

文章编号:1001-5132 (2010) 01-0115-03

射频交替溅射法制备的 NiZn 铁氧体薄膜的结构与磁性

王海波^{1,2}, 孙建荣¹, 王兰喜¹, 魏福林¹, 王 丽¹, 王建波¹, 李发伸¹, 沈宝龙²

(1. 兰州大学 磁学与磁性材料教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315211)

摘要: 使用交替靶射频溅射的方法在不同基底上制备得到了成分为 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的铁氧体薄膜, 研究了 NiZn 铁氧体薄膜的生长条件, 探讨了不同工艺条件对薄膜性能的影响, 目的是提高薄膜饱和磁化强度 M_s , 降低薄膜矫顽力 H_c , 改善薄膜的软磁性能, 以满足其在高频薄膜器件应用方面的需要. 实验表明: 沉积态薄膜即为尖晶石结构. 并且通过不同实验条件对 NiZn 铁氧体薄膜性能影响的研究, 得到了最佳的 NiZn 铁氧体薄膜的制备条件.

关键词: NiZn 铁氧体; 薄膜; 溅射; 穆斯堡尔谱

中图分类号: TB321

文献标识码: A

近年来, 随着高频微波器件和薄膜器件的普遍运用, 对铁氧体薄膜材料的研究显得十分重要. 而 NiZn 铁氧体材料由于电阻率高、居里温度高、高频性能良好等优点, 被广泛应用于高频薄膜器件^[1].

目前在 NiZn 铁氧体薄膜的制备方法方面, 研究热点主要集中在 PLD(Pulsed Laser Deposition)^[2-3]和化学镀工艺^[4]两种方法上. 这两种方法具有沉积速度快等优势, 但也存在着明显的不足. 对于 PLD 方法, 薄膜生长速度较快, 不利于进行薄膜厚度的精确控制; 此外由于制备薄膜的成分与靶材一致, 薄膜成分相对缺乏选择性, 不利于方便进行薄膜成分的调控. 而对于化学镀方法, 除了薄膜厚度控制的困难以外, 还有其工艺过程重复性较差, 不利于进行稳定的产品生产的问题; 此外, 这种方法制备的薄膜附着力和表面平整度也较差. 笔者使用

射频溅射的方法在不同基底上制备得到了成分为 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的铁氧体薄膜, 并研究了工艺条件与薄膜性能之间的关系.

1 实验

采用共沉淀法制备了 NiFe_2O_4 靶和 ZnFe_2O_4 靶. 首先用共沉淀法制备 NiFe_2O_4 和 ZnFe_2O_4 粉料, 将其在 1000 °C 预烧 3 h, 然后制粒、压制成直径为 10 cm 的圆饼, 并在 1250 °C 烧结 24 h, 烧结后的靶直径在 8.5 cm 左右. 利用上述方法得到的 NiFe_2O_4 靶和 ZnFe_2O_4 靶, 使用北京仪器厂生产的 GPS-450A 型双靶射频溅射装置在 Si(111)基底上制备得到了 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体薄膜, 并在不同的热处理条件下进行晶化. 之所以采用双靶交替溅射的方法, 是因为这样在只需制备 1 个 NiFe_2O_4 和 1 个 ZnFe_2O_4 靶的基础上, 可以方便地制备不同 Ni 和 Zn 离子配

比的 NiZn 铁氧体薄膜.

使用 Philips 公司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪对薄膜的晶体结构进行了研究, 薄膜的宏观磁性采用美国 Lakeshore 公司生产的 7304 型振动样品磁强计, 而薄膜的磁矩分布和超精细相互作用的分析结果通过匀加速 CEMS(Conversion Electron Mössbauer Spectrum)的测量和拟合得到, 其中放射源使用沉积在 Pd 中的 ⁵⁷Fe, 并用 α-Fe 进行标定.

2 结果与讨论

图 1 是 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 薄膜在不同温度下进行热处理后得到的 XRD 谱. 可以发现, 溅射后未经后续热处理的沉积态样品也具有明显的(311)峰, 说明沉积态的 NiZn 铁氧体并非完全的非晶态, 这与文献[5]中沉积态的薄膜为非晶态的结果不同. 笔者认为原因是我们使用了较高的氧分压, 使得在溅射过程中薄膜得以部分晶化. 同时, 可以看出温度的升高有利于薄膜的晶化, 体现在主峰强度的增强和峰宽的锐化.

图 2 给出了 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 薄膜的室温宏观静态磁性随热处理温度影响的关系. 可以发现, 饱和磁化强度 M_s 随热处理温度上升, 在 1150 达到最大值, 而矫顽力随热处理温度上升而快速上升, 在 900 以后开始下降. M_s 随热处理温度的上升与薄膜的晶化程度有关. 热处理温度的升高有利于结晶的完整性, 从而导致 M_s 的上升^[6]. 但在热处理温度上升到 1200 时, 薄膜和基片间的扩散作用、高温下薄膜内部应力、薄膜和基片间热膨胀系数的差异以及 Zn 元素的挥发会导致薄膜 M_s 的降低, 同时造成薄膜表面出现一定的缺陷和孔洞.

图 3 是膜厚 $d=510\text{nm}$ 样品的 CEMS 谱. 从图中我们可以看出, 与通常薄膜 CEMS 谱的报道不同, 该样品的 2(5)峰并没有出现消失的情况, 但其 1(6)、2(5)、3(4)峰的比例也不同于磁矩随机分布时的 3:2:1 的比例, 可见薄膜内的磁矩分布同时受垂

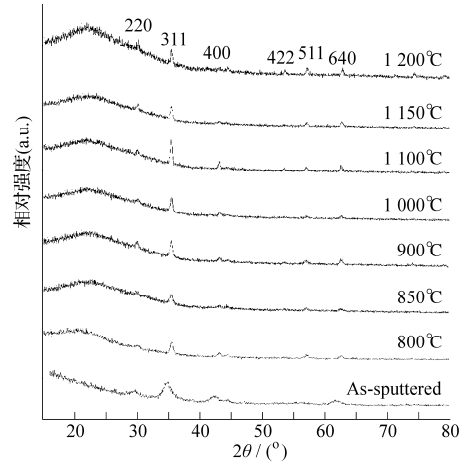


图 1 相同制备条件下, 在不同温度下热处理 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 薄膜 1 h 得到样品的 XRD 谱图

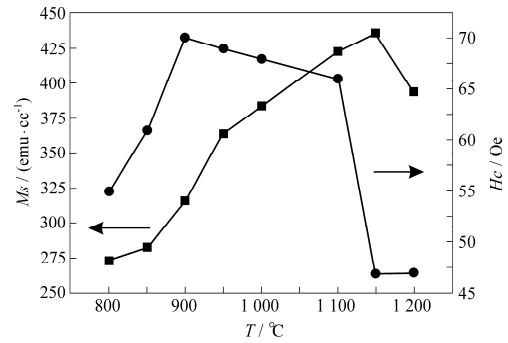


图 2 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 薄膜的饱和磁化强度 M_s 和矫顽力 H_c 随热处理温度的变化

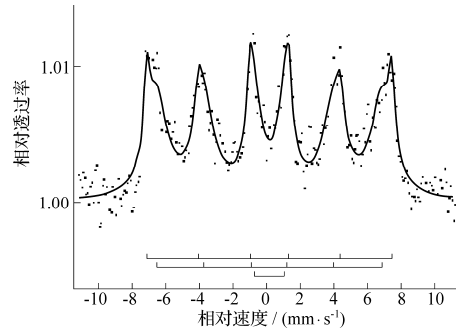


图 3 膜厚 $d=510\text{nm}$ 的 Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ 薄膜的室温 CEMS 谱

直于膜面方向的退磁场及薄膜磁晶各向异性的影响, 其磁矩平均分布方向倾向于与膜面成一定夹角. 我们用 3 套子谱对谱线进行了拟合, 分别是代表尖晶石结构的四面体位(A 位)和八面体位(B 位)的 2 套六线谱以及代表表面相的 1 套双峰. 表 1 中列示了相应的 Mössbauer 参数.

表 1 膜厚 $d=510$ nm 的 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 CEMS 谱拟合数据

	百分率/%	I.S./ $(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	H_{hf}/T	$I_{2,5}/I_{1,6}$	$\theta/(\circ)$
A	62.1	0.28	41.2	0.735	67
B	18.2	0.31	45.5	0.381	48

注: (1) I.S. 为 Isomer Shift; (2) H_{hf} 为 Hyperfine Field; (3) 2(5)峰与 1(6)峰之峰强比; (4) θ 为磁矩与 γ 射线夹角; (5) Doublet 为双峰相。

按照选择跃迁定则, 对于 ^{57}Fe , 存在 6 种跃迁, 因此能观察到由 6 个跃迁所构成的特征六线谱。6 个峰的强度与 γ 射线前进方向和磁场方向的夹角 θ 有关, 2(5)峰与 3(4)峰的强度比 x 为:

$$x = 4 \sin^2 \theta / (1 + \cos^2 \theta).$$

利用上式, 可以计算出 A 位和 B 位磁矩与 γ 射线的平均夹角分别为 67° 和 48° , 亦即薄膜内 A 位与 B 位磁矩与膜面的平均夹角分别为 23° 和 42° 。

3 结论

在 Si(111)基片上用射频交替溅射的方法制备了不同 Ni、Zn 元素配比下的 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体薄膜。同时, 发现热处理条件与薄膜性能密切相关, 在热处理温度 1150°C , 保温时间 1 h, 升温速度为 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 情况下, 薄膜可以获得最高的饱和磁化

强度 M_s 和最低的矫顽力 H_c ; 通过 CEMS 谱的观察, 可以发现有一部分磁矩不再完全受薄膜退磁场压制只分布在膜面内, 而是与膜面存在一定的夹角。

参考文献:

- [1] Desai M, Venkataramani N, Nigam N K. Anomalous variation of coercivity with annealing in nanocrystalline NiZn ferrite films[J]. J Appl Phys, 2002, 91:7 592-7 595.
- [2] Srivastava A K, Hurben M J, Wittenauer A, et al. Angle dependence of the ferromagnetic resonance linewidth and two magnon losses in pulsed laser deposited films of yttrium iron garnet, MnZn ferrite, and NiZn ferrite[J]. J Appl Phys, 1999, 85:7 838-7 842.
- [3] 陈亚杰, 狄国庆, 杨莉玲. 尖晶石型铁氧体薄膜的研究现状[J]. 磁性材料及器件, 1999, 30(2):1-6.
- [4] Abe M, Tamaura Y, Goto Y, et al. High speed deposition of high-quality ferrite films from aqueous solution at low temperatures ($< 90^\circ\text{C}$) [J]. J Appl Phys, 1987, 61:3 211-3 215.
- [5] 高建华, 崔艺涛, 杨正. Ni-Zn 铁氧体薄膜的结构和磁性[J]. 物理学报, 2004, 53(10):3 550-3 555.
- [6] Mangalaraja R V, Ananthakumar S, Manohar P. Magnetic, electrical and dielectric behaviour of $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ prepared through flash combustion technique[J]. J Magn Mater, 2002, 253:56-64.

Structure and Magnetic Properties of NiZn Films Fabricated by Alternative Sputtering Technique

WANG Hai-bo^{1,2}, SUN Jian-rong¹, WANG Lan-xi¹, WEI Fu-lin¹,
WANG Li¹, WANG Jian-bo¹, LI Fa-shen¹, SHEN Bao-long²

(1. Key Lab for Magnetism and Magnetic Materials of Minister of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315211, China)

Abstract: NiZn ferrite thin films are prepared by alternative sputtering technique from two targets with the composition of NiFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 . The fabricating conditions on the performance of the films are studied to improve the saturation magnetization and reduce the coercivity of the films, making the films suitable to the applications of high-frequency film devices. The as-deposited films are characterized with spinel structure. In this paper, the optimal fabricating conditions are achieved through a variety of trial tests designated to observe how the magnetic properties of NiZn ferrite films change.

Key words: NiZn ferrite; film; sputtering; Mössbauer spectra

CLC number: TB321

Document code: A

(责任编辑 章践立)