

치환형 Sr-Ba 육방 페라이트들의 자기적 성질에 수소환원이 미치는 효과에 관한 Mössbauer 분광학적 연구

박재운

인천대학교 재료공학과
인천시 남구 도화동 177, 402-749

권명희

인천대학교 물리학과
인천시 남구 도화동 177, 402-749

이재광

전국대학교 신소재과학부
충북 충주시 단월동 322, 380-7019

(1999년 2월 2일 받음, 1999년 2월 23일 최종수정본 받음)

M-type Ba 페라이트를 Ba대신 Sr으로 치환시킨 페라이트 분말과 Fe대신 Co-Ti으로 치환시킨 육방 페라이트 분말을 각각 citrate sol-gel법과 2 MOE sol-gel법으로 합성하였다. 이들 분말들을 소결 처리 후 수소 분위기 하에서 온도를 변화시키면서 환원처리 하였다. X-선 회절을 이용한 결정구조 해석에서 1050 °C에서 소결 처리된 분말의 경우 단일상의 M-type 육방정 구조로 나타났다. X-선 회절실험 결과 $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{12}O_{19}$ 과 다르게, Co-Ti 치환형 페라이트인 $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Fe_{10}CoTiO_{19}$ 에서는 Co-Ti 치환이 환원과정을 저지시키는 효과가 있는 것으로 나타났다. 육방 페라이트에서 수소환원에 의한 포화자화 M_s 값의 증가 원인을 알아보기 위하여 Mössbauer 분광실험을 실시하였다. Mössbauer 실험결과는 대부분의 α -Fe가 4f_{vi} 자리와 12k 자리로부터 발생하는 것으로 나타났으며, 이 α -Fe 형성에 의한 Fe³⁺ 이온의 결합이 자기 상호작용의 붕괴를 가져와서, 자기이방성의 변화를 초래하고 또한 M_s 값의 증가를 가져오는 것으로 추측된다.

I. 서 론

미립자형 자기기록 매체 재료분야는 점차 Co- γ -Fe₂O₃ 자성분말부터 Fe계 금속분말, 육방 페라이트분말로 발전하고 있다. 특히 육방 페라이트입자에 관한 연구는 자기기록 매체, 영구자석 재료, microwave 소자 등 다양한 공업적 응용으로 인하여 많은 연구 그룹들의 관심의 대상이 되고 있다[1-3].

자기기록을 위한 육방 Ba-페라이트 분말은 육각 판상 모양으로 자화 용이축이 c축 방향이며 화학적으로 안정하고, 적절한 시료 제조 방법에 따라서는 높은 M_s 값과 보자력이 H_c 값이 약 1000 Oe 정도가 되도록 조절이 가능하다. 또한 입도 분포가 비교적 일정하며, H_c에 대한 온도계수 값이 안정하게 양의 값을 지니는 것으로 알려져, 고 밀도 수직 자기기록 매체 재료로서 현재 넓게 응용이 기대되고 있다. 한편 응용 분야 특성을 개선하기 위하여 Ba 대신 Pb, Sr, Li 등을 치환하거

나 Fe 대신 +3가의 Al, Cr, Mn, In 등과 binary형인 Zn-Ti, Zn-Ge, Zn-Sn, Zn-Zr, Cu-Ti, Co-Ti, Co-Cr, Ni-Ti 등으로 치환된 육방 페라이트 연구가 활발하게 진행되어 오고 있다[1, 4-10]. 그 중에서도 Co-Ti 치환형 Ba-페라이트가 고밀도 자기기록 매체용 재료가 지녀야 하는 여러 조건들을 잘 만족하는 것으로 알려지고 있다 [5]. 특히 위에서 언급된 바와 같이 Ba-페라이트는 다양한 특성을 지녔음에도 불구하고 자기기록용 재료로서는 비교적 큰 보자력 값을 나타내어 포화자화 값에 큰 영향없이 보자력 값을 낮추려는 연구가 활발하게 진행되었으며, Co-Ti 치환형 Ba-페라이트는 이와 같은 요구에 부합되는 것으로 지금까지 보고되었다[5]. 한편 근래에 학계에 보고된 바에 의하면 경자성 입자들과 연자성 입자들로 이루어진 composite 육방 페라이트 분말에서는 M_s 값이 증가되는 것으로 알려지고 있으며, 특히 환원처리에 의한 composite 육방 페라이트에서 α -Fe상의 형성과 M_s 값의 증가와의 상관관계에 관

한 논의가 활발하게 진행되고 있다[2,3] 그러나 이 부분에 관한 분석은 여러 연구자에 의하여 다양하게 제시되고 있으나 Mössbauer 분광법을 이용한 Fe³⁺의 site preference에 관한 본격적 연구 아직 미흡한 상태이다.

본 연구에서는 sol-gel법을 써서 치환형 육방 페라이트를 합성한 후, 온도를 변화시키면서 H₂ 분위기에서 환원처리 한다. 그리고 시료 내부에 환원 처리하여 생성된 α-Fe와 환원 열처리 따른 양이온들의 거동 및 분포 그리고 자기적 성질과의 상관관계를 X선 회절 실험과 Mössbauer분광실험으로 알아 보고자 한다.

II. 실험 방법

citric acid를 이용한 citrate sol-gel법과 2 MOE (methoxyethanol)를 용매로 사용한 sol-gel법을 이용하여 치환형 Sr-Ba 육방 페라이트를 합성하였다. Citrate sol-gel법은 금속-citrate의 착체 형성을 이용하여 페라이트의 전구물질을 합성한 것으로 출발 시료로는 citric acid, 순도 99 %의 Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Fe(NO₃)₂·9H₂O를 사용하였다. 또한 참고문헌[11]에 기술한 바와 같이 2 MOE를 용매로 사용한 sol-gel법으로 Co-Ti 치환형 Sr-Ba 육방 페라이트 분말을 합성을 하였다.

이와 같이 제조된 분말시료에 대하여 시료합성 및 결정구조 해석을 위하여 X선 회절실험을 실시하였다. X선 회절실험은 Cu Kα선을 사용하는 Rigaku사의 D/Max-2000 X선 회절기를 써서 시행하였으며 분말시료에 대한 회절조건은 20° ≤ 2θ ≤ 90°이다. 얻어진 시료의 data는 JCPDS files의 Ba 페라이트 및 Sr 페라이트의 결과와 비교하여 α-Fe₂O₃상등 육방 페라이트 peak 이외의 peak에 대한 분석을 하였다.

결정구조가 확인된 M-type 육방 페라이트는 수소분위기에서 온도를 250~450 °C 영역에 걸쳐 변화시키면서 1시간씩 환원처리하여 α-Fe상이 형성된 composite 육방 페라이트를 제조하였다.

한편 Mössbauer 분광실험은 MCS(Multichannel Scaler)를 사용하는 대신에 비교적 저가인 Z80 micro-processor를 중앙 처리 연산기로 사용한 맥팩무선전기사의 UEC-Z07 board computer를 써서 제작한 등가속도형 Mössbauer 분광기를 이용하여 실시하였다. 분광 실험에 사용한 감마선원은 ⁵⁷Co를 사용하였으며, 방사선원은 Rh 소지에 ⁵⁷Co를 확산시킨 Dupont사의 11.2 mCi 크기의 것을 사용하였다. 그리고 Mössbauer

spectrum 측정은 전체 분말 시료 중 동위원 ⁵⁷Fe가 0.2 mg/cm² 되게 하였고, 최대속도값이 ±12 mm/s로 조절하여 실시하였다.

III. 결과 및 논의

금속-citrate의 착체형성을 이용한 citrate sol-gel법으로 [12] 얻어진 시료와 2 MOE를 용매로 사용한 sol-gel법으로 제작한 시료를 X선 회절 실험으로 측정하여 비교한 결과, 제조 공정상의 차이에도 불구하고 소결 처리온도의 차이 없이 1050 °C에서 열처리한 경우 단일상의 M-type 육방 페라이트가 형성됨을 알 수 있었다.

X선 회절 실험에서 결정구조는 전형적인 단일상의 M-type 육방정 구조로 나타났다. X선 회절선들은 Miller 지수 불이기와 격자상수값 a₀, c₀를 구하기 위하여 육방정계의 면간 거리식

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

을 사용하여 비선형회귀 program으로 맞추었다. (hkl) 면의 면간 거리 d_{hkl} 실험값에 최적이 되는 a₀, c₀ 및 (hkl) 값들을 최소제곱법으로 결정하였다. 그 결과 Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe₁₂O₁₉에서 a₀ = 5.883Å, c₀ = 23.223Å 값이 얻어졌으며, 또한 Co-Ti 치환형 육방 페라이트 Sr_yBa_{1-y}Fe₁₀CoTiO₁₉에서는 y = 0.7에서는 a₀ = 5.886Å, c₀ = 23.156Å의 값을 각각 갖는 것으로 나타났다.

Fig. 1은 환원처리 온도의 변화에 대한 Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe₁₂O₁₉의 X선 회절실험 결과이다. M-type 육방 페라이트

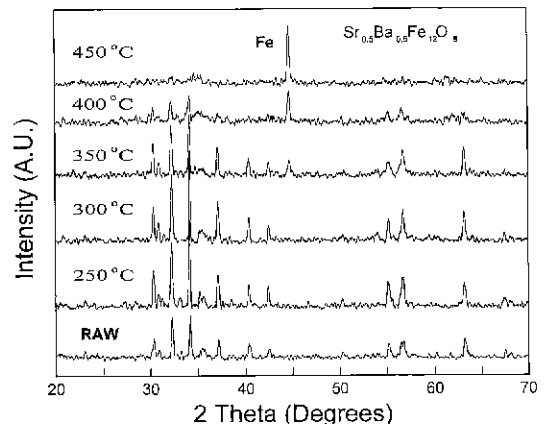


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe₁₂O₁₉ particles corresponding to the indicated temperatures (T_{red}).

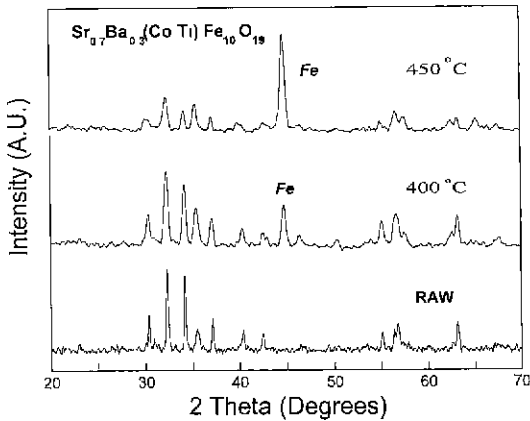


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Fe_{10}(CoTi)O_{19}$ particles corresponding to the indicated temperatures (T_{red}).

에 대한 단일상 X-선 회절선들은 300 °C 까지 유지되고 350 °C에서부터 Fe 상의 출현과 함께 회절선의 세기는 감소하여 450 °C에서는 Fe에 대한 회절선만 나타났다. 그러나 Fig. 2에 보여진 바와 같이 Co-Ti 치환형 육방 페라이트의 경우는 450 °C에서도 육방 페라이트의 회절선들이 일부나마 유지되고 있는 것을 볼 수 있다.

$Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{12}O_{19}$ 에서 환원처리 온도의 변화에 대한 격자상수 값의 영향은 Fig. 1의 육방 페라이트에 대한 회절선을 육방정의 면간 거리식을 사용하여 최소제곱법 program으로 구하여 Fig. 3에 나타내었다. 격자상수 값은 환원온도의 증가에 따라 a축으로는 약간 증가하나 c축으로는 감소되는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 상온에서 취한 $BaFe_{12}O_{19}$ 와 $Sr_yBa_{1-y}Fe_{12}O_{19}$

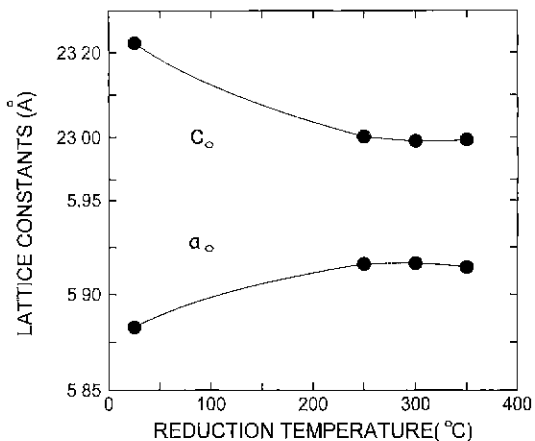


Fig. 3. The lattice constants as a function of reduction temperature for $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{12}O_{19}$.

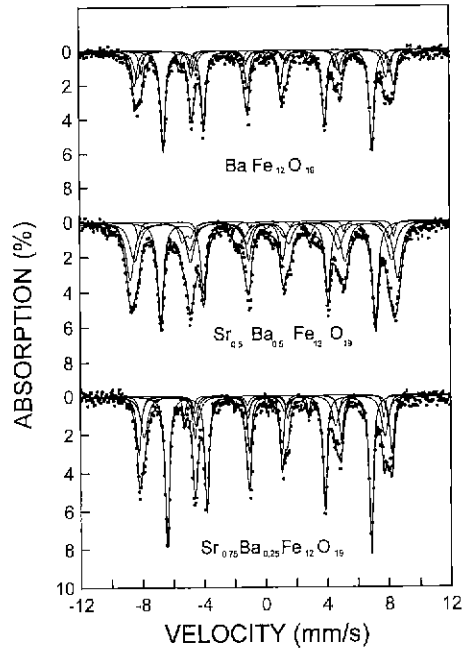


Fig. 4. Mössbauer Spectra of hexagonal ferrite $Sr_yBa_{1-y}Fe_{12}O_{19}$ ($y = 0, 0.5, 0.75$) at room temperature.

($y = 0.25, 0.5$)에 대한 Mössbauer spectra이다. spectrum 분석은 단위정내에 Fe^{3+} 자리가 Table I과 같이 5개 site를 갖는 각각의 5개 자리 $4f_{va}$, $4f_{vb}$, $2a$, $12k$, $2b$ 대응하는 6개 공명흡수선이 1 set로 이루어진 5개 set, 30개의 공명흡수선을 아래와 같은 Lorentzian

$$y = \sum_{j=1}^5 \left[\frac{1}{2} \pi \sum_{i=1}^6 \frac{A_{ij} \Gamma_{ij}}{(x - \nu_{ij})^2 + (\Gamma_{ij}/2)^2} \right] \quad (2)$$

으로 최소제곱법 computer program을 써서 맞추었다. 여기서 ν_{ij} , Γ_{ij} , A_{ij} 는 각각의 흡수선에 대한 위치와 선폭 그리고 면적이다.

Fig. 4에서 굵은 실선은 위의 Lorentzian으로 구한 전체 공명 흡수선이고 가는 실선은 각각 Fe^{3+} 자리에 대

Table I. The sites and spin directions of Fe^{3+} ions in a unit cell of M-type hexagonal ferrite [8]

| Sites | Coordination | Number | Block | Spin |
|-----------|------------------------|--------|-------|------|
| 12k | octahedral | 6 | R-S | up |
| $4f_b$ | tetragonal | 2 | S | down |
| $4f_{va}$ | octahedral | 2 | R | down |
| 2a | octahedral | 1 | S | up |
| 2b | bipyramidal (trigonal) | 1 | R | up |

응하는 공명 흡수선이다. 이성질체 이동값은 약 0.5~0.6 mm/s로 Fe이온들은 모두 +3가의 전하특성을 갖는 것으로 나타났다.

한편 Ba에 대한 Sr의 치환으로 초미세자기장은 전반적으로 증가하는 것이 나타났다. 이것은 상온에서 BaFe₁₂O₁₉의 초미세자기장 값이 SrFe₁₂O₁₉에 대한 값보다 더 크다고 알려진 사실과 비교할 때 독특한 결과이다. 그리고 y값의 증가에 따라 12k자리의 세기가 현저하게 감소하는 것으로 나타났다.

환원온도를 변화시키면서 구한 Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe₁₂O₁₉ 시료의 Mössbauer spectra를 Fig. 5와 6에 나타내었다. spectrum의 실험값은 5개 Fe³⁺ 자리에 대응하는 5 set의 공명 흡수선으로 계산하여 잘 맞춰지는 것을 볼 수 있다. 또한 spectrum은 X-선 회절 결과와 일치되게 350 °C에서부터 α-Fe에 대한 공명흡수선(점선 표시)이 나타나고 환원온도 증가와 함께 그 세기가 증가됨을 보여준다. 그러나 상자성 Fe에 대한 단일 공명흡수선이 α-Fe 상의 발생과 함께 나타나고 환원온도 증가와 더불어 상자성 Fe가 크게 증가한다. 또한 450 °C에서 환원 처리한 시료의 Mössbauer spectrum에서는 X-선 회절 실험에서 나타나지 않았던 육방 페라이트에 대한

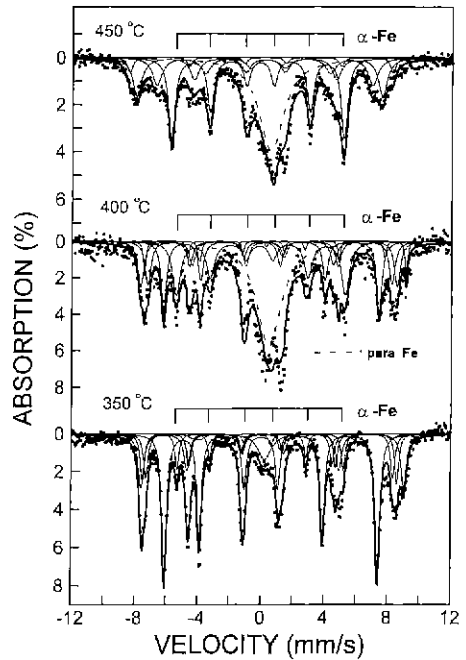


Fig. 6. Mössbauer Spectra of Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe₁₂O₁₉ particles as a function of reduction temperature (T_{red}): (T_{red}: 350 °C, 400 °C, 450 °C).

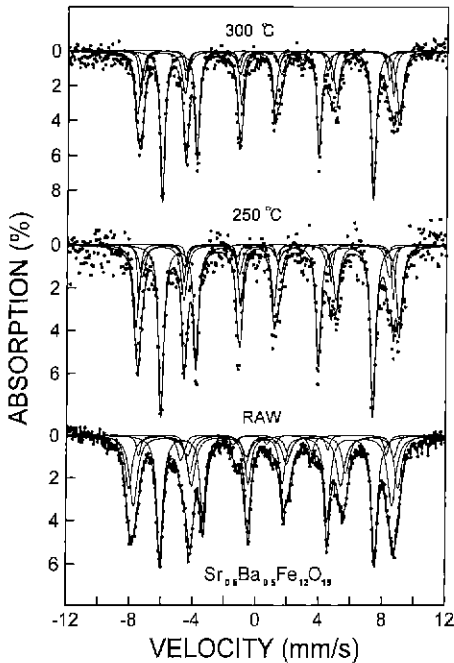


Fig. 5. Mössbauer Spectra of Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe₁₂O₁₉ particles as a function of reduction temperature (T_{red}): (T_{red}: 250 °C, 300 °C).

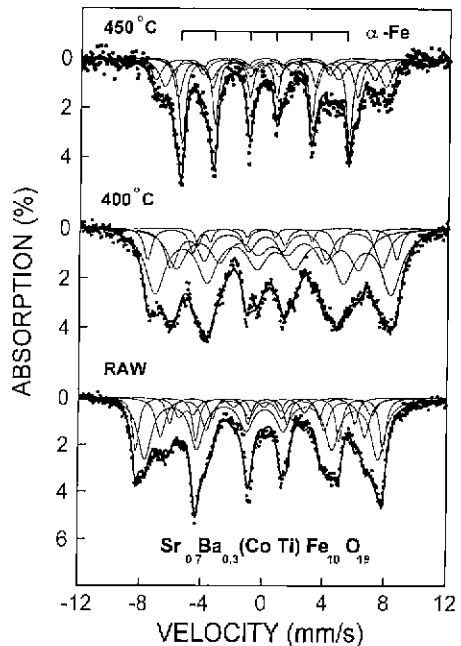


Fig. 7. Mössbauer Spectra of Sr_{0.7}Ba_{0.3}Fe₁₀(CoTi)O₁₉ particles as a function of reduction temperature (T_{red}): (T_{red}: 400 °C, 450 °C).

공명흡수선들이 아직도 존재하는 것을 볼 수 있다. 따라서 450 °C에서도 육방 페라이트가 적게나마 존재하는 composite 시료가 됨을 알 수 있다. 특히 상자성 Fe에 대한 단일선의 이성질체 이동값이 0.49 mm/s로 나타났는데, 이것은 상자성이 금속 Fe 미립자에 의한 초상자성에 기인되는 것이 아니라 각 Fe자리들 사이의 자기 상호작용의 붕괴로부터 발생된 것을 의미한다.

Fig. 7은 Co-Ti 치환형 $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Fe_{10}CoTiO_{19}$ 의 환원 온도 변화에 대한 Mössbauer spectra이다. $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{12}O_{19}$ 의 spectra와 다르게 400 °C에서도 α -Fe상은 약하게 나타날 뿐이었다. 그리고 Co^{2+} 와 Ti^{4+} 의 영향으로 12k 자리의 공명흡수선이 감소되는 것을 볼 수 있다. 이것은 12k 자리의 Fe^{3+} neighbors들이 Co^{2+} 와 Ti^{4+} 로 치환됨에 따라 양이온들의 분포가 변화되어 또 다른 k에 대한 subspectrum set으로 분리되어 12k 자리에 대한 공명흡수선의 세기가 감소되는 것으로 생각된다[8].

한편 Fig. 5와 Fig. 6 그리고 Fig. 7을 비교하면 Fe에 대한 Co-Ti치환은 환원처리에 의한 육방형 구조의 붕괴를 억제시키는 효과가 있으며, 400 °C에서 취한 Mössbauer spectrum들의 비교에서는 $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{12}O_{19}$ 의 경우 속도값 0 부근에서 상자성 Fe에 의한 단일 공명흡수선이 출현되었으나, Co-Ti 치환형 $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Fe_{10}CoTiO_{19}$ 의 경우에는 단일선을 볼 수 없었다.

Fe^{3+} 이온들이 $4f_u$, $4f_v$, 2a, 12k, 2b 각각의 자리를 점유하는 정도는 Mössbauer 분광실험을 통하여 측정될 수 있는데, 일반적으로 Mössbauer spectra에서 각각의 공명흡수선의 면적은 각자리들에 대한 recoil free fraction의 크기가 거의 같다고 가정 할 때, Fe^{3+} 자리들의 점유 정도와 비례한다. Fig. 8은 환원 온도 변화가 Fe^{3+} 이온들이 차지하는 자리에 미치는 효과를 보여주

는데, 각각의 자리에 대한 공명흡수선 면적의 합을 100%로 하여 상대세기를 표시한 그림이다. 그림에 나타난 바와 같이 상온에서는 이상적인 M-type 육방 페라이트의 Fe^{3+} 이온들의 점유 비율과 약간 차이가 있는 것으로 나타났으며, 환원온도 상승과 함께 각 자리들의 점유정도는 12k와 2a의 경우 약간 증가하고 나머지는 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 주목할 것은 250°C 이상에서 2a 자리의 값이 약간 증가한 것을 제외하고는 모든 자리에서 점유정도가 감소한 대신 α -Fe와 상자성 Fe가 생성됐다는 것이다. 그리고 2b 자리의 경우는 거의 소멸되며, 가장 큰 감소는 $4f_u$ 와 12k 자리에서 일어났다. 또한 상자성 Fe상은 350 °C에서부터 급격하게 증가하고 400 °C에서는 12k 자리와 $4f_u$ 자리의 이온들이 비교적 큰 폭으로 감소하였다. 이것은 12k 자리의 Fe^{3+} 이온과 주위의 O^{2-} 이온들과의 거리는 다른 $4f_u$, $4f_v$, 2a, 2b자리의 Fe^{3+} 이온들과 O^{2-} 이온 사이의 거리와 비교할 때 가장 길어 Fe-O 결합의 정도가 상대적으로 약한 것에 원인이 있는 것으로 생각된다.

그러므로 환원된 Fe는 대부분 12k 자리와 $4f_u$ 자리에서 발생되며, 그에 따른 Fe이온들의 결합은 단위정내의 자기교환 상호작용에 영향을 주게되며, 이로 인하여 자기이방성도 영향을 받아 보자력값과 포화자화값의 변화가 초래된 것으로 해석된다.

IV. 결 론

citrate sol-gel 법과 2MOE을 이용한 sol-gel법으로 분말을 얻어 소결 처리후 단일상의 육방 페라이트를 구할 수 있었다. 합성된 분말 시료는 X-선 회절 시험 결과에서 단일상의 Magnetoplumbite 구조를 갖는 육방 페라이트로 나타났으며, 환원처리 온도변화에 대한 X-선 회절 실험에서 $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{12}O_{19}$ 는 $T_{red}=350$ °C에서 α -Fe 상의 생성을 확인할 수 있었다. 그러나 Co-Ti 치환형 $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Fe_{10}CoTiO_{19}$ 는 $T_{red}=400$ °C에서 α -Fe가 나타났다.

Mössbauer 분광법을 이용한 이성질체값 측정에서 Fe는 모두 +3가 이온으로 단위정내의 각각의 5개 자리에 위치됨을 확인할 수 있었다. 한편 $BaFe_{12}O_{19}$ 에 대한 Mössbauer spectrum 분석은 5개 set의 30개 공명흡수선으로 fitting 하여 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

Co-Ti 치환형 $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Fe_{10}CoTiO_{19}$ 는 Sr-Ba 육방 페라이트 $Sr_{0.7}Ba_{0.3}Fe_{10}O_{19}$ 와 비교해서 환원온도에 상대적으

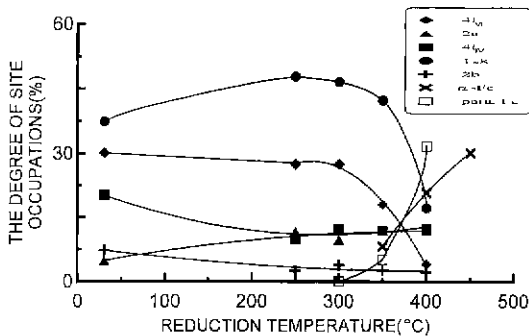


Fig. 8. The degree of site occupation of Fe^{3+} ions as a function of reduction temperature for $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{12}O_{19}$.

로 적게 민감하였는데, 그 원인은 Co^{2+} 와 Ti^{4+} 이온들이 Fe^{3+} 이온들의 α -Fe로의 전이를 억제하기 때문이며, 또한 상자성 Fe의 생성도 억제시키는 것으로도 나타났다. 환원에 의한 α -Fe를 포함한 composite 육방 페라이트는 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ 의 경우 환원 과정에서 생성된 α -Fe가 $4f_v$ 자리와 $12k$ 자리의 Fe^{3+} 에서부터 주로 발생된 것으로 밝혀졌다. 그리고 환원과정은 Fe^{3+} 이온들의 결합을 가져와서 단위정내의 자기교환 상호작용에 영향을 주며, 이것으로 자기이방성도 영향을 받아 보자력값과 포화자화값의 변화가 초래되는 것으로 판단된다.

감사의글

본 연구는 한국과학재단 연구비 지원에(과제번호: 951-0802-041-2) 의한 결과이며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] H. Kojima, *Ferromagnetic Materials*, 3, edited by E.

P Wolfarth, N.H.P.C., (1982) p. 305.
 [2] S. Kitahata and M. Kishimoto, *IEEE Trans Magn. Magn.* **30**, 4107(1994).
 [3] Y. K. Hong, *Proceedings of The 5th Applied Physics Symposium on the Magnetic Materials and Applications*, K.P.S., 95(1990).
 [4] C. Hashimoto *et al*, *Proceedings ICF6*, 1414(1992).
 [5] K. Haneda, X. Z. Zhou and A. H. Morrish, *Proceedings ICF6*, 1406(1992)
 [6] J. A. Weiss, N. G. Watson, and G. F. Dionne, *Appl. Microwave* **2**, 74(1990).
 [7] G. K. Thompson and B. J. Evans, *J. Magn. Magn. Mater.* **95**, L142(1991).
 [8] X. Z. Zhou, A. H. Morrish, and Z. W. Li. *IEEE Trans. Magn. Magn.* **27**, 4654(1991).
 [9] 홍양기, 정홍식, 김현준, *한국자기학회지*, 7(1), 25 (1997).
 [10] X. Z. Zhou, A. H. Morrish, Z. Yang, and H. X. Zeng, *J. Appl. Phys.* **75**, 5556(1991).
 [11] 박재윤, '98 피스파우어 분광학 심포지움 보고서, 부경대학교 기초과학연구소(1998), p. 56.
 [12] 최진호, 웨라이트 슈트 자석의 개발(II), 상공부 공업기반과제 보고서(1992), p. 137.

Mössbauer Studies of the H₂ Reduction Effects On Magnetic Properties of Sr-Ba Substituted Hexgonal Ferrite

J. Y. Park

Department of Materials Science and Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

M. H. Kwon

Department of Physics, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

J. G. Lee

Department of Applied Physics, Konkuk University, Chungju 380-701, Chungbuk, Korea

(Received 2 February 1999, in final form 23 February 1999)

Sr substituted materials for some barium in M-type barium ferrite powder and Co-Ti substituted Sr-Ba hexagonal ferrite powder were prepared by citrate sol-gel method and 2 MOE sol-gel method. These hexaferrite particles were reduced for 1hr in the hydrogen gas. The reduction temperatures were varied in the range of 250 °C to 500 °C. X-ray diffraction patterns were measured using diffractometer with Cu K α radiation. Mossbauer absorption spectra were measured with a constant acceleration spectrometer. We have focused on studying the origin of increasing M_s by Mössbauer spectroscopy. Ferrite particles which were sintered at 1050 °C were found to be typical magnetoplumbite structure and single phase. XRD patterns with varying the reduction temperatures in Sr_nBa_{0.5}Fe₁₀O₁₉ indicates ferrites particles become composite hexaferrites containing α -Fe at T_{red} = 350 °C. On the otherhand, it was found that Co³⁺ ions and Ti⁴⁺ ions in Sr_{0.7}Ba_{0.3}Fe₁₀CoTiO₁₉ prevent from changing Fe³⁺ ions to α -Fe during the H₂ reduction. Comparing Mossbauer results with XRD results, we have determined most of α -Fe are reduced from 4f_v sites and 12k sites of Fe³⁺ ions. These α -Fe phase bring the induced anisotropy and increase saturation magnetization M_s.