

고밀도 자기기록용 Ba - Ferrite 분말의 자기적 물성과 입자특성에 미치는 Co^{+2} 와 Ti^{+4} 의 효과

홍양기 · 박상준 · 정홍식

동양화학공업(주) 중앙연구소

인천광역시 남구 학익동 587-102, 402-040

(1995년 7월 13일 받음, 1995년 8월 7일 최종수정본 받음)

Ba-Ferrite의 높은 보자력을 제어할 목적으로 Fe^{+3} 의 일부를 2가 이온과 4가 혹은 5가 이온인 dopants로 치환할 때 치환이온의 종류와 그 치환량에 따라 자기적 물성과 입자특성은 매우 다르게 나타난다.

Co^{+2} 의 치환은 magneto-plumbite 구조중 R-block 내 치환과 과잉의 S-block 생성을 촉진시켜 Ba-Ferrite의 높은 보자력을 효과적으로 감소시키고 더 높은 포화자화값을 나타내지만, 입자크기 및 그 분포 뿐만아니라 보자력의 분포도도 불균일하게 만드는 단점이 있다. Ti^{+4} 의 치환은 포화자화값을 감소시키지만 보자력의 감소에도 상당한 영향을 미치고 있다. 또한 Ti^{+4} 는 비정질체내에서 핵생성 촉진제로서 입자크기 및 판상비를 효과적으로 감소시켜며, Co^{+2} 에 의한 과잉의 S-block의 생성량을 줄여 자기적 물성을 균일하게 하는 작용을 하고 있다.

따라서 2가 이온과 4가 이온의 치환량 결정은 더 높은 포화자화값을 얻기 위해 과잉의 2가 이온을 사용한다거나 원자 가 보상을 위해 동등량으로 치환하기보다는 자기적 물성과 입자특성을 고려하여 최적화되어야 한다.

I. 서 론

최근 고밀도 자기기록용으로 개발되고 있는 폐리 산화물 자성체인 Ba-Ferrite는 $0.1\ \mu\text{m}$ 이하의 초미립자이며, 주로 결정자기이방성을 제어하기 때문에 보자력(H_c)가 $500\sim4000\text{Oe}$ 인 넓은 범위의 자성체를 쉽게 제조할 수 있고 그 보자력 분포도 또한 침상형 기록매체에 비해 매우 좁다. 또한 단파장에서의 재생출력이 높은 특징을 가지고 있지만 낮은 포화자화값(σ_s) 때문에 장파장에서의 재생출력이 낮은 단점¹⁾을 가지고 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해 Ba-Ferrite 분말 자체의 σ_s 를 높이는 방법²⁾, Ba-Ferrite와 $\text{Co}\cdot\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 혼합분말을 사용하는 방법 및 tape 제조시 표면에는 Ba-Ferrite 층을 내부에는 $\text{Co}\cdot\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 층으로 이중코팅하는 방법³⁾이 현재 연구되고 있다.

고밀도 자기기록용 Ba-Ferrite는 2가와 4가 혹은 5가 이온인 dopants로 Fe^{+3} 이온의 일부를 치환하여 사용하는 자기헤드에 적합한 값으로 H_c 를 조절하는데 사용되는 dopants 종류와 치환량 및 제조법에 따라 분말의 입자특성 및 자기적 물성은 크게 달라지게 된다. $0.1\ \mu\text{m}$ 이하의 초립자를 얻기 위해 알려진 제조법⁴⁾으로는 유리-재결정화법과 수열합성법이 있지만, 본 연구에서는 유리-재결정화법에 의해 분말을 제조하였다.

분말의 낮은 σ_s 를 높이기 위해 dopants의 종류와 치환량을 제어하는 방법⁵⁻⁷⁾과 높은 σ_s 를 나타내는 spinel ferrite를 Ba-Ferrite 분말의 표면에 피착시켜 복합화하-

는 방법⁸⁻⁹⁾이 현재 사용되고 있다. 전자의 경우 magneto-plumbite 구조내의 5개 자리중 자기모멘트 방향이 down인 $4f_N$ 자리를 선호하는 Zn^{+2} 를 사용하여 σ_s 를 올리는 방법⁵⁾, 구조내 자기모멘트 방향이 up인 자리에 치환되는 4가 혹은 5가 이온의 치환량을 줄이는 방법⁶⁾ 및 과잉의 2가 이온을 치환시켜 과잉의 spinel block을 magneto-plumbite 구조내로 삽입시키는 방법⁷⁾ 등이 보고되고 있다. 그러나 치환에 의해 과량의 dopants 사용으로 더 높은 σ_s 를 얻을 수는 있지만, 입자 특성과 자기적 물성이 불균일해지거나 보자력 온도계수($\Delta H_c / \Delta T$)가 $+3\text{ Oe}/\text{C}$ 이상으로 되는 단점이 있다. 따라서 사용되는 2가와 4가 이온의 dopants가 각각 입자특성과 자기적 물성에 어떠한 영향을 미치는지를 정확히 알아야만 고밀도 자기기록용에 적합한 물성의 재료설계가 가능하게 된다. 또한 후자의 경우는 더 높은 σ_s 와 $\Delta H_c / \Delta T$ 를 향상 시킬 수 있지만 $0.1\ \mu\text{m}$ 이하의 초미립자 Ba-Ferrite 표면에 유리되는 것 없이 spinel ferrite를 균일하게 피착시켜야 하는 문제점을 가지고 있다.

본 연구의 목적은 2가와 4가 이온의 dopants 중 가장 효과적인 것으로 알려진 $\text{Co}^{+2}\text{-Ti}^{+4}$ 계로 한정하여 이를 dopants가 Ba-Ferrite의 자기적 물성과 입자 특성에 미치는 영향을 밝히는데 있다.

II. 실험방법

Ba-Ferrite 분말의 일반식은 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$,

$\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11-z}\text{Co}_z\text{Ti}_z\text{O}_{19}$ 로 하였고, dopants인 Co^{+2} 와 Ti^{+4} 의 X, Y, Z 값을 변화시켜 유리-재결정화법에 의해 분말을 제조하였다.

입자특성인 입자의 형태, 크기 및 환상비는 TEM으로 관찰하였으며, 분말의 비표면적은 BET법에 의해 측정하였다. 자기적 물성인 보자력(H_c), 보자력 분포도, 포화자화값(σ_s) 및 보자력 온도계수($\Delta H_c / \Delta T$)는 VSM으로 측정하였고, $\Delta H_c / \Delta T$ 의 측정온도 범위는 20~60°C로 하였다. 또한 분말의 보자력 분포도는 dM/dH vs. H 곡선의 형태와 반치폭(ΔH)을 측정함으로써 균일한 치환의 정도를 판별하였다. 생성물질의 결정상 동정은 XRD로, 유리질로부터의 결정상 생성온도 및 열출입은 DTA로 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 일반식 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11-z}\text{Co}_z\text{Ti}_z\text{O}_{19}$ 에서 Co^{+2} 와 Ti^{+4} 양을 변화시켜 제조한 Ba-Ferrite 분말의 H_c 와 σ_s 의 변화를 나타낸 것이다. Ba-Ferrite의 H_c 는 Co^{+2} 나 Ti^{+4} 치환량의 증가에 따라 감소되고 있으며, Co^{+2} 경우가 Ti^{+4} 보다 더 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 또한 dopants인 Co^{+2} 와 Ti^{+4} 가 Fe^{+3} 를 치환하는 정도에 따라 Ba-Ferrite의 H_c 를 매우 폭넓게 제어할 수 있음을 확인할 수 있다. Ba-Ferrite의 높은 H_c 는 Ba 이온이 존재하는 R-block 내 2b와 12k 자리 Fe^{+3} 이온들의 주된 기여로 큰 결정자기 이방성을 갖기 때문이다. Ba-Ferrite 구조내의 Co^{+2} 와 Ti^{+4} 치환에 따른 H_c 가 감소하는 원인은 Co^{+2} 이온이 큰 결정자기이방성을 가지며¹⁰⁾, Co^{+2} 와 Ti^{+4} 이 magneto-plumbite 구조내 Fe^{+3} 이온들의 5개 자리 중 12k와 2b 및 4fIV에 주로 치환되어 결정자기이방성을 크게 감소시키기 때문^{11)~13)}인 것으로 알려져 있다. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ 에서 Co^{+2} 의 치환량 X가 증가함에 따라 σ_s 는 증가하고 있지만, $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ 의 경우 Ti^{+4} 의 치환량 Y를 증가시에는 반대로 감소하는 대조적인 현상을 나타내고 있다. 이것은 Co^{+2} 만을 치환한 것에 Ti^{+4} 치환량을 증가시킨 경우인 $\text{BaFe}_{11-z}\text{Co}_z\text{Ti}_z\text{O}_{19}$ 에서도 그대로 나타나고 있다. Ti^{+4} 치환량을 증가시킴에 따라 σ_s 가 감소하는 것은 자기모멘트 방향이 up인 12k 자리에 비자성체 이온인 Ti^{+4} 의 치환량이 증가되기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 2는 $\text{BaFe}_{11-z}\text{Co}_z\text{Ti}_z\text{O}_{19}$ 에 Ti^{+4} 의 치환량을 증가시킴에 따라 얻어진 분말의 XRD 분석 결과이다. Ti^{+4} 의 치환량 Z가 증가함에 따라 Ba-Ferrite의 주파크인 (114)와 (203)의 사이에 spinel 상의 주 파크가 감소되

는 것으로부터 Ti^{+4} 가 spinel 상을 감소시키고 있음을 알 수 있다. 여기서 생성되는 spinel 상의 양은 Co^{+2} 를 많이 사용할수록 증가하고 Ti^{+4} 를 많이 사용할수록 감소된다. spinel 상이 magneto-plumbite 구조내 과잉으로 형성되는 것인지 혹은 유리된 상태로 존재하는 것인지를 알아보기 위하여 가장 많은 spinel 상을 가지고 있는 $\text{BaFe}_{11}\text{Co}_1\text{O}_{19}$ 입자 개개에 대해 TEM으로 EDS 분석을 행하였다. 그 결과 유리되어 있는 CoFe_2O_4 보다는 대부분 구조내 과잉의 S-block을 함유한 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ 의 X 값이 다른 상태로 존재하고 있었다. 따라서 Ti^{+4} 는 Co^{+2} 에 의해 magneto-plumbite 구조내 과잉으로

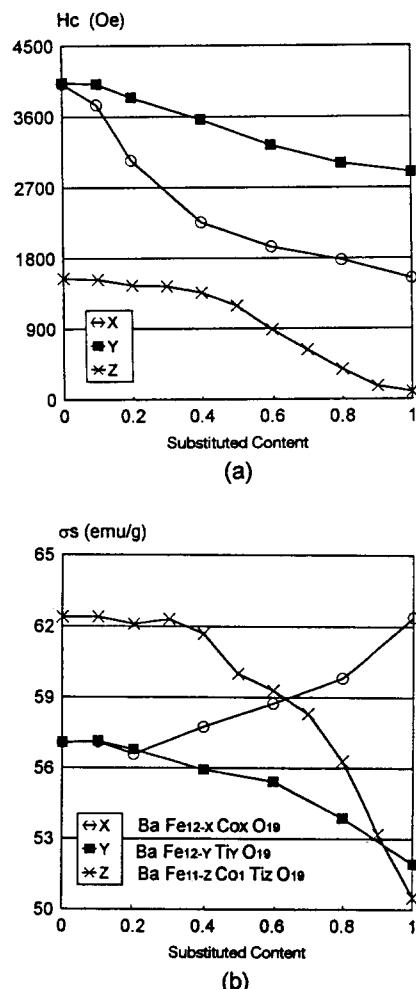


Fig. 1. Change in coercivity and specific saturation magnetization of substituted Ba-Ferrite with substituted content of Co^{+2} or Ti^{+4} .

생성된 spinel block (S-block)을 감소시켜 안정한 magneto-plumbite 구조를 갖는 Ba-Ferrite 입자를 형성시키는 역할을 하는 것으로 판단된다.

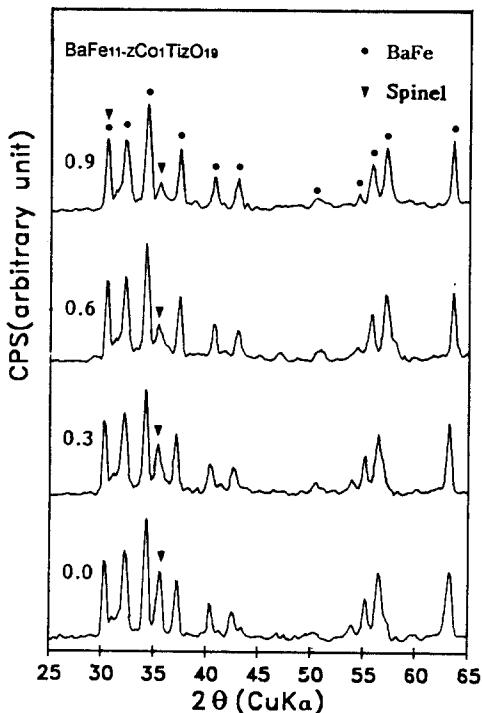


Fig. 2. XRD patterns of $\text{BaFe}_{11-z}\text{Co}_1\text{Ti}_z\text{O}_{19}$ with substituted Ti^{+4} .

Fig. 3은 $\text{BaFe}_{11-z}\text{Co}_1\text{Ti}_z\text{O}_{19}$ 에 Ti^{+4} 의 치환량 Z 를 증가시킴에 따라 얻어진 분말의 $\Delta H_c / \Delta T$ 를 $20\text{--}60^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 측정한 결과이다. Ti^{+4} 의 치환량이 증가함에 따라 분말의 $\Delta H_c / \Delta T$ 는 증가하다가 $Z = 0.7$ 이후에서 감소하고 있다. Ti^{+4} 의 치환량이 증가함에 따라 분말의 $\Delta H_c / \Delta T$ 가 증가하는 것은 spinel 상의 감소와 관계하며, 이것은 magneto-plumbite 구조내의 S-block은 $\Delta H_c / \Delta T$ 가 negative로 R-block은 positive로 나타난다는 보고⁹⁾와도 잘 일치하고 있다. $\Delta H_c / \Delta T$ 가 증가 후 다시 감소하는 이유는 분명하진 않지만, Ti^{+4} 의 첨가시 입자크기가 급격히 감소되기 때문에 입자의 결정화 정도가 감소되기 때문인 것으로 생각된다.

사용하는 dopants가 magneto-plumbite 구조내에 균일하게 치환되고 있는가를 판별하기 위해 분말의 보자력 분포도를 파악할 수 있는 dM/dH vs. H 곡선을 측정하였다. dM/dH vs. H 곡선으로부터 보자력 분포도

를 측정하는 방법과 이 측정방법에 대한 유효성은 앞서

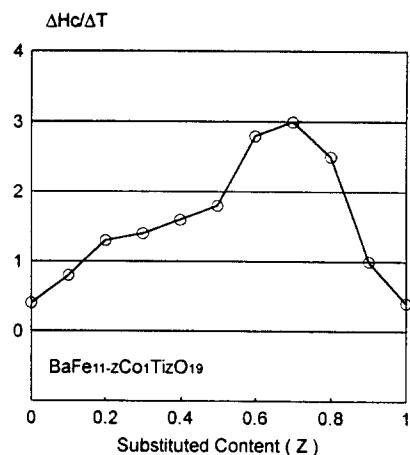


Fig. 3. Change in coercivity temperature coefficient of $\text{BaFe}_{11-z}\text{Co}_1\text{Ti}_z\text{O}_{19}$ with substituted Ti^{+4} .

보고¹⁴⁾된 바와 같다. Fig. 4는 일반식 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11-z}\text{Co}_1\text{Ti}_z\text{O}_{19}$ 에서 Co^{+2} 와 Ti^{+4} 양을 변화시켜 제조한 Ba-Ferrite 분말의 dM/dH vs. H 곡선을 측정한 결과이다. Fig. 4(a)의 경우 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ 에 Co^{+2} 의 치환량을 증가함에 따라 순수한 Ba-Ferrite 피크 높이는 줄어 들고 보다 낮은 H_c 를 갖는 상의 피크 높이가 증가하고 있다. 보다 낮은 H_c 를 갖는 상은 Co^{+2} 에 의해 생성된 과잉의 spinel 상과 관계가 있음을 Fig. 2의 XRD 측정결과로부터 알 수 있다. Co^{+2} 의 치환은 magneto-plumbite 구조내에 과잉의 spinel 상을 형성하여 더 높은 σ_s 와 $\Delta H_c / \Delta T$ 를 작게 하지만, Co^{+2} 이온이 Ba-Ferrite 입자 개개에 대해 불균일하게 치환되어 보자력 분포도를 넓어지게 함을 알 수 있다. Ti^{+4} 만 치환한 Fig. 4(b)의 경우 Co^{+2} 치환의 경우와는 달리 매우 날카로운 단일피크만 나타내며 그 위치가 더 낮은 쪽으로 이동하고 있다. 따라서 Ti^{+4} 의 치환은 σ_s 를 감소시키고 $\Delta H_c / \Delta T$ 를 크게 하지만, 보자력 분포도를 좁게 하는 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 이 결과는 Co^{+2} 에 Ti^{+4} 의 치환량은 증가시킨 Fig. 4(c)의 경우에서도 잘 반영되어 Co^{+2} 와 Ti^{+4} 의 역할이 상호보완적인 관계임을 보여준다. Fig. 5는 이 분말에 대한 dM/dH vs. H 곡선의 최대피크의 반치폭 (ΔH)을 측정한 결과로 ΔH 가 작을수록 자화반전이 더욱 급속히 일어남을 의미한다. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ 의 경우 $X = 0.4$ 까지 ΔH 가 증가하다가 그 이후 다시 감소하고 있다. ΔH 가 증가

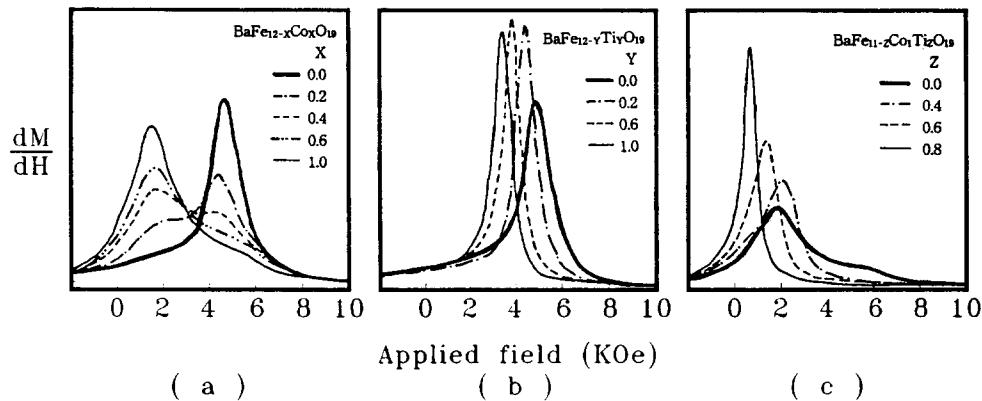


Fig. 4. Change in dM/dH vs. H curves of substituted Ba-Ferrite with substituted content of Co^{+2} or Ti^{+4} .

하다가 다시 감소하는 것은 초기에는 고보자력상의 기여도가 우세하다가 Co^{+2} 치환량 $X=0.4$ 이후부터는 spinel 상이 불균일 혼입된 저보자력상의 기여도가 우세해지기 때문이다. Ti^{+4} 만 치환하는 $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ 의 경우 ΔH 는 $y=0.1$ 이후에 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 이것은 Co^{+2} 가 없을 때 Ti^{+4} 치환량이 $y=0.1$ 정도면 분말의 보자력 균일성을 충분히 확보할 수 있음을 의미한다. 또한 Co^{+2} 가 1인 $\text{BaFe}_{11-z}\text{Co}_z\text{Ti}_z\text{O}_{19}$ 에서도 Ti^{+4} 치환량을 증가시킴에 따라 역시 ΔH 는 감소하고 있다. 이것으로 부터 Co^{+2} 의 치환량이 증가될 때 보자력 균일성을 확보하기 위해서는 Ti^{+4} 의 치환량도 증가시켜야 함을 알 수 있었다.

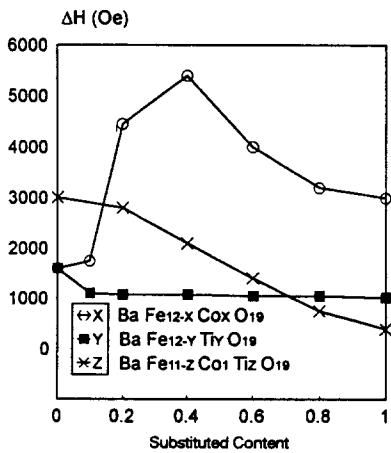


Fig. 5. Change in full width half maximum (ΔH) of dM/dH vs. H curve of substituted Ba-Ferrite with substituted content of Co^{+2} or Ti^{+4} .

Fig. 6은 Ti^{+4} 가 비정질체내에서 결정상의 생성에 미치는 영향을 알아보기 위해 측정한 DTA 결과이다. 유리

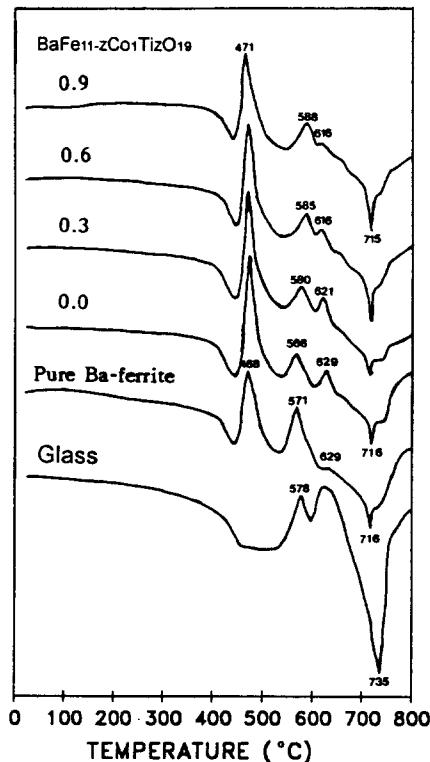


Fig. 6. DTA curves of amorphous materials with $\text{BaFe}_{11-z}\text{Co}_z\text{Ti}_z\text{O}_{19}$ composition.

질의 결과로부터 580°C와 730°C 부근의 발열과 흡열피크

는 각각 유리질의 결정핵 생성과 용융점을 나타낸다. 순수한 Ba-Ferrite의 경우 470°C 부근의 큰 발열피크가 나타나는 것으로부터 Ba-Ferrite의 결정핵 생성이 유리질의 핵생성보다 앞서서 이루어짐을 알 수 있다. 630°C 부근의 3차 발열피크는 spinel의 핵생성 온도로 보고¹⁵⁾되어 있으며, Ti^{+4} 치환량을 증가시킴에 따라 3차 발열피크가 감소하는 것으로 보아 Ti^{+4} 가 spinel 상의 생성을 억제하는데 효과가 있음을 이 열분석 결과에서도 알 수 있다.

비정질체내에서의 Ti^{+4} 가 Ba-Ferrite의 입자크기와 판상비에 미치는 영향을 알아보기 위하여 동일한 열처리 조건하에서 얻은 $\text{BaFe}_{11-z}\text{Co}_z\text{Ti}_z\text{O}_{19}$ 분말을 TEM으로 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Co^{+2} 만 치환한

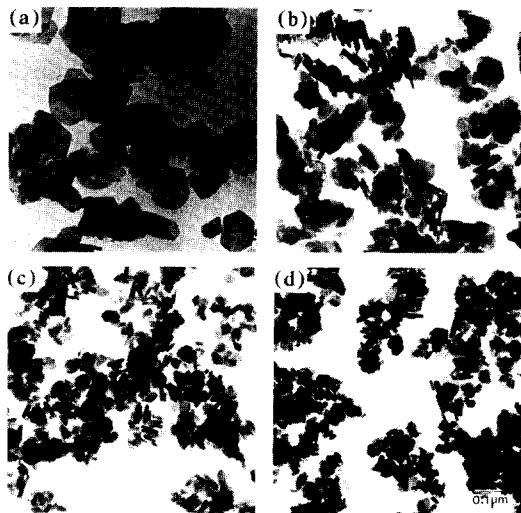


Fig. 7. TEM micrographs of $\text{BaFe}_{11-z}\text{Co}_z\text{Ti}_z\text{O}_{19}$ particles with substituted Ti^{+4} a) $Z = 0.0$, b) $Z = 0.3$, c) $Z = 0.6$, d) $Z = 0.9$

$Z = 0.0$ 인 경우 입자의 형태가 불균일하고, 입자크기가 0.1 μm 이상으로 커지게 된다. 여기에 Ti^{+4} 치환량을 증가시킴에 따라 입자크기 및 판상비는 크게 감소되며 그 분포도 균일해졌다. 이 결과로부터 Ti^{+4} 치환량을 제어함으로써 고밀도 자기기록용으로 적합한 입자 크기와 판상비의 제어가 가능함을 알 수 있다. Fig. 8은 TEM으로 사진으로부터 측정된 입자크기와 판상비 및 분말의 비표면적을 나타낸 것이다. 입자크기는 Ti^{+4} 치환량 $Z = 0.6$ 까지는 크게 감소하고 $Z = 0.6$ 이상에서는 완만하게 감소되며, 판상비의 경우는 $Z = 0.4$ 까지 크게 감소되고 그 이

후에서는 약간씩 감소하고 있다. 이 때 분말의 비표면적은 서서히 증가하다가 일정한 값으로 유지되고 있다. 이는 비정질체내에서 Ti^{+4} 가 핵생성 촉진제로 작용하여 분말의 입자특성인 입자크기, 판상비 및 비표면적을 효과적으로 제어하고 있다는 것을 의미한다. 따라서 Ti^{+4} 는 Co^{+2} 에 의한 과잉의 S-block의 생성량을 줄여 자기적 물성의 균일성을 향상시킬 뿐만아니라 비정질체내에서 핵생성 촉진제로 작용하여 입자특성도 우수하게 하고 있음을 알 수 있다.

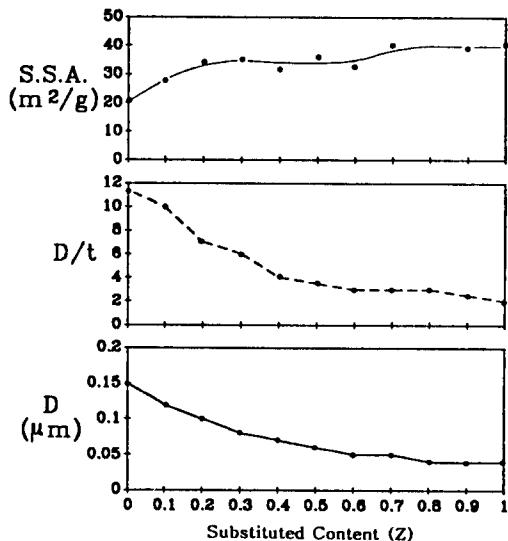


Fig. 8. Effects of substituted Ti^{+4} on the particle characteristics of $\text{BaFe}_{11-z}\text{Co}_z\text{Ti}_z\text{O}_{19}$: specific surface area (S. S. A.), aspect ratio (D/t) and particle diameter (D).

IV. 결 론

Co^{+2} 의 치환은 magneto-plumbite 구조중 R-block 내 치환과 과잉의 S-block 생성을 촉진시켜 Ba-Ferrite의 높은 보자력을 효과적으로 감소시키고 더 높은 포화자화값을 나타내지만, 입자크기 및 그 분포 뿐만아니라 보자력 분포도를 불균일하게 하는 단점이 있다. Ti^{+4} 는 비정질체내에서 핵생성 촉진제로 작용하여 입자크기 및 판상비를 효과적으로 감소시킨다. 또한 포화자화값은 감소시키지만 Co^{+2} 에 의한 S-block 생성량을 줄여 자기적 물성의 균일성을 높이는 역할을 행하고 있다. 따라서 2가 이온과 4가 이온의 치환량 결정은 더 높은 포화자화값을

얻기 위해 과잉의 2가 이온을 사용하거나 원자가 보상을 위해 동등량으로 치환하기보다는 자기적 물성과 입자 특성을 고려하여 최적화되어야 함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] T. Fujiwara, IEEE Trans. Magn., MAG-23, 3125(1987).
- [2] H. Yokoyama, T. Ido, M. Isshiki, K. Kurata and T. Fukaya, IEEE Trans. Magn., MAG-28, 2391(1992).
- [3] T. Miyosh and M. Fujiyama, U. S. Patent, No. 4643941, Fuji Photo Film Co. Ltd., (1987).
- [4] T. Ido, エレクトロニク セラミクス, 16(73), 49 (1985).
- [5] E. Ogawa and O. Kubo, J. Mag. Soc. Jap., 15, 681(1991).
- [6] T. Fugimoto, T. Kimura, K. Ohdan and K. Haneda, 日本應用磁氣學會誌, 14(2), 81(1990).
- [7] M. Malassis, H. Zagnazi, P. Poix, C. Chaumont, and J. C. Bernier, J. Mat. Sci., 27, 876(1992).
- [8] H. Sadamura, N. Sugita, M. Maekawa and N. Nagai, J. Appl. Phys., 7(10), 5559(1994).
- [9] N. Aoki, セラミックス, 26(3), 195(1991).
- [10] H. Yokoyama, O. Kubo, T. Ido and S. Kurisu, 日本應用磁氣學會誌, 13(3), 487(1989).
- [11] X. Z. Zhou, A. H. Morish, Z. W. Li and Y. K. Hong, IEEE Trans. Magn., MAG-27, 4654 (1991).
- [12] Q. A. Pankhurst, D. H. Jones, A. H. Morrish, X. Z. Zhou and A. R. Corradi, Processing ICF-5 1989 India, Trans Tech Publications Ltd., Acdermannsdorf, switzerland, 1990, P323.
- [13] X. Z. Zhou, A. H. Morish, Z. Yang and H. X. Zeng, J. Appl. Phys., 75(10), 5556(1994).
- [14] 홍 양기, 박 상준, 정 흥식, 한국자기학회지, 5(3), 216(1995).
- [15] M. Sugimoto, エレクトロニク セラミクス, 16(73), 9(1985).

The Effects 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

Y. K. Hong, S. J. Park and H. S. Jung

Research Center, Oriental Chemical Industries

587-102, Hakik-Dong, Nam-Ku, Inchon, Korea

(Received 13 July 1995, in final form 7 August 1995)

The sites for Fe^{+3} are partly substituted by Co^{+2} and Ti^{+4} cations to control coercivity of Ba-ferrite particles for use in high density magnetic recording. The substituted Co^{+2} cation has very much different effects on magnetic properties and particle characteristics from that Ti^{+4} cation has. The decrease in the coercivity with the Co^{+2} substitution is attributed to the formation of excessive spinel-block (S-block) in pure Ba-ferrite crystal, while saturation magnetization is increased and the distributions of coercivity and particle size become broad. The substitution with the Ti^{+4} decreases the saturation magnetization, but has less effect on a change in coercivity than the Co^{+2} . The Ti^{+4} acts as a nucleation agent in amorphous phase of formulated compound, and consequently particle size and aspect ratio are decreased. Furthermore, the enhancement of substitution of the Co^{+2} for the Fe^{+3} sites in rhombohedral-block (R-block) by the Ti^{+4} retards the nucleation of spinel phase of Ba-ferrite, which results in uniform magnetic properties of Ba-ferrite particles. It is suggested that the contents of the cations to be substituted for the Fe^{+3} sites are optimized on the bases of magnetic properties and particle characteristics rather than on the base of electrical charge balance.