

# CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - PZT 복합체의 Magnetolectric 효과

최임구\* · 권순주\* · 박수현\*\* · 정윤희\*\*

\* 포항공과대학교 재료금속공학과

\*\* 포항공과대학교 물리학과

포항시 효자동 산 31, 790-784

(1997년 11월 29일 받음, 1997년 12월 22일 최종수정본 받음)

Cobalt ferrite와 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> 복합체를 고상 반응법으로 제조하여, magnetolectric 효과를 조사하였다. 소결 시간과 cobalt ferrite의 부피비가 증가함에 따라 magnetolectric 전압 계수의 최대값이 증가하였다. 한편, 이 최대값을 나타내는 자기장은 소결 시간 증가에 따라 낮은 쪽으로, cobalt ferrite 부피 증가에 따라 높은 쪽으로 이동하였다. 이러한 현상들은 각 상의 입자 크기 변화와 이에 따른 응력 전달 변화, 자화 및 분극 용이도로 설명되었다. 비화학량량 조성인 Co<sub>1.02</sub>Fe<sub>1.98</sub>O<sub>4</sub>를 사용하여, 이제까지 발표된 최대 효과보다 약 30% 높은 0.174 V/cm Oe의 magnetolectric 전압 계수 값을 얻었다.

## I. 서 론

Magnetolectric 효과란 외부 전기장에 따른 유도 자화 혹은 외부 자기장에 따른 유도 전기 분극이 나타나는 현상을 말하는 것으로 1960년 Astrov<sup>(1)</sup>가 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 처음으로 발견한 후, 단일상 재료에 대해 연구<sup>(2, 3)</sup>가 진행되어오다가, 1974년 2가지 상의 복합체<sup>(4)</sup>에서 높은 값이 얻어진 다음부터는 단일상 뿐만 아니라 복합 재료들에 관하여 지속적인 연구<sup>(5~11)</sup>가 이뤄지고 있다. 이러한 연구의 목적은 magnetolectric 효과를 각 종 자기 센서 등에 기술적으로 응용하기 위한 것으로 추정된다. 그러나, 아직까지 실용 가능한 충분한 크기의 효과를 지닌 재료가 개발되지 않은 것으로 보여진다.

Magnetolectric 복합체는 자성상과 압전상으로 구성되며, 외부 자기장으로 인해 자성상에서 발생한 자기 변형(magnetostriction)이 기계적 결합(mechanical coupling)을 하고 있는 압전상에서 전과되어 압전(piezoelectric) 효과에 의해 전기장이 형성되게 된다. 역으로 외부 전기장하에서 압전상에서 일어난 변형(strain)으로 자성상에서 자기장이 형성된다. 따라서 높은 magnetolectric 효과를 얻기 위하여는 기본적으로 자기 변형과 압전 효과가 큰 물질들이 이용되어야 함은 물론이고, 다음과 같은 조건들이 충족되어야 한다. 첫째, 복합체 제조시 두 상이 서로 반응하여 새로운 화합물을 형성하지 않아야 한다. 이는 화합물이 형성될 경우 각 상의 고유 특성을 최대한 활용할 수 없기 때문이다. 둘째, 자성상

의 전기 저항이 높아야 한다. 자성상의 전기 저항이 낮은 경우에는, 압전상의 강유전 도메인(ferroelectric domain)을 정렬시켜 두기 위한 사전 분극 처리 시 자성상으로 전류가 흘러버림에 따라 분극 효율이 떨어질 뿐만 아니라, 추후 magnetolectric 효과에 의해 발생하는 전기장도 자성상을 통하는 누출 전류(leakage current) 때문에 크게 낮아지기 때문이다<sup>(6)</sup>. 셋째, 두 상의 입계에 기공(pore)과 같이 기계적 결합을 저해하는 요소가 없어야 한다. 두 상이 화합물을 만들지 않으면서도 각각의 고유 특성이 높은 대표적인 재료는 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>의 복합체를 고려할 수 있다. 그러나 G. Harshe<sup>(10)</sup> 등은 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 낮은 전기 저항때문에 magnetolectric 특성을 얻는데 어려움이 있다고 보고하였다. 더군다나 이들의 보고는 실험 값에 대한 충분한 해석이 크게 미흡한 감이 있다.

본 연구에서는, Co<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub>의 전기 저항이 Co:Fe 성분비의 미소한 변화에 크게 좌우된다는 점에 착안하여<sup>(12)</sup>, 전기 저항이 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 비하여 10<sup>3</sup>배 이상 높은 비화학량량적 조성인 Co<sub>1.02</sub>Fe<sub>1.98</sub>O<sub>4</sub>를 선택하였다. 이를 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>와 함께 일반적인 고상반응법으로 복합체를 만들어 두 상의 부피 비와 소결 시간에 따른 magnetolectric effect를 살펴보았다.

## II. 실험 방법

### 1. 시편 제조

시료들은 99.9% 이상의 순도를 갖는 CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

PbO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>를 원료로 사용하여 일반적인 고상반응법으로 만들었다. Co<sub>1.02</sub>Fe<sub>1.98</sub>O<sub>4</sub> (Co-ferrite)와 Pb(Zr<sub>0.52</sub>, Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> (PZT)를 각각 1000 °C, 24시간과 900 °C, 3시간의 열처리로 상을 형성시켰다. PZT의 경우 Pb의 휘발을 고려하여 0.1 몰%의 PbO를 첨가시켰다. 각각의 상들을 Co-ferrite : PZT = 20 : 80, 30 : 70, 40 : 60의 부피비로 나누어 24시간 ball milling을 하여 충분히 혼합하였다. 혼합 분말을 직경 1 cm의 몰드와 2.5 ton/cm<sup>2</sup>의 압력의 CIP(Cold Isostatic Pressing)로 성형하였다. 소결은 알루미나 도가니 속에서 1250 °C에서 6, 12, 18, 24, 30 시간으로 변화시켜 행하였으며, PbO 휘발을 억제하기 위하여 분위기 분말로 PbZrO<sub>3</sub>를 사용하였다. 소결시 승온 속도와 냉각 속도를 5 °C/min로 하였다.

2. 분 석

X선 회절 분석과 주사 전자 현미경 관찰 결과 모든 소결체는 Co-ferrite와 PZT 외의 제 3 상은 검출되지 않았다(Fig. 1). 단, X-선 회절 분석에 의한 상 검출 한계가 부피 분율 1% 이상임을 감안 할 때, 제 3의 상이 존재한다 하여도 매우 미미한 양으로 판단된다. 두 물질계에 대하여 발표된 상태도는 없으나, 만약 중간 화합물이 존재한다면 이온 반경이 큰 양이온인 Pb와 철의 산화물 계열인 육방정 산화철의 존재 가능성이 크며, 이러한 상은 대체로 판상의 형태로 존재할 것이 예상된다. 그러나, 전자 현미경 관찰 결과로도 이러한 상의 존재는 확인할 수 없었다(아래 실험 결과 참조). 따라서 제 3상이 존재한다 하여도 매우 미미한 양이므로, 복합체의 magnetolectric 효과에 큰 영향을 줄 수는 없을 것이다. 한편 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정한 상대 밀도는 모든 시료가 98% 정도로 치밀한 소결이 이루어졌음을 나타내었다.

미세구조 관찰을 위해 0.05 um Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 최종 연마한 후, 화학적 에칭으로 PZT 관찰 시료를, 열적 에칭으로 Co-ferrite 관찰 시료를 준비하여, 주사 전자 현미경으로 미세조직을 관찰하였다. 화학적 에칭은 10% HCl용액 20 ml에 1~2 방울의 HF를 섞은 용액에 약 10초간 담구어 PZT를 선택적으로 에칭시켰고, 열적 에칭은 1150 °C, 40분간 열처리하여 Co-ferrite를 선택적으로 에칭시켰다. 이와 같이 선택적으로 에칭된 시료의 주사 전자 현미경 사진으로부터 각 상을 구분 확인하는 것은 용이한 작업이다. 나아가, 이들 각 상의 입자 크기는 30여개의 입자들의 크기를 현미경 사진으로 실측하고, 평균하여 구하였다.

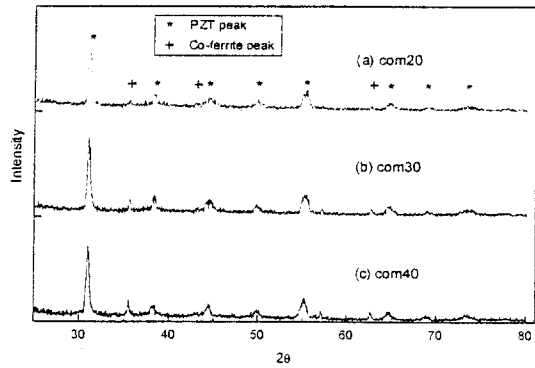


Fig. 1. XRD patterns of composites sintered at 1250 °C for 30 hrs, Co-ferrite : PZT = 20 : 80 (a), 30 : 70 (b), and 40 : 60 (c). No other phase than Co-ferrite and PZT is observed.

Magnetolectric 효과를 측정하기 전에 일차적으로 전기 분극을 시켰다. 분극을 시켜주는 이유는 PZT내 분역(domain)들을 일방향으로 배열시켜주어서, 외부 자기장 하에서 형성되는 분극의 효율성, 즉 magnetolectric 효과를 높이기 위함이다. 두께 0.8 mm의 소결 시편의 양면을 연마지 SiC #1500로 최종 연마한 후, 은 전극을 부착하고 400 °C에서 30분간 전극 소결하였다. 전기 분극은 실리콘유 내에서 4~5 kV/mm의 전계를 두께 방향으로 상온에서 1시간 인가하였으며, 분극 측정용 기기인 Berlincourt Piezod-Meter /Model CADT로 압전 계수(d<sub>33</sub>)를 측정하며 분극을 최대화 시켜주었다. 분극 시킨 시료를 24시간 동안 방치하여 분역 배열이 충분히 안정되도록 한 후에 magnetolectric 전압 계수를 측정하였다.

Magnetolectric 전압 계수의 측정은 다음과 같이 행하였다. 전자석 pole gap에 전자석의 자기장과 평행하게 장치한 솔레노이드 속에서 시료의 두께 방향이 자기장의 방향과 같도록 시료를 장착한다. 따라서, 시료의 두께 방향, 자장 방향, 그리고 전계 측정 방향은 일치한다. 이 상태에서 전자석을 이용하여 직류자기장을 1 tesla 까지 변화시키고, function generator로 3 kHz, 0.58 gauss의 교류 자기장을 걸어 주면서, lock in amplifier로 amplitude와 phase 값을 읽어 전기장을 구하였다. 이 값을 교류 자기장 값과 시료의 두께로 나누어 magnetolectric 전압 계수값을 구하였다.

시료의 자화는 VSM(Vibrating Sample Magnetometer)으로 측정하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

#### 1. 소결거동

Fig. 2, 3의 각각 화학적 에칭, 열적 에칭 처리한 미세 조직들을 보면 Co-ferrite와 PZT의 입자들이 소결 시간이 증가함에 따라서 커지고 있음을 알 수 있고, 각 부피비에 있어서의 소결 시간에 따른 입자 크기를 표 1로 나타내었다. 특히 Co-ferrite는 PZT 입계를 따라 확산과 결정 성장이 진행되고 있으며, 소결 시간이 길어질수록 비정상적으로 크게 성장한 입자들이 두드러지게 보이고 있다.

이러한 시료들의 전기 분극 처리에 의한 d<sub>33</sub> 값을 표 2로 나타내었다.

Table 1. Grain sizes of Co-ferrite and PZT in composites sintered at 1250 °C for various time.

(μm)

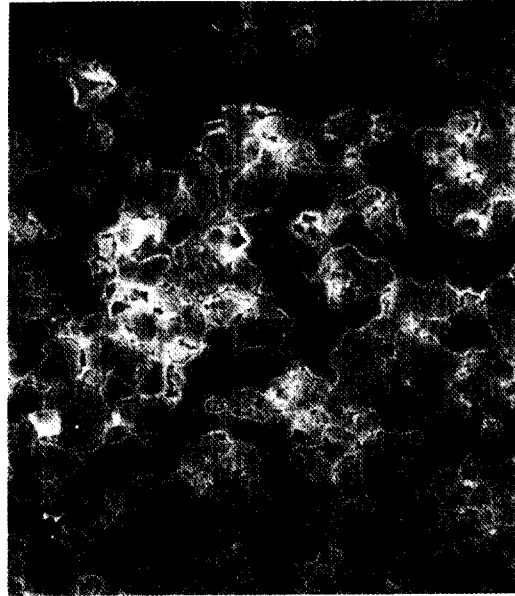
Sample		Sintering time			
Co-ferrite fraction	Phase	12 hrs	18 hrs	24 hrs	30 hrs
20 %	PZT	1.48	2.14	2.68	3.2
	Co-ferrite	1.01			8.75*
30 %	PZT	1.83	2.5	2.82	3.35
	Co-ferrite	1.12			11.25*
40 %	PZT	2.10	2.59	2.87	3.53
	Co-ferrite	1.26			15*

\* abnormal grain size

Table 2. Piezoelectric coefficient, d<sub>33</sub>, of Co-ferrite and PZT composites of various composition sintered at 1250 °C for various time. Low piezoelectricity in 40 % Co-ferrite composites is due to the percolation of conductive Co-ferrite.

(pC / N)

Co-ferrite fraction	6 hrs	12 hrs	18 hrs	24 hrs	30 hrs
20 %	91	96	92	94	100
30 %	80	75	83	81	84
40 %	57	58	61	60	42

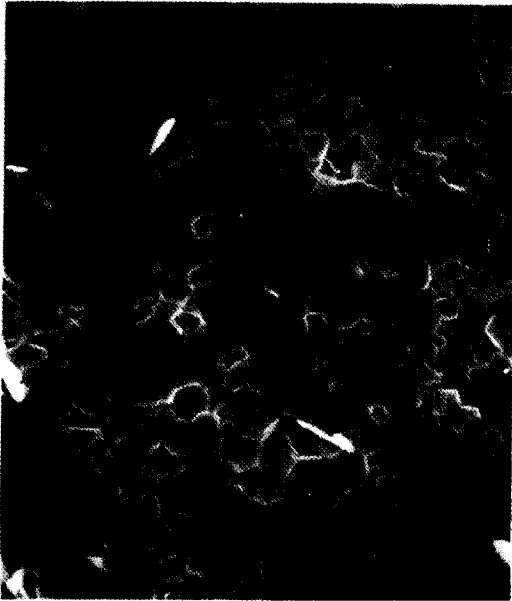


(a)



(b)

Fig. 2. SEM micrographs of chemically etched composites of Co-ferrite : PZT = 40 : 60, sintered at 1250 °C for 12 hrs (a), and 30 hrs (b). The chemical selectively attacks PZT and Co-ferrite appears with flat surface.



(a)

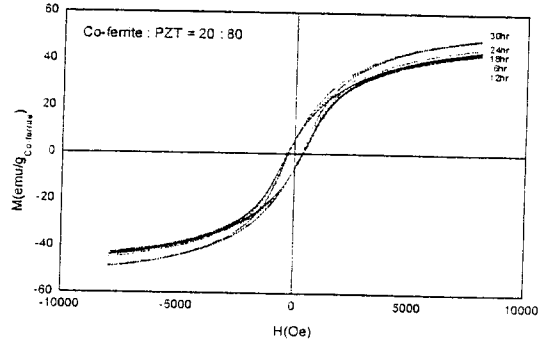


(b)

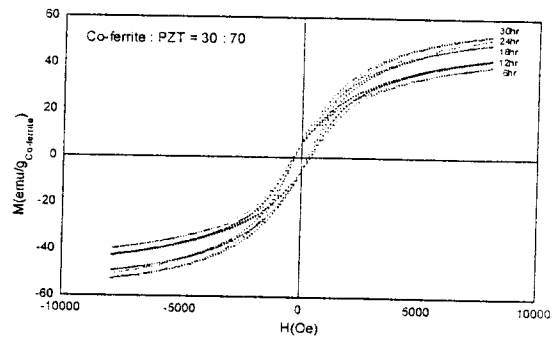
Fig. 3. SEM micrographs of thermally etched composites of Co-ferrite : PZT = 40 : 60, sintered at 1250 °C for 12 hrs (a), and 30 hrs (b). The thermal etching selectively attacks the Co-ferrite and PZT appears with flat surface. The abnormal grain in (b) is Co-ferrite.

## 2. 자화 거동

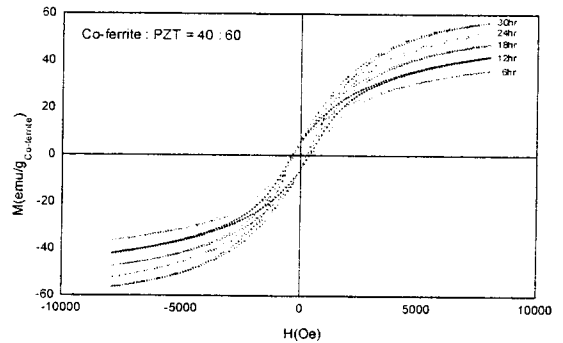
각 시료의 자화 곡선(Fig. 4)으로부터 부피비에 관계 없이 소결 시간 증가에 따라 자화 값도 증가함을 알 수 있다. 순수한 Co-ferrite의 포화 자화(80 emu/g)<sup>(13)</sup>에는



(a)



(b)



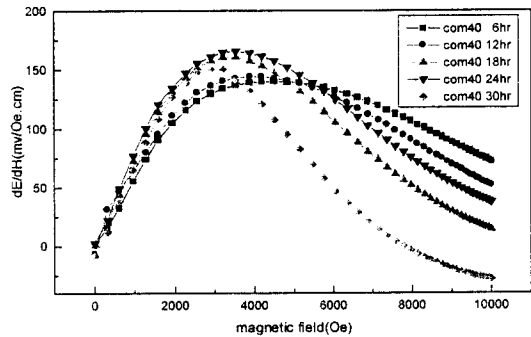
(c)

Fig. 4. Magnetization curves of composites, Co-ferrite : PZT = 20 : 80 (a), 30 : 70 (b), and 40 : 60 (c), sintered at 1250 °C.

미치지 못하고 있지만, 소결 시간 증가에 따라 자화값이 증가하고 있는 것은 Co-ferrite 입자가 크게 성장하여 고유의 특성을 보다 잘 나타낼 수 있는 상태에 접근하기 때문으로 생각된다. 한편 자화곡선 측정 전 각 시료들은 초기 분극시 발생한 변형과 이에 따른 역 자왜 (inverse magnetostriction)에 의해 약 0.2~0.4 emu/g의 잔류 자화 값을 보였으나, 이 값은 외부 자기장 인가시 나타나는 수십 emu/g의 자화에 비하여는 무시할 정도로 작은 관계로 자화 곡선상에 나타나지 않고 있다.

3. Magnetolectric 성질

Fig. 5는 magnetolectric 전압 계수 측정 결과를 보인 것이다. 최대 magnetolectric 전압계수는 0.17 V/cm-Oe 로, Co-ferrite 부피비 30 % 복합체를 30시간 소결한 시료와 부피비 40 % 복합체를 24시간 소결한 시료에서 측정되었다. 이러한 값은 이제까지 발표된 최대 값 0.13 V/cm-Oe 보다 약 30 % 이상 높은 값이다. 이러한 원인은 근본적으로 비화학당량 조성의 Co-ferrite 를 사용함으로써, 복합체의 전기전도도를 높일 수 있었기 때문으로 판단된다.



(c)

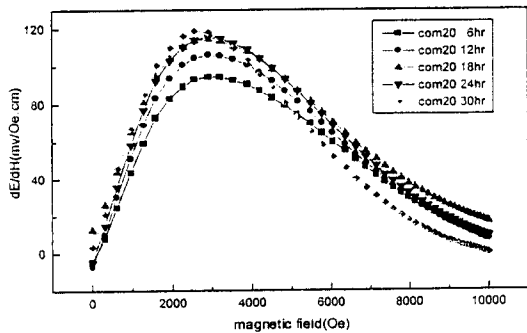
Fig. 5. Magnetolectric voltage coefficient vs. Applied fields of composites, Co-ferrite : PZT = 20 : 80 (a), 30 : 70 (b), and 40 : 60 (c), sintered at 1250 °C.

3.1 소결 시간의 영향

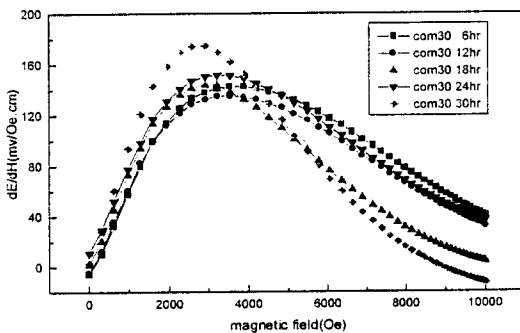
Fig. 6, 7은 Fig. 5로부터 최대 Magnetolectric 전압 계수 값과 이 값을 나타내는 자기장이 소결 시간에 따라 변화하는 경향을 각각 나타낸 것이다.

Fig. 6으로부터 최대 Magnetolectric 전압 계수 값이 소결 시간에 따라 증가하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 앞에서 살펴 본 소결 거동과 자화 거동 관찰 결과로 설명이 가능하다. 즉, 소결 시간 증가와 함께 입자가 커지며, Co-ferrite가 고립화되어 값에 따라 자화 효율이 높아진다. 따라서, Co-ferrite의 자기 변형이 커지며, PZT에도 큰 변형이 유도될 것이 당연하다. 더군다나 PZT의 입경이 커질수록 분극 벽의 이동이 용이 해져 분극이 커지므로<sup>(11)</sup>, 유도되는 전기장이 커진다. 전체적으로는 Fig. 6에서 보듯 소결 시간이 길어짐에 따라 큰 magnetolectric 효과를 나타내는 것이 당연하다. 이러한 경향은 Co-ferrite의 고립화 현상에 magnetolectric 전압 계수 값이 커진다는 Harshe의 이론<sup>(10)</sup>을 실험적으로 입증하는 것이기도 하다.

그러나, Co-ferrite 부피비 40 %인 시료를 30시간 열처리한 경우는 오히려 낮은 magnetolectric 효과를 나타내고 있다. 이러한 현상은 초기 분극시 측정되어진 압전 계수값(표 2)과 관계가 있다고 판단된다. 표에 의하면, Co-ferrite 부피비 20 %, 30 % 복합체들은 소결 시간 증가에 따라 분극시 압전 계수가 지속적으로 증가하고 있음에 반하여, 부피비 40 % 복합체에서 나타나고 있다. 소결 거동에서 보면, PZT는 등방성의 입자 형태를 유지하는 반면, Co-ferrite는 입자의 모서리가 예각인 부분이 많이



(a)



(b)

관찰되고 있다. 이는 Co-ferrite가 PZT 입계를 따라 이동, 성장함을 말해주고 있다. 이러한 소결 거동에 의해, Co-ferrite의 부피비가 40%에 이르면, 전도체인 Co-ferrite 입자가 연결되어 전기 전도의 관통(percolation)이 일어나게 되고, 시료의 저항이 낮아짐이 분명하다. 따라서, 분극 효율이 떨어지고, 압전계수의 값이 감소하게 된다. 이러한 사실은 분극 실험 시 시료에 흐르는 높은 전류 밀도로도 확인되었다. 저항이 낮아지면 서론에서 언급한대로, 초기 분극에 따른 강유전 분극 정렬과 magnetoelectric 효과에 의한 전기장이 효율적으로 일어날 수 없다.

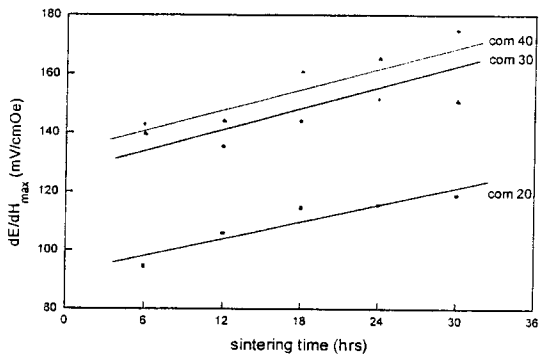


Fig. 6. Maximum magnetoelectric voltage coefficient ( $dE/dH_{max}$ ) vs. Sintering times in each volume ratio.

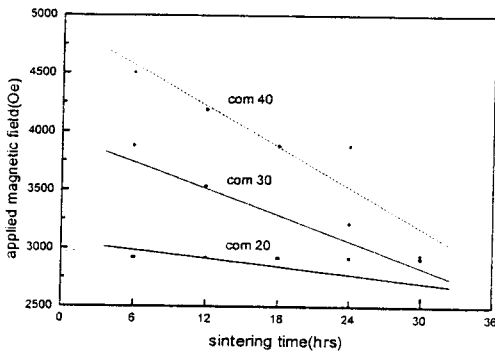


Fig. 7. Applied field for maximum magnetoelectric effect vs. sintering time.

한편, Fig. 7은 소결 시간이 증가함에 따라 최대 magnetoelectric 전압 계수 값을 나타내는 자기장 값이 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이는 자화 거동에서 살펴 보았듯이, 소결 시간이 증가하면 입자들이 크게 성장

하고, 보다 효율적으로 자화가 일어남에 따라, 자기 변형도 쉽게 일어나기 때문이다. 소결 시간 증가에 따라 PZT 입자들 사이에 얇은 Co-ferrite가 생성되어 전기적 관통과 일어나는 것은 이미 언급한 사실이다. 그러나, 이러한 얇은 부분을 통하여 Co-ferrite 입자 안에서의 응력 전달은 무시할 수 있다. 따라서, 응력 전달 측면에서, Co-ferrite 입자들은 소결 시간 증가에 따라 점차 고립되어 지는 것으로 간주되어야 하며, 주위에 PZT와 보다 많은 응력 교환을 하게 된다. 이로 인하여 Co-ferrite에 발생된 자기 변형은 PZT에 보다 효율적으로 전달되어 분극이 더욱 빨리 일어나기 때문인 것으로 추정된다.

### 3. 2 Co-ferrite 부피비의 영향

Fig. 6은 Co-ferrite 부피비가 증가함에 따라 최대 magnetoelectric 전압 계수 값이 증가함을 함께 보이고 있다. 이는 PZT에 전달되는 것이, Co-ferrite의 변형율(부피와 무관)이 아니고, 전체적인 변형(부피에 비례)이기 때문이다. 즉, Co-ferrite의 부피가 증가함에 따라 더욱 큰 변형이 발생하고, 이를 전달받은 PZT는 상대적으로 큰 변형율로 이를 수용하여야 한다. 따라서, 분극의 크기가 증가한다. 이는 Harshe의 이론과 일치한다.

한편, Fig. 7에서는 Co-ferrite 부피비가 증가함에 따라서 최대 magnetoelectric 전압 계수 값을 나타내는 자기장이 증가하고 있음을 보이고 있다. 이는 Co-ferrite에서 형성된 전체적 변형에 대한 PZT의 수용 능력으로 설명할 수 있다. 앞 문단에서 설명하였듯이, Co-ferrite의 부피가 증가함에 따라서 전체적 변형도 증가하므로 PZT에도 큰 변형이 전달될 것이 분명하지만, PZT는 고유의 기계적 특성에 의해 무한정의 변형을 수용할 수는 없을 것이 당연하다. 즉, PZT에 전달되는 인장 변형(Co-ferrite는 자화에 따라 압축 변형을 하므로, PZT에는 인장 변형이 유도됨)에 비례하여, PZT는 Co-ferrite에 이에 반하는 인장 응력을 발휘하게 된다(PZT 자신은 압축응력, Co-ferrite에는 인장응력을 발휘함). 특히 PZT의 부피비가 감소할수록, 즉 Co-ferrite의 부피비가 증가할수록, 동일한 자기장에서 이러한 반응은 크게 나타나며, 효율적인 magnetoelectric 효과를 지연시키므로, 최대 효과를 나타내는 자기장이 높아지게 된다.

## IV. 결 론

- 1)  $Co_{1.02}Fe_{1.98}O_4$ 와 PZT로 구성된 복합체를 제조하여, 이제까지 발표된 최대값보다 약 30% 높은 0.174 V/cmOe의 magnetoelectric 전압 계수 값을 얻었다.

- 2) magnetoelectric 전압 계수의 최대값은 소결 시간과 cobalt ferrite의 부피비가 증가함에 따라 증가하였다. 이는 cobalt ferrite에 유기되는 전체적 변형이 증가하여, PZT에 높은 변형율을 전과하기 때문으로 판단된다.
- 3) 소결 시간이 증가함에 따라 위 1)의 최대값을 나타내는 자기장은 낮아진다. 이는 입자 성장에 따라, cobalt ferrite와 PZT에 각각 자화와 분극이 보다 효율적으로 일어날 수 있기 때문이다.
- 4) Cobalt ferrite 부피 증가에 따라 위 1)의 최대값을 나타내는 자기장은 높아진다. 이는 cobalt ferrite로부터 큰 변형이 전과되지만, PZT는 변형율 증가에 따라 분극 효율이 점차 떨어지기 때문이다.

### 감사의 글

본 연구는 계면공학센터를 통한 과학재단의 지원에 의해 이루어졌습니다.

### 참고 문헌

- [ 1 ] D. N. Astrov, Sov. Phys. JETP **11**, 708 (1960).
- [ 2 ] Hiroyuki Tsujino, Kay Kohn, Solid State Comm. **83** (8), 639 (1992).
- [ 3 ] H. Wiegmann, A. G. M. Jansen, J. P. Rivera, H. Schmid, A. A. Stepanov, I. M. Vitebsky, Physica B, **204**, 292 (1995).
- [ 4 ] J. V. D. Boomgaard, D. R. Terrell, R. A. J.

- Born and H. F. I. Giller, J. Mater. Sci. **9**, 1705 (1974).
- [ 5 ] J. V. D. Boomgaard, A. M. J. G Van Run and J. V. Suchtelen, Ferroelectrics, **10**, 295 (1976).
- [ 6 ] J. V. D. Boomgaard, R. A. J. Born, J. Mater. Sci. **13**, 1538 (1978).
- [ 7 ] T. G. Lupeiko, I. B. Lopatina, I. V. Kozyrev, and L. A. Derbaremdiker, Inorganic Materials, **28**(3) 481 (1992).
- [ 8 ] Ce-Wen Nan, Fu-Sheng Jin, Phy. Rev. B, **48** (12), 8578 (1993).
- [ 9 ] Ce-Wen Nan, Phys. Rev. **50**, (9), 6082 (1994).
- [10] G. Harshe, J. P. Dougherty, and R. E. Newnham, Int. J. Appl. Electromagn. Mater. **4**, 161 (1993).
- [11] Jin H. Huang, Wen-Shyong Kuo, J. Appl. Phys. **81** (3), 1378 (1997).
- [12] Jonker, G. H., J. Phys. Chem. Solids **9**, 165 (1959); K. -H. Hellwege ed., Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III, Vol. 4, part b, Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds, Springer-Verlag, (1980) p 378.
- [13] B. D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley (1972) p 190.
- [14] H. T. Martirena and J. C. Burfoot, J. Phys. C : Solid State Phys. **7**, 3182 (1974).

## Magnetoelectric Effect in $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -PZT Composites

I. G. Choi\*, S. J. Kwon\*, S. H. Park\*\*, and Y. H. Jung\*\*

\* *Dept. Materials Sci. and Metallurgical Eng.*, \*\* *Dept. Physics,*

*Pohang University of Science and Technology*

*San 31, Hyoja-dong, Pohang 790-784, Korea*

(Received 29 November 1997, in final form 22 December 1997)

We have studied magnetoelectric effect with cobalt ferrite - $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  composites made by solid state reaction. The maximum magnetoelectric voltage coefficient,  $(dE/dH)_{\text{max}}$ , increased with longer sintering time and higher volume fraction of the cobalt ferrite. The magnetic field for  $(dE/dH)_{\text{max}}$  became lower with increasing the sintering time and decreasing the volume fraction of the cobalt ferrite. The phenomena were explained in terms of grain size change, mechanical coupling efficiency, easiness of magnetization and polarization. We obtained the highest magnetoelectric voltage coefficient of  $0.174\text{V}/\text{cm}\cdot\text{Oe}$ , which is about 30 % higher than the best value reported.