低温用 Glass-Ceramic 容量温度計

久保田 洋二・石塚 素義

日本大学理工学部物理学教室 東京都千代田区神田駿河台 1-8

(1971年10月11日受理)

“Glass-Ceramic Capacitance Thermometer”

by Yoji KUBOTA and Motoyoshi ISHIZUKA

Department of Physics, College of Science and Engineering,
Nihon University 1-8 Kanda-Surugadai Chiyoda-ku Tokyo

(Received Oct. 19, 1971)

Synopsis :

Dielectric constant measured from 0.025K to 300K is reported on capacitance thermometers on SrTiO_3 crystallized from glass at 1,100°C and 1,203°C.

1. はじめに

現在、低温における温度測定には、抵抗温度計（カーボン抵抗温度計，Ge 温度計）が簡便であることから、広く使用されている。これらの温度計は、超伝導マグネットなどを用いた高磁場中で、磁気抵抗や Hall 効果を呈するので、正確な温度測定には補正が必要である。このことが、低温高磁場中での温度測定を困難にしている。このたび、磁場による効果をほとんど示さず、しかも、温度計自身の発熱も非常に小さい、glass-ceramic 容量温度計が W.N.Lawless 等¹⁾²⁾³⁾によって詳細に調査され R.S.I. に報告されたので、要約して紹介したい。この glass-ceramic 容量温度計は、低温高磁場用として開発された温度計で、測定範囲も 0.25K~30K と広く、小型で応答速度も 70K/sec と早いなど、いくつかの魅力ある特性をかねそなえている。温度計として特に問題となる再現性については、多少問題があるようであるが、それも一時的なものであり解決される。このことは、後にくわしく述べてみたい。

2. 温度計の製作と測定法

温度計の素子となる glass-ceramic は aluminosilicate glass に perovskite な SrTiO_3 を結晶化したものである。その製法を簡単にのべると、まず、溶けにくい酸化物である SrO 、 TiO_2 に溶剤として SiO_2 を加えて溶解し、その溶液と modifier Al_2O_3 とを結合させる。そして、急冷すると、安定な glass ができる。この glass を適当な温度 (1,100°C~1,200°C) で再加熱すると、perovskite な SrTiO_3 が結晶化し、いわゆる glass-ceramic ができる。この誘電体 SrTiO_3 の誘電率は、温度とともに大きく変化するために、誘電率の測定により温度を決定することができる。温度計にするには、 SrTiO_3 の結晶に電極として Au-Pt 合金を蒸着し、測定端子を取り付ければよい。全体の大きさは、およそ 0.025 mm 厚の誘電体層が 51 層の電極によって分離されており、約 $5 \times 2 \times 1$ mm で市販されている Ge 温度計と同程度である。測定法は一般の誘電率測定の場合と同様で、素子を電氣的に絶縁した銅の中に入れ、その銅をガード端子とした 3 端子法を用いる。そして、容量と損失角を General

Radio 1615-A Transformer ratio-arm bridge で測定する。極低温生成は He^4 refrigerator と He^3 - He^4 dilution refrigerator で行ない、こまかい温度制御はカーボン抵抗によってなされている。リード線にはすべて同軸線が使われる。以後の実験による温度計の温度校正は、0.5K 以上は校正された Ge 温度計を用い、0.5K 以下は Cerium Magnesium Nitrate の帯磁率を mutual inductance bridge で測定して温度を決定している。なお、glass-ceramic のくわしい製造法は、文献 1) の参考文献を参照されたい。

3. 容量の温度依存性

容量温度計の容量対温度の関係を Fig. 1 に示す。図の中の数字は、glass-ceramic 製造過程の再加熱した温度を示す。1100C で再加熱した容量温度計 (1, 100) は、容量が 72K で極大を持ち、温度の降下とともに、単調に容量が減少する。1100C で再加熱して作製した温度計の容量は、各々の温度計により、それぞれ絶対値は異なるが、温度計の容量対温度の変化の傾向は変わらない。1100C の容量温度計は、4.2K で 180 pF

Fig. 1 Capacitance and loss tangent data for two capacitance thermometers crystallized at 1100 and 1203°C.

~300 pF/K と感度のばらつきがある。この原因は、容量温度計の電極の付け方に依存している。容量温度計 (1203) も 10K で容量が極大を示し、温度の降下とともに単調に減少するが、低温部を拡大してかくと、約 10K 付近に小さな極大を示す。この小さな極大は、 SrTiO_3 の結晶の大きさなどに関係しており、再加熱の温度によって決る。この現象のために 1203 については 1100 のように詳細な調査がなされなかった。

Fig. 2 にはこれら 2 種類の容量温度計の 6K 以下の容量対温度曲線の拡大図を示す。この図からは判読しにくい、1100 の使い易い温度範囲は約 0.11K 迄で、1.1K~5.2K の間では実験誤差内で完全に容量が直線変化をする。1203 の使い易い温度範囲は約 0.06K 迄で、0.5K~5.2K の間でやはり容量が直線変化をする。さらに低温の領域では、1100 は 100 mK で、1203 は 50mK で極小を持ち、以後は温度の降下とともに、容量が逆に増加しはじめる。これを 1100 についてのみ温度の逆数にプロットしなすと、Fig. 3 になる。これからわかるように、容量すなわち SrTiO_3 の誘電率が、極低温で T^{-1} に比例している。これは極低温になると、 SrTiO_3 中で Polar Phase Transition が生じて、容量 C が Curie-Weiss の関係 $C(T-T_0)^{-1}$ に従うためであろうと説明している。1100 温度計の曲線について、計算機を使った非線形反復解析の結果によると、Ge 温度計で行なわれた測定精度内と同様に、1.7~50K の温度範囲で実験値は、 $T(C)$ 函数の

Fig. 2 Capacitance-temperature measurements on the both thermometers below 6 k.

Cの4乗展開でよく合致する。温度を上昇させながら測定した容量の値と、下降しながら測定した容量の値とは、非常によく一致している。

容量温度計の応答速度は、かなり雑に測られたものであるが、約 70K/sec (14m sec/K) 以上で非常に良い。その結果を Table 1 に示す。Fig. 1 には、また、容量温度計の損失を表わす $\tan\delta$ の値が同時に示されている。測定した周波数は 5 KHz であり、温度計による loss $\tan\delta$ は約 35K で極大を示し、温度降下とともに損失も単調に減少していく。

Fig. 3 The capacitance-temperature data for the 1100-type thermometer plotted on a reflected T^{-1} temperature scale.

Table 1 Response time of a capacitance thermometer.

Trail	300 ~ 77°K	77 ~ 4.2°K
1	3.2 sec	0.9 sec
2	3.1	1.1
3	3.2	1.0

4. 磁場の効果

磁場による容量温度計の影響は、はじめに 100 KG Superconducting magnet で、次に 150 KG Bitter magnet で温度を変えて、1100 温度計についてのみ調査された。はじめに行なわれた実験では、磁場の強さを 80 KG まで増加し、4.2K における容量温度計 1100 の容量変化率 $\Delta C/C_0$ 対磁場の関係を測定している。その際、測定系の周波数を 0.5~10 KHz 間の 4 点に固定して測定した結果を Fig. 4 に示す。 C_0 は 4.2K で磁

場が 0 のときの容量である。誤差を示す棒は、測定の際のノイズによるもので、約 1mK に対応する。Fig. 5 からわかることは、磁場による容量の変化は不規則であるが、80 KG までは各々の場合およそ $\pm 1\text{mK}$ 程度である。そして、この変化は、He 槽の温度のゆら

Fig. 4 Effect of a magnetic field on the 1100C crystallized thermometer at 4.2K. The $\Delta C/C_0$ values corresponding to 1mK are shown for each measuring frequency.

Fig. 5 Absolute sensitivity data, $|dC/dT|$, relative to the 4.2K sensitivity for the both thermometers.

ぎと解釈され、80 KG まではほとんど磁場の影響がないと判断している。Bitter magnet による実験では、温度を 1.5~4.2K 間の 5 点に固定して、磁場の強さを 140 KG まで高めて測定している。容量と損失角 δ の実験結果を、Table 2 に示す。この表から明らかに、零磁場と 140 KG の磁場による容量の変化はほとんどない。多少の変化は、磁場によるものよりは、むしろ、前の実験と同じ原因である He 槽の温度ゆらぎと考えられる。この実験は温度計を液体 He 中に浸してあるので、後にのべる He のしみこみが心配されるが、長時間液体 He 中に置かれ安定化された後に測定されるので、これによる容量の変化は問題とならない。また、磁場を逆転しても、容量の変化はほとんどない。 $\tan\delta$ の値は、140 KG の磁場中では、零磁場の値よりも、約 1% 増大する。

Table 2 Intense magnetic field effect on a capacitance thermometers.

T(K) (Ge therm)	C(B=0) (pF $\pm$ 0.1)	C(B=14T) (pF $\pm$ 0.2)	ΔC (pF)	$\tan\delta\times 10^3$
4.219	19 567.0	19 566.8	-0.2	6.99
4.219	6.7	6.5	-0.2	
4.218	6.3	6.2	-0.1	
4.218	6.1	6.2	+0.1	
4.218	6.2	6.3	+0.1	
3.259	19 315.5	19 315.4	-0.1	6.33
3.259	5.5	5.3	-0.2	
3.258	5.3	5.2	-0.1	
3.258	5.1	5.2	+0.1	
3.258	5.0	5.1	+0.1	
2.542	19 127.1	19 127.0	-0.1	5.81
2.542	7.2	6.8	-0.4	
2.541	6.7	6.6	-0.1	
2.541	6.7	6.7	0.	
2.541	6.7	6.6	-0.1	
2.011	18 988.2	18 988.6	+0.4	5.40
2.011	8.5	8.8	+0.3	
2.011	8.8	8.6	-0.2	
2.012	8.6	8.7	+0.1	
2.012	8.6	8.6	0.	
1.540	18 866.6	18 866.5	-0.1	5.01
1.540	6.9	7.1	+0.2	
1.541	7.3	7.1	-0.2	
1.541	7.2	6.9	-0.3	
1.541	7.0	7.3	+0.3	

5. 再現性

容量温度計の唯一の欠点は、再現性に対する不安定性があげられる。この不安定性は、一定温度（誤差~1mK）のもとで等温度の He ガスを入れるとおよそ 30分間ぐらいいは温度計の容量が減少し、それから安定な一定値を示すことである。このような He ガスの有無による容量変化の大きさは、He ガスの圧力を増加させると効果が増大し、液体 He につけた状態で最大となり、およそ 30mK の温度変化に相当する。この効果は、各々の温度計によって異なるが、その違いは

20mK 以下である。温度計の容量が安定したのち、He ガスの圧力を減少させると、容量は再び増加する。即ち、この効果は可逆的である。上記の現象は、容量温度計に He ガスの浸透があることを示している。したがって、容量温度計をカプセルすることにより、不安定性は解決できるであろう。以上のことは、はだかの温度計について報告したもので、実験データは安定化したのちに測られている。

容量温度計が安定したのち、1.7~4.0K の熱サイクルによる容量変化は、わずか ± 0.5 pF (≤ 2 mK) である。容量温度計を液体 He に浸したり取り出したりするサイクルによる試験での容量変化は、3 分後にはかったもので ± 13 mK 以下である。この温度変化は、容量温度計への He の浸透によるものと、He 槽の温度変化によるものと、熱サイクルによる履歴との 3 つからなるが、3 分という容量変化の過渡期に測定していることを考えると、He の浸透による効果が大部分を占めていると考えられる。完全にカプセルをすれば再現性もよくなるだろう。この試験では、熱的に破壊したものは 1 つもなかった。

6. 感度および自己発熱

容量温度計 (1,100, 1,203) の 4.2K における絶対感度 $|dC/dT|_{4.2}$ に対する低温領域での感度を Fig. 6 に示す。1100タイプは 1.1K~5.2K の温度範囲で、感度が最大となり、他の温度領域では感度が減少する。

Fig. 6 Isothermal self-heating of the two capacitance thermometers.

1203 タイプは 10K で極大を持つことから、感度は零になるが、低温部では 1100 タイプよりも感度が良好で、約 200mK で最大値を持つ。どちらの温度計も容量対温度曲線の直線部で、感度が良好である。

容量温度計自身の発熱を Fig. 6 に示す。この値は容量温度計の等温誘電率から求める。誘電体の自己発熱は

$$Q = \frac{1}{4} v f \epsilon' \tan \delta E^2 \text{ (cgs)}$$

で与えられる。ここで、 v は誘電体の測定電場 E の中に入っている体積、 f は周波数 (Hz)、 ϵ' は誘電率の実数部分、 δ は損失角である。コンデンサーに対しては、

$$Q \cong 1.23 cf \tan \delta v^2 \text{ (pW)}$$

で与えられ、容量 C は pF、 V は測定電圧である。自己発熱 Q を求めるために、発振器の出力 5 KHz、7.5 mV のさいの実測値を用いると、Fig. 6 がえられる。自己発熱 Q の値は、数拾 pW の大きさであり、しかも、抵抗温度計とは逆に、温度が下がるとともに減少するのが利点である。

7. おわりに

ここで紹介した容量温度計は、70K 以下の温度範囲で、使用されるのに適している。なぜなら 70K から室温までは、安価な熱電対が便利だからである。なによりも、熱的ショックで破損することなく、丈夫であることは使いやすい。ただ唯一の欠点は、容量が安定した一定値になるまで、かなりの時間をようすることである。しかし、これは温度計を完全にカプセルすることによって解決できるであろう。また、磁場による依存性がないことは、さまざまな低温温度計の定量的磁場依存性を研究するのに、校正素子として使えるで

あろう。

一方、100mK 以下の温度で、誘電率 ϵ が温度の逆数に比例する振舞いをするのは、1つの興味をそそる。それは、もしそのような誘電体を断熱的に消極すると、冷却効果が生ずるであろうということである。冷却効果を概算してみると、断熱消極では

$$C_E dT = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) dE$$

と表わされる。ここで、 C_E は比熱、 P は分極、 E は電場の強さである。ここで $P = (\epsilon - 1) E / 4\pi$ を仮定し、Debye 比熱 $C_0 \cong \alpha T^3$ とすると、

$$\alpha T^3 \left| \frac{T_1}{T_2} = \frac{3}{8\pi} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right|_{T_1} E_1^2$$

となる。ここで $T_1 = 30\text{mK}$ 、Fig. 3 から $\partial \epsilon / \partial T \approx 20^\circ \text{K}^{-1}$ を求め、 $\alpha \sim 10 \mu \text{JK}^{-4} \text{cm}^{-3}$ とすると、 $E_1 \sim 10 \text{V/cm}$ の電場の強さをかけた後に断熱消極すれば、 $T_2 = 0\text{K}$ になる。そして、これに用する電場の強さはここで仮定した R と E が直線的な振舞いをするほど充分小さい。したがって、この概算から断熱消極で断熱消磁と同様に、極低温が得られるであろう。

もう一つの興味は、72K で容量対温度曲線が極大をもつことから、これは多くの研究の課題となっている強誘電体ではないかとみられている。これについてはくわしくふれないことにする。

参 考 文 献

- 1) W.N. Lawless : R.S.I. **42** (1971) 561
- 2) W.N. Lawless, Ray Radebaugh and R.J. Soulen : R.S.I. **d2** (1971) 567
- 3) L.G. Rulin and W.N. Lawless : R.S.I. **42** (1971) 571.