

液体ヘリウム温度域の熱容量測定装置

松浦正英, 川崎健次

(昭和63年12月23日受理)

An Apparatus for Heat Capacity Measurement in the Liquid-Helium Temperature Region

Masahide Matsuura, Kenji Kawasaki

An apparatus for measuring specific heat capacity of solids from liquid-helium temperature 4.2K up to ~200K has been constructed. For the measurement, the thermal relaxation method was adopted, instead of the conventional Nernst, pulse heating, or ac methods. When the present method is compared with other ones, the advantages are; small amount of sample required, relatively short measuring time, easy operation, and relatively high accuracy of measurement. The minimum amount and dimensions of sample are typically about 30 mg and 100 μm thick, 10 mm in diameter. The measuring time for each measurement is as short as 3 min. Experimental results for sapphire and KBr single crystals are shown, and their agreements with the existing data are excellent. As an example of polymer, the specific heat capacity of polyethylene has been measured, and the preliminary data are presented.

1. はじめに

高分子材料の熱容量の測定には示差熱走査型熱量計 (differential scanning calorimeter, DSC) がよく用いられている。この装置は熱容量のみならず、転移温度の測定用としても用いられ、既に数社から製品が発売されている¹⁾。装置の性能としてはmgの試料があれば測定できるような高感度化がなされており、試料が固体でも液体でも、試料容器を変えることで比較的簡便に測定できる。熱容量の絶対値が必要なときは、サファイアを標準試料にし、相対値比較からそれを算出している。測定は通常 200 K から 500 K 程度の実用的温度域で行われている。しかし近年、機能高分子材料の開発が盛んになり、100 K 以下における基本的な熱物性研究が必要となってきた。このような温度域の熱物性測定に上述の DSC を用いるには困難があり、相応する装置を利用し

なければならぬ。これまで開発されてきた低温用熱容量測定法を Table 1 に分類してまとめておく。測定法としては、試料が熱的に孤立している断熱系でのものと、熱的に環境とつながっている非断熱系でのものとに分かれる。前者として Nernst 法、パルス加熱法、後者として ac 法、熱緩和法が挙げられる。これらの方法の中で、最も正確に行える測定法は断熱系で測定する Nernst 法である²⁾。その精度も装置の材質や加工技術の改良、エレクトロニクスの発達に伴う測定計器の進歩により更に向上してきている。しかし、この方法もまだ完成され

Table 1 Classification of the experimental methods of the heat capacity measurement at low temperature.

THERMAL CONDITION	CALORIMETRY
ADIABATIC	NERNST METHOD
	PULSE METHOD
NON-ADIABATIC	AC METHOD
	THERMAL RELAXATION METHOD

出光興産株式会社中央研究所光電子材料研究室：
千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280 〒299-02

IDEMITSU KOSAN CO., LTD. Central Research
Laboratories, Material Physics Laboratory: 1280
Kamiizumi Sodegaura, Kimitsugun, Chiba

たものではなく、さまざまな改良が現在も行われている。高精度の測定のためには熱漏洩をいかに抑えるかが重要であるが、測定技術の習得にも難しい面がある³⁾⁻⁵⁾。他方、最近では Nernst 法以外の測定法についての報告が増えてきている。それらには、測定系等の問題から試料と環境とが熱的につながっている非断熱系についての測定値補正法や、意図的に熱漏洩を利用した熱緩和による測定法等の方法などがある。具体的には、先に挙げたパルス加熱法⁶⁾、ac法⁷⁾、熱緩和法⁸⁾に関するものである。これらの測定法では少量の試料での測定が可能である。また、装置構成が比較的簡単なので、わずかな装置改造により、温度以外のパラメータ（圧力、電場、磁場など）を変化させての熱容量測定も可能である^{8), 9)}。さらには、これらの方法を用いた熱拡散率の測定も可能である¹⁰⁾⁻¹²⁾。熱拡散率測定では、パルス加熱法の場合、加熱源にレー

ザーを用いたレーザーフラッシュ法が最近では低温での熱測定の研究に利用されだしている¹³⁾。我々は、測定の簡便性をそのひとつの利点とする熱緩和法を用いた低温での熱容量測定装置を製作したので、以下にこれを報告したい。

2. 熱緩和法による熱容量測定法

2.1 測定原理^{8), 14)-18)}

試料系について、それを理想化した模式図を Fig.1 に示す。熱容量 C_s 、熱伝導率 ∞ の試料は、熱容量 ∞ の熱浴と熱伝導 K_1 で熱的につながっている。この試料を Fig.2 (a) に示すようにステップ状に熱流 P で加熱した時の試料温度 T_s は、Fig.2 (b) のように変化する。この系での熱伝導方程式は、

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = P - K_1(T_s - T_b) \quad \dots\dots (1)$$

となる。 T_b は熱浴の温度である。この方程式を解くと、

$$T_s(t) = T_b + \Delta T (1 - \exp(-\frac{t}{\tau_{ext}})) \quad \dots\dots (2)$$

$$\Delta T = \frac{P}{K_1} \quad \dots\dots (3)$$

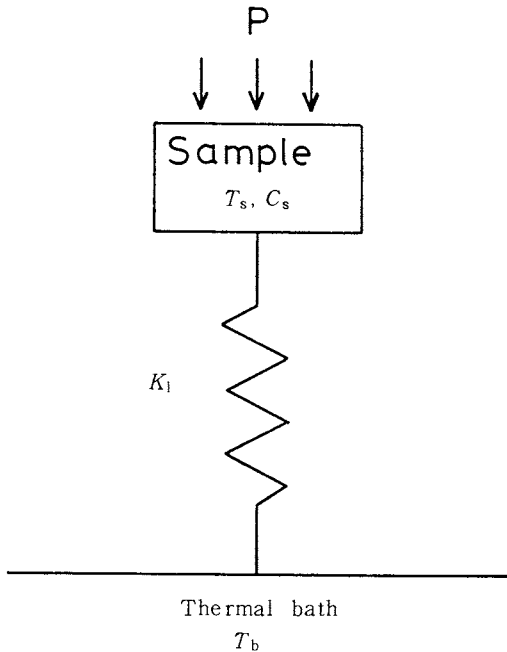


Fig.1 Schematic diagram of heat capacity measurement by thermal relaxation method.

C_s : hat capacity of the sample, T_s : temperature of the sample, T_b : temperature of the thermal bath, K_1 : thermal conductance between the sample and the thermal bath.

Thermal conductivity within the sample and heat capacity of the thermal bath are assumed to be infinitely large.

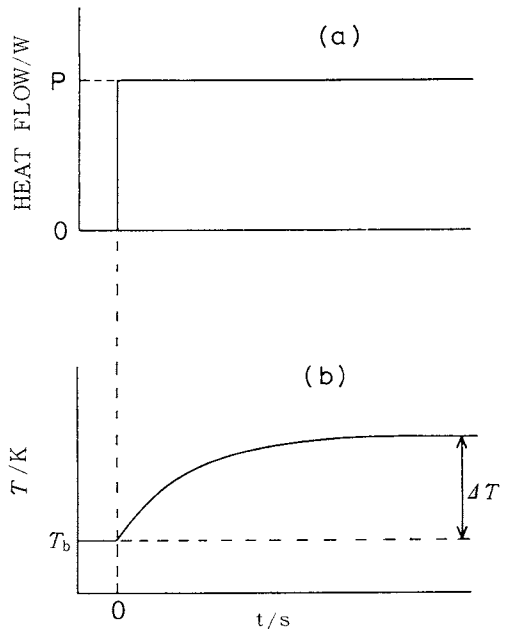


Fig.2 Response of the sample temperature. (a) The sample is heated stepwise by the flow of heat P . (b) The temperature of the sample increase gradually and then levels out.

$$\tau_{ext} = \frac{C_s}{K_1} \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。ここで、熱容量 C_s は温度範囲 ($T_b \sim T_b + \Delta T$) の間では一定とする。式 (3), (4) より熱容量 C_s は

$$C_s = \frac{P\tau_{ext}}{\Delta T} \quad \dots\dots\dots (5)$$

と表わせる。したがって加熱後の温度変化の時間依存性の測定から、温度変化量 ΔT と緩和時間 τ_{ext} を決定することで熱容量、さらには、比熱容量が算出できる。実験系では試料は熱浴以外とも熱的につながっている (例えば、熱交換ガスを通して 4.2 K のクライオスタットの内壁につながっている。) が、熱浴との距離が最も近く、この間の熱伝導が大きいため、熱的接触は熱浴に対して密であり、熱的には熱浴の影響を受けているといえる。

以上の議論では試料の熱伝導率が無限大、つまり試料内の緩和時間 τ_{int} 及び温度計等の付加物内の緩和時間 τ_{add} が零であるとした。しかし、実際の試料では試料の熱伝導率は有限であり、かつ付加物の緩和時間が影響するので、この取り扱いが成り立つには、

$$\tau_{int}, \tau_{add} \ll \tau_{ext} \quad \dots\dots\dots (6)$$

でなければならない。一次元熱伝導を仮定し、試料の熱伝導を K_{int} 、熱拡散率を D_s 、厚さを d とすると、試料内部の緩和時間は、

$$\tau_{int} = \frac{C_s}{K_{int}} = \frac{d^2}{D_s} \quad \dots\dots\dots (7)$$

であたえられる。付加物についても式(7)と同様の形になる。式(7)より、試料内の緩和時間を小さくするには試料の厚さを薄くすればよいことがわかる。一方、測定精度を考慮すると、試料にある程度の熱容量をもたせるため、

その面積は適当な大きさとする必要がある。

2.2 測定装置

実際に装置を製作するうえで重要となるのは温度計と加熱法である。特に液体ヘリウム温度域の熱容量測定の場合、試料の熱容量が小さくなるので、付加物の熱容量は可能なかぎり小さくする必要がある。温度計の種類としては熱電対、シリコンダイオード、カーボン抵抗温度計や金属薄膜温度計等数多くある^{19), 20)}。我々は、今回の測定では、小型のシリコンダイオードを利用した。次に加熱法に関しては、大きく三つに分けることができる。(a) 光照射加熱法、(b) 熱伝導加熱法、(c) 自己加熱法である。与えた熱量の計算が簡単にできるという長所から、我々は、(b)の方法の一つであるヒーターによる加熱系を採用した。以下に、このような検討を行って作製した熱緩和法低温熱容量測定装置について詳細に述べる。

Fig. 3 に測定装置のブロックダイアグラムを示す。装置は (a) クライオスタット、(b) 温度制御系、(c) 試料加熱系 (d) 試料温度測定系及び (e) コンピュータからなる。この系での測定フローチャートは Fig. 4 に示してある。

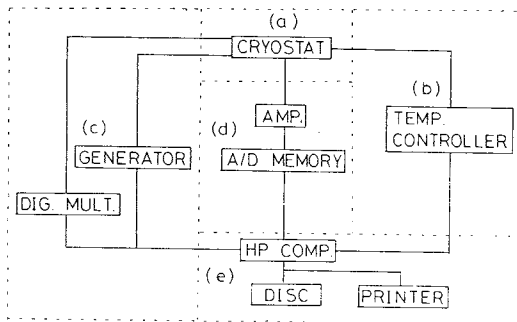


Fig. 3 Block diagram of the thermal relaxation calorimeter.

(a) cryostat, (b) temperature controller, (c) electric power supply and current measurement, (d) temperature measurement, (e) computer and recorder.

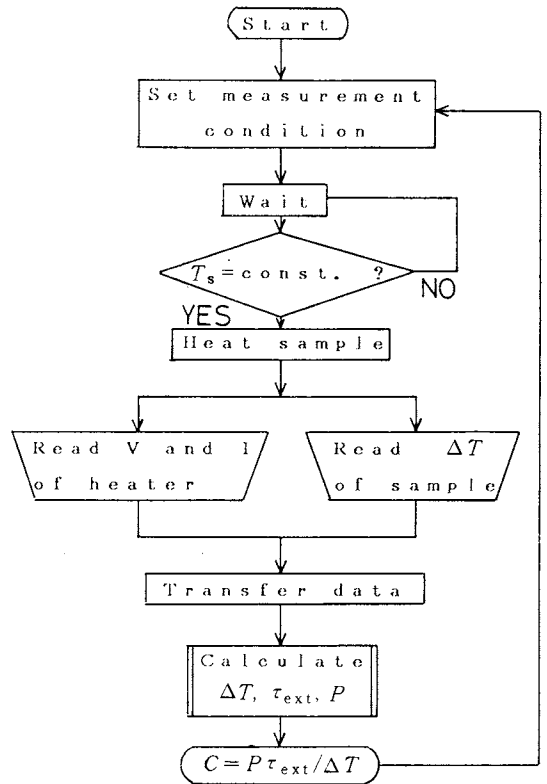


Fig. 4 Flow chart of the procedure of the heat capacity measurement.

(a) クライオスタット

構造は Fig. 5 に示すように外部から真空槽、(1)液体窒素槽、真空槽、(2)液体ヘリウム槽および(3)試料容器となっている。試料容器は直接液体ヘリウムに浸され、形状は $50\phi \times 170\text{mm}$ の円筒である。試料容器の材質は銅であり、クライオスタットの槽壁はステンレスである。試料容器の密閉はインジウムシールにより行っている。

(b) 温度制御系

試料容器内部の構造は Fig. 6 に示すようになっており、銅製の熱浴(2)に試料(4)をヒーターにつながるリード線で吊っている。容器内には、熱交換ガスとしてヘリウムガスを封入してある。温度制御は、熱浴に埋めたシリコンダイオード(1)の出力を温度コントローラー(Lake Shore DRC-82C)へ入力し、PID回路により実温度と設定温度の差に応じた出力を熱浴に巻いたマンガンヒーター(3) (抵抗 50Ω) に補償し、これにより温度を一定に保つ、測定時の温度安定性は、一分間で

温度域	安定性
5~100 K	$\pm 0.003\text{ K}$
100~200 K	$\pm 0.005\text{ K}$
300 K	$\pm 0.003\text{ K}$

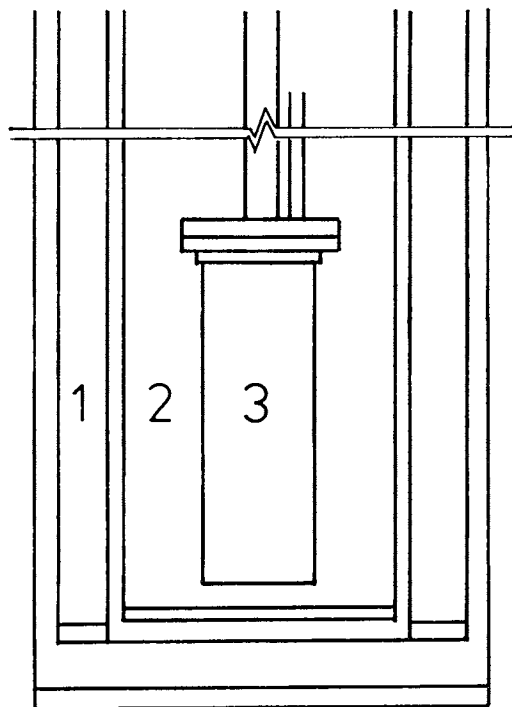


Fig. 5 Schematic diagram of the cryostat.
1: liquid nitrogen, 2: liquid helium, 3: sample chamber.

である。

(c) 試料加熱系

試料部分の概略図を Fig. 7 に示す。試料の片面に金のヒーター ($\sim 200\Omega$) を蒸着 (もしくはスパッタ蒸着) で作製した。ヒーターの膜厚は、試料の厚さに比べ十分薄いため、ヒーター内の熱緩和は無視できる。このヒータ

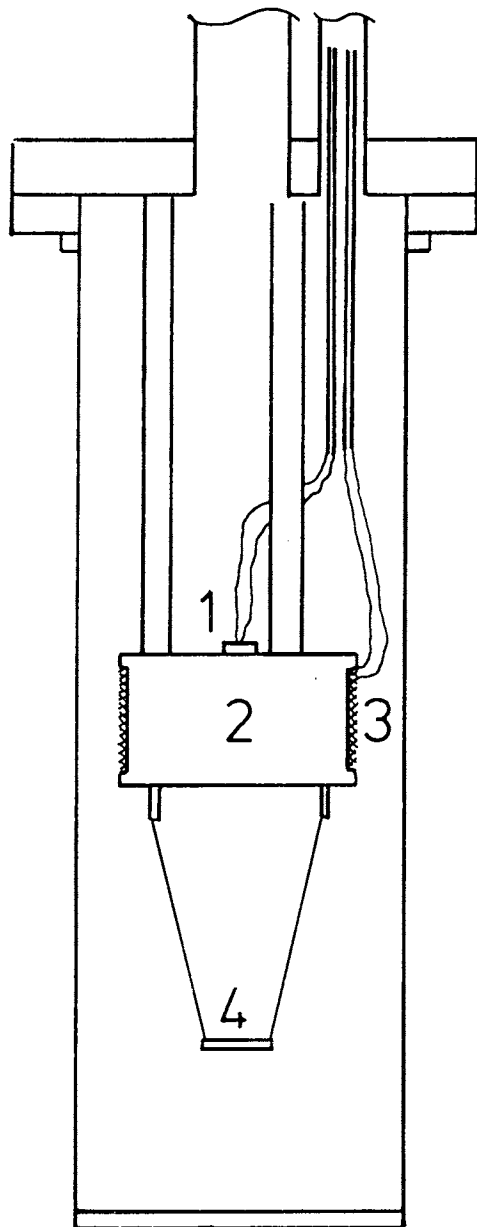


Fig. 6 Schematic diagram of the sample cell.
1: silicon diode for temperature control, 2: thermal bath, 3: heater, 4: sample.

ーに直径 100 μm のリード線を導電性ペーストにより接着し、電圧発生器 (Fig. 3 Generator: ADVANTEST TR 6142) でステップ状に電圧 (Fig. 8 参照) をかけることにより試料を加熱する。この時の電流値を標準抵抗で電圧変換し、デジタルマルチメーター (Fig. 3 Dig. Mult.: ADVANTEST TR 6877, 測定精度 6 桁) で読み取り供給電力を計算する。

(d) 試料温度測定系

試料の温度はシリコンダイオードセンサーにより測定する。定電流は 10 μA である。これは Lake Shore 社製のもので、その形状を Fig. 9 に示す。感温部は試料との接触面から深さ 0.1 mm の位置にある。この温度計の較正は、Lake Shore 社指定の曲線を利用している。この点については後の (e) で詳細に述べる。この温度計を GE 7031 ワニスを接着剤として試料上のヒーターとは反対面に接着する。シリコンダイオードの出力はアンプ (Fig. 3 AMP.: ARTEK 社製) により 100 倍もしくは 500 倍に増幅する。このように倍率を変える必要があるのは、Fig. 10 に示すように、シリコンダイオードの抵抗の温度依存性が温度域により変化するためである。外部

からのノイズを抑えるため、試料容器内のサーマルアンカーとアンプの間の結線はシールド線を用いた。次に温度計の出力の測定について述べる。温度に対応する電圧の入力時に、アンプ内部に補償電圧を発生させておき、試料の初期温度を零設定し、温度変化 ΔT に対する出力のみを増幅する。即ち、具体的に示せば、

$$V_{\text{cal}} = V_{\text{in}}/g + V_{\text{comp}} - V_{\text{off}}$$

と補正する。 V_{cal} は温度計からの出力電圧値であり、これが真に求めたい値である。本装置のアンプ内で増幅するのは式 (2) の右辺の第二項の温度変化に対応する電圧成分のみである。その成分が上の V_{in} に対応する。また、 g はアンプの増幅率を表わす。 V_{comp} は加熱前の試料の温度に対応する電圧である。さらに、本装置のアンプ内では不要のオフセット電圧が生じている。これが、上の

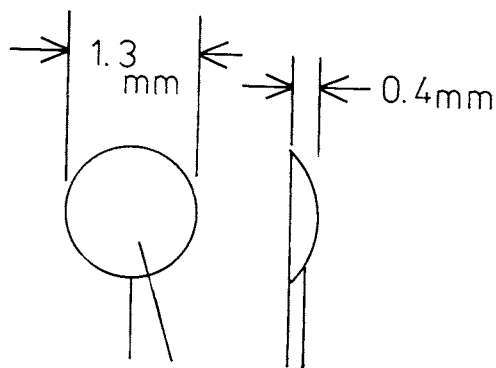


Fig. 9 Shape and dimensions of the silicon diode.

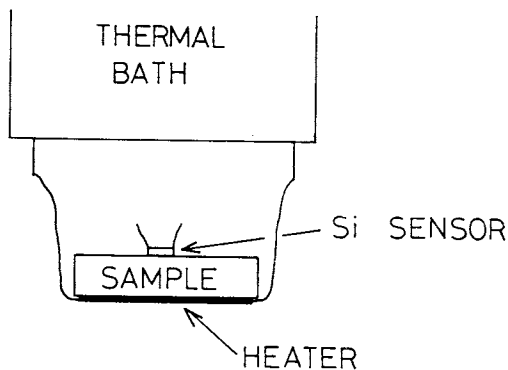


Fig. 7 Detail of the sample setting.

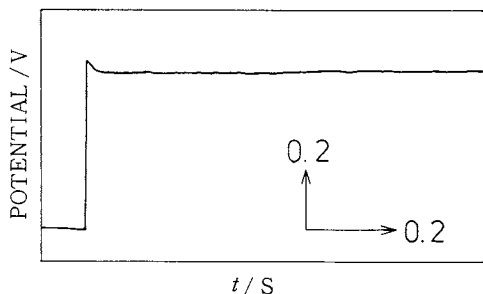


Fig. 8 Potential across the sample heater as a function of time.

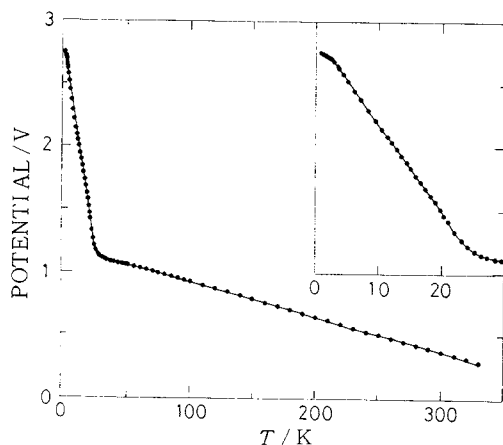


Fig. 10 Temperature dependence of the potential across the silicon diode sensor for a 10 μA current supply.

式の V_{off} であり、これを差し引く必要がある。本装置のアンプの様子は Fig. 2 に示す。このようにして、 V_{cal} はコンピュータに取り込む電圧 V_{in} とあらかじめ判っている V_{comp} , V_{off} , g から上の式のようにして求めることができる。

アンプ出力は A/D メモリー (IWATSU DM-2213, 電圧分解能: フルレンジの $1/2^{10}$, 最高サンプリング速

度 $2 \times 10^5 \text{ words} \cdot \text{s}^{-1}$, メモリー数 4000 words) に入力し、デジタル信号に変換する。

(e) コンピュータ

以上の各系からのデータをコンピュータ (HP 300) へ転送し、処理する。シリコンダイオードの出力は較正式を用いて温度に変換し、式(2)に基づき最小の二乗法により、最大温度変化 ΔT , および緩和時間 τ_{ext} を決定する。温度変換用のサブプログラムを Fig. 11 に示す。また、この計算時に用いるパラメーターの値を Fig. 3 に示す。Fig. 11 中の記号 V はセンサーの電圧であり、3400 行のパラメーター X はこの出力電圧を二つの定数 Z_l , Z_u (変換する温度域の電圧の下限および上限) により規格化したものである。また、パラメーター N は計算する際の次数である。3420 行が、変換公式である。正確な表現をするならば、

$$X = ((V - Z_l) - (Z_u - V)) / (Z_u - Z_l)$$

$$T(V) = \sum_{I=1}^N A(I) \cdot \text{COS}((I-1) \cdot \text{COS}^{-1}(X))$$

となる。この計算時に用いるパラメーター $A(I)$ の値を表 3 に示す。先に示したように、このセンサーの温度依存性から較正曲線を 4 つの領域に分けている。

Table 2 Specification of the amplifier.

gain	100 or 500 accuracy 0.1%, $\pm 50 \text{ ppm/K}$
internal offset voltage	150 μV $< \pm 10 \mu\text{V/K}$
compensation voltage	full scale: 3V or 2V or 1V resolving power: $1/2^{10}$ of full scale manual setting or GB-IB control
sensor current	10 $\pm 0.05 \mu\text{A}$

Table 3 Coefficients of polynomial equations for the calculation of the temperature from the sensor voltage. "TEMP" represents the temperature range of the fitting. "N" is the degree of the polynomial. "Zu" and "Z_l" represent the upper and lower limits of the voltage in the fitting range. $A(1), A(2) \dots A(N)$ represent coefficients of the polynomial equation. $I = 10 \mu\text{A}$

TEMP.	325 > T > 110.1	110.1 > T > 29.9	29.9 > T > 11.6	T > 1.4
Z _l	.292059	.845292	1.093568	1.99117
Z _u	.938789	1.129562	2.214020	2.74998
N	13	13	14	12
A(1)	312.268466	76.217663	18.495591	7.484126
A(2)	-117.563242	-53.315971	-9.393014	-5.495999
A(3)	-.178525	1.017141	1.186468	-.148360
A(4)	-.026987	2.119591	-1.108457	-.268811
A(5)	-.606695	1.325027	.9135137	-.147497
A(6)	.184966	.575564	-.644240	-.060675
A(7)	.158358	.076129	.424654	-.053794
A(8)	-.138797	-.340809	-.271043	-.035601
A(9)	-.013744	.005980	.220618	-.018059
A(10)	.063622	-.228788	-.211525	-.019057
A(11)	-.017726	.151012	.107733	-.008628
A(12)	-.025180	-.056203	-.092488	-.013990
A(13)	.021859	.078711	.036775	
A(14)			-.043385	

```

3160 !*****
3170 DEF FNTc(V)
3180 DIM A(14)
3190 IF V>2.08444 THEN 3240
3200 IF V>1.10937 THEN 3250
3200 IF V>.899018 THEN 3260
3210 IF .899018>V THEN 3270
:
Input parameters of polynomial equation.
:
3390 T1=0
3400 X=((V-Z1)-(Zu-V))/(Zu-Z1)
3410 FOR I=1 TO N
3420 T1=T1+A(I)*COS((I-1)*ACS(X))
3430 NEXT I
3440 RETURN T1
3450 FNEND
    
```

Fig. 11 Subprogram for conversion of the potential across the sensor to the temperature.

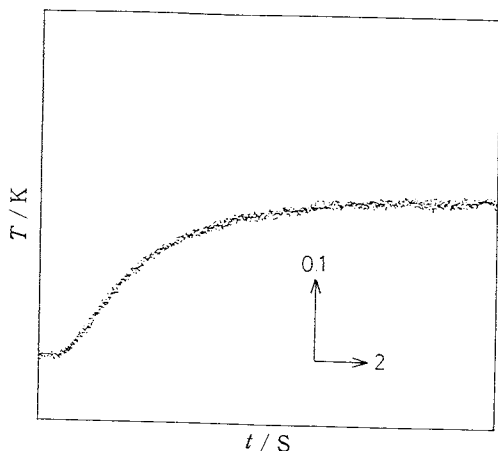


Fig. 12 Variation of the sample temperature with time. The arrow indicates the time at which the heating was started.

一方、供給電力 P を求め、これから熱容量を決定する。また、これらの試料温度、供給電力、緩和時間、温度変化および測定条件はディスクに記録し、同時にプリンターへ出力する。

2.3 標準試料による測定

Al_2O_3 単結晶 (サファイア) および KBr 単結晶を試料として、我々の熱容量測定装置の精度の評価を行った。試料の質量はそれぞれ、80.18mg, 281.2mgであった。また、温度計は Fig. 9 に示すように小型のものであり、質量は 16.25mg である。接着剤の GE7031 およびペーストの質量は合計で 6.25mg であり、金ヒーターの質量は無視できた。試料の温度 5 K および 200 K での諸量をまとめると Table 4 のようになる。ここで、試料の密度 ρ 、比熱容量 c 、熱伝導率 κ は文献値⁽²¹⁾⁽²²⁾⁽²³⁾ であり、厚み d および密度 ρ は室温での実測値である。表中に示す試料内部の緩和時間 τ_{int} はこれらの値を用いて式(7)より求めた。厚み d および密度 ρ は温度とともに変化するが、熱膨張によるこれらの値の誤差は 1% 程度と小さいのでここでは無視した。今回の測定系での試料と環境との緩和時間 τ_{ext} の測定結果は、

$$\tau_{ext} \approx 0.2s \quad (5K)$$

$$\tau_{ext} \approx 6.0s \quad (200K)$$

であった。このことから本実験では、先に式(6)で述べた τ_{int} と τ_{ext} の間の必要条件是十分に満たされているといえる。加熱時の試料の温度変化の一例を 77.8 K のサファイアを例にとり、Fig. 12 に示す。矢印が加熱開始時を示し、試料の最大温度変化は約 0.2 K であった。

今回の測定過程を以下に示す。

- ① サファイア (SAMPLE-No.1) に金ヒーターおよび温度計 (シリコンダイオード) を Fig. 7 に示したように取り付け、この系で測定を行なった。このサファイア (SAMPLE-No.1) の熱容量は、THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF MATTER²²⁾ に示された値をと

Table 4 Thickness (d), density (ρ), specific heat capacity (c), thermal conductivity (κ) and computed internal relaxation time (τ_{int}) of the sapphire and KBr single crystals at 5K and 200K.^{(21)–(23)}

T/K	Al_2O_3 (SAPPHIRE)		KBr	
	5	200	5	200
d^*/m	3×10^{-4}		10^{-3}	
ρ^*/kgm^{-3}	4.075×10^3		2.755×10^3	
$c/Jkg^{-1}K^{-1}$	1.171×10^{-2}	4.993×10^2	0.8333	4.186×10^2
$\kappa/Wm^{-1}K^{-1}$	410	82	130	6
τ_{int}/s	1.0×10^{-8}	2.2×10^{-3}	1.9×10^{-5}	1.9×10^{-1}

* value at 293K

るとし、測定熱容量 (C_{s1}) からサファイア (SAMPLE - No.1) の標準熱容量 (C_{ref}) をひくことにより、試料への付加物の熱容量 (C_{base}) を決定した。

$$C_{base} = C_{s1} - C_{ref} \quad (8)$$

② サファイア (SAMPLE - No.2) を上と同じ条件で装置に設置し、測定した。この結果 (C_{meas1}) から、①で決定した付加物の熱容量をひくことにより、サファイア (SAMPLE - No.2) の熱容量 ($C_{sapphire}$) を決定した。

$$C_{sapphire} = C_{meas1} - C_{base} \quad (9)$$

③ KBr単結晶を上①、②と同じ条件で装置に設置し、測定した。この結果 (C_{meas2}) から、①で決定した付加物の熱容量をひくことで、KBr単結晶の熱容量 (C_{KBr}) を決定した。

$$C_{KBr} = C_{meas2} - C_{base} \quad (10)$$

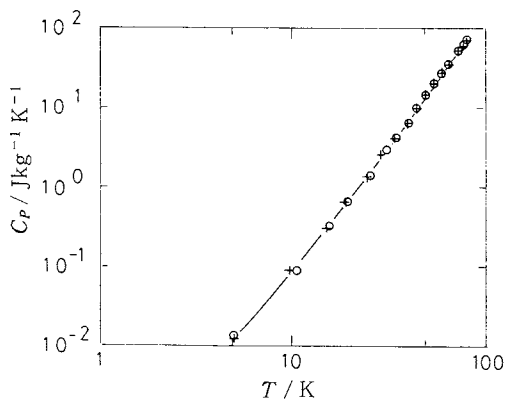


Fig. 13 Temperature dependence of the specific heat capacity of a sapphire single crystal.
○ : present data + : TPRC data

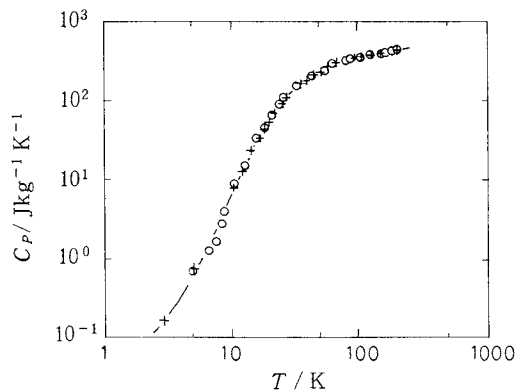


Fig. 14 Temperature dependence of the specific heat capacity of a KBr single crystal.
○ : present data + : TPRC data

以上の過程から決定した熱容量 $C_{sapphire}$ および C_{KBr} から算出した比熱容量の結果を Fig.13, 14に示す。また、これらのグラフには THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF MATTER に示された結果 (TPRC data)²²⁾ も示す。これらの図から、我々のデータおよび既存のデータがよく一致していることがわかる。今回の測定結果および文献に与えられている値を温度に関する9次の多項式で較正し、比較した。測定値の標準偏差はサファイアの場合、今回我々の結果で $0.01 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、文献値では $0.007 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。また、KBr単結晶の場合その値は、今回の結果で $0.1 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、で $0.06 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。即ち、我々の方法によりこれまでの値とほぼ同程度のばらつきで比熱容量測定が可能であるといえる。

2.4 ポリエチレンの低温熱容量

高分子の一つとしてポリエチレンの低温熱容量の測定を行なった。試料に用いたポリエチレンは出光石油化学社製高密度ポリエチレン 440 M である。測定のために、このペレットを溶融プレスすることにより、厚さ 0.1 mm 、半径 5 mm のディスク状に成形し、試料を作製した。この試料を §2-3 で示したものと同一の条件で試料容器内に取り付けて測定を行なった。測定の結果を Fig.15に示す。この結果についての議論は、更にデータを集積してから行う予定である。

3. 測定値のばらつきの検討

測定値のばらつきの装置側の原因として、温度測定誤差、電力測定誤差について考えてみる。

前者としては、試料と温度計の接着面における熱抵抗の寄与が予想される。接着面に熱抵抗が生じていると、試料と温度計の間に温度差が生じる。また、付加物測定

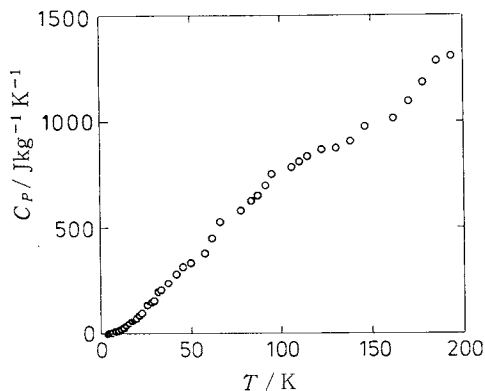


Fig. 15 Temperature dependence of the specific heat capacity of polyethylene.

時と試料測定時の状況の違いも考えられる。

後者としては、加熱電圧のオーバーシュートの影響が挙げられる。Fig. 8 に示すように、加熱の為に電圧は、立ち上がり時に、設定電圧より多少オーバーシュートしている。この誤差の影響を小さくする方法として、電圧スイッチング回路の改造、緩和時間を長くして（リード線を細くする等）オーバーシュートの影響を小さくする、などが考えられる。

4. まとめ

熱緩和法により液体ヘリウム温度域まで熱容量測定ができる装置を製作した。この装置により標準試料で測定を行った。測定値のばらつきは約 $0.01 \sim 0.1 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。このばらつきの装置、測定上の原因として、

①試料と温度計の接着面における熱抵抗の寄与。付加物測定時と試料測定時の状況の違い。

②加熱電圧のオーバーシュートの影響が、考えられる。精度向上のためには、今後これらの点について適当な改造、補正をすることが望まれる。

5. 謝 辞

筆者らは比企能夫 元東工大教授に多くの助言をいただき厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) PERKIN ELMER, DU PONT, メトラー, マイクロキナル, 理学電機, セイコー電子工業, 真空理工, マックサイエンス, 島津製作所, 等から発売されている。
- 2) Nernst 法ではこれまで多量の試料を必要としたが, 最近では 以下で測定可能な装置による測定結果が報告されている。例えば, 武田清, 小國正晴, 松尾隆祐, 菅宏, 第23回熱測定討論会講演要旨集 p.26~27 (1987)。
- 3) 菅宏, 熱測定 **11**, 30 (1984)。
- 4) 菅宏, 松尾隆祐, 新実験化学講座 2, 丸善株式会社 東京 (1977), p. 138。
- 5) 菅宏, 熱測定 **11**, 81 (1984)。
- 6) J.C. Lasjaunias, P. Picot, D. Thoulouze, M. Vandorpe, *Cryogenics* **17**, 111 (1977)。
- 7) I. Hatta, A. Ikushima, *J. Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 19895 (1981)。
- 8) R. Backmann, F.J. Disalvo, Jr. T.H. Geballe, R.L. Greene, R.E. Howard, C.N. King, H.C. Kirsch, K.N. Lee, R.E. Schwall, H.U. Thomas, R.B. Zubeck, *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 205 (1972)。
- 9) J.D. Baloga, C.W. Garland, *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 105 (1977)。
- 10) I. Hatta, Y. Sasuga, R. Kato, A. Maesono, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1643 (1985)。
- 11) T. Takahashi, *Int. J. Thermophys.* **5**, 41 (1984)。
- 12) Y. Kogure, T. Mugishima, Y. Hiki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 3469 (1986)。
- 13) T. Mugishima, Y. Kogure, K. Kawasaki, H. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2069 (1988)。
- 14) G.R. Stewart, *Phys. Rev. B.* **15**, 1143 (1977)。
- 15) B.F. Griffing, S.A. Shivashankar, *Rev. Sci. Instrum.* **51**, 1030 (1980)。
- 16) R.J. Schutz, *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 548 (1974)。
- 17) R.E. Schwall, R.E. Howard, G.R. Stewart, *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 1054 (1975)。
- 18) J.P. Shepherd, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 273 (1985)。
- 19) 田沼静一, 実験物理学講座15 “低温”, 共立出版
- 20) 炭竈貞夫, “熱センサー入門”, 啓学出版
- 21) Y.S. Touloukian, C.Y. Ho, R.W. Powell, P.G. Klemens, “Thermophysical Properties of Matter, Thermal Conductivity, TPRC Data Series” (IFI/Plenum, New York, 1970) Vol. 2。
- 22) Y.S. Touloukian, C.Y. Ho, E.H. Buyco, “Thermophysical Properties of Matter, Specific Heat, TPRC Data Series” (IFI/Plenum, New York, 1970) Vol. 5。
- 23) 飯田修一, 大野和郎, 神前巖, 熊谷寛夫, 沢田正三, “新版物理定数表”, 朝倉出版 (1978)。