



## Fe-Co 薄膜の bct 構造と一軸磁気異方性の V-N 添加量依存性

### bct structure and uniaxial magnetic anisotropy of Fe-Co films with V-N added

村上知優・長谷川崇<sup>†</sup>

秋田大学理工学部物質科学科, 秋田市手形学園町 1-1 (〒010-8502)

C. Murakami, T. Hasegawa<sup>†</sup>

Department of Material Science, Akita Univ., 1-1 Tegata Gakuen-machi, Akita City 010-8502, Japan

In this study, the effect of adding V-N to Fe-Co on the body-centered tetragonal (bct) structure and uniaxial magnetic anisotropy ( $K_u$ ) was investigated. Fe-Co-N films were prepared with 10 at.% and 20 at.% of V added. In the case of the sample with 10 at.% of V and a thickness of 20 nm, a maximum  $K_u$  of  $0.9 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> was obtained at an axial ratio ( $c/a$ ) of 1.12. On the other hand, in the sample with 20 at.% of V, a maximum  $K_u$  of  $1.1 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> was obtained at  $c/a = 1.14$ , and the maximum  $K_u$ -value was larger than that of the sample with 10 at.% of V. In thick films with a thickness of 100 nm, both a bct structure and a large  $K_u$ -value of  $10^7$  erg/cm<sup>3</sup> were obtained at a V content of 20 at.%. The results of adding 20 at.% of V to Fe-Co-N could be important to developing FeCo-based magnetic materials with a bct structure for permanent magnet applications.

**Keywords:** FeCo, body-centered tetragonal, hard magnetic material, magnetic anisotropy

#### 1. はじめに

FeCo は室温で体心立方構造 (bcc) をとり, 全遷移金属合金中で最大の飽和磁化 ( $M_s$ ) と 1000 °C 近い高キュリー温度を有しているながら, 一軸磁気異方性 ( $K_u$ ) が極めて小さい軟磁性材料として知られる. そのため仮に大きな  $K_u$  が誘起されれば, 非常に強力な永久磁石として活用できる可能性をもつ材料である. そのような中, 2004 年に第一原理計算によって, 規則構造 (CsCl 型) を有する FeCo の軸比 ( $c/a$ ) を 1.2 程度にして体心正方晶 (bct) 化させれば,  $10^8$  erg/cm<sup>3</sup> 台の高い  $K_u$  が誘起されることが理論予測された<sup>1)</sup>. またこれまでに, 次に示す実験的な実証もいくつか報告されている.

数原子層の FeCo 極薄膜を用いた実験では, 適切な下地層と FeCo 層との間の格子定数のミスフィットに由来して生じる応力に起因した格子定数の変化により, 実際に bct 構造が形成され,  $10^7$  erg/cm<sup>3</sup> 台の高い  $K_u$  が誘起されることが報告されている<sup>2)</sup>. また Fe-Co への第三元素添加の実験では, 置換型元素 Al, Ti, V 等と侵入型元素 C, N 等の複合添加により, bct 構造と高  $K_u$  が両立することが報告されている<sup>3-5)</sup>. なかでも置換型元素 V を 10 at.% 程度添加した Fe-Co に対して, 侵入型元素 N を数 at.% 複合添加した場合には, 膜厚 ( $d$ ) が 20 nm 程度までは  $c/a = 1.2$  程度の理想的な bct 構造が得られることがわかっている<sup>2,6)</sup>. しかしながらこの場合には, 膜厚が 100 nm 程度に厚膜化すると,  $c/a = 1.1$  程度に格子緩和してしまうことが報告されている. このような中で, V を 10 at.% 以上添加した Fe-Co の結晶構造や磁気特性については, 未だ明らかになっていない.

そこで本研究では, V を 20 at.% 添加した Fe-Co に対する N の添加効果を詳細に調べた. 次いで将来のバルク化に資することを目的に, 膜厚が 100 nm 以上の厚膜状態において bct 構

造が維持されるかどうかの検証を行った.

#### 2. 実験方法

試料作製には超高真空多元マグネトロンスパッタリング装置 (到達真空度  $\sim 10^{-7}$  Pa) を用いた. 基板は MgO (100) または SrTiO<sub>3</sub> (STO) (100) を用いた. MgO 基板には, 基板加熱温度 300 °C で Rh ( $t = 20$  nm) 下地層を成膜し, 次いで基板加熱温度 200 °C で Fe-Co-V-N ( $t = 20$  nm) 磁性層を, 次いで室温で SiO<sub>2</sub> ( $t = 5$  nm) 酸化防止キャップ層を成膜した. STO 基板には, 直上に磁性層, 次いでキャップ層を成膜した. また, Fe-Co に対する N 添加量は Ar ガスと N<sub>2</sub> ガスの混合比で制御し, 混合ガスの全圧力は 0.3 Pa として, N<sub>2</sub> ガスの分圧を 0-0.045 Pa で変化させた. Fe-Co-V の組成分析には電子線プローブマイクロアナライザーを使用した. 試料の組成は標準試料 (Mg, Al, Si, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Cd, W, Au, ZrO<sub>2</sub>, フェラデーカップ) を用いて校正し, ZAF 法により算出した. また, Fe-Co-V-N の組成分析には X 線光電子分光法 (XPS) を用いた. 装置は標準試料 (Cu, Ag, Au) を用いて校正した. AlK $\alpha$  線源を用いて, Fe 2p, Co 2p, V 2p, N 1s ピークを測定し, 相対感度因子法によって組成比を決定した. 磁気特性の評価には試料振動型磁力計 (VSM) を用いた. 結晶構造の解析には, 散乱ベクトルが薄膜面内に向いている薄膜 X 線回折法 (In-plane XRD,  $2\theta_x$ - $\Phi$  法), および散乱ベクトルが膜面に対して垂直に向いている粉末 X 線回折法 (Out-of-plane XRD,  $2\theta$ - $\theta$  法) を用いた. X 線源にはどちらも CuK $\alpha$  を用いた.

#### 3. 実験結果と考察

##### 3.1 V 添加が Fe-Co の結晶構造に与える影響

V-N 複合添加の調査に先立ち, Fe-Co に対する V のみの添加効果を調べるために, 次の膜構成の試料を作製した: MgO (100) sub./Rh ( $t = 20$  nm)/(Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>1-y</sub>V<sub>y</sub> ( $t = 20$  nm)/SiO<sub>2</sub>

Corresponding author: T. Hasegawa  
(e-mail: takashi@gipc.akita-u.ac.jp).

( $t = 5$  nm). ここで, Rh と FeCo の格子不整合率は  $(a_{\text{FeCo}} - a_{\text{Rh}}/\sqrt{2})/a_{\text{FeCo}} \approx 0.05$  である. 先行研究を踏まえると, V 添加量 ( $y$ ) が 0.1 では, Fe-Co-V の膜厚が 5 nm を超えると格子緩和が生じて  $c/a \approx 1.0$  の bcc 構造に戻ることを報告されている<sup>7,8)</sup>.

Fig. 1 は, MgO sub./Rh (20 nm)/FeCo<sub>1-y</sub>V<sub>y</sub> (20 nm)/SiO<sub>2</sub> (5 nm) の In-plane XRD と Out-of-plane XRD の結果から, 格子定数  $a$  と  $c$  をそれぞれ算出し, 軸比  $c/a$  を求め, それを V 添加量  $y$  に対してプロットした図である. エラーバーは XRD ピークの半値幅をとっている.  $y < 0.2$  においては, FeCo の元々の安定構造である  $c/a = 1.0$  付近の bcc 構造をとっているのに対し,  $y = 0.2$  において急激に  $c/a = 1.25$  の bct 構造に変態している. ここでは侵入型元素 (C, N 等) は何も添加していないにも関わらず bct 構造が形成されていることから, これは Rh 下地層と FeCo 初期成長層との間の格子ミスフィットに由来する格子歪みの効果が, 膜厚 20 nm の膜表面にまで及んでいることが原因と考えられる. 先述の通り,  $y = 0.1$  の先行研究では,  $t > 5$  nm の範囲において格子緩和が十分に生じていた<sup>7,8)</sup>. それに対し  $y = 0.2$  の本試料では,  $t = 20$  nm においても格子緩和が完了していないことになる. このことから, Fe-Co への 20 at.% 程度の V の多量添加は, 10 at.% 程度の V 添加に比べて, FeCo の格子変形を促進する効果があると考えられる.

### 3.2 V と N の複合添加が Fe-Co に与える影響

次に, Fe-Co に対して 20 at.% の V を添加した試料に対し, 侵入型元素である N を複合添加した際の効果を検証するために, 次の膜構成の試料を作製した: STO (100) sub./((Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>1-y</sub>V<sub>y</sub>)<sub>100-x</sub>N<sub>x</sub> ( $t = 20$  nm)/SiO<sub>2</sub> ( $t = 5$  nm). ここで STO 基板を用いて Rh 下地層を用いなかった理由は, STO と FeCo の格子不整合率が  $(a_{\text{FeCo}} - a_{\text{STO}}/\sqrt{2})/a_{\text{FeCo}} \approx 0.03$  であり, Rh との組み合わせよりも格子ミスフィットが小さいので, 下地層の効果がより低減し, N 添加の本来の効果が調べやすいと考えたことによる. Fig. 2(a), (b) と Fig. 3(a), (b) はそ

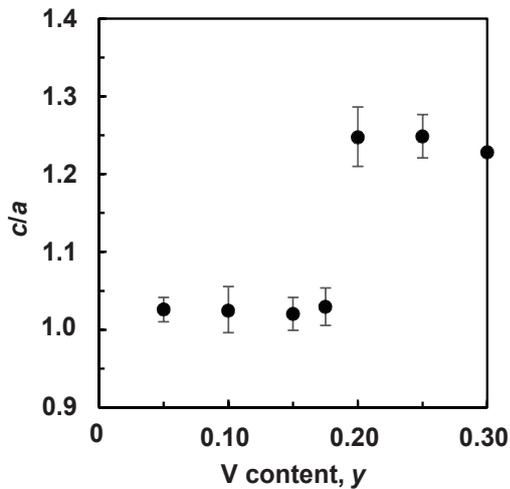


Fig. 1 V content ( $y$ )-dependence of  $c/a$  of MgO sub./Rh ( $t = 20$  nm)/((Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>1-y</sub>V<sub>y</sub>) ( $t = 20$  nm)/SiO<sub>2</sub> ( $t = 5$  nm) continuous films.

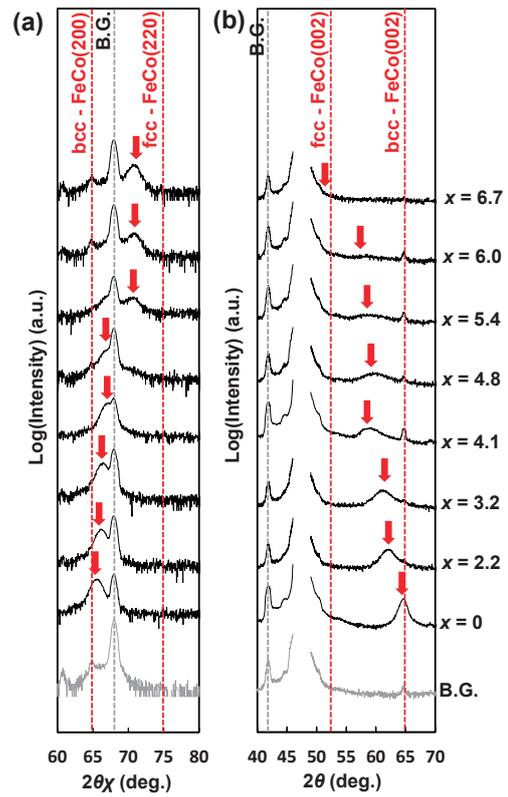


Fig. 2 (a) In-plane XRD and (b) out-of-plane XRD patterns for STO sub./((Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.9</sub>V<sub>0.1</sub>)<sub>100-x</sub>N<sub>x</sub> ( $t = 20$  nm)/SiO<sub>2</sub> ( $t = 5$  nm) continuous films.

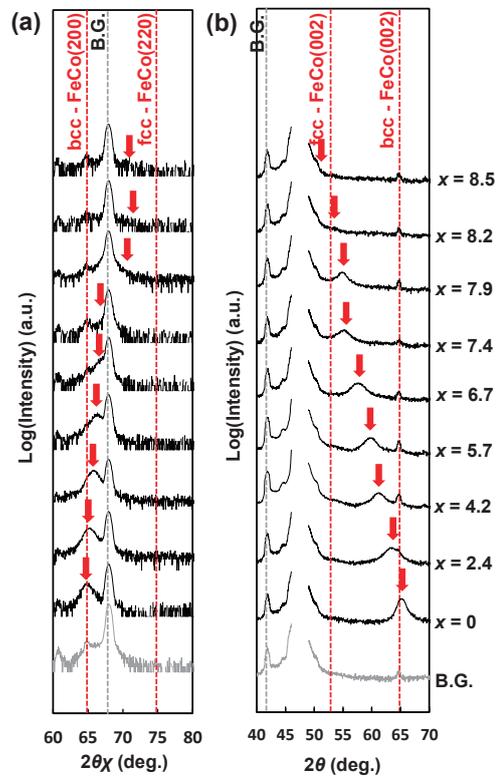
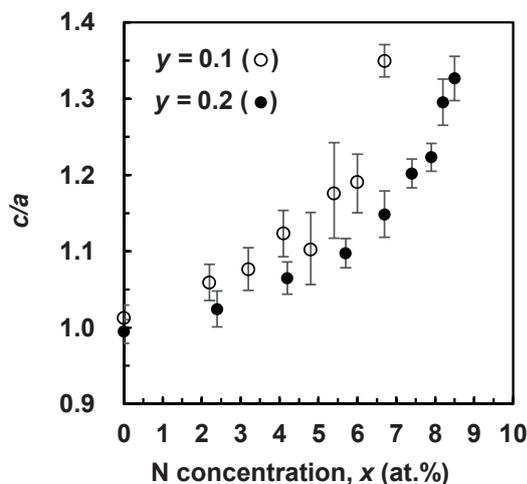


Fig. 3 (a) In-plane XRD and (b) out-of-plane XRD patterns for STO sub./((Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.9</sub>V<sub>0.2</sub>)<sub>100-x</sub>N<sub>x</sub> ( $t = 20$  nm)/SiO<sub>2</sub> ( $t = 5$  nm) continuous films.

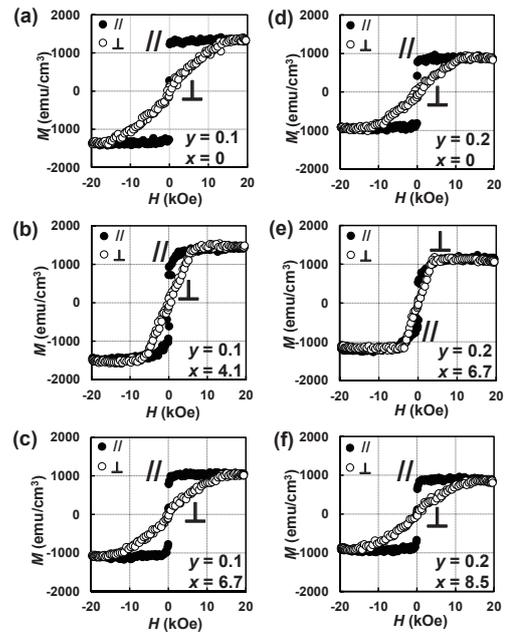
れぞれ, V 添加量  $y=0.1$  と  $y=0.2$  の, In-plane XRD パターンと Out-of-plane XRD パターンである. 図中の黒い点線は基板上に  $\text{SiO}_2$  酸化防止キャップ層のみを成膜した試料を測定した際に得られたバックグラウンド (B.G.) のピーク位置を示しており, 赤い矢印は Fe-Co-V-N 由来のピーク位置を示している. 赤い点線は, FeCo の格子体積を一定と仮定した場合に bcc をとった場合と面心立方晶 (fcc) をとった場合の計算値である. In-plane XRD からは格子定数  $a$  を, Out-of-plane XRD からは格子定数  $c$  を求めた. Fig. 2 と Fig. 3 の両者とも, In-plane XRD を示す図(a)においては, 赤矢印で示されたピーク位置は N 添加量  $x$  の増加にともない高角側にシフトし, Out-of-plane XRD を示す図(b)においてはピーク位置は  $x$  の増加にともない低角側にシフトしている. このことから,  $y=0.1$  と  $y=0.2$  の両者とも, N 添加量の増加にともない格子定数  $a$  は減少し,  $c$  は増加していることがわかる.

Fig. 4 は, Fig. 2 と Fig. 3 の XRD パターンから格子定数  $a$  と  $c$  を算出し, 軸比  $c/a$  を求め, それを N 添加量  $x$  に対してプロットしたものである.  $y=0.1$  と  $y=0.2$  の両者において,  $x$  の増加にともない  $c/a$  は向上しており, 結晶構造が bcc から bct を経て fcc まで変態していることがわかる. ここで  $y=0.1$  の試料では,  $x=7$  付近で不連続に fcc に変態している. それに対し  $y=0.2$  の試料では, 不連続な変態は見られず,  $c/a$  が連続的に変化している.

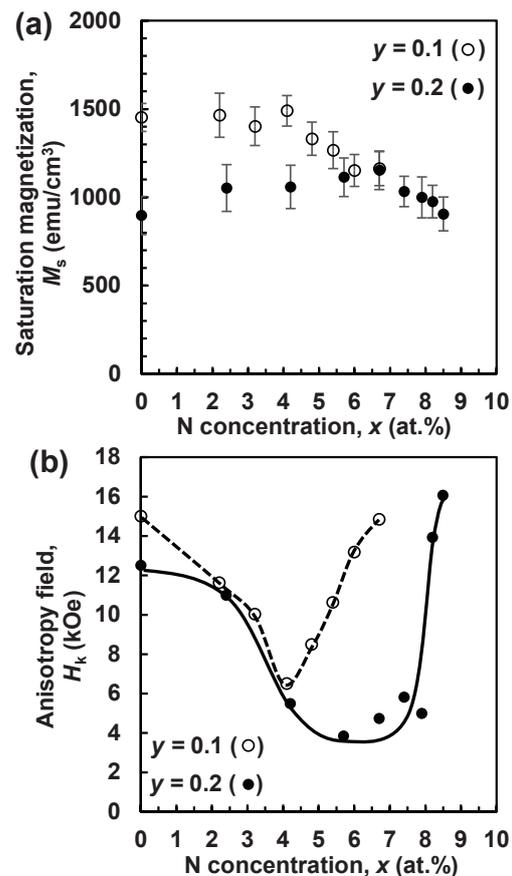
Fig. 5 は,  $\text{STO sub.}/((\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{1-y}\text{V}_y)_{100-x}\text{N}_x$  ( $t = 20$  nm)/ $\text{SiO}_2$  ( $t = 5$  nm) の VSM 測定により得られた磁化曲線である. 黒塗りつぶしのプロット (●) と中抜きのプロット (○) はそれぞれ膜面に対して面内方向 (//), 垂直方向 (⊥) に磁場を印加したときの磁化曲線に対応している. Fig. 5(a)-(c) に示す  $y=0.1$  の試料では, 面内磁化曲線が垂直磁化曲線よりも低磁場側で飽和している. それに対し Fig. 5(d)-(f) に示す  $y=0.2$  の試料では,  $x=6.7$  において, 垂直磁化曲線が面内磁化曲線よりも低磁場側で飽和している.



**Fig. 4** N concentration ( $x$ )-dependences of  $c/a$  of  $\text{STO sub.}/((\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.9}\text{V}_{0.1})_{100-x}\text{N}_x$  ( $t = 20$  nm)/ $\text{SiO}_2$  ( $t = 5$  nm) (○) and  $\text{STO sub.}/((\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.8}\text{V}_{0.2})_{100-x}\text{N}_x$  ( $t = 20$  nm)/ $\text{SiO}_2$  ( $t = 5$  nm) (●) continuous films.



**Fig. 5** Magnetization curves of  $\text{STO sub.}/((\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{1-y}\text{V}_y)_{100-x}\text{N}_x$  ( $t = 20$  nm)/ $\text{SiO}_2$  ( $t = 5$  nm) continuous films: (a) ( $x, y$ ) = (0.1, 0), (b) ( $x, y$ ) = (0.1, 4.1), (c) ( $x, y$ ) = (0.1, 6.7), (d) ( $x, y$ ) = (0.2, 0), (e) ( $x, y$ ) = (0.2, 6.7), and (f) ( $x, y$ ) = (0.2, 8.5).



**Fig. 6** N concentration ( $x$ )-dependences of (a) saturation magnetization  $M_s$  and (b) anisotropy field  $H_k$  of  $\text{STO sub.}/((\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{1-y}\text{V}_y)_{100-x}\text{N}_x$  ( $t = 20$  nm)/ $\text{SiO}_2$  ( $t = 5$  nm) continuous films.

Fig. 6(a)は、Fig. 5の磁化曲線から求めた飽和磁化  $M_s$  の  $x$  依存性である。エラーバーは磁化曲線のノイズ幅をとっている。 $y=0.1$  の試料では、 $x=0$  付近において  $M_s$  の最大値 (約  $1500 \text{ emu/cm}^3$ ) が得られ、その後は  $x$  の増加にしたがい  $M_s$  は減少傾向を示している。それに対し  $y=0.2$  の試料では、 $M_s$  の最大値 (約  $1200 \text{ emu/cm}^3$ ) は  $x=7$  付近で得られ、その点を頂点に山なりの減少傾向を示している。Fig. 6(b)は、Fig. 5の磁化曲線から求めた異方性磁場 ( $H_k$ ) の  $x$  依存性である。 $H_k$  の値は磁化困難軸の磁化曲線が飽和した磁場とした。 $y=0.1$  の試料に比べて  $y=0.2$  の方が全体的に  $H_k$  が低い。また  $y=0.2$  の試料では、 $x=4.2\text{--}7.9$  の広範囲において垂直磁化曲線が面内磁化曲線よりも低磁場側で飽和した。

Fig. 7は、軸比  $c/a$  と一軸結晶磁気異方性定数  $K_u$  の相関図である。 $K_u$  の値は、垂直方向の磁気異方性を正と定義し、 $M_s$  と  $H_k$  から算出された実効的な磁気異方性定数と、薄膜の反磁場係数から算出された形状磁気異方性定数を用いて、以下の式(1)より算出された。

$$K_u = 2\pi M_s^2 \pm M_s H_k / 2 \quad (1)$$

実効的な磁気異方性定数の符号は、垂直および面内磁化曲線を比較し、垂直磁化曲線の方が低磁場側で飽和している試料では正 (+)、面内磁化曲線の方が低磁場側で飽和している試料では負 (-) とした。 $y=0.1$  の試料の  $K_u$  は、 $c/a=1.12$  のときに  $K_u = 0.9 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$  の最大値をとっている。また  $y=0.2$  の試料では、 $y=0.1$  と同程度の軸比である  $c/a=1.14$  のときに、 $K_u = 1.1 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$  の最大値をとっている。この  $K_u$  の最大値の差は、 $y=0.2$  の一部の試料において、垂直磁化曲線が面内磁化曲線よりも低磁場側で飽和する変化があったことから理解できる。

ここで過去に本研究室にて同じ成膜装置を用い、本論文の試料と同じ  $200^\circ\text{C}$  の基板加熱温度で成膜した FeCo 薄膜 (膜構成: MgO sub./Rh ( $t=20 \text{ nm}$ )/Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub> ( $t=20 \text{ nm}$ )/Ru ( $t=2 \text{ nm}$ )) について、放射光を用いて規則度を評価したところ約 0.17 であった。このことから、本論文で示した試料も同程度

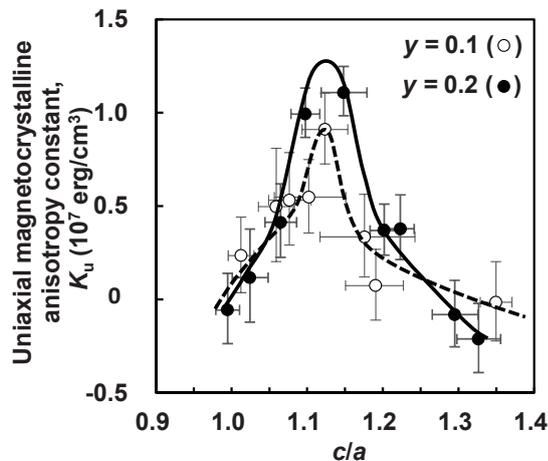


Fig. 7  $c/a$ -dependences of uniaxial magnetocrystalline anisotropy constant  $K_u$  of STO sub./((Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>1-y</sub>V<sub>y</sub>)<sub>100-x</sub>N<sub>x</sub> ( $t=20 \text{ nm}$ )/SiO<sub>2</sub> ( $t=5 \text{ nm}$ ) continuous films.

の規則度を有すると推測され、本試料が規則化すればさらなる高  $K_u$  化が期待できる。

以上の結果より、Fe-Co に対する V と N の複合添加は bcc 化と高  $K_u$  化を両立することがわかり、加えて V 添加量は 10 at.% よりも 20 at.% の方がより効果的であることがわかる。その詳細なメカニズムは明らかではないが、高温 ( $600^\circ\text{C}$ ) の状態図において<sup>9)</sup>、Fe<sub>45</sub>Co<sub>45</sub>V<sub>10</sub> は bcc 構造をとり、Fe<sub>40</sub>Co<sub>40</sub>V<sub>20</sub> は fcc 構造をとる違いがあり、そして両者とも、室温の状態図では bcc 構造をとる。成膜中は高温状態と同等と考えられるので、V 添加量が 10 at.% の試料では bcc 中に N 原子が侵入し、V 添加量が 20 at.% の試料では fcc 中に N 原子が侵入することになる。この違いが bcc 構造の安定化の差異の要因になった可能性がある。

### 3.3 厚膜での結晶構造と磁気特性

次に、Fe-Co 基合金磁石のバルク化の進展に資するために、V を 20 at.% 添加した Fe-Co-V-N の厚膜 ( $t=100 \text{ nm}$ ) での結晶構造と磁気特性の評価を行った。膜構成は次の通りである: MgO (100) sub./Rh ( $t=20 \text{ nm}$ )/((Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.8</sub>V<sub>0.2</sub>)<sub>100-x</sub>N<sub>x</sub> ( $t=100 \text{ nm}$ )/SiO<sub>2</sub> ( $t=5 \text{ nm}$ )。

Fig. 8(a), (b)はそれぞれ、Rh/Fe-Co-V-N 厚膜 ( $t=100 \text{ nm}$ ) の In-plane XRD パターンと Out-of-plane XRD パターンであ

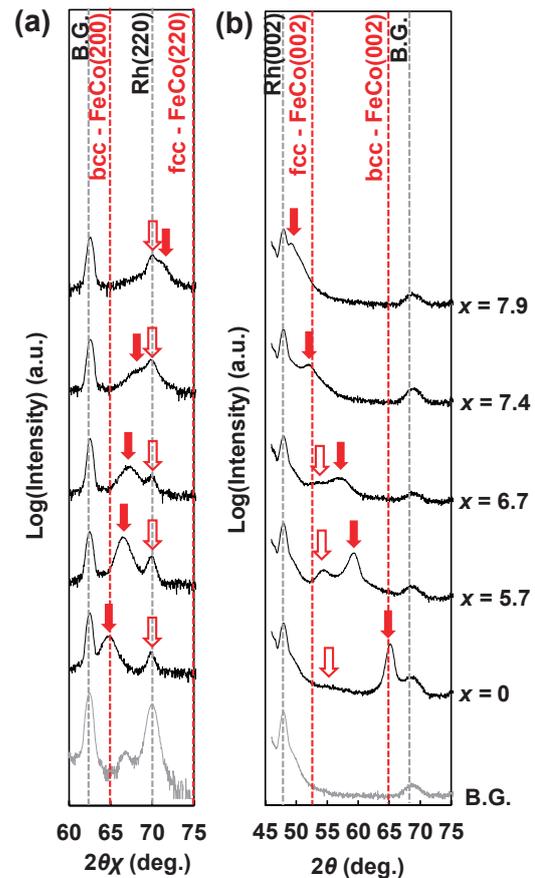
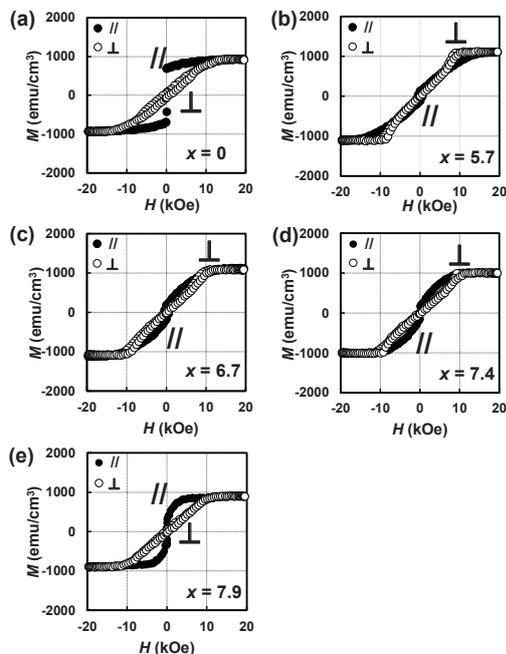


Fig. 8 (a) In-plane XRD and (b) out-of-plane XRD patterns for MgO sub./Rh ( $t=20 \text{ nm}$ )/((Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.8</sub>V<sub>0.2</sub>)<sub>100-x</sub>N<sub>x</sub> ( $t=100 \text{ nm}$ )/SiO<sub>2</sub> ( $t=5 \text{ nm}$ ) continuous films.

る。赤い塗りつぶしの矢印と中抜き矢印は、各々Fe-Co-VNからの強いピーク（主相）と弱いピーク（副相）の位置を示している。まず Fig. 8(a)と(b)の主相に注目して見ると、先述の  $t=20$  nm の薄膜の結果と同様に、厚膜である本試料においても、 $x$  の増加にしたがい Fig. 8(a)のピークは高角側にシフトし、Fig. 8(b)のピークは低角側にシフトしている。すなわち格子定数  $a$  は減少し、格子定数  $c$  は増加する傾向がみられる。次に全体を見ると、すべての試料において、主相と副相の混相が形成されていることがわかる。Fig. 8(a)の  $x=0-7.9$  における副相のピーク位置は、Rh 下地層のピーク位置とほぼ完全に一致している。また Fig. 8(b)の  $x=0-6.7$  においても副相ピークが観察されており、 $x$  の増加にともない低角側にわずかにシフトしているが、そのピーク位置はほぼ一定である。Fig. 8(b)の  $x=7.4-7.9$  においても同様に副相ピークが存在すると考えられるが、ここでは主相ピークと重複して判別が難しくなっている。ここで、これらの副相ピークの位置から軸比を算出すると  $c/a \approx 1.25$  となり、この値は Fig. 1 で示した  $y=0.2$  の試料 ( $t=20$  nm, N 未添加) の軸比の値とおおよそ一致する。このことから、ここで形成されている副相は、Rh 下地層と Fe-Co-VN 層との界面で形成された初期成長層である可能性が高いと考える。逆に言えば、本試料の大部分を占める主相は、下地層の影響（格子ミスフィットの影響）がほとんど無視できる相であると言える。

Fig. 9 は、Rh/Fe-Co-VN 厚膜 ( $t=100$  nm) の VSM 測定により得られた磁化曲線である。 $x=5.7-7.4$  の試料では、垂直磁化曲線が面内磁化曲線よりも低磁場側で飽和している。その傾向が最も顕著なのは  $x=5.7$  の試料である。

Fig. 10 は、Fig. 9 から求めた  $K_u$  を、Fig. 8 から求めた軸比  $c/a$



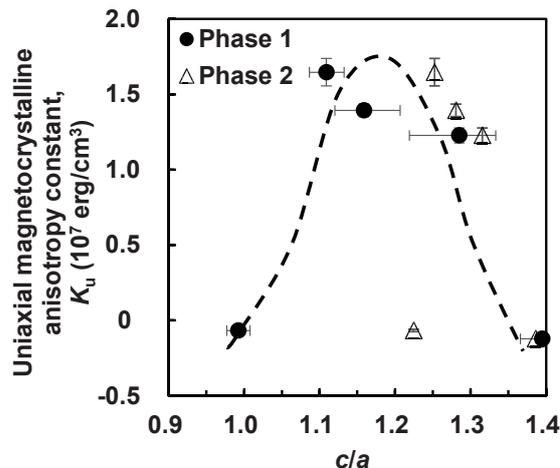
**Fig. 9** Magnetization curves of MgO sub./Rh ( $t=20$  nm)/((Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.8</sub>V<sub>0.2</sub>)<sub>100-x</sub>N<sub>x</sub> ( $t=100$  nm)/SiO<sub>2</sub> ( $t=5$  nm) continuous films: (a)  $x=0$ , (b)  $x=5.7$ , (c)  $x=6.7$ , (d)  $x=7.4$ , and (e)  $x=7.9$ .

$a$  に対してプロットしたものである。図中の Phase 1 (●) と Phase 2 (△) は各々 Fig. 8 でみられた主相と副相に対応している。Fig. 10 において、同じ値の  $K_u$  をとるこれら 2 種類のプロットは、それぞれ主相●と副相△に対応しており、同一試料のものである。図を見ると、 $c/a=1.2$  付近において  $K_u \approx 1.5 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> の極大値をとっている。すなわち膜厚が 100 nm まで厚膜化しても、軸比は 1.2 が維持され、かつ  $10^7$  erg/cm<sup>3</sup> 台の高  $K_u$  が発現することがわかる。

ここで、Fig. 7 で示した  $t=20$  nm の薄膜の結果と比較すると、 $K_u$  の極大値は、先の薄膜では  $c/a=1.1$  付近で得られたのに対し、ここでの  $t=100$  nm の厚膜では  $c/a=1.2$  付近で得られている。この差は、初期成長層（副相）が試料全体に占める割合の差に起因すると考える。すなわち、 $t=20$  nm の薄膜（STO 基板の直上に成膜）においては、副相が試料全体に占める割合が多く、ゆえに主相は STO 基板の格子定数に近いものとなる。それに対し  $t=100$  nm の厚膜では、下地層の影響が相対的に小さくなるので、主相の格子定数は Fe-Co-VN 本来の格子定数に近づくと考えられる。

副相は bct 構造をとるため、高い  $K_u$  を発現する相であることが予測される。ここで、Fig. 9(a) に示す N 未添加の ((Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.8</sub>V<sub>0.2</sub>)<sub>100-x</sub>N<sub>x</sub> ( $x=0$ ) の磁化曲線を見ると、面内磁化曲線が垂直磁化曲線よりも低磁場側で飽和し、その  $H_k$  は反磁場の値と同程度であり、それゆえ  $K_u \approx 0$  erg/cm<sup>3</sup> になっている。この試料の主相と副相は各々 bcc 構造と bct 構造であるので、副相は高い  $K_u$  を発現するはずであるが、本試料は厚膜がゆえに副相が試料全体に占める割合が小さい。そのため副相はほとんど磁化曲線、すなわち  $K_u$  に寄与してこないと考えられる。次に、例えば Fig. 9(b) に示す N を添加した ((Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.8</sub>V<sub>0.2</sub>)<sub>100-x</sub>N<sub>x</sub> ( $x=5.7$ ) を見ると、垂直磁化曲線が面内磁化曲線よりも低磁場側で飽和し、高い  $K_u$  が得られている。上述の通り副相の寄与は無視できるため、ここでの高  $K_u$  は主相に由来していると言える。

ここで、V 添加量が 10 at.% の先行研究と比較する。V 添加



**Fig. 10**  $c/a$ -dependence of uniaxial magnetocrystalline anisotropy constant  $K_u$  of MgO sub./Rh ( $t=20$  nm)/((Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>0.8</sub>V<sub>0.2</sub>)<sub>100-x</sub>N<sub>x</sub> ( $t=100$  nm)/SiO<sub>2</sub> ( $t=5$  nm) continuous films.

量が 10 at.% の場合には、膜厚が 100 nm 程度まで厚膜化すると、軸比の最大値は  $c/a = 1.1$  程度が上限であり、 $10^7 \text{ erg/cm}^3$  に達する高  $K_u$  は得られなかった。それに対し今回の V 添加量が 20 at.% の場合には、 $c/a = 1.2$  付近が実現し、 $K_u = 1.5 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$  付近の高  $K_u$  が発現している。これらのことから、Fe-Co-N に対する 20 at.% 程度の V 添加は、先行研究の 10 at.% 程度の V 添加よりも、厚膜において bct 構造を維持し、かつ高  $K_u$  を発現する効果が高いことがわかる。

#### 4. まとめ

本研究では、Fe-Co に対する V-N 複合添加が結晶構造と磁気特性に与える影響を明らかにするべく、主に  $\text{STO sub.}/((\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{1-y}\text{V}_y)_{100-x}\text{N}_x$  ( $t = 20 \text{ nm}$ )/ $\text{SiO}_2$  ( $t = 5 \text{ nm}$ ) の試料を作製して評価した。

まず V 添加量による違いを検証するため、先行研究で報告された V 添加量  $y = 0.1$  の試料に加えて  $y = 0.2$  の試料を作製し、それぞれの N 添加量  $x$  を変化させて結晶構造と磁気特性を評価した。どちらの試料においても、軸比  $c/a \approx 1.1$  付近で  $K_u$  は最大値をとり、その値を比較すると、 $y = 0.1$  では  $K_u = 0.9 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ 、 $y = 0.2$  では  $K_u = 1.1 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$  と、 $y = 0.2$  の方が高い値をとった。また、 $y = 0.2$  の試料においては、 $x = 4-8$  の広範囲にわたって高い  $K_u$  を発現することがわかった。

次いで将来的なバルク化を意識し、厚膜において bct 構造が維持されるかの検証を行った。 $y = 0.2$  で固定し、膜厚  $t = 100 \text{ nm}$  の厚膜を作製したところ、 $c/a$  と  $K_u$  の相関関係は  $t = 20 \text{ nm}$  の薄膜の場合とほぼ同様の傾向が得られ、厚膜では  $c/a = 1.2$  付近において  $K_u = 1.5 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$  の最大値をとった。

以上の結果より、Fe-Co に対する 20 at.% 程度の V と 4-8 at.% 程度の N の複合添加は、bct 構造の安定化に効果的であり、かつ  $10^7 \text{ erg/cm}^3$  台の高い  $K_u$  を発現することがわかった。これは Fe-Co 基合金磁石のバルク化を目指す際の重要な指針になると考える。

**謝辞** 本研究は NEDO 未踏チャレンジ 2050、科研費基盤研究 B (20H02832) の支援を受けた。また本研究の一部は東北大学金属材料研究所研究部共同利用研究課題 (202112-RDKGE-0018) として実施された。XPS を用いた組成分析は秋田県産業技術センターの山根治起氏と千葉隆氏の協力のもと行った。

#### References

- 1) T. Burkert, L. Nordstrom, O. Eriksson, and O. Heinonen: *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 027203 (2004).
- 2) T. Hasegawa, S. Kanatani, M. Kazaana, K. Takahashi, K. Kumagai, M. Hirao, and S. Ishio: *Sci. Rep.*, **7**, 13215 (2017).
- 3) M. Matsuura, N. Tezuka, and S. Sugimoto: *J. Appl. Phys.*, **117**, 17A738 (2015).
- 4) L. Reichel, A. Edström, D. Pohl, J. Rusz, O. Eriksson, L. Schultz, and S. Fähler: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50**, 045003 (2017).
- 5) K. Takahashi, M. Sakamoto, K. Kumagai, T. Hasegawa, and S. Ishio: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **51**, 065005 (2018).
- 6) Y. Takemasa, C. Shirai, and T. Hasegawa: *T. Magn. Soc. Jpn. (Special Issues)*, **4**, 9 (2020).
- 7) T. Hasegawa, T. Niibori, Y. Takemasa, and M. Oikawa: *Sci. Rep.*, **9**, 5248 (2019).
- 8) T. Hasegawa: *IEEJ Trans. Fundam. Mater.*, **141**, 105 (2021).
- 9) O. A. Bannykh, K. Enami, S. Nagasaki, A. Nishiwaki: *Tetsu gokin jyoutaizu syuu* (in Japanese), p. 297 (AGNE Gijutsu Center, Tokyo, 2015).

2022年11月4日受理, 2023年1月22日採録