

## PbTiO<sub>3</sub>型ペロブスカイト化合物BiCoO<sub>3</sub>の高圧下生成、融解、結晶化 その場観察

In-situ observation of the formation, melting and the crystallization of a  
PbTiO<sub>3</sub>-type perovskite BiCoO<sub>3</sub>

東 正樹<sup>1)</sup>

齊藤 高志

Masaki AZUMA

Takashi SAITO

京都大学化学研究所

高圧下で合成されるペロブスカイトBiCoO<sub>3</sub>は、非鉛強誘電・圧電材料の候補物質として注目されている。単結晶の育成を目指し、高圧水熱条件下での生成、融解、結晶化を観察した。

キーワード：非鉛強誘電・圧電材料

### 1. 目的

圧電体は、インクジェットプリンターやセンサー、自動車のショックアブソーバーなど、様々に使われて我々の生活を支えている。しかし、最も高性能で広く使われている、PZTとよばれるPb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>は環境に有害な鉛を含むため、非鉛の圧電材料の探索が世界中で盛んに行われている。PZTは正方晶のPbTiO<sub>3</sub>と菱面体晶のPbZrO<sub>3</sub>の固溶体で、その相境界近傍はリラクサーと呼ばれ、構造の不安定性から巨大な圧電応答を示す。

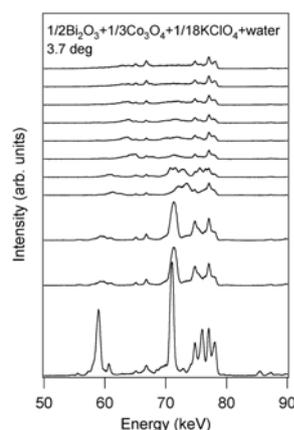
我々が発見したBiCoO<sub>3</sub>は、Fig. 1 に示すようにPbTiO<sub>3</sub>型構造の酸化物である。ここではd<sub>6</sub>の電子配置を持つCo<sup>3+</sup>が、t<sub>2g</sub>軌道の縮退を融くためにCoO<sub>6</sub>八面体を大きく歪ませており、その結果として巨大な強誘電歪みが生じている。構造解析から期待される誘電分極は120 μC/cm<sup>2</sup>と、PbTiO<sub>3</sub>の2倍近くに達する。しかしながら、この物質の合成には約6GPaの高圧が必要なため、分極測定に必要な単結晶試料が得られていない。結晶育成の条件を探るため、高圧・高温水熱条件下での粉末X線回折実験を行った。

### 2. 方法

試料は1/2Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1/3Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+1/18KClO<sub>4</sub>に10wt%の水を加えた物で、これを白金カプセルに封入、パイロフィライト性の高圧セルに組み込み、BL14B1のSMAP-2に先端15mmのアンビルトップを装着して加圧した。測定は白色光モードで行い、2θは3.7°に固定した。

### 3. 研究成果

実験結果を右図に示す。5.5GPa 600°Cでペロブスカイト相が生成していることがわかる。正方晶ではなく、立方晶なのは、圧力下では立方晶への転移が起こるためである。また、660°Cではビスマス、そして遮蔽材の鉛からの特性X線以外のピークが消失し、試料が融解している様子が見られる。



### 4. 結論・考察

このように、水熱条件が結晶育成に有用であることが示唆されたので、今後実験室系で単結晶育成の実証を行いたい。

### 5. 引用(参照)文献等

Neutron Powder Diffraction Study on the Crystal and Magnetic Structures of BiCoO<sub>3</sub>, A. A. Belik *et al.*, *Chem. Mater.*, **18**, 3 (2006) 798-803.