酸化コバルトと酸化鉄間の薄膜反応による コバルトフェライトの合成¹⁾

(1980 年 10 月 21 日 受理)

山崎陽太郎*・並河 建・佐藤 実

コバルトフェライト薄膜を、酸化鉄薄膜と酸化コバルト薄膜の界面における固相反応により合成し、膜の組織、組成分布、磁気特性およびフェライト相の生成過程について検討を行なった。フェライト生成反応は Fe_3O_4 膜と酸化コバルト膜の界面では、低温度 (400°C) で進行し、厚さ 0.44 μm , 平均結晶粒径 0.03 μm の連続体薄膜を作製することができた。このフェライト薄膜は滑らかな表面を有し、透明であり、かつ高い保磁力を示し、その値は熱処理条件によって 1.5 kOe から 5.0 kOe まで変化した。また生成薄膜中のコバルト濃度分布を AES により測定し、拡散係数の概算を行なった結果、上記反応温度において膜中のコバルトの移動速度が比較的速い ($D \approx 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$) ことを認めた。一方、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜と酸化コバルト膜との界面では、500°C まで昇温し熱処理を行なってもフェライト生成反応は認められなかった。

1 緒 言

磁気記録に用いる磁性薄膜は、従来針状の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末をバインダーと混合し塗布することによって作製されてきた。一方、最近の情報処理技術の急速な発達によって、さらに記録密度の高い磁性材料が要求されている。このような背景のもとで、磁気記録媒体を従来の塗膜型から連続膜へ変える試みがなされ、石井²⁾、寺田³⁾、徳吉⁴⁾はスパッタ法により $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜を作製し、これを水素気流中で還元し、得られた Fe_3O_4 膜を低温で酸化することにより、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 連続薄膜を作製している。またこれ以前に稲垣⁵⁾は、アルミナ多結晶板上に蒸着した鉄薄膜の表面をアルカリ化成処理したのち 1000°C 以上の高温で酸化し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜を作製し、これを低温で還元して Fe_3O_4 薄膜を得ている。

本研究では、フェライト薄膜を合成する方法として、原料酸化物の 2 層薄膜を真空蒸着法と低温酸化法とを用いて作製し、これを減圧下で熱処理することによって薄膜間に固相反応を生じさせ、高い保磁力をもった磁気記録用フェライト薄膜を合成するプロセスを提案し、その生成過程および各段階で得られる膜の構造を解析することを目的としている。本報告で述べるフェライト薄

膜の合成法は、著者ら^{6)~12)}によって検討と改良が行なわれてきたものであり、従来高温 (900°C 以上) において合成が行なわれてきたフェライト連続体を、比較的低温 (400°C) で合成する点を特徴としている。低温で合成したフェライト薄膜は結晶粒径が小さく、微細な組織を有することから、磁気記録媒体としてすぐれた特性を示すことが期待される。また本研究で用いた薄膜作製法は、ほかの薄膜電子材料の合成にも利用できると思われる。

2 実 験

2.1 薄膜合成法

フェライトは複酸化物であり、一般式 MOFe_2O_3 で表わせる。本研究では M としてコバルトを選び、酸化コバルトと酸化鉄薄膜よりなる 2 層膜を熱処理することによりコバルトフェライト薄膜を合成した。薄膜の特性は、合成条件のわずかの違いにより大きく変化することが多い。本研究においては再現性のあるデータを取得するために、合成条件が一義的に定まるよう考慮し、さらに異なった装置を用いても同一の特性をもった薄膜が得られるよう条件の設定に留意し合成を行なった。図 1 に合成過程を示し、以下にその各段階について示す。

2.2 基板材料

薄膜合成用基板は、以下に示す条件を満たすことが望ましい。

- 6) 花形澄雄, 修士論文, 東京工業大学 (1975).
- 7) 兼子 正, 山崎陽太郎, 佐藤 実, 電子通信学会磁気記録研究会資料, MR 75-21, 1(1975).
- 8) 兼子 正, 修士論文, 東京工業大学 (1977).
- 9) M. Satou, T. Namikawa, T. Kaneko, Y. Yamazaki, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-13, 1400(1977).
- 10) 山崎陽太郎, 佐藤 実, 電子通信学会磁気記録研究会資料, MR 79-26, 9(1980).
- 11) 蔭山康秀, 修士論文, 東京工業大学 (1980).
- 12) 土屋一広, 修士論文, 東京工業大学 (1980).

東京工業大学総合理工学研究科電子化学専攻, 227 横浜市緑区長津田町

- 1) この報文を“フェライト連続薄膜の合成に関する研究 (第 1 報)”とする。
- 2) 石井芳一, 服部誠示, 太田 聡, 牧野宏一, 川上 進, 電子通信学会磁気記録研究会資料, MR 78-20, 9(1978).
- 3) 寺田 章, 石井 修, 野原 瑛, 篠原正喜, 中川雄彦, 電子通信学会磁気記録研究会資料, MR 78-20, 19(1978).
- 4) 徳吉睦生, 服部誠示, 石井芳一, 寺田 章, 石井 修, 日本応用磁気学会誌, 3, 43(1979).
- 5) 稲垣伸夫, 服部誠示, 石井芳一, 電気通信研究所研究実用化報告, 24, 2765(1975).

Fig.1 Preparation process of polycrystalline cobalt ferrite thin films

1) 蒸着物質と反応しないこと, 2) 精度の高い平面を有すること, 3) 化学的に不均一な領域たとえば結晶粒界などができるだけ少ないこと, 4) つねに同一品質のものが入手できること, 5) 透光性があること, できれば光学等方体であること, 6) 熱衝撃に強いこと, 7) 室温, 大気中で安定に保存できること, 8) 熱膨張係数が適切であること, などの条件があげられる。これらをすべて満足する基板材料を見いだすことは困難であり, 予備実験で比較的良好な特性を示した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶板 (信光社製) を使用した。基板の厚さは 1mm であり, 両面を同社において光学研磨したものである。

2.3 基板の前処理および真空蒸着

蒸着基板表面の汚れは生成薄膜の再現性をいちじるしく低下させる。このため本実験では基板を中性洗剤洗浄, 水洗, 塩酸 (20 wt%) 洗浄, 水洗したのちに沸騰アセトン中で 30 分洗浄を行ない, ただちに蒸着室へセットし, 排気を行ない 9×10^{-4} Pa の真空中で 400°C , 1 時間ベーキングを行ない, 吸着物質の脱離を行った。

蒸着条件の中で生成膜の特性に影響をおよぼすものは, 真空度, 基板温度, 蒸着速度 (堆積速度) および蒸発源温度である。このほかに膜の不純物濃度に影響を与える要因として蒸発原料の純度, 蒸発用ルツボの材質, 発熱体およびその保持具の材質などに考慮する必要がある。本研究では高純度鉄およびコバルト (Johnson Matthey Chemicals Ltd., 純度 99.99%) を蒸発原料とし, 蒸発速度および蒸発源温度がばらつかないように原料チャージ量を一定にたもち, 蒸着速度は水晶振動子式膜厚計 (Sloan Instruments Co., Model DTM-4) を用いて監視を行なった。蒸着条件を表 1 に示す。

2.4 蒸着膜の酸化

蒸着した鉄およびコバルト金属薄膜を逐次酸化し, 酸化物 2 層薄膜を作製するさいの鉄薄膜の酸化過程は, フェライト膜合成プロセスの中でもっとも重要であり, 初期の合成研究⁶⁾ においては, 再現性のある均一な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜を得ることを目標にしてデータの集積を行なった。鉄薄膜の酸化過程で急速に酸化反応が進んだ場合には, 膜の組織が粗大となり, かつ面内配向が生じ, 機械的強度が低下する。一方, 極端に低温で酸化を行なうと, 鉄膜の表面に緻密な酸化物被膜が生成し, その後の酸化反応が進行

Table 1 Evaporation condition

Source material	Fe, Co
Film thickness	0.11 μm for Fe, 0.055 μm for Co
Film formation rate	0.011 $\mu\text{m}/\text{min}$
Substrate temperature	350°C
Chamber pressure	4×10^{-3} Pa
Distance between the source and the substrate	40 cm
Surface area of evaporation source	2.0 cm^2
Crucible material	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Table 2 Oxidation conditions

Heating rate	$10^\circ\text{C}/\text{min}$
Reaction temperature	400°C
Reaction time	3 h
Atmosphere	O_2 saturated with H_2O at 20°C

しなくなる。一度このような被膜が生成してしまうと, その後温度を上げても均一な酸化反応は開始されず良好な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜を得ることはできなかった。表 2 に良好な結果が得られたときの条件を示す。

2.5 真空熱処理およびフェライト膜の酸化

真空蒸着と酸化処理によって作製した原料酸化物 2 層膜 ($\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜) の熱処理は, 9×10^{-4} Pa の真空中 400°C で行なった。試料は板状ヒーターからの輻射により加熱し, 熱処理終了後はただちに真空熱処理室にアルゴンガスを導入し, 試料を冷却した。昇温速度および冷却速度はおおの $230^\circ\text{C}/\text{min}$ および $100^\circ\text{C}/\text{min}$ であり, 熱処理時間は 50 時間までとした。

熱処理により生成したコバルトフェライトは Fe_3O_4 および $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ときわめて類似した X 線回折図形を示すので, これを確認するために他の方法を考える必要がある。本研究ではコバルトフェライトの保磁力が, 熱処理中の酸素分圧に大きく依存する¹³⁾ 点に着目し, これによりコバルトフェライトの生成を確認した。熱処理は 300°C で 5 時間酸素気流中で行なった。

3 結 果

3.1 結晶粒径および配向

本研究では最終的なフェライト膜を得るまでに多くの固相反応を経ている。固相反応では反応物質の組織が変化するので, 本研究では前述の合成過程の各段階で膜の結晶粒径とその配向を X 線回折により調べた。使用した回折装置は日本電子社製 JDX-8 S であり, グラファイトのモノクロメーター DX-GOM 2 を用いてバックグラウンドノイズの低減を計った。

蒸着鉄薄膜は α 相の鉄ピークのみが検出され, 目立った配向は認められなかったが, これを酸化して得られた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜には強い配向が見られた。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜について得られた回折ピーク強度を表 3 に示す。表には ASTM ファイルから引用した無配向の場合の回折強度およびその値と測定値との比較を, 各回折面について示し, さらにそれらの面の法線が c 軸となす角度を示した。表から明らかに c 軸方向を向いている面からの回折強度が増加しており, 生成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜が, 酸素原子の最密面である (006) 面を基板に平行にして生成する傾向があることを示している。鉄および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜の各最強回折ピーク ((110) および (104))

13) 熊代幸伸, 学位論文, 東京工業大学, p. 65 (1969).

Table 3 X-ray diffraction intensity of the prepared α -Fe₂O₃ film

Diffraction plane (<i>hkl</i>)	Measured intensity (<i>I</i> / <i>I</i> ₁)	ASTM intensity ^{a)} (<i>I</i> / <i>I</i> ₁)	Intensity ratio ^{b)}	Orientation angle ^{c)} (degree)
104	100	100	1.18	38.3
110	32	70	0.54	90.0
006	16	2	9.5	0.0
113	12	17	0.82	61.2
024	14	31	0.54	57.6
116	33	36	1.08	42.3
018, 122	29	8	4.25	21.5, 76.5
214	0	22	0.0	64.4
300	0	21	0.0	90.0
1010	29	7	4.86	17.5

a) ASTM 24-72.

b) Values are normalized with the total diffraction intensity.

c) Angle between the *c*-axis of hexagonal system, and the normal direction of the plane.

の半値幅から Sherrer の式を用いて求めた結晶粒径はおおの
200 Å および 330 Å であった。

真空熱処理中の試料からはスピネルと CoO の回折ピークが得られたが、これらには配向は認められなかった。また同スピネルの (311) ピークから求めた結晶粒径は 320 Å であった。真空熱処理後に酸化を行なった試料について同様に求めた結晶粒径は 280 Å であり、比較的大きな減少がみられた。

3.2 膜の表面状態

薄膜の表面構造は内部と異なりきわめて複雑であり、さらに多結晶酸化物においてはその表面が微視的にまでなめらかである場合は少ない。そのため単結晶試料の解析に有効な電子線回折法を効果的に利用することが難かしい。本研究では蒸着鉄薄膜を酸化して得られた α -Fe₂O₃ 膜および最終生成物であるコバルトフェライト薄膜の表面状態を2段レプリカ法および走査型電顕により観察し、考察を行なった。2段レプリカ法による観察は高い分解能が得られるが、試料表面の凹凸が反転して像に現われるため、走査型電顕像とつぎ合わせ、正確な表面状態を把握するよう心がけた。

レプリカ法により得られた α -Fe₂O₃ 膜の表面状態を図2に示す。表面は滑らかであり、径が 0.02 μm ほどの微妙なくぼみ(図中 H で示す)が約 5×10⁹cm⁻² の密度で存在し、さらに図中 R で示した線状の隆起(長さ約 0.2 μm, 幅 0.02 μm)が約 10⁹cm⁻² の密度で分布している。くぼみ H の発生原因は不明である。線状隆起は蒸着鉄膜の酸化のさいに生ずる膜面内の圧縮応力と関連があると思われるが、発生機構の詳細については不明である。図3に同一試料の走査型電顕像を示す。図中 R' で示した明るく見える部分が、図2において R で示した隆起に相当すると思われる。

真空熱処理 50 時間後酸化を行なった試料の表面レプリカ像を図4に示す。表面には径が約 0.08 μm の半球状粒子(図中 M で示す)が 5×10⁹cm⁻² ほどの密度で存在している。この半球状粒子は形状から酸化コバルトであると推定される。図中 B で示した隆起は、 α -Fe₂O₃ 膜表面に見られた線状隆起(図2に R で示した)の形跡であると思われる。 α -Fe₂O₃ 膜表面に見られた微小なくぼみは、生成コバルトフェライト膜表面にも認められた(図4に P で示す)。同一試料表面の走査型電顕像を図5に示す。

生成フェライト膜の断面近傍を観察し、膜の連続性を確認するために、一部を剝離したコバルトフェライト膜のレプリカ像を調

Fig. 2 Electron micrograph (double-stage replica) of the surface of the α -Fe₂O₃ thin film formed at the process 2 shown in Fig. 1

Fig. 3 SEM micrograph of the surface of the α -Fe₂O₃ thin film

べた。図6に破断したフェライト膜の像を示す。図中 G, C および S で示した部分はおおの基板表面、膜の破断面および膜の表面である。図4および図5において見られた半球状粒子が膜表面に存在しているが、巨視的なクラックあるいは膜を貫くピンホールなどは認められず、本研究で得られた膜は明らかに連続体であることがわかる。

3.3 磁気特性

真空熱処理過程でコバルトフェライト相が生成することを確認するために、真空熱処理後の試料と、これを酸化処理したのちの試料について磁気ヒステリシスループを測定し、熱処理雰囲気と

Fig. 4 Electron micrograph (double-stage replica) of the prepared cobalt ferrite thin film

Fig. 5 SEM micrograph of the surface of the cobalt ferrite thin film

Fig. 6 Cross-section and surface of the prepared cobalt ferrite thin film

G: Surface of the substrate, C: Cross-section of the film, S: Surface of the film

保磁力との関係を調べた。コバルトフェライトの保磁力が熱処理中の酸素分圧とともに大きく増加することは従来から実験的に知られている¹³⁾。一方、 Fe_3O_4 を酸化した場合には $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ または $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成するが、そのさいの保磁力の増加はコバルトフェライトほど顕著ではない。図7に測定したヒステリシスループを示す。酸化後の保磁力は5.0 kOeとぎわめて大きな値を示し、コバルトフェライトが生成したものと思われる。また同ヒステリシスループには2.0 kOe近傍に屈曲点(図中Xで示す)が見られ、わずかではあるが保磁力の小さい強磁性相の存在も認められる。

Fig. 7 Magnetic hysteresis loops of the prepared cobalt ferrite films in reduced and oxidized states

L1: After vacuum annealing, L2: After oxidation

4 考 察

4.1 フェライト膜生成反応

本研究では $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 2層膜を真空中400°Cで熱処理することによってコバルトフェライト膜を得たが、このさいにフェライト生成反応にさき立って $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の還元反応が進行することが、X線回折により確認された。その後熱処理時間とともにCoOの(200)回折ピーク強度が減衰する(表4参照)ことから、フェライト相の生成反応は塩化ナトリウム構造のCoOとスピネル構造の Fe_3O_4 との間で進行すると思われる。

一方、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 2層膜を酸素気流中およびアルゴン気流中で500°Cまで加熱してもフェライト生成反応は進まなかった。このさいには前に述べた二つの還元反応が進んでいないことがX線回折から確認されたため、本研究において低温でフェライト生成反応が進行した原因は主としてマグネタイト薄膜の高い反応性によると考えられる。

4.2 コバルト濃度分布

生成フェライト膜をスパッタエッチしながらコバルトおよび鉄の各オーグ電子強度を連続測定し、それぞれのイオンの膜厚方向濃度分布を求めた。測定に使用した装置はPhysical Electronics社製Model 590であり、コバルトおよび鉄の特性ピークの中から相互の干渉が少ない775 eVおよび598 eVをおおのの選り、濃度分布測定を行なった。測定結果を図8に示す。試料の表面ではコバルトの濃度が高く、深さ方向へ進むにつれて低下しているが、その濃度は0にはならず、一定濃度の領域が広く存在し、膜の裏までかなりの量のコバルトが侵入していることがわかる。

また図8に示したコバルト濃度分布の測定結果から、本研究におけるマグネタイト膜中へのコバルトの拡散は、結晶粒界を通る速い拡散プロセスを含む系¹⁴⁾であることが予想される。速い粒界拡散と遅い格子拡散とが共存する系における濃度分布の計算が鈴岡ら¹⁵⁾によって報告され、図8に示した測定結果により近い分布

14) J.M. Poate, K.N. Tu, J.W. Mayer, "Thin Films-Interdiffusion and Reactions", John Wiley & Sons, New York (1978) p. 163.

15) T. Suzuoka, J. Phys. Soc. Jpn., 19, 839(1964).

Table 4 Reduction of the (200) diffraction intensity of the CoO layer during the vacuum annealing process

Annealing time (h)	Diffraction intensity (cps)
0	51
13	32
25	25
50	21

Fig. 8 Depth profiles for cobalt and iron concentrations in the formed cobalt ferrite thin film

D1: Calculated curve with Eq. (1) for $D=3.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$; D2: for $D=3.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$

曲線が求められている。

4.3 コバルトの拡散速度

図8に示したコバルト濃度分布の測定結果を用いて、同イオンの拡散速度の現象論的な推定を行なうために、拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

を以下の初期および境界条件で解き計算結果と測定結果との比較を行なった。

$$c=c_0, \quad 0 \leq x \leq B, \quad t=0 \quad (2)$$

$$c=0, \quad B < x \leq L, \quad t=0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0, \quad x=0, L \quad (4)$$

ここで、 c は濃度、 c_0 は反応開始時における膜の表面での濃度、 D は拡散係数、 B は酸化コバルト層の厚み、 L は全膜厚である。

$B=0.11 \mu\text{m}$, $L=0.44 \mu\text{m}$, $D=3.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ および $B=0.11 \mu\text{m}$, $L=0.44 \mu\text{m}$, $D=3.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ の場合の拡散時間50 時間における計算結果を図8に実線で示す。

一般に格子拡散は粒界拡散と比較して頻度因子が大きく、高温において優勢となるため、従来報告されている高温における拡散係数の値を、低温側へ外挿することにより、本研究の合成温度における格子拡散の値を推定することが可能であると思われる。最近の Chen ら¹⁶⁾によるコバルトフェライト中の拡散データ

$$D_{\text{Co}} = 0.45 \pm 0.15 \exp\left(-\frac{64900 \pm 2400}{RT}\right)$$

を外挿すると、 400°C では $D_{\text{Co}} = 3.78 \times 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{s}$ となり、図8に示した実測データから求めた概算値 $3.0 \times 10^{-15} \sim 3.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ と比較して大幅に小さな値となる。

以上の結果からも本研究におけるコバルトフェライト連続薄膜の生成過程においては、速い粒界拡散が大きな役割を演じていると思われる。

5 結 論

蒸着金属薄膜を酸化して作製した Co_3O_4 および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ からなる2層膜を真空中において比較的低温 (400°C) で熱処理することによって、コバルトフェライト薄膜が合成できることを示し、さらに合成したフェライト薄膜の特性およびその生成過程を検討し、以下に述べる結果を得た。

(1) 合成したフェライト薄膜は連続体であり、膜を貫通するクラックあるいはピンホールなどの巨視的欠陥は認められなかった。

(2) 合成したフェライト薄膜の平均結晶粒径は小さく約 $300 \text{ \AA}$ であり、結晶学的配向は認められなかった。

(3) 合成したコバルトフェライト薄膜は高い保磁力を有し、その値は還元状態で 1.5 kOe であり、酸化状態では 5.0 kOe であった。

(4) 合成フェライト薄膜のオーグジュ電子分光分析結果によれば、コバルトイオンは合成薄膜の裏面まで侵入しており、膜の内部でその濃度が一定となる傾向が見られた。

(5) 本研究におけるフェライト薄膜の生成過程では、原料薄膜の結晶粒径が微細であるため粒界拡散による物質移動が促進されたと思われる。

(6) フェライト生成反応は、2層薄膜を真空熱処理する過程において、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜が Fe_3O_4 に還元されたのちに進行し、他の条件すなわち酸素あるいはアルゴン気流中では、 500°C まで昇温し熱処理を行なっても、同先行反応が進行せずフェライトの生成は認められなかった。

16) W.K. Chen, H. Downing, *Phys. Status Solidi*, 37, 515(1976).

Preparation of Cobalt Ferrite by a Thin Film Reaction between Cobalt Oxide and Iron Oxide Layers†

Yohtaro YAMAZAKI*, Tatsuru NAMIKAWA and Minoru SATOU

*Department of Electronic Chemistry, The Graduate School at
Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology; Nagatsuta,
Midori-ku, Yokohama-shi 227 Japan*

Continuous cobalt ferrite thin films which have a thickness of $0.44\ \mu\text{m}$ and a mean grain size of $0.33\ \mu\text{m}$ were prepared by a solid state reaction between cobalt monoxide and magnetite thin films at a relatively low temperature of 400°C . The ferrite films were uniform and transparent, and no macroscopic defect was found on the surfaces. The magnetic coercive forces of the films were relatively high, and the value changed from $1.5\ \text{kOe}$ to $50\ \text{kOe}$ by heating the films at 300°C in different oxygen pressures. The distributions of cobalt content in the ferrite films were measured by means of Auger electron spectroscopy. The diffusion coefficient of the cobalt ions in the thin films at the reaction temperature was estimated using the distribution curve. The obtained value was about $10^{-15}\text{cm}^2/\text{s}$. By comparing the result with the reported cobalt diffusivity in cobalt ferrite single crystals, it is concluded that the thin film reaction is substantially promoted by a mass transport process through the grain boundaries.

† Preparation of Polycrystalline Ferrite Thin Films. I.