

IIII GHF を用いた半導体結晶育成 IIII
(解説)

国際宇宙ステーションを利用した均一組成 SiGe 結晶の育成 (1) Hicari プロジェクト総括

荒井 康智¹・木下 恭一^{2,3}・稲富 裕光⁴・塚田 隆夫⁵

Compositionally Uniform SiGe Crystal Growth aboard the International Space Station (1) Hicari project summary

Yasutomo ARAI¹, Kyoichi KINOSHITA^{2,3}, Yuko INATOMI⁴ and Takao TSUKADA⁵

Abstract

We report the Hicari project summary, namely, history of the project, preparation of samples, preliminary experiments, determination of growth conditions, preparation for safety requirements, on orbit operations of the space experiments, results of the space grown SiGe crystals, lessons learned from the project and so on. In the series of experiments, the crystal growth parameters were adjusted by reflecting the results of the latest crystal growth experiment. We discuss two things: what is the best user integration process for the current JAXA materials science space experiments and the future work of the SiGe bulk crystal growth experiments.

Keyword(s): SiGe bulk crystal, user integration, Hicari project

Received 17 November 2016, Accepted 29 November 2016, Published 31 January 2017

1. はじめに

Hicari 実験では、合計 4 回の SiGe バルク結晶成長実験を日本実験棟“きぼう”内に設置された温度勾配炉 (GHF) を利用して行った¹⁻⁴⁾。実験の詳細は木下らの特集記事に譲るとして、本文ではプロジェクトとしての Hicari 実験を総括というより散文的に紹介したい。特に第 2 章は学術的ではないが、ご容赦頂きたい。

2. Hicari プロジェクトの歴史

2.1 微小重力科学国際公募

TLZ (Travelling liquidus zone, 飽和溶融帯) 法⁵⁾の検証を SiGe 混晶半導体結晶を軌道上で育成することで実施

する Hicari 実験は、1997 年の NASDA 時代から始まった宇宙環境利用研究システム InGaAs 混晶系半導体結晶成長研究を前身とする研究テーマであり、宇宙実験テーマの提案から軌道上実験試料の回収迄に足掛け 15 年を費やした。筆者の参加は 2008 年からであり、全てを振り返ることは困難であるが、今後の糧としたい出来事について紹介する。

Hicari 実験は 2000 年に実施された微小重力科学国際公募で宇宙実験として選定され、提案内容は地上で育成が困難であった均一組成 InGaAs 混晶系を、対流が抑制された宇宙環境で育成することであった。研究の狙いは、TLZ 法という新しい均一組成混晶結晶育成方法を対流抑制環境下で検証することであったが、GHF は NASDA から JAXA への移行時 (2004 年) に開発が凍結され、それに応じて

- 1 宇宙航空研究開発機構 有人宇宙技術部門 〒305-8505 つくば市千現 2-1-1
Human Spaceflight Technology Directorate, Japan Aerospace Exploration Agency, 2-1-1, Sengen, Tsukuba 305-8505, Japan.
- 2 日本宇宙フォーラム 宇宙利用事業部 〒305-8505 つくば市千現 2-1-1
Space Utilization Promotion Department, Japan Space Forum, 2-1-1, Sengen, Tsukuba 305-8505, Japan.
- 3 明治大学理工学部物理学科 〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1
School of Science and Technology, Meiji University, 1-1-1, Higashimita, Tama, Kawasaki, 214-8571 Japan.
- 4 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 〒252-5210 相模原市中央区由野台 3-1-1
Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, Sagami-hara, 252-5210, Japan.
- 5 東北大学大学院工学研究科 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6
Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6 Aoba, Sendai, 980-8579, Japan.
(E-mail: kinoshita.kyoichi@jaxa.jp)

研究テーマの方も中断を余儀なくされた。中断時にも InGaAs 混晶結晶育成の研究は長足で進み、外部資金の獲得やレーザー応用に結び付いたが、同時に InGaAs 混晶結晶育成は、研究対象として魅力的ではなくなってきた。2008年に GHF 開発凍結が解除され JEM への打ち上げが決定された際に、Si に代る半導体基板結晶材料として Hot であった SiGe 混晶に試料を変更し、研究目標も地上では育成困難であった均一組成 SiGe 結晶を TLZ 法検証とあわせて実施するようになった。実験試料の変更は宇宙実験の準備審査会で十分な説明が必要であった。TLZ 法検証の目標は維持されており、試料変更は柔軟に捉えるのも一案だが、JAXA 全体では過去に決めた事柄の変更を極力避ける雰囲気があったことは否めない。それでも InGaAs から SiGe 系への変更が可能であったのは、テーマが ISS 科学プロジェクト室の所掌であり研究成果重視の姿勢が幸いしたと思う。何れともあれ Hicari 実験は木下恭一 (JAXA) PI 以下、当時三菱マテリアルから JAXA へ出向されていた植田氏を初代の取り纏めとして選定から 7 年後に船出した。

2.2 宇宙実験の準備

2008 年は JEM 打ち上げ直後で、流体実験や氷の結晶成長実験等は順調な滑り出しであった。GHF も 3 年後の 2011 年 1 月に JEM へ打ち上げ予定、SiGe 結晶育成用の試料を詰めた GHF 用のカートリッジの準備期間は実質的には 2 年弱の突貫工事的な準備が要求されていた。しかし、植田氏や ISAS の足立准教授 (当時) によってルートが開拓されており、後は上るだけの状態であったことは幸いであった。“準備”は、大別して 2 種類である。まずは、SiGe 結晶試料原料の構成と電気炉温度プロファイルの確定、カートリッジ設計製作といった、実験方法を定める馴染みの準備。もう一つは、打ち上げ回収方法確定や帰還便の手配、試料の毒性評価、カートリッジの機械強度等諸々を含んだ安全審査、宇宙飛行士に依頼する作業の安全性検証審査等、こちらにも試験をして実験的に証拠を残しレポートを作成する必要があるが宇宙実験結果に直結しない黒子のな準備作業である。実のところ後者は非常に手間で、普段は気にしない Si や Ge 結晶の毒性、重金属製カートリッジ (C-103 合金: ニオブ) の SiGe 融液に対する耐腐食性試験、Ta シース熱電対のカートリッジへの固着可能性など、あまり調査したことがない情報や試験結果を取り揃え、飛行士の安全性や軌道上での実験成立性を示す証拠として審査ボードに示す必要がある。上記 2 つの準備を種子島へのカートリッジ輸送前 (打ち上げ約半年前の 2010 年夏) 迄に完了し、軌道上への出荷許可、軌道上での実験許可、試料が健全な状態で回収できる検証、実験後の解析などブ

ジェクト全体の見通しを得ることが必要である。この時間スケールは、1997 年まで実施していた TR-1A 小型ロケット実験の準備期間より若干長いだけではほぼ同じ、カートリッジ製造メーカーと JAXA の甲乙ではなく甲甲レベルでの協力なくして完遂不可能な状態であった。この協力は一見美しいが、SiGe 原料のカートリッジへの充填作業やカートリッジの肉厚決定などの JAXA の実施した工程は文書でインターフェースを切るため、ブラックではないがグレーボックスであり、メーカー側には英断であったと思う。この方法が最も効率的で最良の実験成果が得られる方法と信じてお願いしたものの、受け止めて頂いたメーカー側の対応には感謝するばかりである。

軌道上での実験内容を煮詰める準備では、研究チームでも幾つか決断が必要であった。2 点ほど簡単に紹介したい。まず、温度分布設定について GHF-BBM を利用した地上予備実験を何処まで詳細に実施するか? もう一つは実験カートリッジを何本打ち上げるか? である。前者はフライトカートリッジ出荷日、資金、軌道上実験で得られる成果が主なトレードオフ対象である。研究チームは、詳細な SiGe 結晶成長の予備実験を期待するが、資金と時間を考慮して実験条件を絞らないとカートリッジの出荷が遅れる事態となる。ある分野では、マトリックス的な条件探索から最適値を見出す方法が推奨される。これはリソース見通しが立てられるメリットがあるが、効果的・効率的に進む保証は無い。更に、GHF-BBM を利用した実験は JAXA として殆ど経験がなく、電気炉の運転条件パラメーターが多くマトリックスに頼れば打ち上げに間に合わない。従って、育成した SiGe 結晶の分析結果から次の条件を決める、研究チームの経験的な条件探索手法に任せ、軌道上温度分布条件の絞り込みを進めた。この方法ではリソースが事後計算となるが、マトリックス方式でも実は同じ、一方に依存せず、使い時が重要であると感じた。

次に、何本のカートリッジを打ち上げるか? の課題である。JEM 運用開始前の材料系宇宙実験は、理論検証型の研究が非常に高い評価を受けていた。たった一回の実験機会で確実な成果を期待する、スペースシャトルや小型ロケット実験では必要な理念であった。これに従えば、TLZ 法検証の為に必要な SiGe 結晶育成用のカートリッジは 1 本である。このために、研究チームは理論を構築しシミュレーションを走らせ条件の絞り込みを実施した。しかし、N 数 “1” の物理実験で証明できることは少なく、4 本のカートリッジを上げた。これでも少ないと考えたが周囲の状況からこの辺りが見切りであった。

当初は 4 本連続で実験し、纏めて持って帰るシャトル以来の手数の少ない運用方法が計画されたが、本数決定過程

で依田室長（当時）の英断により 1 試料毎に帰還させ解析結果を次実験条件に反映させる繰り返し実験方法に切り替えた。リアルタイムで画像が確認でき、試料の溶融凝固が可逆的な氷等の結晶成長実験では繰り返し実験によって最適な実験条件の探査がその場で可能である。然し、原料を合金化させる SiGe 結晶成長実験では困難であり、4 本で良い成果を得るには、結晶成長させた試料を地上に回収し分析結果を次の条件に反映させる、繰り返し実験が不可欠であった。この方針切り替えに際し、言い訳の為にロジックが必要であった。GHF・BBM 電気炉を使った地上実験を任意性を残して切り上げた為、軌道上の FM 電気炉（殆ど温度を上げていない新品！）で同じ温度分布が得られる保証はない。従って、軌道上で SiGe 結晶育成後に地上へ回収し、SiGe 組成から温度分布を確認分析し次の温度条件を微修正する、地上実験では当たり前の方法でも ISS 以前の宇宙実験では不可能であった方法を採用し、より良い実験成果を得ることにした。

2.3 宇宙実験

宇宙実験用の直径 10 mm の種結晶 Si, 原料 Ge, 原料 Si 単結晶試料入りカートリッジ 4 本とチェックアウトカートリッジ 1 本, 温度勾配炉 (GHF) は予定通り 2011 年 1 月 22 日に種子島宇宙センターから HTV-2 号機で打ち上げられた。微小重力国際公募の開始から 12 年目である。おまけとして 2 年間の GHF 不具合対処により、軌道上での SiGe 結晶成長実験開始は 2013 年になった。GHF は“共通”実験装置として開発された。最高温度は半導体の代表的素材である Si (融点 1414 °C) の結晶成長が可能ないように 1600 °C に設定された。また、帯溶融法など様々な結晶成長方法に対応できるように加熱室は 3 室から成っており、多彩な温度プロファイルが設定できる。温度勾配も 150 °C/cm という高い値が設定できるように設計された。温度設定精度 ±0.4 %, 温度安定性 ±0.2 °C (1 時間) という高性能で、消費電力は 5310 W 以下である。また、15 本までの実験試料カートリッジを自動交換機構にセットでき、セットした後は全自動で加熱、ヒータ移動が出来るようになっている。ヒータ移動速度は 0.1~200 mm/h まで対応可能である。加熱やヒータの移動は宇宙飛行士の手を煩わすことなく、地上からのコマンドで行うことが出来たため、実験研究者には非常に使い勝手が良かった。

結晶成長実験で最も気を遣ったのは、電気炉内の真空度である。GHF 不具合対処の結果、ターボ分子ポンプは使用不可となり、真空排気は宇宙空間への排気配管接続に頼っていた。もし高温状態で真空度がリミット値 (0.1 Pa) を超えれば電気炉のヒータ線が酸素腐食で断線すると信

じられていたので、後続実験の為に真空度悪化は御法度であった。宇宙空間への配管接続では運用の負荷が著しく増加するものの、数日の待ち時間で 0.0013 Pa の測定下限を下回る真空度が得られたが、TLZ 法では、最高温度に達した電気炉を 200 mm/hr 程度の高速移動させて低温状態のカートリッジに被せる必要があり、表面急速加熱による脱ガスは心配であった。ここでは GHF の運転を担当した GOLEM チームの活躍があり、どのヒーター温度条件、どのヒーター位置でどの程度アニールすれば、ヒーターを被せるときに真空度がリミットを超えないか事前に整理されており、実際に Hicari 実験では事なきを得た。

宇宙実験の運用は、24 時間の 3 交代勤務もあり苦しい時期もあったが、カートリッジ 1 本目から 4 本目まで、軌道上では大きなトラブルもなく終了した。事前の予定通り、1 本目の SiGe 結晶分析の結果を 2 本目の実験条件へ反映し、3 回目、4 回目もこの方法を踏襲した。特に、3 回目の実験では、1, 2 回目の実験結果を反映させて 1 °C のステップ状温度変化を合計 41 回挿入する実験を行うことが出来た。そのお蔭で、成長界面の形状と位置を時間の関数としてマーキングすることに成功し、TLZ 法の軸方向と径方向の正確な成長速度を把握することが出来、宇宙実験の最大の目的を達成した。GHF のパンフレットに謳われた通りの、地上からのコマンドでインタラクティブな宇宙実験ができたと言える。詳細は木下の記事に譲るが、毎回の SiGe 組成分析の結果と計算機シミュレーションの情報も合わせて約 2 週間程度で初期組成分析を完了し、次の実験条件を決め 4 回の実験を終えられたことは、研究チームの実験に賭ける意識が非常に高い事の証明でもあった。一方で、シミュレーションや理論ではわからなかった新しい実験事実も分析結果から明らかになり、両者の危うさも肌で感じる事となった。

Figure 1 に宇宙実験の 1 回目から 4 回目までのシーケンスを記す。

GHF を使用する時に注意すべき点として、カートリッジ表面の酸化による輻射率変化が上げられる。TLZ 法は成長界面の温度履歴が組成履歴となって表れるので、炉内温度制御は高精度が要求される。実際の温度設定は ±0.4 % 以内の精度で行われたが、炉内温度はそれ以上に変化した。この原因を解析したところ、加熱時間経過とともにカートリッジ表面の輻射率が変化したことが判明した。Hicari 実験では新品のカートリッジを使用したのが、これは考えもので、表面が酸化されたカートリッジを使用すべきであった。

最後に、軌道上からのカートリッジ回収について紹介したい。軌道上からの回収は、米国 Space-X 社の SpX カロニアの Soyuz 宇宙船の 2 択である。前者は貨物の授受から

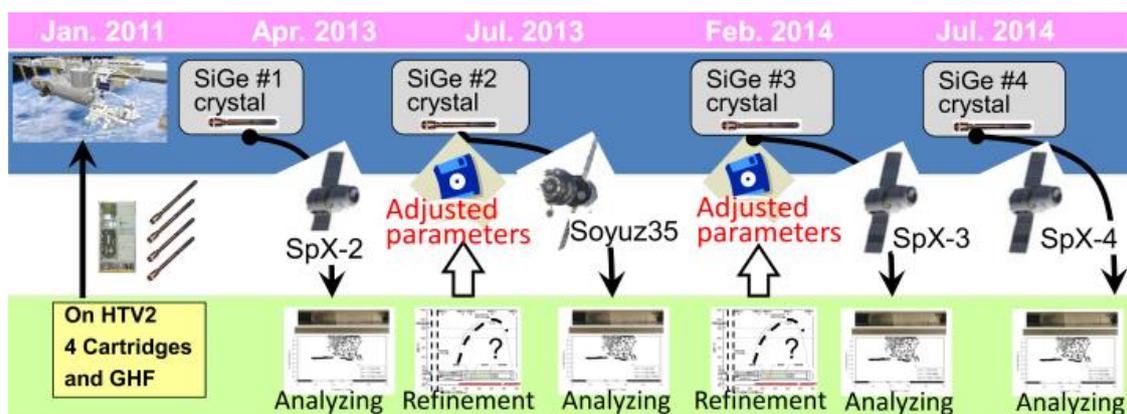


Fig. 1 Hicari experiment sequence.

米国税関手続きも含めて手順が確立されているが、後者はロシア税関を通過する必要がある、気になることが誠に多い経路である。詳細は明確ではないが、別プロジェクトでは数週間税関に留め置かれたことも耳にしていた。回収方法のプラン B はロシアから米国経由で日本へスムーズに輸送する方法であるが、これは殆ど禁じ手であった。実際 2 番カートリッジは、ソユーズ帰還でロシア経由の回収となったが、実験運用会社である JAMSS 及び JAMSS アメリカの縦横無尽の活躍（詳細は企業秘密らしい）により、Hicari カートリッジは X 線透過による内視が不可能な重金属性カートリッジ（しかも、外見は砲弾に良く似ている）であるにも関わらず、僅かな試料情報の送付と数日の税関滞在で民間貨物便として日本へ空輸され、3 番カートリッジの実験条件は事前の予定通り決めることが出来た。これも特筆すべき成果である。

2.4 飛行後解析と得たもの

Hicari 実験は軌道上で電気炉を条件通り運転すれば *La Fin* ではなく、良い状態で結晶を回収し、分析を完了して初めて実験成功である。これは、輸送中の振動で結晶が破損する、結晶成長開始時に原料の表面酸化や炭素バネ動作不具合によって種 Si と溶融 Ge が未反応となり SiGe 結晶が育成できない等は論外、結晶育成中に自由表面やポイドもできず、地上回収後の試料ハンドリング中の割れ欠けも論外、地上実験では意識したことがない緊張の連続であった。実際に帰還した結晶は、地上実験で得られた SiGe 結晶試料と同じ外観であり、上記の不具合箇所もなく、EPMA 組成分析及び EBSD での結晶方位分析を完了した。これは事前のリハーサルとして地上育成の SiGe を利用した準備のおかげで、無事に初期の組成分析結果を終えられた。然し、本当のフィナーレは研究成果を纏めた時である。

研究チームの好意により、筆者もユーザーインテグレーター (UI) と同時に試料分析作業を担当させて頂いたことで、研究成果をより深く理解し、成果広報まで経験できた。これは代表研究者の木下氏の大度に感謝したい。

ゆりかごから墓場まで、フライトテーマに張り付く UI 方式は賛否あるものの、現段階の宇宙実験には極めて有効なシステムであるといえる。対して、リレー分業方式（漆器等の伝統工芸では、絵付け、彫り、漆塗の各工程を専門職人が担当）を発展途上の宇宙実験に適用し、テーマ立案、フライト品製造、実験運用、飛行後解析の各フェーズでインタフェースを切った場合、テーマユニークで言わずもがな、経験的な事柄の引継ぎが不完全となる可能性が極めて大きい。更に、企画から宇宙実験実施までの経過年数を考慮すると、実験条件変更の余地がなければ、時代遅れの実験を当初の要求通り実行される、悲惨な事態もあり得る。

スペースシャトルのフライト期間は 2 週間限定であるが、ISS は常時軌道上にあり時間のリソース変更が容易、実験先送りや条件見直しが技術的に可能である。2016 年現在は、装置本体も軌道上から回収し改良可能であり、地上実験に近い運用が実現しつつある。極端な例を示すと、現在は技術的に困難であるが、ロケット打ち上げ後の上昇中に不具合が起こったとしよう、前述のリソース変更や装置不具合回収は、ロケットを再び射点に戻し修理して再打ち上げすることに相当する。実際に GHF ヒーターの不具合対処時には古川飛行士によるヒータ交換、不具合ヒータの回収決断と徹底した原因分析による再発防止策構築、ターボ分子ポンプを諦めて直接宇宙空間の真空環境への排気ラインを使って炉内排気を実施するなどの当初の使用方法ではなかったやり方での運用方法を確立し実験実施に漕ぎ着けている。このような柔軟な運用方法を駆使すればより多くの研究成果が創出できることは論を待たないが、常

時テーマをみる UI と PI のセットも必要である。

最後に、2008 年のフライト実験の立ち上げから宇宙実験の終息まで UI として一通り経験し、宇宙実験で成果を得る難しさが実感できたのは貴重な経験であった。同時にこれを完遂するには事前準備はもとより、時には動物的な勘、PI と同等の研究成果に対する高い自尊心が要求される難しい仕事であることが判った。また、製造メーカーや運用会社、実験支援会社の有能なパートナーに恵まれなければ良い仕事は出来ず、よい仲間は資金と共に情熱がなければ寄り付かない、当たり前なのが体験できたのも財産となった。いつの日か宇宙実験も伝統となり、UI 方式は過去のもとなることを期待したい。

3. 実験結果総括

3.1 Hicari での SiGe 結晶成長実験

微小重力環境で対流を抑制し、擾乱のない環境で結晶を成長させれば高品質な半導体結晶が出来る。これは 30 年来使われてきた文言であるが、果たして？本章では、4 回の Hicari 宇宙実験結果を振り返り、地上と宇宙との違い、実験を進める上での留意点、更に今後明らかにすべきことについて簡単に記述したい。なお、詳細は木下の記事及び論文¹⁻⁴⁾を参照頂きたい。先ず、特徴を 8 点紹介したい。

1. μg 育成では、Seed-Si 結晶のメルトバック長さが中心軸で 0.5 mm 以内となっており地上実験 (2 mm 程度メルトバック) と比較して非常に短い。
2. TLZ 一次元モデルでの解析ではあるが、成長界面前方の融液中温度勾配は、地上での予備実験 8 °C/cm に対して 9 °C/cm と約一割増加した。
3. μg 育成結晶では単結晶長さは 5 mm まで成長した。対流に起因する溶解界面からのファセット成長は観察されなかったため、17 mm の SiGe 結晶成長でも TLZ2 次元モデルの原理検証に耐えうる成長界面が得られた。なお、 μg 育成結晶の成長界面形状はほぼ平坦である。地上育成での界面形状は成長初期に融液に対して凹状に大きく湾曲する。
4. μg 結晶では成長初期の約 0.5 mm 領域以降は対流による組成 Striation 消失した。そのため、No.3 実験では人工的な温度 step によって Striation を導入し、成長界面形状の観察に成功した。
5. μg 育成結晶では、成長初期の SiGe/Si-seed 付近の組成揺らぎが非常に大きく、中心軸領域でもセル成長の痕跡も観察される。地上育成結晶では、壁側で見られるものの中心軸上では観察されない。
6. μg 育成結晶では、成長初期の 2 mm 程度までの結晶成

長速度が異常に速い。

7. 成長軸方向の均一性制御は大差ない。径方向組成均一性は、 μg 結晶の方が極めて高い。これは界面湾曲の効果が小さいためである。
8. μg 実験で得られた結晶にも、組成揺らぎは存在している。然し、Ge 組成が 50% の時に $\pm 0.02\%$ 程度の組成差であり、EPMA の検出限界程度である。反対に地上実験試料では $\pm 0.05\%$ 以上の揺らぎが Striation として現れる。

3.2 今後の課題

上記の 8 項目から、宇宙では地上では得難い径・軸方向の組成均一性と Striation 消失による組成バラツキの極めて小さなチャンピオン結晶が育成できる可能性があるが、単結晶長が 5mm であり、もし組成的過冷却を抑制できれば更に長尺で高品質な結晶が得られる。実は地上で育成した大口径の SiGe 結晶でも組成的過冷却による Feed からの結晶化は長尺単結晶育成を妨げる大きな課題になっており、対流の有無にかかわらず発生する溶融帯中の組成的過冷却をいかに抑え込むかは重要な課題である。これは種結晶や原料結晶形状の工夫、温度勾配、飽和ゾーン形成方法、成長中の温度制御方法など多くの実験的な検討が必要である。

もう一つ、初期の高速成長現象であるが、TLZ 法は融液中の濃度温度勾配が定常状態になり成長をスタートさせる拡散律速により結晶が成長していく。地上ではこのストリーに従い、成長距離が計算可能であり、高速成長は発生しない。然し、対流がないと融液中の濃度分布が平衡に達するまでに時間が掛かり、成長の極初期にトランジェントな状態として抜熱や拡散律速と異なる成長モードが実現している可能性もある。これを利用すれば、地上では達成困難な高速育成が実現できるが、先ずは再現性確認が必要である。

謝辞

軌道上で 2 年に渡る運用中には、古川宇宙飛行士や若田宇宙飛行士を始めとする各国宇宙飛行士の方々のサポート、今回のミッション特有であったカートリッジ回収と日本への輸送に尽力された JAMSS 諸兄、GHF 運用隊や地上管制官諸兄、地上予備実験をサポートして下さいました AES 諸兄、NASDA 時代に半導体研究の根幹を作り、研究を陰日向で支え続けた三菱マテリアル等から出向で来られ研究に尽力された学兄の方々、カートリッジ製造に携わった IHI エアロスペースや協力会社の方々等、本研究に長年にわたり貢献された方々に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) K. Kinoshita, Y. Arai, Y. Inatomi, T. Tsukada, S. Adachi, H. Miyata, R. Tanaka, J. Yoshikawa, T. Kihara, H. Tomioka, H. Shibayama, Y. Kubota, Y. Warashina, Y. Sasaki, Y. Ishizuka, Y. Harada, S. Wada, C. Harada, T. Ito, M. Takayanagi and S. Yoda: *J. Crystal Growth*, **388** (2014) 12.
- 2) K. Kinoshita, Y. Arai, T. Tsukada, Y. Inatomi, H. Miyata and R. Tanaka: *J. Crystal Growth*, **417** (2015) 31.
- 3) K. Kinoshita, Y. Arai, Y. Inatomi, T. Tsukada, H. Miyata, R. Tanaka, J. Yoshikawa, T. Kihara, H. Tomioka, H. Shibayama, Y. Kubota, Y. Warashina, Y. Ishizuka, Y. Harada, S. Wada, T. Ito, N. Nagai, K. Abe, S. Sumioka, M. Takayanagi and S. Yoda: *J. Crystal Growth*, **419** (2015) 47.
- 4) K. Kinoshita, Y. Arai, Y. Inatomi, T. Tsukada, H. Miyata and R. Tanaka: *J. Crystal Growth*, **455** (2016) 49.
- 5) H. Nakamura, Y. Hanaue, H. Kato, K. Kinoshita and S. Yoda: *J. Crystal Growth*, **258** (2003) 49.