

페라이트 도금법에 의한 $M_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ (M=Mn, Ni) 박막의 제조와 자기적 성질

하태욱 · 유윤식 · 김성철

동의대학교 물리학과 및 기초과학연구소
부산시 진구 가야동 산24, 614-714

최희락 · 이정식

경성대학교 물리학과
부산시 남구 대연동 110-1, 608-736

(2000년 1월 12일 받음, 2000년 5월 28일 최종수정본 받음)

페라이트 도금 방법으로 $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00 \sim 0.08$)와 $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00 \sim 0.15$)의 스피넬 페라이트 박막을 제작하였다. 반응용액의 조성비 변화에 따라 형성된 박막의 조성비와 성장속도를 조사하였다. 제조한 시료들의 결정성과 미세구조는 x-선 회절분석과 전자현미경으로 조사하고, 시료의 자기적 성질을 진동 시료형 자력계를 사용하여 조사했다. 조성비 x 가 증가함에 따라 격자상수는 $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00 \sim 0.08$) 박막에서 증가하지만, $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00 \sim 0.15$) 박막에서 감소한다. $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00 \sim 0.08$) 박막의 포화자화는 419 emu/cm^3 에서 394 emu/cm^3 의 값을 가져 $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00 \sim 0.15$)의 M_s 보다 높게 나타났다.

I. 서 론

산화물 자성체인 스피넬 페라이트(spinel ferrite)는 화학적·물리적으로 매우 안정하다. 그 특성 때문에 자기기록 재료, 통신용재료 및 자석재료 등 광범위하게 이용되고 있다. 그러나 대부분은 ceramic 혹은 단결정 등의 bulk 형태와 페라이트 입자를 분산시켜 이용되는 경우가 많다. 고밀도화를 추구하는 자기기록매체의 용도에는 스피넬 페라이트 박막이 필요하기 때문에 이 분야의 연구가 활발하다 [1-3].

스피넬 페라이트박막을 제작하는 방법으로는 크게 물리적 방법(PVD)과 화학적 방법(CVD)으로 나눌 수 있다. 물리적 방법은 진공증착법과 스퍼터링(sputtering)방법이 있고, 화학적 방법은 고온반응법과 화학수송법 등이 있다. 이러한 방법들로 페라이트 박막을 제작할 경우 모두 수백도 이상의 막 성장 온도를 필요로 하기 때문에 기판(substrate)의 재질에 제한이 있었다. 즉, 고온에서 전혀 손상을 입지 않고 견딜 수 있는 물질만이 가능하고, 고온에서 손상을 입을 수 있는 플라스틱, GaAs-IC 및 종이류 등에 페라이트 박막을 입힐 경우에는 기존의 박막 제작방법으로는 불가능하였다. 이러한 문제점을 해결하는 저온에서($<100^\circ\text{C}$) 페라이트 박막을 제작할 수 있는 방법이

페라이트 도금(ferrite plating)법이다. 페라이트 도금방법은 수용액 중에서 박막을 생성하는 방법으로 기판 온도를 100°C 이하로 낮게 할 수 있기 때문에 기판의 재질에 제한이 없는 이점이 있고, PVD 및 CVD방법에 비해서 복잡한 장치를 필요로 하지 않기 때문에 제작 비용을 낮출 수 있는 장점이 있다[4-6].

이 도금 방법은 중금속 이온이 포함된 폐수를 처리하는 페라이트화 처리법의 반응을 기판 표면위에서 일어나게 하는 것이며, 그 방법으로 reactor방법, spin-spray 방법, rotating-disk 방법 및 박액막(thin liquid film)방법 등이 있다. 이들 방법으로 박막의 성장속도(deposition rate)와 막질의 개선을 위해 반응용액(reaction solution)의 pH와 금속 이온비, 기판온도의 변화와 같은 연구가 수행되고 있으며, 복합페라이트 박막을 성장할 때, 기판에 흡착하는 각 금속이온의 흡착율은 다르기 때문에 원하는 조성비의 페라이트 박막을 얻기 위한 연구가 이루어지고 있다[7-10].

본 연구에서는 박액막 방법을 이용하여 기판온도 90°C 에서 반응용액에 Mn 및 Ni의 금속이온 양을 변화시키며 $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00 \sim 0.08$)와 $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00 \sim 0.15$)의 박막을 제작하였다. 이렇게 제작된 박막의 조성비, 성장속도, 결정구조, 미세구조 그리고 자기적 성질을 연구하였다.

II. 실험

페라이트 도금에 사용하기 위한 반응용액과 산화용액 (oxidizing solution)의 준비는 다음과 같이 하였다. 반응용액은 증류수(1.0 l)에 pH 완충제(buffer)로서 작용하는 $CH_3COONH(5.0 g)$ 를 용해시킨 후 N_2 가스로 2시간 동안 bubbling하여 증류수 중에 남아있는 용존산소를 제거하고, $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ 의 페라이트를 제작하기 위해서 $ZnCl_2 \cdot 4H_2O(0.03 g)$ 와 $FeCl_2 \cdot 4H_2O(2.0 g)$ 그리고 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 를 0.0 g에서 2.0 g 까지 0.5 g 씩 증가하며 용해시켜 준비하였고, $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ 페라이트를 제조하기 위해서 $ZnCl_2 \cdot 4H_2O(0.03 g)$ 와 $FeCl_2 \cdot 4H_2O(2.0 g)$ 그리고 $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ 를 0.0 g에서 0.6 g 까지 0.1 g씩 증가하며 용해시켜 준비하였다. 이때 반응용액의 pH는 7.1이었다. 산화용액 역시 증류수(1.0 l)에 $CH_3COONH(5.0 g)$ 를 용해시켜, N_2 가스를 2시간 bubbling 한 후 $NaNO_2(1.0 g)$ 을 용해시키고, pH조정을 위해 $NaOH$ 를 0.1 g 넣었으며, 이때 산화용액의 pH는 8.3이었다. 이것을 요약하면 Table I과 같다.

기관으로는 OH기나 COOH기를 가지고 있으며 반응용액에 대해 안정하여야 페라이트 도금에 사용할 수 있다. 본 연구에서는 cover glass(18×18 mm²)를 사용하였다. Glass의 표면에 있는 SiOH기가 페라이트 도금에서 기관과 페라이트 층과의 결합에 관여한다[11].

Fig. 1은 페라이트 도금에 사용된 박막법 장치도와 반응조(reaction cell)을 보여준다. 준비된 기관을 반응조에 장치하고 산화용액과 반응용액을 유리관과 기관 사이의 좁은 공간을 통해 일정한 속도, 즉 반응용액 6.4 cm³/min, 산화용액 1.6 cm³/min로 마이크로 튜브 펌프를 사용하여 공급하였다. 이때 기관의 온도는 반응조의 뒤편에 부착된 가열판과 온도계(thermocouple)을 통해 90 °C

Table I. Aqueous solution used in ferrite plating

	pH	Chemical	content (g/l)
Reaction Solution	7.1	CH_3COONH	5.0
		$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	2.0
		$ZnCl_2 \cdot 4H_2O$	0.03
		$MnCl_2 \cdot 4H_2O^{a)}$	0.0~2.0
		$NiCl_2 \cdot 4H_2O^{b)}$	0.0~0.6
Oxidizing Solution	8.3	CH_3COONH	5.0
		$NaNO_2$	1.0
		$NaOH$	0.1

a) Used for $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ films.

b) Used for $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ films.

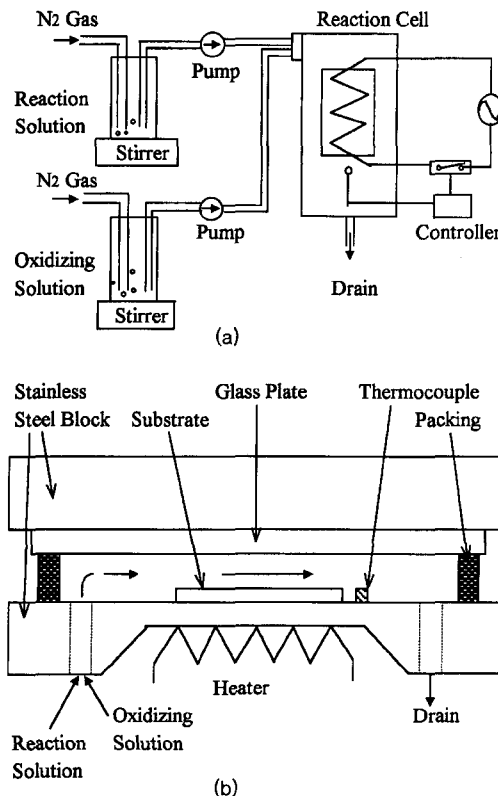


Fig. 1. (a) Apparatus for ferrite plating by thin liquid-film method and (b) reaction cell.

를 일정하게 유지했으며, 박막이 성장하는 동안 반응용액과 산화용액에는 계속 N_2 가스를 공급하면서 30분간 유지하였다.

제작한 시료들의 결정구조를 확인하기 위해 x-ray회절 장치로 Cu-K 선을 이용하여 회절도를 얻었으며, 이들로 부터 격자상수를 얻었다. 도금된 박막의 자기적 특성은 박막을 약 5×5 mm²의 크기로 절편한 후 진동형 시료 자력계(VSM; Vibrating Sample Magnetometer)을 이용하여 $H_{max} = 10 kOe$ 의 자기장을 부과하면서 박막의 수평방향으로 측정하였다. 박막 조성비는 에너지 분산 x-선 분광계(EDS; Energy Dispersive X-ray Spectrometer)을 사용하여 측정하였다. 막의 미세구조와 두께를 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscopy)으로 관찰하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 2(a)와 (b)는 반응용액에 넣은 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 와 $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ 의 양에 따른 박막의 성장속도와 박막에서의

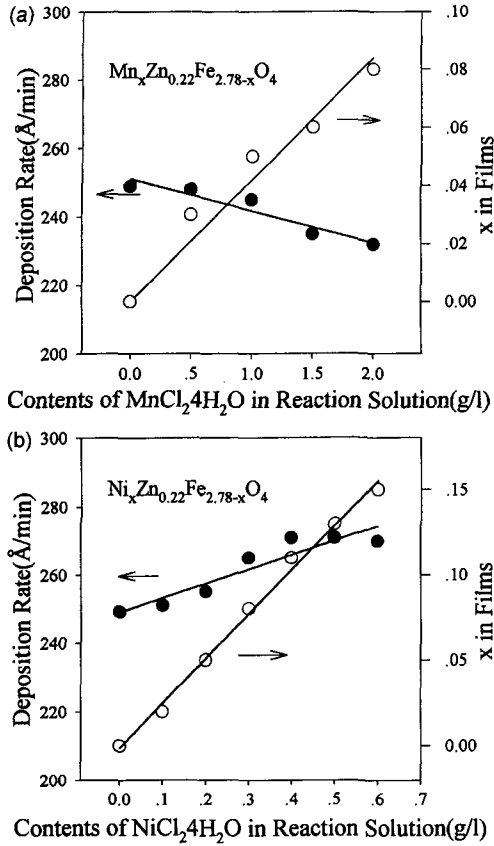
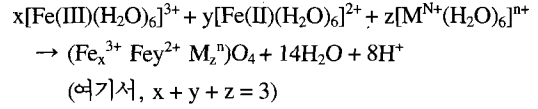


Fig. 2. Deposition rate and chemical composition parameter x in the (a) $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ films and (b) $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ films.

조성비 x를 나타낸다. 박막의 성장속도는 SEM 사진에서 얻은 박막의 두께를 성장시간으로 나눈 것이다. 박막의 조성비 x는 박막의 다른 10곳을 EDS 측정하였으며[12] 이들의 값은 거의 변화가 없었다. 따라서 박막의 전체에 균일한 조성비를 가짐을 알 수 있었고 이들 값의 평균으로부터 박막의 조성비를 얻었다. 반응용액 속에 존재하는 각 금속 이온들은 수용액 중에서 물과 배위결합 또는 정전기적 결합에 의해 물분자에 둘러 쌓여져 있는 수화금속이온과 가수분해 반응이 일어난 수화금속이온의 형태로 존재한다. 이들 금속이온이 기판표면에 있는 -SiOH기에 흡착을 하게 되고 흡착한 금속이온은 산화제에 의해 산화반응이 일어나 페라이트 층을 형성한다. 이 페라이트 층은 또 이들 금속이온의 흡착지리를 제공하기 때문에 페라이트 박막의 성장반응은 Fe^{2+} 및 다른 금속 이온 M^{n+} 이 기판표면에 흡착하고, 흡착한 금속이온은 산화되어 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ 의 반응을 일으킨다. 이것을 화학식으로 나타내면 다음과 같다.



이와 같이 금속이온의 흡착, 산화과정을 반복하여 페라이트 박막이 성장되며, 박막의 성장속도는 금속이온의 흡착량에 따라 결정된다. 이 금속이온의 흡착량은 반응용액의 pH에 따라 증가한다. Mn이온의 경우 pH 7에서 흡착이 일어나기 시작하여 pH 9~10에서 90%이상 흡착하는 것으로 알려져 있다[7, 13]. 따라서 $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ 박막에서 조성비 x는 반응용액에 넣은 Mn 이온양에 비해 훨씬 낮게 나타났으며 반응용액에 넣은 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 의 양이 0.0 g에서 2.0 g으로 증가함에 따라 조성비 x는 0.00에서 0.08로 증가하였고, 박막의 성장속도는 249 Å/min에서 232 Å/min으로 감소하였다. $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ 박막에서는 반응용액에 넣은 $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ 의 양이 0.0 g에서 0.6 g으로 증가함에 따라 조성비 x는 0.0에서 0.15로 증가하였고, 박막의 성장속도는 249 Å/min에서 270 Å/min으로 증가하였다.

Fig. 3은 반응용액에 넣은 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 의 양을 2.0 g으로 하여 제작된 $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.08$) 박막의 SEM 사진이다. 절개면과 박막표면을 동시에 관찰하기 위해 시료를 10° 기울여 측정한 것이다. 박막막법은 기판표면에 금속이온이 흡착하기 직전에 산화용액과 반응용액이 합쳐지기 때문에 이들 용액이 기판에 도달하기 전에 이미 페라이트 입자가 생성될 수도 있을 것이다. 그래서 이들의 입자가 박막의 표면에 흡착한다면, 페라이트 박막의 절개

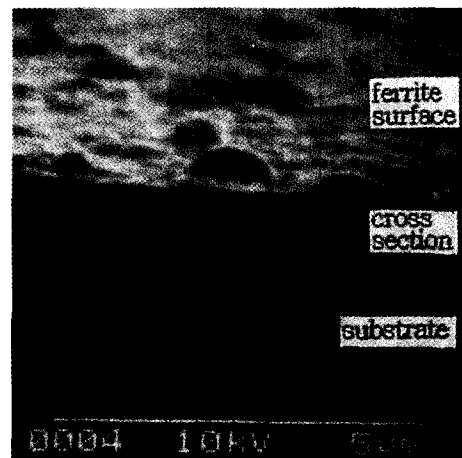


Fig. 3. SEM observation on cross section of $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.08$) film plated on the glass substrate.

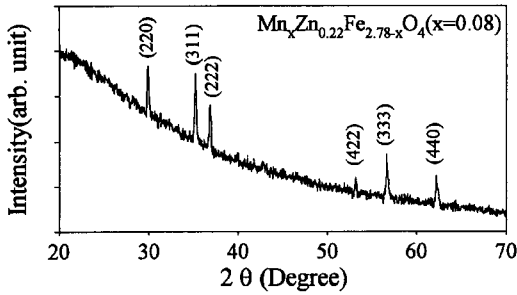


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.08$) film plated on the glass substrate.

단면의 모습은 마치 벽돌을 쌓은 것 같은 형상을 할 것이다. 그러나 이 박막막 방법은 산화용액과 반응용액이 계속하여 기관위를 흘러가기 때문에 이미 형성된 입자들은 기관에 흡착하는 경우보다 이 용액들과 함께 흘러가 버리는 것으로 생각된다. 그래서 금속이온의 흡착과정과 산화과정의 반복에 의해 기둥모양으로 성장한 모습을 볼 수 있다. 제작한 모든 시료의 SEM 사진 모습은 비슷하였으며 이들의 사진으로부터 박막의 두께를 알 수 있었다.

Fig. 4는 반응용액에 넣은 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 의 양을 2.0 g으로 하여 제작된 $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.08$)박막의 x선 회절상을 보여준다. 이 회절상은 cover glass위에 제작된 페라이트 박막을 x선 회절기를 통하여 얻은 것이다. 낮은 각도에서 후면효과(back ground)가 높게 나오는 것을 볼 수 있다. 이 후면효과는 cover glass에 의한 x선 회절상과 일치한다. 그러므로 낮은 각도에서 후면효과가 높게 나오것은 기관으로 사용한 cover glass에 의한 x선 산란으로 볼 수 있다. 기관온도 $90^\circ C$ 에서 제조된 모든 시료들은 스피넬 구조의 단일상임을 확인할 수 있었다. 이들의 회절상으로부터 얻은 격자상수(lattice constant)는 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5는 조성비 x의 변화에 따른 $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00 \sim 0.08$)와 $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00 \sim 0.15$) 박막의 격자상수를 보여준다. $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00 \sim 0.08$) 박막에서 조성비 x가 0.00에서 0.08로 증가함에 따라 격자상수는 8.416 Å에서 8.427 Å으로 약간 증가하였고, $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00 \sim 0.15$) 박막에서 조성비 x가 0.00에서 0.15로 증가함에 따라 격자상수는 8.416 Å에서 8.405 Å으로 약간 감소하였다. Fe^{2+} 이온의 반경은 0.83 Å, Mn^{2+} 이온의 반경은 0.91 Å 그리고 Ni^{2+} 이온의 반경은 0.78 Å이다[14]. 따라서 $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00 \sim 0.08$) 페라이트에서 Fe 이온 대신에 이온반경이

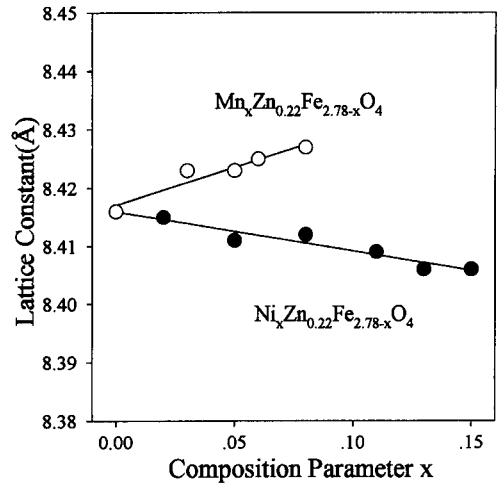


Fig. 5. Lattice constant of $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ films and $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ films, plotted as a function of composition parameter x.

큰 Mn 이온이 대체 됨으로 해서 격자상수는 증가하였고, $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00 \sim 0.15$) 페라이트에서 이온반경이 적은 Ni 이온이 대체됨으로 해서 격자상수는 감소한 것으로 생각한다.

Fig. 6은 박막의 조성비 x에 따른 $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ 및 $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ 박막의 포화자화 M_s 를 보여준다. 상온에서 VSM을 이용하여 측정한 data를 박막의 체적을 고려하여 M_s 값을 얻었다. $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ 박막의 포화자화는 조성비 x가 0.00에서 0.08로 증가 함에 따라 419 emu/cm^3 에서 394 emu/cm^3 으로 약간 감소하였다.

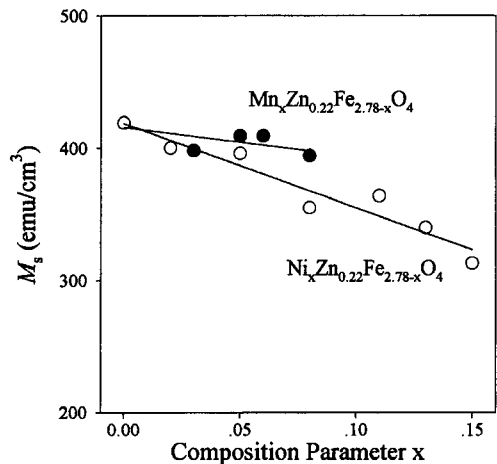


Fig. 6. Saturation magnetization (M_s) of $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ films and $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ films, plotted as a function of composition parameter x.

$Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ 박막의 M_s 는 조성비 x 가 0.00에서 0.15로 증가함에 따라 419 emu/cm^3 에서 313 emu/cm^3 으로 감소하였다. 이들 값은 Fe_3O_4 bulk의 경우 M_s 값(480 emu/cm^3)[15] 그리고 Itoh 등[16]의 실험과 비교할 때 비슷한 값을 가진다.

페라이트의 고유자화(intrinsic magnetization)의 크기는 역스피넬 형태의 이온 분포와 사면체 자리(A-site)와 팔면체 자리(B-site)에서 스핀의 반평행에 의해 설명된다. 이러한 스핀 배열은 초교환 상호 작용에 의해 이루어지며 A-site와 B-site 사이에서 가장 크다. Fe^{3+} 이온은 두 자리에 같은 수가 들어가고 그래서 자기모멘트는 사라지고, 순자화는 B-site의 M^{2+} 와 Fe^{2+} 이온의 자기모멘트에 기인한다.

Mn 페라이트의 경우 Mn^{2+} 이온의 정상스피넬 분포에 의한 자기 모멘트는 $5 \mu_B$ (보아자화)이고, 역스피넬 분포에 의한 자기모멘트는 $3 \mu_B$ 이다. Mn 페라이트는 ceramic에서 Mn 이온은 사면체자리를 점유하는 정상스피넬을 이룬다. 따라서 Mn 이온의 함량이 증가함에 따라 포화자화는 증가할 것이다. 그러나 $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ (0.00~0.08) 박막에서 Mn 조성비가 증가할수록 M_s 가 감소하였다. 페라이트 도금법의 제작과정에서 Mn 이온이 팔면체 자리를 점유하는 역스피넬 분포를 이룸으로써 M_s 의 감소를 가져온 것으로 생각된다. $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ 박막의 경우 B-site에 $4 \mu_B$ (보아자화)인 Fe^{2+} 이온에 Ni^{2+} ($2 \mu_B$)가 대체됨으로써 M_s 의 감소를 가져온 것으로 생각한다.

IV. 결 론

페라이트 도금법으로 반응용액의 금속이온을 변화하며 $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00\sim 0.08$) 박막과 $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00\sim 0.15$) 박막을 제작하였다. 이들은 모두 스피넬 구조의 단일상임을 확인할 수 있었으며, 육안으로 관찰할 때 거울면과 같은 광택을 가졌으며, 손톱으로 긁었을 때 흠집이 생기지 않는 강도를 보였다. SEM 사진의 관찰로 금속이온의 흡착과정과 산화과정의 반복에 의해 기둥모양으로 성장한 모습을 볼 수 있었다. EDS 측정으로 박막의 전체에 균일한 조성비를 가짐을 알 수 있었다.

반응용액 속의 금속이온들은 기판에 흡착하는 조건이 반응용액의 pH에 따라 다르기 때문에 박막의 조성비와 성

장속도를 조정하기 위해서는 반응용액의 금속 이온비와 함께 반응용액의 pH의 조정이 동반하여야 할 것으로 생각한다. 한편 본 실험의 반응용액의 pH 7.1에서 Mn 보다 Ni의 흡착율이 높게 나타났다.

$Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00\sim 0.08$) 박막에서 조성비 x 가 증가할수록 격자상수는 8.416 \AA 에서 8.427 \AA 으로 약간 증가하였고, $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00\sim 0.15$) 박막에서 조성비 x 가 증가함에 따라 격자상수는 8.416 \AA 에서 8.405 \AA 으로 약간 감소하였다. $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00\sim 0.08$) 박막의 포화자화는 $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ ($x = 0.00\sim 0.15$) 박막보다 높은 $419 \text{ emu/cm}^3\sim 394 \text{ emu/cm}^3$ 의 값으로 나타났다.

참고문헌

- [1] J. S. Lee, T. Itoh and M. Abe, J. Kor. Phys. Soc., **28**(3), 375(1995).
- [2] M. Gomi, H. Furuyama and M. Abe, J. Appl. Phys., **70**(11), 7065(1991).
- [3] A. J. Freeman and Ru-qian Wu, J. Magn. Mater., **100**, 497(1991).
- [4] M. Abe and Y. Tamaura, J. Appl. Phys., **55**, 2614(1984).
- [5] M. Abe and Y. Tamaura, Advances in ceramics, **15**, 639 (1985).
- [6] T. Itoh, M. Abe and Y. Tamaura, J. Magn. Soc. Jpn., **13**(sl), 869(1989).
- [7] Y. Tamaura and M. Abe, J. Colloid and Interface Science, **192**(2), 327(1989).
- [8] Y. Tamaura, Y. Tanno and M. Abe, Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**(5), 150(1985).
- [9] T. W. Ha and J. S. Lee, J. Kor. Mag. Soc., **6**(3), 145(1996).
- [10] T. W. Ha and J. S. Lee, J. Kor. Mag. Soc., **8**(5), 295(1998).
- [11] Y. Tanno, M. Abe and Y. Tamaura, Chem. Soc. Jpn., (11), 1980 (1987).
- [12] A. Dias, R. M. Pantago and V. T. L. Buono, J. Mater. Chem., **7**(12), 2441(1997).
- [13] M. Abe and Y. Tamaura, 金屬表面技術, **38**(9), 416(1987).
- [14] Alex Goldman, Modern ferrite technology, Van Nostrand Reinhold, New York (1990), pp. 21-43.
- [15] T. Itoh, S. Hori, M. Abe and Y. Tamaura, Jpn. J. Appl. Phys., **29**(8), L1458(1990).
- [16] T. Itoh, S. Hori and M. Abe, J. Appl. Phys., **69**(8), 5911(1991).

Preparation of $M_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ (M = Mn, Ni) Films by the Ferrite Plating and Their Magnetic Properties.

T. W. Ha, Y. S. Yu and S. C. Kim

Department of Physics and Research Institute for Basic Sciences, Donggeui University, Pusan 614-714, Korea

H. R. Choi and J. S. Lee

Department of Physics, Kyungsung University, Pusan 608-736, Koera

(Received 12 January 2000, in final form 28 May 2000)

The magnetic thin films can be prepared without vacuum process and under the low temperature (<100 °C) by ferrite plating. We have performed ferrite plating of $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ (0.00~0.08) films and $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ (0.00~0.15) films on cover glass at the substrate temperature 90 °C. The crystal structure of the samples has been identified as a single phase of polycrystal spinel structure by x-ray diffraction technique. The lattice constant in the $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ films increases but in the $Ni_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ films decrease with the composition parameter, x. The saturation magnetization in the $Mn_xZn_{0.22}Fe_{2.78-x}O_4$ films does not greatly change, in agreement with observations on bulk samples.