Ni-Fe 電着薄膜の磁区構造

海 沼 清 三* 上 原 康 男*

Seizo Kainuma and Yasuo Uehara: Domain Structures in Electrodeposited Nickel-Iron Thin Films.

Bitter patterns were observed on thin films of 80 Ni-20 Fe (Film I) and 82.5 Ni-17.5 Fe (Film II) alloys electrodeposited without magnetic field onto mechanically polished copper substrates. Domain motions in these films were examined during various magnetic processes. It was found that (1) in the "Film I", domain walls fell into scratches and the easy axis was induced parallel to the scratches and (2) in the "Film II", 180° domain walls appeared nearly perpendicular to the scratches and the average easy direction was perpendicular to the scratches in several films, while, in the other films, the domain patterns were very complicated. The results can be interpreted qualitatively.

(Received November 12, 1962)

I. 緒 言

Kittel⁽¹⁾は強磁性薄膜の膜厚が 3×10^{-5} cm 以下の場合には単磁区構造を採り、それ以上の場合には還流磁区をつくる磁区構造を作ること理論的に示し、また Néel⁽²⁾はある厚さ以下になるとスピンは膜面内で回転した方が磁壁内部で回転するよりエネルギーが低くなることを示した。実験的には蒸着膜について最初 Williams, Sherwood⁽³⁾によつて Bitter 模様の観察がなされ、塊状磁性体では見られない各種の磁区模様が観察された。さらに、Huber, Smith, Goodenough⁽⁴⁾らは cross-tie 磁壁を発見し、それ以来幾

多の研究がなされて⁽⁵⁾、蒸着薄膜における各種の磁区構造が明らかにされてきた。

一方、このような強磁性薄膜を電着法で生成することも可能であり、最近になつて筆者ら⁽⁶⁾を始め、かなり多くの研究が行なわれるようになった⁽⁷⁾。しかし電着薄膜の磁区構造についてはいまだに報告されていない。

筆者ら⁽⁶⁾はこれまでに電着パーマロイ薄膜についての実験的ならびに理論的研究を進め、その静的ならびに動的な

* 東北大学電気通信研究所 (Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Sendai)

- (1) C. Kittel: Phys. Rev., **70** (1946), 965.
- (2) L. Néel: Compt. rend., **241** (1955), 533.
- (3) H. J. Williams and R. C. Sherwood: J. Appl. Phys., **28** (1957), 548.
- (4) E. E. Huber, D. O. Smith and J. B. Goodenough: J. Appl. Phys., **29** (1958), 294.

- (5) R. M. Moon: J. Appl. Phys., **30** (1959), 82 S; H. W. Fuller and H. Rubinstein: J. Appl. Phys., **30** (1959), 84 S; D. O. Smith: J. Appl. Phys., **32** (1961), 70 S. etc.

- (6) 上原, 津屋, 他: 東北大学電通談話会記録, **30** (1961), 51, 120, 179; **31** (1962), 1, 5, 13, 17, 73, 116, 129, 203.

- (7) J. C. Llodg and R. S. Smith: J. Appl. Phys., **30** (1959), 274 S; T. R. Long: **31** (1960), 123 S; W. Wolf: **33** (1962), 1152; 森岡, 高橋, 沢田, 下平, 小川: 本誌, **25** (1961), 679, etc.

† 最近 A. Politycki が磁場中電着した薄膜の磁区模様を観察しているのを知つたが、写真が極く少数あるのみである。Z. angew. Phys., **13** (1961), 465.

磁気特性を明らかにしてきた。とくに機械的一方向研磨を施した銅基板上に電着した Ni-Fe 薄膜では、膜の組成によ

Fig.1 Coercive force H_c and squareness ratio B_r/B_s vs nickel concentration.

つて Fig.1 に示したように、磁気特性が著しく変化することがわかった。すなわち電着膜の Ni-Fe 成分比が、抗磁力 H_c を極小にする成分比 (ほぼ 81.5 Ni-18.5 Fe) からわずかに変化すると H_c が急激に増加すること。とくにこの成分より Ni-rich な範囲ではこの現象が著しいことがわかった。さらに、この 81.5 Ni 成分比に近い 81.0 Ni より Fe-rich な膜では、ヒステリシス曲線が角型を示し、角型比は極めて 1 に近いが、Ni-rich な成分では角型が次第にくずれ、83.5 Ni では角型比が 0.85 に落ちることが見出された。このように 81.5 Ni-18.5 Fe なる膜成分を境として電着薄膜の磁気特性が著しく相違する。このような H_c の著しい変化は、機械的研磨によつて生じた基板上の研磨溝に依存する。この研磨溝の薄膜に対する影響を知るために、直接 Bitter 法で磁区模様を観察することは極めて興味あることである。

電着によつて非磁性金属の基板上に薄膜を生成する場合、機械研磨による基板表面の研磨溝の影響のために膜の平滑度が低く、従つて電着薄膜は、蒸着膜に比べて相当不均一と考えられ、磁区模様の観察もより困難であることが予想された。筆者らは銅基板の表面を機械的に注意深く研磨し、これに電着した薄膜でかなりの程度まで Bitter 法による磁区模様の観察を行なうことができた。本研究では電着薄膜の静的磁化特性の本質を、磁区模様の観察結果から明らかにすることを目的とした。以下 Bitter 法による Ni-Fe 電着薄膜の磁区模様、および磁壁の移動について膜厚 600~4200 Å の電着膜について得た実験結果を報告する。

II. 試 料

基板として使用した銅板は、トリポリを研磨剤として、機械的に注意深く一方向研磨を行なつた後、電解脱脂を行

ない、さらにエチルアルコールで洗滌したものである。電着浴は $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 140.4 g/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 22.6 g/L, NH_4Cl および H_3BO_3 をそれぞれ 16.5 g/L の混合溶液で、pH は約 4、陰極として炭素棒を用い、電着時の浴の温度は約 15°C、電着電流密度としては 40 mA/cm²、および 75 mA/cm² の 2 種類を選んだ。電着浴の Fe-Ni 比を一定にして電着電流密度を変えた場合、電着膜の組成が電着浴の組成から変化することが化学分析、および X 線螢光分析結果よりわかつた。この結果を利用すると、本実験の電着諸条件のもとでは 40 mA/cm² で電着した場合、膜成分はほぼ 80 Ni に、また 75 mA/cm² で電着した場合は、ほぼ 82.5 Ni に相当し、 H_c が極小となる膜成分はこの間に位置することが確かめられている。この H_c が極小となる電着膜の成分 81.5 Ni は、[111] 方向の磁歪定数 λ_{111} が符号を変える点に近い。さらに、 $\text{Mo K}\alpha$ line を用い、LiF をモノクロメーターとしてこの両成分膜について得た X 線回折の実験より反射面の強度を測定した結果、これらの電着膜は面心立方構造で、膜面にはその (111) 面が他の面より多く発達していることがわかつた。Lichtenberger⁽⁸⁾ や Bozorth⁽⁹⁾ によれば、Fe-Ni 合金の異方性定数 K_1 は、70 Ni に近い成分比以上で負であるから、筆者らが使用した膜成分は 70 Ni 以上であるので [111] 方向が磁化容易方向である。本文では 40 mA/cm² で電着した膜を“Film I”、75 mA/cm² で電着した膜を“Film II”と名づける。

III. 磁 区 模 様 の 観 察 方 法⁽¹⁰⁾

コイル間隙が 26 cm のヘルムホルツコイルの中央に光学顕微鏡を据え、試料をその中心軸上におく。このコイルは試料のまわりに 360° 回転可能であり、これによつて電着膜に対する交流消磁、および膜面に平行な磁場を零から 50 Oe まで連続的に変えることが可能である。

磁区模様を観察する場合、顕微鏡の倍率は蒸着薄膜では 100 倍以下でも十分観察できるが、電着膜の場合には 300 倍以上にしないと観察不可能であつた。

IV. 実 験 結 果

消磁の状態で見られる磁区模様、磁壁の走る方向、磁場の大きさおよび方向の変化に対する磁壁の移動の様子、外部から与えた応力に対する磁区模様の変化などは、Film I と Film II で相当相違することがわかつた。膜厚に対しては本実験で使用した 600~4200 Å の範囲ではその磁区模様に顕著な相違は見られなかつた。本節では Film I と Film II のそれぞれについて磁区模様および磁壁移動の実験結果を述べ、さらに外部から加えた応力の影響について考察する。以下本文では膜面内で研磨溝と平行に X 軸、それと直角に Y 軸を定義する。

(8) F. Lichtenberger: Ann. Physik., **15** (1932), 45.

(9) R. M. Bozorth: Ferromagnetism, (Van Nostrand N. Y., 1954).

(10) H. J. Williams, R. M. Bozorth and W. Shockley: Phys. Rev., **75** (1949), 155.

1. Film I

Film I では一般に磁壁は基板の研磨溝によつて生ずる膜面の掻き傷と区別できない。この電着膜の消磁状態において、磁場がない時 Y 軸に平行な striation は、Y 軸と平行な磁場を零から次第に増加すると、ある掻き傷を境としてたがい反対向きに Y 軸から $\pm X$ 軸に傾く。このような状態を **Photo. 1** に示す。(a) は $H=9.3$ Oe を $-Y$ 方向に加

Photo. 1 Domain patterns observed on Film 1, showing the rotation of magnetizations under the magnetic field parallel to the Y axis. (Film I, 80 Ni-20 Fe electrodeposited alloy film with 1800 Å thickness.) Magnetic fields applied are (a) $H = -9.3$ Oe, (b) $H = -33$ Oe, (c) $H = 0$ Oe and (d) $H = 12.6$ Oe. Figs. (a') (b') (c') and (d') are schematic domain structure corresponding to (a), (b), (c) and (d), respectively.

えた場合で、striation は Y 軸と約 20° 傾き、X 軸に沿った掻き傷によつてその向きを変えているのがわかる。(b) は $H=33$ Oe を $-Y$ 方向に加えた場合で striation は Y 軸と約 30° 傾き、向きを変えている境界は (a) と変わらない。これより (a') (b') の如き磁化方向が決定できる。また、磁化の向きを変えている境には磁壁が存在するはずであるから、上に述べた境界が磁壁となつていることがわかる。さらに $-Y$ 方向に飽和させた後、磁場を取り去つた残留磁化

の状態が (c) に示されており、この時 striation はほぼ Y 軸と平行であることがわかる。 $+Y$ 方向に $H=12.6$ Oe を加えると (d) の如く striation は多くの部分でその向きを変えている。したがつて (d') の如く磁化分布が決定され、この結果から (c') の磁化の向きも決定される。以上の結果から磁壁は掻き傷と一致し、掻き傷が交わるとそこで磁壁の乗り移ることもあることがわかる。

以上と同じ消磁状態に対し、X 軸に平行な磁場を零から次第に増加すると、ある比較的小さい磁場で striation のわずかに動くのが見られるが、磁壁の移動は視察できない。しかしこの時、Y 軸に平行に小さい磁場を加え、striation の傾きから磁壁の位置の移動していることを確かめることができる。以上二つの結果、すなわち X 軸に平行な磁場によつて磁壁の移動が起り、Y 軸と平行な磁場によつて磁化の回転が起るという結果は、磁化容易軸が X 軸と平行、すなわち掻き傷と平行に生じていることを示している。これらはヒステリシス曲線測定より得られた結果、すなわち X 軸と平行方向のヒステリシス曲線では 1 に近い角型比をもち、Y 軸方向では 1 よりかなり小さい角型比を示すという結果と一致する。また、掻き傷と平行に容易軸が生ずる性質は Lloyd らの報告と一致している。

つぎに残留磁化状態で現われる細長い磁区について述べる。 $+X$ 方向に対し θ の方向から飽和磁場 H_s を加えた後これを取り去ると、 H_s の方向に対しほぼ直角な方向に磁壁の走る細長い磁区が現われる。**Photo. 2** は $\theta = -50^\circ$ の場合の細長い磁区を示す。この細長い磁区の現われる原因ははつきりわからないが、この磁区の内部では Smith のいうような負の異方性磁場 H_a を持つ領域向が多いためであると考えられる。

2. Film II

Film II では Film I の場合と異なり、その磁壁はある膜では掻き傷と完全に区別され、その走る方向は Y 軸と平行であり、他の膜で

は複雑な磁区模様を示す。また磁壁が掻き傷と平行に走り掻き傷に入り込んで、あたかも Film I と同じであるかの如き磁区を示す膜もある。

磁壁が Y 軸とほぼ平行に走る比較的单純な磁区模様を **Photo. 3** に示した。消磁状態に対して X 方向の磁場を次第に増加すると、異方性磁場 H_a よりやや小さいと思われる磁場 H_0 以下では磁区模様に変化は見られないが、 H_0 を越えると磁壁は消失し、磁化の回転が起つことが示され

る。さらにX方向の磁場を強くして飽和させた後取り去ると、Y方向に磁壁の伸びる磁区模様出現する。Y方向に

Photo. 2 Slender domains appeared at the remanence state after saturation at $\theta = -50^\circ$ to the +X axis, on the Film I with 3500Å thickness.

Photo. 3 Relatively simple domain pattern observed on the Film II. Domain walls lie perpendicular to scratches

磁場を加え増加すると磁壁の移動が観察される。さらに磁場を強くして飽和させた後取り去つても磁壁は現われない。X方向およびY方向に磁場を加えて磁壁の消失する磁場 H をそれぞれ H_{H0}, H_{L0} とすると、 $H_{H0} > H_{L0}$ である。 $H_{H0} > H_r > H_{L0}$ なる一定な H_r を消磁状態に対してX方向

に加え、これをY方向に回転すると磁壁の移動が観察される。これらの結果、すなわちX軸と平行な磁場によつて磁化の回転が起り、Y軸と平行な磁場によつて磁壁の移動が起ること、およびX軸と平行に飽和させた後の残留磁化状態では磁壁は現われるが、Y軸と平行に飽和させた後の残留磁化状態では現われないこと、 H_r を回転させた時の磁区の変化などから、平均の磁化容易方向はY軸と平行、すなわち掻き傷と直角方向であると推定される。

Film II では枕木磁壁も観察され、Photo. 4 に示した。この枕木磁壁の主磁壁は掻き傷に入り込んでいる。

Photo. 4 Cross-tie walls observed in Film II 3500Å thick. The main walls coincide with scratches.

3. 応力の影響

薄膜に応力を与えるには電着後基板をそらせることによつて張力を与えることが出来、またそらせた基板に電着しそれを平らに伸すことによつて圧縮力を与えることが出来る。

X軸すなわち掻き傷と平行に与えた応力の効果について述べる。Film I では張力を与えても磁区模様に変化はない。また、 $\sigma \approx -2 \times 10^9$ dynes/cm²* の圧縮力を与えると、Photo. 5 に示したように、Y軸とほぼ平行に磁壁の走る磁区模様出現する。Photo. 5 (a) は圧縮力を与えてない状態

Photo. 5 Bitter patterns appeared (a) before and (b) after the compression of $\sigma = -2 \times 10^9$ dyne/cm² was applied parallel to the X axis.

であり、(b) は圧縮力を与えた状態を示す。(b) の場合には、先に (2) で述べた Film II の場合と同様にして、容易磁化方向はY軸とほぼ平行であると推定される。すなわち、圧

* E : ヤング率, $2d$: (基板+膜) 厚, r : 膜の曲率半径, として $\sigma = E \cdot \frac{r}{d} \approx 2 \times 10^{12} \times \frac{10^{-2}}{10} = 2 \times 10^9 \frac{\text{dynes}}{\text{cm}^2}$

縮力によつて容易軸は 90° 変化したと考えられる。

つぎに Film II に応力を与えた場合について述べる。比較的単純な磁区模様を示す膜の場合だけでなく、複雑な磁区模様の場合にも X 軸と平行に張力を与えると磁壁は直線性を増し、Y 軸と平行に走る。すなわちこの効果は Y 軸に平行な方向から容易軸の部分的なかたよりを小さくし、異方性を助長することを示している。この場合の磁区模様の外部磁場による変化は (2) で述べた Film II の場合と同じである。このような張力を与えた膜では、上述の Y 軸に平行に走る磁壁の他にそれとほぼ 45° の方向に走る磁壁の観察される膜もある。この場合、油浸法によつて顕微鏡の倍率を 1000 倍程度に拡大して観察すると、striction の傾きから容易軸は X 軸に対し約 $\pm 45^\circ$ の方向に生じていることが確かめられる。X 軸に平行に張力を与えた膜に対してさらに Y 軸に平行に張力を与えると、Photo. 6 に示したような

Photo. 6 Rhombic domain pattern observed on a Film II. Tension was applied parallel and perpendicularly to the X axis successively prior to the domain observation.

菱形の磁区模様が見られる。容易軸が Y 軸と平行に生じていると考えられる場合に、X 軸と平行な圧縮力 $\sigma \approx -2 \times 10^9$ dynes/cm² を与えると磁壁はすべて消え、掻き傷と平行に走るようになる。この時容易軸は X 軸と平行である。

V. 考 察

以上述べてきた Film I および Film II における実験結果は形状異方性 K_s と磁気弾性異方性 K_d を考えることによつて一般的な説明を与えることができる。この二つの異方性のみを考える理由は、掻き傷に沿つて結晶の伸びが生

じていると考えられること、および両成分膜で磁歪定数 λ が符号を逆にすると考えられることからである。Film I では $\lambda > 0$ で、 K_s および K_d による容易方向はいずれも掻き傷と平行である。掻き傷と平行な張力を与えると $\lambda > 0$ であるから、容易軸に変化は生じない。一方圧縮力を与えるとこれによるエネルギーが $(K_s + K_d)$ より大きくなると容易軸は 90° 変化し、掻き傷と直角になる。

Film II では、 K_s による容易軸は掻き傷と平行であるが、 $\lambda < 0$ であるため K_d による容易軸は掻き傷と直角である。 $K_s < K_d$ となる場合はこの膜の容易軸は掻き傷と直角になり、 $K_s \approx K_d$ の場合には容易方向は部分部分で異なり、磁区模様は複雑になる。また $K_s > K_d$ では容易軸は掻き傷と平行になる。外部から応力を与えた場合には、 $\lambda < 0$ であることに注意して Film I の場合と同様に説明できる。

ヒステリシス曲線測定の結果、Film I では角型比 B_r/B_s が 0.97 という値を示し、掻き傷と平行に張力を与えると極めて 1 に近くなるが、圧縮力を与えると 0.6 に下ること Film II では B_r/B_s が 0.8~0.85 の値を示し、応力を与えた場合には Film I にくらべて逆の効果を与える場合が多いなどの結果も同様に説明できる。

Film I で細長い磁区の現われる原因を負の H_k を持つ小さな領域が、膜面に多く存在しているためであると考えたと Fig. 1 で示したように B_r/B_s が抗磁力 H_c を極小にする 81.5 Ni よりわずかに Fe-rich な付近から、Ni-rich な範囲にかけて下るのは、負の H_k を持つ領域が増えるためであると考えることによつて説明できる。Film II で張力を与えた場合に掻き傷と $\pm 45^\circ$ の方向に容易軸が生じる原因は現在不明である。

VI. 結 言

膜厚 600~4500 Å の 80 Ni-20 Fe, 82.5 Ni-17.5 Fe 膜に対する磁区模様観察の結果、つぎのような結論を得た。

- (1) 電着中に掻き傷に沿つて結晶粒の伸びが生ずる。
- (2) 80 Ni 膜では磁歪定数 λ が正で、磁壁は掻き傷に入り込み区別し難いが、磁化容易軸は掻き傷と平行である。
- (3) 82.5 Ni 膜では λ が負で、形状異方性 K_s と磁気弾性異方性 K_d は符号が逆であり、(i) $K_s < K_d$, (ii) $K_s \approx K_d$, (iii) $K_s > K_d$ の三つの場合に大別でき、(i) の場合には容易軸は掻き傷と直角であり、磁壁がその方向に走る。(ii) では部分的に容易方向が異なり、磁区模様は複雑になる。(iii) の場合には容易軸は掻き傷と平行になる。

終りに、本研究を行なうにあたり直接御指導を賜つた東北大学 津屋 昇教授、御協力をいただいた津屋研究室の諸氏に感謝する。半導体研究振興会の御援助をいただき、また文部省科学研究費に負うところが多いことを付記する。