


 解説

緩和型熱測定システムによる 一次相転移近傍での精密熱容量測定

鈴木 晴, 稲葉 章

(受取日: 2010年6月24日, 受理日: 2010年7月13日)

Accurate Heat Capacity Measurement at First-Order Phase Transition by Relaxation Calorimetry System

Hal Suzuki and Akira Inaba

(Received June 24, 2010; Accepted July 13, 2010)

Relaxation calorimetry enables us to measure the heat capacity of small samples with high accuracy, particularly at low temperatures. However, extracting accurate heat capacities at first-order or very sharp second-order phase transitions is extremely difficult. As a key to overcome this challenge, we focused on the “scanning method” and introduced several corrections in the data analysis. Using this method, we made heat capacity measurements around first-order transition of KH_2PO_4 around 122 K and BaTiO_3 around 203 K by a commercial relaxation calorimeter PPMS (Physical Property Measurement System). The results for KH_2PO_4 were shown to be excellent; a very sharp peak in heat capacity was obtained and the absolute values were shown to agree well with the previous results obtained by adiabatic calorimetry on much larger samples. The critical behavior of the heat capacity in the vicinity of the transition temperature, as well as the thermodynamic quantities such as the transition enthalpy and entropy, also agreed very well with the previous results. For BaTiO_3 , clear hysteretic behavior of the transition was observed for heating and cooling curves.

Keywords: heat capacity measurement, first-order phase transition, relaxation calorimetry, scanning method

1. はじめに

熱容量測定には原理の異なるさまざまな手法がある。たとえばネルンスト型の断熱法では、厳密な断熱条件を保持しながら既知のジュール熱を間欠的に加え、それぞれ熱平衡に達した試料温度を精密に測定する。すなわち、状態量としてのエンタルピーの温度変化から熱容量を算出するものである。断熱法は原理が単純で、絶対値に最も信頼が置ける手法であり、非平衡状態を扱う場合でも、ガラス状態

特有のエンタルピー緩和の検出に欠かせない手法となっている。また、試料が液体か固体か、あるいは粉末か単結晶かなど、その形態を問わないのも利点である。一方で、必要とする試料量が多い、極低温では厳密な断熱条件が得にくいなどの難点がある。これを補完する手法として近年普及しているのが緩和法である。¹⁾ 固体試料であれば1 mg程度の少量で、特に低温で高精度の熱容量測定が可能であり、緩和型熱測定システム PPMS (Physical Property Measurement System) がカンタムデザイン社から供給さ

れてからは急速に、専門外のユーザーによっても多用されている。しかしながら、後で示すように通常の緩和法は一次相転移に適用できないという、場合によっては決定的な難点がある。それを回避するために本稿で取り上げる走査型の緩和法が提案されたが、²⁾ 残念ながら市販のPPMSではそういう使用法は念頭にない。そこでわれわれは、どうすればPPMSに走査型の緩和法が適用でき、これによって一次相転移近傍でも精密な熱容量測定ができるかを検討した。³⁾ ここでは、そのために必須となるデータ解析の詳細について解説し、具体的な応用例として強誘電性相転移をもつ代表的な化合物KH₂PO₄ (KDP)とBaTiO₃の熱容量測定の結果を示す。

2. 通常の緩和法

最初の緩和型熱量計は1972年にBachmannら²⁾によって開発され、その後Schwallら⁴⁾、Stewart,⁵⁾ Shepherd,⁶⁾ Hwangら⁷⁾により改良された。Fig.1に、代表的な緩和型熱量計の試料周りの構造を模式的に示す。試料は台(プラットフォーム)に置かれ、グリースやワニスで固定される。プラットフォームには温度計とヒーターが取り付けられており、熱浴とは熱伝導率の小さな金属線で繋がっており両者は熱的に弱くリンクしている。そこで、プラットフォームを加熱したときの温度の時間変化(緩和)を追跡測定し、それをつぎのように解析して熱容量を算出するのである。

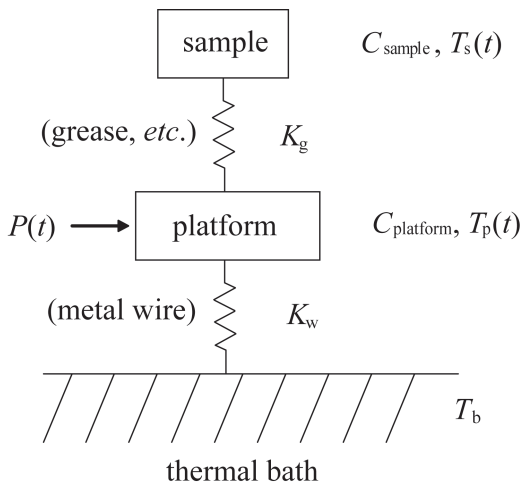


Fig.1 Schematic illustration of a typical relaxation calorimeter. The system consists of three parts (sample, platform and thermal bath) at different temperatures T . They are connected to each other with thermal conductance K . The temperature T_p is monitored when a heat pulse P is applied to obtain the heat capacity C .

まず、試料とプラットフォームが熱的に密着して両者の温度差が無視できる場合、熱容量を得るための解析は非常に単純である。熱浴の温度を T_b 、プラットフォームの温度を T_p 、金属線による熱コンダクタンスを K_w 、ヒーターによる単位時間当たりの加熱量(ヒーターパワー)を P 、プラットフォームと試料の熱容量をそれぞれ C_{platform} 、 C_{sample} とすれば、つぎの式が成り立つ。

$$(C_{\text{platform}} + C_{\text{sample}}) \frac{dT_p}{dt} = -K_w [T_p(t) - T_b] + P(t) \quad (1)$$

ここで、Fig.2(a)に示すような一定のパワー P_0 のパルスによって加熱した場合、 T_p の時間変化はFig.2(b)のようになり、その緩和は時定数 $\tau_1 = (C_{\text{platform}} + C_{\text{sample}}) / K_w$ の指数関数で表される。したがって、 K_w と C_{platform} が分かれば τ_1 から C_{sample} が算出できる。 K_w は直接測定することも可能であるが、 $P = P_0$ の定常状態を確実に捉えれば、その温度 $T_b + \Delta T$ から $K_w = P_0 / \Delta T$ によって算出できる。 C_{platform} は予め測定しておけばよい。

一方、試料とプラットフォームの間に熱抵抗がある場合は、プラットフォームで観測される温度の緩和は単純な指数関数では表せない。しかし、その熱抵抗はふつう小さいので、第2の時定数 τ_2 ($\tau_2 \ll \tau_1$)を導入することで緩和カーブをつぎの式で表わすことができる。

$$T_p(t) = T_b + A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2) \quad (2)$$

ここで A 、 B は定数である。これは、試料とプラットフォームの間に有限の熱コンダクタンス K_g を導入して解析することと等価であり、つぎの連立微分方程式を解けば実際に τ_2 の値を求めることもできる。

$$C_{\text{platform}} \frac{dT_p}{dt} = -K_w [T_p(t) - T_b] + K_g [T_s(t) - T_p(t)] + P(t) \quad (3)$$

$$C_{\text{sample}} \frac{dT_s}{dt} = -K_g [T_s(t) - T_p(t)] \quad (4)$$

ここで T_s は試料の温度であり、緩和法ではこれを直接測定するわけでないことに注意する必要がある。

以上が通常の緩和法である。ただし、PPMSでは測定の迅速化のため、試料の加熱プロセスでは定常状態を待たずに加熱を終了し、冷却プロセスでも定常状態の到達を待たずに観測を打ち切る(Fig.2(c))。それを補う意味でもPPMSでは通常2種の τ を使用している。また、われわれは液体試料を測定対象として試料容器を使用しているが、このような場合には τ_2 は必須である。いずれにしてもPPMSでは緩和の終点(定常状態)を捉えることがないため、これから K_w の値を求めることはできない。そこで、実際のデータ解析ではすべてのパラメーター(K_w 、 K_g 、 C_{sample} 、 T_b 、 T_s)を

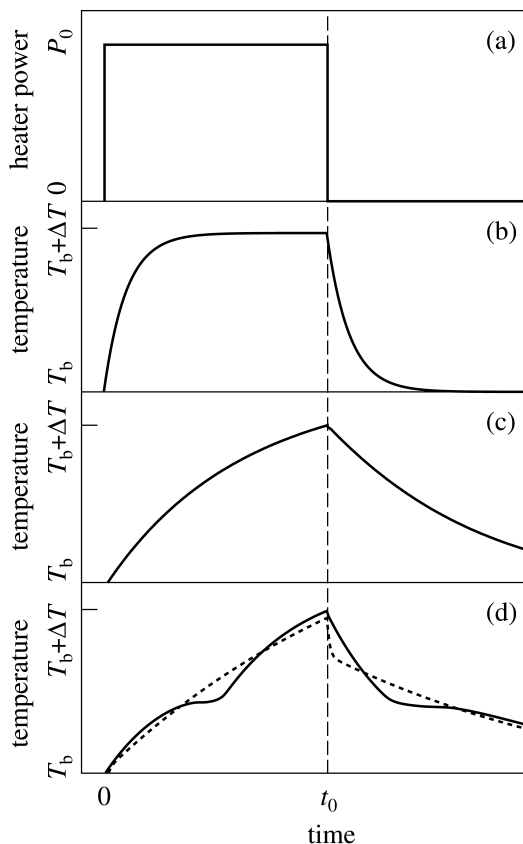


Fig.2 Conventional method in a typical relaxation calorimetry to determine the heat capacity. (a) A heat pulse with a constant power P_0 is applied to the sample system. (b) The sample temperature changes accordingly. The resulting relaxation curves can be fitted with a simple exponential function, from which the heat capacity is calculated. (c) On the PPMS, heater power is cut before the system reaches the stationary state. (d) When the sample temperature crosses the first order phase transition, a plateau appears in the relaxation curve. In this case, the conventional fitting program gives an erroneous curve (dotted curve) which in turn gives the erroneous heat capacity.

非線形最小二乗法により最適化し、実測の緩和曲線を再現している。実は、この部分の処理がユーザーにとってはブラックボックスなのである。

次に、一次相転移近傍での測定に話を進めよう。通常の緩和法によれば、非常に鋭い熱容量ピークをもつ相転移や潜

熱を伴う相転移を通過すれば、**Fig.2(d)**に示すように緩和曲線に折れ曲がりが見れ、上記の簡単なモデル式は適用できない。強引にフィットさせても見かけの熱容量は実際よりはるかに小さくなってしまふ。この問題の解決に期待されるのが走査型の緩和法である。

3. 走査型の緩和法

実は、このアイデアも Bachmann ら²⁾によるものである。彼らは通常の緩和法を“step method”, 走査型の緩和法を“sweep method”と称している。ここでは単に走査法ということにする。実際、彼らはPrB₆の6.9 Kでの反強磁性相転移を走査法で検出することに成功している。⁸⁾ただ、その後はあまり注目されることもなく報告例は限られた。⁹⁾走査法が再び注目されるようになったのは1990年代以降である。Ema や Yao らは自作の緩和型熱量計に走査法を適用し、液晶相転移の潜熱および相転移直前の熱容量変化を捉えることに成功した。^{10,11)}また、Lashley らはPPMSに適用する提案を行い、Sm₂IrIn₈の14.18 Kの一次転移で鋭い熱容量ピークの検出に成功した。¹²⁾最近では、Zhang らによるカゴメ化合物(Co_{1-x}Ni_x)₃V₂O₈の一次転移および二次転移の測定,¹³⁾Knafo らによるY₂BaCuO₅の測定,¹⁴⁾Hardy らによるスピネル型バナジウム酸化物の一次転移の測定¹⁵⁾などの報告がある。

走査法では、緩和曲線の温度データ各点を解析する。金属線を通して出入りする熱量を見積るだけであるから、潜熱の見積りも可能である。まず、ある時刻の温度 $T_p(t)$ 、ヒーターパワー $P(t)$ 、金属線による熱コンダクタンス $K_w(t)$ 、熱浴温度 $T_b(t)$ 、その時刻における温度変化率 dT_p/dt を求めて、(1)式に代入し熱容量 ($C_{\text{platform}} + C_{\text{sample}}$) を算出する。ただし、このとき τ_2 は考慮の余地がないから無視される。以降の解析で鍵となるのは、 K_w や T_b というパラメーターをどれだけ正確に決定するか、 τ_2 の影響をいかに補正するかという点にある。 K_w や T_b の求め方は研究グループや使用する装置によって様々である。Bachmann らや Yao らは、加熱プロセスと冷却プロセスの定常状態の温度から K_w や T_b を決定している。この方法が使えないPPMSでは、 K_w と T_b の導出に工夫が必要である。Lashley らや Hardy らは、試料がない状態での緩和法による測定 (アランダ測定) で求めた K_w を使い、 T_b には加熱直後の温度の $t=0$ への補外値を採用することで対応している。しかし、 τ_2 については (つまり K_g は)、緩和カーブのフィットによる以外は定量的な見積りが困難なため、これまでの走査法では無視されてきた。このように、走査法をPPMSに適用することで一次転移を単に検出するだけでなく、転移近傍での精密な熱容量値を得ようとする場合には、データ処理の上でまだまだ改良の余地が残されているのである。

4. 走査法の改良

われわれは3つの点に注目し、走査法におけるデータ解析に改良を加えた。それは、(1) K_w の正確な見積もりとそれによる補正のしかた、(2) T_b の最適化、(3) K_g の導入とそれによる補正である。

まず、Hardyらは、アデンダ測定で得られる K_w 値から $K_w(T)$ を求め、走査中の温度 T における K_w を得ているが、このときの温度は T_p である。つまり、プラットフォームの温度での K_w を参照している。しかし、走査法では T_p と T_b の差が場合によっては数Kに及ぶことがあり、 K_w のわずかな温度依存性も無視できない。そこで、金属線の両端の温度の平均値 $T_{wire} = (T_p + T_b)/2$ を金属線の温度とみなして、 K_w の T_{wire} に対する依存性から K_w を算出した。

T_b の最適化では、加熱と冷却の2つの緩和プロセスからそれぞれ得られる熱容量が一致するように(転移にヒステリシスがある場合は、その外側の温度で) T_b を決め直した。高精度で熱容量が必要な場合は、高精度で T_b が必要だからである。(1)式から分かるように、 T_b の誤差は熱容量に対して“ $T_p - T_b$ ”の形で寄与するため、たとえば熱容量に1%よりよい精度を要求するなら、温度ステップ(つまり、 $T_p - T_b$)が1Kの走査では0.01Kよりもよい精度が T_b には必要なのである。LashleyらやHardyらが採用している補外では明らかに精度が不十分である。このように T_b を最適化するには、上で述べた K_w による補正が正確であること他に、次に述べる K_g による補正を行う必要がある。

PPMSの利点は、緩和カーブの最小二乗フィッティングで K_w 、 K_g 、 C_{sample} 、 T_b 、 T_s のすべてが同時に求められる点にある。特に K_g が容易に得られることは重要で、 K_w と同様に K_g を扱えば、自動的に τ_2 の効果を組み込むことが可能である。具体的には、相転移から離れた温度で通常の緩和法によって K_g をあらかじめ求めておき(相転移近傍の K_g は信頼できない)、 $K_g(T_p)$ から走査中の温度における K_g を得る。 K_w と K_g 、 T_p 、 P 、 $C_{platform}$ が決まれば(3)式から、

$$T_s(t) = \left\{ C_{platform} \frac{dT_p}{dt} + K_w [T_p(t) - T_b] - P(t) \right\} / K_g + T_p(t) \quad (5)$$

が得られ、その T_s を用いて、

$$C_{sample} = \left\{ C_{platform} \frac{dT_p}{dt} + K_w [T_p(t) - T_b] - P(t) \right\} \times \frac{dt}{dT_s} \quad (6)$$

から熱容量が得られるわけである。 K_g の見積もりは、熱容量値を補正するためだけでなく、精密な T_s を得るには必須であり、臨界指数の決定や小さなヒステリシスの検出にも威力を発揮する。

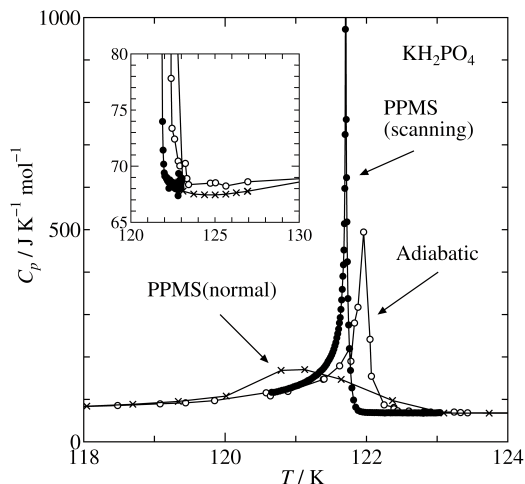


Fig.3 Heat capacity of KDP near the phase transition. The filled circles stand for the best results with all corrections that we obtained by the scanning method on the PPMS. The open circles are the data from adiabatic calorimetry by Stephenson and Hooley.¹⁷⁾ The x-marks are the data obtained on the PPMS with the normal relaxation method. The inset illustrates the high temperature tail of the transition to show that the absolute value of C_p agrees well with the other results.

5. KH_2PO_4 の測定例

KH_2PO_4 (KDP) は $T_c = 122$ Kに一次転移をもつ。この相転移は、水素原子の配置の秩序化を伴う、いわゆる秩序—無秩序型の強誘電性相転移と考えられている。¹⁶⁾ また、一次転移でありながら潜熱は小さく、臨界挙動が見られる転移としても知られている。この相転移の熱力学的な性質は、断熱法によってすでに調べられており、¹⁷⁻²¹⁾ 以上に述べた走査法のデータ解析の有効さを検証するのに適している。また、緩和法で正確な熱容量値を得るという点では高温ほど条件が厳しくなるが、 $T_c = 122$ Kはこれまでにない高温域での検証となる。

測定には2種類の試料を使用した。1つは $3.0 \times 3.0 \times 1.0$ mm³ (33.8583 mg)の単結晶、もう1つは多結晶試料(平均サイズ $0.4 \times 0.4 \times 1.0$ mm³, 8粒, 4.2867 mg)である。測定はPPMSのModel 6000を用いた。

単結晶試料について最終的に得られた熱容量をFig.3に示す。走査速度 $dT/dt = 4.9$ mK s⁻¹の加熱方向の結果である。断熱法¹⁷⁾や通常の緩和法(PPMS)による結果と比べると、熱容量ピークが鋭く観測されているのが分かる。また、Fig.3の挿入図は相転移の高温側の熱容量を拡大したもので、

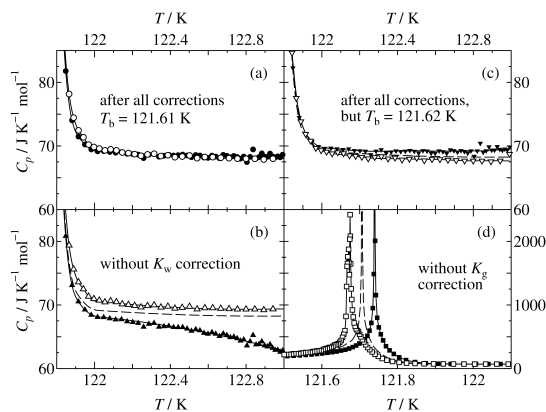


Fig.4 Heat capacity of KDP with and without corrections. The filled marks stand for the data obtained in heating scan and the open marks in cooling scan. (a) With both corrections, we obtain the same C_p for both scans when $T_b = 121.61$ K. (b) Without K_w correction, the C_p curves never merge. (c) When $T_b = 121.62$ K, the C_p curves do not merge. (d) Without K_g correction, the transition temperatures obtained from both scans are considerably different because of the difference between T_s and T_p . The size of the intrinsic hysteresis is much smaller than this difference. The dashed curves in (b) to (d) represent the results obtained with both corrections as shown in (a).

走査法の結果が他の2つの結果とよく一致していることが分かる。ピークを示す温度が断熱法の結果より約0.3 K 低く観測されたのは、PPMSの温度目盛のずれが原因と思われる。断熱法の場合と違って、緩和法では温度目盛のごくわずかなずれは熱容量の絶対値にほとんど影響しない。

KDPの相転移について走査法がよい結果を与えることが示せたので、次に、 K_w や T_b 、 K_g の補正がどの程度有効であるかを検証した。これらの補正を行った場合と行わない場合の結果を**Fig.4**で比較する。**Fig.4(a)**はすべての補正を実行したときの転移の高温側での熱容量である。加熱と冷却の熱容量は非常によく合っている。このとき $T_b = 121.61$ Kである。**Fig.4(b)**は、 K_w 補正を行わない場合の結果である。加熱と冷却で熱容量が一致しておらず、その差は高温ほど (" $T_p - T_b$ " が大きくなるので) 顕著になる。 T_b を操作して見かけ上この差を小さくすることは可能であるが、それで得られる熱容量値は正しくない。**Fig.4(c)**は、 $T_b = 121.62$ Kとした場合の結果である。加熱と冷却で熱容量は一致せず、 T_b の値がいかに敏感に熱容量に反映されるかが分かる。

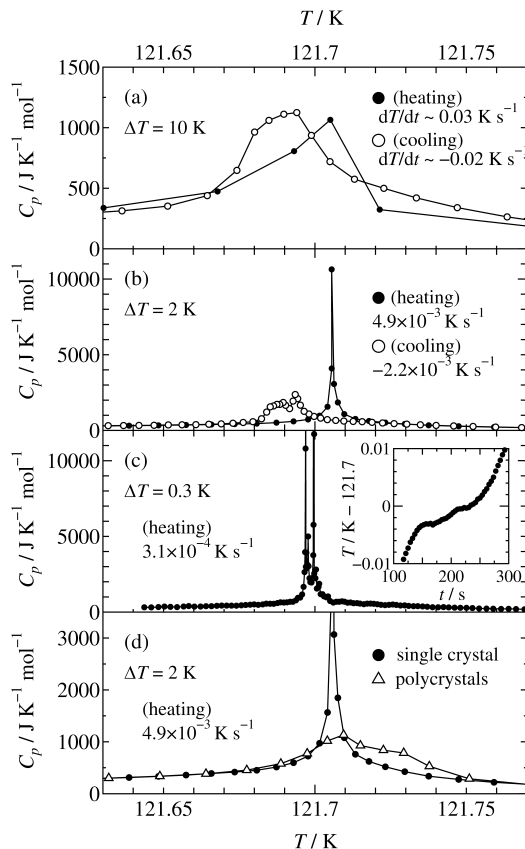


Fig.5 Heat capacity of KDP near the phase transition obtained with different scan rates, where the temperature increment (ΔT) and the mean scan rate (dT/dt) are indicated in the diagram. (a) With a rapid scan, broad C_p peaks are obtained. (b) With a slower scan, the C_p peak in heating scan becomes much sharper. The data are the same as displayed in Fig.3. (c) With a much slower scan, the C_p peak in heating scan splits into several. The inset illustrates the sample temperature during the scan. (d) The results obtained for the polycrystals show a much broader C_p than the single crystal with the same scan rate.

Fig.4(d)は、 K_g 補正を行わない場合の結果である。このとき、熱容量は試料の温度 T_s ではなく T_p に対してプロットされるため、加熱の結果と冷却の結果に見かけ上大きな温度差が生じ、あたかも大きなヒステリシスが存在するような結果が得られてしまう。このように、PPMSに走査法を適用して転移近傍で精密な熱容量を得ようとする場合には、以上の3つの補正が必須であることが分かる。

走査法のようなダイナミックな測定では、得られる結果が走査速度にどう依存するかを調べておくことは重要である。PPMSの場合、温度ジャンプ幅 ΔT を変更することで走査速度を調節できる (ΔT が大きいかほど走査速度も速くなる)。Fig.5(a)~(c)に異なる走査速度で得られた熱容量を示す。Fig.5(a)は $\Delta T = 10$ Kの速い走査の結果で、熱容量ピークは非常にブロードである。試料内の温度が不均一なまま測定が進んだと考えられる。Fig.5(b)は $\Delta T = 2$ Kの結果で、とりわけ加熱プロセスで鋭い熱容量カーブが得られた。また、約0.01 Kの小さなヒステリシスも明確に捉えられている。Fig.5(c)は走査速度が極端に遅い $\Delta T = 0.3$ Kの場合で、熱容量ピークは分裂して見える。挿入図に示した T_s の時間変化で相転移が段階的に起こっていることが明確に見える。この傾向は超低速DSCによる一次転移の観測で得られた結果に類似している。²²⁾ 転移温度近傍での熱容量の挙動は試料の形態にも依存する。Fig.5(d)に単結晶と多結晶の測定結果 (いずれも $\Delta T = 2$ Kの加熱プロセス)を示す。単結晶の熱容量ピークの方がより鋭く、相転移の協同性に試料サイズ (もしくは表面効果) が反映されることが分かる。

転移の熱力学量、すなわち転移エンタルピーや転移エントロピー、潜熱の大きさも転移を特徴づける重要な情報である。走査法で得られた結果からこれらを計算した。ただ

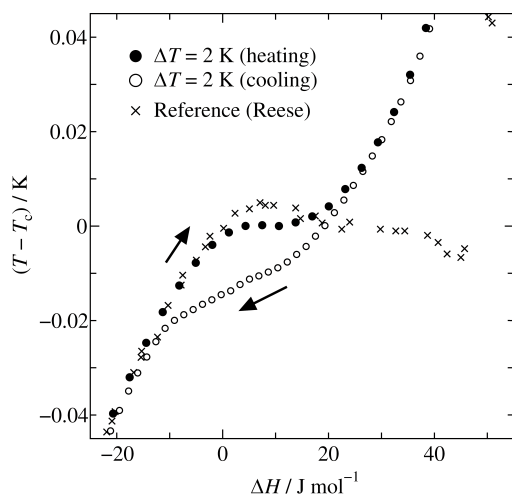


Fig.6 Enthalpy change across the transition temperature obtained for the KDP single crystal with the scan of $\Delta T = 2$ K. An intrinsic hysteresis loop is clearly seen. In this diagram, the transition temperature is taken to be $T_c = 121.706$ K. The results obtained by Reese²⁰⁾ are also plotted. While the latent heat that we obtain is small, the whole enthalpy change agrees well with the results obtained earlier.

し、潜熱については、熱容量から求めると不正確になるから一旦 (2)式と(3)式に戻り、つぎのエンタルピー変化の式から求めた。

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int C_{\text{sample}} dT_s = \int \left\{ C_{\text{sample}} \frac{dT_s}{dt} \right\} dt = \int \left\{ -K_g [T_s(t) - T_b(t)] \right\} dt \\ &= \int \left\{ P(t) - K_w [T_p(t) - T_b] - C_{\text{platform}} \frac{dT_p}{dt} \right\} dt \end{aligned} \quad (7)$$

Fig.6に $\Delta T = 2$ Kの場合のエンタルピーの温度変化を示す。加熱と冷却で異なる経路をとるヒステリシスループが確認できる。ここで、加熱で得られるエンタルピー曲線が水平な部分を潜熱によるものとみなせば、その大きさは (12 ± 2) J mol⁻¹と見積もることができる。断熱法による値 46.2 J mol⁻¹ (Reese²⁰⁾)と比べれば明らかに小さい。Reeseは大きな単結晶試料で測定を行っており、試料形状の違いが潜熱の大きさに反映されたのかもしれない。一方で、潜熱を含む全エンタルピー変化と全エントロピー変化は断熱法の結果とよく一致した。たとえば、断熱法による熱測定の結果と分光測定から Matsuo らが得た格子熱容量²¹⁾を用

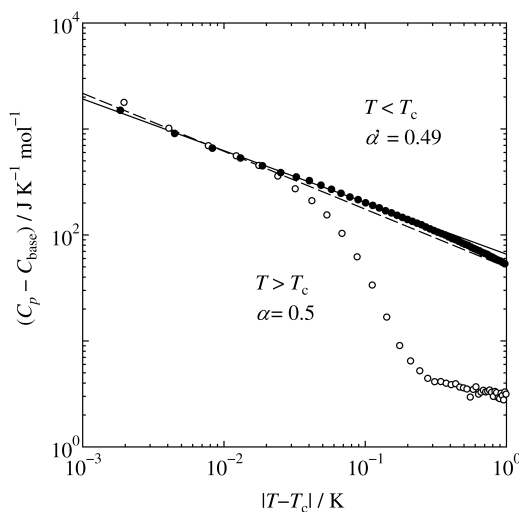


Fig.7 Critical behavior of the heat capacity obtained for the KDP single crystal. The data plotted here are those obtained with the temperature increment $\Delta T = 2$ K. The transition temperature is taken to be $T_c = 121.706$ K. The solid line is the result from the least squared fitting for $T < T_c$ using the data (filled circles) in the temperature range of $4 \times 10^{-3} < |T - T_c| / K < 10^{-1}$ and the dashed line is that for $T > T_c$ (open circles). The critical index α' is determined to be 0.49 ± 0.02 . The index α is also about 0.5.

いて転移の熱力学量を算出したところ、 $\Delta_{tr}H = 421.2 \text{ J mol}^{-1}$ 、 $\Delta_{tr}S = 3.72 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ が得られた。これに対して、Matsuoらが導出した値は $\Delta_{tr}H = 421 \text{ J mol}^{-1}$ 、 $\Delta_{tr}S = 3.790 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。このように、走査法によって得られた転移の熱力学量は、データ解析さえ正確に行えば十分信頼できることが分かる。

KDPのこの転移は臨界挙動を示すことでも知られており、走査法で得られた結果を用いて熱容量の臨界指数を求めた。Fig.7に T_c 近傍の臨界プロットを示す。相転移に関与しないベースライン（格子熱容量）を差し引いた“ $C_p - C_{base}$ ”を縦軸に、横軸には“ $T - T_c$ ”の絶対値をそれぞれ対数スケールでプロットしてある。ここで T_c は単に熱容量ピークを与えた温度（121.706 K）とした。このように臨界挙動は“べき乗則”に従うことが分かり、その勾配から低温側の臨界指数 α' （ 0.49 ± 0.02 ）、高温側の指数 α も約0.5と求められた。これは、理論的にも²³⁾実験的にも（ $\alpha' = 0.51$: Strukovら¹⁹⁾、 $\alpha = 0.5$: Reeseら¹⁸⁾）矛盾しない満足な結果である。以上により、ここで提案したデータ解析法が潜熱の評価や臨界挙動など熱異常の詳細を知る上で有効であることが示された。ただし、上記の臨界挙動の考察は解析法の有効性を検討するためのものであり、詳細な議論には細心の注意が必要であることを注意しておきたい。

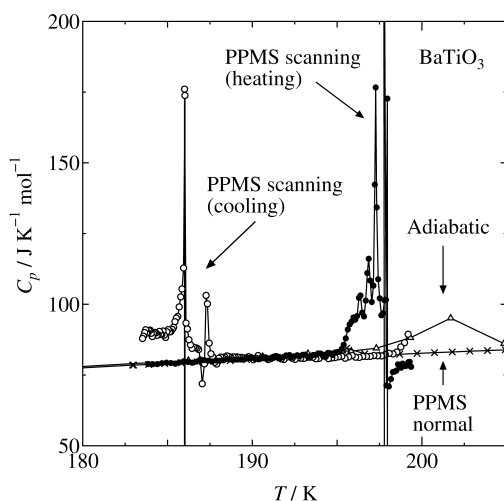


Fig.8 Heat capacity of BaTiO_3 for the first-order transition at 203 K obtained by the scanning method. The temperature increment ΔT was 25 K. A large hysteresis was observed in the heating (filled marks) and cooling (open marks) scans. The results obtained from adiabatic calorimetry by Todd and Lorenson²⁵⁾ and those obtained by the normal relaxation mode on the PPMS are also plotted for comparison.

6. BaTiO_3 の測定例

走査法のPPMSでの応用例として BaTiO_3 についても測定を行った。 BaTiO_3 も代表的な強誘電体であり203 K、283 Kおよび393 Kに相転移をもつ²⁴⁾。結晶形は低温から順に強誘電性の三方晶、斜方晶、正方晶、常誘電性の立方晶である。今回は、203 Kの一次転移に注目して、厚さ1 mmの単結晶（26.9763 mg）を用いて走査法による測定を行った。

大きな温度ジャンプ（ $\Delta T = 25 \text{ K}$ ）を行ったときの結果をFig.8に示す。加熱と冷却とで熱容量ピークに約12 Kのヒステリシスが観測された。断熱法²⁵⁾の結果より遥かに大きな熱容量ピークが観測され、しかもピーク形状に特異な構造がみられ、（見かけ上）負の熱容量も得られた。このような特異な熱容量の挙動は、一次転移特有の過熱や過冷却に起因するもので、しかも様々な結晶ドメイン内で相転移が個々に起こるためと思われる。走査法の有効性を示す一つの結果である。冷却方向で転移の前後の熱容量に大きな段差が見られるのは、おそらく転移を経て K_g が大きく変化したためであろう。本稿で述べた K_g の補正を行えば通常は十分であるが、一次転移で試料の急激な体積変化を伴う場合は、プラットフォームとの熱接触の状況（つまり K_g ）が大きく変化することがあるから注意が必要である。

7. まとめ

少量の試料で特に低温で比較的正确な熱容量測定が行える緩和法を取り上げ、一次相転移近傍でも精密な熱容量が得られる走査型の緩和法を解説した。とりわけ、市販の緩和型熱測定システム（PPMS）を使う場合のデータ解析法の詳細と、そのために必要な補正について説明した。また、具体的にKDPと BaTiO_3 を用いた一次転移の測定例を示し、通常の緩和法では測定が困難な一次転移については、走査型の緩和法が有効であることを実証した。市販システムが普及する一方で、場合によっては注意深い検討が必要であることを指摘した。

文献

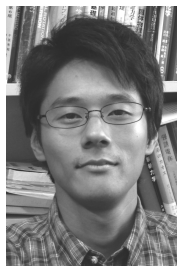
- 1) 日本化学会編, 第5版 実験化学講座 6, 丸善 (2005), p106.
- 2) R. Bachmann, F. J. Di Salvo, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H. U. Thomas, and R. B. Zubeck, *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 205 (1972).
- 3) H. Suzuki, A. Inaba and C. Meingast, *Cryogenics*, in press.
- 4) R. E. Schwall, R. E. Howard, and G. R. Stewart, *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 1054 (1975).

5) G. R. Stewart, *Rev. Sci. Instrum.* **54**, 1 (1983).
 6) J. P. Shepherd, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 273 (1985).
 7) J. S. Hwang, K. J. Lin, and C. Tien, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 94 (1997).
 8) K. N. Lee, R. Bachmann, T. H. Geballe, and J. P. Maita, *Phys. Rev. B* **2**, 4580 (1970).
 9) D. Djurek, J. Baturić-Rubčić and K. Franulović, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1126 (1974).
 10) K. Ema, T. Uematsu, A. Sugata, and H. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1846 (1993).
 11) H. Yao, K. Ema, and C. W. Garland, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 172 (1998).
 12) J. C. Lashley, M. F. Hundley, A. Migliori, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, T. W. Darling, M. Jaime, J. C. Cooley, W. L. Hults, L. Morales, D. J. Thoma, J. L. Smith, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, G. R. Stewart, R. A. Fisher, and N. E. Phillips, *Cryogenics* **43**, 369 (2003).
 13) Q. Zhang, W. Knafo, K. Grube, H.V. Löhneysen, C. Meingast, and Th. Wolf, *Physica B* **403**, 1404 (2008).
 14) W. Knafo, C. Meingast, A. Inaba, Th. Wolf, and H.V. Löhneysen, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 335208 (2008).
 15) V. Hardy, Y. Breard, and C. Martin, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 075403 (2009).
 16) T. Matsubara, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **24-2**, 1 (1985).
 17) C. C. Stephenson and J. G. Hooley, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1397 (1944).
 18) W. Reese, *Phys. Rev.* **162**, 510 (1967).
 19) B. A. Strukov, M. Amin, and V. A. Kopchik, *Phys. Stat. Sol.* **27**, 741 (1968).
 20) W. Reese, *Phys. Rev.* **181**, 905 (1969).
 21) T. Matsuo, O. Yamamuro, M. Oguni, and H. Suga, *J. Therm. Anal.* **46**, 1167 (1996).
 22) K. Tozaki, C. Ishii, A. Kojima, Y. Yoshimura, O. Izuhara, K. Yamada, H. Iwasaki, Y. Noda, and J. Harada, *Phys. Lett. A* **263**, 230 (1999).
 23) V. L. Ginzburg, *Uspekhi fiz. Nauk* **38**, 490 (1949).
 24) 三井利夫編著, 強誘電体, 槇書店 (1969).

25) S. S. Todd and R. E. Lorenson, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2043 (1952).

要 旨

緩和法は低温で高精度の熱容量が得られる測定手法であるが、一次相転移や非常に鋭い熱容量ピークを伴う二次相転移の近傍では走査型の緩和法が威力を発揮する。その手法を解説するとともに、市販の緩和型熱測定システムPPMSに適用する場合の問題とその克服、データ解析の詳細について説明した。実際の測定例として、 KH_2PO_4 の122 Kの一次相転移および BaTiO_3 の203 Kの一次相転移近傍の測定を行った結果を示した。 KH_2PO_4 については非常に鋭い熱容量ピークを得ることに成功し、熱容量の絶対値もこれまでの測定値とよい一致を得た。また、臨界挙動や相転移エンタルピーや相転移エントロピーもこれまでの値とよく一致した。 BaTiO_3 については、明確にヒステリシスを捉えることに成功した。



鈴木 晴 Hal Suzuki
 大阪大学大学院理学研究科化学専攻,
 Department of Chemistry, Graduate
 School of Science, Osaka University,
 E-mail: h_suzuki@chem.sci.osaka-
 u.ac.jp
 研究テーマ：凝縮系物理化学
 趣味：お芋の成長観察



稲葉 章 Akira Inaba
 大阪大学大学院理学研究科附属構造熱
 科学研究センター, Research Center
 for Structural Thermodynamics,
 Graduate School of Science, Osaka
 University, E-mail: inaba@chem.sci.
 osaka-u.ac.jp
 研究テーマ：凝縮系の構造熱科学
 趣味：翻訳