テーマ解説

室温磁気冷凍機のための材料開発

—磁気熱量材料の現状—

藤田 麻哉*

Materials Innovations for Magnetic Refrigeration at Room Temperature
— Recent Development of Magnetocaloric Materials —

Asaya FUJITA*

Synopsis: To introduce a recent situation of materials research for magnetocaloric effect at room temperature, various magnetocaloric materials are compared in terms of the industrial advantage. Some case studies for $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ -based materials are also introduced with tailoring of magnetic properties in view of system load.

Keywords: magnetic phase transition, hysteresis, magnetic field, $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$

1. はじめに

本特集は磁気冷凍機に関するものであり、システム上の優位性の解説は他論文にて詳細になされることと思う。ところで、現行の気体圧縮方式における問題の1つは、言うまでもなくフロン類の環境負荷であり、これは、冷凍機の動作機構ではなく、冷媒そのものが抱える性質である。また、動作温度が低下すると効率が低下してしまうのも、やはり、機器自体の問題ではなく、冷媒気体の体積自体が収縮することに由来する。このように、機器と冷媒（材料）の両者が整合して初めて高効率なアーキテクチャが構築できるのは磁気冷凍の場合も全く同じである。材料が有効に動作しなければ、冷凍温度範囲さえ決まらないが、材料単体では、熱を移動することが不可能である。蓄冷方式の革新として Active Magnetic Regenerator (AMR) が挙げられるように、材料開発では、室温近傍で磁気1次相転移を示す物質群の発見・探索が重要な展開である。本稿では、材料の側面からの磁気冷凍実現への貢献について概説する。

2. 材料の変遷

室温磁気冷凍材料について、最新の動向を反映した状況

として、2014年9月開催の国際室温磁気冷凍会議 (Thermag) における材料種別の発表件数割合を、過去開催時の同割合の変遷とともに Fig. 1 に示す。9年前の第1回会議当時の注目の度合いとしては、米国グループで開発された $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ ¹⁾ の発表件数が最も多く、次いで遷移金属ベースの磁気熱量材料としてオランダグループが中心に開発した $\text{MnFe}(\text{As},\text{P})$ ²⁾ が多く研究されていた。日本発の材料としては、和田らが取り組んでいた MnAs ³⁾ が注目を集めていたが、筆者らが開発した $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ ⁴⁾ については他のグループの発表は皆無であった。また Ni-Mn-X ホイスラー合金については、X = Ga 系の場合に磁場誘起マルテンサイト変態⁵⁾を示すため、磁気熱量効果が測定されたが⁶⁾、大きな熱量効果が得られる組成が限定されていた。本系については X = In, Sn 系においてメタ磁性型逆マルテンサイト変態が2006年に貝沼らにより発見^{7,8)}され、幅広い組成で同現象が確認されたことから、ドイツ・スペインのグループを中心に幅広く磁気熱量効果が評価されるようになった⁹⁾。これらの材料は、いずれも室温付近において強磁性—常磁性1次相転移を示し、構成元素の組成を変化させると、0℃以下から30℃ぐらいまでの範囲で転移温度を変化させることができる。常磁性領域で磁場印加すると強磁性に転移するが、この際に潜熱を誘起できるため、磁場変化0~2 T に対しては、おおよそ-20~30 J/kgK 程度のエントロピー変化 ΔS_M を示す¹⁻⁹⁾。また、断熱温度変化 ΔT_{ad} についても、いずれの材料でも磁場変化0~2 T に対し5~7 K の特性が得られている¹⁻⁹⁾。このように、動作温度範囲や磁気熱量特性については、いずれの化

Received November 15, 2014

* 産業技術総合研究所 グリーン磁性材料研究センター
〒463-8560 愛知県名古屋守山区下志段味穴ヶ洞2266-98
Anagahora 2266-98, Shimo-shidami, Moriyama-ku, Nagoya, Aichi
463-8560, Japan
E-mail: asaya-fujita@aist.go.jp
DOI: 10.2221/jcsj.50.60

合物・合金も遜色のない特性を示すが、Fig. 1 からわかるように、その後の注目の度合いの増減は、材料としての用いやすさを反映している。

例えば、 $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ の場合、構成元素の半分近くが希土類の Gd であり、原料コストとして不利である。また、磁気転移に伴い構造対称性も変化するため、転移履歴が大きく、また、転移を繰り返すと、転移温度がシフトすることもある¹⁰⁾ されており、材料としての安定性も課題である。

磁気秩序と構造対称性が同時に変化する構造-磁気転移 (Magnetostuctural Transition) の典型的な例は、Ni-Mn-X 系の磁性マルテンサイト変態である。1 次相転移固有の転移モードである核生成・成長において、構造変化は核/母相間に剪断応力を生じやすく、粒界や他の生成核など、中・長距離の弾性場の影響を受ける¹¹⁾。この結果、マルテンサイト変態では、正変態開始と終了温度および逆変態の開始と終了温度をそれぞれ定義するのが慣習となっていることからわかるように、転移幅と転移履歴が著しい。また、X をレアメタルの Ga や In にした場合には $\Delta S_M \sim -20 \text{ J/kgK}$ @ 0~2 T が得られるが¹²⁾、より安価な Sn にした場合には ΔS_M が半減してしまう¹³⁾。すなわち、元素コストとスペックのバランスが現状の問題である。

MnAs も磁気転移に伴い構造が変化するが、As を Sb により部分置換すると、構造対称性を保持した磁気転移を出現させることができる³⁾。しかし、工業材料として用いる際に問題なのが As である。一旦、化合物化した As は安定であるとしても、製造時と廃棄時には有害性が顕在化する。このため、Thermag でも回数を追う毎に関連発表数が減少している。As を用いる点では MnFe(AsP) についても同様である。しかし、本系はもともと、磁気転移において六方晶の a,c 軸の軸比が変化するだけで、構造変化を伴わず、磁気構造相転移系よりは履歴制御がしやすい上に、同様の磁気相転移が As を Ge などに置換しても得られることが確認されている¹⁴⁾。この発見により、As の毒性が排除されたため、本材料には再度注目が集まっている。今

回の Thermag 6 でもいくつかのグループで冷凍モジュールに本系を搭載した結果が示されており、例えば、川南と和田によるグループでは、 $(\text{Mn,Fe,Ru})_2(\text{P,Si})$ 系のプレートをを用いて AMR 動作を実証している¹⁵⁾。本材料は、開発元のオランダグループではボールミリングの後に焼結する手法により均質な試料を得ているが、量産のためにガスアトマイズなども試みられている¹⁶⁾。この際、溶解 Mn の高い蒸気圧と P の蒸散により、最終組成を目的値に制御するためのノウハウが必要になると予想される。特に、AMR においてカスケード式ベッドを構成する際に、材料の転移温度、すなわち組成制御は重要である。

$\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ も $\text{MnFe}(\text{AsP})$ と同様に構造変態を伴わない磁気 1 次相転移を示す系である。特に本系の磁気転移は遍歴電子メタ磁性転移と呼ばれる Fe の金属磁性に関わるものである⁴⁾。このため、磁気-構造相転移系のように 1 次転移発生の原因が原子構造に由来せず、電子状態の特異性を反映しているため、本質的に転移履歴が比較的小さい¹⁷⁾。また、遍歴電子系の特徴として、磁気転移をコントロールする場合に、元素置換などによりバンド構造をダイレクトに変化させる他に、磁気体積効果を利用して電子相関を通じた制御も可能である。特に本系の構成元素は、希土類、遷移金属および軽/半金属の組み合わせからなるので、元素置換も組み合わせが多数ある。また、侵入元素による調整も可能であるため、格子定数および電子数を変化した転移制御が可能である。特に、侵入元素として水素を選ぶと、電子状態への影響が極めて小さいまま、いわゆる化学圧力効果が働き、転移温度を 190 ~ 330 K の間で任意に制御することが可能である⁴⁾。本系の材料化への難点は作製の困難性である。La と Fe は非固溶系であり、Si が加わって初めて形成される本質 3 元系であるが、状態図的に包晶反応と呼ばれる異相分離が生じ、通常の溶解凝固法では単相が得られない¹⁸⁾。このため均質化のために高温長時間の熱処理を必要とする。このように工業上不利な作製条件を回避することが今後重要な課題になる。

3. 冷凍機搭載に向けた材料調整

本節では、冷凍機搭載に向けて、相転移にかかわる各種特性を制御する合金設計の例について、 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ における筆者らの取り組み例を中心に紹介する。

3.1 転移履歴の制御¹⁹⁾

水と氷の相転移を考えると、降温では転移温度 0℃で凍らず、昇温では 0℃以上にならないと溶けないように、1 次相転移は常に履歴現象を伴う。相を特徴づける秩序変数を、その共役な外場に対して変化させたグラフを描けば、履歴現象により閉曲線で囲まれる部分ができる。この部分の面積は必ずエネルギー (熱) の次元を持つので、加えた仕事の内、面積相当の熱が散逸分となる。ただし、実際の AMR などの熱サイクルでは、等温磁化測定のような磁

Fig. 1 Ratio of presentations devoted to each material at the international conference on room temperature magnetic refrigeration (Thermag).

化—磁場線図を経ないので、転移履歴が効率にどの程度影響するか明確には算出できない。また、システム側の評価において、実験あるいはシミュレーションの際に、1 次転移が明瞭化していない材料を用いる場合、真に履歴の影響を捉えていないので注意が必要である。この点については、必ずしも学術的な要因だけでなく、場合によっては、材料とシステムの連携に係る場合もある。材料サイドが、モジュール試験可能な分量を作る際に、量を優先して ΔS_M がフル・ベンチマークに到達していない品質の材料を供出する一方で、機械サイドは、材料の品質が変わると特性が変わることを理解せずに、搭載した材料のスペックが、理学的な意味での本質特性と誤解する例などが見受けられる。

1 次相転移の特徴として、外場が強まると、相境界が臨界点に近づくので、自ずと履歴は小さくなる。したがって、システム特性の評価において、比較的大きな磁場を用いると履歴の影響は見えづらい。しかし、今後、小さな磁場でも動作する展望を考えるなら、履歴の影響はますます大きくなることが予想される。先に述べたように、 La(Fe,Si)_{13} は相転移出現の物理要因に由来して履歴が比較的小さい。しかし、Fe 濃度を増加させると 1 次転移が明瞭化して ΔS_M などの磁気熱量効果は増大するが、履歴も著しく増加する。そこで、 La(Fe,Si)_{13} において ΔS_M を保持して履歴を減少させる方策を検討した。本系の磁気状態制御には、前述のとおり、電子状態変化と磁気体積効果の両方が有効である。まず、電子状態変化を加えるために、Si サイトを Al で部分置換した。Fe の磁性を変えるのに、他の 3d 元素を用いると、顕著にバンド構造が変化してしまい、1 次転移を発生させる機構自体が消失する。一方、Si は p 軌道が Fe 3d 軌道と混成しているが、転移機構に影響するバンド構造付近にはあまり大きな影響を与えていないことを確認している¹⁹⁾。このため、Si サイトの Al 部分置換は、濃度が薄い間は、電子数の差（今の場合、ホールドープに相当）が主要な変化になる。しかし、Al 部分置換を単独で施した場合、履歴も小さくなるが同時に ΔS_M も減少する。そこで、履歴を再増加させずに ΔS_M の値を回復する方法として磁気体積効果を利用した。具体的には La サイトを原子半径の小さな Pr で部分置換する事により、格子体積を減少させることで、負の圧力印加と同等の効果発現を試みた。本稿は冷凍機特集の一環であるので、物性の事細かな議論は省略するが、履歴については、ギブス自由エネルギーにおける強磁性と常磁性の間のエネルギー障壁がその大きさを決定付け、また、 ΔS_M については転移潜熱が大部分を占めるので、両者の体積依存性の違いとして、履歴増加を抑制した ΔS_M の変化を説明できる。

Fig. 2 に複合置換した $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.02})_{13}$ (以下 Pr 0.2 : Al 0.02 と表記) の ΔS_M および履歴損失 Q_H の温度 T 依存性を示す。なお、等温磁化曲線の履歴部面積を Q_H と

して評価した。図より、 ΔS_M - T プロファイルは Pr 0.2 : Al 0.02 の場合、部分置換前にくらべ、最大値は若干目減りしているが、半幅幅は 40%ほど増加しており、冷凍容量としては保持されている。一方、 Q_H は複合部分置換前後のどちらの場合も T_C 直上で最大値を示すが、その値は Pr 0.2 : Al 0.02 において元の 1/6 程度に減少しており、さらに数 K ほど温度上昇すると履歴はほぼ消失している。このように、本系の特徴を活用することで、磁気熱量特性と履歴現象を分離して制御できることを示した。なお、海外の研究グループの発表などにおいて、履歴を抑制したとの報告があっても、多くの場合、試料中の主相である NaZn_{13} 型 La(Fe,Si) 相の Fe 濃度が減少しており、履歴の現象は、磁気相図上で、2 次転移領域に近づいたことが原因である。このような場合は、実は ΔS_M も減少しているので、履歴低減処理後の ΔS_M を実際に確認することが重要である。

3.2 弱磁場特性の改善²⁰⁾

AMR システムの駆動における磁場変化を生じる機構としては、永久磁石の利用が現実的であろう。ところが、材料評価の国際的なスタンダードが 2 T 程度の磁場変化における値であったり、またシステム設計において、原理検証を優先するために表面磁束 1.5 T 以上の磁石回路を搭載していたりすることも多い。試料に実効磁場 2 T を印加しようとするれば、大型のハルバック機構などが必要となり、磁石部分の容積だけで、現行家電機器の冷凍庫分ぐらいを占めることになるので、あまり現実的ではない。材料により高い能力が備われば、使用磁場は低減できるはずである。この方策として、磁場の上限値を限定せず、とにかく磁気熱量効果の最大値を増加させようとすると、最終的には磁気秩序と無秩序状態のエントロピーに係るので、にわかに改良は難しい。しかし例えば、印加磁場 0.5 T における ΔS_M のように指定すれば、強磁場下での最大値がそのままでも、磁場応答性を向上させると指定値自体は増加できる。

この方針により La(Fe,Si)_{13} において弱磁場特性を向上さ

Fig. 2 Temperature dependence of isothermal entropy change and hysteresis loss in $\text{La(Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.02})_{13}$ and its variant system tuned by the complex substitution $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.02})_{13}$ (Pr 0.2 : Al 0.02)¹⁹⁾.

せる簡潔な方法は Fe 濃度の増加である。Fe 高濃度側では包晶温度が急激に低下するため、均質化熱処理において保持温度を上昇させることができないので、実効的に試料作成ができなくなる。このような場合、包晶反応を経ずに目的相を形成する方法として、固相反応を用いる方法がある。我々は、LaSi 化合物と bcc-Fe の粉末を組成に併せて調合し、プレスしてペレットを形成の後、石英管に真空封入して熱処理した²⁰⁾。このようにして得られた $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ ($x = 0.90$ および 0.91) の試料について磁化測定を行い、Maxwell の関係式より換算した等温磁気エントロピー変化 ΔS_M の最大値を磁場に対してプロットした結果を Fig. 3 に示す。なお、測定温度は $x = 0.90$ および 0.91 についてそれぞれ 199 および 196 K である。また参考のため、ドイツグループで作製および測定した $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ ($x = 0.892$ に相当) の結果²¹⁾を示す。Fe 濃度を増加させると、最強磁場側での到達値が少し増加するが、より顕著な効果が現れているのが、 $\mu_0 H = 0.6 \sim 1.0$ T の範囲である。すなわち 0.5 T 程度までに値が急峻に立ち上がり、最大到達値にほぼ近い値を示す。この値は、 $x = 0.88$ において 0~2 T の磁場変化により得られる値を凌駕したり、1 T 以下の磁場で大きな ΔS_M が得られることを意味する。

比較のために示した $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ の試料の組成表記は仕込み組成によるものであり、実際には試料の約 5 質量%の残留 Fe 相を含んでいるとされている。このような場合、まず、質量保存を考えれば、 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 相には仕込み値の Fe 濃度が含まれていないことが考えられ、さらに、 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 相領域内部でも、Fe に隣接する部分と他の部分で濃度不均一性が存在するはずである。このような不均一性があれば、図に見られるような、磁場に対する応答性の鈍さが現れることが確認される。印加磁場が低減できれば、必然的に磁気回路が小さくてすむはずなので、システム全体の小型・軽量化につながることが期待できる。今後、 ΔS_M の最大値だけでなく、 ΔS_M - T プロファイルの半価幅についても、弱磁場化による低減を抑えることができれば、

Fig. 3 Magnetic field dependence of the maximum entropy change for $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ ($x = 0.90$ and 0.91)²⁰⁾. The data for $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ are also shown²¹⁾ for comparison.

ば、カスケードの段数をむやみに増加させずに磁気回路のコンパクト化が実現できる。

3.3 反磁場効果から見た試料形状特性²²⁾

AMR システムに搭載する試料形状は、システム効率だけ考えると、熱交換、流体移動量、圧損、温度勾配方向の熱逆流、流体フローの層/乱流パターンなどから設計するものである。しかし、材料、特に磁性研究の立場からみると、材料形状は静磁気相互作用を通じた磁束分布、いわゆる反磁場効果に反映されるはずである。よく誤解されるのは、スタティックな磁化を指標にして、単なる強磁性体の反磁場を評価することで全体が把握できるとすることである。これは強磁性状態への転移が 100% 完了し、熱変化が終わった後に、有効磁束を評価することなので、あまり意味が無い。一方、2 次転移系の類推から、試料全体の平均磁化を元に転移途中の平均反磁場の推移を評価するのも実態を反映しているとはいえない。これは、水-氷転移の転移過程が、ガムのような中間状態を経て徐々に粘性が高まって進行すると考えることと同じであり、極めて非現実的である。実際には核生成・成長を介すのであり、たとえば増磁過程では、常磁性マトリックス中に強磁性核が発生し、この核が成長して徐々に強磁性分率が増加する。この体積分率の変化により、あたかも中間の磁化状態を経ているように見えるのである。すなわち、反磁場の影響を強く受けるのは生成した強磁性核であるが、真空中に単独の核が生成するのはまた状況異なる。まず、他に生成した核と静磁的結合するはずである。さらに強磁性核から発生した磁束が周囲の常磁性マトリックスを通過してから空气中に伝搬し、磁束の途中沸き出しが無いように閉路を形成する。したがって、常磁性域、あるいは試料全体の形状を含め試料内に生成した核に影響する反磁場が決まることになる。

Fig. 4 は短冊状試料（長辺：短辺=3：1）の試料について、設定磁場印加後に保持して磁化の時間依存性を測定した結果である。(a) は長手方向、(b) は短手方向に平行に磁場を印加した測定結果である。特定の磁場で測定した後は、一旦、磁場を 0 に設定し常磁性に戻ったことを確認してから、次の設定磁場の測定を開始している。また、 $t = 0$ s の断面に通常の磁化測定の結果を点線で示してある。長手方向の測定では、設定磁場が臨界磁場 B_c 以下では、時間経過しても常磁性の状態であり磁化の増加は見られないが、印加磁場が臨界磁場を越えた付近で、顕著な磁化の増加が見られる。これは、核生成成長に伴って強磁性核が成長していることを示すが、長時間経過後に到達する磁化の値は、磁化曲線において強磁性状態から減磁した場合の曲線（同一磁場に置ける磁化曲線の強磁性分枝）の値と一致する、これは、強磁性への転移が完全に完了していることを示す。一方、短手方向に測定した場合には、 B_c より大きな印加磁場 B_{ext} の下で、時間に依存した磁化の増加は見ら

れたが、減磁過程の強磁性磁化よりも小さな値に到達して飽和した。これは強磁性核の成長が止まる、いわゆるアレスト状態にあることを意味する。このアレスト状態の磁化 M_{ar} について、試料形状全体から計算したマクロな反磁場係数 D を用いて反磁場 $D \cdot M_{ar}$ を外部磁場 B_{ext} から差し引くと、おおよそ B_C の値に一致した ($B_{ext} - D \cdot M_{ar} \sim B_C$)。すなわち、強磁性核の発生は同時に反磁場を発生し、核成長により反磁場は増加する。この分を外部磁場から減じられた値が B_C を下回ると、それ以上転移が進行できないため、丁度釣り合った値で転移がアレストされる。ただし、なぜマクロな反磁場係数を用いた値が実験結果を説明するのかは十分には説明できず、核形状と核同士の静磁結合および磁束の空間・時間分布を数値計算する必要がある。このためには、マイクロマグネティクスとマクロな電磁気計算を組み併せたマルチスケールなシミュレータの開発が必要である。重要なことは、磁性材料の形状に依存した静磁気相互作用が転移の動力学に影響するという点であり、AMR サイクル上の設計と併せて、試料形状および磁場印加方向などを総合的にデザインする必要がある。なお、本実験は等温等磁場過程であり、さらに時間測定にあたり試料周辺の熱交換を抑制して発生した潜熱の周囲空間への散逸を小さくすることで、転移進行を意図的に遅くした観測である。AMR 内部で断熱温度変化を生じる際は、msec 程度の転移進行が確認されており²³⁾、今後、AMR サイクルの周波数を増加した際も、転移速度が律速になる危険性は小さい。

Fig. 4 Chronological change in magnetization under fixed magnetic fields in a rectangular-shaped $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ specimen: magnetic-fields direction is parallel (a) and perpendicular (b) to the longitudinal axis of the specimen²²⁾.

4. まとめ

室温磁気冷凍機応用を意識した材料特性について解説した。材料の磁気熱量特性の比較はこれまでも様々な文献で行われているので、本稿では割愛し、各材料の発見後の時間経過にともなう注目度の変遷を、材料の工業利用の視点からまとめた。また、 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 系を中心に、システムとのマッチングを語るためにどのような工夫を施せるかについて数例を示した。現時点では、材料のポテンシャルを活かし切るシステムへの要求と、AMR のポテンシャルを活かし切る材料への要求が、それぞれ具現化して来た段階と思われる。したがって、今後、単なるマネージメントを越えて、システムと材料の開発の両方を実行する研究スタイルが重要になる。

参考文献

- 1) V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr.: "Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$," *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 4494-4496
- 2) O. Tegus, et al.: "Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications," *Nature* **415** (2003) 150-152
- 3) H. Wada and Y. Tanabe: "Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$," *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 3302-3304
- 4) A. Fujita, et al.: "Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides," *Phys. Rev. B* **67** (2003) 104416:1-6
- 5) K. Ullakko, et al.: "Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals," *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1966-1968
- 6) A. Cherechukin, et al.: "Magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ Heusler alloys" *Phys. Lett. A* **326** (2004) 146-151
- 7) R. Kainuma, et al.: "Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation," *Nature* **439** (2006) 957-960
- 8) R. Kainuma, et al.: "Metamagnetic shape memory effect in a Heusler-type $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ polycrystalline alloy," *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 192513:1-3
- 9) T. Krenke, et al.: "Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys," *Nature Mater.* **4** (2005) 450-454
- 10) E.M. Levin, et al.: "Transformations in the $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1.95}\text{Ge}_{2.05})$ alloy induced by the temperature and magnetic-field cycling through the first-order magnetic-martensitic phase transition," *Phys. Rev. B* **63** (2001) 064426:1-10
- 11) M. Nishino, et al.: "Macroscopic nucleation phenomena in continuum media with long-range interactions," *Sci. Rep.* **1** (2011) 162:1-5
- 12) J. Liu, et al.: "Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions," *Nature Mater.* **11** (2012) 620-626
- 13) V. Basso, et al.: "Hysteresis and magnetocaloric effect at the magnetostructural phase transition of Ni-Mn-Ga and Ni-Mn-Co-Sn Heusler alloys," *Phys. Rev. B* **85** (2012) 014430:1-8
- 14) N.T. Trung, et al.: "Determination of adiabatic temperature change in $\text{MnFe}(\text{P},\text{Ge})$ compounds with pulse-field method," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (2010) 015002:1-4
- 15) T. Kawanami, et al.: "Evaluation of active magnetic regenerator with Mn-based compound as magnetic refrigerant," *Proceedings of 6th IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration* (2014) in press

- 16) F. Dotz, et al.: "Establishing the MnFePX family as a product for cooling applications: synthesis, characterization and potential of MnFePSi magnetocaloric material," Proceedings of 6th IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration (2014) in press
- 17) M.D. Kuz'min and M. Richier: "Mechanism of the strong magnetic refrigerant performance of $\text{LaFe}_{13}\text{Si}_x$," Phys. Rev. B **76** (2007) 092401:1-4
- 18) K. Niitsu and R. Kainuma: "Phase equilibria in the Fe-La-Si ternary system," Intermetallics **20** (2012) 160-169
- 19) A. Fujita, D. Matsunami and H. Yako: "Realization of small intrinsic hysteresis with large magnetic entropy change in $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.02})_{13}$ by controlling itinerant-electron characteristics," Appl. Phys. Lett. **104** (2014) 122410:1-4
- 20) A. Fujita, et al.: "Improvement of low-field magnetic entropy change by increasing Fe concentration in solid-state reactive sintered $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$," J. Alloy. Compd. **601** (2014) 158-161
- 21) J. Lyubina, et al.: "Magnetic field dependence of the maximum magnetic entropy change," Phys. Rev. B **83** (2011) 012403:1-4
- 22) H. Yako and A. Fujita: "Influence of demagnetization effect on the kinetics of the itinerant electron metamagnetic transition in magnetic refrigerant $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$," IEEE Trans. Magn. **47** (2011) 2482-2485
- 23) K. Watanabe, et al.: "Feasibility study of high frequency magnetic refrigeration cycle by fast response temperature measurement of magnetocaloric effect of $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$," Proceedings of 6th IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration (2014) in press

藤田 麻哉 1968 年 3 月 17 日生。1992 年東北大学工学部卒業。1997 年同大学院工学研究科博士後期課程（材料物性学専攻）修了。1997 年東北大学大学院工学研究科助手。2002 年同 准教授。2014 年より産業技術総合研究所勤務。磁気物性および磁気機能材料の研究開発に従事。低温工学・超電導学会，日本物理学会，日本金属学会，日本磁気学会会員。博士(工学)。