無容器凝固による Y123 および Nd123 の直接成長の 雰囲気依存性

長 汐 晃 輔^{1,*} 栗 林 一 彦^{1,2}

¹宇宙科学研究所
²科学技術振興事業団

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 4 (2002), pp. 267-273
Special Issue on Advances in Superconducting Materials
© 2002 The Japan Institute of Metals

Oxygen Partial Pressure Dependence of Direct Growth of Y123 and Nd123 by Containerless Processing

Kosuke Nagashio^{1,*} and Kazuhiko Kuribayashi^{1,2}

¹*The Institute of Space and Astronautical Science, Sagami-hara 229-8510*
²*CREST, Tsukuba 305-0047*

Containerless solidification of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) and $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Nd123), which are representative of stoichiometric compounds and compounds with solid solution, respectively, was performed in order to investigate the effects of the oxygen pressure on the direct growth behavior of Y123 and Nd123 from the undercooled melt. In the case of Nd123 samples, the dendritic morphology of the Nd123 phase indicates that the Nd123 phase solidified directly from the undercooled melt, which was independent of the oxygen partial pressure. On the other hand, the $\text{Y}_4\text{Ba}_3\text{O}_9$ (Y430) phase, the metastable high temperature phase, solidified as a primary phase at Ar and air gas atmosphere in the Y123 samples. Containerless solidification in oxygen gas flow allowed the direct growth of the Y123 phase, suppressing the primary solidification of the Y430 phase. The mechanism for the direct growth of the Y123 phase is mainly associated with the instability of the Y430 phase at oxygen gas atmosphere. Moreover, the difference in the direct growth behavior in the Y123 and Nd123 systems is understood by the difference in the high temperature phase: the Y430 phase for the Y123 system and the Nd_2BaO_4 phase for the Nd123 system.

(Received October 23, 2001; Accepted January 23, 2002)

Keywords: containerless solidification, superconducting oxide, peritectic reaction, rapid solidification

1. 緒 言

超伝導材料の多くは、包晶反応によって生成する。最近発見された MgB_2 も例外ではないと思われる。高温相の晶出を避けるため包晶相組成と大きく異なる溶媒を用いる Traveling solvent floating zone method¹⁾ や Top seeded solution growth method²⁾ により包晶相を晶出させ単結晶を作製している。これらの作製法は高温相の存在という非調和融点系での欠点を避けうる凝固プロセスとして、調和融点系での Bridgman method や Czochralski method と同様、幅広く用いられている。しかしながら、結晶成長速度は一般に数 mm/h と遅く、成長速度の向上のためには、包晶組成の融液から直接包晶相を晶出させる可能性のある急速凝固プロセスが有効である。

これまで急速凝固プロセスにより、包晶相と同様の組成を持つ試料を液相線以上に加熱後、急冷することにより包晶相を完全液相から直接成長させる試みがなされてきた³⁾。これは、急冷によって高温相の核生成が抑制された場合には、包

Table 1 Rapid solidification processes applied to the superconducting materials.

Conditions	Methods	Materials	References
Constrained growth	Melt spinning	Bi2212	4)
		Y123	5), 6)
	Laser annealing	Y123	7), 8)
	Splat quenching	Nb-Si	9), 10)
Bi2212		11)	
Nd123		12)	
Free growth	Drop tube	Bi2212	13), 14)
		RE123	15)–18)
	Levitation	Nb-Si	9)
		RE123	15), 19)–22)

晶相が直接核生成・成長する可能性があるという古典的核生成理論に基づくものである。Table 1 に、超伝導材料に適応された急速凝固プロセスを示す。凝固潜熱が凝固した固体を通して抜熱される方向性凝固と、成長界面前方の液相に抜熱される自由成長とに大別されている。Nb-Si 系では、splat quenching によって過冷融液を急冷し、正方晶 Nb_3Si 相の直接成長を報告しているが、立方晶 A15 構造は得られていない⁹⁾。Bi₂Sr₂CaCu₂O_x (Bi2212) では、melt spinning 等により

* 東京大学大学院生 (Graduate Student, The University of Tokyo)
nagashio@materials.isas.ac.jp

容易にアモルファスが形成され、アモルファスから Bi2212 相が形成される結晶化過程が研究されている¹¹⁾。また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ では、落下管を用いた無容器凝固により実験が行なわれているが、他の超伝導包晶系と比較して液相線温度が高いため、完全融液を得ることが困難であったが¹⁸⁾、ガスジェット音波浮遊炉(AAL)と CO_2 レーザーを組み合わせることにより、完全融解を報告している¹⁵⁾。しかしながら、準安定高温相 $\text{Y}_4\text{Ba}_3\text{O}_9$ 相(Y430)が初晶として晶出したため、Y123 相の直接成長は達成されていない¹⁵⁾。

最近筆者らは、これまで $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Nd123)において、AAL を用いた大気雰囲気下での無容器凝固により Nd123 融液を包晶温度以下まで過冷させ、直接 Nd123 相を凝固させることを報告した¹⁹⁾。さらに、固溶体を形成しない系($\text{RE} = \text{Yb, Er, Y, Dy, etc.}$)、固溶体を形成する系($\text{RE} = \text{Eu, Sm, Nd, Pr, etc.}$)とに大別して系統的に直接成長を調べた²⁰⁾。固溶体を形成しない系では、準安定高温相 RE430 相が初晶として凝固したが、固溶体を形成する系では、RE123 相の直接成長を達成した。擬 3 元系平衡状態図から、固溶体を形成する系では、準安定高温相として RE_2BaO_4 相(RE210)が存在し、固溶体を形成しない系では、RE430 相が存在する。ここで、RE430 相の方が RE210 相よりも一般に融点が高く、RE430 相の拡張された液相線は包晶温度以上に存在するため RE430 相が初晶として晶出することが示唆された。それ故、初期組成を Cu が富化させることにより、RE430 相の核生成を抑制し、固溶体を形成しない系においても RE123 相の直接成長を可能にした。

これまでに行った無容器凝固実験は空気雰囲気におけるものである。ここで、Hauck らは、酸素分圧に対する状態図の変化の様子を報告しており、酸素分圧の増加に伴い、RE430 相の安定性は低下することが指摘されている^{23,24)}。すなわち、固溶体を形成しない系においても、浮遊ガス中の酸素分圧を制御することにより、初期組成を変えることなく直接成長を達成する可能性がある。そこで本研究では、擬 3 元系平衡状態図に関する研究が最も進んでいる Y 系²⁵⁾と Nd 系²⁶⁻²⁸⁾を、固溶体を形成する系としない系の代表として選

択し、酸素、空気、アルゴンガス雰囲気下での Y123 相と Nd123 相の直接成長挙動を調べた。

2. 実験方法

Fig. 1 に本研究で用いた AAL の模式図(a)と実際の装置写真(b)を示す。試料下部からのガス流により浮遊力を与え、3 対の音波発信機によって試料の位置を安定にしている。また試料位置をレーザーで検出することにより、浮遊位置からの偏位に対して音波の出力を調整し抗力を働かせ、中心に戻るよう位置の帰還制御を行っている²⁹⁾。

出発材料として、Nd123 および Y123 粉末を約 70 mg 秤量後、水冷銅ハース上で CO_2 レーザーにより加熱し、直径約 3 mm の球形の試料を作製した。この試料を AAL において浮遊させ、 CO_2 レーザーにより試料両側から加熱した。加熱中 CCD カメラにより得られた映像から完全融解を確認後、シャッターを遮断することにより冷却した。雰囲気制御は、浮遊ガスをアルゴン、空気、酸素とすることにより変化させた。誘導結合プラズマ(ICP)発光分析により、無容器凝固実験前後のバルクの組成変化を調べた。試料表面の温度に関しては、中心波長が 900 nm の Si と 1550 nm の In-GaAs を素子とするスポット径 1 mm の 2 色放射温度計を用いて 1 kHz で温度データを取得した。温度補正は 2 色演算により行なったが、Nd123 および Y123 試料の放射率はこちらも約 0.8 程度であることから 2 色演算の際の誤差は小さいと考えられる。測定精度は、測定値の $\pm 0.5\%$ であるが、浮遊試料の振動のため、 ± 10 K 程度の温度振動が観察された。またリカレンセンス挙動を 256×256 pixels の分解能を有する高速ビデオカメラ(HSV) Kodak Ektapro4540 により 500 Hz で撮影した。

得られた試料に対して、粉末 X 線回折により相の同定、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)により組織観察を行った。また EDS による組成分析を行った。

Fig. 1 (a) Schematic of the AAL apparatus with the CO_2 heating system and (b) Photograph of Styrofoam levitated by the AAL.

Fig. 2 Typical cooling curves of the Y123 and Nd123 samples solidified at different oxygen partial pressure. Peritectic temperatures are indicated by the broken lines^{26,31}.

Fig. 3 The recalescence behavior captured by the HSV. Frames are shown at intervals of 0.04 s. The solidification always started from the top of the sample.

3. 結 果

Fig. 2 に Nd123, Y123 試料のアルゴン, 空気, 酸素ガス雰囲気下で冷却したときの冷却曲線を示す. Nd123 試料に関して, すべての雰囲気において包晶温度以下で明確なリカレスセンスが観察された. リカレスセンス後の温度およびリカレスセンスの温度幅は, いずれも酸素雰囲気において最大であった. Fig. 3 に HSV によって捕えた空気雰囲気中で凝固した試料のリカレスセンス挙動を示している. 0.04 秒間隔で並べており, 試料上部から輝度の高い固相が下部に向かって成長する様子が観察された. このときの成長速度は, 32.6 mm/s であった. 一方, Y123 試料においては, Nd_2O_3 と比較して Y_2O_3 の方が高融点のため液相線温度は Nd123 よりも高く, 最高加熱温度は 300 K 程度高い. 酸素雰囲気でのみ, 包晶温度以下でリカレスセンスが観察され, 空気, アルゴン雰囲気では, 観察されなかった. また ICP によるバルク組成分析の結果, すべての雰囲気の試料において Nd123 試料では組成変化は認められず, Y123 試料では約 2 %Cu の減少が認められた.

Fig. 4 XRD results of the Y123 and Nd123 samples solidified at different oxygen partial pressure.

Fig. 4 に Nd123, Y123 試料の様々な雰囲気下で凝固させた試料の粉末 X 線回折結果を示す. アルゴン雰囲気下で凝固した Nd123 試料では, Nd422 相のピークが主に観察され, Nd123 相のピークも認められた. また, BaCu_2O_2 相と BaCuO_2 相のピークも観察された. 酸素雰囲気下で凝固した Nd123 試料では, Nd123 相のみの強いピークが観察された. 空気雰囲気では, 以前報告したように, Nd123 相の強いピークと Nd422 相の弱いピークが観察されている¹⁹⁾. 一方, Y123 試料では, 空気雰囲気の場合, Y430 相と Y123 相のピークが認められた. アルゴン雰囲気においても同様なピークであった. しかしながら, 酸素雰囲気においては, Y123 相のピーク強度は減少したが, Y430 相のピークが消滅し Y211 相のピークが現れた.

Fig. 5 に Nd123, Y123 試料の様々な雰囲気下で凝固させた試料断面の光学顕微鏡写真を示す. また, Fig. 6 に Fig. 5 と同じ試料の SEM による拡大写真を示す. Fig. 5(a) で示すように, アルゴン雰囲気において成長した Nd123 試料では光学顕微鏡による全体写真では, 相を同定できない. Fig. 6(a) に示した試料端の SEM による拡大写真から, 試料端にのみ Nd123 相が成長しており, Nd422 相が試料中心に向かって成長している様子が観察された. 試料中心は, Nd422 相がデンドライト成長しており, デンドライトの樹幹には, Ba-Cu-O 相が観察された. 組織観察からは, BaCu_2O_2 相と BaCuO_2 相の差は明確ではなかった. Fig. 5(b) に示す酸素雰囲気での Nd123 試料では, 光学顕微鏡の分解能にて明確な Nd123 デンドライト組織が試料全面にわたって観察された. Fig. 6(b) に示した SEM による拡大写真から, ファセット性の強いデンドライトであることが認められる. EDS による組成分析の結果, デンドライトの幹においては,

Fig. 5 Optical micrographs of the cross sections of the Y123 and Nd123 samples solidified at different oxygen partial pressure. Nd123 sample solidified in Ar (a) and O_2 (b) atmosphere. Y123 sample solidified in Air (c) and O_2 (d) atmosphere.

Fig. 6 Optical micrographs of the cross sections of the Y123 and Nd123 samples solidified at different oxygen partial pressure. Nd123 sample solidified in Ar (a) and O_2 (b) atmosphere. Y123 sample solidified in Air (c) and O_2 (d) atmosphere.

EDS の精度内において化学量論組成であったが、2 次枝においては、数%の Nd-Ba 置換が観察された。Nd123 デンドライトの樹幹には $BaCu_2O_2$ 相が凝固している。文献 19) で報告したように、空気雰囲気中で凝固した Nd123 試料では、酸素雰囲気同様、試料端から中心に向かってデンドライト成長したが、試料の中心部分では、Nd123 相から Nd422 相へ

の遷移が観察されている。

一方、Fig. 5(c)で示すように、空気雰囲気中で凝固した Y123 試料は、光学顕微鏡による全体写真では特徴が明確ではなかった。SEM による拡大写真(Fig. 6(c))では、Y430 相が試料全面に渡ってデンドライト成長しており、Y123 相が周りを囲んでいた。最終的に、 $BaCu_2O_2$ 相が凝固してい

ることがわかる．Fig. 5(d)で示す酸素雰囲気中で凝固した Y123 試料は，アルゴン雰囲気中で凝固した Nd123 試料(Fig. 5(a))と良く似た全体写真であった．Fig. 6(d)で示すように試料端に Y123 相が凝固しており，Y123 相から Y211 相への遷移が観察された．Y211 相の樹幹は BaCu_2O_2 相であった．これらの相の同定は，EDS による組成分析結果と Fig. 4 の XRD の結果に基づき判断した．

4. 考 察

固溶体を形成する系としない系の代表として選択した Y123 試料と Nd123 試料の無容器凝固実験により，直接成長の雰囲気依存性を調べた．Fig. 2 に示したように，Nd123 および Y123 試料に関して，それぞれ 1900 K, 2200 K 程度まで CO_2 レーザーにより加熱後，冷却を行った．得られた試料において Fig. 4 の X 線回折結果および Fig. 6 の SEM による組織観察の結果から，高温相である Nd_2O_3 および Y_2O_3 の存在は認められなかった．加熱が不十分で ($\text{RE}_2\text{O}_3 + \text{L}$) の領域に到達後冷却した場合，試料中には必ず RE_2O_3 が残存する^{15,21)}．本実験では，すべての試料において完全融解が達成されていることが理解される．

Nd123 試料においては，Fig. 2 の冷却曲線からわかるように，どの雰囲気においても包晶温度以下でリカレンスを示して凝固した．Fig. 6(b)の得られた試料の組織写真から，Nd123 は初晶としてデンドライト成長している様子が観察された．包晶反応によって Nd123 相が成長した場合，必ず Nd_2O_3 相を中心とし Nd422 相，Nd123 相が被う典型的な包晶組織が形成される．この組織は無容器凝固前の球形出発試料において観察されている³⁰⁾．本実験において，Nd123 相が初晶としてデンドライト成長したということは，包晶反応を避け過冷融液から直接成長したことを示している．アルゴン雰囲気中で得られた試料では，デンドライト形状を有していないが，最も冷却速度の速くなる試料端において Nd123 相が形成され，すぐ Nd422 相に遷移している様子が観察されたことから，Nd123 相が初晶として形成された後，Nd123 相の成長界面温度が包晶温度まで上昇し，Nd422 相と液相に分解したものと思われる．

一方，Y123 試料に関して，Fig. 2 から明らかにリカレンスは，酸素雰囲気でのみ観察された．Fig. 6(d)の SEM 写真から，リカレンスの観察された Y123 試料でのみ，試料端で Y123 相から Y211 相への遷移挙動が観察された．Y123 相が初晶で凝固した試料でのみリカレンスが観察されたことから，Fig. 2 で観察されたリカレンスは Y123 相の凝固潜熱の放出によるものであるといえる．この遷移挙動は，Fig. 6(a)で観察されたアルゴン雰囲気での Nd123 試料での遷移挙動と同様であると思われる．このことから，酸素雰囲気中で凝固した Y123 試料でのみ，Y123 相の過冷融液からの直接成長を達成したといえる．しかしながら，Fig. 6(c)で示したように，アルゴンおよび空気雰囲気中で凝固した Y123 試料では，Y430 相が初晶として凝固した．酸素分圧の違いによる晶出相の違いは，Fig. 7 の仮想的な擬 2 元系状態図から理解できるであろう．Hauck らは，

Fig. 7 Schematic of the hypothetical quasi-binary phase diagram (broken lines) projected on the quasi-binary phase diagram (solid lines) of the RE211 and Ba-Cu-O phases. Metastable liquidus extension of the Y430 Phase at Air atmosphere intersects with that of the Y123 phase above the peritectic temperature and forms metastable peritectic phase diagram. With an increase in the oxygen partial pressure, metastable liquidus line decreases due to the instability of the Y430 phase at high oxygen partial pressure. Then, there is no intersection between the Y430 and Y123 phases at the oxygen atmosphere. On the other hand, there is no intersection between the Nd123 and Nd210 phases at any oxygen partial pressure. Therefore, the Nd123 phase solidified directly from the undercooled melt without primary solidification of the Nd210 phase.

酸素分圧の変化に伴う相の安定性を報告している^{23,24)}．彼らの状態図から Y430 相は酸素分圧が低い場合に安定であることがわかる．本実験では，Fig. 6(c)で示すように，アルゴン雰囲気，空気雰囲気といった酸素分圧が低い場合には，Y430 相が初晶として凝固しており，その周りに Y123 相が形成している結果となった．このことから，Fig. 7 の仮想的な擬 2 元系状態図に描いたように，空気雰囲気の場合，Y430 相と Y123 相は準安定的な包晶系状態図を形成していると思われる．しかしながら，Y430 相は，酸素分圧が高い環境下では不安定であるため，酸素雰囲気では液相線の温度が包晶温度以下まで低下していると思われる．このため，Y123 相は Y430 相の影響を受けることなく，初晶として成長したと考えられる．

さらに，Y123 相が直接成長した場合，Fig. 6(d)に示したように，Y123 相から Y211 相への相遷移が観察された．このことは，Y123 相のリカレンスにより界面温度が包晶温度まで上昇し，Y211 相と液相に分解したことを意味する．一旦 Y123 相が形成され，リカレンス中のように温度が上昇する方向では，平衡状態図通りになっていることがわかる．これは Y123 相のバルクを昇温していくと包晶温度で Y211 相と液相に分解するのと同じである．これは，本実験が平衡状態図中に存在しない準安定相を晶出させようとしているのではなく，準安定凝固経路を通して安定相 Y123 相を晶出させようとしていることから理解できる．

一方，固溶体を形成する Nd 系の場合，準安定高温相は RE430 相ではなく，RE210 相である．Nd210 相の融点は Y430 相よりも，数 100 K 程度低いことから，拡張された液相線も低くなることが予想される．このため，Nd 系の場合

Fig. 8 Volume fraction of the RE123 phase solidified directly from the undercooled melt as a function of the oxygen partial pressure.

には, Fig. 7 で示すように低酸素分圧においても, Nd210 の液相線は包晶温度以下であることが予想され, Nd123 相の直接成長には影響を与えなかったものと示唆される. 酸素分圧の変化に対する Y123 相と Nd123 相の包晶温度の影響もまた考慮されなければならない. どちらも, 酸素分圧の増加に伴い包晶温度は増加することが知られている^{27,31)}. RE123 相の駆動力を増加させることから, 包晶温度の増加もまた直接成長を容易にすると考えられる. これらの要因が組み合わさることによって, RE123 相の直接成長が達成されたものといえる.

Fig. 8 に浮遊ガス中に含まれる酸素分圧に対する直接成長によって形成した Nd123 相と Y123 相の体積率をプロットしたものを示す. Nd123 試料のアルゴン雰囲気では, 体積率は数%に留まったが, 酸素分圧の増加に伴い急激に体積率が増加した. 一方, Y123 試料では, 酸素雰囲気においてのみ, 直接成長が達成され, そのときの体積率は数%であった. 次に, この体積率の違いについて議論する. リカレッセンスの温度幅は, リカレッセンス中に凝固した体積に比例する. しかしながら, Nd123 試料に限ると, Fig. 2, 8 から理解されるように, リカレッセンスの温度幅と Nd123 相の体積率に比例関係は存在しない. このことは, 多くの Nd123 相がリカレッセンス後に形成されたことを示唆する. Nd422 相の凝固は, Nd123 デンドライトの成長に伴う潜熱の放出のため Nd123 相の界面温度が包晶温度以上に達した場合, もしくは Nd123 相の成長に伴い排斥された溶質が残りの融液中に富化した場合に起こりうる. Fig. 9 に酸素分圧を考慮した Nd123-Nd213 擬 2 元系状態図を示す²⁶⁻²⁸⁾. ここで低酸素雰囲気では, Nd-Ba の固溶度はほとんど存在しないことが知られている. すなわち, アルゴン雰囲気(1)では, Nd123 相は形成後, 凝固潜熱の放出に伴い界面温度が包晶温度まで上昇し, Nd422 相の凝固につながったものと思われる. 一方, 固溶度の大きい空気(2)および酸素雰囲気(3)では, 界面温度上昇と共に, Nd と Ba の置換による組成変

Fig. 9 Solubility limit of the $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in the temperature composition section in different oxygen partial pressure atmospheres²⁶⁻²⁸⁾. The temperature and the composition at the growth interface are indicated by the arrows. (1) At the low O_2 pressure, the interface temperature increases by the rejection of the latent heat of fusion for the Nd123 phase. Then the transition from the Nd123 phase to the Nd422 phase may occur at the peritectic temperature. On the other hand, at the air (2) and O_2 (3) gas atmosphere, the interface temperature may not reach the peritectic temperature and result in the composition change in the secondary dendritic arms due to the wide solid solution range of $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

化が起こり包晶温度まで界面温度が上昇せず, Nd422 相への遷移が起こりにくく Nd123 相の高体積率につながったと思われる. 確かに, EDS によって Nd123 デンドライトの 2 次枝に数%程度の Nd-Ba 置換が観察されているが, EDS の誤差を考慮すると確実な実験結果であるとは言い難い. しかしながら, 固溶度を持たない Y123 相において, アルゴン雰囲気での Nd123 相の体積率とはほぼ同様な値が酸素雰囲気での Y123 試料において得られていることは興味深い.

5. 結 言

固溶体を形成する系としない系の代表として選択された Y123 試料と Nd123 試料の無容器凝固実験により, 直接成長の雰囲気依存性を調べた. ガスジェット音波浮遊炉と CO_2 レーザーを組み合わせることにより, 最高 2400 K の加熱温度を達成し, Y123 および Nd123 試料の完全融解を達成した. 浮遊ガスをアルゴン, 乾燥空気, 酸素ガスと変えることにより雰囲気の酸素分圧を制御した. Nd123 試料においては, どの雰囲気においても Nd123 相が過冷融液から, リカレッセンスを示して直接凝固した. Nd123 相の体積率は, 酸素分圧の増加に伴い急激に増加した.

一方, Y123 試料では, アルゴンおよび空気雰囲気では, 準安定高温相 Y430 相が初晶で凝固し, その周りを Y123 相が凝固した. 酸素雰囲気では, Y430 相の核生成は抑制され, Y123 相が初晶でリカレッセンスを示して凝固した. Y430 相は低酸素分圧で安定であることが報告されている. すなわち, 酸素分圧の違いによる晶出相の変化は, Y430 相が酸素

雰囲気下において不安定であり、Y123 相の直接成長につながったと思われる。また、固溶体を形成する Nd123 相と固溶体を形成しない Y123 相において、それぞれ、Y430 相、Nd210 相が準安定高温相として存在している。すなわち、Y123 系と Nd123 系での直接成長挙動の違いは、主に準安定高温相の違いによるものと思われる。

本研究で紹介した研究の一部は、日本学術振興会特別研究員制度からの研究費の補助を受けて実施されたものです。

文 献

- 1) K. Oka and T. Ito: *Physica C* **227**(1994) 77-84.
- 2) Y. Yamada and Y. Shiohara: *Physica C* **217**(1993) 182-188.
- 3) J. H. Perepezko: *Rapid solidification processing: principles and technologies II*, eds. by R. Mehrabian, B. H. Kear and M. Cohen, (Claitors pub., Baton Rouge LA, 1980) pp. 56-67.
- 4) K. Nassau, A. E. Miller, E. M. Gyorgy and T. Siegrist: *J. Mater. Res.* **4**(1989) 1330-1337.
- 5) T. J. Folkerts, M. J. Kramer, K. W. Dennis and R. W. McCallum: *J. Mater. Res.* **6**(1991) 2035-2040.
- 6) T. J. Folkerts, K. W. Dennis, S. I. Yoo, Youwen Xu, M. J. Kramer and R. W. McCallum: *IEEE Trans. Appl. Super.* **3**(1993) 1150-1153.
- 7) S. Nagaya, M. Miyajima, I. Hirabayashi, Y. Shiohara and S. Tanaka: *IEEE Trans. Mag.* **27**(1991) 1487-1494.
- 8) C. H. Shih, P. A. Molian, R. W. McCallum and U. Balachandran: *J. Mater. Sci.* **29**(1994) 1629-1635.
- 9) G. A. Bertero, W. H. Hofmeister, M. B. Robinson and R. J. Bayuzick: *Metall. Trans. A* **22A**(1991) 2723-2732.
- 10) K. Togano, Kumakura and K. Tachikawa: *Phys. Lett.* **76A**(1980) 83-85.
- 11) T. G. Holesinger, D. J. Miller and L. S. Chumbley: *J. Mater. Res.* **7**(1992) 1658-1671.
- 12) K. Nagashio, W. H. Hofmeister, D. E. Gustafson, A. Altgilbers, R. J. Bayuzick and K. Kuribayashi: *J. Mater. Res.* **16**(2001) 138-145.
- 13) Y. Hishinuma, H. Fujii, A. Matshumoto, K. Hirata, H. Takeya, H. Kumakura and K. Togano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**(1998) L859-L862.
- 14) M. J. Kramer, L. Margulies, S. R. Arrasmith, K. W. Dennis, J. C. Lang, R. W. McCallum and P. K. Gallagher: *J. Mater. Res.* **9**(1994) 1661-1671.
- 15) J. R. Olive, W. H. Hofmeister, R. J. Bayuzick, G. Carro, J. P. McHug, R. H. Hopkins and M. Vlasse: *Containerless Processing: Techniques and Applications*, eds. by W. Hofmeister, and R. Schiffman, (TMS, Warrendale, PA, 1993) pp. 111-121.
- 16) J. R. Olive, W. H. Hofmeister, R. J. Bayuzick and M. Vlasse: *J. Mater. Res.* **14**(1999) 3843-3850.
- 17) J. R. Olive, W. H. Hofmeister, R. J. Bayuzick and M. Vlasse: *J. Mater. Res.* **14**(1999) 3851-3858.
- 18) V. R. Todt and G. J. Schmitz: *J. Mater. Res.* **8**(1993) 411-414.
- 19) K. Nagashio, Y. Takamura, K. Kuribayashi and Y. Shiohara: *J. Crystal Growth* **200**(1999) 118-125.
- 20) K. Nagashio, K. Kuribayashi and Y. Shiohara: *Acta Mater.* **49**(2001) 2557-2565.
- 21) J. K. R. Weber, P. C. Nordine, K. C. Goretta and R. B. Poeppel: *J. Mater. Res.* **9**(1994) 1657-1660.
- 22) J. R. Olive, W. H. Hofmeister, R. J. Bayuzick, G. Carro, J. P. McHugh, R. H. Hopkins, M. Vlasse, J. K. R. Weber, P. C. Nordine and M. McElfresh: *J. Mater. Res.* **9**(1993) 1-3.
- 23) J. Hauck: *Supercond. Sci. Technol.* **9**(1996) 1033-1038.
- 24) J. Hauck, K. Bickmann and K. Mika: *Supercond. Sci. Technol.* **11**(1998) 63-67.
- 25) T. A. Vanderah, R. S. Roth and H. F. McMurdie: *Phase Diagrams for High T_C superconductors II*, (the American Ceramic Society, Westerville, OH, 1997).
- 26) M. Kambara, M. Nakamura, Y. Shiohara and T. Umeda: *Physica C* **275**(1997) 127-134.
- 27) M. Kambara, M. Tagami, X. Yao, E. A. Goodilin, Y. Shiohara and T. Umeda: *J. Amer. Ceram. Soc.* **81**(1998) 2116-2124.
- 28) M. Yoshizumi, M. Kambara, Y. Shiohara and T. Umeda: *Physica C* **334**(2000) 77-86.
- 29) J. K. R. Weber, D. S. Hampton, D. R. Merkley, C. A. Rey, M. M. Zatarski and P. C. Nordine: *Rev. Sci. Instrum.* **65**(1994) 456-465.
- 30) K. Nagashio, Y. Takamura and K. Kuribayashi: *Proceedings of 3rd Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing* **1**(1998) 565-570.
- 31) M. Nakamura, Ch. Krauns and Y. Shiohara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**(1995) 6031-6035.