NdBCO および SmBCO 超伝導酸化物における 結晶成長過程の直接観察および解析

森 信幸¹ 中原義昭^{2,*1} 深町星児^{3,*2} 向田昌志¹ 大城桂作^{1,*3}

¹九州大学大学院工学研究院材料工学部門

²九州大学大学院工学研究科材料物性工学専攻

³九州大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 7 (2006), pp. 592-598

© 2006 The Japan Institute of Metals

In-Situ Observation and Analysis of Crystal Growth Process in NdBCO and SmBCO Superconductive Oxide

Nobuyuki Mori¹, Yoshiaki Nakahara^{2,*1}, Seiji Fukamachi^{3,*2}, Masashi Mukaida¹ and Keisaku Ogi^{1,*3}

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

²Department of Materials Physics and Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

³Department of Materials Process Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

The growth process of RE123 ($\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, RE = Nd and Sm) crystals in the atmosphere of Ar-1%O₂ were observed in-situ to investigate the nucleation and growth process of faceted RE123 crystals from the liquid +422 ($\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$) or 211 ($\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$) on MgO(100) substrate through a peritectic reaction by using high temperature optical microscope with zoom lens. The nucleated faceted 123 crystals grew at a rate depended on the undercooling (ΔT). Growth rate (u) and incubation time (t_{inc}) for nucleation were obtained from the changes in position of faceted interface during isothermal solidification. Growth rate u (m/s) was approximated by the following relation: $u = A_g (\Delta T_f^2 / \eta(T))$, where $\eta(T)$ was the viscosity, $\Delta T = T_p - T$, $\Delta T_f = \Delta T / T_p$, T was temperature, T_p was peritectic temperature, A_g was a constant: $A_g = 0.60 \times 10^6$ for Nd and $A_g = 1.8 \times 10^{-5}$ for Sm. Nucleation rate (I_v) was obtained from the relationship between the number of nucleated crystals (n) and time (t). I_v ($\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$) was approximated by $I_v = A_n (1/\eta(T)) \exp(-B/\Delta T_f^2)$, where A_n and B were constants: $A_n = 3.5 \times 10^7$, $B = 1.5 \times 10^{-3}$ for Nd, and $A_n = 12.5 \times 10^7$, $B = 3.2 \times 10^{-3}$ for Sm.

(Received April 28, 2006; Accepted June 7, 2006)

Keywords: NdBCO, SmBCO, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$, $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$, nucleation, solidification, peritectic reaction

1. 緒 言

REBCO 系超伝導酸化物として $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Nd123, NdBCO) や $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Sm123, NdBCO) は高い臨界温度¹⁻³⁾を持ち、また組織制御により高磁場でも高い臨界電流密度の実現が可能のため、実用超伝導材料への応用が期待されている。RE123 超伝導体は固溶体 $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ を形成し、Ba 原子サイトへの RE 原子の置換量が一定量を超えると非超伝導相を形成するという問題点がある⁴⁻⁷⁾が、置換量を制御すれば高磁場特性を向上できること (Fish Tail 効果) が知られている⁸⁻¹⁰⁾。低酸素雰囲気にすると固溶範囲が著しく減少し、ほぼ化学量論組成の RE123 相を得ることが

出来るようになる¹¹⁻¹³⁾。REBCO 超伝導体における高い超伝導特性を実現させるためには RE123 結晶の組織制御が不可欠であるが、RE123 結晶の核生成および成長過程など凝固過程の詳細については未だ不明な点が多い。

そこで、本研究ではズームレンズで倍率変更可能なデジタルマイクロスコープと加熱装置を組み合わせた直接観察用実験装置¹⁴⁾により、低酸素雰囲気での半溶融凝固法で RE123 試料の溶融成長を行い、溶融状態および RE123 結晶の核生成・成長過程を直接観察して、RE123 結晶の成長速度や核生成速度などを求め、RE123 結晶の組織形成過程を解析した。

2. 実 験 方 法

試料として RE123 + 第 2 相粒子 (Nd422, Sm211) ($\text{RE123} : \text{Nd422}$ (或いは Sm211) = 9 : 1) ペースト (同和鉱業㈱製) を用い、(100) 面を鏡面研磨した MgO 単結晶基板 (約 2.0 mm × 4.0 mm × 0.5 mm) 上に塗布した。これを大気中で

*1 現在：ヤマハ発動機㈱ (Present address: Yamaha Motor Co., Ltd.)

*2 現在：住友ベークライト㈱ (Present address: Sumitomo Baking Co., LTD.)

*3 現在：国立大分工業高等専門学校 (Present address: Oita National College of Technology)

10 min 乾燥後、約 373 K 15 min 加熱保持して溶媒を除去した。ペーストの厚さは約 10~30 μm である。

直接観察装置として、Fig. 1 に模式的に示すズーム型デジタルマイクロスコープ(株式会社キーエンス)、および高温加熱装置(ジャパンハイテック株式会社)を用いた。加熱装置はガス流入装置による炉内の雰囲気制御が可能であり、サファイアホルダ下部に設置された熱電対により温度制御を行っている。また、デジタルマイクロスコープは 50~500 倍の範囲で倍率の変更が可能であり種々の倍率および場所での直接観察を行うことが出来る¹⁴⁾。

実験は装置内の雰囲気を Ar-1%O₂ ガス(100 ml/min)により低酸素雰囲気状態にして Fig. 2 に示す温度履歴に従って行った。昇温時には包晶点(T_p)以下 10 K まで 50 K/min で加熱し、そこから $T_p + 10$ K まで 1 K/min の昇温速度で加熱した。この昇温過程で試料の融点を直接観察により実測した。その後、5 min 保持して半熔融状態(Liquid + RE211(or RE422))にした後、100 K/min の冷却速度で種々の過冷度へと冷却し、その過冷度に保持して L + RE211(or RE422) → RE123 の包晶反応により 123 結晶を晶出させた。この過程を直接観察しながらコンピュータによる録画を行った。な

お、Nd 系などの RE123 系超伝導酸化物では通常大気中では固溶範囲を持ち、RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y の化学式で示されるように RE 原子と Ba 原子の置換が容易に起こるが、例えば Nd123 においては、その低酸素雰囲気での 3 元状態図^{11,13,15)}等でも示されるように 1%O₂ 雰囲気では固溶範囲はほとんどなくなり、低酸素雰囲気にする事により化学量論組成に近い RE123 結晶を得ることが出来る。そこで、上記のように本研究では NdBCO 系および SmBCO 系ともに 1%O₂ 雰囲気での実験を行った。

3. 結果および考察

3.1 試料の包晶温度

直接観察実験により、試料表面の熔融時の変化から融点の決定を行った。始めに、実験装置の温度補正を行うため、試料融点に近い融点(1233.5 K)を持つ A_g の融点測定を行い、1245 K を得たことから、測定値 T_m から真温 T を求める補正式として $T(\text{K}) = T_m - 11$ を得た。

RE123 相の包晶温度については、雰囲気(酸素分圧)により異なることや融液が反応性に富み直接接した状態での測温

Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus for in-situ observation.

Fig. 2 Schematic illustration of heating pattern.

Fig. 3 Relationship between peritectic temperature and O₂ (%) in the atmosphere for Nd123(a) and Sm123(b) crystals.

が難しいことなどから、研究者によるバラつきもみられ正確な包晶点が必ずしも明確でないため、まずそれぞれの試料の包晶点を決定する必要がある。試料は包晶温度(融点)において包晶逆反応 $\text{RE123} \rightarrow \text{Liquid} + \text{RE211 (or RE422)}$ により半熔融状態になるので、直接観察により表面状態の変化から融点の測定を行った。得られた包晶温度を Fig. 3 に示した。測定雰囲気 ($\text{Ar}-1\% \text{O}_2$) における包晶温度の測定値の平均と標準偏差を求めた結果、Nd123 および Sm123 の包晶温度として $1327 \pm 3 \text{ K}$ および $1294 \pm 3 \text{ K}$ を得た。さらに同図中には、他の研究者による種々の雰囲気での包晶温度も示した。Nd123 においては、 $\text{Ar}-1\% \text{O}_2$ 雰囲気で 1316 K 、或いは $1308 \sim 1320 \text{ K}$ 、大気中で 1353 K 或いは 1359 K 、純酸素雰囲気で 1368 K などの結果が得られている^{12,16-18)}。また、Sm123 結晶では、 $\text{Ar}-1\% \text{O}_2$ 雰囲気で $1291 \sim 1293 \text{ K}$ 或いは 1296 K 、大気中で 1333 K や $1333 \pm 5 \text{ K}$ 等の結果が報告されている^{3,19-22)}。これらの結果を酸素濃度 ($\text{O}_2(\%)$) との関係として図中に示した。図のように実測値と文献値より酸素濃度と包晶温度との間には直線関係がみられ、Nd123 および Sm123 における包晶温度の式として次式を得た。

$$T_p(\text{Nd123}) = 25.8 \cdot \log(\text{O}_2(\%)) + 1320 (\pm 5)$$

$$T_p(\text{Sm123}) = 29.5 \cdot \log(\text{O}_2(\%)) + 1294 (\pm 1)$$

これらの結果から、任意の酸素雰囲気における包晶温度の予測が可能である。

3.2 結晶成長過程の観察とファセット成長速度

Fig. 4 に Nd123 結晶成長の直接観察結果の例を示す。

Fig. 4(a)~(d)は、熔融後、過冷度 $\Delta T = 33(\text{K})$ で保持したときの試料表面の組織変化を示している。Fig. 4(a)では小さい Nd123 結晶がみられ、時間の経過とともに(b)~(d)のようにファセット成長し、いくつかの結晶が核生成・成長していく様子が観察された。以上では四角形状の結晶が主として形成され、これらは基板方位に対して平行または 45° のファセット面をもち MgO の方位を継承したと考えられるが、方位の異なる結晶もある。Sm123 結晶については、Fig. 5 に示すように同様に数個の結晶の核生成・成長過程が見られたが、その結晶方位については基板の影響は少ないようである。以上のように、いずれの場合も 123 結晶の核生成数は非常に少なく、基板から一斉にエピタキシャル成長する現象は見られなかった。

直接観察によるビデオ画像から得られた一連の静止画像(連続写真)を用いて、NdBCO 結晶のファセット面の成長距離 $X(\mu\text{m})$ と時間 $t(\text{s})$ の関係を各結晶について整理した例を Fig. 6 に示す。得られた $X-t$ 図の直線の勾配からファセット面の成長速度 $u = dX/dt$ を求めた。それぞれの過冷度 (ΔT) について成長速度 u を求め、得られた u と ΔT の関係を Fig. 7(a)に示す。また、SmBCO についても同様に求めた u と ΔT の関係を Fig. 7(b)に示す。 $u(\text{m/s})$ と $\Delta T(\text{K})$ の関係は次式²³⁻³⁰⁾で近似された。

$$u = A_g \cdot \frac{\Delta T_r^2}{\eta(T)} \quad (1)$$

ここに、NdBCO では $A_g = 1.5 \times 10^{-5} [\text{Pa} \cdot \text{m}]$ 、SmBCO では $A_g = 1.4 \times 10^{-5} [\text{Pa} \cdot \text{m}]$ であり、 $\Delta T_r = \Delta T / T_p$ 、 $\Delta T = T_p - T$ 、

Fig. 4 Optical micrographs of NdBCO sample observed in-situ (undercooling: $\Delta T = 33 \text{ K}$): (a) 447 s, (b) 486 s, (c) 532 s, (d) 574 s.

T は界面温度 (K), T_p は包晶温度 (K), $\eta(T)$ は融液の粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) で $\eta(T) = A_e \exp(E_g/T)$ であり, A_e, E_g は定数でそれぞれ, $A_e = 1.9 \times 10^{-11}$, $E_g = 26000$ で近似した²³⁾. ただし, ファセット成長の上式は本来はカイネティック過冷度の関数として導かれているので, 本実験式は包晶温度 T_p からの過冷度を用いた近似式になっている.

3.3 123 結晶の核生成速度

Fig. 6 の結晶成長距離と時間の関係 ($X-t$ 図) から, 各結晶ごとに成長距離が 0 の時間, つまり x 切片としてその核生成時刻を推定することができる. 核生成時刻 t (s) と試料の単位体積当たりの核生成数 $n(\text{m}^{-3})$ との関係を求めた結果の一例を Fig. 8 に示す. この実験結果を原点を通る直線で近似し, その傾きから核生成速度 $I_v = dn/dt$ を求めた. 各過冷度について $I_v(\text{m}^{-3}\text{s}^{-1})$ を求め, $\Delta T(\text{K})$ との関係を図 9 に示した. ここで異質核生成の式によれば, I_v は次のように表すことができ²⁵⁻²⁸⁾, 図中の実線で表された.

$$I_v = A_n \frac{1}{\eta(T)} \exp\left(\frac{-B}{\Delta T_f^2}\right) \quad (2)$$

ここで A_n, B は定数であり, NdBCO では $A_n = 3.5 \times 10^7 [\text{Pa}\cdot\text{m}^3]$, $B = 1.5 \times 10^{-3}$ であり, SmBCO では $A_n = 12.5 \times 10^7 [\text{Pa}\cdot\text{m}^3]$, $B = 3.2 \times 10^{-3}$ であった. なお, $\eta(T)$ は融液の粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) で前述のように $\eta(T) = A_e \exp(E_g/T)$, $A_e = 1.9 \times 10^{-11}$, $E_g = 26000$ である.

上記の結果は, 実測した核の数が比較的少ないにもかかわらず, 指数関数的に急激に増加する実験結果とよく一致して

その ΔT 依存性をよく表している. なお, 上式の定数は実験定数であるが, その物理的意味の詳細に関しては, 粘度の温度依存性の正確な関係などを含めて今後の課題である. 例えば, A_n には核生成が生じうる試料体積の割合として核生成実効体積率の効果等も含まれると思われる, 定数 B には結晶と基板の濡れ角の効果 ($f(\theta)$) 等も含まれるが, これらの詳細については不明である.

Fig. 6 Relationship between time and growth distances of each Nd123 crystal when $\Delta T = 33$ K. Nucleation time (t_1 etc) is shown in the figure.

Fig. 5 Optical micrographs of SmBCO sample observed in-situ (undercooling: $\Delta T = 40$ K): (a) 1118 s, (b) 1218 s, (c) 1263 s, (d) 1368 s.

Fig. 7 Relationship between growth rate(u) and undercooling (ΔT) for Nd123(a) and Sm123(b) crystals.

3.4 123 結晶生成の TTT 図

以上の結晶核生成速度および成長速度に関する結果をもとに、結晶成長に関する TTT 図を作成した。時刻 t (s)後に核生成・成長により形成される結晶の固相率 f_s は、次式で近似できる。ただし、 C_0 は結晶の形状によって決まる定数である。

$$f_s = C_0 \cdot I_v \cdot t \cdot \frac{1}{t} \int_0^t (u \cdot t)^3 dt = \frac{C_0}{4} \cdot I_v \cdot u^3 \cdot t^4 = C \cdot I_v \cdot u^3 \cdot t^4 \quad (3)$$

ここで、試料が小さく、せいぜい数個の結晶が核生成するような場合については、融液中で 1 つの結晶が核生成するまでの潜伏時間(t_{inc})を考慮すると時刻 t (s)後に核生成・成長により形成される結晶の固相率 f_s は、次のように表される。

$$f_s = C_0 \cdot I_v \cdot t \cdot \frac{1}{t} \int_{t_{\text{inc}}}^t (u \cdot t)^3 dt = \frac{C_0}{4} \cdot I_v \cdot u^3 \cdot (t - t_{\text{inc}})^4$$

$$= C \cdot I_v \cdot u^3 \cdot (t - t_{\text{inc}})^4 \quad (4)$$

t_{inc} は I_v と核生成の有効体積 V_{se} から、次式により計算される。

$$t_{\text{inc}} = \frac{1}{I_v \cdot V_{\text{se}}} \quad (5)$$

Fig. 8 Relationship between time(t) and the number(n) of generated crystals in unit volume of NdBCO specimen.

Fig. 9 Relationship between nucleation rate(I_v) and undercooling(ΔT) for Nd123(a) and Sm123(b) crystals.

Fig. 10 TTT diagram for the growth of Nd123(a) and Sm123 crystals.

ここで、有効体積 V_{se} は試料の体積で近似できる。なお、式(6)の分母が大きい場合(I_v , V_{se} が大)には、 $t_{inc} \approx 0$ として近似される。

以上より温度 $T(K)$ での核生成・成長により各試料が固相率 f_s に達する時間 $t(s)$ は次式で求められる。

$$t_{f_s} = \left(\frac{f_s}{C \cdot I_v \cdot u^3} \right)^{1/4} + t_{inc} \quad (6)$$

ここに、 f_s は固相率、 I_v は単位体積当たりの核生成速度 ($m^{-3} \cdot s^{-1}$)、 u は結晶成長速度 ($m \cdot s^{-1}$)、 C は定数 ($1 \sim 1/3$) である。

この関係を用いて、各過冷度について実測した I_v 値および u 値を用いて一定固相率 (10^{-4}) に達する時間 t を求めた結果を、Fig. 10 に示した。

次に、式(6)に前述の成長速度式(1)と核生成速度式(2)を代入することにより、次の TTT 曲線の式(7)が得られる。この式は、123 相のファセット成長と融液中で 1 つの結晶が核生成するまでの潜伏時間 (t_{inc}) を考慮した修正型 Johnson-Mehl-Avrami 式と言える²⁵⁻³¹⁾。

$$t_{f_s} = A \cdot \eta(T) \left\{ \frac{f_s}{\Delta T_r^6} \exp \left(\frac{B}{\Delta T_r^2} \right) \right\}^{1/4} + t_{inc} \quad (7)$$

ここで、 $\eta(T)$ は粘度、 $\Delta T = T_p - T$ 、 $\Delta T_r = \Delta T / T_p$ 、 A , B は定数で、 $A = (C \cdot A_n \cdot A_g^3)^{-1/4}$ であり、 A_g , A_n , B はそれぞれ式(1)および式(2)における定数である。

この式により求めた TTT 曲線を図中の実線で示すが、これは実験結果と良く対応しており、一定固相率 (10^{-4}) に達する時間 t の ΔT 依存性をよく説明している。

なお、以上の結果は、MgO 基板上での 123 結晶核生成・成長に関する実験結果である。前述のように MgO 基板の影響は少ないと思われるが、Ba-Cu-O 系融液との反応の影響等を含めた詳細に関しては今後の課題である。

4. 結 言

Nd-Ba-Cu-O 系および Sm-Ba-Cu-O 系超伝導酸化物を、Ar-1%O₂ 雰囲気において融液 + 211 (或いは 422) の半溶融状態から種々の温度に過冷させ、123 結晶の核生成・成長過程を MgO 基盤上で直接観察して以下の結果を得た。

(1) 結晶のファセット成長速度 $u(m/s)$ は過冷度 ΔT の関数として近似式

$$u = A_g \cdot \frac{\Delta T_r^2}{\eta(T)}$$

で表すことができ、NdBCO では $A_g = 1.5 \times 10^{-5}$ 、SmBCO では $A_g = 1.4 \times 10^{-5}$ であった。また、 $\eta(T)$ は融液の粘度： $\eta(T) = A_e \exp(E_g/T)$ 、 $A_e = 1.9 \times 10^{-11}$ 、 $E_g = 26000$ である。

(2) 結晶成長距離 $X(m)$ と保持時間 $t(s)$ の $X-t$ 図より 123 結晶の発生時刻が推定され、各過冷度における単位体積当たりの核生成個数 $n(m^3)$ と時間 $t(s)$ の関係を示す直線の勾配から求めた核生成速度 $I_v(m^{-3} s^{-1})$ は、核生成速度式

$$I_v = A_n \frac{1}{\eta(T)} \exp \left(\frac{-B}{\Delta T_r^2} \right)$$

の ΔT 依存性とよく一致した。NdBCO では $A_n = 3.5 \times 10^7$ 、 $B = 1.5 \times 10^{-3}$ であり、SmBCO では $A_n = 12.5 \times 10^7$ 、 $B = 3.2 \times 10^{-3}$ であった。

(3) 123 結晶が各過冷度で一定固相率 ($f_s = 10^{-4}$) に達する時間を求め TTT 図に示した。ファセット成長速度式、核生成速度式および 1 つの結晶が核生成するまでの潜伏時間 (t_{inc}) を考慮して求めた解析式：

$$t_{f_s} = A \cdot \eta(T) \left\{ \frac{f_s}{\Delta T_r^6} \exp \left(\frac{B}{\Delta T_r^2} \right) \right\}^{1/4} + t_{inc}$$

による TTT 曲線は実験値とよく一致した。 A , B は定数で、 $A = (C \cdot A_n \cdot A_g^3)^{-1/4}$ であり、 A_g , A_n , B は上記(1), (2)の式の定数である。

本研究は、日本学術振興会の科学研究費補助金・基盤研究(B)(15360404)の助成を得て実施したものである。また、本研究に当たり、実験遂行に熱心にご尽力頂きました本学技術専門職員の山田和広氏、および学生の与那覇智弘氏(現在：ソニーセミコンダクタ九州(株))に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) S. I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. Tanaka:

- Jpn. J. Appl. Phys. **33**(1994) L998.
- 2) M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, M. Watahiki, N. Koshizuka and S. Tanaka: *Physica C*, **235-240**(1994) 2781.
 - 3) M. Nakamura, C. Krauns, Y. Yamada and Y. Shiohara: *J. Crystal Growth* **166**(1996) 859-862.
 - 4) H. Shaked, B. W. Veal, J. Faber, Jr., R. L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shik, L. Morss and A. P. Paulikas: *Phys. Rev. B* **41**(1990) 4173.
 - 5) K. Takita, H. Akinaga, H. Katoh, H. Asano and K. Masuda: *Jan. J. Appl. Phys.* **27**(1988) L67.
 - 6) K. Takita, H. Katoh, H. Akinaga, M. Nishino, T. Ishigaki and H. Asano: *Jan. J. Appl. Phys.* **27**(1988) L57.
 - 7) T. B. Lindemer, E. D. Specht, P. M. Martin and M. L. Flitcroft: *Physica C* **255**(1997) 127.
 - 8) S. I. Yoo, N. Sakai, H. Taguchi and M. Murakami: *Appl. Phys. Lett.* **65**(1994) 633.
 - 9) M. Sawamura and M. Morita: *Physica C* **357-360**(2001) 892-895.
 - 10) M. Muralidhar and M. Murakami: *Physica C* **378-381**(2002) 627-630.
 - 11) K. Kakimoto and Y. Shiohara: *Applied Superconductivity* **4**(1996) 519-533.
 - 12) M. Kambara, M. Nakamura, Xin Yao, Y. Shiohara and T. Umeda: *J. Jpn. Inst. Metals* **61**(1997) 972.
 - 13) M. Yoshizumi, M. Kambara, Y. Shiohara and T. Umeda: *Physica C* **344**(2000) 77.
 - 14) T. Kuroki, N. Mori and K. Ogi: *J. Jpn. Inst. Metals* **67**(2003) 7-14.
 - 15) Y. Shiohara: *Applied Superconductivity* **5**(1997) 3-9.
 - 16) W. Lo and K. Salma: *J. Mater. Res.* **15**(2000) 2336.
 - 17) M. Nakamura, M. Kambara, T. Umeda and Y. Shinohara: *Physica C* **260**(1996) 178.
 - 18) F. Prado, A. Caniro and A. Serquis: *Physica C* **295**(1998) 235-246.
 - 19) N. Hayashi, P. Diko, K. Nagashima, S. I. Yoo, N. Sakai and M. Murakami: *Mater. Sci. Eng.* **B53**(1998) 104-108.
 - 20) J. B. Langhorn, M. A. Black and P. J. McGinn: *Materials Letters* **41**(1999) 289-295.
 - 21) X. Qi and J. L. MacManus-Driscoll: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **5**(2001) 291-300.
 - 22) K. Nagashio, K. Kuribayashi and Y. Shiohara: *Acta mater.* **49**(2001) 2557-2565.
 - 23) N. Mori and K. Ogi: *J. Japan Inst. Metals* **58**(1994) 1444-1453.
 - 24) N. Mori and K. Ogi: *J. Japan Inst. Metals* **62**(1998) 1109-1116.
 - 25) N. Mori and K. Ogi: *Mater. Trans.* **42**(2001) 220-226.
 - 26) H. A. Davies: *Physics and Chemistry of Glasses* **17**(1976) 159-173.
 - 27) D. R. Uhlman: *J. Non-Cryst. Solids* **7**(1972) 337.
 - 28) Flemings: *Solidification Processing* (1974) 290-327.
 - 29) D. Turnbull: *J. Phys. Chem.* **66**(1962) 609-613.
 - 30) G. S. Meiling and D. R. Uhlmann: *Physics and Chemistry of Glasses* **8**(1967) 62-68.
 - 31) N. Mori and K. Ogi: *J. Japan Inst. Metals* **66**(2002) 634-642.