

## 高品質 as-grown MgB<sub>2</sub> 膜を利用した 高感度磁気センサ及び高周波フィルタ素子の開発\*

目黒 和幸\*\*、阿部 貴志\*\*、原田 善之\*\*\*、池田 健\*\*\*\*、藤根 陽介\*\*\*\*、\*\*\*\*\*、後藤 俊介\*\*\*\*、  
齊藤 敦\*\*\*\*\*、杉渕 真世\*\*\*\*\*、小林 宏一郎\*\*\*\*、吉澤 正人\*\*\*\*

高品質 as-grown MgB<sub>2</sub> 超伝導薄膜を用いた SQUID 磁気センサおよび 5GHz 帯高周波フィルタの開発を行った。高価な液体ヘリウムを用いずに小型冷凍機で動作する MgB<sub>2</sub>-SQUID 心磁計測システムを構築し、明瞭な心磁信号を検出することに成功した。また、多段擬スパイラル共振器型高周波フィルタの試作を行い、その周波数特性が設計値と非常に良く一致することを示した。

キーワード：MgB<sub>2</sub> 薄膜、超伝導量子干渉素子(SQUID)、心磁計、超伝導高周波フィルタ、微細加工

### Development of DC-SQUID Sensors and a 5 GHz Band Pass Filter using As-grown MgB<sub>2</sub> Film

MEGURO Kazuyuki\*\* , ABE Takashi\*\* , HARADA Yoshitomo\*\*\* , IKEDA Takeshi\*\*\*\* ,  
FUJINE Yousuke\*\*\*\* , \*\*\*\*\* , GOTO Syunsuke\*\*\*\*\* , SAITO Atsushi\*\*\*\*\* , SUGIBUCHI Mayo\*\*\*\*\* ,  
KOBAYASHI Kouichiro\*\*\*\* and YOSHIZAWA Masahito\*\*\*\*

This paper describes the development and fabrication of high quality as-grown MgB<sub>2</sub> thin film based DC-SQUID sensors and a 5 GHz miniaturized superconducting band pass filter. A prototype of the MgB<sub>2</sub>-SQUID system to measure a magnetocardiogram (MCG) is developed, which cooled by a pulse-tube cooler without liquid helium. MCG waveforms were successfully measured; the white magnetic noise of this system in a single layer magnetically shielded room was 0.37 pT/Hz<sup>1/2</sup>. The multi-pole superconducting microstrip quasi-spiral resonators (QSR) filter was designed and fabricated. The spectral characteristic of the fabricated filter agreed excellently with a simulated one.

**keywords: MgB<sub>2</sub> thin film, superconducting quantum interference device (SQUID), magnetocardiogram (MCG), superconducting band pass filter, microfabrication**

#### 1 緒言

2001 年に発見された超伝導体二ホウ化マグネシウム(MgB<sub>2</sub>)は 39 K の超伝導転移温度を有する金属間化合物<sup>1)</sup>であり、図1に示す AIB<sub>2</sub>型の層状結晶構造を有する物質である。以下に、MgB<sub>2</sub>超伝導体の主な特長を示す。

- (1) 希少金属を含んでおらず、豊富な資源を持つ Mg と B は共に安価で入手できる。また、2つの元素から構成されているため、薄膜の合成が容易である。

- (2) 高価な液体ヘリウムを使用せずに、小型の冷凍機により比較的簡単に到達できる 20~30 K の温度で動作する超伝導デバイスを実現できる。また、液体水素による冷却での動作も可能である。
- (3) 金属系超伝導体特有の良好な粒間結合を示し、成形・微細加工性に優れる。
- (4) 高温超伝導体と比較してコヒーレンス長が長く、異方性が低いことから、ネットワーク状の強い超伝導結合組織が形成される。

\* JST 地域イノベーション創出総合支援事業「重点地域研究開発推進プログラム」(実用化のための育成研究)  
\*\* 電子情報技術部  
\*\*\* JST イノベーションサテライト岩手(現. 物質材料研究機構)  
\*\*\*\* 岩手大学大学院工学研究科  
\*\*\*\*\* (有)ライトム  
\*\*\*\*\* 山形大学  
\*\*\*\*\* (株)岩手情報システム

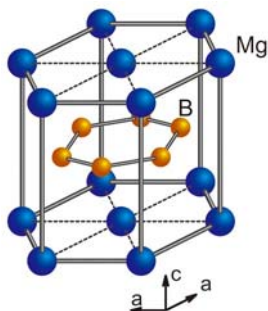


図1 MgB<sub>2</sub>の結晶構造

MgB<sub>2</sub>超伝導体のデバイス化に向けた最大の課題は、高品質なMgB<sub>2</sub>薄膜を形成することである。MgB<sub>2</sub>成膜の方法としては、Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition法<sup>2)</sup>やTwo-step法<sup>3),4)</sup>が他の研究グループから報告されている。これらの方法では成膜時の基板温度が高温であることや、成膜後にポストアニールを行う必要があることなど、多層構造や微細加工が必要なデバイスを作製するにあたってより多くのプロセスを行う必要がある。一方、分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy : MBE)装置を用いた共蒸着法によるas-grown MgB<sub>2</sub>膜の作製法が報告されており<sup>3)~7)</sup>、特に岩手大学の吉澤らのグループでは比較的低い成膜温度(200~300°C)での成膜により高い超伝導転移温度(T<sub>c</sub>)を有する高品質なMgB<sub>2</sub>膜が得られている<sup>8)</sup>。同じく吉澤グループでは酸化亜鉛(ZnO)とMgB<sub>2</sub>との格子ミスマッチが約5%と小さくなることに着目し、基板としてZnO単結晶を用いると、T<sub>c</sub>=37 K、平坦性(RMS 1 nm程度)、臨界電流 10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup>の高品質なMgB<sub>2</sub>膜を得ることができる<sup>9)</sup>ことを報告している。

超伝導量子干渉素子 (Superconducting Quantum

Interference Device : SQUID)は、超伝導体リングに1個以上のジョセフソン接合を有する構造の素子であり、図2-(a)のようにリング内に2つのジョセフソン接合を持つものはDC-SQUIDと呼ばれる。以降、DC-SQUIDを単にSQUIDと表記する。ジョセフソン接合は常伝導層(N)ないしは絶縁層(I)を2つの超伝導体(S)でサンドイッチした構造(図2-(b))と、サブミクロンサイズのブリッジにて2つの超伝導体(S)を結合した構造(図2-(c))がある。前者では中間層の厚みやピンホールを制御する必要があり、後者はブリッジの幅や長さを精密に制御する必要があることから、高い微細加工技術や薄膜形成技術が要求される。SQUID素子は、非常に高い感度を持つ磁気センサであり、地磁気よりも6~8桁も小さな生体磁気までも検出可能である。近年、高齢化や食生活の欧米化に伴って狭心症や心筋梗塞などの虚血性心疾患が急速に増加していることから、特に心磁図計測の需要は高い。現在、生体磁気計測にはNb系超伝導SQUID素子が広く用いられているが、金属系超伝導体は加工性、耐久性、感度に優れているものの冷却には高価な液体ヘリウムが使用される。一方、高温超伝導SQUID素子は安価な液体窒素での冷却で済むが、感度や耐久性の面で不十分であるという課題がある。MgB<sub>2</sub>-SQUID素子を用いることで、感度、耐久性および冷却コストのバランスの良い心磁図計測システムを提供できる。

また、移動体通信技術の発展とともに、映像や音声などの大量のデータを伝送する高速移動体通信網における電波周波数資源の有効利用が急務となっている。移動体通信用の高周波フィルタには、小型化、低損失化、高い周波数選択性が必要であり、これらの要求をクリアするためには表面抵抗が低い超伝導フィルタが望ましい。超伝導フィルタの場合には加工性の良さが開発のポイントであり、MgB<sub>2</sub>を利用することで従来の氧化物系高温超伝導体における難加工性の課題を克服できると考えられる。

本報告では、基盤技術としての高品質MgB<sub>2</sub>膜の品質向上、冷凍機冷却型MgB<sub>2</sub>-SQUID心磁計の試作と性能評価、5 GHz帯MgB<sub>2</sub>超伝導フィルタの設計と試作の結果について述べる。

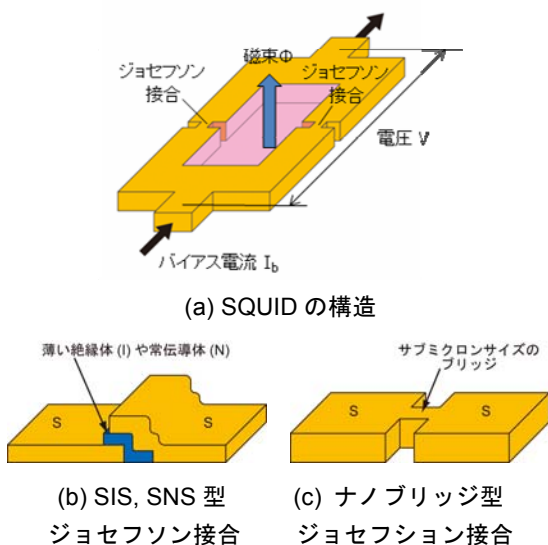


図2 SQUIDとジョセフソン接合の構造

## 2 高品質 MgB<sub>2</sub>膜の品質向上

### 2-1 MgB<sub>2</sub>の下地層としての ZnO 薄膜の作製

良質なMgB<sub>2</sub>膜を形成するための基板として、MBE装置を用いてc面サファイア基板上にZnO薄膜をヘテロエピタキシャル成長させる実験を行った。MgB<sub>2</sub>膜の表面粗さが大きいあるいは極端な場合で島状構造になっていると、高周波フィルタの

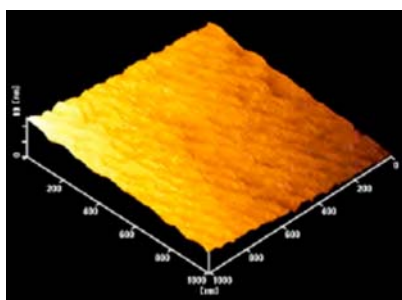


図3 ヘテロエピタキシャル成長ZnO 薄膜のAFM 像  
(表面粗さ RMS 0.4~0.6 nm)

表面抵抗の増加や積層デバイスの作製時にリーク電流などの欠陥の原因となり得る。そこで、ZnO 薄膜の成膜は表面粗さRMS 1.0 nm以下を目標とした。

ZnO低温バッファ層の導入とZnO高温成膜の条件の最適化(亜鉛と酸素の供給比、基板温度など)により、表面粗さRMS 0.4~0.6 nmという平坦なZnO膜を作製することができた(図3)。また、原子間力顕微鏡(AFM)による表面構造の観察から特定の結晶軸方向に細長く伸びた構造を持つことと、X線回折より膜全体がほぼc軸配向していることがわかった。他にも、ラジカルガンで生成された正負イオンを除くために設置されたイオントラップの電圧値によって、ZnO膜の平坦性や結晶の質が大きく変化するという興味深い結果が得られた。

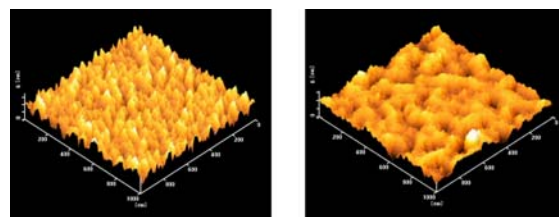
## 2-2 高品質 MgB<sub>2</sub> 膜成膜

MBE装置で作製したas-grown MgB<sub>2</sub>薄膜は平坦性が高いことが知られているものの、Tcは34~35K前後とバルク単結晶の値よりわずかながら低く、面内方向の配向性に乏しいという課題があった。

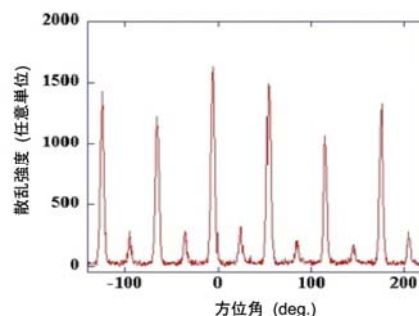
そこで、各種基板毎の成長条件の最適化により、高面内配向性、高超伝導転移温度、高平坦性を併せ持つMgB<sub>2</sub>薄膜の成膜条件を確立することと、デバイスの実用化に向けたMgB<sub>2</sub>薄膜の量産化を目標とした。

SQUID用にチタン(Ti)を、高周波フィルタ用に酸化マグネシウム(MgO)およびZnOをバッファ層に用いる検討を行った。これらの材料は電子線セルを使用することで低温かつ低レートでの成膜が可能で、不純物混入と膜界面での反応層形成の低減が期待できる。図4はTiバッファ層の挿入と成膜条件の最適化によって作製したMgB<sub>2</sub>膜の(a)AFM像と(b)X線回折の結果である。Tiバッファ層の挿入によって表面粗さRMS 0.6 nmを達成し、6回対称性を明確に示す面内配向性が示された。また、この試料のTcは37 Kを超えることが確認された。

高周波フィルタ用に検討したMgOバッファ層は表面粗さをRms 1 nm以下にすることに成功し



(a) MgB<sub>2</sub> 薄膜の AFM 像  
(左右とも典型的な像で、表面粗さ RMS 0.6 nm)



(b) X 線回折パターン (6 回対称性が確認できる)

図4 Ti バッファ層を用いた MgB<sub>2</sub> 薄膜の AFM 像と X 線回折パターン

たが、その上へのMgB<sub>2</sub>膜形成の条件出しが完了せず各特性を評価するには至らなかった。また、前項で述べたZnO膜の上へMgB<sub>2</sub>膜を形成した結果、膜の品質はまだ十分といえるものではなかった。Tcも約33.5 Kと低い値であったため、MgB<sub>2</sub>膜の成長条件をさらに詰める必要があると考えられる。

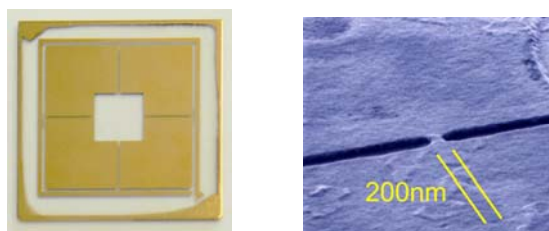
次に、ZnO単結晶基板にMgB<sub>2</sub>膜を直接成膜し、電気的特性評価を行った。ZnO単結晶基板には表裏が存在するが、そのZn面とO面にそれぞれMgB<sub>2</sub>膜を成長したところ、結晶性やTcに大きな差は見られなかった。ただしO面成長の場合には、常伝導抵抗などの電気的特性のバラつきが大きい傾向が見られた。また、ZnOとMgB<sub>2</sub>の界面には反応層が形成されることがわかった。

また、MgB<sub>2</sub>薄膜の量産化を目指してMBEの試料ホルダのサイズアップ化を図った。大型化に伴う膜の均質性の維持が問題点であるが、基板加熱源および蒸着物のフラックスが均質に基板全面に到達する2インチをサイズの上限とし、ホルダ機構の改良を施した。その結果、従来の1インチホルダでは6バッチ/月であった生産能力が、12バッチ/月へと生産効率が従来の2倍に向上した。

## 3 SQUID 磁気センサおよび心磁計測システムの開発

### 3-1 ナノブリッジ型 SQUID センサの作製

集束イオンビーム加工装置(FIB)を用いて超伝導体の一部に超伝導体同士を弱く結合させるナノブリッジ(幅・長さ共に数百nm)を形成し、ナノブリ



(a) SQUIDの外観 (b) ナノブリッジ部のSIM像

図5 試作したSQUID素子の写真

ナノブリッジ接合型SQUID素子の開発を行った。前述のMBE装置で作製したMgB<sub>2</sub>薄膜に、微細加工中の劣化や酸化を防止するためにAu/Ti膜をスパッタ成膜したものを試料とした。SQUID素子は、磁束を捕捉するピックアップコイルとSQUIDリングが直接カップリングした構造にした。このような構造にすると、SQUIDの出力電圧とピックアップコイルからの磁束伝達効率はトレードオフな関係になるため、インダクタンスをシミュレーションによって求めてSQUIDパターン設計を行った。図5-(a)に試作したSQUID素子の外観写真を示す。ナノブリッジ部以外はフォトリソグラフィプロセスとイオンミリングにより形成した。ここではマグネトメータ方式の結果について述べるが、マグネトメータ方式では微弱磁気信号と環境ノイズを原理的に分離できないため、別な方式として平面一次微分型ピックアップコイルを持つグラジオメータ方式SQUIDの試作も行った。図5-(b)にFIB装置を用いて作成したナノブリッジの二次イオン(SIM)像を示す。ナノブリッジのサイズは、幅約200 nm、長さ約200 nmである。このサイズはFIB装置の加工精度限界に近く、ナノブリッジの出来上がり寸法が不安定でSQUIDの歩留が悪いという問題点があった。磁場侵入長を $\lambda_L$ (=115 nm)、膜厚をdとすると、有効磁場侵入長 $\lambda_{eff}$ は式(1)のように表

$$\lambda_{eff} = \lambda_L \coth\left(\frac{d}{2\lambda_L}\right) \quad \dots (1)$$

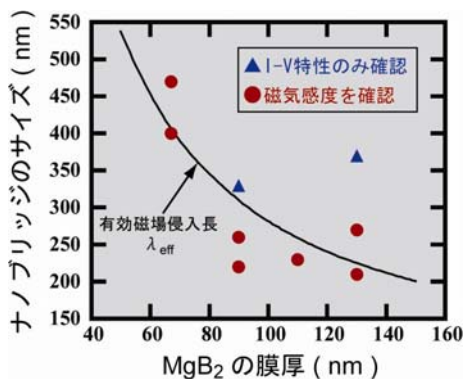
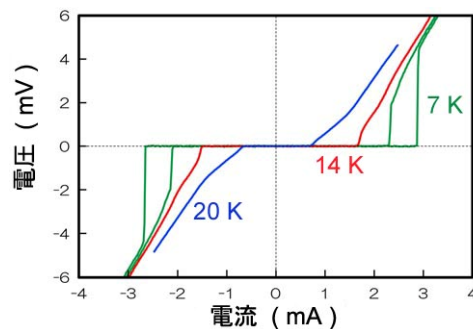


図6 MgB<sub>2</sub>の膜厚とナノブリッジサイズの関係

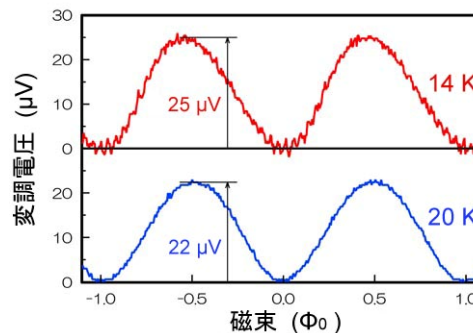
わされる。

式(1)によれば、膜厚を薄くすることでナノブリッジのサイズを広くできる。この予想に基づいて、MgB<sub>2</sub>膜の膜厚とナノブリッジのサイズを振り、試作したSQUID素子の性能を評価した結果を図6に示す。従来はMgB<sub>2</sub>の膜厚を150 nm程度としていたため、ナノブリッジのサイズがFIB装置の加工限界付近であったのに対して、膜厚65 nmにまで薄くすることでナノブリッジのサイズを400~500 nmと安定して加工可能な領域にすることができた。この改善により、SQUID素子試作の歩留が90%程度にまで向上させることができた。図7にMgB<sub>2</sub>膜で試作した典型的なSQUID素子のI-V特性と $\Phi$ -V特性を示す。接合抵抗や接合容量が大きい場合、あるいは温度が低い場合にはI-V特性にヒステリシスが現れ、バイアス電流が不安定になることにより磁気感度を得られないことがある。この対処法として、SQUID素子と並列に適当な抵抗を挿入することによってヒステリシスを解消する方法を見出した。

これまではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZnOなどの高価な基板を用いたMgB<sub>2</sub>成膜のみでしかI-V、 $\Phi$ -V特性(磁気感度)を得る事ができなかったが、ナノブリッジ加工の歩留の向上とMgB<sub>2</sub>膜成膜技術の向上により、比較的安価に入手可能なSi基板を用いたMgB<sub>2</sub>膜でもT<sub>c</sub>=34.7 Kと高い値を有し、I-Vおよび $\Phi$ -V特性を得る事ができるようになった。



(a) MgB<sub>2</sub>-SQUID素子のI-V特性



(b) MgB<sub>2</sub>-SQUID素子の $\Phi$ -V特性

図7 試作したMgB<sub>2</sub>-SQUID素子のI-V特性および $\Phi$ -V特性

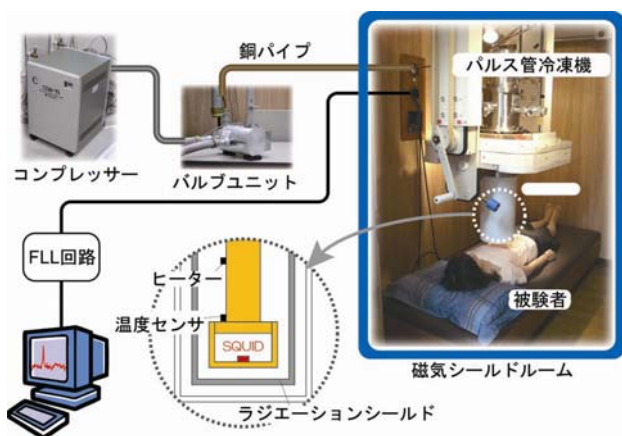


図8 冷凍機冷却式心磁計測システムの概略図

### 3-2 冷凍機冷却式心磁計測システムの開発

as-grown MgB<sub>2</sub>薄膜超伝導体のT<sub>c</sub>は約37Kであり、SQUIDの動作温度は20~30Kと想定される。そこで、パルス管冷凍機を用いた冷却システムおよび周辺技術の開発を行い、心磁計測システムの構築を行った。図8に構築した心磁計測システムの概略図を示す。パルス管冷凍機本体およびSQUIDセンサは磁気シールドルーム内に設置し、被験者の心磁図を測定する。機械的振動および磁氣的雑音の大きなバルブユニットをシールドルーム外に設置できるように、約4 mの銅パイプを介して冷凍機本体と切り離して設置した。また、微弱な磁気信号を感度良く検出できるように、様々な外乱の対策を施した。電気的ノイズについては、同じ建物内の他の大型装置等の使用により生じる電圧変動やグラウンド・ループからのノイズの流入を抑えるために、商用電源ラインへのトランス設置およびアース周りの強化を行った。さらに、すべての信号線のツイストペア化を徹底し、ケーブルを最短にすることで電磁由来のノイズ低減に努めた。この結果、商用電源由来の50 Hzおよびその高調波成分(100Hz、150 Hz...)のノイズレベルを大幅に改

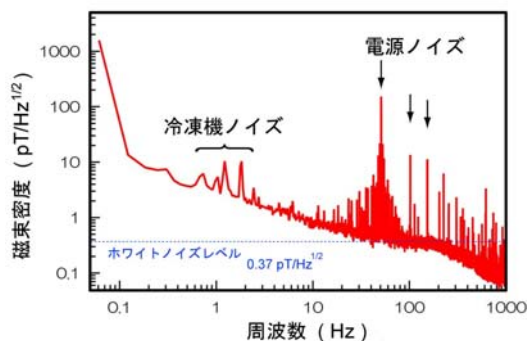


図9 磁気ノイズスペクトルの測定結果  
(ホワイトノイズレベルは約 0.37 pT/Hz<sup>1/2</sup>)

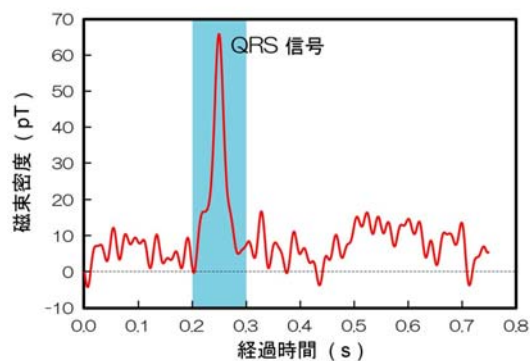


図10 心磁波形の測定結果

善することができた。しかし、これらの対策をとっても1.2~20 Hzの低周波領域におけるノイズは一向に低減できなかった。そこで、加速度計と音圧レベル計を用いて機械的振動の計測を行ったところ、冷凍機動作中にはHeガスの断熱圧縮/膨張サイクルにより基本振動数1.2 Hzとその高調波成分の機械的振動がコールドヘッドに直に伝わっていることが確認された。他にも、冷凍機内部の磁性体の撤去、渦電流対策などの磁氣的ノイズ対策を施し、心磁システムの環境改善を進めた。心磁計測システムとMgB<sub>2</sub>-SQUIDの性能を含めて、磁気ノイズスペクトル測定を行った結果を図9に示す。ホワイトノイズレベルは約0.37 pT/Hz<sup>1/2</sup>と目標値であった1 pT/Hz<sup>1/2</sup>をクリアしたが、心磁測定で重要な1.0 Hz付近(心臓の拍動は一般的に1.0~1.2 Hzであるため)は冷凍機の機械的振動ノイズと1/fノイズがかなり大きい。低周波領域のノイズレベルの低減は今後の課題である。このようにノイズはやや残されているものの、図10に示すように心磁波形に明瞭なQRS信号を検出することに成功した。しかし、P波やT波がノイズに埋もれており、実用化に向けて更なるS/N比向上が必要である。

また、ダイナミックレンジ向上のためのSQUID制御回路(FLL回路)の改良、磁気計測感度向上のためのac-bias方式の検討、シールドルームレス化をそれぞれ進めた。デジタル制御型FLL回路の改良により、1 Hzにおけるダイナミックレンジ 154 dBを実現した。MgB<sub>2</sub>-SQUIDへの実装には至らなかったが、マルチチャンネル化により4ch/1ユニットシステムの試作に成功、これまでのDC-bias方式からAC-bias方式に変更することで1/fノイズを約1/2に低減、MgB<sub>2</sub>-SQUIDと同程度の性能を持つ高温超伝導体SQUIDを用いてシールドルーム無しで心磁信号を検出することに成功するなど、多方面から高感度化とノイズ低減に成功した。

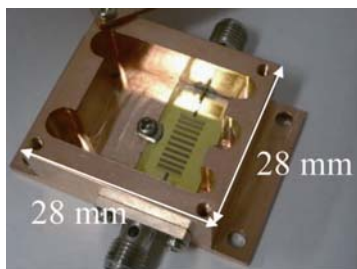


図11 擬スパイラル共振器(QSR)の構造

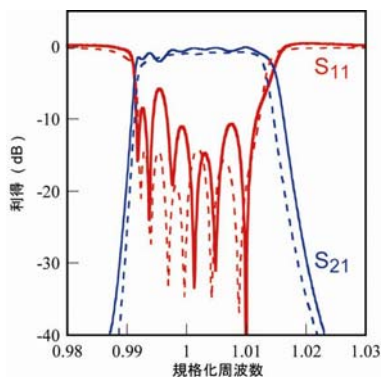
#### 4 通信用高周波フィルタ素子の開発

次世代移動体通信基地局受信用小型フィルタの開発を目指して、 $MgB_2$ 薄膜を用いた超小型フィルタの開発を行った。超伝導フィルタの設計仕様は、中心周波数 5.00 GHz、帯域幅 100 MHz、帯域内リップル 0.30 dB以内、挿入損失 1 dB以内、フィルタサイズ 3mm角内に16段式相当とした。この仕様をクリアするため、従来の楕型共振器<sup>10)</sup>やヘアピン型共振器<sup>10)</sup>ではなく、図11に示すような上下にC型スパイラル共振器<sup>11)</sup>、中心にRewound型スパイラル共振器<sup>11)</sup>を配置した構造を持つ擬スパイラル共振器(Quasi-spiral resonator : QSR)を提案し、フィルタの小型化を行った。

まず、QSRを用いてチェビシェフ型フィルタの開発を行った。チェビシェフ型フィルタは帯域内にリップルが生じるが、遮断特性が急峻になるという特徴を持ち、回路設計において共振器を並列に並べるだけで実現可能であるため設計が容易であるという特徴を持つ。線幅40 $\mu$ mのQSRを用い、多段式フィルタの設計と試作を行った。図12にチェビシェフ型10段式フィルタの外観写真と周波数特性を示す。10 mm $\times$ 20 mmの基板内に5.0 mm $\times$ 15.0



(a) フィルタ試作機の外観写真



(b) フィルタ試作機の周波数特性  
(実線:測定値、点線:設計値)

図12 チェビシェフ型10段式フィルタ試作機の外観写真と周波数特性

mmのサイズでパターンニングされている。フィルタ特性は、中心周波数 5.035 GHz、帯域幅 126 MHz、帯域通過リップル 0.73 dB、挿入損失 0.36 dBで設計し、実測値は設計値と非常に良い一致を示した。この後、さらにフィルタのスカート特性を向上させるために14段まで多段化を進めて良好な特性を得た。フィルタの小型化のために線幅10 $\mu$ mプロセスとCascaded Quadruplet(CQ)型フィルタの設計・試作へと移行した。最終的には、チェビシェフ型16段式に相当するCQ型8段式フィルタの試作に成功した。銅キャビティを含めたサイズは、19 mm $\times$ 25 mm $\times$ 11.2 mmにまで小型化することができた。なお、これらのフィルタの設計、試作、および特性評価についての詳細は参考文献<sup>12)</sup>により詳しく述べられているので参照されたい。

#### 5 結言

高品質 as-grown  $MgB_2$  超伝導薄膜を用いた、冷凍機冷却型  $MgB_2$ -SQUID 心磁計と 5 GHz 帯  $MgB_2$  超伝導フィルタの試作を行った。

種々のバッファ層の検討と成長条件の確立による as-grown  $MgB_2$  薄膜の更なる高品質化と、MBE の試料ホルダのサイズアップによる  $MgB_2$  薄膜の量産化に目処があった。

$MgB_2$  膜厚の最適化と FIB 装置でのナノブリッジ形成技術の向上により、SQUID 素子の歩留が大幅に向上した。小型冷凍機を搭載した心磁計測システムを構築し、試作した  $MgB_2$ -SQUID センサで明瞭な心磁信号を検出することに成功した。このシステムのホワイトノイズレベルは約 0.37 pT/Hz<sup>1/2</sup>と目標値であった 1 pT/Hz<sup>1/2</sup>をクリアした。しかし、冷凍機の機械的振動ノイズ(約 1.2 Hz)のレベルが大きいため、心磁計測にはノイズ低減が課題として残されている。

また、チェビシェフ型および CQ 型多段 QSR フィルタの設計と試作を行い、その周波数特性が設計値と非常に良く一致することを実証した。さらにそのサイズを 19 mm $\times$ 25 mm $\times$ 11.2 mm にまで小型化することに成功した。

#### 謝辞

本研究は、JSTイノベーションサテライト岩手実用化のための育成研究および岩手県ZnOプロジェクトの支援を受けて行われたものです。本研究を行うにあたり、 $MgB_2$ 膜成膜、微細加工プロセス、SQUIDおよび高周波フィルタの評価などで実働していただいた多くの学生諸氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63-64 (2001).
- 2) X. Zeng, A. V. Pogrebnnyakov, A. Kotcharov, J. E. Jones, X. X. Xi, E. M. Lysczek, J. M. Redwing, S. Xu, Q. Li, J. Lettieri, D. G. Schlom, W. Tian, X. Pan and Z. K. Liu, *Nature Mater.* **1**, 35-38 (2002).
- 3) K. Ueda and M. Naito, *J. Appl. Phys.* **93**, 2113-2120 (2003).
- 4) W. Jo, J-H. Huh, T. Ohnishi, A. F. Marshall, M. R. Beasley and R. H. Hammond, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3563-3565 (2002).
- 5) A. J. Erven, T. H. Kim, M. Muenzenberg and J. S. Moodera, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4982-4984 (2002).
- 6) A. Saito, A. Kawakami, H. Shimakage and Z. Wang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L127-L129 (2002).
- 7) Y. Kobayashi, T. Doi, H. Kitaguchi, M. Okuzono, K. Nagatomo, S. Hamada and Y. Hakuraku, *低温工学* **40**, 7-11 (2005).
- 8) Y. Harada, T. Takahashi, H. Iriuda, M. Kuroha, Y. Nakanishi and M. Yoshizawa, *Physica C* **426** 1453 (2005).
- 9) Y. Harada, T. Takahashi, M. Kuroha, H. Iriuda, Y. Nakanishi, F. Izumida, H. Endo and M. Yoshizawa, *Physica C* **445-448**, 884-886 (2006).
- 10) F. Aita, M. Takezawa, K. Aizawa, A. Saito, S. Ohshima, *Physica C* **426-431**, 1633-1637 (2005).
- 11) Z. Ma, T. Kawaguchi, Y. Kobayashi, TECHNICAL REPORT OF IEICE MW2002-70, 1-5.
- 12) S. Ono, Y. Harada, A. Saito, T. Kato, J. -H. Lee, T. Oba, M. Yoshizawa, and S. Ohshima, *Physica C* **468**, 1969-1972 (2008).