

졸-겔법에 의한 Cobalt 치환된 Ba-ferrite 분말의 자기적 특성

최현승 · 박효열* · 윤석영 · 신학기** · 김태옥[†]

부산대학교 무기재료공학과

*한국전기연구원

**경남정보대학 식품화학부

(2002년 6월 21일 접수; 2002년 7월 30일 승인)

Magnetic Properties of Co-substituted Ba-ferrite Powder by Sol-gel Method

Hyun-Seung Choi, Hoy-Yul Park*, Seog-Young Yoon, Hak-Gi Shin** and Tae-Ok Kim[†]

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea

**Devison of Food Chemical Engineering, Kyungnam College of Information and Technology, Pusan 617-701, Korea

(Received June 21, 2002; Accepted July 30, 2002)

초 록

보자력 제어에 뛰어난 효과를 지닌 cobalt를 첨가한 Ba-ferrite 분말을 졸-겔법으로 합성하였다. 점도, 온도 및 pH가 일정한 값으로 유지되는 90분에서 120분 이내의 반응시간에서 가장 안정한 상태의 졸을 얻을 수 있었다. 이 졸을 200°C에서 건조한 후 600°C~1100°C까지 열처리를 통해 분말을 제조하였다. 열처리된 분말의 결정성과 표면 형상은 X-Ray Diffractometer(XRD)와 Scanning Electron Microscopy(SEM)으로 관찰하였다. 800°C 이상에서 비교적 단일상의 Ba-ferrite 분말을 얻을 수 있었으며, 열처리 온도 증가에 의해 결정성이 보다 좋아짐을 볼 수 있었다. 또한, 열처리 온도가 증가함에 따라 입자크기가 증가함을 볼 수 있었다. Cobalt 첨가량에 따른 Ba-ferrite 분말의 자기적 특성은 Vibrating Sample Magnetometer(VSM)을 이용하였으며, 포화자화 (M_s)값은 cobalt 첨가에 따라 그 변화가 미비하였으나,보자력 (H_c)값은 다소 크게 변화하였다.

ABSTRACT

Ba-ferrite powders added with cobalt, which has excellent effect on coercivity control, were synthesized by sol-gel method. During 90 to 120 min reaction time, stable sol solution was obtained which showed no change with temperature, viscosity and pH. Powders were produced by heat-treating at a temperature ranged from 600°C to 1100°C after the sol was dried at 200°C. Crystallinity and morphology of powders heated at different temperature were investigated by a X-Ray Diffractometer(XRD) and Scanning Electron Microscopy(SEM). Ba-ferrite was shown to be a monolithic structure over 800°C. Besides, the crystallinity became to be better as the temperature increased. Particle sizes of Ba-ferrite powders increased with increasing heating temperature. Magnetic properties of Co added Ba-ferrite powders with were characterized by a Vibrating Sample Magnetometer(VSM). Saturation magnetization(M_s) was not much changed, however, the coercivity(H_c) abruptly decreased with addition of Co.

Key words : Sol-gel method, Saturation magnetization(M_s), Coercivity(H_c)

1. 서 론

Ba-ferrite는 현재 가장 널리 연구되고 있는 영구자석, 고밀도 자기기록매체 및 마이크로파용 재료이다.¹⁻⁴⁾ Ba-ferrite의 결정구조는 magnetoplumbite형의 육방정(hexagonal) 결정구조로서 공간군은 $P6_3/mmc$ 이며, 산소이온(O^{2-})을 매개로 철이온(Fe^{3+})의 초교환 상호작용으로 자성을 띠게 된다. 이것은 c축이 자화용이축으로 결정자기이방성이 크고,

육각판상의 입자는 판상에 수직인 축이 c축과 일치하는 형상 이방성을 나타내기 때문인 것으로 알려져 있다. 일반적으로 Ba-ferrite는 높은보자력으로 인해 영구자석을 위주로 실용화되었지만, 최근에는 Co나 Ti을 통한보자력 제어의 효과를 이용해 고밀도 자기기록용으로 연구가 활발히 진행중이다.⁵⁻⁷⁾ Ba-ferrite의 높은보자력은 R-block내의 Ba 이온이 존재하는 2b와 12k 자리의 Fe^{3+} 들의 주된 기여로 큰 결정자기 이방성을 갖기 때문이다. 그러나, Co와 Ti치환시 magnetoplumbite 구조내 Fe^{3+} 들의 5개 자리 중 12k, 2b 및 4f(IV)에 주로 치환되어 결정자기이방성을 크게 감소시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.^{8,9)}

한편, 일반적인 세라믹 공정에서는 Ba-ferrite 분말의 합

[†]Corresponding author : Tae-Ok Kim

E-mail : kimto@hyowon.pusan.ac.kr

Tel : +82-51-510-2387 Fax : +82-51-512-0528

성시 1300°C 이상의 고온에서 반응시킨후 분쇄하여 사용하므로 분쇄에 의해 분말중에 응력이 발생하여 입자크기 및 입도분포가 불균질해지는 단점이 있다. 이러한 세라믹 공정의 단점으로 인해 수열합성법, 공침법, 졸-겔법 및 유리결정화법등으로 미세분말을 얻는 연구가 많이 진행되어 왔다.¹⁰⁻¹⁴⁾ 이 중 졸-겔법은 분자단위의 구조를 조절할 수 있는 초미세구조공정(Ultra structure processing)을 통하여 저온에서 합성가능하며 분말의 입도분포가 좋으며, 작은 입자크기를 가진 분말을 얻을 수 있는 장점을 지니고 있다.

그러므로, 본 실험에서는 입자크기가 작고 균질한 입도 분포와 낮은 합성온도에서 합성할 수 있는 졸-겔법을 이용하여 Ba-ferrite 분말을 제조하였으며, 보자력 제어에 뛰어난 효과를 지닌 Co를 첨가하여 그 자기적 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

고밀도 자기기록용 Ba-ferrite 분말의 제조를 위하여 졸-겔법을 사용하였으며, 시료의 합성 및 실험 과정은 Fig. 1에 나타내었다. 졸용액 제조시 온도 구배를 줄이기 위하여 중탕조를 사용하였고, Ba-ferrite 분말 합성에 사용한 시약은 Iron-nitrate($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Junsei), Brium-nitrate ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Junsei) 및 Cobalt-nitrate($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich)를 사용하였다. Ba와 Fe의 조성비는 화학양론적비($\text{Fe}_2/\text{Ba}=6$)로 시료를 칭량한 뒤 용매인 ethylene glycol에 녹여 80°C의 온도에서 교반하여 졸용액을 제조하였다. Co의 치

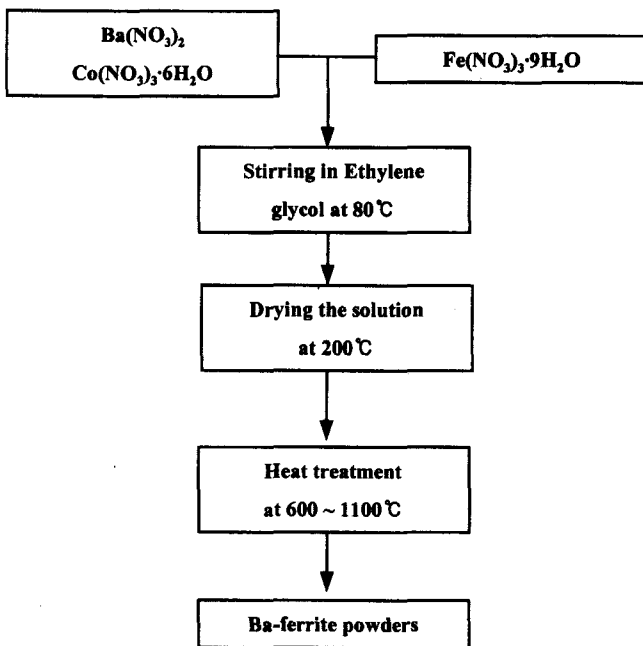


Fig. 1. Experimental procedure of preparing Ba-ferrite powders by sol-gel method.

환양은 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 1.6$)의 조성으로 변화시키면서 첨가하였다. 제조된 졸용액의 특성을 알아보기 위하여 반응시간에 따른 온도와 pH를 microcomputer pH meter (HI-8424, Singapore)로 측정하였다. 또한, 반응시간 및 aging 시간에 따른 점도는 ubbelohde viscometer(Cannon instrument, USA)로서 측정하였다. 졸용액을 200°C에서 건조시켜 분말을 얻은 후, 전기로를 이용하여 600°C부터 1100°C까지 승온속도를 5°C/min, 열처리 시간을 2시간 행한 후 온도변화에 따른 분말을 얻었다.

Ethylene glycol의 끓는점이 198°C이므로, 이보다 낮은 온도에서 건조시 불순물이 남아 있을 것으로 사료되어 200°C에서 건조한 후 분말을 제조하였다. 건조된 분말의 열적 성질을 분석하기 위해 Differential Thermal Analysis (DTA : Shimadzu TA-50, Japan)를 이용하여 승온속도를 5°C/min로 하여 측정하였다. 열처리 온도와 조성변화에 따라 얻어진 Ba-ferrite 분말의 결정성은 XRD(Rigaku D/MAX-11A, Japan)를 이용하여, $\text{Cu K}\alpha$, 40 kV, 30 mA의 조건으로 측정하였으며, 회절각(2θ)은 10~80° 범위에서 측정하였다. Ba-ferrite 분말의 평균 입자크기를 측정하기 위하여 SEM(Hitachi S-2400, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 또한, 분말의 자기적 특성은 VSM(DMS Model 880, USA)으로 외부자기장을 10 kOe로 가하여 포화자화값과 보자력값의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Sol의 특성

반응시간에 따른 졸의 pH, 점도 및 내부온도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 반응시간이 약 60분과 140분 부근에서 변화가 일어나고 있다. 60분 부근에서는 내부온도와 pH는 증가하고, 점도는 감소하였으며, 이러한 현

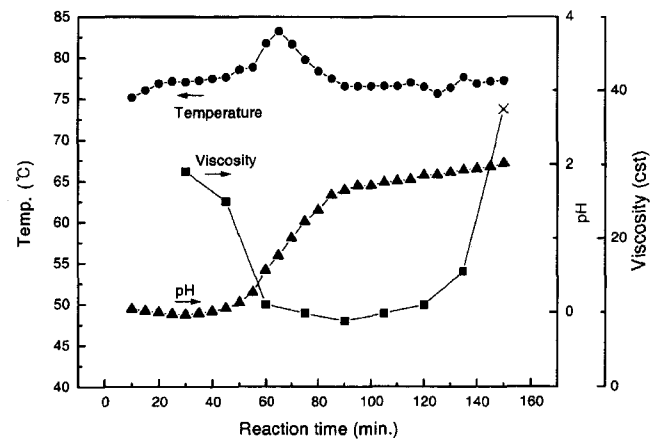
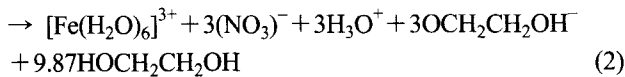
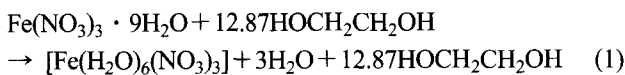


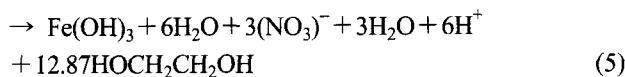
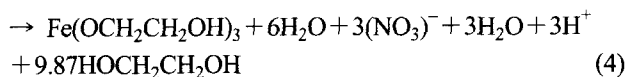
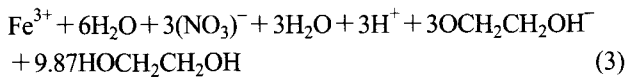
Fig. 2. The variation of internal temperature, viscosity and pH of sols as a function of reaction time.

상들은 졸의 가수분해 반응의 영향으로 생각되어진다.¹⁵⁾ 140분 부근에서는 내부온도, pH는 일정하게 유지되었으며, 점도는 다소 증가하는 경향을 보였다. 이는 졸용액의 겔화 진행에 의한 영향으로 사료된다. 이러한 졸-겔의 반응은 이미 보고된 바와 같이¹⁶⁾ Fe³⁺ 이온과 ethylene glycol 간의 상호 작용에 의한 반응이 지배적으로 진행되어지며, 본 실험에서도 이와 같은 반응으로 진행되리라 사료된다.

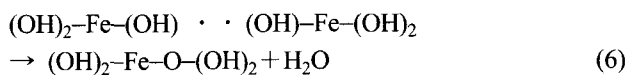
반응시간 0분에서 50분까지의 1단계 반응에서는 내부온도와 pH는 변화가 없었으며, 점도는 감소하는 현상을 나타내었다. 이와 같은 현상은 iron nitrate와 ethylene glycol 이 각각 해리되고, 물과 수소이온 농도증가에 의해 식(1), (2)와 같이 진행될 것으로 사료된다.¹⁶⁾



반응시간 50분에서 90분까지 2단계 반응에서는 내부온도와 pH가 증가하였으며, 점도는 다소 감소함을 나타냈다. 이 현상은 Fe³⁺ 이온이 ethylene glycol 음이온과 반응하여 ethylene glycolate를 형성하고, 가수분해 반응에 의해 Fe(OH)₃를 형성하게 되는 반응으로서 물의 급격한 증가로 인해 점도가 감소하는 반면 pH는 증가하게 되고 가수분해 반응으로 인한 발열반응에 기인하여 졸의 내부온도는 증가하게 되는 것으로 사료되며 각각 (2), (3), (4)식에 나타난 반응식과 같이 진행되어질 것으로 생각되어진다.

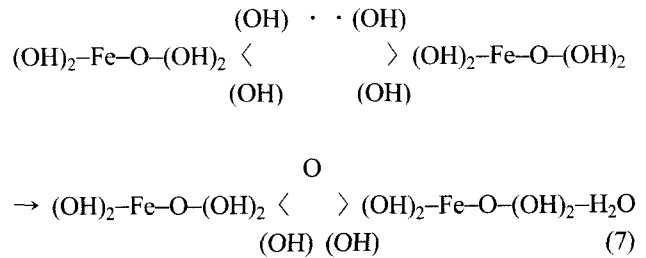


반응시간 90분에서 140분까지의 3단계 반응에서는 내부온도와 pH의 변화는 거의 없고, 점도의 증가가 나타났다. 이 반응에서는 Fe(OH)₃가 주된 반응으로서, 식(6)와 같이 중축합 반응에 의해 겔화 반응이 진행되는 것으로 사료되며, 이로 인해 점도는 다소 증가하는 것으로 보인다.



반응시간 140분 이상의 4단계 반응에서는 저분자의 oligomer들이 서로 중합화 반응을 통해 거대한 고분자를 형성하는 반응으로서, pH 및 내부온도 변화는 거의 없고 점도의 급격한 증가를 보이며 식(7)과 같은 반응이 진행

되어 gelation이 일어나는 것으로 사료된다.



위의 4단계 반응에서 졸-겔의 전이 과정은 차이온 형성 과정, 가수분해 반응에 의한 수산화물의 형성 과정, 중축합 반응에 의한 저분자의 oligomer 형성 과정, 그리고 중합화 반응에 의한 겔의 형성 과정과 같이 크게 4단계 반응으로 구분할 수 있으며,¹⁶⁾ 이는 이미 알려져 있는 졸겔의 전이 과정과^{15,17)} 비슷한 반응과정에 의해 진행되어지는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 졸의 안정성을 평가하기 위한 것으로서 반응 시간을 달리하여 만든 용액(30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135분)을 실온에서 15일간 aging한 결과를 보여주고 있다. 60분에서 120분 이내에서 반응시킨 용액이 상대적으로 점도 변화가 없이 안정하였다. 그러나, 앞선 Fig. 2에서 졸의 가수분해 및 중축합 반응이 끝나는 시점이 90분 부근이므로, 본 실험에서는 90분에서 120분 사이에서 반응시킨 용액을 건조시켜 Ba-ferrite 분말을 합성하여 열처리하였다.

3.2. Ba-ferrite 분말의 특성

200°C에서 건조된 분말의 DTA 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. DTA 결과로부터 약 730°C 부근에서 Ba-ferrite 결정화가 진행되리라 사료된다. 이는 기존의 세라믹 공정보다 낮은 합성온도에서 Ba-ferrite 분말을 얻을 수 있음을 알 수 있었으며, Fig. 5의 열처리 온도에 따른 XRD 결과로

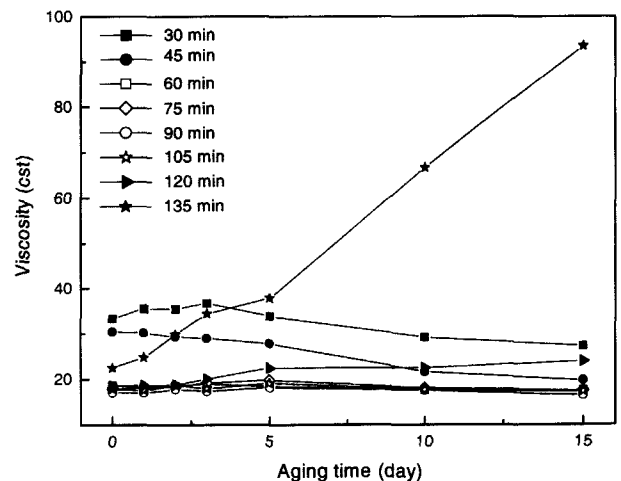


Fig. 3. The variation of viscosity with aging time at different reaction times.

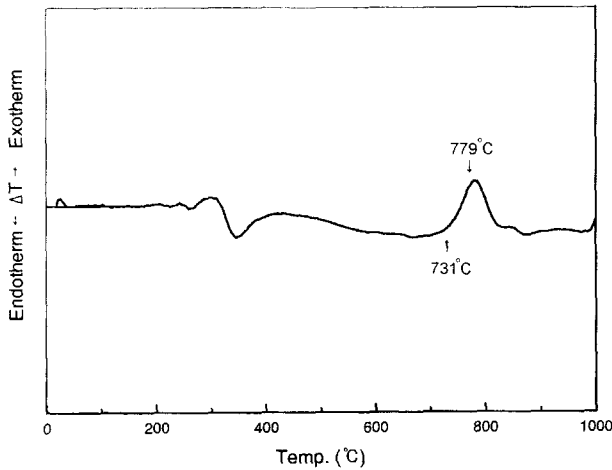


Fig. 4. DTA data of powders dried at 200°C.

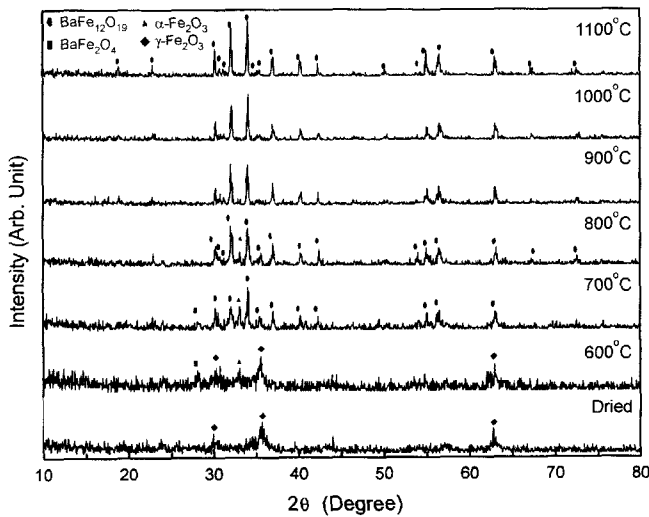


Fig. 5. XRD patterns of Ba-ferrite powders heated at different temperatures.

도 확인이 가능하였다.

Fig. 5는 건조된 분말의 열처리 온도에 따른 XRD pattern을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 600°C 이전에서는 maghemite($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 등 여러 불순물상들이 존재하며, Ba-ferrite상은 나타나지 않았다. 700°C에서는 Ba-ferrite상이 형성되었으나, hematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)상과 같이 여러 불순물상이 함께 공존하고 있음을 알 수 있었다. 800°C 이후부터는 열처리 온도 증가에 따른 Ba-ferrite상의 결정화가 진행되어 hematite상이 감소하였으며, 이 XRD pattern의 결과는 기존 연구자들의 결과와 일치하였다.^{18,19)} 특히, 800°C 이상에서 hematite 및 BaFe_2O_4 상이 사라짐은 더 좋은 결과를 나타낸 것으로 사료된다.

$\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ 의 조성으로 Co 첨가량에 따른 Ba-ferrite 분말의 XRD pattern을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 나타나는 바와 같이 Co 첨가량에 관계없이 Ba-ferrite상이

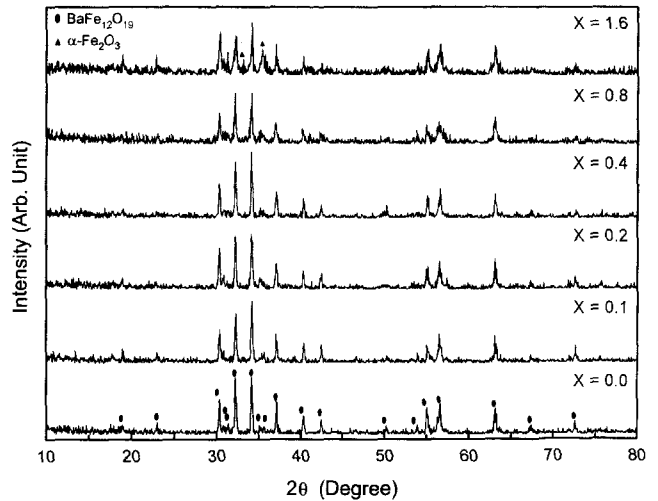


Fig. 6. XRD patterns of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ powders heated at 1000°C with different Co contents.

나타남을 보여주고 있다. 그러나, Co 첨가량이 $X=1.6$ 에서는 단일상의 Ba-ferrite가 형성되지 못하였으며, 이는 적정의 첨가량 조절이 필요하다고 보여진다. 본 실험에서는 Co 첨가량을 단일상의 Ba-ferrite를 얻을 수 있는 $X=0.8$ 이내에서가 가장 적합함을 알 수 있었다.

Fig. 7에서는 800°C부터 1100°C까지 열처리 온도변화에 따른 분말의 평균입자크기를 측정하기 위하여 15 kV로 전자를 가속시켜 30,000배율로 관측한 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 열처리 온도가 800°C에서 1100°C까지 증가함에 따라 입자 크기가 각각 약 85, 115, 180, 350 nm로 나타났으며, 비교적 낮은 온도에서 균일한 입도분포와 미립자의 Ba-ferrite 분말이 합성됨을 확인하였다.

Fig. 8은 열처리 온도 증가에 따른 포화자화 및 보자력값의 변화를 나타내었다. 열처리 온도 증가에 따라 포화자화값이 증가하였으며, 보자력값은 800°C를 기점으로 다소 감소하였다. 특히, 포화자화값은 700°C에서 800°C에서의 큰 변화가 나타나는데, 이는 Fig. 5에서 hematite상의 감소 및 Ba-ferrite 결정성의 증가에 의한 것으로 판단되어진다. 한편, 900°C 이후에서 열처리 온도 증가에 따라 입자크기가 증가하였으며, 보자력값은 다소 감소하였다. 이는 입자크기가 소결 온도에 따라 변화하기 때문이며 자벽의 운동이 주로 입계에 의해 방해받기 때문이며 소결 온도가 올라가면 입자크기가 증가함에 따라 자벽의 이동이 쉽게 일어나서 보자력값이 떨어지기 때문이며, Fig. 8의 결과도 일반적인 평균입자크기와 보자력 관계를 잘 나타내고 있다.²⁰⁾

Fig. 9는 열처리 온도 1000°C에서의 Co 첨가량에 따른 포화자화값 및 보자력값의 변화를 나타내고 있다. Co 첨가량이 증가할수록 보자력값이 효과적으로 감소됨을 알 수 있었다. 이러한 효과는 Ba-ferrite의 높은 보자력을 제

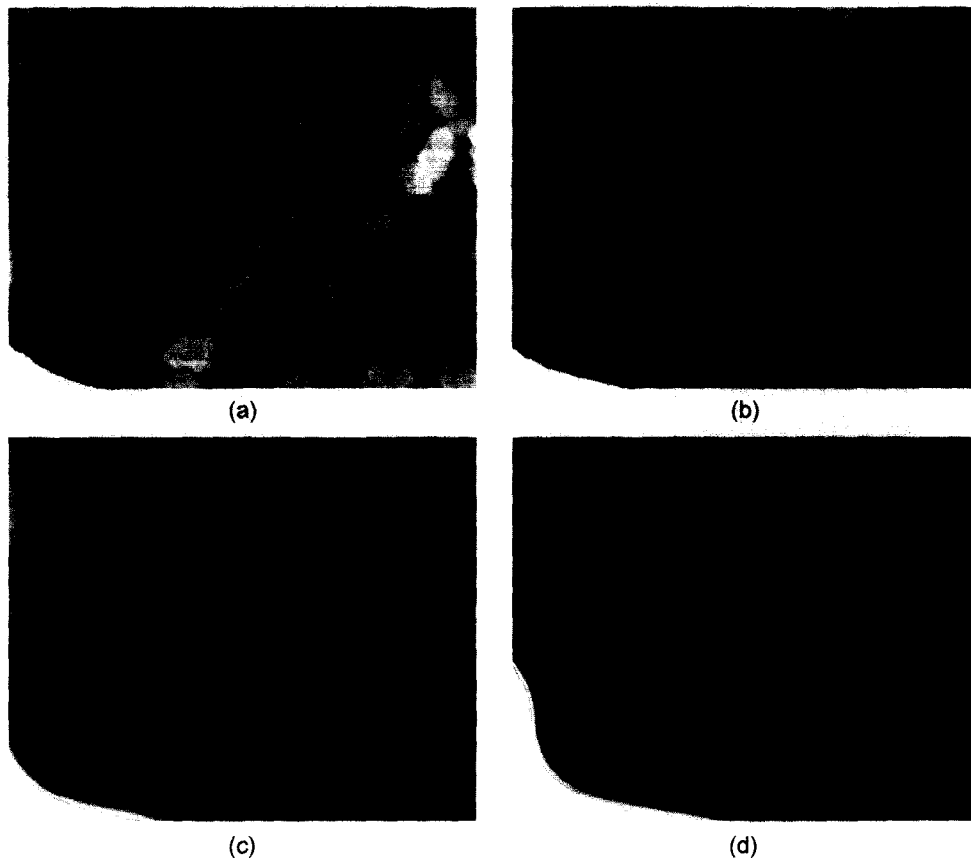


Fig. 7. SEM images of Ba-ferrites powder heated for 2 h in air at different temperatures of (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C and (d) 1100°C.

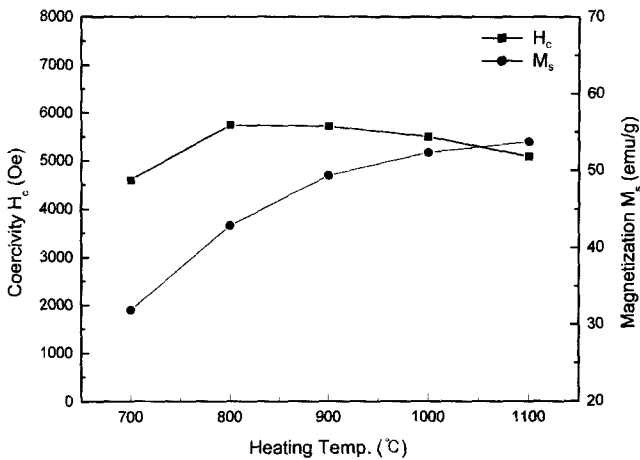


Fig. 8. Magnetic properties (M_s , H_c) of Ba-ferrite powders at different heating temperatures.

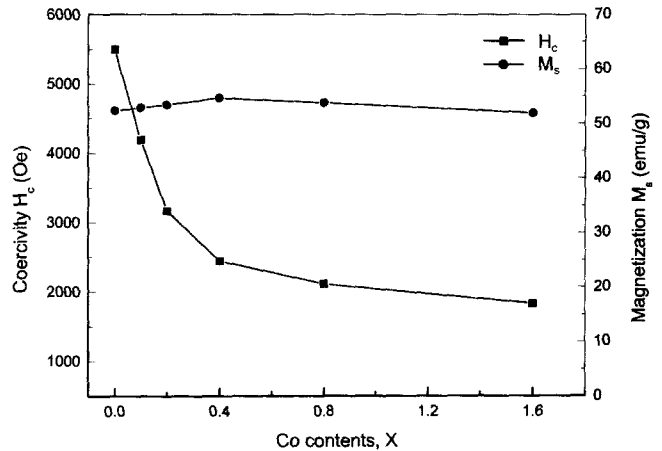


Fig. 9. Magnetic properties (M_s , H_c) of $BaFe_{12-x}Co_xO_{19}$ powders heated at 1000°C with different Co contents.

공하는 큰 결정자기 이방성을 Co 첨가시 magnetoplumbite 구조내 Fe^{3+} 이온들의 5개 자리 중 12k, 2b 및 4f(IV)에 주로 치환되어 결정자기이방성을 크게 감소하는 것으로 사료된다. 한편, Co 첨가량이 X=0.8에서 X=1.6에 따른 보자력값은 X=0.8 이내의 미량으로 첨가시 변화보다 적었

고, 앞선 Fig. 5의 XRD 결과로부터도 Co 첨가량이 X=0.8 이내에서 가장 적합한 조건을 가짐을 확인할 수 있었다. 포화자화값은 Co 첨가량의 변화에 따라 큰 차이가 없었다. 이러한 Fig. 9의 결과들은 Ba-ferrite 분말을 다른 방법으로 제조된 여러 연구자들의 실험결과와도 잘 일치하는

현상으로,^{21,22)} 포화자화값의 큰 변화없이 보자력 값을 효과적으로 감소시켰음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

졸-겔법을 이용하여 보자력 제어에 뛰어난 효과를 지닌 Co를 첨가하여 Ba-ferrite 분말을 제조 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 졸-겔의 반응과정은 착이온 형성 과정, 가수분해 과정, 중축합 과정 그리고 중합화 과정 등으로 나타났으며, 반응시간 90분에서 120분 사이에서 aging 시간에 따른 점도변화가 관측되지 않는 안정한 졸용액을 얻을 수 있었다.

2. 건조된 분말의 열처리시 600°C 이하에서는 Ba-ferrite 상이 존재하지 않았으며, 700°C에서는 Ba-ferrite상 및 다른 상들이 공존하였으며, 800°C 이상에서는 비교적 단일상의 Ba-ferrite를 얻을 수 있었다. 이는 기존 세라믹 공정에서의 열처리 온도보다도 훨씬 낮은 온도에서 Ba-ferrite 분말을 합성할 수 있었다.

3. BaFe_{12-x}Co_xO₁₉의 조성에서 Co 첨가량 X=0.8 이내에서 단일상의 Ba-ferrite가 형성되었으나, 과량으로 첨가시 (X=1.6)는 단일상의 Ba-ferrite상이 형성되지 못하였다. 이는 Co 첨가량이 X=0.8 이내에서 대부분 완전한 고용이 이루어짐을 알 수 있었다.

4. 열처리 온도에 따른 평균입자크기는 SEM으로 확인한 결과 대략 85, 115, 180, 350 nm 정도의 크기를 얻을 수 있었다.

5. 700°C에서 1100°C의 열처리 온도에 따른 포화자화값은 Ba-ferrite의 결정성 증대 및 hematite상의 감소에 의해 31.85 emu/g에서 53.73 emu/g으로 증가하는 경향을 보였으며, 보자력값은 다소 감소하였다.

6. Co 첨가량이 증가함에 따른 포화자화값은 큰 변화가 없었으며, 보자력값은 Co 첨가량에 따라 약 5501 Oe에서 1830 Oe로 효과적으로 감소함을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

- M. P. Sharrock, "Particulate Magnetic Recording Media: A Review," *IEEE Trans. on Mag.*, **25** [6] 4374-89 (1989).
- S. Iwasaki, "Perpendicular Magnetic Recording," *IEEE Trans. on Mag.*, **16** [1] 71-6 (1980).
- N. Sugita, M. Maekawa, Y. Ohta, K. Okinaka and N. Nagai, "Advances in Fine Magnetic Particles for High Density Recording," *IEEE Trans. on Mag.*, **31** [6] 2854-58 (1995).
- H. L. Glass, "Ferrite Film for Microwave and Millimeter-Wave Devices," *Proceeding of The IEEE*, **76** [2] 151-58 (1988).
- R. Gemperle, V. Kamberský, J. Šimšová, L. Murtinová, L. Púst, P. Görnert, W. Schüppel and R. Gerber, "Domain Structure of Thin Single Crystal Platelets of BaFe_{12-x-y}Co_xTi_yO₁₉," *J. Magn. Magn. Mater.*, **118** 295-301 (1993).
- Z. Yang, H. X. Zeng, D. H. Han, J. Z. Liu and S. L. Geng, "Morphological, Structure and Magnetic Characteristics of Co-Ti and Co-Sn Substituted Ba-ferrite Particles for Magnetic Recording," *J. Magn. Magn. Mater.*, **115** 77-86 (1992).
- O. Kubo, T. Ido, H. Yokoyama and Y. Koike, "Particle Size Effects on Magnetic Properties of BaFe_{12-2x}Ti_xCo_xO₁₉ Fine Particles," *J. Appl. Phys.*, **57** [1] 4280-82 (1985).
- X. Z. Zhou, A. H. Morrish, Z. W. Li and Y. H. Hong, "Site Preference for Co²⁺ and Ti⁴⁺ in Co-Ti Substituted Barium Ferrite," *IEEE Trans. on Mag.*, **27** [6] 4654-56 (1991).
- X. Z. Zhou, A. H. Morrish, Z. Yang and H. X. Zeng, "Co-Sn Substituted Barium Ferrite Particles," *J. Appl. Phys.*, **75** [10] 5556-58 (1994).
- S. H. Lee, J. H. Kim and T. O. Kim, "Effects Heat Treatment on the Composition and Magnetic Properties of the Hydrothermal-synthesized Ba-ferrite Powder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** [6] 737-46 (1989).
- M. Kiyama, "Conditions for the Formation of BaO and Fe₂O₃ from Aqueous Suspension," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49** [7] 1855-60 (1976).
- H. S. Shin, "Crystal Structures of Ba-ferrite Synthesize by Coprecipitation-oxidation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [10] 1045-52 (1997).
- P. Brahma, D. Chakravorty, K. Singh and D. Bahadur, "Preparation of Barium Hexagonal Ferrites by Sol-gel Method," *J. Mater. Sci. Lett.*, **9** 1438-40 (1990).
- B. T. Shirk and W. R. Buessem, "Magnetic Properties of Barium Ferrite Formed by Crystallization of Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 192-96 (1970).
- C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, pp. 21-96, Academic Press, San Diego, 1990.
- T-B. Byeon, W-D. Cho and T-O. Kim, "Preparation of Barium Ferrite Thin Film by Sol-gel Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [1] 37-44 (1997).
- H. Dislich and P. Hinz, "History and Principles of the Sol-gel Process and Some New Multicomponent Oxide Coatings," *J. Non-Cryst. Solids*, **48** 11-4 (1982).
- R. M. Garcia, E. R. Ruiz, E. Rams and R. M. Sanchez, "Effect of Precursor Milling on Magnetic and Structural Properties of BaFe₁₂O₁₉ M-ferrite," *J. Magn. Magn. Mater.*, **223** 133-37 (2001).
- D. F. Ryder and J. H. Fenstermacher, "Processing and Characterization of Hexagonal Ferrite Thin Film from Organometallic Compounds," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [2] 282-85 (1990).
- F. Jorgensen, *The Complete Handbook of Magnetic Recording*, pp. 57-60, The McGraw-Hill Company Inc., New York, 1995.
- K. P. Chae, W. C. Lee, J. G. Lee, S. H. Lee and Y. B. Lee, "Crystallographic and Magnetic Properties of Co-Ti Doped Ba-ferrite, BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉," *J. Kor. Magn. Soc.*, **10** [4] 154-58 (2000).
- K. Kakizaki, N. Hiratsuka and T. Namikawa, "Fine Structure of Acicular BaCo_xTi_xFe_{12-2x}O₁₉ Particles and Their Magnetic Properties," *J. Magn. Magn. Mater.*, **176** 36-40 (1997).