特 集

磁気冷凍

磁気熱量効果を応用した磁気冷凍技術の常温域への展開

Magnetic Refrigeration Toward Application for Room Temperature Use

齋藤 明子^{*1}, 加治 志織^{*1}, 小林 忠彦^{*1}, 中込 秀樹^{*2}

Akiko T. SAITO, Shiori KAJI, Tadahiko KOBAYASHI, Hideki NAKAGOME

Magnetic refrigeration has been paid much attention with the view of alternating conventional gas-expansion cooling techniques which use some sort of harmful gases such as ozone-depleting (CFC; chlorofluorocarbon), green-house (HCFC; hydrochlorofluorocarbon, HFC; hydrofluorocarbon) toxic (NH_3 ; ammonia) or flammable ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) gases as refrigerant. A concept of the Active Magnetic Regenerator (AMR) cycle and use of magnetocaloric effect at the ferromagnetic transition bring magnetic refrigeration to a successful in room temperature range. We have developed a room temperature magnetic refrigeration apparatus with Halbach-type permanent magnets. The magnitude of magnetic field is 1.1 T at the center of the bore. We have obtained the lowest temperature of 10 degrees below zero, and the maximum temperature span ΔT_{span} of 44.2 K by operating AMR cycle using GdY spheres as the magnetic refrigerant. It needs breakthrough of magnetic field changing mechanism or advanced magnetocaloric materials or feasible high-frequency operation toward the practical use of magnetic refrigeration.

Keywords: magnetocaloric effect, magnetic refrigeration, room temperature, active magnetic regenerative refrigeration, magnetic entropy, permanent magnet.

1 はじめに

現代社会において、冷蔵や冷凍、空調に代表される汎用冷凍技術や、天然ガスの液化・保持、医療用 MRI、磁気浮上列車などを支える極低温生成技術においては、気体の圧縮・膨張サイクルを応用した気体冷凍技術が幅広く利用されている。しかしながら、常温域の汎用冷凍技術では、冷媒気体の環境影響が懸念され、オゾン層保護、地球温暖化対策の観点から、モントリオール議定書及び京都議定書による特定フロン(CFC)や指定フロン(HCFC)の全廃計画、代替フロン(HFC)の段階的削減計画の実施に至っている。最近ではアンモニアやイソブタンなどの自然冷媒への転換も進められているが、これらの実用では安全への万全な配慮が必要となるなど、理想的な冷媒がないのが実状である。超伝導応用を支える極低温生成技術では、作業気体として主にヘリウムなどが利用されており、目下のところ、冷媒気体による地球環境への特段の影響はない。一方、気体冷凍の効率は、一般に、対象温度が低くなるほど低下する。各種冷凍機器の効率は、その対象温度域や生成温度差に依存するものの、冷凍冷蔵庫や冷凍倉庫など零下の温度域を対象とする機器では、空調と同等

の高効率を実現することは原理的に難しく、殊に極低温冷凍機では、汎用冷凍機器に比べてその効率は格段に低い。このように、冷凍技術の分野では、冷媒の環境影響やエネルギー消費の観点から、安全で環境に優しい高効率技術の開発が強く求められている。

磁気冷凍は、気体冷凍とは全く異なる原理の冷凍で、磁性体の磁気熱量効果を利用して低温を創生する技術である。フロン、代替フロンやアンモニアなどの作業気体を必要とせず、その原理から高効率が期待されている。歴史的には、気体冷凍では生成が困難な極低温や超低温を創生する手段として発展してきたが[1-5]、京都会議以降、その常温域への適用検討が進められ、現在では世界中で活発な研究が行われている。

本稿では、磁気冷凍技術の発展と常温域への展開を概観し、筆者らの最近の研究および今後の展望について紹介する。

2 磁気冷凍の原理

一般に、系のエネルギーは、互いに共役な関係にある示強変数と示量変数の積を用いて、 TS , PV , μN , ED , $HB(HM)$ などの総和として表される。ここに、 T , P , μ , E , H は、温度、圧力、化学ポテンシャル、電場、磁場を表わす示強変数であり、 S , V , N , D , B , M は、それぞれエントロピー、体積、モル数、電束密度、磁束密度、磁化を表わす示量変数である。冷凍技

連絡先： 齋藤 明子, 〒212-8582 川崎市幸区小向東芝町1, 株式会社東芝研究開発センター機能材料ラボラトリー,
e-mail: aki.saito@toshiba.co.jp

^{*1} 株式会社東芝 ^{*2} 千葉大学大学院

術は、外場として作用し得る示強変数を制御することで、系のエントロピー（自由度）を制御して低温を生成するものである。

Fig. 1 に、磁気冷凍と気体冷凍の熱サイクルを対比して示した。気体冷凍では圧力という外場によって気体の分子系の運動自由度を制御して温度変化を得るのに対して、磁気冷凍では磁場によって磁性体内部に在るスピン系の状態の自由度を制御して温度変化を得る。即ち、磁場によって磁性体のスピン系の自由度を変化させると、磁性体内部ではスピン系と格子系との間で瞬時にエネルギーのやりとりが生じるため、（固体の系の温度は格子系の振動エネルギーで代表されるので）、磁性体の温度変化が得られる。このように、磁性体に外部から磁場を印加し、断熱状態で磁場を変化させると物質の温度が変化する可逆な現象は磁気熱量効果と呼ばれ古くから知られており、この現象を利用して熱サイクルを構成し低温を生成するものが磁気冷凍である。磁気冷凍において磁性体に磁場を印加・除去するサイクルでは、理想的にはカルノーサイクルを実現できるので、気体の圧縮・膨張サイクルに比べて原理的に高い効率を期待できることが指摘されている[6]。また、冷凍作業物質が磁性体であるため漏洩などの懸念がなく回収・再利用も可能である。さらに、磁性体は極めて高密度な内部自由度を有するエントロピー溜であり、気体冷凍に比べて作業物質の小型化が可能である。

3 磁気冷凍技術の常温域への展開

3.1 磁気冷凍研究の黎明

1881 年、鉄において磁気熱量効果が見い出され、その後、この現象を利用した冷凍が提唱され、1933 年に、

Fig. 1 Schematic model of magnetic refrigeration cycle and gas compression cycle.

Giauque, MacDougall らによって磁気冷凍が初めて実験実証された[2-4, 7]。当初は、極低温域でも比較的大きなスピン自由度を残存する常磁性体に磁場を作用させてスピン系のエントロピー変化を実現し、気体冷凍では困難な極低温や超低温を創生する研究[4, 5]が中心に行われた。しかし、温度の上昇に伴ってスピン系の熱擾乱が増大し、これを抑えるために必要な磁場の大きさも増大するため、数十 K 程度の温度域で常磁性体において冷凍に十分なエントロピー変化を得るためには 10 T を超える非常に高い磁場が必要となるなどの課題があった。その後、超伝導ソレノイド技術の進歩と、磁性体の磁気相転移現象の利用によって、より高い温度域への適用が図られた。強磁性体では、強磁性相転移温度(キュリー温度; T_C)近傍において磁性体内部のスピン間に働く磁氣的相互作用とスピン系の熱擾乱の大きさが同程度となるので、外部から磁場を作用させることによって比較的容易にエントロピー変化を実現することができる。このような強磁性体を磁気冷凍作業物質に用いる場合、適用温度域はそれぞれの磁性体の T_C 近傍に制約されるものの、常温域においても数 T 程度の磁場で十分に大きなエントロピー変化を得ることが可能となる。1975 年、Brown は、 T_C が 294 K の強磁性体 Gd(ガドリニウム)に超伝導磁石による磁場を作用させ、初めて室温域の磁気冷凍を実証した[8]。

3.2 能動的蓄冷型磁気冷凍

前節で示したように、強磁性体の T_C 近傍では、スピン間相互作用の助けにより比較的低い磁場でもエントロピー変化を実現できることから、常温域に T_C を有する磁性体を用いることで磁気冷凍の常温域への適用可能性が見い出された。しかし、実用を念頭に置くと、常温域では磁気熱量効果で得られる温度変化の大きさが極めて小さいという課題がある。これは、極低温では小さな格子比熱が常温域では非常に大きくなるため、磁性体の温度変化における自己消費が相対的に大きくなることに因っている。このような本質的な課題に対する 1 つの解決策として、1982 年に Steyrt, Barclay によって能動的蓄冷型磁気冷凍(AMRR; Active Magnetic Regenerative Refrigeration)の熱サイクルの概念が考案された[9]。AMR 方式は、常温域において磁気熱量効果による大きな温度変化実現の阻害要因となる格子比熱を寧ろ積極的に利用する方法で、磁性体に、磁気熱量効果による磁気冷凍作業に加えて、生成された冷熱を蓄える蓄熱作業を同時に担わせる冷凍方式である。

Fig. 2にAMR方式の熱サイクル過程を模式的に示した。磁気冷凍作業室の内部には、磁性体が熱移送流体の流路を確保できる形態で収納されており、作業室の両端には熱移送流体の流出入口が設けられている。磁気冷凍作業室の外部には磁石が設置され、磁気冷凍作業室に収納された磁性体に磁場の印加・除去を行える構造となっている。次の4つの過程；(I)磁性体に磁場を印加、(II)流体により高温端側に熱を移送、(III)磁性体から磁場を除去、(IV)流体により低温端側に熱を移送、で構成される熱サイクルを繰り返し行うことによって、定常運転状態では磁気冷凍作業室の両端に温度差が生成される。即ち、磁性体の磁気冷凍作業で生成された温熱と冷熱は、熱移送流体の流れによって作業室の両端に交互に振り分けられながら、同時に熱容量の大き

Fig. 2 The AMR cycle: (I) magnetizing, (II) fluid flow from cold to hot, (III) demagnetizing, and (IV) fluid flow from hot to cold.

Fig. 3 Temperature gradient in the stationary state.

な磁性体自身に逐次蓄えられて、定常状態では磁気冷凍作業室内部は温度勾配の大きな熱溜となり、高温端と低温端の間に温度差が生成される。定常運転時の磁気冷凍作業室内部の温度勾配の様子を Fig. 3 に模式的に示した。AMR 方式では、各部位での磁性体の蓄熱効果が熱流方向に積算されるため、常温域での磁気熱量効果による単純な温度変化は小さくとも、磁気冷凍作業室全体では大きな温度差を得ることが可能となり、現在では常温域を対象とした磁気冷凍の有用な方式として広く利用されている。

3.3 常温磁気冷凍研究の拡がり

京都会議で地球温暖化防止への意識が高まるのと時期を同じくして、Zimm, Gschneidner らは、常温域における AMR 式磁気冷凍の 18 ヶ月連続運転を実証した [10, 11]。ここでは、磁気冷凍作業物質として強磁性体 Gd の球状粒子を用いて超伝導磁石で磁場 1.5~5 T を作用させることで、常温域で最大 38℃ の温度差と零下の生成を実験的に実証するとともに、温度差 13℃ の場合に高い冷凍効率 (COP = 15 ; 但し、磁場発生手段への投入パワーを除く) が得られることが示された。このように、常温磁気冷凍技術は、NASA の Brown により先鞭をつけられ、Los Alamos National Lab. の Steyrt, Barclay によって AMR 方式が考案され、Astronautics の Zimm と Iowa univ. の Gschneidner らにより汎用機器への適用可能性が示されるなど、米国の優れた研究によりその基礎が築かれた。特に、Astronautics と Iowa univ. の共同研究で示された高い冷凍効率は、気体冷凍による汎用冷凍機器のそれと比べても大いに魅力的であり、これを契機に常温域を対象とした磁気冷凍研究が世界中に広がった。その後、磁場発生手段として、液体ヘリウムレス超伝導磁石や永久磁石を用いた常温磁気冷凍研究が積極的に行われ、2005 年からは、欧州の冷凍空調学会が主導する室温磁気冷凍国際会議が開催され、研究が大いに活性化している [12-29]。

3.4 高性能な磁気熱量効果材料の研究

強磁性体 Gd に超伝導磁石で 5 T の磁場を作用させた試験において、汎用の気体冷凍技術と比べても遜色のない高い冷凍効率を実現できる可能性が示された。永久磁石を用いれば、磁場発生に寒剤も電力も不要となり、磁気冷凍技術の常温域を対象とした民生機器への応用が期待できる。最近では、常温域において、永久磁石で生成可能な 1 T 程度の磁場の作用によっても

十分に大きなエントロピー変化が得られる高性能な磁気熱量効果材料の研究が精力的に進められている。Gd は、大きな局在スピンを持ち T_C が 294 K (約 21°C) の典型的な強磁性体であり、二次の磁気相転移を室温近傍で具現する最も適した物質といえる。これに対して、一次の磁気相転移機構を用いることで、より低い磁場において大きなエントロピー変化の実現を図る物質系の探索研究が進められており、これまでに、磁気相転移と構造相転移が同時に発現する $Gd_5(Ge, Si)_4$ 系、 $Mn(As, Sb)$ 系、 $MnFe(P, As)$ 系や、大きなスピン揺らぎを起源とする遍歴電子メタ磁性転移を示す $La(Fe, Si)_{13}$ 系などが相次いで提案されている[30-34]。一般に、一次の相転移はヒステリシスを伴うが、 $La(Fe, Si)_{13}$ 系物質における遍歴電子メタ磁性転移では温度ヒステリシスが小さく熱サイクルを構成するのに適しているため、常温磁気冷凍の実用材料候補として期待されている。磁気熱量効果材料研究の詳細については別の解説を参照されたい。

4 最近の研究から

4.1 永久磁石による常温磁気冷凍の原理試験

我々は磁気冷凍技術の民生機器応用を目指して、AMR 方式の熱サイクルの原理部分に注目した基礎的な検討を行った[27, 28]。Fig. 4 に、試作した AMR 原理試験機の概観を示した。磁場発生手段としては、NdFeB 系の永久磁石を用いて Halbach 型磁気回路を構成した。ボア中心における磁場の大きさは約 1.1 T であった。磁気冷凍作業室(AMR-unit)は、内部に 500~850 μm 程度の Gd 系の球状粒子が充填され、上下運動により磁

Fig. 4 Overview of the experimental apparatus of AMR cycle (left), AMR-unit (center), and schematic view of thermal measuring points of AMR-unit (right).

性体に磁場印加・除去の動作を繰り返し行える機構とした。磁気冷凍作業室の磁性体充填率は約 6 割で、空隙には熱移送流体を満たし、ピストン機構により熱移送流体の往復移動動作を可能とした。熱移送流体には純水またはエチレングリコール溶液を用いた。さらに、AMR 方式の熱サイクル動作の様子を調べるために、磁気冷凍作業室の両端および内部の数箇所に熱電対を取り付けて温度変化の様子を測定した。AMR 熱サイクル動作の様子は、サイクル周波数や流体による熱移送条件、磁場の印加・除去と熱移送流体の移動のタイミングなど様々なパラメータ条件により大きく変化する。Fig. 5 に、高温端と低温端との間の生成温度差 ΔT_{span} のサイクル周波数依存性を示したが、0.3 Hz までの低周波数域では生成温度差は周波数にほぼ線形に増大する傾向が見とめられた。このときの環境温度条件は約 19°C であった。Fig. 6 は Gd および GdY 合金の球状粒子 (粒子径 780 μm 程度) を用いた場合について、周波数 0.3 Hz における生成温度差の環境温度依存性を示したものであるが、何れも T_C 近傍の比較的幅広い温度域で大きな温度差が得られることが確認された。さらに、Fig. 7 は生成温度差の粒子径依存性を、ピスト

Fig. 5 Cycle frequency dependence of maximum temperature span ΔT_{span} .

Fig. 6 Maximum temperature span ΔT_{span} as a function of ambient temperature.

Fig. 7 Maximum temperature span ΔT_{span} as a function of particle size.

Fig. 8 Temperature changes of the hot and cold ends with AMR cycle operation.

ンストロークをパラメータに示したものである。実験条件は、周波数 0.4 Hz、環境温度を約 15°C とし、GdY 合金の球状粒子を用いた。生成温度差は粒子径の減少とともに増大し 500 μm 程度で飽和する傾向が見とめられた。これは、粒子径が小さくなるに伴い単位体積当たりの比表面積が増大することで磁性体と熱移送流体との熱交換が促進されることに因るものと考えられる。一方、粒子径が極端に小さくなると圧力損失が増大し性能低下を招くが、500 μm 程度における飽和傾向はこれを反映している可能性が考えられる。このように、AMR 特性は様々なパラメータが複雑に影響しているが、我々は、GdY 合金の球状粒子を用いて、最大温度差 44.2°C、最低到達温度 -10°C を得ることに成功した。Fig. 8 に、AMR 熱サイクル運転に伴う磁気冷凍作業室の両端（高温端と低温端）の温度を運転開始からほぼ定常運転に至るまで測定した結果を示した。また、Fig. 9 に、本実験で用いた Gd および GdY 合金について、磁場 1 T における磁気エントロピー変化の温度依存性を示した。

Fig. 9 Temperature dependence of magnetic entropy changes ΔS_m of Gd and GdY-alloy.

Fig. 10 Model calculation results of temperature changes with AMR cycle operation using (a) Gd material, (b) Gd/Gd-like material.

4.2 AMR サイクルのモデル計算

様々な実験条件での AMR サイクル試験は容易ではなく、また、その特性は種々のパラメータが複雑に影響し最適化は容易ではない。そこで、我々は AMR サイクルのモデル計算による冷凍性能の評価も併せて検討している。詳細については別機会に紹介するが、ここでは、 T_c が異なる（即ち最適動作温度域が異なる）磁性体の積層化について検討した結果について簡単に触れる。Fig. 10 は、(a) Gd 単体を用いた場合と (b) Gd と Gd 様物質の 2 種を積層して用いた場合について、AMR サイクル運転に伴う磁気冷凍作業室内の温度変化の様子の計算結果を示したものである。ここで Gd 様物質とは Gd の T_c を 10°C 低温にシフトした仮想物質である。Gd 単体の場合に比べて、積層した場合には、最低到達温度が 5°C 程度低下し生成温度差が拡大することを示唆する結果が得られた。さらに複数の材料の積層構成についても計算した結果、生成温度差拡大効果が示唆されており、本格的な実験検証が待たれる。

5 結言

多くの先人の研究により常温域を対象とした磁気冷凍の扉が開かれ、今日、汎用の冷凍機器への応用を目指した研究が進められている。本稿では、永久磁石の低い磁場でも常温域で 40℃以上の温度差生成と零下の実現を初めて実験実証したことを報告し、磁気冷凍の一定のポテンシャルを示した。ここでは、磁気冷凍性能について、特に生成温度差に着目したが、実用では、外部から熱負荷を与えた状態で数十度以上の温度差を維持することが要求される。従って、熱負荷と生成温度差の両方を考慮した研究が不可欠である。汎用の冷凍冷蔵庫や空調では、それぞれ数十度の温度差で、数十～100 W 程度、数 kW 程度の冷凍能力が必要であり、無負荷での温度差についても更なる拡大が望まれる。今後の性能向上に向けて、高性能な磁気熱量効果材料の開発や、高磁場の利用、最適動作温度域の異なる複数の材料の積層化、材料形状の適正化による運転周波数高速化などの手法が挙げられる。最近では、定置型の冷凍機器のみならず電車や電気自動車といった乗物における空調にもニーズが広がっており、今後のブレークスルーが望まれる。

謝辞

本研究の一部は、独立行政法人科学技術振興機構 (JST) から受託した革新技術開発研究事業によるものである。

参考文献

- [1] 橋本巍洲, 磁気冷凍と磁性材料の応用, 工業調査会, 1987.
- [2] P. Debye, *Ann. Phys.*, Vol. 81, 1154, 1926.
- [3] W. F. Giauque, *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 49, 1864, 1927.
- [4] W. F. Giauque and I. D. P. MacDougall, *Phys. Rev.*, Vol. 43, 768, 1933.
- [5] D. G. Onn, H. Meyer and J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, Vol. 156, pp. 663-670, 1967.
- [6] 沼沢健則, 低温工学, Vol. 32, 192, 1997.
- [7] E. Warburg, *Ann. Phys.*, Vol. 13, 141, 1881.
- [8] G. V. Brown, *J. Appl. Phys.*, Vol. 47, pp. 3673-3680, 1976.
- [9] J. A. Barclay and W. A. Steyert, *U.S. Patent*, No. 4332135, 1982, *U.S. Patent*, No. 4408463, 1983.
- [10] C. B. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., M. Osborne and I. Anderson, *Adv. Cryog. Engin.*, Vol. 43, pp. 1759-1766, 1998.
- [11] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 200, pp. 44-56, 1999.
- [12] N. Hirano, S. Nagaya, M. Takahashi, T. Kuriyama, K. Ito and S. Nomura, *Adv. Cryog. Engin.*, Vol. 47, pp. 1027-1034, 2002.
- [13] X. Bohigas, E. Molins, A. Roig, J. Tejada and X. X. Zhang, *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 36, pp. 538-544, 2000.
- [14] P. Colt, D. Viallet, F. Allab, A. Kedous-Lebouc, J. M. Fournier and J. P. Yonnet, *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 39, pp. 3349-3351, 2003.
- [15] C. Zimm, A. Boeder, J. Chell, A. Sternberg, A. Fujita, S. Fujieda and K. Fukamichi, *Proceedings of the 1st IIF-IIR Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temp.*, 2005.
- [16] T. Kawanami, *Proceedings of the 2nd IIF-IIR Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temp.*, pp. 23-24, 2007.
- [17] A. Rowe, *Proceedings of the 3rd IIF-IIR Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temp.*, pp. 195-204, 2009.
- [18] M. Balli, O. Sari, C. Mahmed, CH. Besson, PH. Bonhote, D. Duc and J. Forchelet, *Proceedings of the 4th IIF-IIR Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temp.*, pp. 313-322, 2010.
- [19] S. Russek, J. Auringer, A. Boeder, J. Chell, S. Jacobs and C. Zimm, *Proceedings of the 4th IIF-IIR Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temp.*, pp. 339-349, 2010.
- [20] A. Kitanovski, P. W. Egolf and C. Gonin, *Proceedings of the 4th IIF-IIR Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temp.*, pp. 403-413, 2010.
- [21] U. Legait and A. Kedous-lebouc, *Proceedings of the 4th IIF-IIR Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temp.*, pp. 465-475, 2010.
- [22] A. Tura, A. Rowe, D. S. Arnold, T. Burdyny A. Ruebsaat-Trott, S. Shopfer, J. Dikeos and J. Barclay, *Proceedings of the 5th IIF-IIR Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temp.*, pp. 73-87, 2012.
- [23] J. M. Gatti, C. V. Muller, G. Brumpton and P. Haegel, *Proceedings of the 5th IIF-IIR Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temp.*, pp. 341-348, 2012.
- [24] J. A. Lozano, K. Engelbrecht, C. R. H. Bahl, K. K. Nielsen, J. R. Barbosa Jr., A. T. Prata and N. Pryds, *Proceedings of the 5th IIF-IIR Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temp.*, pp. 373-380, 2012.
- [25] S. Jacobs J. Auringer, A. Boeder, J. Chell, L. Komorowski, J. Leonard, S. Russek and C. Zimm, *Proceedings of the 5th IIF-IIR Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temp.*, pp. 421-428, 2012.
- [26] 良知, 岡村, 平野, 長尾, 第 73 回秋季低温工学・超電導学会講演概要集, p. 175, 2005.
- [27] 小林, 加治, 齋藤, 鬼頭, 中込, 第 75 回秋季低温工学・超電導学会講演概要集, p. 112, 2006.
- [28] 小林, 加治, 齋藤, 鬼頭, 中込, 第 79 回秋季低温工学・超電導学会講演概要集, p. 69, 2008.
- [29] 脇, 荒井, 水野, 長嶋, 伊藤, 宮岡, 川南, 第 84 回春季低温工学・超電導学会講演概要集, p. 130, 2011.
- [30] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 78, pp. 4494-4497, 1997.
- [31] H. Wada and Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, pp. 3302-3304, 2001.
- [32] O. Tegus, E. Bruck, K. H. J. Buschow and F. R. de Bore, *Nature*, Vol. 415, pp. 150-152, 2002.
- [33] S. Fujieda, A. Fujita and K. Fukamichi, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, pp. 1276-1278, 2002.
- [34] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa and K. Fukamichi, *Phys. Rev. B*, Vol. 67, pp. 104416, 2003.