UDC 621.317.321: 621.317.2
621.352.1

論 文

54-A51

ジョセフソン電圧維持用標準電池起電力の経年変化

正 員 信 太 克 規 (電総研)

1. は し が き

1892年, Weston 氏によって発明された電池は, それ以前の種々の電池に比べて, 温度係数が小さく安定度において優れていることがわかり, それ以来, この Weston 電池を一般に標準電池と呼び, 電圧単位の標準器として近年まですべての電圧スケールの基準として用いられてきた。そして, この標準電池より安定な電圧源が存在せず, 標準電池の電圧変動をチェックする方法がなかったゆえに, 選ばれた複数の標準電池の起電力の平均値は経年的に変化せず, 一定であると仮定することによって我が国の電圧標準が維持されてきた。3年ごとの国際比較と呼ばれる各国間の標準電池の相互比較によって, 国際度量衡局 (BIPM) の標準電池群の平均起電力を一定として, 各国電池間の起電力差の確認が行なわれてきたが, これは標準電池の起電力の相対的な変動を知るにとどまり, この相互比較によっては, その起電力の絶対的な変化を知ることとは不可能であった。国際単位系 (SI) との関連を確かなものとするために, MKS 単位から電圧値を導き出す電流絶対測定と呼ばれる実験が数度行なわれ, その結果から国際的に電圧単位を修正することがなされたが, この絶対測定の精度が標準電池の安定度に比べて1けた以上悪く, かつ非常に困難な実験のために, その方法を用いて常時標準電池起電力変化を高精度で監視するということはできない。

標準電池は理想環境状態では確かにかなり安定な電圧発生器であるが, もともとと化学反応によって得られる電圧ゆえに, その起電力は温度, 湿度, 圧力, 光, 振動などの周囲の影響に敏感であり, そのため電池を

安定な環境内に維持することが極めて重要である。

このような標準電池の特性の中でも特に注意しなければならないのは起電力の温度依存性である。本来, この標準電池の起電力は 30°C で約 $-57\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ の温度係数を有するゆえに, 10^{-8} 台の測定精度を問題にする場合には起電力 1V に対し $0.01\mu\text{V}$ の安定度, すなわち約 $2\times 10^{-4}^{\circ}\text{C}$ の温度安定度が必要となる。

以上の状態のもとで, 本論文は次の二つの重要な条件を解決することによって, 初めて定量的な標準電池の経年変化を調べることを可能としたことを述べる。すなわち, 第一に従来の標準電池の長期安定度より100倍程度安定な電圧源であるジョセフソン電圧の出現⁽¹⁾⁽²⁾によって, 電池起電力の絶対値の変化を長期間測定したことである。ジョセフソン電圧発生の原理である交流ジョセフソン効果は, 1962年に Josephson 氏によって予言されて以来⁽³⁾, 各国で精力的に研究が行なわれ, 特に電圧標準への応用が考えられるようになってから各国標準研究所で実用化が進み, 我が国でも昭和52年1月より標準電池からジョセフソン電圧に電圧標準の方式が切換えられた。なお, その電圧を求める際に係数として用いられる基礎物理定数 $2e/h$ の値は本来は不変であるが, 国際単位系 (SI) との関連においては数 ppm のあいまいさを有するゆえ, 電気単位の維持を目的として, 1972年の電気諮問委員会 (CCE) で宣言され, BIPM や多くの他の国が採用している $2e/h=483,593.0\text{GHz/V}$ を我が国でも用いている。

電圧標準方式の切換えに先立って, ジョセフソン電圧を基準としての標準電池起電力変動が各国共に観測され, 標準電池起電力の大きさの不変性は否定されてきていた⁽⁴⁾⁽⁵⁾。しかし, これだけでは電池の温度変化による起電力変動が含まれるため, 温度一定の場合の標準電池の起電力の時間的な変化, すなわち真の経年変

Annual Change of EMF of Standard Cell Maintaining Josephson Voltage. By Katsunori Shida, Member (Electrotechnical Laboratory, Ministry of International Trade and Industry).
信太克規: 正員, 電子技術総合研究所

化を表わしているとは言えない。そこで第二点目として、標準電池の温度を極めて安定にするために標準電池を収納する新しい精密温度制御恒温そうを開発し⁽⁶⁾、更に長期的なそのわずかな温度変動を精密に測定することによって、標準電池起電力変化の温度補正を高精度で行なった。

これらのことから、温度変化の影響を除いた標準電池起電力の絶対値の長期的な変化を初めて定量的に議論することができるようになった。ジョセフソン電圧を得るためには、なお複雑な測定を経なければならず、かつ測定中は値付けべき標準電池起電力が一定であることを条件としている現在では、標準電池が手軽な二次標準として、またジョセフソン電圧測定時以外の標準電圧維持のために不可欠であるゆえに、いままでも不明であった標準電池の経年変化が厳密に求められたことは、標準電池起電力をより高い確度で決定し、使用する手がかりを得たことになる。

2. 標準電池の構造と諸特性

標準電池と一般に呼ばれている Weston 電池は、それぞれ高純度のカドミウム、水銀、硫酸および蒸留水が材料となり、電解液となる硫酸カドミウムの飽和度によって、飽和形標準電池と不飽和形標準電池に分けられる。飽和形は使用温度範囲 (4~40°C) 内で電解液を飽和に保つため、8/3 の結晶水をもつ硫酸カドミウム ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$) を過剰に加えたもので、不飽和は両電極上に硫酸カドミウムの結晶を充てんしない。飽和形は温度係数が大であるが、温度変化に伴う起電力の再現性が良いなど安定度が優れ精密な目的に適している⁽⁷⁾。不飽和形は温度係数が小であるが、温度変化に対し不安定である。また電解液の酸性度によって中性電池と酸性電池に分けられる。中性電池は $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ の加水分解によって生成される微量の酸を含む以外に酸を加えないもので、酸性電池は電解液に高純度の硫酸を加えて 0.03~0.05N の酸性としており、温度変化、振動による影響に関しては酸性のほうが良い⁽⁷⁾。なおカドミウムアマルガム濃度は 10% である。

以上の特長から、一般に標準電池という場合には Weston のカドミウム電池のうちの飽和形酸性電池を指している。そこで、第 1 図には今回の諸特性の試験にも使われたこの飽和形酸性標準電池の構造を示す。硬質ガラス製容器の大きさは高さ 10cm、2 本のガラス管の直径が 1.5cm、その中心軸間の幅は 4cm である。また発生する起電力は 30°C で約 1.0181V である。

国家標準として、従来維持されてきた標準電池群は

第 1 図 標準電池の構造

Fig. 1. Construction of standard cell.

ほとんど移動することなく、また直射日光を避け、ほぼ圧力一定の油かはん温度制御恒温そうに入れられており、今回試験されたジョセフソン電圧仲介用精密温度制御恒温そう中の標準電池も同じような状態に維持されているので、湿度、振動、圧力、光などの周囲の環境はほぼ一定とみなしうる。このため、標準電池の起電力変化の最も大きな外因は温度変化である。

ある温度 T (°C) における標準電池の起電力 E_T (V) は、各標準電池によってわずかに異なるが、一般に次式のように表わされる⁽⁸⁾。

$$E_T = E_{20} - 39.9 \times 10^{-6} (T - 20) - 0.84 \times 10^{-6} (T - 20)^2 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 E_{20} : 20°C での起電力 (V)

ゆえに、ある温度 T における標準電池の温度係数 α ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$) は次式で表わされる。

$$\alpha = -39.9 - 1.68 (T - 20) \dots\dots\dots (2)$$

今回の測定に用いた標準電池は、恒温そう中心温度が約 30°C の精密温度制御恒温そう中にあるので、 α は $-56.7 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ と与えられる。

3. ジョセフソン電圧を基準とした標準電池起電力の測定

(3.1) 測定方法 ジョセフソン電圧を基準として標準電池の起電力の値を定めるために使われる回路

第 2 図 ジョセフソン電圧測定回路

Fig. 2. Josephson voltage measurement circuit.

第3図 クライオスタット

Fig. 3. Cryostat.

を第2図に示す。

基本的には、ジョセフソン効果によって発生する直流電圧約 10 mV を標準電池約 1 V と比較する回路である。この回路は三つの部分に分けられる。すなわち

- (1) ジョセフソン電圧発生回路
- (2) 恒温そう中の標準電池
- (3) ジョセフソン電圧と標準電池起電力比較のための分圧器および定電流源

(1) 項のジョセフソン電圧発生回路は主にクライオスタット中にある。この部分を第3図に示す。クライオスタットは二重の真空にひいたガラスデュアからなり、内側デュアには約 -269°C 以下の液体ヘリウム、外側デュアには内部の液体ヘリウムの蒸発を極力抑えるために液体窒素を入れる。内側デュアにあるマイクロ波電力照射用の導波管の先端にジョセフソン素子が置かれている。現在は Pb-PbO-Pb で構成されるトンネル形ジョセフソン素子2個直列で用いている。この素子の両端に直流バイアス電流を流しつつ、同時に導波管を通して約 10 GHz のマイクロ波電力を照射することによって、この素子は階段状の電圧-電流特性を示す。第4図にその特性を示す。これは交流ジョセフソン効果によるもので、この発生した n 番目の階段状電圧の大きさ V_n は

$$V_n = n \times \frac{h}{2e} \times f \quad \dots\dots\dots (3)$$

で表われ、電圧 V_n は f および $h/2e$ から導かれる。

ここで、 n は階段の数、 h はプランクの定数、 e は電子の電荷、 f は照射したマイクロ波の周波数である。 $2e/h$ は不変の基礎物理定数で、ここでは $483,594.0 \text{ GHz/V}$ を用いる。ゆえに、 V_n は f の精度で決定することができる。 f を測定する周波数カウンタの基準周波数にはルビジウム周波数標準器から得られる周波数を用い、更にその標準器の基準周波数は標準電波で

第4図 電圧-電流特性

Fig. 4. V - I characteristic.

校正され、 10^{-10} /年の確度を得ている。

このような電圧-電流特性を得るためには、照射する周波数以外の電波を除くためにシールド装置が必要で、現在はジョセフソン素子を鉛の超伝導シールド用円筒で包み、外側デュアをパーマロイの磁気シールドで覆い、更に測定は電磁シールド室で行なっている。以上のことから、ジョセフソン電圧それ自体は極めて安定な電圧として得られるが、液体ヘリウム温度において発生したジョセフソン電圧約 10 mV を常温の標準電池と比較するために引出すリード線は、その約 300°C の温度差のゆえに、 5 nV/時 程度のゆっくりとした時間ドリフトを伴う数百 nV の熱起電力が生じ、それがジョセフソン電圧に重畳される。

そこで、測定開始時にクライオスタット内の電圧リード線に直列につながれた、約 $200 \text{ m}\Omega$ の熱起電力補償抵抗に一定電流を流し、熱起電力をほとんど打消す。 10 mV のジョセフソン電圧を 10^{-6} の精度で測定するためには 0.1 nV の分解能が必要であるが、これは数百 nV の熱起電力補償のための電流、抵抗としては、安定度が 0.1% 程度でよく可能である。測定時中の液体ヘリウムの減少に伴う熱起電力のドリフトは、ジョセフソン素子に流す電流の極性を変えると測定時刻を記録して、そのデータの処理によって補正する。

(2) 項のジョセフソン電圧により校正される標準電池は、精密温度制御恒温そうに6個入っている。このうち4個がカドミウム標準電池であり、2個は温度係数が異なり、鉛が5%入った標準電池で、ジョセフソン電圧維持用としては用いていない。Cd 標準電池の1個(ここでは V_{1-6} と呼ぶ)の起電力をジョセフソン電圧によって校正し、その値を基準として他の3個のCd 標準電池の値を定めている。そして、これら3個(ここでは V_{1-1} , V_{1-3} , V_{1-4} と呼ぶ)の起電力の平均値をもって、我が国のジョセフソン電圧標準の連続的な電圧維持と値の供給に用いている。これら標準

第5図 短時間起電力変化

Fig. 5. Short time EMF fluctuation of standard cell.

電池の相互比較は、各電池の充放電による影響を避けるために2個の電池を逆接続し、起電力の差を測定することによって行なっている。これらの標準電池の入っている恒温槽は高さ70cm、直径40cmの同軸円筒形で二重温度制御を有する三重のアルミブロックからなり、その内中心が約30℃で、年間0.01℃以下の周期的な温度変動内に維持されている⁽⁶⁾。

第5図(A)は2個の標準電池の差電圧をナノボルト用検流計増幅器を含む電位差計で読み、その出力の変動を記録計に書かせたもの、および(B)図の標準電池2個の内部抵抗と等価な約1kΩの金属皮膜抵抗器で、電位差計の入力を短絡したときの出力の変動を示したものである。なお、第5図には±0.1μVの目盛用信号を入れてある。(A)図と(B)図の間に差異は見られず、標準電池自身の雑音は検出できなかった。変動の大きさは約 $\pm 5 \times 10^{-9}$ Vであり、これは主に電位差計に用いられている検流計増幅器の振動であり、標準電池の短時間変動は、これより小さいとみることができる。

(3)項のジョセフソン電圧約10mVと標準電池約1Vを比較するための分圧器には、100:1のHamon形分圧器を用いている。これは45Ωの標準抵抗10個の直並列により450Ωと4.5Ωを作り出すもので、全く同じもの2組からできている。すなわち1組が直列で450Ωのとき、他の組は並列で4.5Ωとなり、その組合せによるジョセフソン電圧の測定値と、その逆の組合せの場合の結果が得られるならば、「二重Hamon形分圧器の比の決定法」⁽⁹⁾により実際の測定時にその分圧器の比が一定であれば、その比の値は求める必要がない利点がある。温度の影響を除くために分圧器はオイルシールされた金属箱に収められ、更に切換えスイッチなどを含む装置全体を10⁻²℃より安定に温度制御し、かつ直並列切換えによる抵抗の自己加熱による抵抗値の変化が分圧比に及ぼす影響を防ぐた

め、第2図には示されていないが、全く同じ抵抗値のダミー抵抗を分圧路に用いる主抵抗と同じ所に巻いてあり、それは主抵抗と直並列が全く反対に動作する。主抵抗とダミー抵抗に同じ約2mAの電流が流れるので、結局、分圧器の発生熱量がほとんど変化しない。

これらの効果によって100:1の分圧器の比の精度は、現在システム全体の測定精度10⁻⁸より大きくないことが確かめられている⁽¹⁰⁾。分圧器と共に用いる定電流回路は水銀電池と標準抵抗を用い、約2mAの電流を分圧器に供給する。その時間ドリフトは約1nA/時である。

ジョセフソン電圧より標準電池 V_{1-6} に値付ける手順としては、まず測定時中は標準電池の起電力は一定であるとして、もし変化した場合は偶然誤差として取扱う。さきに述べたように分圧器の比も測定中は一定とする。この条件のもとで、定電流源より供給された電流による分圧器の直列側450Ωの両端の電圧が、標準電池と等しくなるように定電流源の電流を調整する。零検出器としては検流計増幅器を用いる。

電流を I 、分圧器の直列側抵抗を R_1 とすると、標準電池 V_{1-6} は、

$$V_{1-6} = IR_1 \quad (4)$$

次に電流をそのままにして、ジョセフソン電圧 V_{J1} と分圧器の並列側 r_2 (4.5Ω)の両端の電圧 Ir_2 が等しくなるように、マイクロ波信号発生器の周波数 f_1 を調整すると、(3)式を考慮して次式ようになる。

$$V_{J1} = (h/2e)nf_1 = Ir_2 \quad (5)$$

(4)式と(5)式から

$$V_{1-6} = (R_1/r_2)(h/2e)nf_1 \quad (6)$$

次に分圧器の直並列を変えて測定を行なうと、同様に

$$V_{1-6} = (R_2/r_1)(h/2e)nf_2 \quad (7)$$

(6)式と(7)式の積の平方根を求めると、

$$V_{1-6} = \sqrt{\frac{R_1 \cdot R_2}{r_1 \cdot r_2}} \cdot \frac{h}{2e} \cdot n \sqrt{f_1 \cdot f_2} \quad (8)$$

前述のように R_1/r_1 、 R_2/r_2 は、それぞれの抵抗素子の値が10⁻⁴程度でそろっていれば、その直並列の比の誤差は10⁻⁸となることから⁽⁹⁾、(8)式は10⁻⁸の精度では分圧比を外部から校正することなく、

$$V_{1-6} = 100 \cdot (h/2e) \cdot n \sqrt{f_1 \cdot f_2} \quad (9)$$

これでジョセフソン電圧、すなわちマイクロ波周波数より標準電池への値付けが完了する。定電流源の電流の時間ドリフトは測定の繰返しによる平均操作で、ジョセフソン電圧に含まれる熱起電力の時間ドリフト

は、電流の極性反転の測定でそれぞれ消去することができる。この一連の測定を通常3回行ない、 V_{1-5} の平均値と標準偏差を求め、更に電池の相互比較によって他の電池の値付けを行なう。

標準偏差は、その時間中の標準電池の変動や分圧器の比の変動、あるいは補正の不十分さを含む偶然誤差であり、更にジョセフソン電圧側の零検出器として用いている検流計増幅器の分解能と、短時間の熱起電力変動が大きな誤差原因となっている。これら全体で測定精度は現在およそ 3×10^{-8} である⁽¹⁾。

〈3・2〉 測定結果 第6図に恒温そうの温度変動による影響も含めた標準電池 V_{1-1} , V_{1-3} , V_{1-4} のジョセフソン電圧より値付けられた起電力の時間変化を、それぞれ ■印, ▲印, ●印で示す。また第7図には同じくジョセフソン電圧によって、校正した標準電池 V_{1-6} の起電力変化を ●印で示し、同時に V_{1-1} , V_{1-3} , V_{1-4} の3個の起電力の単純平均値 $V_{平均}$ の時間変化を ■印で示す。これらはすべて 10^{-8} 位の測定精度で測定された。その期間は約2年に及び、その起電力変

化はどれも一様に年周期でうねっているのが認められた。

4. 標準電池の温度測定

〈4・1〉 測定結果 精密温度制御恒温そう中に収納されている標準電池の温度測定は、恒温そうの中心より軸上17cmほど下の2層目のアルミブロックの中に埋込まれた2種類の温度モニタ用センサによって行なわれる。それらの温度計はNQR温度計と 0°C で 25Ω の白金測温抵抗体である。NQR温度計は周波数測定によって温度変化を知るもので、原理的に経年変化はないが、分解能は $1 \times 10^{-3}^\circ\text{C}$ 程度である⁽¹¹⁾。約5Hzが $1 \times 10^{-3}^\circ\text{C}$ に対応する。周波数測定用周波数カウンタは標準電波で校正して用いている。

また、白金測温抵抗体は電位差計と定電流源を用いて抵抗値を測定することによって温度を知るものである。定電流源の電流値は油そう中の 100Ω の標準抵抗と電位差計を用いて求めている。この 100Ω の標準抵抗の経年変化および温度による影響は測定時に補正した。これらの測定回路を第8図に示す。

ジョセフソン電圧測定日およびそれ以外の日にも2種類の温度計による温度測定が行なわれ、標準電池起電力変化測定と同時期の温度変化の結果が第9図のように得られた。○印が白金測温抵抗体によるもので、△印がNQR温度計によるものである。これは初めの測定日の値をそれぞれの基準として、その点からの差の形で求めたもので、それゆえ第9図は温度変化の大きさであって、正確な絶対温度を示してはいないが、おおむね $29.75^\circ\text{C} \pm 5 \times 10^{-3}^\circ\text{C}$ と考えられる。全体に○印のほうが温度変化が大きいのではなく、2種類の温度計の換算係数のあいまいさによるのではなく、2種類の温度センサの位置のわずかな違いと、外部へと引出された温度センサのそれぞれのリード線による熱流出の影響

第6図 V_{1-1} , V_{1-3} , V_{1-4} の起電力変化
Fig. 6. EMF changes of V_{1-1} , V_{1-3} and V_{1-4} .

第7図 V_{1-6} , $V_{平均}$ の起電力変化
Fig. 7. EMF changes of V_{1-6} and $V_{平均}$.

第8図 白金測温抵抗体の測定回路
Fig. 8. Measurement circuit of platinum resistance thermometer.

第 9 図 恒温槽の温度変化

Fig. 9. Temperature variation of enclosure.

の違いと考えられる。この恒温槽では全体で年周期のかなり規則的な温度揺らぎがあり、最大 $1 \times 10^{-2}^{\circ}\text{C}$ 程度の温度変動があることが明らかにされた。

〈4.2〉 標準電池の温度変化に関する考察 実際の温度測定は、恒温槽の中心から 17cm ほど下の温度モニタ部で行なわれるから、恒温槽中の標準電池の温度変化が温度モニタ部の温度変化と同じであるかどうか考える必要がある。

恒温槽をモデル化し、細分化された各小部分の熱の流入出を「繰返し法」⁽¹²⁾を用い、電子計算機で恒温槽内の定常状態の温度分布を計算した結果では、恒温槽が有限円筒のゆえに、温度モニタ部は中心の標準電池より $1 \times 10^{-2}^{\circ}\text{C}$ 程度低温度であった。温度の絶対値は約 30°C で、 $1 \times 10^{-2}^{\circ}\text{C}$ の違いであるから、その比は 10^{-3} 以下である。温度モニタ部の温度変化が年間最大 $1 \times 10^{-2}^{\circ}\text{C}$ 程度ゆえに、標準電池の温度変化の大きさと温度モニタ部の温度変化の大きさはほぼ等しく、その差はたかだか $1 \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}$ くらいにすぎないと考えられる。温度変化の応答についても時定数の計算からは両者の間は 7~8 時間であり、年周期の温度変化に対しては問題にならない。ゆえに、基本的には温度モニタ部の温度変化をもって標準電池の温度変化をみなし得る。

5. 標準電池起電力の経年変化

ジョセフソン電圧によって校正した標準電池の起電力の変化に、温度係数 $-56.7 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ を用いて測定した温度変化による影響を補正することによって、温度の影響を除いた標準電池の起電力の経年変化を得ることができる。第 6 図、第 7 図における電池の測定起電力変化に補正を加えて、測定初期の点である 1976 年 7 月の温度に換算した電池の起電力の変化を求めると、それぞれ V_{1-1} , V_{1-3} , V_{1-4} は第 6 図の□印、△印、○印で表わされ、 V_{1-6} は第 7 図の○印、3 個の電池の平均値 $V_{\text{平均値}}$ は同じく第 7 図の□印で示される。温度の影響を除いた値の回帰直線がそれぞれ第 6 図と第

7 図に破線で示されている。

前述のように、これらの標準電池は起電力変動となりうる他の原因を可能な限り抑えてきたことから、得られた破線は標準電池起電力の経年変化と考えられる。なお、測定した点の回帰直線からのずれは、温度測定および電池起電力測定における誤差と共に、本質的に標準電池が直線的に変化していないということも考えられるが、現在の測定精度内ではそれを知ることは困難である。

これらの結果から、電池によって多少異なるが、その起電力が一樣に低下していること、その大きさは約 $-0.19 \mu\text{V}/\text{年}$ であることが明らかになった。ここに初めてジョセフソン電圧を基準とした標準電池の高精度起電力測定と、精密温度制御恒温槽による精密温度測定から、標準電池が被測定物としてその経年変化を温度変動と分離して求めることができた。ただ、ここでは経年変化の原因を追求する手段と定量的な結果を得たのであり、この経年変化が何に帰因するのかは明確ではなく、今後の研究に待たなければならない。ただ経年変化が求まった現在、結局、温度測定を忠実にこなうことによって、かなり高い実用精度である 10^{-7} 台の標準電池起電力の変化の推定が、経年変化を補正しながら行ないうることを示した。

6. 標準電池の温度変化と恒温槽の温度モニタ部の温度変化の大きさが異なると仮定したときの標準電池経年変化の推定

標準電池と恒温槽の温度モニタ部とが全く同じ温度変化をしていないとしても、温度モニタ部の検出温度が同じときの標準電池の起電力変化に注目すれば、そこでは標準電池の温度変化に差はないはずであるから、標準電池部の温度変化による影響を除いた経年変化を知ることができる。ここでは、例として第 9 図の温度モニタ部のグラフにおいて、3 種類の温度変化の大きさ A, B, C の横線がデータと交わる日を第 7 図の $V_{\text{平均値}}$ ■印にあてはめて第 10 図に示した。この場合 A, B, C の初めの一点をすべての測定で同じ位置 (●印) に合わせた。この結果でも、その測定値の回帰直線は第 7 図における経年変化にほぼ一致する $-0.18 \mu\text{V}/\text{年}$ が得られた。これらから、標準電池と温度モニタ部間の温度変化の違いの程度は、温度測定精度の $1 \times 10^{-3}^{\circ}\text{C}$ 前後の誤差範囲では無視でき、結局、温度モニタ部の温度測定によって標準電池の温度変化による起電力変化の補正を行ない、その結果を経年変化と

第 10 図 標準電池と温度モニタ部の温度が異なる状態での V_{mean} の経年変化

Fig. 10. Annual change of V_{mean} under condition that temperature of standard cell is different from that of temperature monitoring position.

みなしうることを示した。

7. ま と め

ジョセフソン電圧による標準の確立と精密温度制御恒温箱の開発を行ない、数十年間電圧の国家標準として用いられてきた標準電池について、これまで測定が不可能であった経年変化を初めて求めた。その値は個々の標準電池によって $\pm 0.08 \mu V/\text{年}$ 以内の違いがあるが、平均 $-0.19 \mu V/\text{年}$ であることを明らかにした。これらの値は、現在の実用的な精度である $1 \mu V$ よりもかなり小さく、標準電池がジョセフソン電圧による標準の電圧維持および二次標準器として依然として極めて有用であることがわかった。今後、更にこれらの経年変化の原因をさぐる必要があるが、その手段と手がかりとなる数値を得たことは意味がある。また短期安定度に関しては、標準電池の雑音が $\pm 5 \times 10^{-9} V$

以下という現在の測定器では、それ以上見いだすことのできないほど小さいことが明らかになった。

これらのことから、今後なおジョセフソン電圧による標準とは異なった範囲で標準電池がその特長を生かし電圧標準の分野で果たす役割は大きいと思われる。

終りに、標準電池に関し指導と助言をいただいた当所 平山宏之電気標準研究室長、島崎一巳氏、ジョセフソン電圧標準について指導いただいた中村 彬量子計測研究室長、遠藤 忠氏、実験に協力いただいた村山【泰】、桜庭俊昭両氏および討論いただいた電気標準研究室各位に心より感謝いたします。

(昭和 53 年 8 月 26 日受付, 同 54 年 1 月 16 日再受付)

文 献

- (1) T. Endo, et al.: Atomic Masses and Fundamental Constants 5, 464 (1976) Plenum, New York-London
- (2) 信太・遠藤・村山・島崎: 電気学会電子計測研資 EM 77-27 (昭 52)
- (3) B. D. Josephson: *Adv. Phys.* 14, 419 (1965)
- (4) B. F. Field, et al. *Metrologia* 9, 155 (1973)
- (5) T. J. Wiitt, et al. *Recueil de Travaux du BIPM* 5, 21 (1975)
- (6) 信太, 他: 応物学会第 37 回講演会予稿集 1-a-A-4 p. 4 (昭 51)
- (7) 島崎, 他: 電気試研所彙報 26, 2, 88 (昭 37)
- (8) 平山・村上・島崎: 応物学会第 31 回講演会予稿集 11 a-B-8 p. 32 (昭 45)
- (9) C. H. Page: *J. Res. Nat. Bur. Stand.-C* 69, C-3, 181 (1965)
- (10) K. Shida, et al.: *Japan J. Appl. Phys.* 17, 7, 1299 (1978)
- (11) A. Ohte, et al.: *IEEE Trans. Instrum. Meas.* IM-25, 357 (1976)
- (12) 例えば, 甲藤: 伝熱概論, p. 394, (昭 44) 養賢堂