

Effect of Different Growth Atmosphere on the Structure and Properties of NiFe_2O_4 Thin Films Prepared by Radio Frequency (RF) Magnetron Sputtering

Jun-jun Tong¹, Qiu-xiang Liu², Xin-gui Tang³, Yan-ping Jiang⁴

¹⁻⁴ School of Physics and Optoelectric Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou Higher Education Mega Center, Guangzhou 510006, People's Republic of China

Email: ¹tong_163@126.com, ²liuqx@gdut.edu.cn, ³xgtang@gdut.edu.cn, ⁴ypjiang@gdut.edu.cn

Abstract: Nickel ferrite NiFe_2O_4 (NFO) target was prepared by solid state reaction method, then the effect of different growth atmosphere on the structure and properties were investigated. And NFO thin films on Si (100) substrate have been prepared by RF magnetron sputtering. The growth atmosphere consisted either of pure Ar or of a Ar/O_2 mixture. The results show that both of the films deposited by two kinds of atmospheres exhibit spinel structure, and the preferential orientation changes when adding some oxygen. In addition, it is found that the magnetic properties of the deposited NFO films with oxygen are significantly improved ($M_s=50\text{emu}/\text{cm}^3$).

Keywords: RF magnetron sputtering; NiFe_2O_4 thin films; preferential orientation; magnetic properties

气氛对射频磁控溅射 NiFe_2O_4 薄膜性能的影响*

童俊军¹, 刘秋香², 唐新桂³, 蒋艳萍⁴

¹⁻⁴ 广东工业大学物理与光电工程学院, 广州, 中国, 510006

Email: ¹tong_163@126.com, ²liuqx@gdut.edu.cn, ³xgtang@gdut.edu.cn, ⁴ypjiang@gdut.edu.cn

摘 要: 首先采用固相反应法制备 NiFe_2O_4 溅射靶材, 利用射频磁控溅射法在 Si(100)基片上制备了 NiFe_2O_4 铁磁薄膜, 并且研究了溅射气氛对薄膜性能的影响, 溅射气氛包括 Ar 和 O_2/Ar 混合气体。结果表明: 在两种不同气氛中沉积的薄膜样品都呈立方尖晶石结构, 通入少量氧气之后, 薄膜择优取向发生改变, 并且磁性能得到改善, 饱和磁化强度 (M_s) 为 $50\text{emu}/\text{cm}^3$ 。

关键词: 射频磁控溅射; NiFe_2O_4 薄膜; 择优取向; 磁性能

1 前言

NiFe_2O_4 (NFO) 薄膜是一类具有广泛用途的软磁材料, 在无线电器件、微波通信及隐身技术等方面都有着广泛的应用^[1-4], 并且随着越来越多电子产品的小型化和集成化, 这类材料的应用领域会更广, 对其性能的要求也会更高。近年来, 制备 NFO 薄膜的技术包括: 溶胶-凝胶法^[5]、脉冲激光沉积^[6]、磁控溅射^[7]等。与其他制备技术相比, 射频溅射法以其镀膜速度快、可控性好、成膜均匀及与半导体工艺相兼容等特点在薄膜制备中得到了广泛的应用^[8]。目前, 人们已利用该方法对多铁薄膜的各种成膜工艺进行了研究, 如衬底温度、衬底类型及退火温度对铁磁薄膜结构性能的

影响^[9-11]。本文研究了不同溅射气氛对 NFO 薄膜磁性能的影响。

2 实验

本实验选用分析纯的 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 按 NFO 化学配比配料。将配好的原料球磨 24h 混合, 烘干后在 700°C 预烧 2h, 加入 10% 的 PVA 造粒, 然后将粉末压制成靶体状, 最后在空气气氛下将 NFO 靶体经 1000°C 烧结 2h, 最终制成溅射靶材。采用射频磁控溅射法在不同气氛下制备 NFO 薄膜, 在 Ar 气氛中制备的薄膜样品标为 A; 在 $\text{Ar}:\text{O}_2=10:1$ 的混合气氛中沉积的薄膜样品标为 B。具体工艺参数见表 1 所示。采用 X 射线衍射 (XRD) 仪分析薄膜样品的物相结构; 采用原子力显微镜 (AFM) 观察薄膜的表面形貌; 采用振动样品磁强计 (VSM)

*基金项目: 国家自然科学基金 (No. 10774030) 和广东省自然科学基金 (No. 8151009001000003)

测量薄膜样品的磁性能。

3 结果与分析

3.1 结构与表面形貌

图 1 为不同溅射气氛制备的 NFO 薄膜 XRD 图，由图可知制备出来的薄膜样品呈立方尖晶石结构，无另相出现。同时，薄膜的结晶取向发生改变，这是因为薄膜的生长除了受衬底基片的影响之外^[12]，还受制备方法^[13]与工艺的影响。在 Ar:O₂=10:1 的混合气氛下溅射制备的样品 B 形成明显的 (331) 择优生长取向晶粒，因此在通入少量氧气之后，薄膜晶粒更易于沿 (331) 方向生长，使得 NFO 薄膜更易于沿 (331) 取向晶化^[13]。

图 2 (a) 为样品 A 的 AFM 形貌，采用分析软件计算薄膜的粗糙度及平均晶粒尺寸。结果表面样品 A 的表面粗糙度(RMS)为 1.5nm，平均晶粒尺寸 89.4nm；

图 2(b)为样品 B 的 AFM 形貌，表面粗糙度(RMS)减小到 0.8nm，平均晶粒尺寸 85.5nm。由此可知，氧分压对薄膜表面粗糙度有所改善，但对晶粒大小则无明显的影响^[14]。

Table 1. Deposition conditions of NiFe₂O₄ thin films by RF-magnetron sputtering method

表1. 薄膜制备工艺

参 数 样 品	衬底温 度(℃)	本底真 空度 (Torr)	溅射功 率 (W)	工作压 强 (Torr)	退火温 度 (℃)	溅射气 氛
A	600	2×10 ⁻⁶	150	9×10 ⁻³	650	Ar
B	600	2×10 ⁻⁶	150	9×10 ⁻³	650	Ar:O ₂ = 10:1

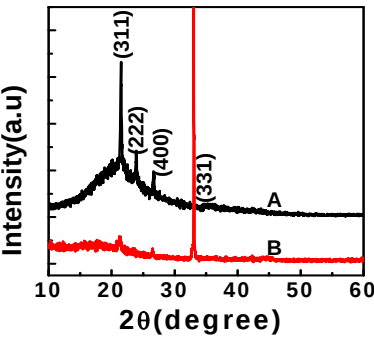


Figure 1. X-ray diffraction spectra for NiFe₂O₄ films at different growth atmosphere

图 1. 不同气氛时 NiFe₂O₄ 薄膜样品的 X 射线衍射谱

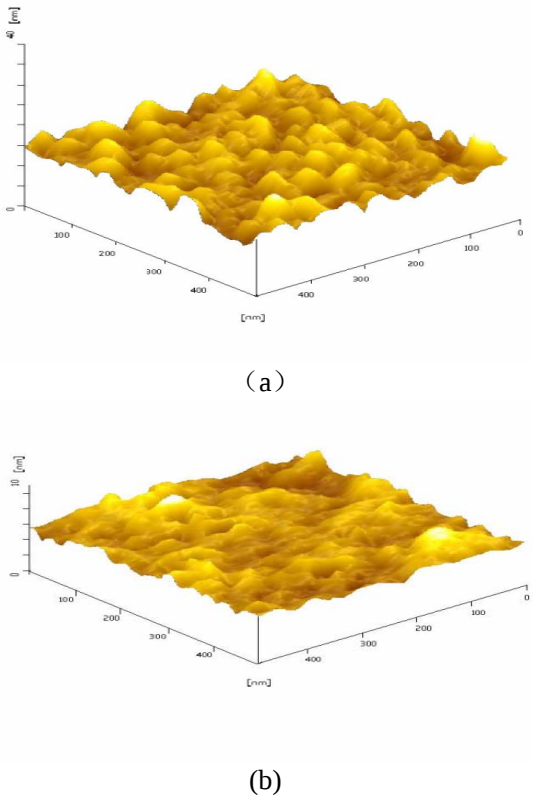


Figure 2. AFM images of NiFe₂O₄ film deposited on Si substrate at different growth atmosphere (a) pure Ar; (b) O₂/Ar

图 2. 不同气氛下 NiFe₂O₄ 薄膜样品的 AFM 形貌

3.2 磁性能

图 3 所示为在单晶 Si(100)衬底上采用不同溅射气氛沉积薄膜样品的磁滞回线，由图可以看出，样品 A 和 B 在室温下都具有较高的磁性能，在磁场强度为 5kOe 时均达到饱和，其饱和磁化强度分别为

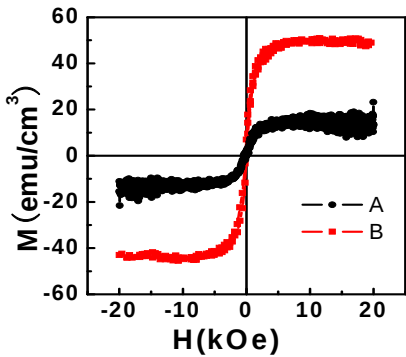


Figure 3. Magnetic hysteresis loop measured at different growth atmosphere for the NiFe₂O₄ film

图 3. NiFe₂O₄ 薄膜室温下的磁滞回线

15emu/cm³和50emu/cm³。在O₂/Ar气氛下溅射制备的薄膜样品磁性能得到了明显的改善,这是由于NFO具有AB₂O₄的反尖晶石结构,Ni²⁺和Fe³⁺在A位与B位中的占据情况,决定着NFO的磁性能^[15]。

4 结论

利用射频磁控溅射法在Si(100)衬底上沉积了NiFe₂O₄铁磁薄膜,研究不同溅射气氛对薄膜性能的影响,发现薄膜的晶化取向、表面形貌、铁磁性能均受到氧气的影响。XRD和AFM结果显示,样品B具有(331)方向择优取向,并且表面粗糙度更小,其表面粗糙度(RMS)为0.8nm。室温下的磁滞回线表明,通氧气制备的薄膜样品的磁性能得到改善,饱和磁化强度(M_s)为50emu/cm³。

5 致谢

感谢国家自然科学基金(No. 10774030)和广东省自然科学基金(No. 8151009001000003)对本工作的支持。

References (参考文献)

- [1] J.L. Gunjekar, A.M. More, V.R. Shinde, et al. Synthesis of nanocrystalline nickel ferrite (NiFe₂O₄) thin films using low temperature modified chemical method[J]. *Journal Alloys and Compounds*, 2008, 465: 468-473.
- [2] N.A. Spaldin and W.E. Pickett. Computational design of multifunctional materials[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 176: 615-632.
- [3] A.G. Fitzgerald and G. Muir. Structural and Compositional Studies of Sputtered Nickel Ferrite Films[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1986, 8: 247-251.
- [4] N.A. Spaldin and W.E. Pickett. Computational design of multifunctional materials[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 176: 615-632.
- [5] M. Srivastava, A.K. Ojha, S. Chaubey, et al. Synthesis and optical characterization of nanocrystalline NiFe₂O₄ structures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481: 515-519.
- [6] M.T. Johnson, P.G. Kotula, C.B. Carter. Growth of nickel ferrite thin films using pulsed-laser deposition[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 206: 299-307.
- [7] J. Gao, Y. Cui, Z. Yang. The magnetic properties of Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ films fabricated by alternative sputtering technology[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2004, 110: 111-114.
- [8] F. Shi and C. Cui. Microstructure of microwave dielectric thin films by RF magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256: 2626-2629.
- [9] G. Dixit, J.P. Singh, R.C. Srivastava, H.M. Agrawal, R. J. Choudhary and A. Gupta. Annealing effect on the structural and magnetic properties of nickel ferrite thin films[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2010, 42: 151-156.
- [10] F. Rigato, S. Estrade, J. Arbiol, et al. Strain-induced stabilization of new magnetic spinel structures in epitaxial oxide heterostructures[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2007, 144: 43-48.
- [11] Bo Wen, Xiaodong Su. The orientation growth of yttria-stabilized zirconia thin films under different substrate temperatures[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2008, 22(2): 130-134 (Ch).
文波, 苏晓东. 衬底温度对钇稳定氧化锆薄膜择优生长的影响[J]. *材料研究学报*, 2008, 22(2): 130-134.
- [12] X.W. Xi, Y.J. Chen, X.Y. Zhang. Growth and magnetic properties of soft ferrite films by pulsed laser deposition[J]. *Vacuum*, 2004, 75: 161-167.
- [13] Jianjun Li, Jun Yu, Jia Li, Weiming Yang, Yunyi Wu, Yunbo Wang. Effect of annealing pressure on the structure and ferroelectric properties of Bi₃₁₂₅La₀₁₇₅Ti₃O₁₂ thin films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58: 1246-1251 (Ch).
李建军, 于军, 李佳, 等. 退火气压对 Bi₃₁₂₅La₀₁₇₅Ti₃O₁₂ 铁电薄膜的微观结构和铁电性能的影响[J]. *物理学报*, 2009, 58: 1246-1251.
- [14] C. Wang, B.L. Cheng, S.Y. Wang, H.B. Lu, Y.L. Zhou, Z.H. Chen and G.Z. Yang. Effects of oxygen pressure on lattice parameter, orientation, surface morphology and deposition rate of (Ba_{0.02}Sr_{0.98})TiO₃ thin films grown on MgO substrate by pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 485: 82-89.
- [15] U. Luders, A. Barthelemy, M. Bibes, et al. NiFe₂O₄: A Versatile Spinel Material Brings New Opportunities for Spintronics[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18: 1733-1736.