

졸-겔 합성에 의한 $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ 미립자의 자기적 특성

최현승 · 정지형 · 박효열* · 김태옥[†]

부산대학교 재료공학부

*한국전기연구원

(2002년 12월 2일 접수; 2003년 1월 21일 승인)

Magnetic Characteristics of $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ Particles Prepared by Sol-gel Synthesis

Hyun-Seung Choi, Ji-Hyung Jung, Hoy-Yul Park,* 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

(Received December 2, 2002; Accepted January 21, 2003)

초 록

졸-겔법으로 보자력 제어에 뛰어난 첨가제인 Co와 Ti을 첨가한 Ba-ferrite 미립자를 합성하였다. 졸-겔 반응시, 반응 시간이 90분에서 120분 이내에서 온도, pH 및 점도의 변화가 없고, aging 시간에 따라 점도가 안정한 상태의 졸을 얻을 수 있었다. 이 졸을 건조 및 열처리 후, Differential Thermal Analysis(DTA)와 X-Ray Diffractometer(XRD)를 통해 Ba-ferrite 상이 약 700°C부터 생성됨을 확인하였으며, 열처리 온도 증가에 의해 결정성이 좋아짐을 볼 수 있었다. Scanning Electron Microscopy(SEM)로 표면형상을 관찰한 결과 열처리 온도가 증가함에 따라 입자크기가 증가하였으며, 비교적 균질한 입도 분포의 미립자를 얻을 수 있었다. 또한, Vibrating Sample Magnetometer(VSM)로 Co와 Ti의 첨가량에 따른 자기적 특성을 관찰하였으며, 포화자화(M_s)값은 첨가량에 관계없이 변화가 없었으나, 보자력(H_c)값은 첨가량에 따라 크게 변화하였다.

ABSTRACT

Ba-ferrite particles added with Co and Ti, which were known well the additives for the controll in coercivity, were synthesized by sol-gel method. In the range 90 to 120 minute reaction time, a stable sol solution which showed no change with temperature, pH, viscosity and aging time. After dried and heat treatment of sol solution, Ba-ferrite phase formed at 700°C with Differential Thermal Analysis(DTA) and X-Ray Diffractometer(XRD) measurement. The crystallinity became to be better with increasing the temperature. It was showed by Scanning Electron Microscopy(SEM) that Ba-ferrite increased to particle sizes as increasing heating temperature and obtained of narrow particles size distribution. Also, magnetic characteristics of Ba-ferrite powders Co and Ti added were observed by a Vibrating Sample Magnetometer(VSM). Saturation magnetization(M_s) was not much changed, however, the coercivity(H_c) dramatically dropped with addition of Co and Ti.

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

1. 서 론

고밀도 기록매체로써 가장 각광받고 있는 Ba-ferrite는 magnetoplumbite형의 육방정(hexagonal) 결정구조로서 공간군은 $P6_3/mmc$ 이며, c축이 자화 용이축으로 결정자기 이방성이 크고, 육각판상의 입자는 판상에 수직인 축이 c축과 일치하는 형상 이방성을 갖는다. 또한, 자기적 성질은 O^{2-} 를 통한 Fe^{3+} 의 초교환 상호작용으로 자성을 띠게 된다. 일반적으로 Ba-ferrite는 높은 결정자기 이방성 및 자손실특성으로 인해 기록매체용 및 마이크로파용 재료

로 연구가 활발히 진행되어 오고 있다.¹⁻⁴⁾ 그러나, Ba-ferrite가 기록매체로 사용하기에는 너무 높은 보자력값으로 인해 주로 모터용, 스피커용 등 경자성 재료에 널리 사용되고 있으나, 최근에는 2가나 4가 혹은 5가 이온으로 Ba-ferrite내 Fe^{3+} 의 일부를 치환하여 보자력값을 낮추는 연구가 활발히 진행중이다.⁵⁻⁸⁾ Ba-ferrite의 높은 보자력값은 R-block내의 Ba^{2+} 이 존재하는 12k와 2b 자리의 Fe^{3+} 들의 주된 기여로 큰 결정자기 이방성을 갖기 때문이다. Table 1은 Ba-ferrite 결정의 magnetoplumbite 구조내 Fe^{3+} 가 들어갈 수 있는 5개 자리를 나타낸 것이다. 이 5개 자리 중 큰 결정자기 이방성이 제공하는 Fe^{3+} 의 12k, 2b 및 4f(VI)자리를 2가나 4가의 이온으로 치환되어 결정자기 이방성을 감소시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.⁹⁻¹¹⁾

한편, 기존의 세라믹 공정에서 Ba-ferrite는 고온에서의

[†]Corresponding author : Tae-Ok Kim
E-mail : kimto@hyowon.pusan.ac.kr
Tel : +82-51-510-2387 Fax : +82-51-512-0528

Table 1. Coordination, Number of Ions Per Formula Unit, Spin Direction and Block Location at Fe³⁺ Site in Ba-ferrite

Sites	Coordination	Number	Spin	Block
12k	Octahedral	6	Up	R-S
4f(IV)	Tetragonal	2	Down	S
4f(VI)	Octahedral	2	Down	R
2a	Octahedral	1	Up	S
2b	Bipyramidal	1	Up	R

변응후 분쇄에 의한 분말중의 응력이 발생하여 입자크기 및 입도분포가 불균질해지는 단점이 있다. 또한, 분말 합성시 긴 반응 시간과 고온에서 열처리 과정을 여러번 거쳐야만 비교적 균질한 생성물을 얻을 수 있으므로 단가가 높고 분쇄매체가 오염될 수 있다. 이러한 세라믹 공정의 단점으로 인해 공침법, 수열합성법, 유리결정화법 및 졸-겔법등으로 낮은 합성온도에서 균질한 입도분포와 미세한 미립자를 얻을 수 있는 연구가 많이 진행되어왔다.¹²⁻¹⁶⁾

이 중 졸-겔법은 분자단위의 구조를 조절할 수 있는 초미세 구조공정(Ultra structure processing)을 통하여 저온에서 합성가능하며 분말의 입도분포가 좋고, 입자크기가 작은 미립자의 분말을 제조할 수 있는 장점을 지니고 있다.

따라서, 본 실험에서는 저온에서 쉽게 합성할 수 있으며, 균질한 입도분포와 미립자의 입자크기를 얻을 수 있는 졸-겔법을 이용하여 Ba-ferrite 분말을 제조하였다. 또한, 2가와 4가의 이온중 보자력 제어에 뛰어난 효과를 지닌 Co와 Ti를 첨가량의 변화에 따른 자기적 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

졸-겔 합성으로 Ba-ferrite 미립자를 제조하기 위한 시료의 합성 및 실험 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 출발 원료로는 Barium-Nitrate(Ba(NO₃)₂, Junsei)와 iron-nitrate(Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O, Junsei)를 사용하였으며, 첨가제로서는 Cobalt-Nitrate (Co(NO₃)₂ · 6H₂O, Aldrich)와 Titanium-Nitrate(Ti(NO₃)₃, Aldrich)를 용매로서는 ethylene glycol(HOCH₂CH₂OH, Junsei)을 각각 사용하였다. 중탕조의 온도를 80°C로 유지한 후, 용매인 ethylene glycol에 출발 물질 및 첨가제를 녹여 졸 용액을 제조하였다. 출발 원료의 양은 화학양론적비(Ba : Fe) = 1 : 12)로 시료를 칭량하여 사용하였으며, Co와 Ti의 치환량은 BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉(0.00 ≤ X ≤ 0.80)의 조성으로 변화시키면서 첨가하였다. 졸 용액의 특성을 평가하기 위해 반응 시간에 따른 온도, pH 및 점도와 aging 시간에 따른 점도 변화를 microcomputer pH meter(HI-8424, Singapore)와 ubbelohde viscometer(Cannon instrument, USA)를 사용하여 측정하였다. 제조된 졸 용액은 200°C에서 건조시켜 분말을 제조한 후, 열처리 온도를 600°C부터 1100°C

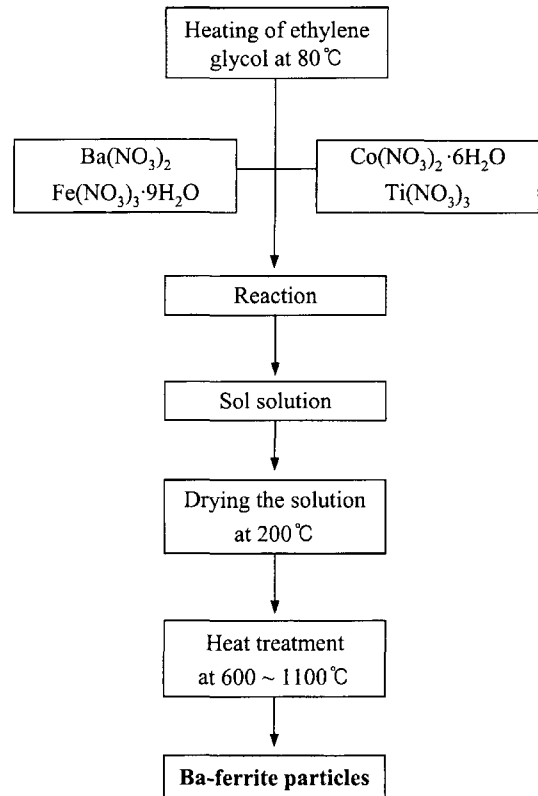


Fig. 1. Flow chart of preparing Ba-ferrite particles by sol-gel synthesis.

까지 승온 속도를 5°C/min, 공기분위기 하에서 열처리 시간을 2시간 행한 후 온도 변화에 따른 분말을 얻었다.

건조된 분말의 온도에 따른 열적 성질을 분석하기 위해 DTA(Shimadzu TA-50, Japan)를 이용하여 승온 속도를 5°C/min, 표준시료를 Al₂O₃를 사용하여 측정하였다. 열처리 온도와 첨가량의 변화에 따라 얻어진 Ba-ferrite 미립자의 결정성은 XRD(Rigaku D/MAX-11A, Japan)를 이용하였고, 회절각(2θ)은 10~80° 범위에서 측정하였다. 또한, 열처리 온도에 따른 미립자의 미세 구조의 변화는 SEM(Hitachi S-4200, Japan)을 이용하여 관찰하였으며, 열처리 온도 및 Co와 Ti 첨가량에 따른 BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ 분말의 자기적 특성은 VSM(Lake Shore 7300, USA)으로 인가자장 15000 Gauss를 가하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 졸 및 겔화 과정

Fig. 2는 반응 시간에 따른 졸의 내부온도, pH 및 점도의 변화를 나타내었다. 그림에서 반응 시간이 약 60분과 140분 부근에서 졸 용액의 변화가 나타나고 있다. 60분 부근에서는 내부온도와 pH는 증가하는 반면 점도는 감소하는 현상을 나타냈다. 이러한 현상들은 졸의 급격한 가

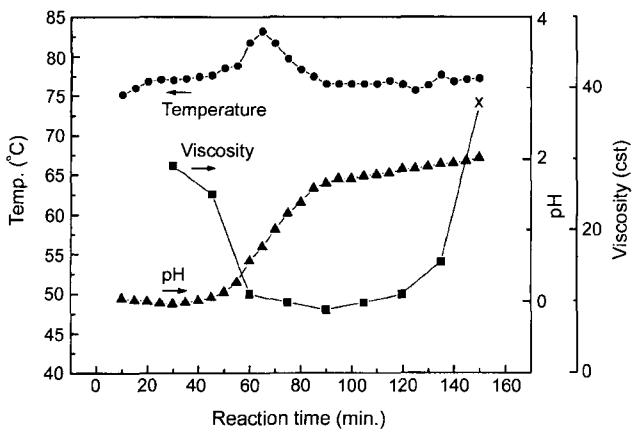


Fig. 2. The variation of internal temperature, viscosity and pH of sols as a function of reaction time.

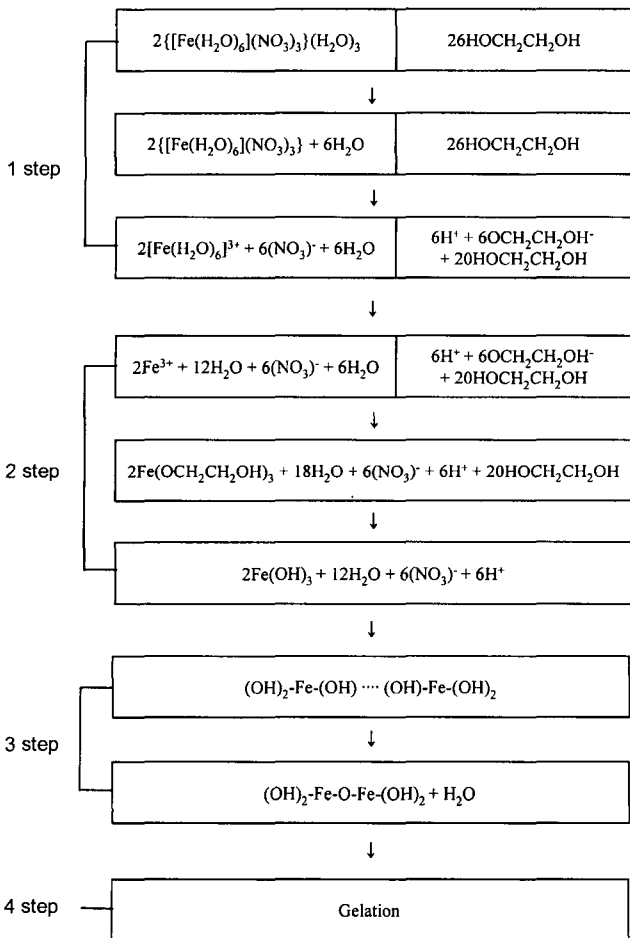


Fig. 3. Changes of chemical structure at sol.

수분해 반응에 기인하는 것으로 사료된다.¹⁷⁾ 140분 부근에서는 내부온도, pH는 일정하게 유지되었으며, 점도는 다소 증가하는 경향을 보였다. 이는 졸용액의 겔화 반응에 의해 점도가 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 이러한

졸-겔의 반응은 이미 보고된 바와 같이¹⁸⁾ Fe³⁺와 ethylene glycol간의 상호 작용에 의한 반응이 지배적으로 진행되어지며, 본 실험에서도 이와 같은 반응으로 진행되리라 사료되며 본 계의 졸-겔의 반응 과정을 Fig. 3에 나타내었다.

반응 시간 0분에서 50분까지의 1단계 반응에서는 iron nitrate와 ethylene glycol이 각각 해리되어 iron 착이온([Fe(H₂O)₆]³⁺), nitro 착이온(NO₃⁻) 그리고 ethylene glycolate 착이온들을 형성하는 반응으로서, 물과 H⁺ 농도의 증가에 의해 점도가 감소하는 반응으로서 pH는 초강산성을 유지하게 되는 것으로 사료되며, Fig. 3에서의 1단계의 반응식과 같이 진행될 것으로 추정된다.

반응 시간 50분에서 90분까지 2단계 반응에서는 Fe³⁺와 ethylene glycol 음이온과 반응하여 iron ethylene glycolate를 형성하고,¹⁹⁾ 가수분해 반응에 의해 Fe(OH)₃가 형성되는 과정이다.²⁰⁾ 이러한 현상은 물의 급격한 증가로 인해 점도가 감소하는 반면 pH는 증가하게 되고 가수분해 반응으로 인한 발열 반응에 기인하여 졸의 내부온도는 증가하게 되는 것으로 사료되며 Fig. 3의 2단계에 나타난 반응식과 같이 진행되어질 것으로 사료된다.

반응 시간 90분에서 140분까지의 3단계 반응에서는 내부온도와 pH의 변화는 거의 없으나, 점도만 다소 증가함을 보였다. 이 반응에서는 Fe(OH)₃가 주된 반응으로서, Fig. 3의 3단계 반응처럼 중축합 반응에 의해 겔화 반응이 진행되는 것으로 사료되며, 이로 인해 점도는 다소 증가하는 것으로 보인다.

반응 시간 140분 이상의 4단계 반응에서는 저분자의 oligomer들이 중합화 반응을 통해 고분자를 형성하는 반응으로서, pH 및 내부온도 변화는 거의 없고 점도의 급격한 증가를 보이며, Fig. 3의 4단계 반응으로 진행되어 gelation이 진행되어지는 것으로 추측되어진다.

위의 4단계 반응에서 졸-겔의 전이 과정은 착이온 형성 과정, 가수분해 반응에 의한 수산화물의 형성 과정, 중축합 반응에 의한 저분자의 oligomer 형성 과정, 그리고 중합화 반응을 통한 겔의 형성 과정으로 크게 4단계 반응으로 구분할 수 있으며, 이는 기존에 알려져 있는 졸-겔의 전이 과정과^{17,21)} 비슷한 반응과정에 의해 진행되어지는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 졸의 안정성을 평가하기 위한 것으로서 aging 시간에 따른 졸의 점도 변화를 측정된 결과이다. 반응 시간을 달리하여 만든 졸 용액(30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135분)을 실온에서 15일간 aging하였으며, 60분에서 120분 이내에서 반응시킨 용액이 aging 시간에 따라 점도 변화가 없이 안정하였다. 그러나, 앞선 Fig. 2에서 졸의 가수분해 및 중축합 반응이 끝나는 시점이 90분 부근이므로 본 실험에서는 90분에서 120분 사이에서 반응시킨 졸 용액을 건조시킨후 온도별에 따른 분말을 제조하였다.

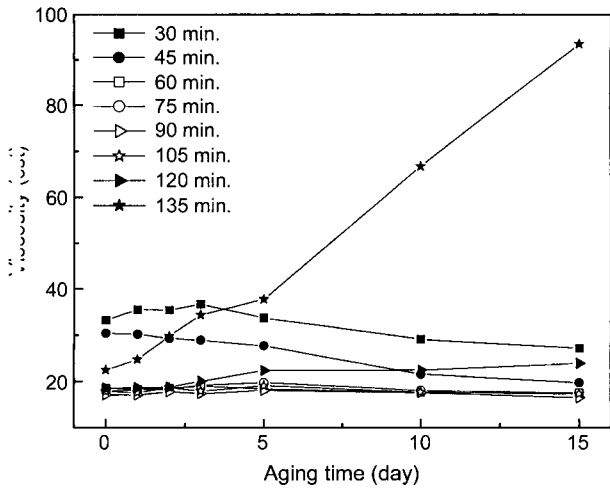


Fig. 4. The variation of viscosity with aging time at different reaction times.

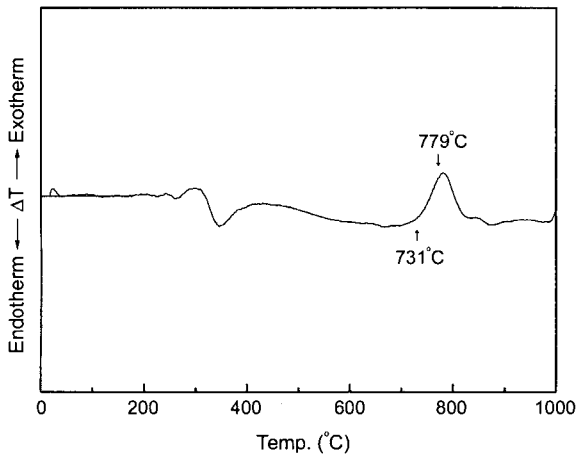


Fig. 5. DTA plot of powders (x=0.00) dried at 200°C.

3.2. Ba-ferrite 미립자의 특성

Fig. 5에서는 200°C에서 건조된 분말의 열적 성질을 알아보기 위해 DTA 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 상전이점이 약 730°C에서 발생하는 것으로 보아 Ba-ferrite상이 730°C 전후의 온도에서 생성되리라 사료된다. 이는 일반적인 세라믹 공정보다 저온에서 Ba-ferrite 미립자를 얻을 수 있으리라 사료되며, Fig. 6의 열처리 온도 변화에 따른 XRD 결과로도 확인이 가능하였다.

건조된 분말의 열처리 온도에 따른 XRD 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 600°C 이전에서는 maghemite(γ -Fe₂O₃)가 주된 상으로 존재하면서 hematite (α -Fe₂O₃)상도 일부 존재하였으나, Ba-ferrite상은 생성되지 않았다. 그러나, 열처리 온도가 700°C에서는 주된 상이 maghemite상에서 Ba-ferrite상으로 상전이가 일어났으며, 반응 중 미반응의 hematite상도 약간 잔존하고 있음을 알 수 있었다. 이는 앞선 Fig. 5의 DTA 결과로부터 상전이

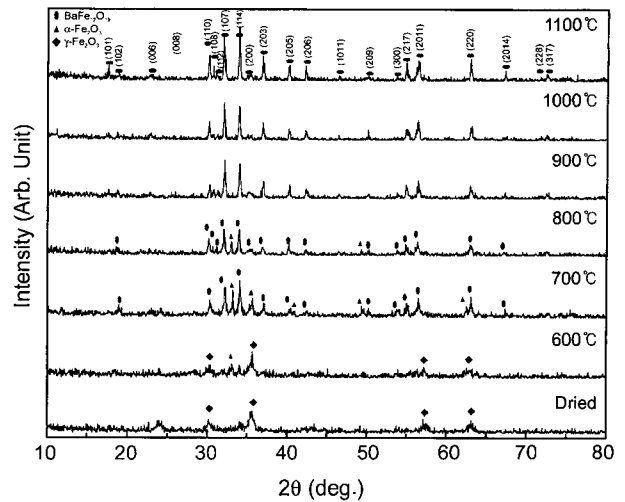


Fig. 6. XRD patterns of Ba-ferrite particles (x=0.00) at various reaction temperatures.

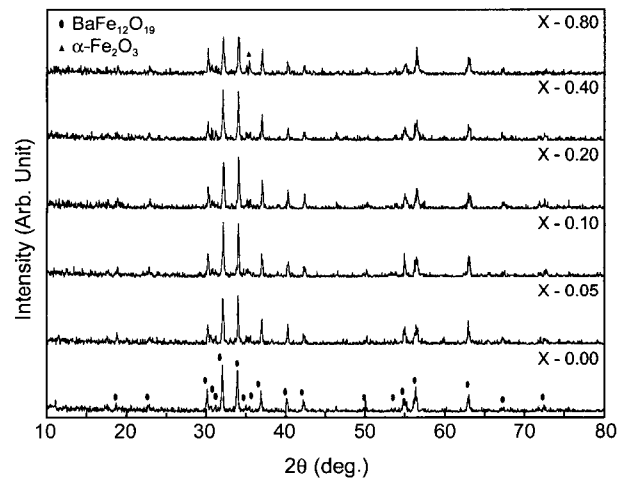


Fig. 7. XRD patterns of BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ particles annealed at 1000°C with different Co-Ti contents.

점이 이 부근에서 나타나는 것으로 보아 DTA 결과와 XRD 결과를 통해 약 700°C 전후에서 생성됨을 알 수 있었다. 800°C 이후부터는 열처리 온도 증가에 따른 Ba-ferrite 상의 결정성이 좋아짐에 따라 hematite상이 감소하였으며, 이러한 XRD 결과는 이미 보고된 여러 연구자들의 실험결과와도 잘 일치하였다.²²⁻²⁴ 특히, 800°C 이상에서 hematite 및 BaFe₂O₄상 등 Ba-ferrite 생성과정 중 불순물로서 존재하는 상들이 존재하지 않음으로써 더 좋은 XRD 결과를 나타낸 것으로 사료된다.

Fig. 7에서는 BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉의 조성으로 Co와 Ti 첨가량에 따른 Ba-ferrite 분말의 XRD 결과를 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 Co와 Ti 첨가량에 관계없이 Ba-ferrite상이 나타남을 보여주고 있다. 그러나, 첨가량이 X=0.80에서는 hematite상이 존재하여 단일상의 Ba-ferrite

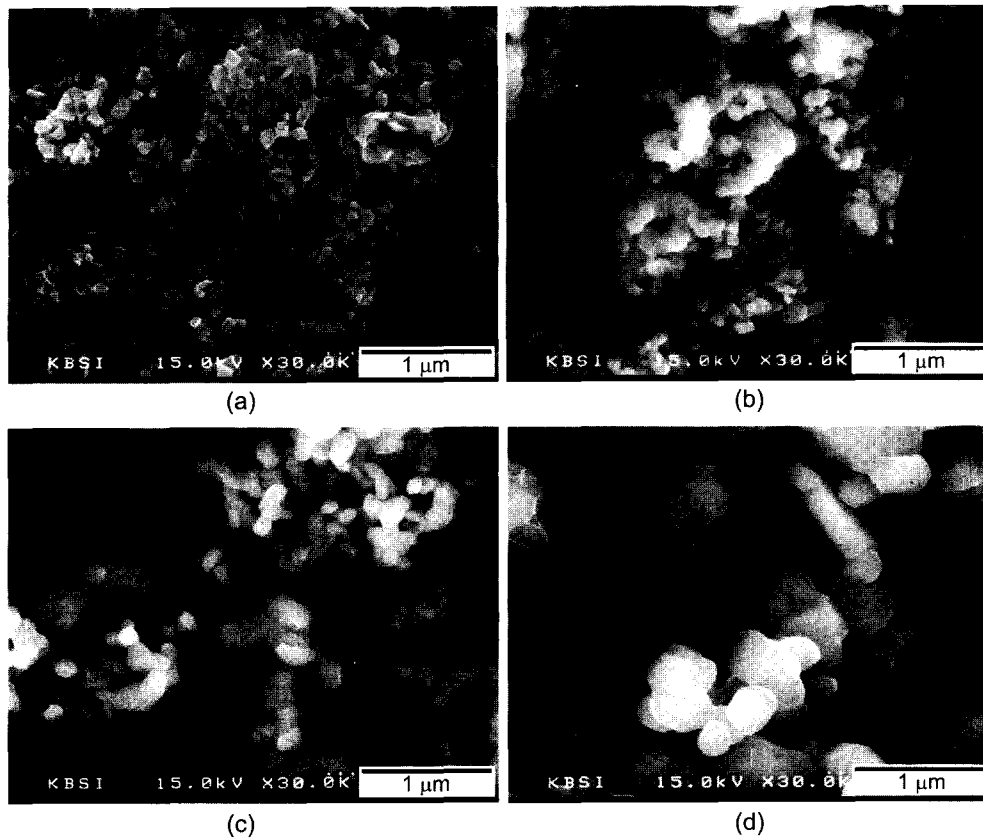


Fig. 8. SEM images of Ba-ferrite particles annealed at various reaction temperature; (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C and (d) 1100°C.

가 형성되지 못하였다. 이러한 결과로부터 Co와 Ti의 적정량의 첨가량 조절이 필요하다고 보여진다. 본 실험에서는 Co와 Ti 첨가량을 단일상의 Ba-ferrite를 얻을 수 있는 $X=0.40$ 이내에서 가장 적합함을 알 수 있었다.

Fig. 8에서는 800°C부터 1100°C까지 열처리 온도변화에 따른 Ba-ferrite 미립자의 미세 구조를 관찰하기 위해서 15 kV로 전자를 가속시켜 30,000배율로 관측한 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 열처리 온도가 800°C에서 1100°C까지 증가함에 따라 입자 크기가 각각 약 80, 100, 140, 300 nm 정도로 나타났으며, 비교적 균일한 입도분포와 미립자의 Ba-ferrite 분말이 합성됨을 확인하였다.

Table 2는 열처리 온도 변화에 따른 포화자화값, 잔류자화값(remnant magnetization: M_r) 및 보자력값의 변화를

Table 2. Magnetic Characteristics of Ba-ferrite Particles at Various Reaction Temperature

Temperature (°C)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)
700	4990	18.4	33.6
800	4744	21.8	40.6
900	5459	26.2	47.4
1000	5213	29.9	54.2
1100	4737	31.2	56.8

나타내었다. 열처리 온도 증가에 따라 포화자화값과 잔류자화값은 증가하였으나, 보자력값은 5000 Oe 전후의 값을 유지하며 큰 변화가 없었다. 특히, 포화자화값은 700°C에서 1000°C에서의 큰 변화가 나타나는데, 이는 Fig. 6에서의 XRD 결과로부터 hematite상의 감소 및 Ba-ferrite 결정성의 증가에 의한 것으로 사료되어지며, 1000°C 이후부터

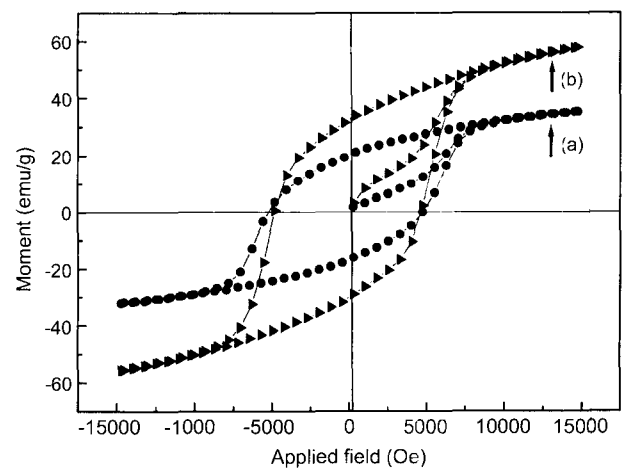


Fig. 9. Hysteresis loop of Ba-ferrite particles at different reaction temperatures; (a) 700°C and (b) 1100°C.

Table 3. Magnetic Characteristics of BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ Particles Annealed at 1000°C with Different Co-Ti Contents

X	H _c (Oe)	M _r (emu/g)	M _s (emu/g)
0.00	5213	29.9	54.2
0.05	4809	27.6	50.8
0.10	4694	26.7	48.9
0.20	3893	28.8	53.9
0.40	2547	27.4	53.3
0.80	2057	24.9	53.8

는 거의 결정화가 완료되어 포화자화값이 큰 변화가 없는 것으로 관찰되었다. Fig. 9는 열처리 온도가 700°C와 1100°C일 때의 자기이력곡선(hysteresis loop)을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 온도가 높은 1100°C일 때 보자력값의 큰 변화없이 포화자화값만이 증가하는 자기이력곡선을 나타내고 있음을 보여준다.

Table 3에서는 열처리 온도 1000°C에서의 Co와 Ti 첨가량에 따른 포화자화값, 잔류자화값 및 보자력값의 변화를 나타내었다. 치환량 X가 증가함에 따라 보자력값이 5213 Oe에서 2057 Oe로 효과적으로 감소됨을 알 수 있었다. 이러한 효과는 Ba-ferrite의 높은 보자력을 제공하는 큰 결정 자기 이방성을 Co와 Ti 첨가시 magnetoplumbite 구조내 Fe³⁺들의 5개 자리 중 큰 결정자기 이방성을 갖는 Co²⁺은 down spin 이 위치하는 4f(IV), 4f(VI)에 주로 치환되며 반자성 이온인 Ti⁴⁺은 up spin이 위치하는 12k, 2a 및 2b 자리에 주로 치환되어 up spin과 down spin의 상쇄효과로 인해 결정자기 이방성을 감소하는 것으로 사료된다. 한편, 첨가량이 X=0.40 에서 X=0.80에 따른 보자력값은 X=0.40 이내의 미량으로 첨가시 변화보다 적었고, 앞선 Fig. 5의 XRD 결과로부터도 Co와 Ti 첨가량이 X=0.40 이내에서 가장 적합한 조건을 가짐을 확인할 수 있었다. 포화자화값은 Co와 Ti 첨가량의 변화에 따라 큰 차이가 없었으며 이러한 자기적 특성의 결과는 Ba-ferrite 분말을 다른 방법으로 제조된 여러 연구자들의 실험결과와도 잘 일치하는 현상으로,²⁵⁻²⁷⁾ 포화자화값의 큰 변화없이 보자력값을 효과적으로 감소시켰음을 확인할 수 있었다. 또한, 이러한 Co와 Ti의 첨가량에 따른 자기이력곡선을 Fig. 10에 나타내었으며, 그림에서 보는 바와 같이 X=0.00일 때와 X=0.80일 때 치환량이 증가함에 따라 포화자화값의 큰 변화 없이 보자력값이 감소하는 자기이력곡선이 나타나고 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 실험에서는 보자력 제어에 뛰어난 첨가제인 Co와 Ti를 첨가하여 Ba-ferrite 미립자를 졸-겔 합성으로 제조하였으며 그에 대한 결과를 다음과 같이 얻을 수 있었다.

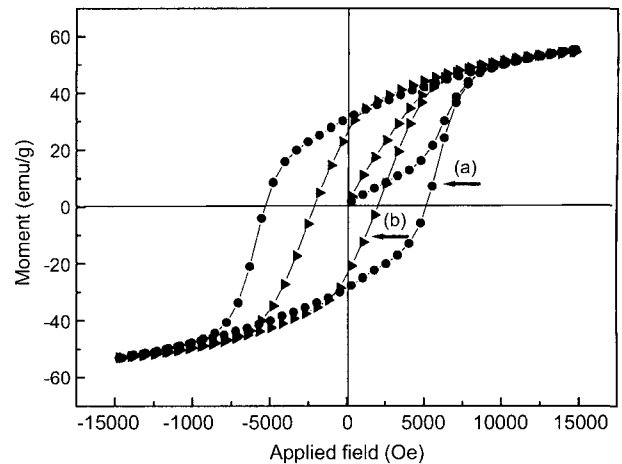


Fig. 10. Hysteresis loop of BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ particles annealed at 1000; (a) X=0.00 and (b) X=0.80.

1. 졸용액 제조시 반응 시간 90분에서 120분 사이에서 온도, pH, 점도 및 aging 시간에 따른 점도변화가 일정한 값으로 유지되는 안정한 상태의 졸용액을 얻을 수 있었으며, 졸-겔의 반응 과정은 착이온 형성 과정, 가수분해 과정, 중축합 과정 그리고 중합화 과정 등 4단계의 과정으로 진행되어질 것으로 예측되었다.
2. 건조된 분말의 열처리시 600°C 이전에서는 maghemite 상이 주된 상으로 존재하였으나, 700°C에서는 Ba-ferrite 상이 주된 상으로 상전이가 일어났으며, 열처리 온도가 800°C 이상에서는 비교적 단일상의 Ba-ferrite를 얻을 수 있었다. 이는 일반적인 세라믹 공정에서의 열처리 온도인 약 1300°C 보다도 훨씬 낮은 온도에서 Ba-ferrite 분말을 합성할 수 있었다.
3. BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉의 조성에서 첨가량 X=0.40 이내에서 단일상의 Ba-ferrite가 형성되었으나, 과량으로 첨가시(X=0.80)는 단일상의 Ba-ferrite상이 형성되지 못하였다. 이는 Co와 Ti 첨가량이 X=0.40 이내에서 가장 적합한 치환량임을 확인하였다.
4. 열처리 온도에 따른 미세구조를 SEM으로 확인한 결과 비교적 입도분포가 좋고 균질한 미립자를 얻을 수 있었으며, 열처리 온도가 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C로 증가하면서 입자크기는 대략 80, 100, 140, 300 nm 정도의 크기를 얻을 수 있었다.
5. 700°C에서 1100°C의 열처리 온도에 따른 포화자화값은 Ba-ferrite의 결정성 증대 및 hematite상의 감소에 의해 33.6 emu/g에서 56.8 emu/g으로 증가하는 경향을 보였으며, 보자력값은 5000 Oe 전후의 일정한 값을 가졌다.
6. Co와 Ti의 첨가량이 증가함에 따라 포화자화값 및 잔류자화값은 큰 변화가 없었으나, 보자력값은 첨가량에 따라 약 5213 Oe에서 2057 Oe로 효과적으로 감소함을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. M. P. Sharrock, "Particulate Magnetic Recording Media: A Review," *IEEE Trans. on Mag.*, **25** [6] 4374-89 (1989).
2. S. Iwasaki, "Perpendicular Magnetic Recording," *IEEE Trans. on Mag.*, **16** [1] 71-6 (1980).
3. 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).
4. H. L. Glass, "Ferrite Film for Microwave and Millimeter-Wave Devices," *Proceeding of The IEEE*, **76** [2] 151-58 (1988).
5. P. Brahma, A. K. Giri, D. Chakravorty, M. Roy, and D. Bahadur, "Magnetic Properties of As_2O_3 and Sb_2O_3 Doped Ba-M Hexagonal Ferrites Prepared by Sol-gel Method," *J. Magn. Magn. Mater.*, **117** 163-68 (1992).
6. R. Gemperle, V. Kamberský, J. Šimšová, L. Murtinová, L. Püst, P. Gönert, W. Schüpel, and R. Gerber, "Domain Structure of Thin Single Crystal Platelets of $BaFe_{12-x-y}Co_xTi_yO_{19}$," *J. Magn. Magn. Mater.*, **118** 295-301 (1993).
7. H. Zagnazi, M. Malassis, C. Chaumont, and J. C. Bernier, "Preparation of Cobalt- and Fluorine-doped Barium Hexaferrite by the Glass Synthesis Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [1] 167-69 (1990).
8. O. Kubo, T. Ido, H. Yokoyama, and Y. Koike, "Particle Size Effects on Magnetic Properties of $BaFe_{12-2x}Ti_xCo_xO_{19}$ Fine Particles," *J. Appl. Phys.*, **57** [1] 4280-82 (1985).
9. X. Z. Zhou, A. H. Morrish, Z. W. Li, and Y. H. Hong, "Site Preference for Co^{2+} and Ti^{4+} in Co-Ti Substituted Barium Ferrite," *IEEE Trans. on Mag.*, **27** [6] 4654-56 (1991).
10. 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).
11. Y. K. Hong, S. J. Park, and H. S. Jung, "The Effect of Substituted Co^{2+} and Ti^{4+} Cations on Magnetic Properties and Particle Characteristics of Ba-ferrite Powder for Use in High Density Magnetic Recording," *J. Kor. Magn. Soc.*, **5** [4] 275-80 (1995).
12. 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).
13. M. Kiyama, "Conditions for the Formation of BaO and Fe_2O_3 from Aqueous Suspension," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49** [7] 1855-60 (1976).
14. H. S. Shin, "Crystal Structures of Ba-ferrite Synthesize by Coprecipitation-oxidation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [10] 1045-52 (1997).
15. C. Süig, K. A. Hempel, and D. Bonnenberg, "Hexaferrite Particles Prepared by Sol-gel Technique," *J. Mater. Sci. Lett.*, **9** 1438-40 (1990).
16. 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).
17. 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.
18. 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).
19. K. Yamaguchi, A. Kaneko, S. Kuranouchi, A. Ueno, and T. Fujii, "Preparation of Magnetic Oxide Thin Films by Sol-gel Synthesis," *J. Mag. Soc. Jpn.*, **12** 343-46 (1988).
20. N. Takahashi, N. Kakuda, A. Ueno, K. Yamaguchi, and T. Fujii, "Characterization of Maghemite Thin Films Prepared by Spin-coating a Gel Solution," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** [2] 244-47 (1989).
21. H. Dislich and P. Hinz, "History and Principles of the Sol-gel Process and Some New Multicomponent Oxide Coatings," *J. Non-cryst. Solids*, **48** 11-6 (1982).
22. R. M. Garcia, E. R. Ruiz, E. Rams, and R. M. Sanchez, "Effect of Precursor Milling on Magnetic and Structural Properties of $BaFe_{12}O_{19}$ M-ferrite," *J. Magn. Magn. Mater.*, **223** 133-37 (2001).
23. 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).
24. 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).
25. 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, $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$," *J. Kor. Magn. Soc.*, **10** [4] 154-58 (2000).
26. K. Kakizaki, N. Hiratsuka, and T. Namikawa, "Fine Structure of Acicular $BaCo_xTi_xFe_{12-2x}O_{19}$ Particles and their Magnetic Properties," *J. Magn. Magn. Mater.*, **176** 36-40 (1997).
27. 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).