



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	電着強磁性薄膜における研摩傷による一軸磁気異方性に関する研究
Author(s)	武笠, 幸一; Mukasa, Kōichi; 佐藤, 正義 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 59, 85-95
Issue Date	1971-03-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41028
Type	departmental bulletin paper
File Information	59_85-96.pdf



電着強磁性薄膜における研摩傷による 一軸磁気異方性に関する研究

武笠 幸一* 佐藤 正義*

前田 正雄*

(昭和45年9月30日受理)

A Study on Uniaxial Magnetic Anisotropy in Nickel-Iron and Nickel-Iron-Phosphorus Thin Films Electrodeposited on Scratched Surfaces

Kōichi MUKASA Masayoshi SATŌ

Masao MAEDA

(Received September 30, 1970)

Abstract

The uniaxial magnetic anisotropy constant, K_u , of nickel-iron thin films electrodeposited on surfaces scratched in one direction was measured. A simple model is proposed to explain the observed anisotropy, and it is found in this work that K_u is composed of the shape anisotropy and magnetostrictive anisotropy.

A study on the effect of average internal stress, σ , on uniaxial magnetic anisotropy was made and the effect of σ on K_u is found to be well explained by the proposed model. In the composition range of thin films in which the shape anisotropy plays a significant role, it is found that K_u is eliminated by intermediate copper or thin gold layers between films and deposition substrates, since the depth of the scratches on the substrate will be eliminated by these intermediate thin layers. In the study of correlation between the profile of surface scratches and K_u a more good agreement of the measured values of K_u with those calculated from the demagnetizing field of thin films was obtained in the case of rougher scratches than finer scratches. The effect of hypophosphite ions in the plating bath on K_u was also investigated. It is observed that the presence of hypophosphite ion results in a decrease of K_u . This decrease of K_u was explained by considering the decrease of saturation magnetization of nickel-iron-phosphorus thin films.

1. 緒 言

磁場中で平滑な表面を持つ基板に電着した Ni-Fe 薄膜は一軸磁気異方性を示すので電子計算機用記憶素子あるいは論理素子として有用である。近年、電着薄膜は蒸着薄膜に比べて、その作製の容易さから注目され研究がなされてきた。一方電着基板表面の性質はその上に作られた薄膜の磁氣的性質に大きな影響をおよぼすことが知られている。たとえば電着磁性薄膜において基板表面の研摩傷がその磁性に影響を与える¹⁾。とくに一方向に研摩した基板に電着した磁性薄膜には一軸異方性が生ずることが示されている^{2)~6)}。Lloyd らは 54% Ni ~ 89% Ni の電着 Ni-Fe 薄

* 電子工学科 固体電子工学講座

膜において容易軸は研磨傷方向にあることを明らかにし³⁾、Doyle は polish した Be-Cu wire 上に電着した 80% Ni-20% Fe 薄膜において容易軸は常に wire axis に平行で、電着時の磁場にはよらないことを示している⁴⁾。しかしこの異方性の成因についてははっきりした結論は出ていない。

本報告では、まず異方性の成因について簡単に述べ、つぎに内部応力の異方性におよぼす影響、形状異方性の顕著な領域における異方性について 2, 3 の実験結果について述べる。

2. 実験方法

磁性の測定に用いた試料は、圧延した銅基板上に室温で電着した直径 1 cm の円板で、膜厚は 3.1 節および 3.4 節では 1000 Å, 3.2 節では 1200 Å, 3.3 節では約 170 Å~1.5 μm, 3.5 節では 500 Å の薄膜を用いた。電着液は NiSO₄·7H₂O (150 g/l), FeSO₄·7H₂O (0~20 g/l), H₃BO₃ (15 g/l), NH₄Cl (16 g/l) で、電流密度は 3.4 節では 20 mA/cm² で、他では 25 mA/cm² である。ただし Ni-Fe-P 薄膜の作製においては上記の電着液に、次亜リン酸ソーダ (NaH₂PO₂·H₂O) を 0~5 g/l 添加した。研磨傷は酸化クロムおよび #240, #400, #1500 のエメリーペーパーを用いて一方向につけた。

磁気異方性定数はトルクメータを用いて室温で測定し、3.1 節では 18 kOe, 他の節では 10 kOe のような磁場を用いた。飽和磁化は勾配のある 10 kOe の磁場を用いて Sucksmith のリングてんびんにより、膜厚は多重干渉顕微鏡により測定した。研磨傷の実際の形状は走査型電子顕微鏡 (日本電子 JSM-2) を用いて観察した。このときの試料は磁性測定用試料の研磨面からレプリカ用フィルムでレプリカをとり、このフィルムを断面の平らな黄銅板にはさみカミソリの刃でフィルムの断面を切り出し、45° 方向より観察した (Fig. 8, 下)。

電子顕微鏡および電子回折用の試料は、洗滌した顕微鏡用カバーガラス上に Cr および Cu をこの順序で蒸着しその上に電着した。つぎにシアン化ナトリウム溶液 (20 g/l) で下地の Cu 薄膜を溶かし去り、250 Å の薄膜を得た。内部応力の測定は Stonely⁷⁾法を用いて行ない、重量測定は microbalance によった。

3. 実験結果および考察

3.1 研磨傷により生ずる磁気異方性の成因⁸⁾

研磨傷により生ずる磁気異方性の成因を明らかにするために Ni-Fe 薄膜の組成を変えてトルクを測定し、一軸異方性定数 K_u を求めた。その結果 Ni-Fe 薄膜では容易軸は研磨傷に平行であり、Ni 薄膜では容易軸は研磨傷に垂直であった。Fig. 1 に Ni および Ni-Fe 薄膜の種々の組成について、 K_u の値を飽和磁化 I_s の二乗の関数として示した。ここで $K_u > 0$ は容易軸が研磨傷に平行であることを、 $K_u < 0$ は研磨傷に垂直であることを示す。図に示された

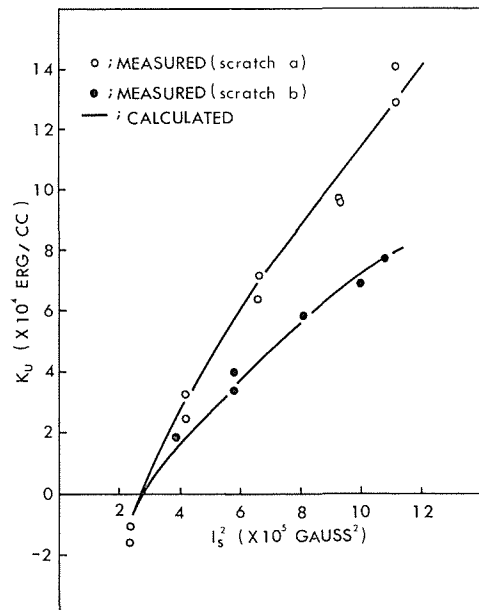


Fig. 1 Uniaxial magnetic anisotropy constant, K_u , vs. I_s^2 for Ni-Fe thin films, electro-deposited on copper substrates scratched in one direction.

scratch a, scratch b の点はそれぞれエメリーペーパー #1500, 酸化クロムで研摩したときの測定点である。Fig. 1 より次のことがわかる。

- 1) Ni-Fe 薄膜では容易軸は研摩傷に平行である。
- 2) 異方性定数 K_u は I_s^2 に完全には比例しない。
- 3) Ni 薄膜では容易軸は研摩傷に垂直である。
- 4) #1500 エメリーペーパーで研摩した試料の方が酸化クロムで研摩した試料より K_u は大である。

以上の実験結果から異方性の成因について考えてみる。研摩傷は、研摩傷に垂直な断面において波形の変化をしているものとする。まず形状異方性について考えると研摩傷方向の反磁場係数はほぼ0で、垂直方向では有限の値である。したがって容易軸は研摩傷方向にあり、

$$K_{u,s} = \frac{1}{2}(N_t - N_p)I_s^2 \quad (1)$$

となる。ここで N_t , N_p は研摩傷に垂直および平行方向の反磁場係数である。したがって形状異方性のみでは上記の 1), 4) は説明されるが 2), 3) の説明はできない。そこでつぎに磁気弾性異方性を考える。研摩溝の側面が平均の薄膜面より θ だけ傾いているとすると、

$$K_{u,m} = \frac{3}{2}\lambda\sigma\sin^2\theta \quad (2)$$

となる。ここで λ , σ はそれぞれ飽和磁歪定数、内部応力である。この場合すべて σ は引張り応力である⁷⁾。したがって $\lambda > 0$ であれば容易軸は研摩傷に平行であり、 $\lambda < 0$ であれば垂直となる。そこで(1), (2)式を合わせて考えると、

$$K_u = \frac{1}{2}(N_t - N_p)I_s^2 + \frac{3}{2}\lambda\sigma\sin^2\theta \quad (3)$$

となる。一方 I_s は Fe が増加するとともに増加し、 λ については 82.5% Ni で 0, Fe が増加すると正で増加し、82.5% 以下では Ni 増加とともに負で絶対値が増加する。したがってこの異方性を形状異方性と磁気弾性異方性の和として表わすと、2) および 3) が説明され、Ni-Fe 薄膜では形状異方性が主要な部分をしめ、Ni 薄膜では磁気弾性異方性が主となる。

つぎに(3)式により異方性定数 K_u の値を計算してみる。 $(N_t - N_p)$ は $\lambda = 0$ のときの K_u , I_s の実測値から、 λ の値は bulk の値を用い⁹⁾, σ は実測値を⁷⁾, $\sin^2\theta$ は Ni 薄膜の K_u の実測値より求めた。scratch a および scratch b についての計算値を Fig. 1 中の曲線として示す。 K_u の実測値と計算値とはよい一致を示していることがわかり、したがって測定した K_u は(3)式で表わされ、形状異方性と磁気弾性異方性とからなることがわかる。

3.2 K_u の内部応力による影響

薄膜の内部応力の異方性定数 K_u への影響を考える。内部応力の少ない薄膜をつくるために、前記の溶液に 0.8 g/l のサッカリン ($C_7H_{14}NNaO_3S \cdot 2H_2O$)^{7),10)11)} を添加し、電流密度 5 mA/cm² で 1200 Å の薄膜を作った。サッカリンの添加では飽和磁化 I_s は変化しない。内部応力は、実験した範囲の組成 (I_s にして 0~1300 gauβ) ではサッカリンの添加により無添加の場合に比して約 1/2 になった。サッカリンを添加した場合と添加しない場合の K_u の値を Fig. 2 に示す。前節同様に(3)式から算出した計算値をあわせて示してある。ただしこのときの試料は酸化クロムで研摩したものである。 K_u の実測値は計算曲線とよく一致しているが、サッカリン無添加の場合、 I_s^2 が大きい領域で実測値が計算値より小さくなっている。これは垂直磁気異方性における

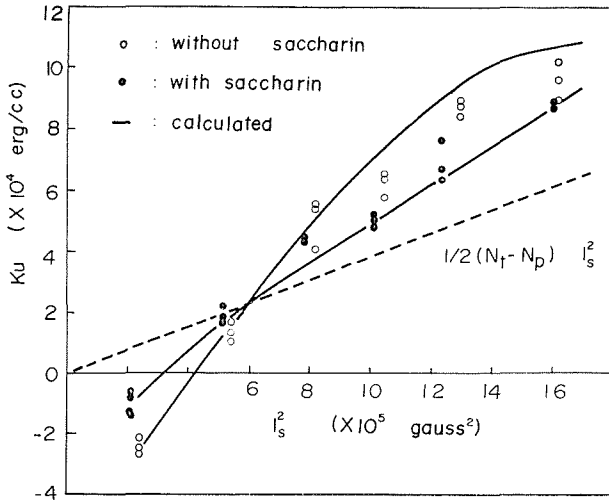


Fig. 2 Uniaxial magnetic anisotropy constant, K_u , vs. I_s^2 for Ni-Fe thin films, electrodeposited from the plating bath without addition of saccharin and containing 0.8 g/l. saccharin.

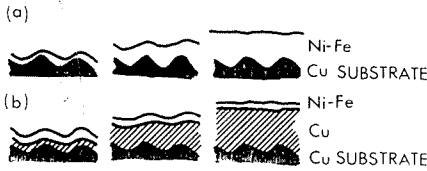


Fig. 3 Schematic diagrams of the scratched surfaces and of Ni-Fe or Cu thin films on it.

膜の薄い範囲ではほぼ基板の凹凸に応じて電着されるが、厚くなるにしたがい Ni-Fe 薄膜の表面は基板に無関係に平坦になるであろう。もしこのように平坦になるならば、上述の議論から明らかかなように膜厚の薄い領域では膜厚とトルクは比例し、膜厚が厚くなるとトルクの増え方が減り、しだいに一定値に近づく傾向を示すであろう。そこで実際に酸化クロムで研磨した Cu 基板に種々の厚さの Ni-Fe 薄膜を電着し、トルクの測定を行なった。この場合形状異方性が支配的である 75% Ni-25% Fe 薄膜を用いた。Fig. 4 に Ni-Fe 薄膜の膜厚とトルクの関係を示す。この図から約 2000Å

columnar grain^{12)~16)} によると考えられる。

3.3 K_u の膜厚による変化

Doyle は polish した Be-Cu wire に 80% Ni-20% Fe を電着し、容易軸が wire の軸方向にあることを確かめた。さらに Ni-Fe 薄膜と Be-Cu 下地との中間層として Au および Cu を電着し、Au 薄膜の場合では 1000Å の膜厚で異方性は消失し、容易軸は円周に沿う外部磁場の方向となるが、Cu 薄膜を電着した場合には異方性はなくならなかったことを報告している⁴⁾。

3.1 節の研磨傷により生じた異方性の成因の説明からすると、Doyle の用いた 80% Ni-20% Fe の薄膜では形状異方性が顕著な組成であり、Cu 薄膜

を電着したとき異方性が残るといのは矛盾した結果である。そこで中間層として Cu を電着した場合に真に異方性が残るのかどうかについて実験を行なったので結果を以下に示す。

まず Cu を電着する前に研磨傷を Ni-Fe 薄膜でうめた場合について考えてみる。Fig. 3 (a) に示すように、いわゆる leveling のよい電着液では Ni-Fe

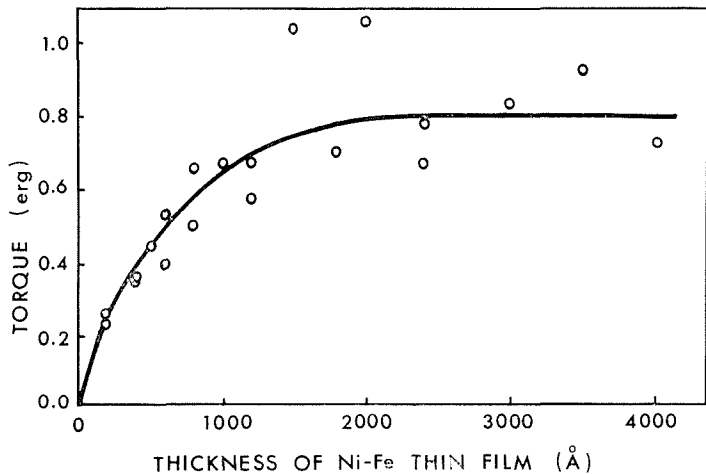


Fig. 4 Magnetic torque vs. thickness of Ni-Fe thin films. The substrate scratches were introduced by polishing with chromium oxide fine powder.

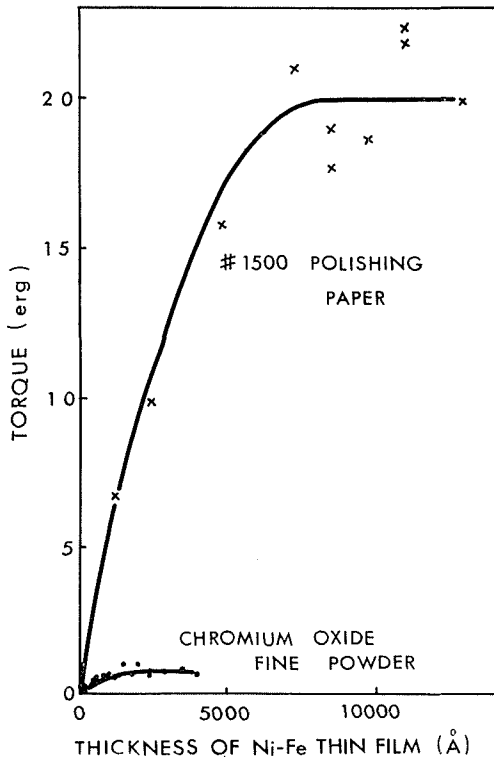


Fig. 5 Magnetic torque vs. thickness of Ni-Fe thin films. The scratches were introduced by polishing with #1500 polishing paper and with chromium oxide fine powder.

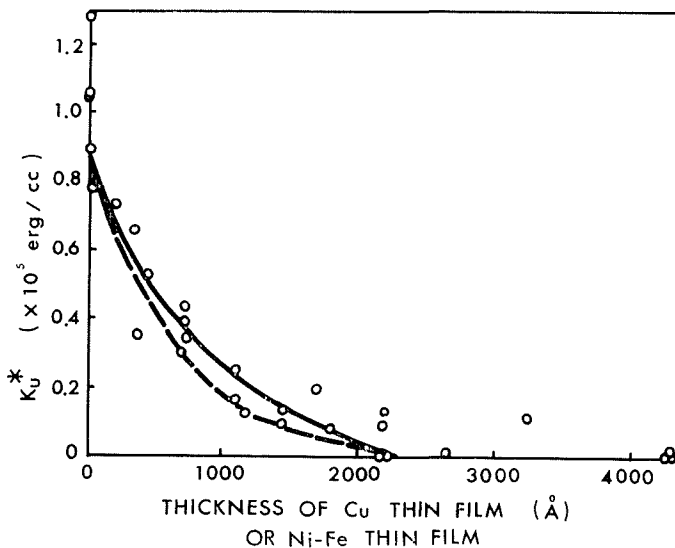


Fig. 6 Effective uniaxial magnetic anisotropy constant, K_u^* , vs. thickness of Cu thin films. Dotted curve was calculated from the data shown in Fig. 4 and solid curve with correction using the results in Fig. 7.

迄は膜厚の増加とともにトルクは増加するが、約 2500 \AA 以上ではほぼ一定となっていることがわかる。これは Ni-Fe 薄膜を電着すると研磨傷が膜厚の増加とともに消えていくことを示しているものと思われる。つぎに Fig. 5 に #1500 のエメリーパーで研磨した基板についての結果を酸化クロム研磨の場合の結果と合せて示してある。#1500 で磨いた研磨傷の大きな場合の方が酸化クロムの場合に比べてトルクの大きさが大で、膜厚の厚い領域で一定値を示している。このことは、異方性の主たる起因が形状異方性であることを示しているものと考えてよいことを示す。

Fig. 4 のトルクから、膜厚によって異方性定数 K_u が異なると考え、各膜厚での異方性定数を求めた。その結果は横軸に Ni-Fe 薄膜の膜厚、縦軸に K_u^* をとると Fig. 6 中の点線のようにになった。膜厚が大となると K_u^* は減少し、約 2500 \AA で 0 になる。

つぎに Ni-Fe 薄膜と Cu 基板との中間層として Cu を電着すると、Fig. 3(b) に示すように Cu 薄膜の薄い場合は薄膜は表面の凹凸にそっているが、しだいに厚くなると、leveling 作用がよければ Ni-Fe 薄膜同様にしだいに表面は平坦になっていくであろう。したがって Cu 薄膜の上に電着した 500 \AA の Ni-Fe 薄膜は前の実験からもわかる通り、下地の Cu 薄膜の凹凸にしたがうであろう。そこで実際に膜厚 $0 \sim 4000 \text{ \AA}$ の Cu 薄膜を中間層として電着し、その上に電着した 500 \AA の Ni-Fe 薄膜の磁気異方性を測定し、Cu 薄膜の膜厚と異方性定数 K_u^* の関係を Fig. 6 にプロットした。この場合も Ni-Fe 薄膜の組成は 75% Ni-25% Fe で形状異方性がきく領域である。これから Cu 薄膜の膜厚が厚くなると異方性は減少し、約

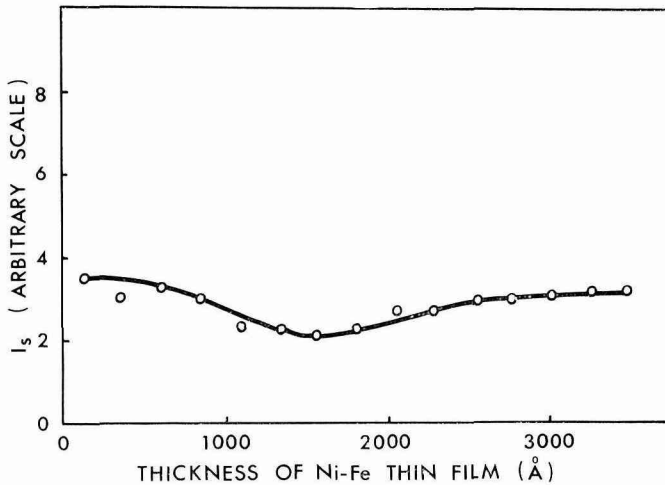


Fig. 7 Saturation magnetization, I_s , vs. thickness of Ni-Fe thin film.

2500 Å 以上ではほぼ0となる
ことがわかる。Fig. 6 には前
述の Ni-Fe 薄膜の膜厚を変化
させ、それから算出した異方性
定数が同時に示してある。これ
らを比較すると異方性の消失
する点はよい一致を示すが、膜
厚 0~2500 Å の途中の K_u が
あまりよく一致していないこ
とがわかる。飽和磁化 I_s の測
定結果は Fig. 7 のようになり、
飽和磁化が膜厚変化にともな
い変化していることがわかる。
この飽和磁化の変化を考慮し
て計算曲線を補正するとFig. 6

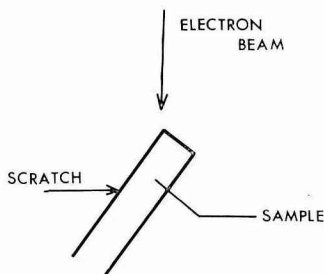
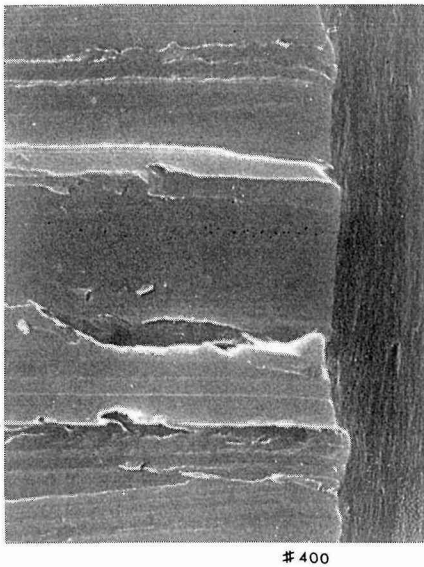


Fig. 8 Cross section of scratched substrate and the schematic representation of method of observation by the electron microscopy.

の点線は実線の位置に移動し、Cu 電着をした実験からの実測値とよく一致する。

Doyle は Cu 電着では異方性は消失しないと報告しているが、実際は異方性の消失することが以上の実験から明らかになった。また Fe の多い領域では形状異方性が顕著であることを説明することができた。

3.4 K_u の研摩傷の大きさによる変化

酸化クロムまたはエメリーペーパーで研摩し種々の大きさの研摩傷をつけた場合の異方性について述べる。実際の研摩傷の様子は Fig. 8 の下部に示したような配置で走査型電子顕微鏡で調べ、図のような写真が得られた。これは #400 のエメリーペーパーで研摩したもので、写真右の部分は断面を示し、左側は横に入っているすじが研摩傷の凹凸を示している。したがってその境界が研摩面との交線となり、研摩傷の断面のプロフィールを示すことになる。なお研摩面に対して直角にフィルムが切れているかどうかは確かめである。酸化クロムおよび #240, #400, #1500 のエメリーペーパーで研摩すると、そのみがき方により種々の状態の研摩傷が出来ることが観察された。ちなみに酸化クロムおよびエメリーペーパーの粒度(直径)は JIS によると次のとおりである。

# 240	67 μm
# 400	40
#1500	10
酸化クロム	1 μm 以下

高橋ら¹⁷⁾の報告によると #800~#1500 のエメリーペーパーで研摩した場合、平均として 20~80 μm 程度の幅で、深さ 0.5~9 μm 程度の大きな傷と、巾 2~8 μm 、深さ 0.1~0.25 μm 程度の細かい傷の重ね合せとして考えることが出来ると述べている。しかし本実験では研摩傷の様子は後の Fig. 10 に示すようになりかなり複雑である。Fig. 8 のようにして求めた研摩傷のプロフィールは、45° 上方から観察したものなので、 $\sqrt{2}$ 倍したものが真の長さとなる。これを出来るだけもとのプロフィールの様子を損わない程度に直線でおきかえたものが Fig. 10 で、上から酸化クロム、#1500、#400 のエメリーペーパーの研摩面の断面の一例を示す。

一方 Fig. 5 に示したトルクと Ni-Fe 薄膜の膜厚の関係をみると、#1500 のエメリーペーパーの場合約 7000 Å でトルクが一定となっている。このことから研摩傷と、その上に電着された Ni-Fe 薄膜の関係を図式的に考えてみると前節の結果を用いて、たとえば #1500 のエメリーペーパーの場合 Fig. 9 のようになり、Ni-Fe 薄膜が約 7000 Å 以下ではほぼ研摩傷にそって薄膜が出来、それ以上ではしだいに表面が平らになっていくものと考えられる。そこで 1000 Å の Ni-Fe 薄膜を上記の種々の大きさの研摩傷に電着すると研摩面の凹凸を反映してつくと考えられる。

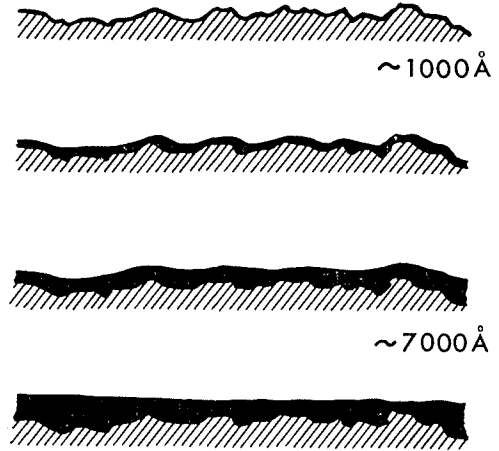


Fig. 9 Schematic representation of the surface scratches and thin film on it.

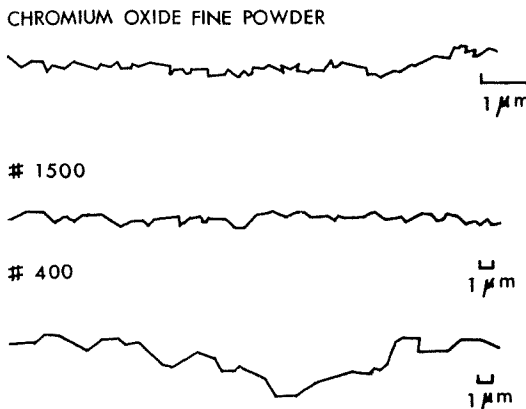


Fig. 10 Profiles of the scratches surfaces of copper substrates.

ここで用いた薄膜は 80% Ni-20% Fe のものを用いたので形状異方性のみが異方性に寄与するものと考えられる。そこで Fig. 10 の実際の研摩面に対しそれぞれ Fig. 11

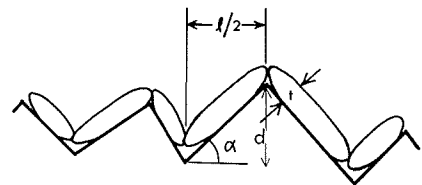


Fig. 11 Ellipsoidal cylinder approximation of thin films on the scratched surface.

に示すような研摩傷方向を軸とする楕円柱を考えて薄膜の各部分をおきかえてみる。研摩傷の幅が l 、Ni-Fe 薄膜の厚さが t 、研摩傷の深さを d とする。一つの楕円柱の反磁場係数の計算より、異方性定数 K_u は

$$K_u = \frac{1}{2} 4\pi I_s^2 \frac{\sqrt{(l/2)^2 + d^2}}{\sqrt{(l/2)^2 + d^2 + t}} \cdot \sin^2 \alpha = 2\pi I_s^2 \frac{4d^2}{\sqrt{4d^2 + l^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{4d^2 + l^2 + 2t}} \quad (4)$$

となる。そこで楕円柱間に相互作用がないとして、その体積に応じた重みをつけ平均し、薄膜全体の異方性定数 K_u を計算してみる。

Fig. 12 は横軸に異方性定数 K_u の実測値を、縦軸には磁性測定用の試料からとった研摩傷の

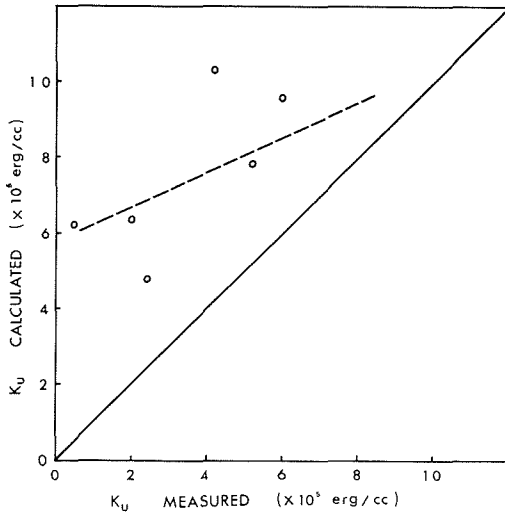


Fig. 12 Correlation between measured and calculated values of K_u .

- 2) Ni-Fe 薄膜の電着時に出来た、研磨傷より大きい膜面の凹凸のために研磨傷がならされて実測値が低く出ている。
 - 3) 互いに独立と考えた楕円柱間に実際には相互作用があるためにちがいが出てきた。
- 走査電子顕微鏡で電着された薄膜表面を観察したが上記の3つの可能性のうちのどれがきいていのかの決定は出来なかった。

3.5 Ni-Fe-P 薄膜における $K_u^{15)}$

Ni 薄膜の無電解メッキにおいて薄膜中に P が入ることは知られており¹⁹⁾, その機械的性質^{7), 19)}, 組織^{20)~22)}, あるいは磁気的な性質^{23)~25)} が調べられている。また電着浴中に次亜リン酸ソーダ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を添加すると、電着においても Ni-Fe 薄膜中に P が入る^{7), 26)}。この節では電着浴中に次亜リン酸ソーダを添加し、薄膜中に入った P の磁気異方性への影響を調べた結果について述べる。

Fig. 13 に電着浴中の次亜リン酸ソーダの添加量と異方性定数の関係をプロットしたものを示す。異方性定数の測定値は次亜リン酸ソーダの添加量とともに減少し、次亜リン酸ソーダの添加のない場合の値 $1.3 \times 10^5 \text{ erg/cc}$ から、添加量 2 g/l で $4.0 \times 10^4 \text{ erg/cc}$ となり、2 g/l 以上で一定となる。この異方性定数の変化を説明するために飽和磁化と次亜リン酸ソーダの添加量の関係を測定した。Fig. 14 にその結果を示したが添加量の増加とともに飽和磁化は減少し、2 g/l 以上で一定値となることがわかる。用いた薄膜の組織はほぼ 75% Ni-25% Fe なので形状異方性を

プロフィールより (4) 式を用いて算出した計算値をとっている。図中に示した 45° 勾配の直線上に測定点があれば実測値と研磨傷からの計算値とが一致したことを示すが、実際の結果をみると、研磨傷の小さい範囲では K_u の測定値に対する割合を考えると大きな違いを示し、研磨傷が大になるにしたがって上記の直線に近づいている。点線はこの傾向を大まかに引いたものである。研磨傷の小さい試料で、1000 Å の厚さの試料について、計算値より実測値の方が小さくなる理由について考えてみる。つぎの3つの可能性があると考えられる。

- 1) 研磨傷の小さい試料では Ni-Fe 薄膜が研磨傷のくぼんだ部分によくつかないために実測値が低く出ている。

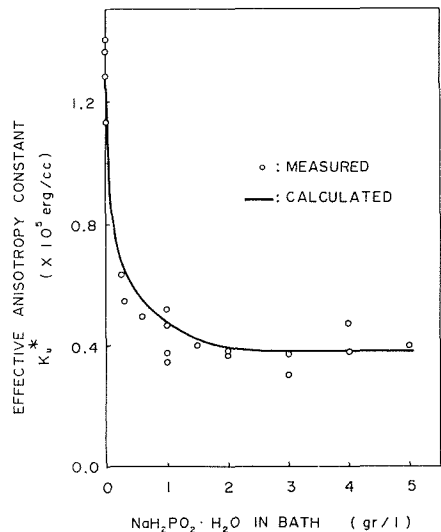


Fig. 13 Effective uniaxial magnetic anisotropy constant, K_u^* , vs. the concentration of the hypophosphite ion in the plating bath, together with the solid curve calculated from Eq. (1).

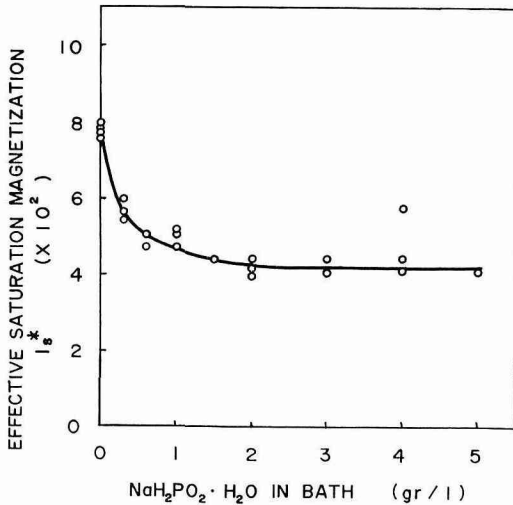


Fig. 14 Effective saturation magnetization, I_s^* , vs. the concentration of the hypophosphite in the plating bath.

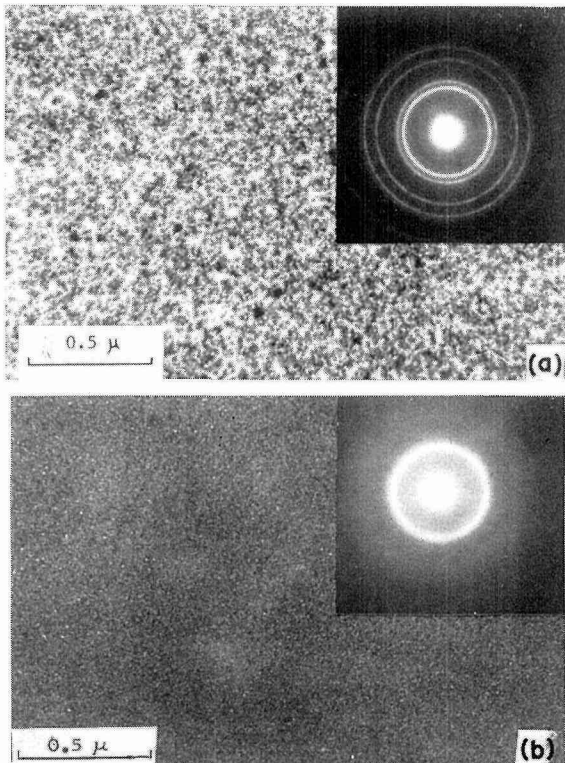


Fig. 15 Electron transmission micrographs and electron transmission diffraction patterns of the films without phosphorus (a) and with phosphorus (b).

示すものと考えられ、(3)式第一項に Fig. 14 に示した飽和磁化の値を代入すると、Fig. 13 における異方性の変化を定性的に説明することができる。 $(N_t - N_p)$ の値は次亜リン酸ソーダを添加しない場合の K_u と I_s より算出した。P の入った場合も $(N_t - N_p)$ が変化しないとして異方性定数を計算すると Fig. 13 の曲線のようになる。すなわち異方性定数の実測値は飽和磁化からの計算値とよく一致していることがわかる。したがって Ni-Fe-P 薄膜における異方性定数の減少は、飽和磁化の減少によるものと結論される。同時に $(N_t - N_p)$ は P の入った薄膜においても変化しないとの仮定の正当性も裏づけられる。形状異方性のみが顕著である場合は膜の形状は P が入っても変化しないものと思われる。

つぎに次亜リン酸ソーダの添加量により飽和磁化 I_s が減少する理由を考えてみる。P を含まない薄膜では組成は 75% Ni-25% Fe であるが、次亜リン酸ソーダの添加量の増加とともに Fe の濃度がわずかに増加するが、添加量 2 g/l 以上では Ni, Fe, P の濃度は一定となる。したがって飽和磁化の減少は Fe, Ni の割合が変化したためではなく P の濃度によるためと考えられ、添加量 2 g/l 以上では P の濃度が一定となるため I_s は一定値をとるものと考えられる。

透過電子顕微鏡像と電子回折像とを Fig. 15 に示す。(a) P の入らない Ni-Fe 薄膜、(b) は P を含んだ Ni-Fe-P 薄膜の像である (5 g/l)。P を含まない薄膜では面心立方格子であることがわかるが、P の含有量が多くなるにしたがい回折像はハローになっていく。これらのことから Ni-Fe 薄膜に対する P の効果としてつぎの 3 つの可能性が考えられる。

- 1) P の添加で回折像はハローになる。Goldenstein ら²⁰⁾ は無電解メッキの Ni-P 薄膜において同様の回折像を得ており、Ni-P 薄膜は liquidlike な

構造であると結論している。そこで電着 Ni-Fe-P 薄膜も部分的に非晶質であると考えるとき、飽和磁化の下りが理解出来る。

- 2) Fig. 15 (b) に示すように回折線は broad であるが、二・三の回折線が識別される。Graham ら¹⁹⁾ は Ni-P 無電解メッキ薄膜において同様の結果を得て Ni-P 薄膜は微結晶よりなり、P は Ni-Fe 薄膜に固溶していると結論した。したがってこの立場にたつと Stoner の理論によって磁気モーメントが減少する。
- 3) Fig. 15 (b) の電子顕微鏡像にみえているのが結晶粒であるとすれば、P を含まない薄膜に比べて結晶粒は著しく小さくなっている。Graham ら¹⁹⁾ はこれを微結晶であると結論しているが、この立場からは Superparamagnetism により飽和磁化が下ったとも考えられる。Superparamagnetism は単磁区の小粒子で、あるいは微結晶粒間に種々の強さの相互作用を有する強磁性薄膜において知られている²⁷⁾。

3.6 膜厚の測定

Ni-Fe 薄膜において、多重干渉顕微鏡で膜厚を測定した結果、Faraday の法則から算出した値より約 25% 大きい。一方飽和磁化 I_s をトルクメータおよび膜厚の計算値あるいは重量から算出した値は Ni-Fe 合金の bulk の値と一致した。したがって実験に用いた薄膜は void あるいは非磁性の不純物を含んでいるものと考えられる。同様にサッカリン添加の場合は膜厚は約 20% 計算値より厚く出た。これも上記のような理由によるものと考えられる。

Fig. 6, 13, 14 に示した形状異方性を示す組成範囲で得られた K_u^* および I_s^* は、膜厚の実測値を用いて算出した実効的な異方性定数²⁸⁾ および実効的な飽和磁化である。したがって K_u^* , I_s^* および K_u , I_s との関係は次の通りである。

$$K_u^* = \frac{v}{v^*} \cdot K_u = \frac{v}{v^*} \frac{1}{2} (N_l - N_p) I_s^2 = \frac{1}{2} (N_l - N_p) \frac{v^*}{v} I_s^2 \quad (5)$$

ただし v^* および v はそれぞれ void を含んだ場合および含まない場合の体積である。

4. 結 論

以上の実験で得られた結果をまとめると以下のようになる。

- 1) 研磨傷により生ずる異方性については実験的に次のことが知られた。① Ni-Fe 薄膜では研磨傷方向に容易軸があり、② Ni 薄膜では垂直方向に容易軸があり、③ K_u は I_s^2 に完全には比例しない。④ K_u は研磨傷の大きさによる。以上の結果を説明するために形状異方性および磁気弾性異方性を考えることによって説明される。
- 2) サッカリンを用いて内部応力の大きさを考えることによって内部応力の異方性への影響を調べ、1) にした結果で説明することができる。
- 3) Doyle は Ni-Fe 薄膜と Cu 基板との中間層として Au を電着すると異方性はなくなるが、Cu 電着では異方性はなくならないとしているが、形状異方性の顕著な組成範囲では Cu 電着膜を中間層としてはさむと異方性はなくなった。
- 4) 研磨傷の形状と磁気異方性との関係については、形状異方性のみのきく組成範囲では、楕円柱を用いた反磁場係数からの計算値と研磨傷が大きい場合にはほぼ一致するが、研磨傷が小さくなるとしだいにあわなくなることがわかった。
- 5) 電着浴に次亜リン酸ソーダを添加することによって作った Ni-Fe-P 薄膜では、P が膜中に入り異方性が減少し、その減少は飽和磁化の減少により説明できる。
- 6) 膜厚の実測値は約 20~25% 計算値より大きい、飽和磁化の測定値を考え合わせると、薄膜中に void あるいは非磁性の不純物が含まれているものと考えられる。

本研究を行なうに当り、化学分析については分析化学講座、永山教授、川村氏に、電子回折や電子顕微鏡写真については金属化学研究施設、竹山教授、富田氏に、膜厚の測定については応用光学講座、藤原氏に、走査型電子顕微鏡写真については木材理学講座、石田教授、深沢助教授、大谷氏にお世話になった。また実験に際して徳田、寺地両君にご協力いただいた。記して深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) R. F. Soohoo: "*Magnetic Thin Films*", p. 19. Harper & Row (1965).
- 2) I. W. Wolf: J. Appl. Phys., **33**, 1152 (1962).
- 3) J. C. Lloyd and R. S. Smith: J. Appl. Phys., **30**, 274S (1959).
- 4) W. D. Doyle: phys. stat. sol., **17**, K 67 (1966).
- 5) 森岡, 高橋, 沢田, 渡辺: 日本金属学会誌, **28**, 722 (1964).
- 6) S. Kainuma and N. Tsuya: J. Appl. Phys., **34**, 795 (1963).
- 7) M. Maeda and K. Mukasa: Japan. J. Appl. Phys., **6**, 895 (1967).
- 8) M. Satō, K. Mukasa and M. Maeda: Japan. J. Appl. Phys., **8**, 468 (1969).
- 9) R.M. Bozorth: "*Ferromagnetism*" (D. Van Nostrand Co., 1951) p. 649.
- 10) A. F. Mayadas and E. Klokholm: J. Appl. Phys., **39**, 201 (1968).
- 11) J. M. Lommel: J. Appl. Phys., **38**, 1423 (1967).
- 12) S. Fujiwara, T. Koikeda and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Japan, **20**, 878 (1965).
- 13) H. Fujiwara, Y. Sugita and N. Saito: J. Phys. Soc. Japan, **20**, 2088 (1965).
- 14) T. Koikeda and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Japan, **21**, 399 (1966).
- 15) R. J. Prosen, J. O. Holmen, B. E. Gran and T. J. Cebulla: J. Phys. Soc. Japan, **17**, Suppl. B-1, 580 (1962).
- 16) T. Iwata, R. J. Prosen and B. E. Gran: J. Appl. Phys., **37**, 1285 (1966).
- 17) 高橋, 津野: 日本金属学会講演概要, 1969年3月, p. 49.
- 18) K. Mukasa, M. Satō and M. Maeda: J. Electrochem. Soc., **117**, 22 (1970).
- 19) A. H. Graham, R. W. Lindsay and H. J. Read: J. Electrochem. Soc., **112**, 401 (1965).
- 20) A. W. Goldenstein, W. Rostoker, F. Schossberger, and G. Gutzeit: J. Electrochem. Soc., **104**, 104 (1957).
- 21) M. Schlesinger and J. P. Marton: J. Phys. Chem. Solids, **29**, 188 (1968).
- 22) J. P. Marton and M. Schlesinger: J. Electrochem. Soc., **115**, 16 (1968).
- 23) P. A. Albert, Z. Kavac, H. R. Lilienthal, T. R. McGuire and Y. Nakamura: J. Appl. Phys., **38**, 1258 (1967).
- 24) A. F. Schmeckenbecher: J. Electrochem. Soc., **113**, 778 (1966).
- 25) H. H. Zappe: J. Appl. Phys., **38**, 4536 (1967).
- 26) W. O. Freitag, J. S. Mathias and G. DiGuilio: J. Electrochem. Soc., **111**, 35 (1964).
- 27) W. Hellenthal: IEEE Trans. Magnetics, **Mag-4**, 11 (1968).
- 28) H. Fujiwara: J. Phys. Soc. Japan, **20**, 2092 (1965).