにより、BHO 粒子がキンクに遭遇する確率が低くなり、ランダムウォークしている BHO 粒子が至る所で衝突して核生成に寄与することで BHO ナノロッドは高密度になり、細く成長すると考えられる。以上から BHO ナノロッド間隔は、表面拡散領域を円で考えたときの直径である $2x(T)$ 程度になると推測される。

Fig. 5 Schematic illustration of surface diffusion and nucleation rate in the case of (a) high substrate temperature and (b) low substrate temperature.

以上の結果を踏まえて、**Fig. 6** に LTG-slow-up 試料と LTG-sudden-up 試料における BHO ナノロッドの成長過程を概念図で示す。LTG-slow-up 試料は seed 層を作製後、基板温度が低温側の状態で成膜開始したことから高密度に BHO ナノロッドが生成し、その後の基板温度上昇後も比較的高密度な状態を引き継いで成長したと考えられる。一方で基板温度を急激に上昇させた LTG-sudden-up 試料では LTG 試料と同様に低温で成膜した upper1 層では高密度に BHO ナノロッドが生成していると推測されるが、upper2 層ではその数密度を引き継がず、低密度に成長したと考えられる。これは、急激な温度上昇によって upper1 層上にある BHO 吸着分子の表面拡散距離が急激に長くなることに起因すると考えられる。upper1 層と upper2 層それぞれと同じ基板温度で成膜した試料の BHO ナノロッド数密度は upper1 温度で $2125 / \mu\text{m}^2$ 、upper2 温度で $800 / \mu\text{m}^2$ であった。これらの数密度から見積もった BHO ナノロッド同士の間隔は upper1 層、upper2 層それぞれ 21.7 nm、35.4 nm である。また、3.0 vol.% の体積率とそれぞれの数密度から計算した BHO ナノロッドの直径は upper1 層及び upper2 層でそれぞれ 4.5 nm 及び 11.9 nm であり、直径は約 2.6 倍に増加すると試算される。したがって、LTG-slow-up において徐々に基板温度を上昇させた場合は BHO ナノロッドの成長は BHO 導入初期の数密度を引き継ぐのに対し、急激に基板温度を変化させた場合は BHO 導入初期の数密度を引き継がずに基板温度が支配的になると考えられる。

LTG-slow-up 試料の断面 TEM から、基板温度を上昇させたことにより BHO の平均直径が下部から上部に向かって約 2 倍に大きくなった。一方、断面 TEM 像から見積もった BHO 数密度は下部から上部で約 1/5 倍に低下した。本研究で用いた基板温度の範囲内では、温度変化による BHO 添加量に有意な差がないことは事前の実験から確認しており、BHO ナノロッド数密度の変化と同時に直径も変化していると考えられる。したがって、**Fig. 6** (a) に示したように LTG-slow-up 試料では基板温度の上昇とともに BHO ナノ

Fig. 6 Schematic illustration of growth mechanism in the case of (a) LTG-slow-up sample and (b) LTG-sudden-up sample.

ロッドの直径が少しずつ太くなることでBHO供給量が追い付かないことから下層すべてのBHOが太く成長できず、成長が止まったBHO上に母相のSmBCOがオーバーグロースしたと考えられる。変化させた温度領域は同じであるが、LTG-sudden-up 試料はLTG-slow-up 試料に比べて急激に温度を上昇させたことでupper1層とupper2層の界面付近でオーバーグロースが頻発したと考えられる。それにより、BHOナノロッドの数密度が急激に低下し、供給されたBHOが直径の増加に寄与したと考えられる。

3.3 磁場中超伝導特性

Fig. 7に各試料の77 Kにおける $B // c$ 方向に対する J_c の磁場依存性を示す。Fig. 7の挿入図にBHO添加試料における低磁場での J_c の磁場依存性を示した。

超伝導薄膜に電流を流すと量子化磁束にローレンツ力が働き、量子化磁束が運動することで抵抗が発生する。これにより、超伝導体は磁場中で J_c が低下するが、BHOナノロッドの導入により量子化磁束が捕捉され J_c の低下が抑制される。PLD-Pure-SmBCO 薄膜は磁場を印加していないときの臨界電流密度(J_c^{self})が最も高く2.31 MA/cm²であったが、外部磁場の印加により J_c が大きく低下した。これに対し、BHOナノロッドを導入した他の薄膜は外部磁場の印加に対して J_c の低下が大きく改善した。一方、LTG 試料、LTG-slow-up 試料、LTG-sudden-up 試料の J_c^{self} に大きな差はなく、それぞれ1.32 MA/cm²、1.19 MA/cm²、1.29 MA/cm²であった。LTG 試料ではBHOナノロッドが基板垂直方向に直線的なナノロッド状に成長しており、特に高磁場側で良好な J_c を維持した。LTG 試料におけるマッチング磁場は4.5 Tであり、Fig. 7より、4.5 T付近で J_c の低下が小さい平坦な領域が見られた。薄膜中でBHOナノロッドの数密度が変化しているLTG-slow-up 試料及びLTG-sudden-up 試料では平坦領域が確認されなかった。挿入図に示した0から2 Tにおける J_c 磁場依存性から、低磁場領域ではLTG 試料に比べてLTG-slow-up 試料及びLTG-sudden-up 試料で比較的高い J_c を示した。この理由として、いずれの試料においても薄膜中でBHOナノロッドの成長が途中で止まったことによりマッチング磁場が低下したことが考えられる。LTG-sudden-up 試料では、導入したBHOナノロッドの数密度からupper1層におけるマッチング磁場 $B_{\Phi}^{(\text{upper1})}$ が4.5 T、upper2層におけるマッチング磁場 $B_{\Phi}^{(\text{upper2})}$ が1.5 Tとなる。ここで、Fig. 6 (b)に示した通り、 $B_{\Phi}^{(\text{upper2})}$ は基板から薄膜表面まで途切れずに成長したBHOナノロッドによるマッチング磁場と考えられる。したがって、 $B_{\Phi}^{(\text{upper2})}$ である1.5 TがLTG-sudden-up 試料におけるマッチング磁場として作用し、0から2 Tの低磁場で J_c が向上したと考えられる。同様に、LTG-slow-up 試料でも薄膜表面まで貫通しているBHOナノロッド数密度の減少により低磁場側でマッチング磁場を示したと考えられる。

Fig. 7 Magnetic field dependences of J_c for Pure-SmBCO and BHO-doped SmBCO thin films at 77 K in $B // c$. Inserted figure shows enlarged view of BHO-doped SmBCO films from 0 T to 2 T.

4. まとめ

本研究では、成膜温度を低温領域に拡張できるLTG法を用いて成膜中における基板温度の変化がナノロッド形状に与える影響について検討した。LSAT基板上にSmBCO seed層を成膜し、その後BHO 3.0 vol.%添加SmBCO upper層を成膜した。基板温度を徐々に昇温させたLTG-slow-up試料の断面TEM像から、薄膜表面方向へ向かいBHOナノロッドの数密度が低下する一方でBHOナノロッドの直径が大きくなっていることが分かった。また、同じ温度領域で急激に基板温度を上昇させたLTG-sudden-up試料では、急激な温度上昇に伴いBHOナノロッドが急激に太く、低密度に導入された。したがって、ゆっくりとした基板温度の変化に対して成膜初期に導入したBHOナノロッドの数密度や直径はその後のBHOナノロッドの成長に大きな影響を与えることが分かった。各薄膜の磁場中超伝導特性は、BHOナノロッドを高密度に導入したLTG試料が高磁場領域で良好な J_c を示し、LTG-slow-up試料、LTG-sudden-up試料は薄膜全体を貫通しているBHOナノロッド数密度が減少したことから、マッチング磁場が低下し、低磁場領域で J_c が向上したと考えられる。

本研究の一部は、科学研究費補助金(23226014,25289358)の助成を受けて実施したものである。

参考文献

- 1) T. Boutboul, S. Le Naour, D. Leroy, L. Oberli and V. Previtali: "Critical current density in superconducting Nb-Ti strands in the 100 mT to 11 T applied field range," IEEE Trans. Appl. Supercond **16** (2006) 1184-1187
- 2) K. Matsumoto, T. Horide, K. Osamura, M. Mukaida, Y. Yoshida, A. Ichinose and S. Horii: "Enhancement of critical current density of

- YBCO films by introduction of artificial pinning centers due to the distributed nano-scaled Y_2O_3 island on substrates,” *Physica C* **412** (2004) 1267-1271
- 3) T. Haugan, P.N. Barnes, R. Wheeler, F. Meisenkothen and M. Sumption: “Addition of nanoparticle dispersions to enhance flux pinning of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor,” *Nature* **430** (2004) 867-870
 - 4) M. Miura, M. Itoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii and M. Mukaida: “Effect of Sm/Ba substitution on the J_c in magnetic field of SmBCO thin films by low temperature growth technique,” *IEEE Trans. Appl. Supercond* **15** (2005) 3078-3081
 - 5) P. Mele, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii and R. Kita: “Insertion of nanoparticulate artificial pinning centers in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films by laser ablation of a Y_2O_3 -surface modified target,” *Supercond. Sci. Technol.* **20** (2007) 616
 - 6) L. Civale, A.D. Marwick, T.L. Worthington, M.A. Kirk, J.R. Rhompson, K. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J.R. Clem and F. Holtzberg: “Vortex confinement by columnar defects $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in crystals: enhanced pinning at high fields and temperatures,” *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 648-651
 - 7) J.L. Macmanus-Driscoll, S.R. Foltyn, Q.X. Jia, H. Wang, A. Serquis, B. Maiorov, L. Civale, M.E. Hawley, M.P. Maley, D.E. Peterson: “Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{BaZrO}_3$,” *Nature Materials* **3** (2004) 439
 - 8) P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii and R. Kita: “Ultra-high flux pinning properties of BaMO_3 -doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films ($M = \text{Zr}, \text{Sn}$),” *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 032002
 - 9) H. Tobita, K. Notoh, K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kiss, T. Kato, T. Hirayama, M. Yoshizumi, T. Izumi and Y. Shiohara: “Fabrication of BaHfO_3 doped $\text{Gd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors with the high J_c of 85 A/cm-w under 3T at liquid nitrogen temperature (77 K),” *Supercond. Sci. Technol.* **25** (2012) 062002
 - 10) S. Horii, K. Yamada, H. Kai, A. Ichinose, M. Mukaida, R. Teranishi, R. Kita, K. Matsumoto, Y. Yoshida, J. Shimoyama and K. Kishio: “Introduction of c-axis-correlated 1D pinning centers and vortex Bose glass in Ba-Nb-O-doped $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films,” *Supercond. Sci. Technol.* **20** (2007) 1115-1119
 - 11) S. Horii, H. Kai, M. Mukaida, K. Yamada, R. Teranishi, A. Ichinose, K. Matsumoto, Y. Yoshida, R. Kita, J. Shimoyama and K. Kishio: “Vortex Bose glass in $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films with size-controlled nanorods,” *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 152506-152508
 - 12) B. Maiorov, S.A. Baily, H. Zhou, O. Ugurlu, J.A. Kennison, O.C. Dowden, T.G. Holesinger, S.R. Foltyn and L. Civale: “Synergetic combination of different types of defect to optimize pinning landscape using BaZrO_3 -doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$,” *Nature Mater.* **6** (2009) 398
 - 13) H. Kai, S. Horii, A. Ichinose, R. Kita, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, N. Mori and R. Teranishi: “Effect of growth conditions on one-dimensional nanorod growth in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ films,” *TEION KOGAKU* **44** (2009) 535-542 (in Japanese)
甲斐英樹, 堀井 滋, 一瀬 中, 喜多隆介, 松本 要, 吉田 隆, 向田昌志, 森 信幸, 寺西 亮:「 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超伝導薄膜中の1次元ナノロッドの成長に及ぼす成膜条件の効果」, 低温工学 **44** (2009) 535-542
 - 14) M. Haruta, A. Ichinose, N. Fujita, K. Saura, T. Maeda and S. Horii: “Critical current properties in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films with nanorods depending on growth conditions,” *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** (2013) 8000904
 - 15) Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Miura, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, M. Mukaida and S. Horii: “ J_c characteristics in high magnetic field and microstructure of $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ films,” *Physica C* **426-413** (2005) 1043-1050
 - 16) M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida and S. Horii: “Low temperature growth of high- J_c $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ films,” *Physica C* **412-414** (2004) 833-837
 - 17) A. Ibi, H. Iwai, K. Takahashi, T. Muroga, S. Miyata, T. Watanabe, Y. Yamada and Y. Shiohara: “Investigations of thick YBCO coated conductor with high critical current using IBAD-PLD method,” *Physica C* **426-431** (2005) 910-914
 - 18) B. Dam, N.J. Koeman, J.H. Rector, B. Stauble-Pumpin, U. Poppe and R. Griessen: “Growth and etching phenomena observed by STM/AFM on pulsed-laser deposited $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films,” *Physica C* **261** (1996) 1-11
 - 19) T. Ozaki, Y. Shiohara, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, K. Matsumoto, S. Horii, M. Mukaida, M. Mukaida: “Formation mechanism of BaZrO_3 nanorods in $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films”, *J. Japan Inst. Metals* **74** (2010) 422-427 (in Japanese)
尾崎壽紀, 吉田 隆, 一野祐亮, 高井吉明, 一瀬 中, 松本 要, 堀井 滋, 向田昌志, 高野義彦:「 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜における BaZrO_3 ナノロッドの成長機構に関する考察」, 日本金属学会誌 **74** (2010) 422-427

渡 邊 優太郎 1991 年 4 月 11 日生。2014 年国立沼津工業高等専門学校専攻科制御・情報システム工学専攻卒業。現在、名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻博士前期課程 1 年。酸化物超伝導薄膜の線材応用に向けた磁束ピンニング機構に関する研究に従事。低温工学・超電導学会会員。

吉 田 隆 1998 年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了。(株)日立製作所、日立研究所((財)国際超電導産業技術研究センター、超電導工学研究所出向含む)、1999 年から名古屋大学助手・准教授を経て、現在工学研究科教授。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・超電導学会、応用物理学会、電気学会会員。工学博士。

一 野 祐 亮 1975 年 7 月生。2004 年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了。2005 年から名古屋大学工学研究科助手を経て、現在同大学エコトピア科学研究所准教授。主として機能性酸化物薄膜の結晶成長及び機能性向上に関する研究に従事。低温工学・超電導学会、応用物理学会、電気学会、日本結晶成長学会会員。工学博士。

一 瀬 中 1961 年 10 月生。1987 年筑波大学大学院理工学研究科修士課程修了。同年(財)電力中央研究所入所。1998～99 年米国ウィスコンシン大学客員研究員。2001 年 7 月～2006 年 3 月(独)物質・材料研究機構客員研究員兼任。現在、主として超電導材料の微細組織解析に関する研究に従事。低温工学・超電導学会、応用物理学会、電気学会会員。工学博士。