

# 物質のデバイ温度

稲場 秀明\*, 山本 敏博\*

## Debye Temperature of Materials

Hideaki Inaba\* and Toshihiro Yamamoto\*

The determination of the Debye temperature for a material is thought to include some ambiguity, since the Debye temperature is dependent on temperature and the method of the measurement. At the limit to 0 K, however, the Debye approximation of an elastic continuum becomes valid for real crystals and the Debye temperatures obtained from the low temperature heat capacity, the elastic constant and the neutron inelastic scattering become in good agreement. Various methods to determine the Debye temperature, and the temperature and composition dependences of the Debye temperature have been reviewed. Correlations between the Debye temperature and physical properties of materials such as isothermal compressibility, melting point, diffusion constant, thermal expansion coefficient and heat of formation have been discussed using the data of various materials.

### 1. はじめに

デバイモデルは1912年に提出されて以来、いろいろの物質における測定、理論的検討がなされ、1941年に、Blackman<sup>1)</sup>の総説が出される頃までに、その格子力学上の位置付けがほぼ確立したと言って良い。にもかかわらず今日ここにデバイ温度に関する総説をあえて書く理由として、デバイ温度に関連した測定が最近数多く現れてきたこと、及び測定される物質が広がってきたことなどが挙げられる。そのことは、単に数多くのデータを整理するというに止まらず以下のような検討を必要とすると思われる。①デバイモデルでは、結晶を連続弾性体と近似しているが、実在結晶では振動数分布が複雑な形をしているため、これにデバイモデルを適用すると、デバイ温度に温度依存性を生ずる。最近、中性子非弾性散乱及び低温熱容量データからの正確な格子熱容量の評価よりデバイ温度の温度依存性のデータが数多く得られているので、これらの最近のデータを基にした各物質のデバイ温度の温度依存性の比較検討。②デバイ温度の決定法として、最近メスbauer吸収スペクトル、核磁気

共鳴散乱等の新しい測定がなされているが、これらの測定法と従来の測定法との比較検討。③デバイ温度の各種物質での測定例の増加と相俟って、最近、熱膨張係数、生成熱、拡散定数等の物性値との相関性が議論されている。これらの相関性の理論的・実験的検討。④ある物質の熱容量の解析をする時など、その物質のデバイ温度のデータを必要とするが、それが無い時のデバイ温度の推定法。— これらを検討し、デバイ温度を統一的に把握することが必要だと考える次第である。

### 2. デバイ温度の定義

#### 2.1 格子熱容量<sup>2)</sup>

フォノンの調和項のエネルギー  $E$  は、次式で与えられる。

$$E = \sum_{qj} \frac{\hbar \omega_{qj}}{\exp(\hbar \omega_{qj}/kT) - 1} \quad (1)$$

ここで、 $k$  はボルツマン定数、 $\omega$  はフォノンの振動数、 $q$  は波数、 $j$  は格子振動の分枝、 $\hbar = h/2\pi$ 、 $h$  はプランク定数を表す。従って、格子熱容量  $C_l$  は、

$$C_l = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = k \sum_{qj} E(\hbar \omega_{qj}/kT) \quad (2)$$

で表わされる。ここで  $E(x)$  は、

$$E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (3)$$

\*名古屋大学工学部原子核工学科：名古屋市千種区不老町 464

Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464 Japan

で与えられる。(2)式の各分枝に対する $q$ の総和を $\omega$ の総和に書き換えるため状態密度関数 $g_j(\omega)$ を用いると、(2)式は、

$$C_l = k \sum_j \int E(\hbar\omega/kT) g_j(\omega) d\omega \\ = k \int E(\hbar\omega/kT) g(\omega) d\omega \quad (4)$$

と表わされる。ここで $g(\omega)$ は $g_j(\omega)$ の各分枝の和であり、

$$g_j(\omega) = \frac{NV}{8\pi^3} \iint \frac{dS}{|\text{grad}_q \omega_{qj}|} \quad (5)$$

となる。ここで、積分は $q$ -空間で行ない、 $V$ は単位胞の体積、 $N$ は結晶の原子数、ベクトル $\text{grad}_q \omega_{qj}$ は、 $\omega$ と $q$ との間の関係(分散関係)より得られる。

## 2.2 アインシュタインモデル<sup>2)</sup>

アインシュタインモデルでは、 $N$ 個の原子から成る結晶を、同一の振動数を持つ $3N$ 個の調和振動子より成ると考える。振動数が一定不変であるから $d\omega/dq=0$ で、(5)式の積分の中の分母が0となり、

$$g(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E) \quad (6)$$

となる。ここで、 $\delta$ はデルタ関数、 $\omega_E$ は仮定された調和振動子の振動数である。(6)を(4)に代入して、

$$C_l = 3NkE(\theta_E/T) \quad (7)$$

となる。 $\theta_E$ はアインシュタイン特性温度と呼ばれ、 $\theta_E = (\hbar/k)\omega_E$ の式で定義される。このモデルでは、低温熱容量の温度依存性は、(3)式より分るように、 $\exp(-\theta_E/T)$ に依存し、 $T^3$ に比例するという実験事実は説明できない。

## 2.3 デバイモデル<sup>2)</sup>

アインシュタインモデルでは、結晶中の原子は全て同一の振動数で振動すると仮定したが、これは固体中の音波の振動数が低周波( $\sim 0$ )から高周波(赤外線領域)までにわたっている事実と矛盾する。このように結晶固体の振動数はほとんど連続スペクトルとなるので、デバイは、結晶を連続弾性体で近似し、更に、振動数には上限があるという仮定を設けた。連続弾性体では音速 $c_j$ は各進行方向により一定で、分散関係は、

$$\omega_{qj} = c_j q \quad (8)$$

と表わせる。音波には、縦波 $c_{l1}$ 、 $c_{l2}$ 、横波 $c_l$ があるので、それを考慮して状態密度 $g(\omega)$ は、

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{1}{c_{l1}^3} + \frac{1}{c_{l2}^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \omega^2 = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{3}{c_m^3} \omega^2 \quad (9)$$

と表わせる。ここで、 $c_m$ は実効的音速である。ここで、最高振動数を $\omega_D$ とすれば、それは、

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N \quad (10)$$

より決められ、

$$\omega_D^3 = \frac{6\pi^2 N c_m^3}{V} \quad (11)$$

となる。したがって、 $C_l$ は(4)式より、

$$C_l = 3Nk \cdot 3(T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2 E(x) dx \\ = 3NkD(\theta_D/T) \quad (12)$$

となる。ここで、 $\theta_D$ はデバイ温度と呼ばれ、 $\theta_D = (\hbar/k)\omega_D$ で定義される。(12)式の積分は、 $T \rightarrow 0$ の極限では $4/15\pi^4$ であるので、

$$C_l = \frac{12}{5} \pi^4 Nk (T/\theta_D)^3 \quad (13)$$

となり、 $T^3$ に比例する低温熱容量の挙動と合致する。

## 3. デバイ温度の温度依存性及び組成依存性

### 3.1 実在格子の振動数分布とデバイ温度の温度依存性

デバイモデルでは、状態密度 $g(\omega)$ は、(9)式にあるように $\omega^2$ に比例するが、実在格子では、Fig.1にNiの例<sup>3)</sup>を示すようにそれは $\omega$ が0付近だけで成立し、 $\omega$ の増大と共に複雑な形となる。このことは、デバイモデルは絶対零度の極く近傍では成立するが温度の上昇と共にモデルが合わなくなることに対応する。実在格子の格子

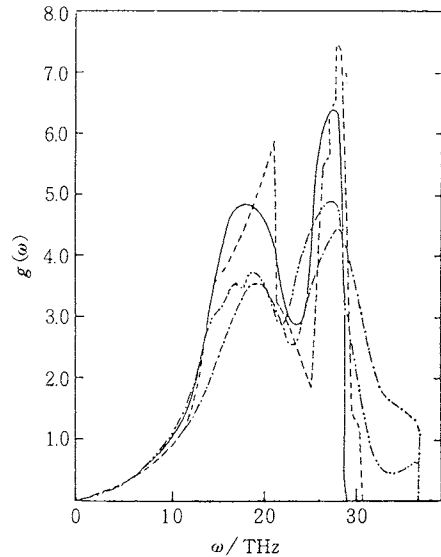


Fig. 1. Frequency spectrum of Nickel<sup>3)</sup>. A solid line represents a theoretical model and other lines represent experimental data by various authors obtained from neutron inelastic scattering.

熱容量  $C_V$  は、Fig. 1 に示されるような振動数分布  $g(\omega)$  より (4) 式を用いて得られることになる。一方、このようにして得られた実在結晶の格子熱容量  $C_V$  を (12) 式のデバイモデルにあてはめると、Fig. 2 に Ni の例<sup>3)</sup> を示すように、デバイ温度  $\theta_D$  が温度の関数として得られることになる。 $\theta_D$  の温度依存性の一般的特徴としては、はじめに  $\theta_D$  は絶対零度付近から  $T$  の増加と共に減少し、その後の挙動は次の三つに分類される<sup>4)</sup>。① 単調減少して一定値に近づく。② 一旦減少して最小値を示した後増大して一定値に近づく。③ 減少から最小値を示した後増大し、再び減少して最大値を示した後一定値に近づく。このうち、①、② が一般的であり、③ の例としては、わずかに KBr, Be そして、Fig. 2 で示した Ni がある。金属は一般的に温度依存性が少なく  $\pm 10\%$  以内の変動に収まっているものが多いが、六方晶系の Mg, Zn, Cd など

では比較的温度依存性が大きい。Fig. 3 に示すように  $\alpha$ -Fe, W, Mo<sup>5)</sup> では①の型の依存性を示し、アルカリ金属<sup>5)</sup> では、②の型の依存性を示す。C (diamond), Si<sup>6)</sup>, Ge<sup>6)</sup>, Sn (灰色) などの共有性結晶は②の型の依存性を示し、温度依存性は原子番号と共に増す傾向にある。酸化物では、NiO<sup>7)</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>8)</sup>, VO<sub>2</sub><sup>8)</sup>, CrO<sub>2</sub><sup>8)</sup>, CeO<sub>2</sub><sup>9)</sup>, UO<sub>3</sub><sup>9)</sup> などは②の型の依存性を示す。一般に、酸化物では温度依存性が大きい。NiO の中性子非弾性散乱から得られた状態密度を Fig. 4 (a) に、デバイ温度の温度依存性を Fig. 4 (b) に示す。(b) における 60 K 付近の底の深い最小は、(a) に於ける 18 THz 付近の状態密度のピークを強く反映しているものと思われる。このように化合物では、光学的分枝の寄与が大きく影響するため、デバイモデルからの逸脱が大きくなると考えられる。光学的分枝の寄与を考慮して、状態密度をデバイ項とアインシ

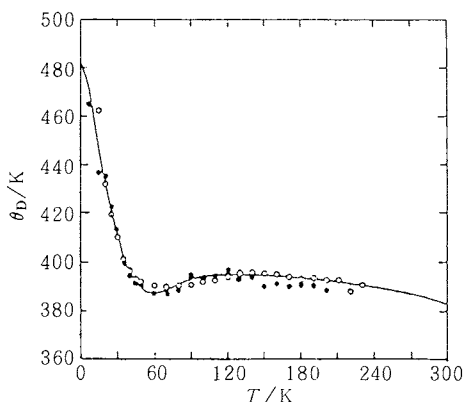


Fig. 2. Debye temperature of nickel as a function of temperature<sup>3)</sup>. — model calculation, ○, ● experimental data

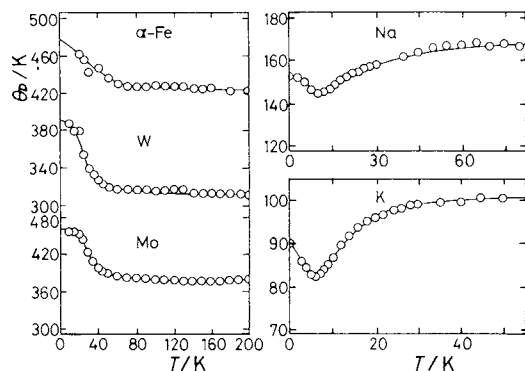


Fig. 3. Debye temperatures of  $\alpha$ -Fe, W, Mo (type ①) and Na and K (type ②) as a function of temperature.

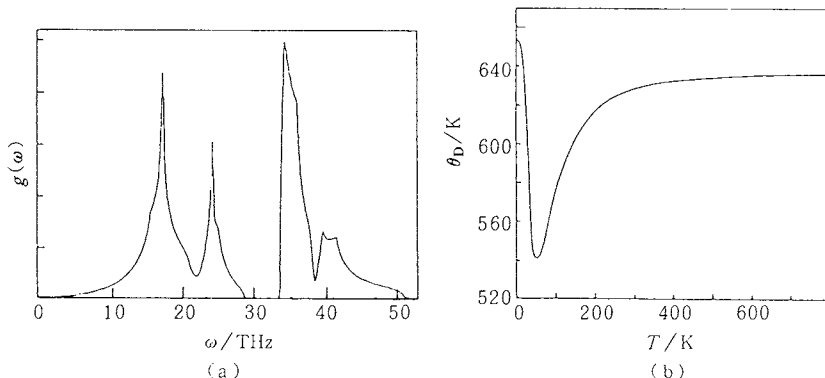


Fig. 4. a) Phonon density of states of NiO calculated from neutron inelastic scattering<sup>7)</sup>.  
b) Debye temperature of NiO as a function of temperature obtained from the phonon density of states shown in (a)<sup>7)</sup>.

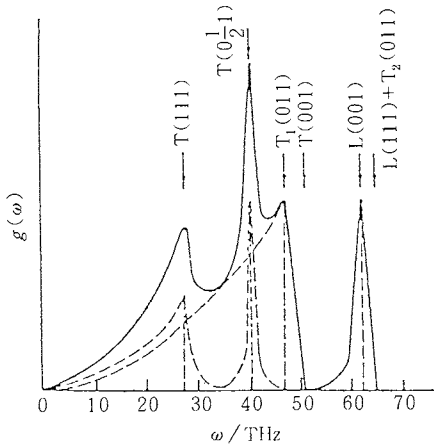


Fig. 5. Phonon density of states of  $MgAl_2O_4$  as simulated by a sum of Debye and Einstein terms (schematic)<sup>10)</sup>.

ユタイン項の和で近似することがよく行なわれる。Fig. 5<sup>10)</sup>は、スピネル ( $MgAl_2O_4$ ) の状態密度がデバイ項とアインシュタイン項の和から成る様子を示したものである。これに対応して、格子熱容量  $C_l$  は、 $D$  をデバイ、 $E$  をアインシュタイン関数として、

$$C_l = 2E(995/T) + 2D(756.5/T) + 2E(654/T) + D(441.5/T) \quad (14)$$

で表わされるが、これは低温熱容量より得られた値とよく一致している。

今まで見てきたように、デバイ温度は高温では絶対零度付近で求められる値と若干違った一定値に収束することが分った。この高温でのデバイ温度に対応していると考えられるが、これとは異なった導出から得られる高温極限でのデバイ温度、高温デバイ温度  $\theta_\infty$  と呼ばれるものがあり以下のように定義される<sup>11)</sup>。高温では調和振動による熱容量の寄与は、近似的に、

$$C_{lh} = 3Nk \left( 1 - \frac{h^2 \bar{\omega}^2}{12 k^2 T^2} \right) \quad (15)$$

で与えられる。ここで  $\bar{\omega}^2$  は状態密度による  $\omega^2$  の平均である。デバイモデルではこの平均は、 $\bar{\omega}^2 = 3/5 \omega_D^2$  であるので、 $C_{lh}$  は、

$$C_{lh} = 3Nk \left( 1 - \frac{1}{20} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^2 \frac{\bar{\omega}^2}{\omega_D^2} \right) \quad (16)$$

となる。ここで、

$$\theta_\infty^2 = (\bar{\omega}^2 / \omega_D^2) \theta_D^2 \quad (17)$$

と定義すれば、 $C_{lh}$  は、

$$C_{lh} = 3Nk \left( 1 - \frac{1}{20} \left( \frac{\theta_\infty}{T} \right)^2 \right) \quad (18)$$

となる。高温デバイ温度は、高温での実効的デバイ温度と見なされ、高温熱容量の解析に用いられている<sup>12)</sup>。

### 3.2 合金系におけるデバイ温度の組成依存性

合金系や化合物などで、デバイ温度のデータがない時に、デバイ温度の組成依存性を予測する方法があれば便利なのは言うまでもない。合金系のデバイ温度の組成依存性については、Mitraら<sup>13)</sup>が様々な式を紹介しているが、ここでは主なもののみを挙げておく。熱容量の組成依存性に関するKopp-Neumann則より、AB合金のデバイ温度は、A成分が  $p$ 、B成分が  $q$  の割合で存在すると、低温熱容量に関する(13)式より、

$$\frac{1}{\theta_{AB}^3} = \frac{p}{\theta_A^3} + \frac{q}{\theta_B^3} \quad (19)$$

が成立する。また高温熱容量に関する(18)式より、

$$\theta_{AB}^2 = p\theta_A^2 + q\theta_B^2 \quad (20)$$

が成立する。さらにMitraら<sup>13)</sup>は、体積弾性率によりデバイ温度を評価する方法から出発し、体積弾性率に依存する力の定数を第1隣接原子まで求めて次式を得た。

$$\begin{aligned} \theta_{AB}^2(pq) = & \left( \frac{M_A}{M_{AB}(pq)} \theta_A^2 + \frac{M_B}{M_{AB}(pq)} \theta_B^2 - \frac{2M_{AB}}{M_{AB}(pq)} \theta_{AB}^2 \right) p^2 \\ & + 2 \left( \frac{M_{AB}}{M_{AB}(pq)} \theta_{AB}^2 - \frac{M_B}{M_{AB}(pq)} \theta_B^2 \right) p \\ & + \frac{M_B}{M_{AB}(pq)} \theta_B^2 \end{aligned} \quad (21)$$

ここで、 $M_{AB}(pq) = pM_A + qM_B$ 、 $\theta_{AB}$  は質量  $M_{AB}$  を持った仮想的な原子のデバイ温度である。Cu-Ni合金のデバイ温度の組成依存性の実測値とこれらのモデルの計算値を比較したものをFig. 6に示す。(19)と(21)式のモデルが実測値と比較的良好に合っていることが分る。Samantaryら<sup>14)</sup>は、(21)式のモデルを組成変化により結晶構造も変わる場合、及び長距離秩序度が変化する場合にまで拡張したが、それがどこまで適用できるかについての検証は未だなされていない。置換型合金の場合、Cu-Ni<sup>13)</sup>、Au-Cu<sup>15)</sup>などの全域固溶体ではデバイ温度

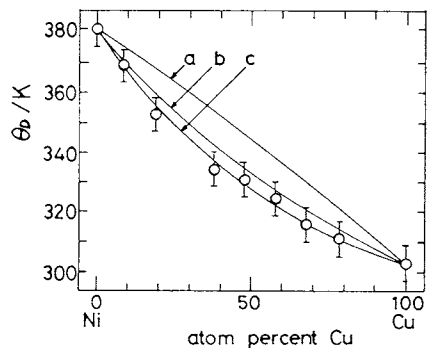


Fig. 6. Debye temperatures of Cu-Ni alloys<sup>14)</sup>. (a) the model according to equation (20), (b) equation (21), (c) equation (22).

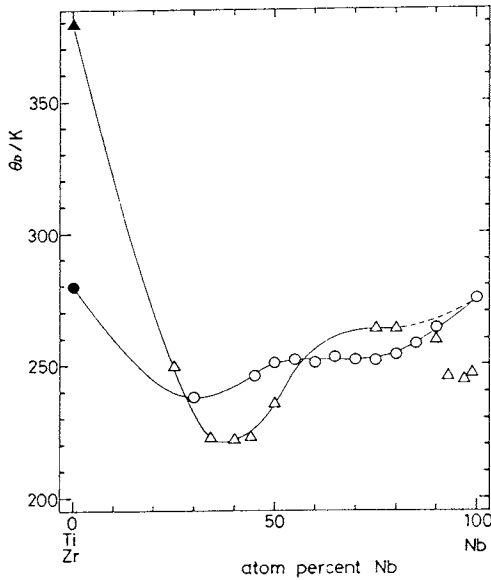


Fig. 7. Debye temperatures of Nb-Ti and Nb-Zr alloys.

△: ref. 18), ▲: AIP Physics Handbook  
○: ref. 19), ●: calculated from the elastic constants<sup>31)</sup>

は滑らかに変化する。遷移金属間の合金では、Ti-Zr<sup>16)</sup>, Ti-Hf<sup>16)</sup>, V-Nb<sup>17)</sup>, Nb-Ta<sup>17)</sup>などのように同族間の合金では、デバイ温度は滑らかに変化し、(19)又は(21)式の適用が可能と思われるが、Fig. 7 に一部を示すように、Nb-Ti<sup>18)</sup>, Zr-Nb<sup>19)</sup>, Ta-W<sup>20)</sup>, Nb-Mo<sup>20)</sup>のような異なる族間の合金では、極大極小を生ずるなどの異常な挙動を示す。これは組成により相変化が生ずるためと考えられる。次に、金属の格子間にH, C, Oなどの軽元素が侵入する侵入型合金のデバイ温度の組成依存性について述べる。遷移元素の水素化物の組成依存性のデータ<sup>21~23)</sup>をFig.8に示す。いずれの水素化物もデバイ温度は水素含量の増加と共に上昇しているが、これは水素化と共に硬度が増すことと対応している。二相共存領域でのデバイ温度の変化は滑らかであるが、相の変化と共に異常が現われている。Fig. 8 には相図から予想される相が示してある。NiH<sub>x</sub><sup>24)</sup>ではxと共にデバイ温度が直線的に減少し、xが0~0.2までと、0.3~0.8までとは直線の傾きが違っている。炭化物の場合のデバイ温度の組成依存性については、VC<sub>x</sub><sup>25)</sup>, NbC<sub>x</sub><sup>26)</sup>, TaC<sub>x</sub><sup>26)</sup>の例をFig. 9に示す。いずれもxが0.7~1.0の間では同一相であるので、(19)式に従うように滑らかに変化しているが、x=0, 0.5では構造が違うことを反映して、必ずしも滑らかな変化とはならない。NbC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub><sup>27)</sup>, ThC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub><sup>28)</sup>, UC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub><sup>29)</sup>のデバイ温度の組成依存性はxと共に滑ら

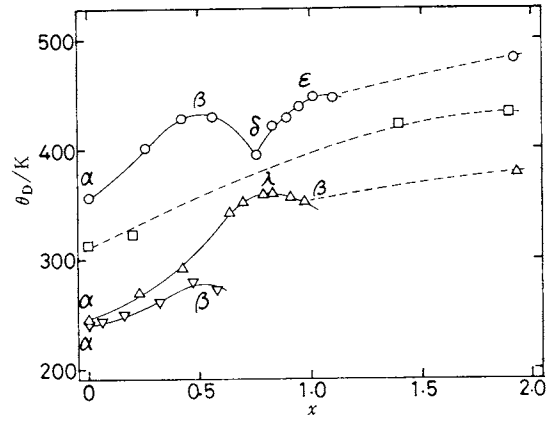


Fig. 8. Debye temperatures of hydrides as a function of hydrogen content x.

○: VH<sub>x</sub><sup>21)</sup>, △: NbH<sub>x</sub><sup>21)</sup>, ▽: TaH<sub>x</sub><sup>22)</sup>, □: V<sub>3</sub>GaH<sub>x</sub><sup>23)</sup>  
α, β, δ, ε, λ marked in the figure show the phases of hydrides.

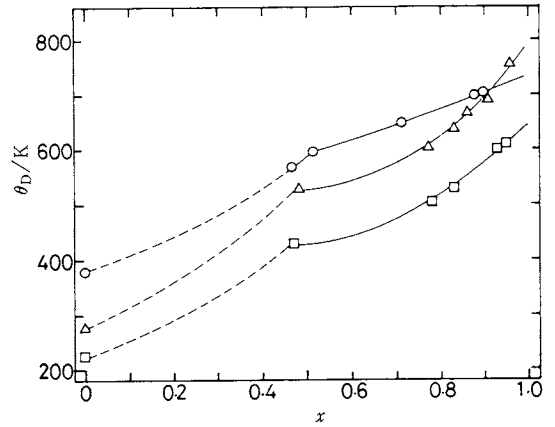


Fig. 9. Debye temperatures of carbides as a function of carbon content x.

○: VC<sub>x</sub><sup>25)</sup>, △: NbC<sub>x</sub><sup>26)</sup>, □: TaC<sub>x</sub><sup>26)</sup>

かな変化をしている。VO<sub>x</sub><sup>30)</sup>, ZrO<sub>x</sub><sup>31)</sup>については、筆者らが弾性定数などのデータを基に計算した結果、VO<sub>x</sub>についてはxが0.2付近まで、ZrO<sub>x</sub>については0.3付近までデバイ温度がxと共に直線的に増加した。この傾向は硬度の増加と良く対応している。Romanovskis<sup>32)</sup>は、KBr<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub>, NaBr<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub>などのアルカリハライドでは、xの変化に対し、デバイ温度は(19)式で記述されることを示した。しかし、K<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>F<sup>33)</sup>, K<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>I<sup>33)</sup>では(19)式からのずれを生ずる。

#### 4. デバイ温度の決定法

デバイ温度は格子振動を記述するパラメータであると

考えられる。したがって格子振動に関連した物理現象の観測によりデバイ温度を決定することができる。ここでは、デバイ温度を決定する際の物理的意味に従って分類する。

#### 4.1 格子振動のエネルギー(低温熱容量)

低温熱容量がデバイモデルに従えば、(13)式にあるように $T^3$ に比例することを利用してデバイ温度が決定できる。一般に、測定される熱容量 $C_p$ は、

$$C_p = C_{lh} + C_{la} + C_d + C_e + C_m + C_{sh} + \dots \quad (22)$$

と表わせる。ここで、 $C_{lh}$ は格子振動調和項で(13)式で与えられ、 $C_{la}$ : 格子振動非調和項、 $C_d$ : 膨張項、 $C_e$ : 伝導電子項、 $C_m$ : 磁気項、 $C_{sh}$ : ショットキー項である。このうち $C_{la}$ 、 $C_d$ 、 $C_e$ は第1近似では $T$ に比例するので、それ以外の項が無視できれば、

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 \quad (23)$$

となり、 $C_p/T$ と $T^2$ のグラフの傾きからデバイ温度が得られる。但し、強磁性体では $T^{3/2}$ 、反強磁性体では $T^3$ 、ショットキー熱容量は低温では $\exp(-E/RT)$ の依存性を持ち、超伝導物質では、超伝導転移に基づく熱容量異常があるのでそれらの寄与を除く必要がある。ここで侵入型化合物(炭化物、窒化物、水素化合物等)のデバイ温度を低温熱容量より求める場合、以下の点に注意しておく必要がある。(23)式のプロットよりデバイ温度は、

$$\theta_D = ((12/5)\pi^4 R(n/\beta))^{1/3} \quad (24)$$

と求められる。ここで、 $\beta$ は(23)式の係数で1モル当りの値、 $n$ は1モルとみなした分子中に含まれる原子数である。一般の合金や酸化物等では混同はないが、侵入型化合物では侵入原子を無視して $n$ を計算している。一方弾性定数を測定している研究者は $n$ を侵入原子を含めて(例えば $VC_x$ の場合 $n$ は1ではなく $1+x$ として)計算している。このため炭化物、窒化物では、熱容量から得られるデバイ温度と弾性定数から得られるデバイ温度とはかなり異なっていた。しかし、Changら<sup>34)</sup>は、1971年に、格子振動の状態は金属間のみではなく、金属-侵入原子間の結合によっても決まるとし、(24)式の $n$ に全原子数をあてはめた。これにより、熱容量から求めた値と、弾性定数より求めた値とは若干の例外を除いてほぼ一致した。但し、水素化合物では、金属との質量比が大き過ぎるため無視されている。本総説(3.2節)でも、炭窒化物中の炭素、窒素は無視せず、水素化合物中の水素は無視している。

#### 4.2 格子振動スペクトル(中性子非弾性散乱)

前述したように、格子振動の状態密度はFig. 1, 4(a)などに示すように複雑な形をしている。しかし、極低温では高エネルギーに励起されるフォノンの寄与は無視で

き低振動数領域の状態密度にはほぼ支配される。中性子非弾性散乱スペクトルより得られた状態密度の低振動数領域では連続体近似が成立して、 $g(\omega)$ が $\omega^2$ に比例し、その比例係数から(9)、(11)式を用いてデバイ温度が計算される。さらに一般には、中性子非弾性散乱スペクトルから(5)式を用いて $g(\omega)$ が求まるので、(4)式を用いて格子熱容量を求め、これを各温度毎にデバイ関数にフィットしてデバイ温度が得られる。最近測定された中性子非弾性散乱の実験結果を列挙すると、Ni<sup>3)</sup>、アルカリ金属及び $\alpha$ -Fe、Mo、W<sup>5)</sup>、SiとGe<sup>6)</sup>、NiO<sup>7)</sup>、ハロゲン化アルカリ<sup>35)</sup>、Mg<sup>36)</sup>、UO<sub>2</sub><sup>37)</sup>などがある。

#### 4.3 格子振動の伝播速度(音速、弾性定数、弾性率)

デバイ理論の仮定である直線分散関係(8)式は、実在結晶では低振動数の極限で成り立つ。このとき、

$$\theta_D = \left(\frac{h}{k}\right) \left(\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{N}{V}\right)^{1/3} c_m \quad (25)$$

となる。したがって、何らかの方法で実効音速 $c_m$ が求められれば $\theta_D$ が決定できることになる。 $c_m$ は波数空間の方位についての平均であり、

$$c_m = \left(\frac{1}{3} \int \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{1}{c_{t1}^3} + \frac{1}{c_{t2}^3}\right) \frac{dQ}{4\pi}\right)^{-1/3} \\ = \left(\frac{1}{12\pi} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \left(\sum_i \frac{\sin\theta}{c_i^3(\theta, \varphi)}\right)^{-1/3} \quad (26)$$

と変形される。ここで $i$ は偏波方向を示し、 $c_i$ は $i$ 番目の音速である。 $c_i$ は弾性定数より定まる係数を持つクリストフェル方程式と呼ばれる固有値方程式を解けば良い。各結晶構造別に計算方法がAlers<sup>38)</sup>によってまとめられている。単結晶体の音速測定より各偏波方向の音速及び弾性定数が得られ、(25)、(26)式よりデバイ温度が得られる。多結晶体では平均音速が得られると考えられるのでそれより $\theta_D$ が求まる。また結晶が弾性等方体であると近似することにより、ヤング率 $E$ 、剛性率 $G$ から音速を見積ることができる。弾性論によれば<sup>39)</sup>、 $\rho$ を密度として、

$$c_l = \left(\frac{G}{\rho} \left(\frac{4G-E}{3G-E}\right)\right)^{1/2}, \quad c_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2} \quad (27)$$

という関係が成立つので、これらを(25)式に入れ、

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{9N}{4\pi V}\right)^{1/3} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right)^{-1/3} \quad (28)$$

が得られる。但し、ここで近似的に $c_{t1} = c_{t2} = c_t$ としている。

#### 4.4 格子振動の振幅(X(中性子、電子)線回折、メスバウアー効果、核共鳴散乱)

この方法は、原子の振動の振幅の2乗平均、即ちデバイワラー因子からデバイ温度を決定する方法である。

## 4.4.1 X (中性子, 電子)線回折

X線の積分強度  $I$  は, 熱振動と共に減少し,

$$I = I_0 \exp(-2M) \quad (29)$$

ここで  $M$  はデバイワラー因子で,

$$M = 8\pi^2 \overline{u^2} (\sin^2 \varphi / \lambda^2) \quad (30)$$

$\overline{u^2}$  は反射面に垂直な熱振動による原子変位の2乗平均であり,  $\varphi$  は回折角,  $\lambda$  はX線の波長である。格子振動の状態密度がデバイモデルに従う場合は<sup>40)</sup>,

$$M = \left(\frac{6\hbar^2}{m}\right) \left(\frac{1}{k\theta_D}\right) \left(\frac{\sin^2 \varphi}{\lambda}\right)^2 \left(\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{\exp(x)-1} + 1/4\right) \quad (31)$$

となる。1/4の項は零点振動の寄与で, 高温では無視でき,

$$M = \left(\frac{6kT}{m}\right) \left(\frac{\sin^2 \varphi}{\lambda}\right)^2 \frac{\hbar^2}{k^2 \theta_{XR}^2} \quad (32)$$

となる。ここで  $\theta_{XR}$  は,

$$\frac{1}{\theta_{XR}^2} = \frac{k^2}{3\hbar^2} \cdot \frac{\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega}{\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega} \quad (33)$$

と表わされ, 高温デバイ温度に対応すると考えられ, 状態密度より計算できるが, 低温熱容量や弾性定数より得られる値との一致は良くない。一般には, 零点振動は無視できないので, 二つの温度で  $M$  を求め比をとることによりデバイ温度が求められる。一般に, X線回折から得られるデバイ温度は, 熱容量から得られるそれより低く出る。Ni, Cr, Fe, Mo, W<sup>40)</sup> では, X線回折より得られたデバイ温度は, 10~20%程度低く得られている。稲垣ら<sup>41)</sup> は, デバイワラー因子を, 温度に依存しない静的(原子の静的変位などの)寄与と, 温度に依存する熱振動による寄与とを分離して評価した。彼らは, PbS結晶ではこの処理により, 熱容量及び弾性定数から得られた値にはほぼ一致した値を得ている。中性子回折, 電子線回折の場合もデバイ温度の求め方は同様である。

4.4.2 メスバウアー効果<sup>42)</sup>

メスバウアー効果の無反跳分率  $f$  は, メスバウアー核の振動状態に依存しており,

$$f = \exp(-4\pi^2/\lambda^2) \overline{u^2} \quad (34)$$

となる。ここで  $\lambda$  は  $\gamma$  線の波長である。原子の振動をデバイ近似で表わすと,

$$f = \exp\left(-\frac{3R}{2k\theta_D} \left(1 + 4\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{\exp(x)-1}\right)\right) \quad (35)$$

となる。ここで,  $R = E_\gamma^2/2mc^2$  ( $c$ : 光速) で質量  $m$  の原子からの  $\gamma$  線放射の際の反跳エネルギーである。  $f$  は実験的には吸収スペクトルの線幅又は, 面積強度より決定される。メスバウアー効果から得られるデバイ温度は,

X線回折の場合と同様に, 熱容量から得られるものより低目に出る。この方法の特徴は, メスバウアー核種のみの振動を捕えられるという点にある。

## 4.4.3 核共鳴散乱

Jacobら<sup>43)</sup> はNi合金中のNiの振動を<sup>62</sup>Niによる共鳴散乱により観測して, Niのみのデバイ温度を得た。Fe( $n, \gamma$ )による $\gamma$ 線の<sup>62</sup>Niの励起準位による共鳴散乱における, 共鳴散乱強度のドブラー広がりによる減少を測定する方法である。散乱強度は, <sup>62</sup>Niの実効温度  $T_{\text{eff}}$  のみの関数であるので, 強度測定から  $T_{\text{eff}}$  を得ることができる。  $T_{\text{eff}}$  とデバイ温度との関係

$$\frac{T_{\text{eff}}}{T} = 3 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2 \left(\frac{x}{\exp(x)-1} + \frac{1}{2}\right) dx \quad (36)$$

からNi原子の振動に関するデバイ温度を得ることができる。

## 4.5 格子振動による伝導電子の散乱(電気伝導率)

伝導電子を持つ物質の電気伝導率は温度依存性を示すが, これは電子とフォノンの衝突によると考え, 低温では電子と音響モードのフォノンとの衝突のみが支配的だと仮定すると, 抵抗  $\rho$  は, Bloch-Grüneisenの式<sup>44)</sup>で与えられる。

$$\rho = \rho_0 + \frac{KT}{M\theta_D^5} \int_0^{\theta_D/T} \frac{\exp(x) \cdot x^5}{(\exp(x)-1)^2} dx \quad (37)$$

ここで  $\rho_0$  は残留抵抗,  $K$  は物質の特性定数である。また  $\rho_0$  を差し引き ( $\rho_i = \rho - \rho_0$ ), 低温極限 ( $T_1 < \theta_D/10$ ) と, 高温極限 ( $T_2 > \theta_D/2$ ) との比をとれば,

$$\frac{\rho_{i1}}{\rho_{i2}} = \frac{497.6}{\theta_D^4} \cdot \frac{T_1^5}{T_2} \quad (38)$$

が得られる。Bartkowskiら<sup>45)</sup> は, この式を用いて種々な純度を持つSnのデバイ温度を温度の関数として三つの軸方向について求めている。この関数の  $T \rightarrow 0$  Kへの外挿値は熱容量から求められる値と比較的良く一致している。

## 4.6 デバイ温度決定法の比較

今までデバイ温度の種々の決定法を見てきたが, その決定法により異なる格子振動の様子をとらえていることになるので注意が必要である。低温熱容量による場合は磁性項などの影響を正しく取り除く必要があるし, 更に実在格子では状態密度がデバイモデルから外れることに基づくデバイ温度の温度依存性がある。従って,  $\theta_D/10$  以下の温度でデバイ温度を求めこれを絶対零度に外挿して求めるべきである。なぜならデバイモデルが実在格子で成立つ領域は絶対零度付近だけだからである。弾性定数による場合は結晶を連続弾性体とみるデバイモ

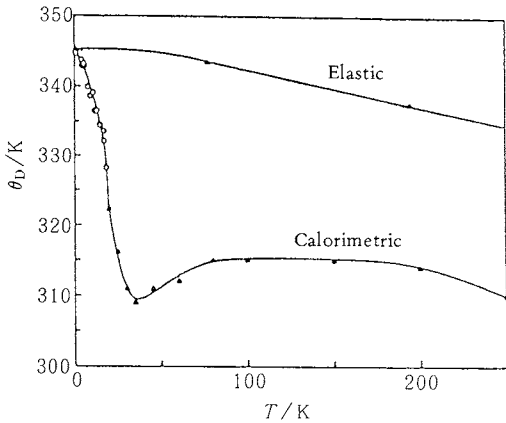


Fig. 10. The Debye temperature of copper at various temperatures<sup>38)</sup>. The upper curve was obtained from the temperature-dependent elastic constants and the lower curve was obtained from the heat capacity measurements.

デルに対応するので温度依存性もわずかである (Fig.10 参照)が、もちろん厳密には絶対零度への外挿が望ましい。Fig. 10 はCu<sup>38)</sup>のデバイ温度を低温熱容量と弾性定数とから求めて比較したものである。絶対零度付近で両者は一致している。Alers<sup>38)</sup>は、弾性定数及び低温熱容量から得られた金属、合金、ハロゲン化アルカリなどのデバイ温度を比較したが、多くの物質で両者は良く一致している。一致の良くないものについて原因を考察すると、— 石英ガラス…非常に低振動数の励起過程が存在するため、更に低温で測定すれば両者の一致は良くなるはず。Fe, Ni…熱容量に強磁性マグノンの項 (~T<sup>3/2</sup>) が混入しているためで正しい評価により一致するはず。Mg, Be, Zn, Cd, Y…熱容量にT<sup>5</sup>に比例する非調和項が寄与しているため。T < theta\_D/100の低温では一致は良くなるはず。V, Nb, Ta…強い電子-フォノン相互作用のためと推定される。

中性子の非弾性散乱による場合は、波数空間全てにわたって直接分散関係が得られるわけではないので、ほとんどの場合、いくつかの方向のデータを基に格子力学のモデルとのフィッティングを必要とする。従って、デバイ温度の値の妥当性はモデルの妥当性にも依存すると考えられる。しかし、これは実在格子の格子振動をほぼ直接的に得られる唯一の方法であり、デバイ温度という単一のパラメータより価値のある情報である。例えば、格子熱容量を得る場合、得られたg(omega)から(4)式を用いた方が一番正確であると考えられる。X線回折など、格子振動の振幅の2乗平均から求める方法は、デバイ温度が低めに出る傾向がある。これは、熱振動によらない静的な歪みの項がきくためと考えられ、これを分離する必

要がある。メスバウアー、核共鳴吸収の測定による場合は、結晶全体のデバイ温度ではなくて、共鳴吸収の起っている核のデバイ温度であることに注意する必要がある。電気伝導率より求める方法では、金属伝導性の物質でなければならぬし、不純物の影響を受けるなど制約が大きい。結論的に言えば、低温熱容量、弾性定数、中性子非弾性散乱の三つの方法が原理的に見ても直接的で実際的にも信頼性のある方法と言えよう。

### 5. デバイ温度と他の物性との関連

今まで述べてきたように、デバイ温度は格子振動の振動数分布をデバイモデルで近似した時の最高振動数を表わすパラメータである。従って、格子振動に関連した物性量は、何らかの形でデバイ温度と関連していると考えることができる。ここで取り挙げる物性の中には、理論的関連付けが明確なものもあるし、必ずしも明確でないものもある。いずれにしても、デバイ温度という物質の格子振動に関するパラメータがどこまで幅広く様々な物性値と関連しているのか見てみたいわけである。

#### 5.1 低温熱容量、標準エントロピー、標準自由エネルギー

低温熱容量は、(13)式で表現されているようにデバイ温度の重要な決定法の一つである。熱容量には(22)式で示されるように格子振動以外の寄与が含まれるので、デバイ温度を知ることによって格子熱容量C<sub>l</sub>を算出し、これを測定値C<sub>p</sub>から差し引くことにより過剰熱容量を解析するために用いられる。Ibanova<sup>46)</sup>は、金属及び絶縁体の標準エントロピーS<sup>0</sup><sub>298.15</sub>、自由エネルギー関数phi<sup>\*</sup><sub>298.15</sub>とデバイ温度との間に以下の関係を見出した。

$$\log \theta_D = 4.1116 - 1.8005 \log S_{298.15}^0 \quad (39)$$

$$\log \theta_D = 3.2417 - 1.2700 \log \phi_{298.15}^* \quad (40)$$

Fig. 11に(39)、(40)式の関係が成り立つ例(絶縁体)

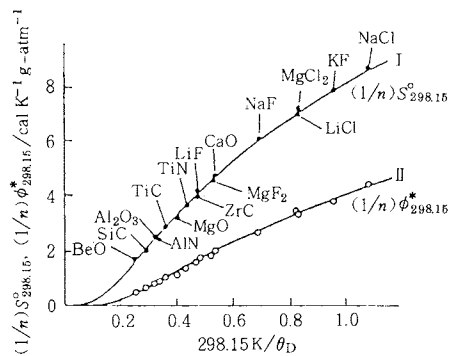


Fig. 11. Standard free energy and standard entropy at 298.15 K against the reciprocal Debye temperature for various materials<sup>46)</sup>.



を示す。(39)式の関係の理論的根拠は、デバイモデルにより、

$$S_l^{\circ} \left( \frac{\theta_D}{T} \right) = \int_0^{298.15} C_l / T dT = \int_0^{298.15} 3Nk \frac{D(\theta_D/T)}{T} dT \quad (41)$$

となる。ここで、添字  $l$  は格子振動の寄与を表わす。格子振動以外の寄与が無視できると仮定すれば、

$$S_{298.15}^{\circ} = S_l(\theta_D/298.15) \quad (42)$$

となり  $S_{298.15}^{\circ}$  は  $\theta_D$  のみの関数として記述できる。 $\phi_{298.15}^*$  についても同様である。中村<sup>47)</sup>も最近同様な考えで、いろいろな絶縁体物質とデバイ温度との関係を整理している。但し、このような整理は、磁性体など、絶対零度から室温までの間に大きな過剰熱容量のある物質には適用できないことは勿論である。

### 5.2 弾性定数, 弾性率, 圧縮率, 硬度

弾性定数と弾性率は、デバイ温度決定法の所で述べたように、(27), (28)式のように一義的にデバイ温度と関連づけられる。また、理論的根拠は明確ではないが、硬度とデバイ温度との相関性が高く、一般に「硬いものほどデバイ温度は高い」と言える。次に、デバイ温度  $\theta_D$  と等温圧縮率  $\kappa$  との関係では、 $\theta_D$  は  $\kappa^{-1/2}$  に比例するという関係式が知られている<sup>41)</sup>。イオン結晶に対して殻モデルにより出された式は、 $a$  を格子間距離、 $\mu$  を換算質量とすると、NaCl型化合物では、

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left( \frac{5a}{2\mu\kappa} \right)^{1/2} \quad (43)$$

が成立し、CsCl型では、

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left( \frac{10a}{9\mu\kappa} \right)^{1/2} \quad (44)$$

が成立する。これらの関係から出る値は、高温デバイ温度に相当するものと思われる。(43), (44)の関係は実験的にも確かめられている<sup>41)</sup>。

### 5.3 融点, 融解熱<sup>48)</sup>

固体の融解現象は、格子振動が激しくなり、原子変位がある基準値以上になった時に起ると考えられ、融点と格子振動の程度を表わすパラメータであるデバイ温度との間にある関係を見出すことができる。質量  $m$  を持った  $N$  個の原子からなる調和振動をしている系のエネルギー  $\epsilon_k$  は、次式で表わされる。

$$\epsilon_k = \sum_k Nm |\dot{u}_k|^2 = \sum_k Nm |u_k|^2 \omega_k^2 \quad (45)$$

従って、振幅の2乗平均  $\overline{u^2} = \sum_k |u_k|^2$  は、 $\overline{\epsilon_k} = \omega_k (\overline{n_k} + 1/2) \hbar$  の関係を用いると、次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \overline{u^2} &= \frac{\hbar}{Nm} \sum_k \{ (\overline{n_k} + 1/2) / \omega_k \} \\ &= \frac{9\hbar^2}{m} \cdot \frac{T^2}{k\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \left( \frac{1}{\exp(x)-1} + \frac{1}{2} \right) x dx \end{aligned} \quad (46)$$

高温では零点振動の項 (1/2) は無視できるので、

$$\overline{u^2} \simeq \frac{9\hbar^2}{m} \cdot \frac{T}{k\theta_D^2} \quad (47)$$

となる。 $\sqrt{\overline{u^2}}$  と単位格子の平均半径との比を  $x (= \sqrt{\overline{u^2}}/r_s)$  とすれば、

$$x = \left( \frac{9\hbar^2 T}{mk\theta_D^2 r_s^3} \right)^{1/2} \quad (48)$$

となる。固体の融解は、格子振動による原子変位を表わすパラメータ  $x$  がある基準値  $x_m$  に達する時に起ると考えれば、 $\theta_D$  と融点  $T_m$  との間に、次式で示すLindemann<sup>49)</sup>の融解公式が成立する。

$$\theta_D = \frac{3\hbar}{x_m r_s} \left( \frac{T_m}{mk} \right)^{1/2} = \frac{3\hbar}{x_m} \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} k^{-1/2} \left( \frac{T_m}{V^{2/3} m} \right)^{1/2} \quad (49)$$

ここで、 $V$  は固体の比容である。この式に於いて  $x_m$  が一定であることの実験的確認 ( $\langle \overline{u^2} \rangle$  の測定) がなされ<sup>50)</sup>、金属及びハロゲン化アルカリにそれぞれに (49) 式が成立することが確かめられた<sup>51)</sup>。しかし、酸化物、炭窒化物等についての関係は報告されていない。Fig. 12 は筆者らがまとめた様々な化合物のデバイ温度と融点(分子容, 平均質量)との関係を示す。ハロゲン化アルカリ, ダイヤモンド及び閃亜鉛鉱型構造を持つ共有結合性結晶はそれぞれ良い直線関係を示している。また金属についてはFig. 12に示してあるように、bcc, fccと構造別に良い直線関係を示す。酸化物についてはかなりばらついているが、NaCl型構造の酸化物はハロゲン化アルカリとほぼ同じ線上に乗っている。炭窒化物に於いてもばらつきが大きい。これはデバイ温度の測定値の誤差が寄与していると思われる。NaCl型の炭窒化物の場合もばらつきは大きい。ランタノイド, アクチノイドの炭窒化物を除いて、ハロゲン化アルカリとほぼ同じ直線上に乗ると考えることができる。また、ルチル型酸化物は、NaCl型酸化物とは直線の傾きが異なっている。従って、「Lindemannの関係式は、各結晶構造毎に成立する」というShapiro<sup>52)</sup>, Cho<sup>53)</sup>の考え方がほぼ成立している。ランタノイド, アクチノイドの炭窒化物のように(49)式からずれる原因としては、①陽イオン, 陰イオン質量比が大き過ぎるため光学的分枝の寄与が大きくなりデバイモデルからの逸脱が大きくなる。②伝導電子の存在のため結晶の安定性が格子振動の振幅だけから決定されない。などの要因が寄与しているものと推定される。Cho<sup>54)</sup>

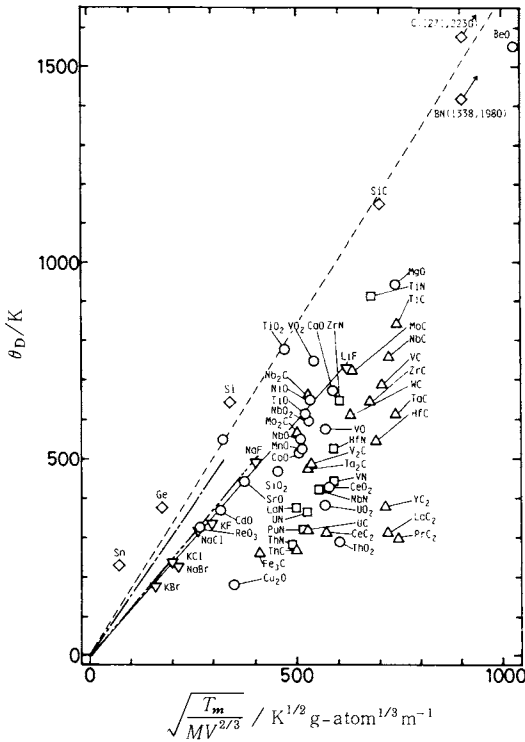


Fig. 12. Debye temperatures against  $(T_m/MV^{2/3})^{1/2}$  for various materials.

○: oxide, △: carbide, □: nitride, ◇: covalent material with diamond or zinc blende structure, ▽: alkali halide, ---: FCC metal, —: BCC metal

は、融解熱  $\Delta H_f$ , 空孔生成熱  $\Delta H_v$  が融点  $T_m$  と比例関係にある所から、Lindemann 公式を変形した関係式を用い金属の bcc, fcc, hcp の  $\Delta H_f$ ,  $\Delta H_v$  とデバイ温度との関係を整理した。

$$\theta_D = C_f \left( \frac{\Delta H_f}{mV^{2/3}} \right)^{1/2} = C_v \left( \frac{\Delta H_v}{mV^{2/3}} \right)^{1/2} \quad (50)$$

ここで、 $C_f$ ,  $C_v$  は比例定数で金属の結晶構造により異なる。様々な金属に対する  $\theta_D$  と  $\Delta H_v$  との関係を図 13 に示す。 $C_v$  の値は bcc に対して 0.1437, fcc: 0.1677, hcp: 0.2640/m·g·atm<sup>1/6</sup>·K·J<sup>-1/2</sup> と得られている。

#### 5.4 膨張係数

直観的な言い方をすれば、「デバイ温度が高いほど硬く伸びにくい」と言うことができる。従って、デバイ温度と膨張係数とは強い相関性を持つことが期待できるが、デバイモデルと格子振動の非調和性の結果出てくる熱膨張とをどのように結びつけるかが課題であった。Ruffa<sup>56)</sup> は、熱膨張係数を理論的に計算するために、次式で示されるモースポテンシャルを用いた。

$$V(r) = D(1 - e^{-a(r-r_0)})^2 \quad (51)$$

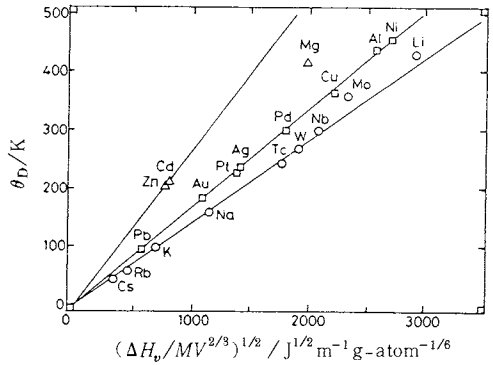


Fig. 13. Relation between  $\theta_D$  and monovacancy formation energy  $\Delta H_v$ ,  $((\Delta H_v/MV^{2/3})^{1/2})$  for BCC (○), FCC (□) and HCP (△) metals<sup>54)</sup>.

ここで、 $D$  は解離エネルギー、 $r_0$  はポテンシャルの底の位置、 $a$  はポテンシャル幅の逆数である。そして (51) 式を用いると、平均の結合距離  $\langle r_m \rangle$  は次式で表わされる。

$$\langle r_m \rangle = r_0 + (\hbar\omega/2aD)(m + \frac{3}{4}) + O(\omega^2) \quad (52)$$

ここで、 $\omega$  は格子振動の振動数であり、 $m$  は振動の量子数、 $O(\omega^2)$  は二次以上の項である。(51) 式のモースポテンシャルは非調和項を含んだ式であり、それが (52) 式に於いて結合距離  $\langle r_m \rangle$  が振動数の関数という形になって表われている。(52) 式では振動数  $\omega$  は単一であるが、これが実際には振動数分布を持つことを考慮しなければならない。Ruffa は振動数分布としてデバイモデルを仮定し、更に (52) 式の高次の項を無視して、 $\langle r_m \rangle$  の熱的平均  $\langle \bar{r} \rangle$  の温度微分である線膨張係数を次のように導いた。

$$\alpha(T) = \frac{d\langle \bar{r} \rangle / r_0}{dT} = \frac{3k}{2aDr_0} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 g(x_D) \quad (53)$$

ここで、 $r_0$  は隣接原子間距離、 $g(x_D) = \int_0^{x_D} x^2 E(x) dx$  でデバイ関数の形をしているので、格子熱容量の (12) 式を用い、

$$\alpha(T) = \frac{C_l}{6ar_0DN} \quad (54)$$

と表わすことができる。比例定数の項は異なるが温度依存性は格子熱容量と全く同一となる ( $\alpha$  と  $C_l$  の比例性は Grüneisen の式として知られている)。(53) 式を用いて NaCl の線膨張係数を計算したのが Fig. 14 の破線である<sup>56)</sup>。200 K 以下の低温では、実測値との一致は良いが高温になると次第に外れてくる。高温でのずれは、(52) 式の高次の項を無視したためであるとして、 $\omega^2$  の項まで考慮に入れて、

$$\alpha(T)_1 = (3k/2ar_0D)(kT/2D)(T/\theta_D)^3 g_1(x_D) \quad (55)$$

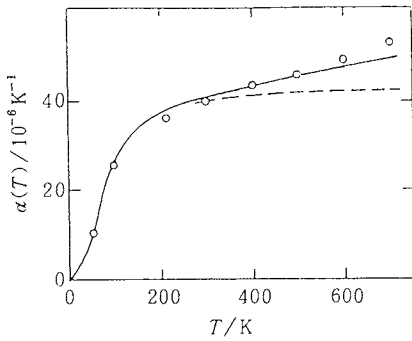


Fig. 14. Thermal expansion coefficient as a function of temperature for NaCl<sup>55)</sup>.  
 ○: experimental data, — theoretical model according to equation (55), - - equation (53).

の式を導いた。ここで、 $g_1(x_D)$ は、

$$g_1(x) = \int_0^{x_D} \frac{x^b e^x (1+e^x)}{(e^x-1)^3} dx \quad (56)$$

である。(55)式を用いて計算したのがFig. 14の実線である。実測値との一致は高温でも良くなっていることが分る。 $\alpha(T)$ の絶対値を知るためには、(53)又は(55)式の比例定数 $ar_n D$ の値を知る必要があるが、Ruffa<sup>55)</sup>はこれを経験式から推定し、様々な化合物の線膨張係数を計算したのがTable 1に示してある。実測値との比較は概して良いと言うべきであろう。Ruffa<sup>56,57)</sup>は更にモースポテンシャルの振動とデバイ温度とは対応関係があると考へて、

$$\theta_D = \left(\frac{2\hbar}{k}\right)a(2D/\mu)^{1/2} \quad (57)$$

の式によってデバイ温度が近似されると考へた。ここで $\mu$ は換算質量である。先程述べた経験式<sup>56)</sup>に従ってモースポテンシャルのパラメータ $a$ 、 $D$ が与えられればデバイ温度は実験によらずして求まることになる。Table 1に示したデバイ温度は(57)式に従って計算している。

5.5 拡散

原子の拡散は、原子の熱振動によるジャンプを通して行なわれるので、格子振動の程度を表わすパラメータであるデバイ温度との関連が予想される。Neumann<sup>58)</sup>は、金属について、空孔拡散の活性化エネルギー $\Delta H_d$ とデバイ温度との間にFig. 15に示すような $\theta_D$ と $(\Delta H_d/mV^{2/3})^{1/2}$ との間の比例関係を見出した。移動の活性化エネルギーについても同様で、面心立方晶、体心立方晶、菱面体晶ではそれぞれ傾きが違ふ<sup>54)</sup>。これ等の関係は、

Table 1. Calculated and experimental thermal expansion coefficients for various binary compounds.

	$\theta_D/T$	$T/K$	$\alpha_{calc}/10^{-6}K^{-1}$	$\alpha_{exp}/10^{-6}K^{-1}$
BeO	1461	293	5.5	6.3
		1600	14.7	12.8
CaO	543	293	14.5	11.2
		1000	17.5	13.6
UP	410	293	8.3	7.8
		1000	9.3	9.6
UN	663	293	7.0	7.4
		1000	8.9	10.4
US	335	293	15.0	11.1
		1000	16.5	12.9
BN	1587	293	2.4	1.8
		1000	6.7	5.9
BP	1187	293	3.7	2.9
		1000	7.0	5.4
WC	1042	293	2.9	3.7
		1000	4.9	5.1
TiN	867	293	5.6	6.3
		1000	8.1	10.0

(50)式のLindemannの式と同様の関係と見なすことができる。金属以外の化合物について、このような関係は見当たらないが、ZappとBirbaum<sup>59)</sup>は、低温におけるNb中の固溶原子O、Nにトラップされた水素の拡散を測定し、フォノンによる水素の量子力学的トンネル拡散の理論で結果を説明した。水素のジャンプ頻度 $\omega$ は、三つのパラメータ(活性化エネルギー $E_a$ 、格子位置の間の重なり積分 $J_{pp'}$ 、デバイ温度 $\theta_D$ )により次式で与えられる。

$$\omega_T = \frac{|J_{pp'}|^2}{\hbar k \theta_D} \exp(-f) \int_{-\infty}^{\infty} dt (\exp(g)-1) \quad (58)$$

ここで、 $f(a) = r \int_0^1 dx (x^2 \coth(ax))$ 、 $a = \theta_D/2T$ 、

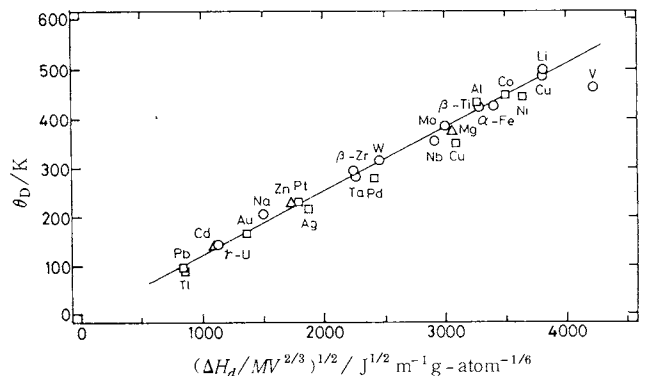


Fig. 15. Relation between Debye temperature and activation energy of diffusion  $\Delta H_d$  ( $(\Delta H_d/mV^{2/3})^{1/2}$  for BCC (○), FCC (□), and HCP (△) metals<sup>58)</sup>).

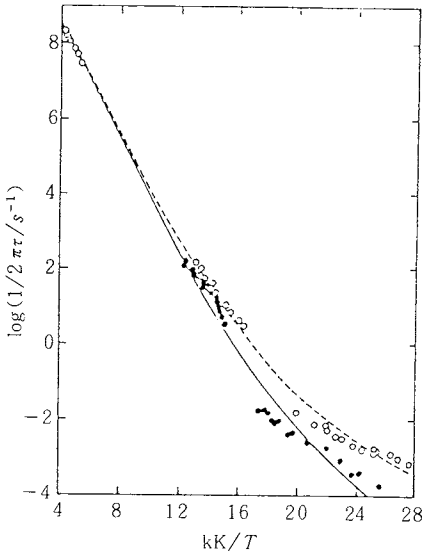


Fig. 16. The jump frequency of hydrogen versus reciprocal temperature. ○: O-H relaxation data, ●: N-H relaxation data. The curves are calculated using equation (58).

$\gamma = 20 E_a / k \theta_D$ ,  $g(a, t) = \int_0^1 dx (x^3 \operatorname{cosech}(ax) \cos(xt))$  である。内部摩擦係数の測定によって求められた  $\omega(T)$  の  $1/T$  に対するプロットを Fig. 16 に示す。(58) 式で与えられた理論値の傾向は、実測値とはほぼ一致し、非直線的である。この理論によって得られたデバイ温度は、O, N 原子の周囲のひずみ場中にトラップされた水素原子の振動についてのデバイ温度を与え、それぞれ 257 K (O-H), 243 K (N-H) である。これは母格子の Nb のデバイ温度よりやや低い近い値を示している。

5.6 生成熱

格子振動は、原子間ポテンシャルの性状を反映しており、原子間の結合の強さ(生成熱)が、格子振動状態のパラメータであるデバイ温度と関連づけられることが期待される。Jacobら<sup>60)</sup>は、最近金属及び金属水素化物のデバイ温度との間に次の様な実験的關係が成立することを示した。

$$\left| \frac{\theta_{DH}}{\theta_{DM}} \right|^2 = 0.038 |\Delta H_f^\circ|^{0.87} \quad (59)$$

ここで、 $\theta_{DH}$ ,  $\theta_{DM}$  はそれぞれ水素化物及び金属のデバイ温度、生成熱  $\Delta H_f^\circ$  は  $\text{kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$  で、(59) 式の関係は、Fig. 17 に破線で示してある。ここでは、低温熱容量のデータから水素化物のデバイ温度を得る時に、水素原子の数を無視して計算しているが、後の酸化物等と比較する意味も含めて、水素原子の数を含めてデバイ温度を計算すると、Fig. 17 の実線(黒丸のデータは白丸)のようになり、

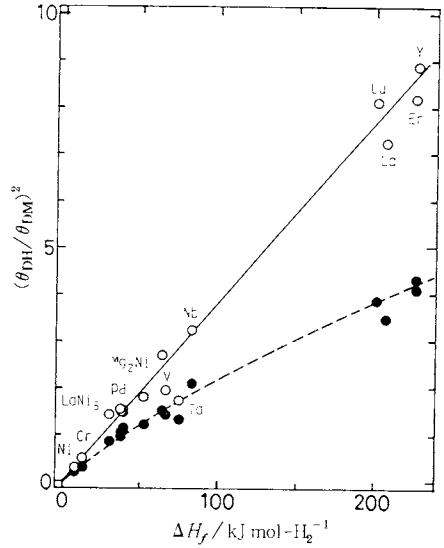


Fig. 17. Square of Debye temperature against heat of formation for various hydrides.

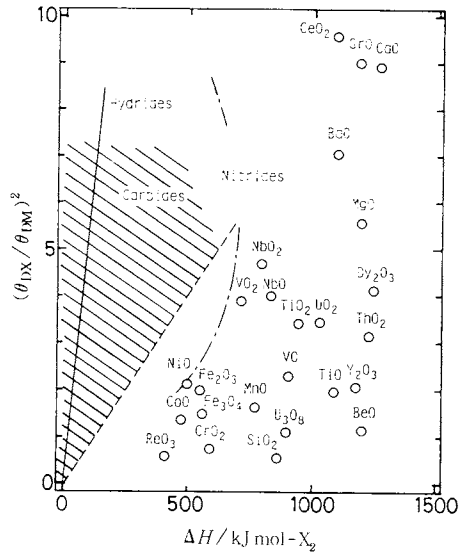


Fig. 18. Square of Debye temperature against heat of formation for various carbides, nitrides and oxides.

$$\left| \frac{\theta_{DH}}{\theta_{DM}} \right|^2 \propto |\Delta H_f^\circ| \quad (60)$$

が成立する。これらの関係は次の様に考察される。即ち、(43) 式より  $\theta_D^2$  は圧縮率  $\kappa$  に反比例する。一方水素化により結晶が固くなる程結合エネルギーが大きく生成熱が大きいと考えられ、硬さと圧縮率とはほぼ反比例の関係にあるので(59), (60) 式の様な関係が定性的に理解できる。

水素化物で成立したこのような関係は、炭化物、窒化物、酸化物ではどうか問題となる。筆者らがまとめたデバイ温度と生成熱との関係をFig. 18に示す。縦軸中の $\theta_{Dx}$ は、各化合物のデバイ温度を示す。(60)式の水素化物の関係は実線で、炭化物は斜線で、窒化物は一点鎖線でばらつきの領域が示してある。酸化物は、右下の領域で大きくばらついている。このようにばらつきが大きいのは、結晶構造、結合の性質(イオン性、共有結合性)、金属原子の質量の違い等が複雑に寄与しているためと考えられる。

5.7 電気的性質

3.5で述べたように、電子とフォノンの散乱で電気伝導率が決まると考えて、(37)、(38)式のように電気伝導率とデバイ温度との関係が既に得られている。超電導物質に於いて、超伝導状態の安定性、即ち転移温度 $T_c$ は、電子とフォノンの相互作用の係数 $\lambda$ が大きい程大きい。McMillan<sup>61)</sup>によると、

$$\lambda = \frac{1.04 + \mu^* \ln(\theta_D / 1.45 T_c)}{(1 - 0.62 \mu^*) \ln(\theta_D / 1.45 T_c) - 1.04} \quad (61)$$

となる。ここで $\lambda$ は、 $C_e$ を電子熱容量、 $r$ をその温度係数、 $N(E_F)$ を状態密度とすると、 $C_e = rT = (1 + \lambda) 2/3 \pi^2 k^2 N(E_F)$ で定義され、 $\mu^*$ は電子のクーロン相互作用を表わす係数で、遷移金属以外では0.1程度である。また、

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp\left(-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62 \lambda)}\right) \quad (62)$$

が成立する。指数関数項は、 $\lambda$ の単調増加関数であるので $\lambda$ が増加する程 $T_c$ は高い。

次に、半導体のエネルギーバンドのギャップの温度変化とデバイ温度との関係について述べる。半導体結晶のバンドギャップの温度依存性は、電子-フォノン相互作用、格子膨張等が原因と考えられるが明確な理論は与えられていない。RavindraとSrivastava<sup>62)</sup>は、Ge, InAs, InP, SiC, GaAs, Si, GaPについて、バンドギャップ $E_G$ (eV単位)の温度変化について次の経験式を得た。

$$\begin{aligned} \Delta E_G &= E_G(T) - E_G(0) \\ &= -\frac{(2.25 \times 10^{-6} \theta_D - 4.275 \times 10^{-3}) T^2}{5(T + 5\theta_D - 1135)} \quad (63) \end{aligned}$$

この式は、 $T \ll \theta_D$ における $\Delta E_G \propto T^2$ 、 $T \gg \theta_D$ における $\Delta E_G \propto T$ という実験事実と合致している。

6. おわりに

デバイ温度は、温度依存性を持ち、また測定法によってもその値が異なるなど、かなりのあいまいさを持った量であると言えないこともない。しかし、 $T \rightarrow 0$ への極限では、デバイの連続弾性体近似が実在結晶に於いても

ほぼ成立し、低温熱容量、弾性定数、中性子非弾性散乱等から得られるデバイ温度の値も一致する。そのような意味では $T \rightarrow 0$ の極限ではデバイ温度は一つの物性量であると言って良い。しかし、例えば高温熱容量を解析したい場合などは、むしろ高い振動数分布を含めて得たデバイ温度が実際上必要となり、種々の方法で決定されている。その場合、得られたデバイ温度はデバイモデルが成立しない領域で使っているので、高温での格子振動の状態を表わす一つのパラメータと考える必要がある。

本総説の始めに意図した検討課題をどこまで果たし得たかを考えると、甚だ不十分であると言わざるを得ない。それは、筆者らの力不足もあろうが、デバイ温度の組成依存性、他の物性との関連等については散発的な研究がなされているだけで未だ統一の整理がなされていない現状も要因の一つである。今後、この分野での研究の発展が望まれる。

最後に、本総説をまとめるにあたり、多大な御教示を頂いた名古屋大学工学部教授・内藤奎爾先生に感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. Blackman, *Rep. Prog. Phys.* **8**, (1941)
- 2) B. Donovan and J. F. Angess, "Lattice vibrations", Chapman and Hall Ltd. (1970)
- 3) H. L. Kharoo *et al.*, *Phys. Rev.* **19**, 2986 (1979)
- 4) M. Blackman, in "Encyclopedia of Physics" (Springer-Verlag) VII Pt. 1 P. 325 (1955)
- 5) R. R. Rao and A. Rajput, *Phys. Stat. Sol.* **(b)106**, 393 (1981)
- 6) A. D. Zdetsis and C. S. Wang, *Phys. Rev.* **B19**, 2999 (1979)
- 7) R. A. Coy *et al.*, *Solid State Commun.* **18**, 845 (1976)
- 8) D. B. McWhan *et al.*, *Phys. Rev.* **B10**, 490 (1974)
- 9) T. R. Griffiths *et al.*, *Scripta Cryst.* 765 (1975)
- 10) N. W. Grimes, *Spectrochim. Acta* **28A**, 2217 (1972)
- 11) D. C. Wallace, "Thermodynamics of Crystals", John Wiley & Sons, Inc. (1972)
- 12) H. Yokokawa and Y. Takahashi, *J. Phys. Chem. Solids* **40**, 445 (1979)
- 13) G. B. Mitra and T. Chattopadhyay, *Acta Cryst.* **A28**, 179 (1972)
- 14) B. K. Samantary and G. D. Nigam, *Phys. Stat. Sol.* **(a)55**, K23 (1979)
- 15) W. G. Delinger *et al.*, *Phys. Rev.* **B6**, 338 (1972)
- 16) K. L. Agarwal and J. O. Betterton, *J. Low*

- Temp. Phys.* **17**, 515 (1974)
- 17) E. S. Fisher *et al.*, *J. Phys. F: Metal Phys.* **11**, 1557 (1981)
- 18) J. Bishoff *et al.*, *Cryogenics*, 131 (1982)
- 19) E. Walker and M. Peter, *J. Appl. Phys.* **48**, 2820 (1977)
- 20) C. E. Anderson and F. R. Brotzen, *J. Appl. Phys.* **53**, 292 (1982)
- 21) D. Ohlendorf and E. Wicke, *J. Phys. Chem. Solids* **40**, 721 (1979)
- 22) F. Ducasteller *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 1247 (1970)
- 23) B. Cort *et al.*, *Phys. Rev.* **B24**, 5058 (1981)
- 24) G. Barkleit and G. Wolf, *Phys. Stat. Sol. (a)* **28**, 139 (1975)
- 25) V. S. Chernlev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **3**, 789 (1967)
- 26) L. E. Toth *et al.*, *Acta Metall.* **16**, 1183 (1968)
- 27) P. Roedhammer *et al.*, *Phys. Rev.* **B15**, 711 (1977)
- 28) V. Maurice *et al.*, *J. Phys. Colloq., C4 Suppl.* **40**, 140 (1979)
- 29) A. Padel *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **36**, 297 (1970)
- 30) H. Inaba *et al.*, *J. Solid State Chem.* **46**, 162 (1983)
- 31) K. Naito *et al.*, unpublished data
- 32) T. Romanovskis, *Phys. Stat. Sol. (b)* **73**, K13 (1976)
- 33) M. M. Beg *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)* **106**, K43 (1981)
- 34) Y. A. Chang *et al.*, *Metall. Trans.* **2**, 315 (1971)
- 35) G. Raunio and S. Rolandson, *Phys. Rev.* **B2**, 2098 (1970)
- 36) I. A. Bulat and G. I. Makovetskiy, *Phys. Met. Metall.* **45**, 160 (1979)
- 37) G. Dolling *et al.*, *Can. J. Phys.* **43**, 1397 (1965)
- 38) G. A. Alers, "Physical Acoustics" IIIB, Academic Press, New York (1965)
- 39) ゲ・エス・ジダーノフ(中村輝太郎監訳), 固体物理学2(1965)
- 40) T. Paakkari, *Acta Cryst.* **A30**, 83 (1974)
- 41) 稲垣道夫他, 第19回窯業基礎討論会, C2-01 (1981)
- 42) D. J. Erickson and L. D. Roberts, *Phys. Rev.* **B9**, 3650 (1974)
- 43) I. Jacob *et al.*, *Phys. Lett.* **82A**, 145 (1981)
- 44) Z. M. Ziman, "Electrons and Phonons", Oxford (1960)
- 45) K. Bartkwski *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)* **48**, 215 (1978)
- 46) L. I. Ivanova, *Zh. Fiz. Khim.* **47**, 445 (1973)
- 47) 中村哲朗, 第19回窯業基礎討論会, B1-18 (1981)
- 48) ザイマン(山下・長谷川訳), 固体物性論の基礎 (1967)
- 49) F. A. Lindemann, *Z. Phys.* **11**, 609 (1910)
- 50) C. J. Martin and D. A. O'conner, *J. Phys.* **C10**, 3521 (1977)
- 51) L. Cartz, *Proc. Phys. Soc.* **68B**, 951 (1955)
- 52) J. N. Shapiro, *Phys. Rev.* **B1**, 3982 (1970)
- 53) S.-A. Cho, *Phys. Stat. Sol. (b)* **94**, K123 (1979)
- 54) S.-A. Cho, *Z. Metall.* **71**, 47 (1980)
- 55) A. R. Ruffa, *Phys. Rev.* **B16**, 2504 (1977)
- 56) A. R. Ruffa, *J. Mater. Sci.* **15**, 2258 (1980)
- 57) A. R. Ruffa, *J. Mater. Sci.* **15**, 2268 (1980)
- 58) G. M. Neumann, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **56**, 342 (1967)
- 59) P. E. Zapp and H. K. Birnbaum, *Acta Metall.* **28**, 1523 (1980)
- 60) I. Jacob *et al.*, *Solid State Commun.* **40**, 877 (1981)
- 61) W. L. Mcmillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968)
- 62) N. M. Ravindra and V. K. Srivastava, *J. Phys. Chem. Solids* **40**, 791 (1979)