



# 負熱膨張を示すアパタイト型化合物の構造解析

朝倉 博行, 岡 研吾  
近畿大学

キーワード：負熱膨張, アパタイト, リートベルト解析, 構造相転移

## 1. 背景と研究目的

温度変化に対して物質の体積が変化する熱膨張は、普遍的な現象である。熱膨張は、界面接合における熱応力や、高度に微細化された産業における位置ずれの問題などを引き起こすため、それらを制御する技術が求められている。熱膨張を制御する技術の一つとして、温めると縮む負熱膨張を示す材料が期待されている。申請者らは、過去にアパタイト型化合物  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$  において、常誘電相から反強誘電相へと変化する際の体積変化が負熱膨張として観測されることを発見した<sup>1</sup>。しかし、この現象は 150 K 以下の低温で起こるため、実用的とは言いがたい。そこで、 $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$  における F を同じハロゲンである Cl と I で置換し、負熱膨張を示す相転移より高温の温度領域へとシフトさせることを着想した。本研究課題では、放射光粉末 X 線回折法を用いて、アパタイト型化合物の構造相転移挙動を評価することを目的として実験を行った。

## 2. 実験内容

$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$  の F サイトを、Cl もしくは I で置換した  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$  および  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}_{0.9}\text{I}_{0.1}$  を測定試料として用意した。これらの粉末を、直径 0.2 mm のリンデマンガラスキャピラリーに封入し、BL5S2 ビームラインにて、波長 1 Å の放射光を用いて、123~450 K の温度範囲で粉末回折測定を行った。

## 3. 結果および考察

Fig. 1 に、 $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$  の放射光粉末 X 線回折(SXRD)パターンの温度変化を示す。 $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$  と同様の構造相転移挙動が確認されたが、構造相転移を示す超格子反射は、260-280 K までの高温で消失が確認され、さらに、構造相転移が起こる温度領域が広がっているような傾向が見られた。これは、当初の狙い通り、元素置換により、構造相転移温度が  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$  の 150 K から上昇したことを示す結果である。また、I で置換した試料においても、同様に転移温度が上昇する傾向が見られた。

$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$  の構造相転移は、アパタイト型構造における F の c 軸方向に対する変位が反平行（低温反強誘電相）から、ランダム（高温常誘電相）に変化することによって由来する。構造中で、F は 6 つの Pb に配位されているため、Pb とハロゲンの相互作用が構造相転移に大きな影響を与えていると考えられる。F を他のハロゲンで置換することにより、相転移挙動が変化したのは、この仮説を支持する結果である。追って解析を行い、構造相転移と負熱膨張挙動の変化を詳細に調べていく。

## 4. 参考文献

1. K. Oka *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2022, **61**, 12552-12558.

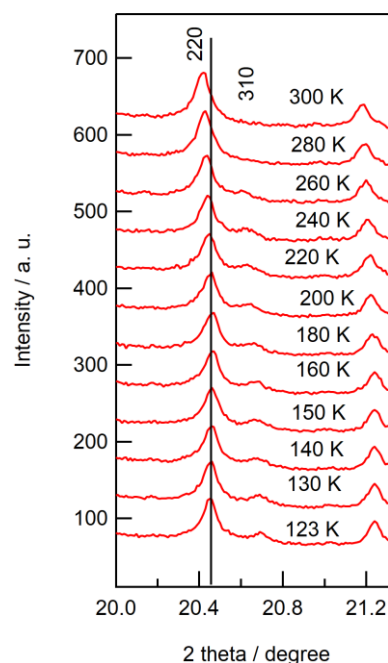


Fig. 1  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$  の SXRD パターン温度変化。構造相転移を示す超格子反射が 260-280 K の間で消失している。