

物質・材料研究機構 超伝導センター技術参事

戸叶 一正

「超過冷却状態の実現と新機能材料創製」

## 1. 研究実施の概要

過冷却とは結晶が融液から晶出する時に、融液の温度がその物質固有の融点以下に下がる現象で、結晶核の発生とその後の成長の駆動力として必然的に起こるものである。しかし、普通の坩堝を用いる溶解・凝固では、坩堝の壁や坩堝から混入した異物を媒介としたいわゆる不均一核発生が容易に起こるため、さほど大きな過冷却を生じなくとも結晶成長は起こっている。この時一般的には平衡状態図から想定される通りの相が生成される。これに対して、本研究の目的は人為的に大きな過冷却状態を実現し、そこからの凝固によって通常では得られないような新しい相や、新しい機能を持った物質、材料の創製を目指すことにある。研究は、(独)物質・材料研究機構(NIMS)と文部科学省宇宙科学研究所(ISAS、栗林一彦教授)との共同で分担しながら、大きな過冷却を実現するための新しい技術開発と、開発した装置を用いた材料実験を平行して行ってきた。

### (1) 大きな過冷却を得るための技術開発(物質・材料研究機構、宇宙科学研究所)

大きな過冷却度を得るための一つの有効な手段は、坩堝壁に接触しない状態で浮遊させながら溶解・凝固を行い、それにより不均一核生成を抑止することである。またその際、凝固を急速に行うことも準安定状態を達成するのに有利である。本研究がスタートした時点では電磁浮遊炉(ISAS)とガスジェット音波浮遊炉(ISAS)を既存装置として所有していた。本研究ではこれらに加えて新たに静電浮遊炉(NIMS 担当)とドロップチューブ(落下管)(ISAS 担当)を開発するとともに、既存の前記2装置に急冷装置を付属させるなど、過冷却実験を総合的に行うための装置整備を進めてきた。静電浮遊溶解は帯電させた試料を電界中で浮上させながら溶解させるもので、世界的にも開発例が極めて少ない未踏技術である。静電浮遊の特徴は、金属、酸化物、半導体等のあらゆる試料に適用できることであるが、本研究ではさらに高融点材料の実験が可能ないようにレーザー加熱を採用した。その結果静電浮遊溶解としては今までに最も融点が高い Mo (融点: 2622°C) の過冷却実験に成功し、この装置の有用性を実証することが出来た。一方、ドロップチューブは、サブミリサイズの液滴を自由落下させることにより大過冷却状態からの準安定相の創成を目指して開発を行ったものである。その結果、内径 200mm、自由落下長さが 25m、到達真空度  $\sim 10^{-6}$ Torr の我が国で初めての本格的なドロップチューブを開発することが出来た。このように、世界的にも類の無い装置群を整備することが出来た。

### (2) 過冷却状態を利用した材料実験(宇宙科学研究所、物質・材料研究機構)

一方、このような装置の整備と平行して、各種の機能材料を対象にした過冷却材料実験を行ってきた。実験は宇宙科学研究所(ISAS)と物質・材料研究機構(NIMS)とが分担して行い、ISAS は主に過冷却状態からの結晶成長機構の研究、NIMS は具体的に機能材料を対象にして、組織制御による機能特性の向上を図った。

(a) 過冷却状態からの結晶成長機構の研究 (宇宙科学研究所)

超伝導、光学、磁性などの機能材料では包晶反応で目的とする相が生成される場合が多い。この反応は目的相 ( $\beta$ ) が、それと異なる組成をもった液相 (L) と別固相 ( $\alpha$ ) との反応 ( $L + \alpha \rightarrow \beta$ ) によって生成される非調和的な反応である。したがって物質輸送過程を伴い、そのため反応や組成の制御が難しい問題がある。もし、液相から直接目的相が晶出する非平衡的な調和反応 ( $L \rightarrow \beta$ ) が実現出来れば、より品質の高い機能材料を生成することが期待できる。本研究では、過冷却液相からの包晶相の直接晶出の可能性を検討した。材料としては、超伝導材料として Nd-123 系 ( $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ )、光学材料として  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (YIG)、磁性材料として  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  を対象にした。Nd 系-123 に関しては、大きな過冷却液体からの自発的な核生成・成長によって調和成長が起こり、ほぼ単相の化学量論組成に近い Nd-123 超伝導相 ( $T_c=95.1\text{K}$ ) を生成させることに成功した。一方、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (YIG) および  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  の場合は、過冷却液体からの自発的な核生成・成長あるいは単純な種付けのみでは包晶反応を抑止することは困難なことが分かった。しかしこれらの材料でも、過冷却状態から高速急冷 (スプラットクール) することによって、融液から直接調和成長させることに成功した。特に  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (YIG) 試料では YIG 包晶相の体積率がほぼ 100% の凝固組織が得られた。

また、宇宙科学研究所では、半導体の球状結晶の成長も試みた。最近半導体の球状単結晶の表面に集積回路を形成する試みがなされ、低価格次世代 IC としてマイクロマシン等への応用が検討され始めている。しかし、半導体の球状単結晶を効果的に作製するプロセスはまだ確立していない。本研究は無容器装置として種付けが可能な電磁浮遊炉を用い、浮揚された過冷却液滴からの凝固・結晶化過程の詳細を調べ、次いで単結晶生成を可能にするプロセスの条件を明らかにすることを目的とした。そのため成長速度、過冷度、結晶成長形態の関係を詳細に調べ、その結果過冷度の小さい方から板状結晶、粗なファセットデンドライト、密なファセットデンドライトが観察された。これらの一連の結果から、浮遊液滴を単結晶化するためには、板状結晶のエピタキシャル成長条件を維持すればよいことなどが明らかとなった。

(b) 組織制御による機能特性の向上 (物質・材料研究機構)

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  (Bi-2212) 高温超伝導体について、非平衡状態を利用した特性改善や新しい結晶形態を利用した機能発現について研究を行った。まず、無容器凝固によって Bi-2212 相への Pb の強制固溶が効果的に達成でき、弱点とされていた高温磁界特性を大幅に改善できることを明らかにした。すなわち、過冷却凝固によっていったん非晶質化した試料を結晶化する際に、多量の Pb が Bi-2212 格子に取り込まれ不可逆磁界が向上することを実験的に確認した。また Bi-2212 の過冷却状態からの調和成長に関連して銀基板上での帯状結晶の成長の研究、および過冷却状態からの急冷により非晶質化した試料からのひげ結晶の成長に関する研究を行った。さらに二本のひげ結晶をクロスさせた接合がジョセフソント

ンネル接合現象を示すこと、臨界電流密度がクロス角に顕著に依存することなどを明らかにした。このことはプラズマ周波数を接合角によって制御出来ることを示しており、新たなデバイス応用が期待される。

金属間化合物  $RNi_2B_2C$  ( $R$ =希土類元素) は、構成元素として希土類元素を含むことから、その多様な物理的性質、特に超伝導と磁性の競合/共存に興味注がれている物質群である。これまで、不純物やストイキオメトリーの問題から純良単結晶の育成が困難であったが、無容器凝固の一環として浮遊帯域熔融法を利用し、目的の純良単結晶が育成可能になった。さらにこのようにして得られた  $YNi_2B_2C$  単結晶や  $ErNi_2B_2C$  単結晶を用いて、超伝導ギャップ構造の特異性や磁気構造、磁場-温度相図などを明らかにし、この系の不思議な超伝導性を明らかにする重要な幾つかの実験事実を提示することが出来た。

また、過冷却状態の融液から非平衡/準安定状態の結晶を得るための新しい無容器処理技術であるゾーン熔融法を開発し、 $Ba(B_{0.9}Al_{0.1})_2O_4$  試料を用いてその有効性を実証した。この試料は非線形光学結晶であり、その低温相結晶の再現性ある合成が望まれていたものである。実験では、新しく開発した浮遊帯域熔融炉 (FZ 炉) の上下軸に試料として  $Ba(B_{0.9}Al_{0.1})_2O_4$  を充填した Pt チューブを取り付け、上下の Pt チューブ間に形成させた熔融ゾーンを用いて試料の融解・結晶化過程を調べた。その結果、再現性よく低温相  $Ba(B_{0.9}Al_{0.1})_2O_4$  結晶が合成できることを明らかにした。

### (3) 今後の展開

既存の浮遊装置に加えて静電浮遊溶解炉、ドロップチューブを始めとする世界トップクラスの浮遊溶解実験装置をグループとして整備できた。本研究ではこれらの装置の有用性を幾つかの機能材料を使った実験で実証することが出来たが、今後も何らかの形でこれらの装置群を有効利用することにより新しい材料プロセスの発展にさらに貢献できるものと確信している。また、過冷却実験を通して幾つかの派生的な成果も得られた。例えば、ビスマス系ひげ結晶のクロス接合は全く新しい発想のジョセフソン接合で、新たな応用への発展が期待できる。また本研究を遂行している間に、同じ極限環境領域の中で  $MgB_2$  新超伝導体が発見された。本研究課題でも直ちにその重要性に着目し、臨界磁界、臨界電流、粒間接合などの実用性能をいち早く測定し公表することが出来た。これらはいずれも新たな領域に発展できる可能性をもった成果である。

## 2. 研究構想

本研究の目的は、材料を熔融凝固させる際に従来に無い大きな過冷却状態を実現させ、この状態から非平衡状態で存在する新たな物質や材料を創製することにある。そのため、高性能な浮遊溶解炉や落下管装置を新たに開発し、さらにそれらを用いて過冷却状態からの結晶成長機構の解明を行うとともに、これらの知見をもとに超伝導、磁性、光学等の機能材料の分野での新物質創製や大幅な機能特性の改善を目指し、さらにこれら機能材料を

デバイス応用するための基本特性の確認を行うことを目的として始められた。そのため、研究は超伝導など機能材料の研究に関して豊富な研究実績をもつ（独）物質・材料研究機構（NIMS）が中心となり、さらに無容器凝固について優れた研究実績をすでにもっていた文部科学省宇宙科学研究所（ISAS、栗林一彦教授）との共同で分担しながら、効率的に研究を進めることとした。

## 2-1 超過冷却状態の実現に関する研究

### 1) 静電浮遊溶解技術の開発（分担：物質・材料研究機構）

不均質な核発生を抑えて超過冷却状態を実現するためには、極めて清浄な空間で、加熱源やるつぼ等に無接触で、かつ融液の攪拌の無い状態での溶解、凝固技術を開発しなければならない。また、金属のみならず、酸化物、セラミックス等の物理的な性質や融点が異なる幅広い材料に対応する必要がある。

そのため、本研究ではレーザー加熱と静電浮遊とを組み合わせた新たな無接触浮遊溶解技術を開発することを目的とした。これらの組み合わせによって、絶縁体から導電性物質まで幅広い材料を安定に浮遊させながら高温まで加熱することが可能となり、さらに融液の攪拌を抑え擾乱による核生成を最小限に抑えることによって、従来のない高い過冷却度の達成を目指す。

### 2) 浮遊溶解急冷技術および落下管装置の開発（分担：宇宙科学研究所）

融液の対流を防ぐためには、溶解後超清浄な雰囲気を保った管の中を自由落下させるのが最も現実的で有効な手段である。現在、10m 高さ以上の本格的な真空落下管装置は世界に2基しか存在しない。米国 NASA（マーシャルスペースフライトセンター）の所有する高さ 105m、真空度  $6 \times 10^{-6}$  Torr の落下管と、仏国グルノーブル国立研究所が所有する 48m、 $5 \times 10^{-10}$  Torr の落下管である。本研究では、日本で最初の 25m 級高さの本格的な落下管装置を新たに開発することを目的とした。このように日本が独自の真空落下管装置を保有することは、日本の材料基礎実験の進展にとって極めて意義のあることである。

## 2-2 準安定相の生成と評価に関する研究

本研究では過冷却状態からの準安定結晶相生成を主な研究対象とするが、同時に過飽和固溶体、非晶質相を経由しての準安定相生成や特異な組織状態の形成についても研究する。材料としては金属間化合物、酸化物、硼炭化物など幅広い系を対象にして、従来に無い大きな過冷却を達成することにより、新物質創製や大幅な機能特性改善のための新たな基盤技術を確立することを目標とした。研究は宇宙科学研究所が機能材料の結晶成長機構の研究、物質・材料研究機構が機能特性の改善を目標として、以下のように分担して行った。

### 1) 過冷却現象と結晶成長機構に関する研究（分担：宇宙科学研究所）

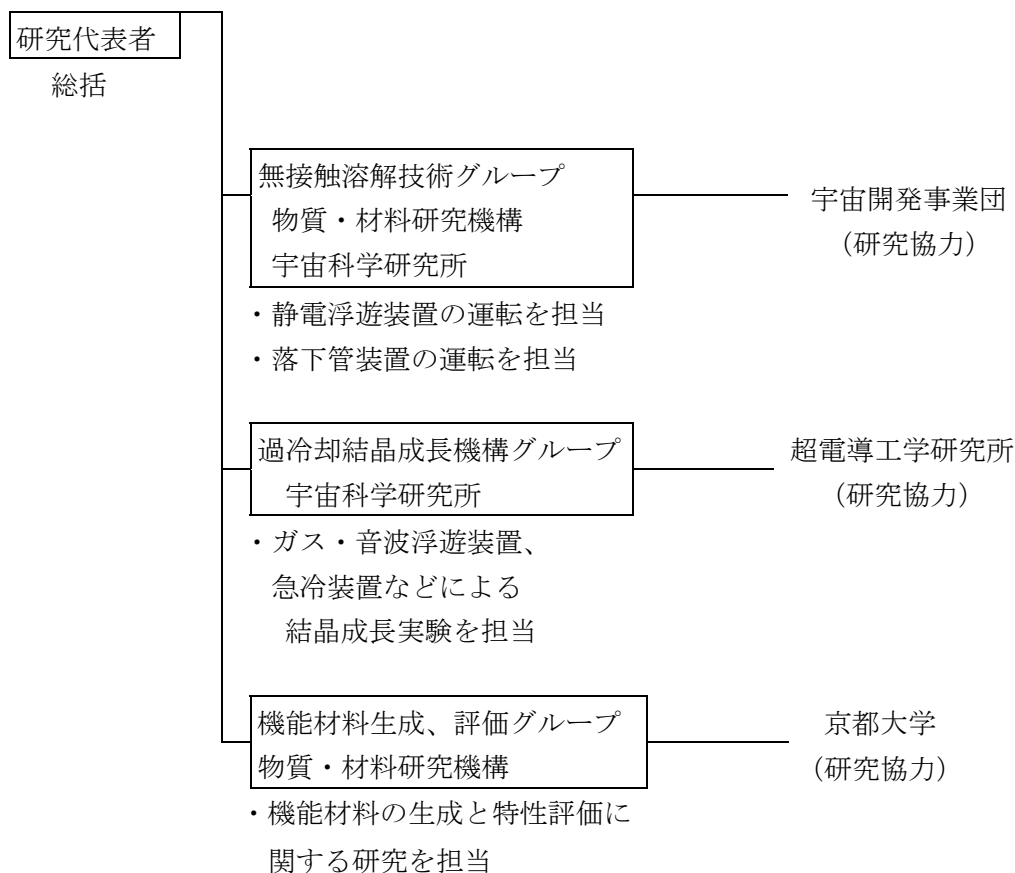
本研究項目は、大きな過冷却状態現象とそれからの結晶成長機構を解明することを目的とする。すなわち、過冷却液体の構造、過冷却液体と成長結晶相との間の熱や物質移動の問題、およびそれに伴う結晶成長速度や成長界面の問題等について、理論的な検討、実験的な検証を行う。その際、ガス／音波浮遊炉などの既存の装置も十分に活用することとした。これらの情報は、後述する機能材料生成あるいは組織制御のための基礎データとなる。

## 2) 機能材料の生成および特性評価に関する研究（物質・材料研究機構）

本研究では、超伝導、磁性、光など実際の機能を対象にし、金属系、酸化物系、セラミックス系を含めて幅広い物質探索や特性向上を目指した研究を行う。具体的には、新しい金属間化合物超伝導体として注目されている (RE) (TM)<sub>2</sub> B<sub>2</sub> C (RE=希土類、TM=Ni, Pd, Pt) や、多元系でかつ包晶反応を多く含むビスマス系 (Bi<sub>2</sub> Sr<sub>2</sub> CaCu<sub>2</sub> O<sub>x</sub>) 酸化物高温超伝導材料等を対象とした。また超伝導材料以外にも β-BaB<sub>2</sub> O<sub>4</sub> (BBO) 等の非線形光学材料、Y<sub>3</sub> Al<sub>5</sub> O<sub>12</sub> (YAG) 等のレーザー用材料について、過冷却状態からの生成によって大幅な特性改善を目指した。

## 3. 研究実施体制

### (1) 体制



#### 4. 研究期間中の主な活動

- (1) ワークショップ・シンポジウム等  
なし

#### 5. 主な研究成果

- (1) 論文発表（国内 17 件、海外 97 件）
1. T. Aoyama, Y. Takamura and K. Kuribayashi, “Containerless Solidification of Si-Ge Binary Alloy by Means of Laser Heating Electromagnetic Levitation”, *Jan. J.Appl.Phys.*, **37** (1998), pp L687-690
  2. K. Nagashio, Y. Takamura and K. Kuribayashi, 3<sup>rd</sup>. Pacific Rim Int. Conf. On Advanced Materials and Processing (PRICM 3), (1998), pp. 565-570
  3. T. Aoyama, Y. Takamura and K. Kuribayashi, “Solidification Process of Silicon from High Undercooled Melts by Electromagnetic Levitation Method”, 3<sup>rd</sup>. Pacific Rim Int. Conf. OnAdvanced Materials and Pricessig (PRICM 3), (1998), pp. 1145-1150
  4. Y. Hishinuma, H. Fujii, A. Matsumoto, K. Hirata, H. Kumakura and K. Togano, “Superconducting properties and microstructures of Pb-doped Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> spherical particles preapred by containerless solidification and annealing”, *Japanese of Applied Physics*, Vol.37 (1998) L863-865
  5. H. Takeya and M. Kuznietz, “Magnetic Properties of the (Pr, Dy) Ni<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C Solid Soulutions”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 195 (1999) 366
  6. H. Takeya and M. Kuznietz, “Formation and characterization of (Pr, Dy) Ni<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C samples”, *Physica B* 259-261 (1999) 596
  7. K. Nagashio, Y. Takamura and K. Kuribayashi; Coupled Growth in The Peritectic Nd-Ba-Cu-O System from Highly Undercooled Melt, *Scripta Materialia*, **41** (1999), pp.1161-1167
  8. K. Nagashio, Y. Takamura, K. Kuribayashi and Y. Shiohara; Microstructural Control of NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> Superconducting Oxide from Highly Undercooled Melt by Containerless Processing, *J. Crystal Growth*, **200** (1999), pp.118-125.
  9. T. Aoyama, Y. Takamura and K. Kuribayashi; Dendrite Growth Processes of Silicon and Germanium from Highly Undercooled Melts, *Metallurgical and Materials Transaction A*, **30A** (1999), 1333-1339
  10. K. Kuribayashi, Y. Takamura, K. Nagashio and Y. Shiohara; Congruent Solidification of NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> from Undercooled Melt by Levitation Method, *JASMA*. **15**, Supplement II, 1998, pp.556-560.
  11. Y. Takamura, K. Nagashio, T. Aoyama, and K. Kuribayashi; Containerless Processing of NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Superconductor Oxide by Aero-acoustic Levitation Technique, *Proc. 10<sup>th</sup> Int. Symp. Experimental Methods for Microgravity Materials Science*, (1998) (CD-ROM).
  12. T. Aoyama, Y. Takamura and K. Kuribayashi; Solidification Process of Silicon from High Undercooled Melts by Electromagnetic Levitaion Method, *Proc. PRICM3*, 1998, pp.1145-1150.
  13. K. Nagahio, Y. Takamura and K. Kuribayashi; Congruent Growth of NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Superconducting Oxide from the Highly undercooled Melt by Containerless Processing, *Proc. PRICM3*, 1998, pp.565-570.

14. T. Aoyama, Y. Takamura and K. Kuribayashi; Containerless Solidification of Si-Ge Binary Alloy by Means of Laser Heating Electromagnetic Levitation, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 1998, pp.L687-L690
15. S. Arisawa, H. Miao, H. fuji, A. Ishii, S. Labat, T. Hatano, K. Togano; "Preparation and Superconducting Properties of Extremely Thin Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> ribbon-like Films on Silver Substrates", *Physica C* 314, (1999) 155-162
16. Miao H., Kitaguchi H., Kumakura H., Togano K., Hasegawa T., Koizumi T.; Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/Ag multilayer tapes with J<sub>c</sub> (4.2K 10T)>500,000A/cm<sup>2</sup> by using PAIR process, *Physica C*.303: 81-90 (1998)
17. Miao H., Kitaguchi H., Kumakura H., Togano K., Hasegawa T., Koizumi T.; Optimization of melt-processing temperature and period to improve critical current density of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/Ag multilayer tapes", *Physica C* 320: 77-86 (1999)
18. Miao H., Kitaguchi H., Kumakura H., Togano K., Hasegawa T., Koizumi T.; Effect of starting composition and treating atmosphere on phase formation, microstructure and J<sub>c</sub> of Bi-2212/Ag multilayer tapes, *Advances in Superconductivity XI, Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Symposium on Superconductivity (ISS'98)*, pp.895-898 (1998)
19. Miao H., Kitaguchi H., Kumakura H., Togano K., Hasegawa T., Koizumi T.; Low temperature annealing effects on superconducting properties of melt-solidified Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8x</sub>/Ag multilayer tapes, *Advances in Superconductivity XI, Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Symposium on Superconductivity (ISS'98)*, pp.899-902 (1998)
20. H. Takeya, M Kuznietz; Formation and characterization of (Pr, Dy) Ni<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C samples, *Physica B* 259-261 (1999) 596
21. H. Takeya, M. Kuznietz; Magnetic properties of the (Pr, Dy) Ni<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C solid solutions, *J. Magn. Mater.*, 195 (1999) 366
22. M Kuznietz, H. Takeya; Two-step magnetic ordering in as-cast and annealed DyNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C samples, *J. Phys.*11 (1999) 1
23. K. Togano, H. Kumakura, H. Kitaguchi, H. Fujii, H. Miao, Y. Hishinuma, Y. Nemoto, M. Okada, J. Sato and T. Hasegawa; Microstructure Controls and Their Effects on the Properties of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> Superconductors, *Bulletin of Materials Science*, Vol.22, No.3, May (1999) pp.233-238
24. D.T. Adroja, K.A. Gschneidher Jr., B.D. Rainford, V.K. Pecharsky, S.K. Malik, and H. Takeya; Neutron Scattering Studies on CeRhSb and PrTSb (T=Rh and Pd) Compounds, *J.M.M.M.J. of Alloys and Compds.*, 288 (1999) 7.
25. K. Togano, H. Kumakura, H. Kitaguchi, H. Fujii, H. Miao, Y. Hishinuma, Y. Nemoto, M. Okada, J. Sato and T. Hasegawa; Microstructure Controls and Their Effects on the Properties of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> Superconductors, *Bulletin of Materials Science*, 22 (1999) 233-238
26. T. Aoyama, Y. Takamura and K. Kuribayashi; Emissivity Change and Adiabatically Solidified Structure during Rapid Solidification in Semiconductor, *Metallurgical and Materials Transaction A*, 30A (1999) 3013-3016.
27. K. Nagashio, Y. Takamura and K. Kuribayashi; Coupled Growth in the Peritectic Nd-Ba-Cu-O System from Highly Undercooled Melt, *Scripta Materialia*, 41 (1999) 1161-1167
28. M. Kuznietz and H. Takeya; Two-step magnetic ordering in as-cast and annealed DyNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C



- samples, *J. Phys.* 11 (1999) 1
29. H. Miao, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, T. Hasegawa and T. Koizumi, Optimization of melt-processing temperature and period to improve critical current density of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$  multilayer tapes, *Physica C* 320 (1999) 77-86.
  30. S. Arisawa, H. Miao, H. Fujii, A. Ishii, S. Labat, T. Hatano, K. Togano; Preparation and Superconducting Properties of Extremely Thin  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  ribbon-like Films on Silver Substrates, *Physica C* 314 (1999) 155-162.
  31. Shunichi Arisawa, Hanping Miao, Hiroki Fujii, Akira Ishii, Yoshihiko Takano, Stephane Labat, Takeshi Hatano and Kazumasa Togano; In-situ Observation of the Growth of Ribbon-like Thin Films of Bi-2212 on Ag Substrate, *J. Low Temp. Phys.* 117 (1999) 629-633.
  32. Shunichi ARISAWA, Hanping MIAO, Hiroki FUJII, Akira ISHII, Stephane LABAT, Takeshi HATANO and Kazumasa TOGANO; New Method for Preparing Extremely Thin  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  Ribbon-like Films on Silver Substrates and their Superconducting Properties, *Physica C.: Superconductivity*, Volume 337, Issues 1-4, 1 July 2000, Pages 133-137
  33. Y. Takano, H. Takeya, H. Fujii, H. Kumakura, T. Hatano, K. Togano, H. Kitou and H. Ihara, Superconducting Properties of  $\text{MgB}_2$  Bulk Materials Prepared by High Pressure Sintering, *Applied Physics Letters*, Vol.78, No.19, pp.2914-2916 (2000)
  34. K. Kuribayashi and K. Nagashio; Undercooled Rapid Solidification of Peritectic Compounds, *Proc. 1<sup>st</sup> International Symp. Microgravity Research & Application in Physical Science and Biotechnology*, 10-15 Sept. 2000, Sorrento, Italy, pp. 729-736
  35. T. Aoyama and K. Kuribayashi; Influence of Undercooling on Solid/liquid Interface Morphology in Semiconductors, *Acta mater.*, **48** (2000) 3739-3744.
  36. K. Nagashio, K. Kuribayashi and Y. Takamura; Phase Selection of Peritectic Phase in Undercooled Nd-based Superconducting Oxides, *Acta mater.*, **48** (2000) 3049-3058.
  37. T. Aoyama and K. Kuribayashi; Growth Velocity-Interface Figuration Relationships in Undercooled Semiconductors, *Proc. 12<sup>th</sup> Int. Symp. Experimental Methods for Microgravity Materials Science*, TMS, 2000, (CD-ROM).
  38. M. Murata, T. Aoyama, I. Jimbo and K. Kuribayashi; Solidification of Fe-Ni- Mo Alloy from the Undercooled Melt, *Proc. 12<sup>th</sup> Int. Symp. Experimental Methods for Microgravity Materials Science*, TMS, 2000, (CD-ROM).
  39. K. Nagashio, Y. Takamura, K. Kuribayashi and Y. Shiohara; Phase Selection on Nd-Based Superconducting Oxides under Free Growth Condition, *Proc. 12<sup>th</sup> Int. Symp. Experimental Methods for Microgravity Materials Science*, TMS, 2000, (CD-ROM).
  40. K. Nagashio, Y. Takamura and K. Kuribayashi; Containerless Solidification of Peritectic and Eutectic Ceramics using Aero-Acoustic Levitator, *Materials Science Forum*, **329-330** (2000) 173-178.
  41. K. Nagashio, Y. Takamura and K. Kuribayashi; Peritectic Coupled Growth in Nd-Based Superconducting Oxides from Highly Undercooled Melt, *Materials Science Forum*, **329-330** (2000) 197-202.
  42. X. Jia, A. Miyazaki and H. Kimura, "Stability of  $\text{Ba}(\text{B}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_2\text{O}_4$  molten zone by floating zone technique on earth", *Journal of Crystal Growth* 209(2000)850-854.
  43. X. Jia, A. Miyazaki and H. Kimura, "Containerless processing using Floating zone technique on the ground", *Journal of Crystal Growth* 218 (2000) 459-462.

44. 宮崎昭光、木村秀夫、賈曉鵬、“液柱表面からの結晶生成技術の開発”第44回宇宙科学 技術連合講演会講演集(下巻)、(2000、福岡) 1628-1633.
45. H. Kimura, A. Miyazaki and X. Jia, "CRYSTALLIZATION AT CENTER PART OF MOLTEN ZONE USING FLOATING ZONE TECHNIQUE UNDER REDUCED GRAVITY CONDITION", in: 2nd Pan Pacific Basin Workshop on Microgravity Science, 2001, (American Institute of Aeronautics and Astronautics), Paper CG-1049 (CD-ROM).
46. A. Miyazaki and H. Kimura, "Crystallization control of molten Ba ( $B_{0.9}Al_{0.1}$ ) $_2O_4$  from supercooled pendant drop", *Crystal Research and Technology* 36 (2001) 3-8.
47. Arisawa S, Miao HP, Satoh Y, et al, Study on the growth mechanism of the ribbon-like thin film of Bi-2212, *IEEE transactions of superconductivity* 11 (1): 2696-2699, Part 3, March, (2001)
48. Shunichi Arisawa, Hanping Miao, Yoshihiko Takano, Yoshimasa Satoh, Akira Ishii, Takeshi Hatano, and Kazumasa Togano, Growth Mechanism of Bi-2212 Ribbon-like Thin Films, *Physica C: Superconductivity*, Volume 337, Issues 1-4, September 2001, Pages 301-304
49. T. Hatano, Y. Takano, A. Ishii, A. Fukuyo, S. Arisawa, K. Togano, Synthesis of  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  whiskers without oxygen stream, *Physica C*, 000 (2001)
50. Hatano T, Takano Y, Ishii A, Fukuyo A, Arisawa S, Togano K, Synthesis of  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  whiskers without oxygen stream, *PHYSICA C* 362, 296 (2001).
51. Satoh Y, Arisawa S, Fukuyo A, Takano Y, Ishii A, Hatano T, Togano K, Growth of Bi-Sr-Ca-Cu-O ribbon-like thin films on sputter-deposited Ag film, *PHYSICA C* 363, 130, (2001).
52. Y. Satoh, S. Arisawa, A. Fukuyo, Y. Takano, A. Ishii, T. Hatano, K. Togano, Synthesis and superconducting properties of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ribbon-like thin films on flat sputter-deposited Ag film, *Physica C* (投稿中)
53. K. Nagashio, K. Kuribayashi and Y. Shiohara; Direct Growth of  $REBa_2Cu_3O_{7-x}$  (RE=Yb, Er, Y, Dy, Eu, Sm, Nd and Pr) from undercooled Melt using Aero-acoustic Levitator, *Acta mater.*, 49 (2001), pp.2557-2565.
54. T. Aoyama and K. Kuribayashi; Rapid Solidification Processes of Semiconductors from Highly Undercooled Melts, *Materials Science and Engineering A304-306* (2001), 231-234.
55. K. Nagashio, K. Kuribayashi; Rapid Solidification of  $Y_3Al_5O_{12}$  Garnet from Hypercooled Limit, *Acta mater.*, 49 (2001) 1947-1955
56. K. Nagashio, K. Kuribayashi and Y. Takamura; Direct Crystallization of  $Y_3Al_5O_{12}$  Garnet by Containerless Solidification Processing, *Materials Transaction*, 42 (2001) 233-237.
57. K. Nagashio, W.H. Hofmeister, D.E. Gustafson, A. Altgilbers, R.J. Bayuzick and K. Kuribayashi; Formation of  $NdBa_2Cu_3O_{7-x}$  Amorphous Phase by Combining Aero-Acoustic Levitation and Splat Quenching, *J. Materials Research*, 16 (2001) 138-145.
58. Shunichi Arisawa, Hanping Miao, Yoshihiko Takano, Yoshimasa Satoh, Akira Ishii, Takeshi Hatano and Kazumasa Togano, Growth Mechanism of Bi-2212 Ribbon-like Thin Films, *Physica C*, 362 (2001) 301-304
59. Shunichi Arisawa, Hanping Miao, Yoshimasa Satoh, Yoshihiko Takano, Akira Ishii, Takeshi Hatano, Kazumasa Togano, Study on the Growth Mechanism of the Ribbon-like Thin Films of Bi-2212, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 11 (2001) 2696-2699
60. Yeon Soo Sung, Hiroyuki Takeya, and Kazumasa Togano, Containerless solidification of Si,

- Zr, Nb, and Mo by electrostatic levitation, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 4419 (2001)
61. Y.S. Sung, H. Takeya, A. Tanji, K. Uematsu, K. Takashima, and K. Togano, Development of an electrostatic levitation system for containerless solidification, 2nd Pan Pacific Basin Workshop on Microgravity Sciences, CG-1137 (2001)
  62. Takano Y, Takeya H, Fujii H, Kumakura H, Hatano T, Togano K, Kito H, Ihara H, Superconducting properties of MgB<sub>2</sub> bulk materials prepared by high-pressure sintering, *APPL PHYS LETT* **78** (19): 2914-2916 MAY 7 2001
  63. Takano Y, Hatano T, Fukuyo A, Ishii A, Arisawa S, Tachiki M, Togano K, A cross-whiskers junction as a novel fabrication process for intrinsic Josephson junctions, *SUPERCOND SCI TECH* **14** (9): 765-769 SEP 2001
  64. Takano Y, Hatano T, Ishii A, Fukuyo A, Sato Y, Arisawa S, Togano K, Fabrication of Bi2212 cross-whiskers junction, *PHYSICA C* **362**: 261-264 SEP 2001
  65. Yanjing Su, Yoshimasa Satoh, Shunichi Arisawa, Yoshihiko Takano, Akira Ishii, Takeshi Hatano and Kazumasa Togano, Synthesis of Bi-2212 ribbon-like thin films on flat Ag substrates, *Physica C*: **367** (2002) 67-72
  66. Yoshimasa Satoh, Shunichi Arisawa, Akihiro Fukuyo, Yoshihiko Takano, Akira Ishii, Takeshi Hatano, Kazumasa Togano, Growth of Bi-Sr-Ca-Cu-O ribbon-like thin films on sputter deposited Ag film, *Physica C*, **363** (2001) 130-139
  67. Yoshimasa Satoh, Shunichi Arisawa, Akihiro Fukuyo, Yoshihiko Takano, Akira Ishii, Takeshi Hatano, and Kazumasa Togano, Growth of Bi-Sr-Ca-Cu-O ribbon-like thin films on Ag Substrates, *Trans. of the Mat. Res. Soc. Jpn.* **26** (2001) 1057-1060
  68. K. Nagashio and K. Kuribayashi; Spherical Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> garnet embedded in a glass matrix, *J. American Ceramic Society*, **85** (2002), pp.2353-2358.
  69. M. Li, K. Nagashio and K. Kuribayashi; Reexamination of the solidification behavior of undercooled Ni-Sn eutectic melts, *Acta mater.*, **50** (2002), pp.3239-3250.
  70. K. Nagashio, K. Kuribayashi and Y. Takamura; Direct Crystallization of Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Garnet by Containerless Solidification Processing, *Acta mater*, **49** (2001), pp.2557-2565
  71. M. Li, K. Nagashio and K. Kuribayashi; Containerless Solidification of Highly Undercooled Mullite Melts: Crystal Growth Behavior and Microstructure Formation, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **33A**, (2002), pp.2677-2683.
  72. K. Nagashio and K. Kuribayashi; Microstructure of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Garnet Solidified from the Melt Undercooled beyond the Hypercooling Limit, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **33A** (2002), pp.2955-2961.
  73. 長汐晃輔 栗林一彦 ; 酸化物材料の無容器凝固プロセッシング、まてりあ、**41** (2002) pp.348-355.
  74. 長汐晃輔 栗林一彦; 無容器凝固による Y123 及び Nd123 の直接成長の雰囲気依存性、*日本金属学会誌*、**66** (2002), pp.267-273.
  75. K. Kuribayashi and T. Aoyama; Containerless Crystallization of Silicon, *J. Crystal Growth*, **237-239** (2002), pp.1840-1843.
  76. Z. Jian, K. Kuribayashi, W. Jie; Solid-liquid Interface Energy of Metals at Melting Point and Undercooled State, *Materials Transaction*,. **43** (2002), pp.721-726.
  77. M. Li, K. Nagashio and K. Kuribayashi; On Occurrence of Multiple-site Crystallization in Undercooled Mullite Melts, *Scripta materialia*, **45** (2001), pp.1431-1437

78. M. Li, K. Nagashio and K. Kuribayashi; Containerless Solidification of Undercooled Mullite: Crystallization, Microstructure and Phase Selection, *Proc. 40<sup>th</sup> AIAA*, January 14-17, 2002, Reno NV, (CDR).
79. J. Sasaki, K. Nagashio and K. Kuribayashi; Phase selection in undercooled  $Y_3Al_5O_{12}$  melt, *Proc. 40<sup>th</sup> AIAA*, January 14-17, 2002, Reno NV, (CDR).
80. M. Li, K. Nagashio and K. Kuribayashi; On the origin of recalescence behaviors of undercooled single-phase mullite and double-phase  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  eutectic melts, *Scripta materialia*, **47** (2002), pp.213-218.
81. K. Nagashio and K. kuribayashi; Splat Quenching of Undercooled Melt in Peritectic System, *Proc. 2<sup>nd</sup> Pan –Pacific Basin Workshop on Microgravity Science*, May 1-4, 2001, Pasadena, CA, (CDR).
82. 青山智胤、栗林一彦；無容器法による過冷却融液からの半導体成長メカニズム、*日本マイクログラフィティ応用学会誌*、18 (2001), pp.252-257.
83. H. Kimura and A. Miyazaki, "Crystallization from molten zone and pendant drop under supercooling condition", *Journal of Crystal Growth* 237-239 (2002) 1835-1839.
84. 木村秀夫、宮崎昭光、“過冷却融液からの結晶の生成”、*近赤外線ハンドブック*、アルバック理工編、アグネ技術センター (2002年)、(編集中)
85. Yeon Soo Sung, Hiroyuki Takeya, and Kazumasa Togano, Deriving thermophysical properties of undercooled liquid Zr from radiative cooling curves measured by containerless electrostatic levitation, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) L895-L898
86. Y.S. Sung, H. Takeya, and K. Togano, Deriving thermophysical properties of liquid Nb by containerless electrostatic levitation, *J. Appl. Phys.* (2002) accepted
87. M.El Massalami, R.E. Rapp, E.F. Chagas, H. Takeya, J. Flores and C.M. Chaves, Magnon Specific Heats of Intermetallic borocarbides  $RNi_2B_2C$ , *J PHYS SOC JPN* 71 (2): 582-586 FEB 2002
88. Yanjing Su, Yoshimasa Satoh, Shunichi Arisawa, Yoshihiko Takano, Akira Ishii, Takeshi Hatano and Kazumasa Togano, Formation processes of Bi-2212 films prepared on Ag (0 0 1) substrate by an atomization technique, *Physica C: Superconductivity*, Volumes 372-376, Part 2, August 2002, Pages 619-622
89. Kawano-Furukawa H, Takeshita H, Ochiai M, Nagata T, Yoshizawa H, Furukawa N, Takeya H, Kadowaki K, Weak ferromagnetic order in the superconducting  $(ErNi_2B_2C)$ -B-11, *PHYS REV B* 65 (18): art. no. 180508 MAY 1 2002
90. Doerr M, Rotter M, El Massalami M, Sinning S, Takeya H, Loewenhaupt M, Magnetoelastic effects in  $ErNi_2B_2C$  single crystal: probing the H-T phase diagram, *J PHYS-CONDENS MAT* 14 (22): 5609-5618 JUN 10 2002
91. Shibata A, Izawa K, Matsuda Y, Kato Y, Takeya H, Hirata K, van der Beek CJ, Konczykowski M, Quasiparticle structure in the vortex state of anisotropic s-wave superconductor  $YNi_2B_2C$ , *J PHYS CHEM SOLIDS* 63 (6-8): 991-993 JUN-AUG 2002
92. Yeon Soo Sung, Hiroyuki Takeya, and Kazumasa Togano, Deriving thermophysical properties of undercooled liquid Zr from radiative cooling curves measured by containerless electrostatic levitation, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) L895-L898
93. H. Takeya; Y.S. Sung; K. Hirata; K. Togano, CONTAINERLESS SOLIDIFICATION OF REFRACTORY METALS BY ELECTROSTATIC LEVITATION, *Materials and*

- Manufacturing Processes, Volume 17, Issue 4, Pages: 493-500 (2002)
94. 小森和範、川岸京子、福富勝夫、戸叶一正、高温超電導薄膜の精密な表面抵抗測定のための低損失マイクロ波共振器の構造、低温工学、Vol.37, No.2, pp.54-60 (2002)
  95. Y. Takano, T. Hatano, A. Fukuyo, A. Ishii, M. Oomori, S. Arisawa, K. Togano and M. Tachiki, d-like symmetry of the order parameter and intrinsic Josephson effects in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  cross-whisker junctions, *Physical Review B*, Vol.65 No.14, 140513-1-4 (2002)
  96. A.K. Pradhan, M. Tokunaga, Z.X. Shi, Y. Takano, K. Togano, H. Kito, H. Ihara, and T. Tamegai, Angle-resolved magnetotransport studies in anisotropic MgB2 single crystals, *Physical Review B*, Vol.65, 144513 (2002)
  97. H. Fujii, H. Kumakura, K. Togano, K. Shima, Improved microstructure and critical current density of Bi-2212 double-layer tapes using an Ag/Ni/Ag clad substrate, *Physica C* 371, 285-290 (2002)
  98. K. Komori, K. Kawgishi, Y. Takano, H. Fujii, S. Arisawa, H. Kumakura, M. Fukutomi and K. Togano, Approach for the fabrication of MgB2 superconducting tape with large in-field transport critical current density, *Appl. Phys. Lett.* Vol.81, No.6, 5 Aug. (2002), pp.1047-1049
  99. Y.S. Sung, H. Takeya, and K. Togano, Deriving thermophysical properties of liquid Nb by containerless electrostatic levitation, *J. Appl. Phys.* (2002), accepted
  100. M. Li, K. Nagashio and K. Kuribayashi; Microstructure formation and phase selection in the solidification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5 at%  $\text{SiO}_2$  melts by splat quenching, *J. Materials Research*, 17 (2002), pp.2026-2032.
  101. Z. Jian, K. Nagashio and K. Kuribayashi; Direct Observation of the Crystal-Growth Transition in Undercooled Silicon, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33A, (2002), pp.2947-2953.
  102. K. Nagashio and K. Kuribayashi; Metastable Phase Formation from an Undercooled Rare-Earth Orthoferrite Melt, *J. American Ceramic Society*, 85 (2002), pp.2550-56
  103. H. B. Wang, P. H. Wu, J. Chen, K. Maeda, and T. Yamashita, "Zero-crossing Shapiro steps in stack arrays of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  intrinsic Josephson junctions and their possible application to quantum voltage standards" *Appl. Phys. Lett.*, 80 (9), pp.1604-1606, 2002.
  104. Huabing Wang, Jian Chen, Lixing You, Peiheng Wu and Tsutomu Yamashita, "Intrinsic Josephson Junctions in BiSrCaCuO-2212: Recent Progress" *IEICE Trans. Electron.*, E85-C(3), pp.691-695, 2002.
  105. P.H. Wu, H.B. Wang, J. Chen, and T. Yamashita, "The propagation of electromagnetic wave in a stack of superconducting layers", *Supercond. Sci. and Tech.*, 15, pp.364-369, 2002.
  106. H.B. Wang, L.X. You, J. Chen, P.H. Wu and T Yamashita, "Observation of Shapiro steps and spectroscopic applications of stacked intrinsic Josephson junctions up to the terahertz region", *Supercond. Sci. and Tech.*, 15(1), 90, 2002.
  107. L.X. You, H.B. Wang, P.H. Wu and T. Yamashita, "Resistively shunted intrinsic Josephson junctions and their high frequency responses at a 3 mm waveband", *Supercond. Sci. and Tech.*, 15(1), L4, 2002.
  108. H.B. Wang, P.H. Wu, J. Chen and K. Maeda, T. Yamashita, "Three-dimensional arrays of BiSrCaCuO-2212 intrinsic Josephson junctions and zero-crossing Shapiro steps at 760 GHz", *Appl. Phys. Lett.*, 80(9), 4, pp.1604-1606, 2002.

109. Yoshinao Mizugaki, J. Chen, Satoshi Nishikata, Keiji Sugi, and Kensuke Nakajima, Tsutomu Yamashita, “Single-flux-quantum pump based on a three-junction superconducting quantum interference device”, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, (24) pp.4585-4587, 2002.
110. Yoshinao Mizugaki, Jian Chen, Kensuke Nakajima, and Tsutomu Yamashita, “Flux-quantum Transitions in a Three-Junction SQUID Controlled by Two RF Signals”, *IEICE Trans. Electron.*, **E85-C(3)**, pp.803-808, 2002.
111. S.J. Kim, T. Yamashita, Masanori Ngao, Mitsunori Satoo and Hiroshi Maeda, “Development of 3D Focused-Ion-Beam (FIB) Etching Methods for Fabricating Micro-and Nanodevices”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41, No.6B, pp.4283-4286, 2002.
112. Masanori Nagao, Mitsunori Sato, Hiroshi Maeda, S.-J. Kim, T. Yamashita, “Growth and Superconductivity of  $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  Single-Crystal Whiskers”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41, No.1A/B, L43-L45, 2002.
113. M. Tachiki, Y. Takano, T. Hatano, Critical current in cross-whiskers Josephson junctions and mechanism of cuprate superconductivity, *Physica C* 367, pp.343-347 (2002)
114. Y. Takano, T. Hatano, A. Fukuyo, A. Ishii, M. Oomori, S. Arisawa, T. Yamashita, K. Togano and M. Tachiki, d-like symmetry of the order parameter and intrinsic Josephson effects in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  cross-whisker junctions, *Physical Review B Rapid Communication* 65, pp.140513-1-140513-4 (2002)