

特別賞

L1₀型 FeNi 規則合金薄膜の人工合成と
磁気異方性の研究

～希少元素フリー高性能永久磁石開発への第一歩～

東北大学大学院 工学研究科 知能デバイス材料学専攻
博士後期課程3年（金属材料研究所）

小嶋 隆幸

1. 緒 言

現在、自動車産業や電気電子産業など様々な分野において、「レアメタル」は材料の機能性向上に不可欠な存在となっている。レアメタルとは、簡単に言うと希少であるが産業に必要な金属のことであり、貴金属やレアアース(希土類元素)に代表される。元素資源に乏しい我が国においては、希少元素の使用を大幅に削減もしくは代替するための国家プロジェクトが近年次々に立ち上げられている。特に、2010年の尖閣諸島沖での漁船衝突事件に端を発した中国のレアアース輸出制限措置により、産業界のみならず一般社会にも元素戦略の重要性が広く認識され、代替技術開発の機運が高まっている。そのような中、ハイブリッド自動車や省エネルギー型エアコンの永久磁石モーターなどに使用されているネオジム磁石の脱ディスプレイプロシウム化は、元素戦略上最も重要な研究課題の一つとされている。

ここで、永久磁石の性質について、図1に示す磁化曲線(M-H曲線)を用いて説明する。作製したばかりの磁石材料に磁場(H)を印加していくと、原子一つひとつが持つ「磁気モーメント」が磁場の方向に揃っていく(O→A)。これを「磁化(M)」といい、全ての磁気モーメントが揃うと、磁化はそれ以上増加しなくなる(A→B)。この磁化の値を「飽和磁化(M_s)」という。一旦磁化した永久磁石は、磁場を取り除いても磁化の向きを変えずに保つことができる(B→C)。そこから逆方向に磁場を印加しても磁化の向きは変わらないが、磁場を増大させていくとあるところで磁化の向きが変わり始め(C→D)、ついには磁化がゼロになって(D→E)反転する(E→F)。この磁化がゼロになるときの磁場を「保磁力(H_c)」という。磁石のエネルギー源としての能力は、 $B = M + \mu_0 H$ によって磁化と関係付けられる「磁束密度(B)」

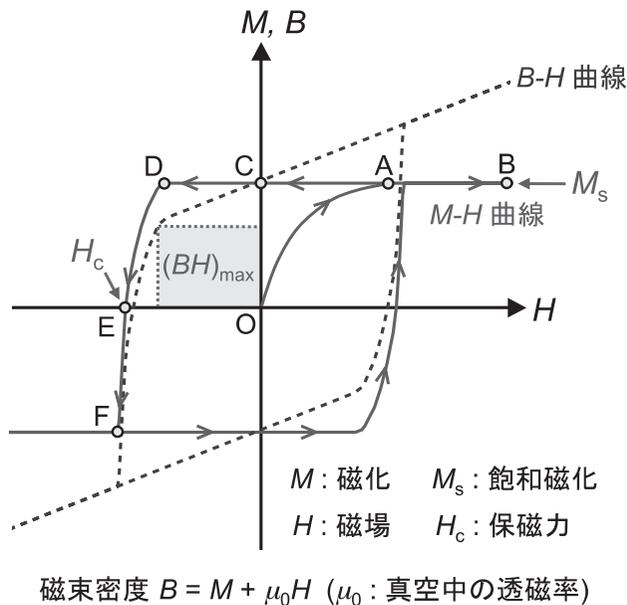


図1 永久磁石の典型的な磁化曲線と物理量

の曲線 (B - H 曲線) の第二象限において、 B と H の積が最大となるときの値 $(BH)_{\max}$ で表される。この性能指数 $(BH)_{\max}$ が大きいほど、活用できるエネルギーが大きいため、極めて大きな $(BH)_{\max}$ を有するネオジム磁石がモーター用永久磁石として重宝されている。

図 1 から理解されるように、大きな $(BH)_{\max}$ を実現するためには、飽和磁化および保磁力を大きくしなければならない。ネオジム磁石の主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は大きな飽和磁化を有する [1]。また、ある一方向に磁化し易い「一軸磁気異方性」を示し、その強さを表す「一軸磁気異方性エネルギー (K_u)」が大きい。 K_u が大きいことは、大きな保磁力を得るための必要条件であるため、微細組織や形状など、保磁力に影響する他の要素を最適化することで、大きな保磁力ひいては大きな $(BH)_{\max}$ を持ったネオジム磁石が実現する。しかしながら、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のキュリー温度 (磁石としての能力を失う温度) は $312\text{ }^\circ\text{C}$ と低いために、温度上昇により保磁力が著しく低下してしまう。この保磁力低下はレアアースのディスプロシウム (Dy) の添加により抑制することができるため、環境温度が $200\text{ }^\circ\text{C}$ に達するハイブリッド自動車のモーターでは 10 wt\% の Dy が添加されている。ただし、地球上の Dy の存在量は同じくレアアースである Nd の 20% 程度であるうえ、そのほぼ全てが中国で産出されているために、今後安定的に調達できる保証は無く、 Dy の使用量低減が強く求められている。このような中、我々はネオジム磁石そのものを代替する材料として L1_0 型 FeNi 規則合金を提案し、将来の実用化へ向けた基礎的な研究を行った。

2. L1_0 型 FeNi 規則合金 ($\text{L1}_0\text{-FeNi}$)

$\text{L1}_0\text{-FeNi}$ は、図 2 に示すような面心正方格子を基本とした L1_0 型構造と呼ばれる結晶構造を有する規則合金である。表 1 に示すように、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に匹敵する飽和磁化および K_u を有する [2]。表 1 の K_u は 40% 程度しか規則化していない試料について測定された値であるため、より規則化させれば K_u はさらに大きくなると期待できる。したがって、 $\text{L1}_0\text{-FeNi}$ でもネオジム磁石と同等の性能を有する永久磁石を作製可能と考えられる。また、キュリー温度が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ より $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上も高いため [3]、高温下でも十分に高い性能を発揮できると考えられる。さらに、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のもう一つの大きな欠点が耐食性の悪さであるのに対し、 $\text{L1}_0\text{-FeNi}$ は良好な耐食性を有すると言われている [4]。このように、 $\text{L1}_0\text{-FeNi}$ は Fe と Ni という安価

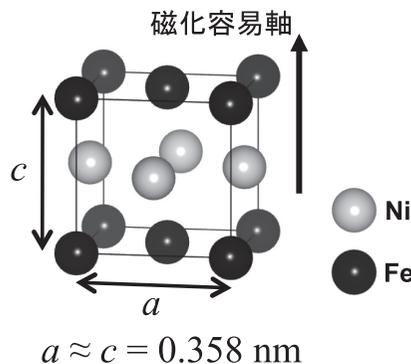


図2 L1_0 型 FeNi 規則合金の結晶構造

表1 L₁₀-FeNi と Nd₂Fe₁₄B の特性

	飽和磁化 [Wb/m ²]	一軸磁気異方性 エネルギー(K_u) [10 ⁶ J/m ³]	キュリー温度 [°C]	耐食性
L ₁₀ -FeNi ^[2,3]	1.6	1.3 (規則度40%程度)	>550	○
Nd ₂ Fe ₁₄ B ^[1]	1.6	4.6	312	×

で資源豊富な元素だけで構成されているにもかかわらず優れた特性を有しており、Dy どころか Nd すら用いずに、ネオジム磁石を凌駕する永久磁石を実現できるポテンシャルを秘めている。また、コンピュータのハードディスクでは、記録を安定に保つために K_u が大きな材料が必要であり、現行の製品では希少で高価な Pt を含む材料が使用されているが、性能的にはこれらも L₁₀-FeNi で代替可能である。

しかしながら、L₁₀-FeNi は作製が難しいために、その基礎物性については十分に調べられていない。L₁₀-FeNi の規則 - 不規則転移温度は 320 °C という低温域に存在し [2,5]、これ以上の温度では規則化は生じず、この温度以下では原子拡散が極めて遅いため規則化に数億年という時間が必要となる [6]。したがって、通常の熱処理のみで L₁₀-FeNi を作製することは不可能であり、自然界では天文学的な時を経て地球上に飛来した鉄隕石中にものみ存在が確認されている。人工的にはいくつかの手法で作製されているが、単結晶の作製および磁気異方性の評価に成功した例は Paulevé らによる約半世紀前の報告だけであり (表 1 の値)、原子炉内で中性子を照射しながら磁場中で熱処理を行うという非常に大がかりな方法で作製されている [2]。

3. 研究目的とアプローチ

我々は、L₁₀-FeNi の優れた特性に着目し、永久磁石への応用を目指すことにした。その第一歩である本研究の目的は、L₁₀-FeNi 永久磁石の開発指針を構築するため、単結晶試料を作製し基礎的な物性を詳細に調べることである。

それでは、実験室レベルの環境で高品位の L₁₀-FeNi 単結晶を作製するにはどのようにすればよいか。我々は、L₁₀-FeNi が図 2 に示したように Fe と Ni の原子面が磁化容易軸である *c* 軸方向に交互に積層した構造であることに着目し、Fe と Ni を一原子層ずつ交互に蒸着することにより、薄膜での単結晶作製を試みた。この手法では、これまでに L₁₀-FeAu や hcp-CoRu などの自然界に存在しない合金が作製されており [7,8]、L₁₀-FeNi も作製可能であると期待できる。

4. 試料作製

試料作製には図3に示すような分子線エピタキシー装置を用いた。電子ビームもしくは抵抗加熱により原料を加熱し蒸発させ、上方に配置した基板上に原子を堆積させる。装置内は超高真空に保たれているため、蒸発原子は飛行を残留ガスに妨げられることなく基板へと到達する。蒸着源もしくは基板付近に設置した水晶振動子を介した膜厚計により蒸着レートをリアルタイムで計測することができ、これを監視しながら蒸着源および基板直下のシャッターを開閉することで、1原子層単位での蒸着を精密に制御することができる。また、反射高速電子回折(RHEED)により蒸着中の表面回折像をモニタリングでき、薄膜成長の様子を確認することができる。基板の裏側にはヒーターが設置されており、成長時の基板温度制御および薄膜の熱処理を行うことができる。

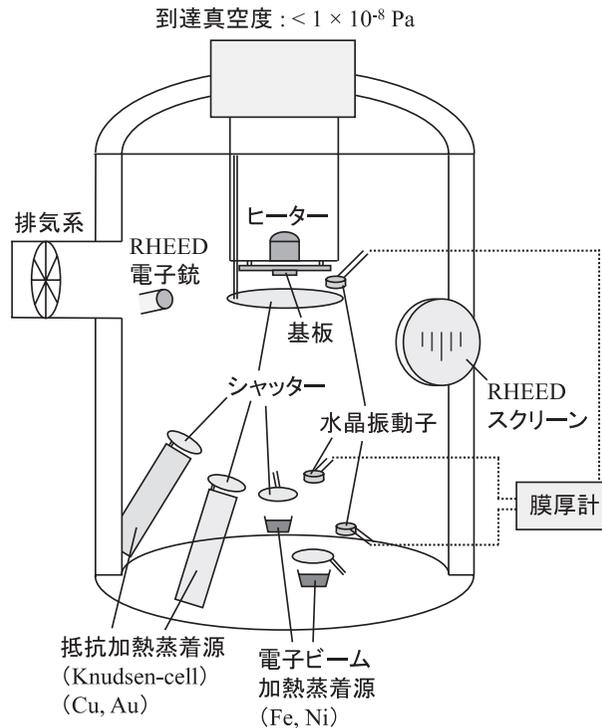


図3 本研究で使用した分子線エピタキシー装置の概略図

良質な単結晶薄膜を作製するためには、表面が平坦で $L1_0$ -FeNi と格子定数が近い下地の上に蒸着を行う必要がある。我々は Au-Cu-Ni 合金バッファ層を MgO(001) 基板上に作製し、 $L1_0$ -FeNi 成長の下地とした。 $L1_0$ -FeNi の a 軸の格子定数は 0.358 nm であり [9]、Cu は比較的近い格子定数 (0.362 nm) を有するが平坦な表面を得るのが困難である。そこで、平坦な表面を形成しやすい Au を少量添加することで表面平坦化を図った。しかしながら、Au は格子定数が大きく (0.408 nm)、添加により $L1_0$ -FeNi との格子ミスマッチが増大するため、これに格子定数の小さな Ni (0.352 nm) も添加することで格子ミスマッチ増大を抑えた。 $L1_0$ -FeNi

の磁気特性評価のため、Niの添加量はAu-Cu-Niバッファ層が強磁性とならない範囲とした。予備実験により、 $Au_6Cu_{51}Ni_{43}$ の組成において磁気特性の良いFeNi薄膜が得られることがわかった。

本研究で作製した試料の膜構造の典型例を図4に示す。洗浄したMgO(001)基板を装置内に導入し、570℃に加熱し清浄表面を得た後、80℃でFe(1nm)、Au(20nm)を成長した。さらに500℃でCu(50nm)を成長することにより、CuとAuを合金化させ原子レベルで平坦な Cu_3Au 層を得た。この上に100℃で $Au_6Cu_{51}Ni_{43}$ バッファ層を三元同時蒸着により成長した。最後にFeおよびNiを1原子層ずつ交互に蒸着し、FeNi単結晶薄膜を作製した。

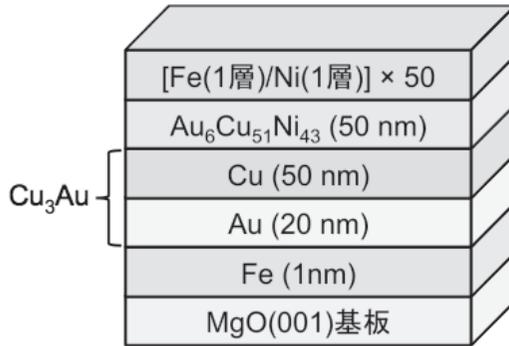


図4 本研究で作製した試料の膜構造の典型例

5. $L1_0$ -FeNi 薄膜の構造評価 [10,11]

RHEEDによる表面観察により、全ての層がエピタキシャル成長し、単結晶薄膜が得られていることを確認した。1例として、図5に $Au_6Cu_{51}Ni_{43}$ バッファ層および190℃でFeと

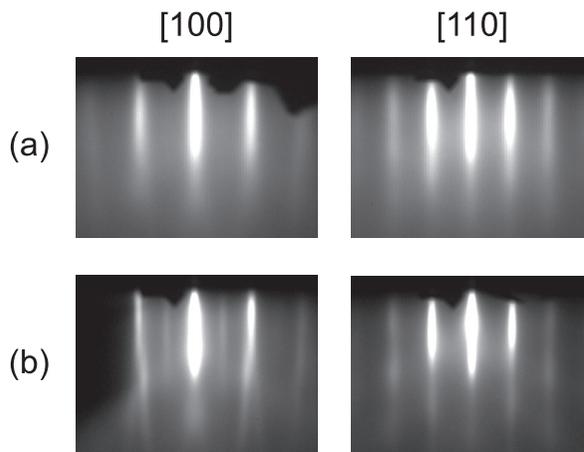


図5 (a) $Au_6Cu_{51}Ni_{43}$ バッファ層、(b) FeNi 薄膜表面のRHEED像。
電子線の入射方向は、[100](左列)および[110](右列)方向。

Ni を 50 原子層ずつ積層した薄膜表面の RHEED 像を示す。双方において、面心正方格子の (001) 面で見られるストリークパターンが観測されており、エピタキシャル成長していることがわかる。

次に、この FeNi 薄膜が規則化した $L1_0$ 構造を有しているかを調べるため、X 線回折測定を行った。 $L1_0$ 構造が形成している場合、不規則構造では現れない「超格子ピーク」が観測される。この超格子ピークの強度は Fe と Ni の X 線に対する散乱能の差の 2 乗に比例するが、散乱能は原子番号に比例するため、原子番号が非常に近い Fe と Ni の組み合わせでは、強度が極めて微小となる。そのため、実験室レベルでの X 線回折装置では超格子ピークがバックグラウンドに埋もれて観測できない。この問題を解決するために、我々は、大型放射光施設

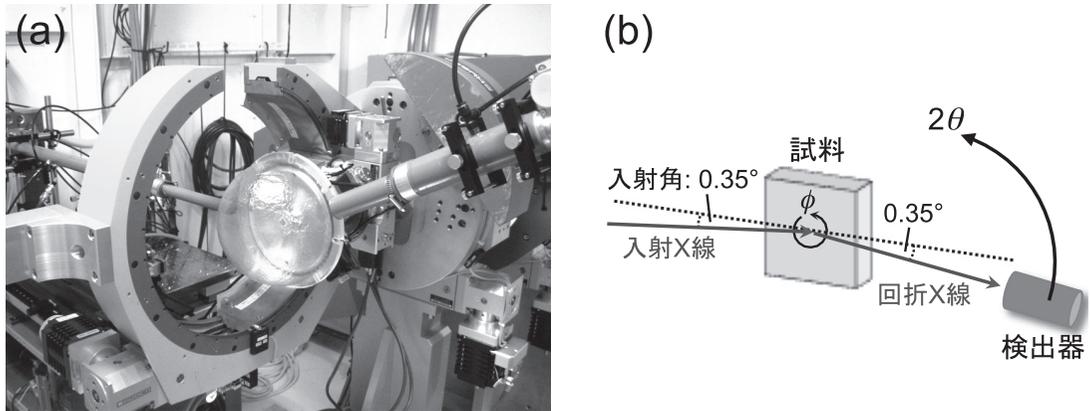


図6 (a) 本研究で使用した SPring-8 (BL46XU) の X 線回折装置、
(b) 斜入射面内回折測定 ($\phi - 2\theta$ スキャン) の模式図

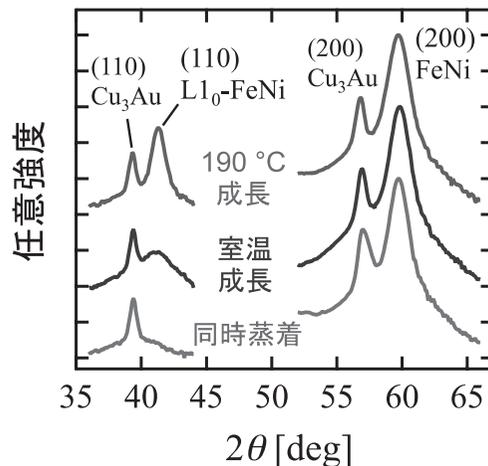


図7 Fe と Ni を同時蒸着、室温で交互成長、190 °C で交互成長した試料の面内 X 線回折パターン

設 SPring-8 の高輝度放射光の利用により強度を確保し、X 線の入射角を 0.35° という低角に固定することでバッファ層からの回折を極力抑えた「斜入射面内回折測定」を行った (図 6)。回折パターン of 1 例を図 7 に示す。

図 7 において、Fe と Ni を同時に蒸着して意図的に不規則構造にした試料では (110) $L1_0$ -FeNi 超格子ピークが全く観測されていないが、交互積層した試料では超格子ピークが明瞭に観測され、 $L1_0$ -FeNi が形成していることがわかる。そのピーク強度は室温成長試料よりも 190°C 成長試料の方が大きくなっており、加熱により規則化が促進していることがわかる。規則化の度合いは次式の「長距離規則度 (S)」で表され、超格子ピークと基本ピークの積分強度比 (I_{110}/I_{200}) から求められる。

$$S = \sqrt{\frac{[I_{110}/I_{200}]_{\text{observed}}}{[I_{110}/I_{200}]_{\text{calculated}}^{S=1}}} \quad (1)$$

分母は完全に規則化した場合の理論値であり、そのような完全結晶が得られた場合 $S = 1$ となるが、図 7 の 190°C 成長試料の規則度は 0.46 と算出され、全体的に 50% 程度規則化した $L1_0$ -FeNi 薄膜が得られていることがわかった。

6. $L1_0$ -FeNi 薄膜の磁気異方性 [10]

作製した試料について、超伝導量子干渉磁束計 (SQUID) を用いた磁化測定を行った。外部磁場を膜面内方向に印加した場合と膜面垂直方向に印加した場合の磁化曲線を図 8 に示す。

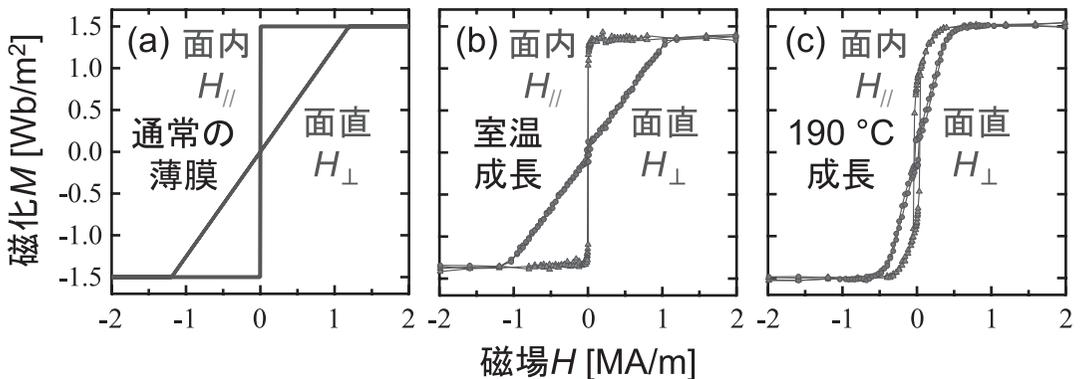


図 8 面内磁場 (H_{\parallel}) および面直磁場 (H_{\perp}) 印加時の磁化曲線。(a) 通常の薄膜における典型例 (計算値)、(b) 室温および (c) 190°C で成長した FeNi 試料の測定値

薄膜試料の場合、膜面垂直方向の厚さが nm オーダーであるのに対して、面内方向の寸法が mm オーダーであるため、形状の効果により面直方向に磁化し難い性質があり、磁化曲線は図 8(a) のようになる。磁化させるために必要なエネルギーは次式で表される。

$$\text{磁化に必要なエネルギー} = \int H dM \quad (2)$$

(2) 式から、図 8(a) では面内に磁化させる場合はエネルギーがほとんど必要無いのに対し、磁化を面直方向に飽和させる場合は大きなエネルギーが必要であることがわかる。図 8(b) の室温成長試料では図 8(a) と同じような曲線となっているが、図 8(c) の 190 °C 成長試料では面内磁化に要するエネルギーが増大し、面直磁化に要するエネルギーが小さくなっていることがわかる。これは、形状の効果とは逆方向、即ち面直方向に磁化し易い新たな磁気異方性が生じたことを意味している。その磁気異方性とは即ち、L1₀-FeNi という結晶そのものが示す一軸磁気異方性である。したがって、その一軸磁気異方性エネルギー (K_u) は、次式から求めることができる。

$$K_u = \int H_{//} dM + \left\{ \left(\int H_{\perp} dM \right)_{\text{Fig. 8(a)}} - \int H_{\perp} dM \right\} \quad (3)$$

ここで、 $H_{//}$ および H_{\perp} は面内および面直方向の磁場である。 K_u を算出したところ、図 8(b) の室温成長試料の K_u は誤差レベルの小さな値だったのに対し、図 8(c) の 190 °C 成長試料の K_u は $7.0 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ という大きな値となった。また、飽和磁化は 1.5 Wb/m^2 であった。L1₀ 構造に規則化することにより大きな磁気異方性が発現することが確かめられた。なお、図 8(c) の保磁力は小さいが、これは分子線エピタキシーで作製した欠陥の少ない高品位な連続膜だからであり、実際にバルク永久磁石を作製した場合の保磁力には対応しない。

7. 磁気異方性と規則度の関係 [10]

L1₀-FeNi の基礎物性として、規則度に対して磁気異方性がどのように変化するかを調べることは重要である。その結果から、完全に規則化した場合に最大でどの程度の磁気異方

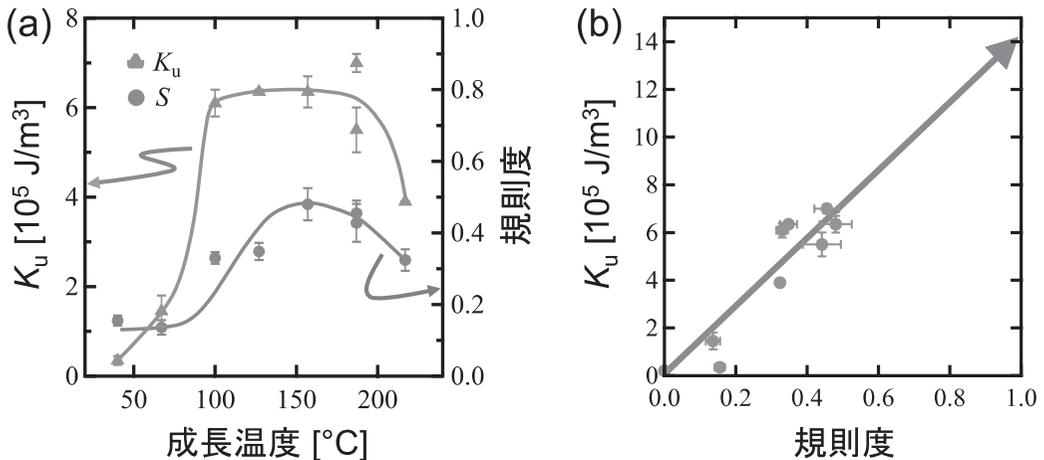


図9 (a) 成長温度に対する K_u および規則度の変化、(b) K_u と規則度の関係。

性が発現するのかを推察することができる。我々は FeNi 薄膜の成長温度を制御することで規則度を変化させ、磁気異方性との関係を調べた。図 9(a) に成長温度に対する K_u および規則度の変化を示す。低温では K_u も規則度も小さいが、100 °C 以上になると値が急激に増大している。温度が高くなることにより、原子拡散が活発になり規則化が促進された結果、 K_u も増大したものと考えられる。220 °C で K_u および規則度が減少しているのは、温度が高過ぎてバッファ層との相互拡散が生じ、FeNi 層の構造が乱れたためであると考えている。図 9 (a) の試料の K_u を規則度に対してプロットすると図 9(b) のような結果となった。 K_u が規則度に対して単調に増大していることがわかる。大雑把に直線で外挿すると、完全に規則化させることで K_u が $1.4 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ に達し得ることがわかった。一方、最近の理論計算によると $L1_0$ -FeNi の K_u は規則度の 1.8 ~ 1.9 乗に比例して増大することが予測されており [12]、高規則度領域では図 9(b) の直線よりも大きな K_u が得られる可能性がある。本実験結果は、高規則度の $L1_0$ -FeNi を用いることにより高 K_u で高保磁力の永久磁石を実現可能なことを示唆している。

8. 磁気特性と組成の関係

合金組成はその磁性や相安定性に影響を与える。したがって、特性の良い $L1_0$ -FeNi 永久磁石を開発するために、Fe と Ni の組成比と磁気特性との関係を明らかにしておく必要がある。そこで、Fe を $(1-x)$ 原子層、Ni を $(1+x)$ 原子層ずつ交互に蒸着することにより、全体の組成を変化させた Fe-Ni 薄膜を作製し、磁気特性の組成依存性を調べた。 x は -0.2 から +0.4 まで変化させ、 $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ から $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$ の組成範囲の試料を作製した。図 10 に K_u 、飽和磁化および規則度の組成依存性を示す。 K_u および飽和磁化は Fe リッチ側で大きく、それぞれ $9.3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ および 1.85 Wb/m^2 という最大値が $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ において得られた。一方、規則度は $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ において最大となり、化学量論組成からずれると規則度が低下した。したがって、Fe リッチ側での K_u の増大には規則度の変化は寄与しておらず、Fe 量の増加そのものが原因であると考えられる。我々が行った X 線磁気円二色性の実験 [13] および最近の理論計算 [14] も、 $L1_0$ -FeNi の K_u は主に Fe が担っていることを示唆しており、これらの研究と本実験結果は良く整合している。以上のことから、 K_u と飽和磁化を大きくし、永久磁石としての特性を向上させるためには、組成を Fe リッチにすることが有効であることが明らかとなった。

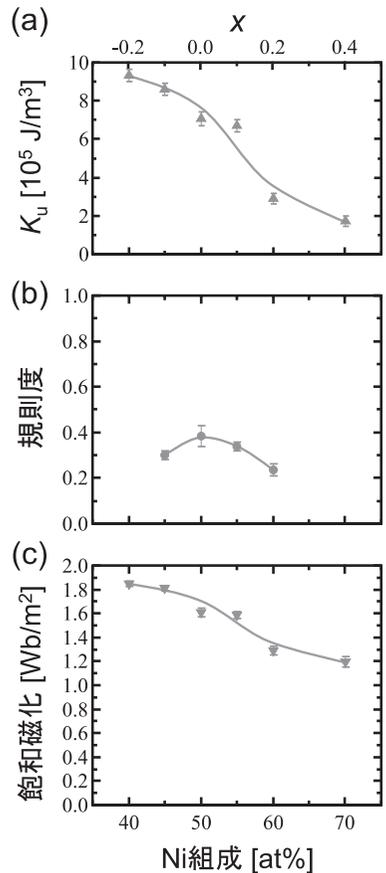


図10 (a) K_u 、(b) 規則度、(c) 飽和磁化の組成依存性

9. まとめと今後の展望

1 原子層ずつ交互に蒸着する方法で $\text{L1}_0\text{-FeNi}$ 単結晶薄膜を作製することに成功した。SPring-8 の高輝度放射光の利用により、 $\text{L1}_0\text{-FeNi}$ の構造を精密に評価することができた。組成を Fe リッチにすることで磁気特性を向上させられることを見出し、 K_u を $9.3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 、飽和磁化 (M_s) を 1.85 Wb/m^2 まで増大させることができた。今回作製した試料の規則度は 50% 程度に留まったが、 K_u が規則度に対して単調に増大することを明らかにし、規則度を向上させることによりさらに大きな K_u を実現できる可能性を示した。以上のように、 $\text{L1}_0\text{-FeNi}$ 永久磁石の開発指針構築に有益な知見を得ることができた。

将来的に永久磁石として実用化するためには、大きな K_u を活かして高い保磁力 (H_c) を実現しなければならない。保磁力は磁性粒子のサイズにより変化し、永久磁石開発において結晶粒の微細化は保磁力向上のためのキーププロセスとなっている。直径 10 nm 程度まで小さくした孤立粒子の場合、理想的には $H_c = 2K_u/M_s$ となり、本実験の最高値 $K_u = 9.3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 、 $M_s = 1.85 \text{ Wb/m}^2$ を用いると $H_c = 1.0 \text{ MA/m}$ と見積もられる。このように $H_c > M_s/2\mu_0$ ($= 0.74 \text{ MA/m}$) の場合、理論的に達し得る $(BH)_{\max}$ の限界値は $M_s^2/4\mu_0$ であり、本試料では $(BH)_{\max} = 680 \text{ kJ/m}^3$ となる。この値はネオジム磁石の実験値 ($\sim 474 \text{ kJ/m}^3$ [15]) および理論限界 (510 kJ/m^3) よりも大きい。現実の磁石では、結晶粒の微細化、磁氣的孤立化、サイズと形状の均一化および耐酸化が完全ではないため理想の H_c は得られないが、 K_u を向上させれば、 H_c が理想値より小さくなくても $H_c > M_s/2\mu_0$ を満たし、理論限界に近い $(BH)_{\max}$ を引き出すことができると考えられる。 $\text{L1}_0\text{-FeNi}$ の K_u は規則化によりさらに向上する余地があるため、将来的にネオジム磁石と同等以上の永久磁石を実現することは不可能ではないと考えている。

当初は、産業応用を目指して $\text{L1}_0\text{-FeNi}$ の研究を行なっているグループは我々以外に見当たらなかったが、最近は産学の様々なグループが研究に参入してきている。日本国内のみならず世界的にも注目を集めており、米国では永久磁石応用を目指したプロジェクトがスタートしている [16]。このように、研究開発競争が活発化することにより研究が急速に進展し、 $\text{L1}_0\text{-FeNi}$ 永久磁石が実用化されることを期待している。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導を賜りました東北大学金属材料研究所の高梨弘毅教授および水口将輝准教授に心より感謝申し上げます。また、共同研究においてお世話になった多くの関係者の方々に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] T. Klemmer, D. Hoydick, H. Okumura, B. Zhang, and W. A. Soffa, *Scripta Metall. et Mater.* **33** (1995) 1793.
- [2] J. Paulevé, D. Dautreppe, J. Laugier, and L. Néel, *J. Phys. Radium* **23** (1962) 841; L. Néel, J. Paulevé, R. Pauthenet, J. Laugier, and D. Dautreppe, *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 873; J. Paulevé, A. Chamberod, K. Krebs, and A. Bourret, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 989.
- [3] P. Wasilewski, *Phys. Earth Planet. Inter.* **52** (1988) 150.
- [4] M. Kotsugi, private communication.
- [5] M. Uehara, J. Gattacceca, H. Leroux, D. Jacob, C. J. van der Beek, *Earth Planet. Sci. Lett.* **306** (2011) 241.
- [6] R. B. Scorzelli, *Hyperfine Interactions* **110** (1997) 143; M. Kotsugi *et al.*, *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 013001.
- [7] K. Takanashi, S. Mitani, M. Sano, H. Fujimori, H. Nakajima, and A. Osawa, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 1016.
- [8] K. Himi, K. Takanashi, S. Mitani, M. Yamaguchi, D. H. Ping, K. Hono, and H. Fujimori, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1436.
- [9] J. F. Albertsen, *Physica Scripta*, **23** (1981) 301.
- [10] T. Kojima, M. Mizuguchi, T. Koganezawa, K. Osaka, M. Kotsugi, and K. Takanashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 010204.
- [11] M. Mizuguchi, T. Kojima, M. Kotsugi, T. Koganezawa, K. Osaka, and K. Takanashi, *J. Magn. Soc. Jpn.* **35** (2011) 370.
- [12] Y. Kota and A. Sakuma, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 084705; Private communication with Y. Kota.
- [13] M. Kotsugi, M. Mizuguchi, S. Sekiya, M. Mizumaki, T. Kojima, T. Nakamura, H. Osawa, K. Kodama, T. Ohtsuki, T. Ohkochi, K. Takanashi, and Y. Watanabe, *J. Magn. Magn. Mater.* **326** (2013) 235.
- [14] Y. Miura, S. Ozaki, Y. Kuwahara, M. Tsujikawa, K. Abe, and M. Shirai, *J. Phys.: Condens. Matter* **25** (2013) 106005.
- [15] 播本大祐, 松浦裕, 日立金属技報 **23** (2007) 69.
- [16] ARPA-E project, program for Rare Earth Alternatives in Critical Technologies, “Iron-Nickel-Based Supermagnets,” <http://arpa-e.energy.gov/?q=arpa-e-site-page/view-programs>