低 温 度 の 測 定 と そ の 標 準

三 井 清 人**

(昭和42年12月6日 受理)

Measurement of Low Temperatures and Its Standard

Kiyoto MITSUI

(National Research Laboratory of Metrology, Itabashi, Tokyo)

(Received Dec. 6, 1967)

わが国においては、この10年間に極低温利用が飛躍的に伸びたが、これは世界的傾向でもあり、最近の極低温技術の発達とその多方面な利用には、めざましいものがある。かつては、低温を扱うのは低温現象の研究者だけであったものが、今では各種の研究所以有用な道具として液体ヘリウムが使われ、クライオポンプなどのように極低温を利用した機器も増えてきている。このため、これらの低温度を正確に測定できる便利な温度計と、これを校正する普遍的な標準の確立を望む声が広く起ってきた。1962年に、メートル条約にもとづく国際測温諮問委員会では、国際実用温度目盛を 90°K 以下へ拡張することを緊急目標として、各国の専門家をメンバーとする作業グループを設置した。このグループが、各国の計量標準研究所の活動をまとめて進めてきた低温度目盛設立への努力を通じて、現在の低温度測定技術とその問題点を概観してみたい。

1. 温度の定義と標準

温度という量は、熱平衡状態にある物体に対しては一義的に定まる物理量であるが、これを数値で表わすための温度目盛は、任意に選ぶことのできるものである。2つの物体の温度が相等しいか、またはどちらが高いかの判定は、接触させた場合の熱流の有無および向きによって行なうことができ、また、ある物質の温度に関係した物理的性質の1つを利用すれば、温度の尺度すなわち温度目盛を作ることができる。しかし、一般的に使われる温度目盛としては、特定の物質によらないものが望ましく、現在では、熱力学的絶対温度目盛(ケルビン目盛)

が温度の規準とされている。この目盛は、温度だけの関数である可逆熱機関の効率を基礎にしており、ある1個の温度定点に温度値を与えるか、または2個の温度定点間の温度差を与えることによって、一義的に定めることができる。1927年に、国際温度目盛(メートル条約にもとづく国際標準)が創設された当時、すでにかなり普及していたセルシウム目盛(せつ氏目盛)に1度の大きさを合わせて、氷点と水蒸気点の温度差を100度とするケルビン目盛が基準として採用された。ケルビン目盛は、温度の下限である絶対零度が目盛の原点であって、ただ1つの定点による定義の方が明らかに合理的だが、当時の知識では、上記の100分法で目盛を定義した場合の氷点の絶対温度値を、十分な精度で定めることができなかった。

一定量の理想気体の圧力 p と体積 v の積は、熱力学的絶対温度 T に正比例するので、これを利用して上の事情を説明すると、図1のようになる。氷点および水蒸気点における pv の値を、それぞれ $(pv)_i$ 、 $(pv)_s$ とすると、100分法による T の定義は、

図1 ケルビン目盛の定義

* 真空協会研究例会において講演

** 工業技術院計量研究所2部1課低温度標準研究室(板橋区加賀1-10-4)

$$T = \frac{100 \times pv}{(pv)_s - (pv)_i} \dots\dots\dots (1)$$

となる。したがって、氷点および水蒸気点での pv 値を正確に求めれば、氷点の絶対温度値を定めることができるわけで、云いかえればケルビン目盛の原点を定めることができる。このための研究が、その後各国で行なわれて、1948年の国際測温諮問委員会 (Comité Consultatif de Thermométrie. 以下 CCT と略す) では、この値を 273.15°K と定めるところまで来たが、一方温度定點としての氷点の特性もくわしく調べられた結果、氷点よりも水の3重点 (氷, 水, 水蒸気の共存温度, $+0.01^\circ\text{C}$) の方が再現性が優れていることがわかった。これらの結果にしたがって、1954年の国際度量衡総会は、水の3重点の絶対温度の値を 273.16°K と定め、それ以来ケルビン目盛は、この唯一つの定點によって定義されることになった。(1)式に代る表現としては、水の3重点における pv の値を $(pv)_{tr}$ として次のようになる。

$$T = 273.16 \times \frac{pv}{(pv)_{tr}} \dots\dots\dots (2)$$

測定とは、測定すべき量を定義された規準の量と比較して、何倍であるかを決定することであるが、温度の場合、

温度との関係がはっきりわかっている物理量 (たとえば上述の pv) を利用して、測るべき温度を水の3重点と比べることが、測定の本質である。すべての温度測定は、究極的にはこの操作に帰されねばならないが、多くの場合これを実際に行なうことは困難である。国際実用温度目盛 (International Practical Scale of Temperature. 以下 IPST と略す) の目的は、この困難な絶対測定をいちいち行なうことなしに、できるだけ熱力学的温度目盛に近く、かつ再現性の高い温度標準を提供することにある。

2. 国際実用温度目盛の低温への拡張

上に述べたような絶対測定を行なえる温度計、すなわち一次温度計として考えられるものは、気体温度計、音速温度計、熱雑音温度計などであるが、いずれも抵抗温度計などの二次温度計に比べて、測定精度がかなり劣る。大ざっぱに云うと、白金抵抗温度計が $\pm 0.002 \text{ deg}$ 程度の精度 (感度と再現性および温度計の互換性) で測定できるのに対し、気体温度計の場合、1回の測定における誤差は、通常 $\pm 0.01 \text{ deg}$ 程度である。IPSTは、一次温度計の測定誤差内で熱力学的温度を与え、しかも一

表1 IPSTの定義定點

定義定點	温度 $^\circ\text{C}$ (Int. 1948)
液態の酸素とその蒸気の平衡温度 (酸素の沸点)	-182.97
氷と液態の水と水蒸気との平衡温度 (水の三重点)	+0.01
液態の水とその蒸気との平衡温度 (水の沸点)	100
固態の亜鉛と液態の亜鉛との平衡温度 (亜鉛の凝固点)	419.505
〔または亜鉛の凝固点の代りに液態のいおうとその蒸気との平衡温度 (いおうの沸点)〕	444.6
固態の銀と液体の銀との平衡温度 (銀の凝固点)	960.8
固態の金と液体の金との平衡温度 (金の凝固点)	1063

註 1) 水の3重点を除いて、1標準気圧における値。2) セルシウス温度 t とケルビン温度 T の関係は $T = t + 273.15$ 。

表2 補間用温度計と補間公式

温度区分	補間用温度計	補間公式
-182.97 $^\circ\text{C}$ (酸素沸点)) 0 $^\circ\text{C}$ (氷点)) 630.5 $^\circ\text{C}$ (アンチモン凝固点)) 1063 $^\circ\text{C}$ (金凝固点))	白金抵抗温度計	$R_t = R_0 [1 + At + Bt^2 + C(t - 100)t^3]$
		$R_t = R_0 (1 + At + Bt^2)$ R_t, R_0 はそれぞれ $t^\circ\text{C}, 0^\circ\text{C}$ における抵抗値。A, B, C は定数。
	白金-白金ロジウム (ロジウム10%)熱電対	$E = a + bt + ct^2$ E は冷接点を 0°C にした場合の $t^\circ\text{C}$ における起電力。a, b, c は定数。
	光高温計	$\frac{J_t}{J_{Au}} = \frac{\exp\left[\frac{C_2}{\lambda(1063 + 273.15)}\right] - 1}{\exp\left[\frac{C_2}{\lambda(t + 273.15)}\right] - 1}$ J_t, J_{Au} はそれぞれ $t^\circ\text{C}$, 金の凝固点における黒体のエネルギー輝度の、波長 λ での分光密度。 C_2 はふく射の第2定数

表3 CCT-64表, $T = f(W)$ の略表

W	.0000	.0001	.0002	.0003	.0004	.0005	.0006	.0007	.0008	.0009
0.001	.001 04 11.971 45	12.332 59	12.871 20	13.348 01	13.777 13	14.168 41	14.528 97	14.864 05	15.177 65	15.472 84
.002	15.752 08	16.017 33	16.270 20	16.512 01	16.743 88	16.966 75	17.181 44	17.388 65	17.588 98	17.782 97
.003	17.971 09	18.153 76	18.331 35	18.504 21	18.672 62	18.836 86	18.997 19	19.153 82	19.306 97	19.456 81
.004	19.603 53	19.747 29	19.888 22	20.026 48	20.162 17	20.295 43	20.426 36	20.555 07	20.681 64	20.806 17
.005	20.928 74									

W	.000	.001	.002	.003	.004	.005	.006	.007	.008	.009
0.00						20.928 74	22.061 83	23.062 35	23.965 27	24.792 98
.01	25.560 69	26.279 29	26.956 83	27.599 46	28.212 00	28.798 30	29.361 48	29.904 14	30.428 43	30.936 18
.02	31.428 94	31.908 07	32.374 73	32.829 93	33.274 59	33.709 48	34.135 31	34.552 72	34.962 27	35.364 48
.03	35.759 79	36.148 64	36.531 40	36.908 42	37.280 02	37.646 50	38.008 12	38.365 13	38.717 77	39.066 24
.04	39.410 75	39.751 48	40.088 60	40.422 28	40.752 66	41.079 89	41.404 10	41.725 40	42.043 94	42.359 80
.05	42.673 09									

W	.00	.01	.02	.03	.04	.05	.06	.07	.08	.09
0.0						42.673 09	45.684 26	48.521 06	51.231 16	53.846 38
.1	56.389 07	58.875 56	61.318 10	63.726 13	66.107 02	68.466 63	70.809 66	73.139 90	75.460 46	77.773 87
.2	80.082 21	82.387 21	84.690 27	86.992 56	89.295 05	91.598 51	93.903 63	96.211 04	98.521 23	100.834 62
.3	103.151 53	105.472 22	107.796 87	110.125 60	112.458 51	114.795 62	117.136 95	119.482 50	121.832 21	124.186 05
.4	126.543 96	128.905 84	131.271 64	133.641 27	136.014 63	138.391 64	140.772 22	143.156 27	145.543 71	147.934 46
.5	150.328 43	152.725 55	155.125 73	157.528 91	159.935 02	162.343 99	164.755 75	167.170 26	169.587 45	172.007 26
.6	174.429 66	176.854 59	179.282 02	181.711 89	184.144 17	186.578 84	189.015 84	191.455 16	193.896 77	196.340 63
.7	198.786 73	201.235 04	203.685 55	206.138 24	208.593 08	211.050 07	213.509 19	215.970 42	218.433 77	220.899 21
.8	223.366 74	225.836 35	228.308 04	230.781 79	233.257 61	235.735 49	238.215 43	240.697 42	243.181 46	245.667 55
.9	248.155 69	250.645 89	253.138 13	255.632 42	258.128 76	260.627 16	263.127 61	265.630 12	268.134 68	270.641 31
1.0	273.150 00									

次温度計よりも高い再現精度をもつように工夫されていて、6個の温度定点の値と、温度範囲に応じて補間温度計の種類と特性および補間公式を定めている。現行のIPSTは、1960年に1部修正された1948年版テキストによっているが、このテキストにおける定点の値と補間公式は、表1、表2の通りである。

このように現行のIPSTは、低温度については酸素の沸点までしか定められておらず、これ以下の温度領域にも国際標準を設けようという努力が、CCTを舞台に各国の計量標準研究所で続けられている。標準設定のためには、再現性の高い温度定点を開発してその温度値を決定し、同時に優れた補間用温度計を開発して行くのが常道だが、低温度の場合、広い温度範囲に使用できる特性のそろった実用温度計が得がたい、という困難がある。優れた再現性を買われて現行のIPSTに採用されている白金抵抗温度計は、20°K程度まで常温の場合とほぼ同じ精度で使用でき、少し精度が落ちることを許せば、12°Kあたりまで使用できる。ただし、抵抗と温度の関係は、常温の場合のように簡単な関数で表わすことはできないし、温度計個々の特性の差も大きくなる。

CCTの中に設けられた作業グループでは、平均的特性をもつ白金抵抗温度計の抵抗と温度の関係を数表によって与え、これに準じて個々の温度計の目盛定めを行なう方法を取りあげ、まずこの数表の作成に着手した。それまでに、90°K以下の暫定温度標準として、NBS（米

国国立標準局）、PSU（ペンシルバニア州立大学）、NPL（英国国立物理学研究所）、PRMI（ソ連国立物理工学計測工学研究所）などが、ローカル目盛とも呼ぶべきものを持っていたが、これらはいずれも、気体温度計による測定結果を、特定の白金抵抗温度計（云わば原器）の上に保存したもので、国内の研究者に90°K～12°Kの範囲の温度標準を供給していた。作業グループは、まずこの4者の比較を行ない、この平均値を現在最も信頼できる熱力学的温度の測定値であるとした。比較の結果、個々の目盛の平均値からのずれは、90°K～20°Kの範囲では0.01 deg以内、20°K～12°Kの範囲で0.04 deg以内であった。この比較測定に用いられた白金抵抗温度計は、それぞれの国で使われている代表的な温度計であるので、これらの特性（抵抗と温度との関係）の平均を白金抵抗温度計の平均特性とみなして、上記の平均目盛による温度と対応させた数表の作成が試みられた。温度目盛の大切な条件として、1度の大きさがよくそろっていること、すなわち熱力学的温度とのずれが、温度に対して滑らかであることが要求される。これは特に比熱測定の場合に重要で、温度目盛が悪いと、にせの比熱異常が観測されることになる。この点を考慮して、数表作成に当たっては、いろいろな考察を加えた上で、電子計算機によるデータの統計処理とスムージングが行なわれた。一方、90.18°K～273.15°Kの範囲のIPSTに使われているCallendar-Van Dusenの式は、白金の抵抗と温度の

関係を十分よく近似しているとは云い難く、最大 0.04 deg のずれがあることが最近の研究で確かめられた。したがって、90°K 以下を数表化する場合、この方法をさらに上の温度領域にも延ばして、12°K~273.15°K の範囲の数表を作った方がより合理的であり、また実際的でもある。

このようにしてでき上ったのが、CCT-64表 [$T=f(w)$] であって、平均的特性をもつ白金の還元抵抗 $W=R_T/R_{273.15}$ と、絶対温度 T との関係を与えている³⁾。元の表は、0.001 deg の精度の補間に使える詳細なものであるが、その概要を示す略表を表3としてかかげる。

この表の統一的な使用方法、すなわち実用目盛の設定については、まだ結論がでていないが、たとえば次のような方法が考えられる。温度値のわかっている数個の温度定点で実際の温度計の W を測定して、これらの値と、その温度に対応する数表上の W の値との差を ΔW と表わすと、温度計のできが悪くない限りこの ΔW は温度に対して比較的滑らかに変化している。したがって、この ΔW を T の簡単な関数で表わすことも可能で、この関数を決めることがその温度計の校正に相当する。現在、議論はこれらの定点の選び方とその温度値の決定、および ΔW の補間式をめぐるが続いているが、近く結論が出るものと思われる。目標が 0.001 deg の再現性におかれているため問題山積であるが、仮りに 0.01 deg の精度でよければ、 ΔW の補間は作図による読み取りで十分で、この値と CCT-64 表とから温度を求めることができる。定点については、1967年9月の CCTにおいて、現在最も確からしい値として決められたものを表4に示した。温度標準の問題としては、定点の実現が重要なポイントになるが、議論が長くなるのでここでは割愛する。

3. 低温領域での温度測定と温度計

温度が下がるにつれて、使用できる温度計が限られてくるが、また一方、低温領域用に開発された温度計も数多い。表5に、低温度の測定に現在実際に使われている温度計のおもなものを一覧してみた。一次温度計とは、本来はそれ自身で定義定点との比較を行なえるものを云うべきであろうが、ここでは、たとえば気体温度計で測った水素沸点やヘリウム沸点を基にして、絶対温度を求めるものも一次温度計に含めた。

実際に低温を測定する場合の参考あるいは手引として、これらの温度計の特徴や使用法を次に説明する。

3.1 気体温度計

最も古い温度計の1つであるが、現在でも高精度の絶対測定用温度計として最も有力である。計量研究所にお

表4 酸素沸点以下の温度定点

定 点	温 度
平衡水素の3重点	13. 810°K
平衡水素の沸点	20. 280
酸素の3重点	54. 361
酸素の沸点	90. 188

注 平衡水素とはオルソ・パラ組成がその温度における平衡値になつているもの

表5 低温用温度計の種類

	温度計の種類	測定に利用する物理量
一次温度計	気 体 温 度 計	一定量の気体の体積と圧力
	音 速 温 度 計	気体中の音速
	磁 性 温 度 計	キュリーの法則に従う常磁性物質の磁化率
	熱 雑 音 温 度 計	電子の熱運動にもとづく雑音電圧
二次温度計	蒸 気 圧 温 度 計	O ₂ , N ₂ , H ₂ , He ⁴ , He ³ などの蒸気圧
	金属抵抗温度計	白金などの純金属またはマンガンなどの合金の電気抵抗
	半導体抵抗温度計	カーボン、適当に不純物をドーピングした Ge, Si などの半導体の電気抵抗
	熱 電 対	熱電対の起電力
	そ の 他	(核磁気共鳴, メスバウアー効果, 超伝導の応用など)

いても低温領域用のものが製作され、温度標準確立のための研究に使われていて、昨年来行なわれた酸素沸点の絶対測定の結果は、1967年9月の CCT に報告されて、表4の値の決定に寄与した。温度標準の研究に用いられる気体温度計は、一般に非常にこみ入った大がかりなもので、ここではそれらの紹介は割愛するが、精度向上のために苦心しているおもな点は、気体の不完全性に対する補正、気体中の不純物の除去、気体の器壁への吸着防止、容器の熱膨張の精密測定、死体積(図2参照)に対する補正、圧力測定の精度向上、などである。気体温度計は、広い測定範囲をもつことや、磁場などの影響を受けないことから、実用温度計としても簡便なものが使われている。感温部として数cm³の気体容器を用い、これから内径0.5mm程度の細管で圧力を伝達し、圧力計としては、ブルドン管あるいはベローズを利用した精密な指針型圧力計を用いる。この場合、感温部以外の体積はいわゆる死体積であって、精密な測定をするためにはこの部分の体積と温度を知らなければならない。死体積が零に近いと、圧力はほぼ絶対温度に比例する。精密測定には、このような条件が好ましいが、ここで仮りに0°Cで1気圧の気体(低温では殆んどの場合ヘリウム)を封

図2 気体温度計

入すると、酸素沸点で 25cmHg、水素沸点で 5.6cmHg、ヘリウム沸点 (4.2°K) で 1.2 cmHg となって、極低温で相対精度が悪くなる。これを避けるために、酸素点、水素点で気体をつめ直し、この温度を中継点として測定が行なわれるが、精度がさほど必要でない時は、図2にその原理を示すように、わざと死体積を大きくして、常温近くの感度を落とし、極低温での感度を上げるという便法がとられる。この場合の圧力と温度の関係は、各部の体積を測って計算するか、または2個以上の定点での観測値から求めることができる。圧力導管は、温度のはっきりしない体積を減らす意味では細いことが望ましいが、あまり細いと測定の遅れを生じさせるだけでなく、極低温では熱分子効果(導管の長さ方向の温度勾配が、中の気体に圧力勾配を与える現象)によって大きな誤差を生じるので注意を要する。

3.2 音速温度計

NBSでは、2°~20°Kの範囲の温度標準を設定するために、気体中の音速が絶対温度の平方根に比例することを利用した温度計を開発し、数年前からこの温度範囲の標準供給(ゲルマニウム温度計の校正)に使用してい

図3 音速温度計

る。これは、図3(a)に原理を示すような一種の音波干渉計で、水晶発振器から一定周波数の超音波を発し、これに対向する可動音栓をゆっくり移動させると、気体(ヘリウム)柱の中に定在波ができる毎に水晶のインピーダンスが鋭く変化して、これにかかる電圧が極大を示す。この極大毎の移動距離をマイクロメータで測定し、この値と発振器の周波数とから音速を求める。この温度計は、原理的には水の3重点の測定によって、音速と温度の関係式中の気体定数の値を求めることができる筈だが、実際にはこの方法では精度がでないので、他の方法で求めた気体定数の値を用いており、これによって水の3重点と関係づけられている。精度についてはくわしい議論が必要だが、約0.002 degの再現性をもち、0.012 deg以内の誤差で気体温度計による測定と一致する⁴⁾。

図3(b)に示すような原理で、一定波長の定在波を作り、温度と共に周波数が増加($T \propto f^2$)する直示型音速温度計も試みられていて、酸素沸点を ± 0.01 degの精度で絶対測定したとの報告が、ソ連の文献に見られる^{5), 6)}。

3.3 磁性温度計

気体温度計は、気体の圧力がその物質の蒸気圧と等しくなる温度までしか使用できず、低温になるにしたがって測定圧力を小さくしなければならぬので精度が落ちる。このような低温、特に1°K以下の温度の測定に偉力を発揮するのが磁性温度計で、常磁性物質の磁化率の温度依存性を測温に利用する。キュリー・ランジュヴァンの法則によれば、常磁性物質の磁化率 χ は、 $\chi = c/T$ (c は物質によってきまる定数)で表わされる。この法則を仮定して求めた温度を、キュリー温度または磁性温度と呼ぶが、温度がごく低くなるとこの法則が成り立たなくなるためキュリー温度(T^*)は熱力学的温度(T)とずれてくる。しかし、この種の測定によく用いられる

図4 蒸気圧温度計

ミヨウバン類について、 T^*-T の値が計算されているので、これを使って絶対温度を知ることができる。磁化率の測定は、自己誘導または相互誘導を利用したインダクション・ブリッジで行なわれるが、この場合磁化率 χ は、 $\chi = c / (T^* - T)$ の形で表わされ、 c は試料の形によって定まる定数である。1°K以下の温度の生成は、多くは常磁性塩の断熱消磁によって行なわれるが、この塩をそのまま温度測定に利用することができる。通常ヘリウム蒸気圧目盛によって校正し、蒸気圧目盛の使えない低温の測定に使用される。

3.4 熱雑音温度計

最近の計測技術の進歩によって、極めて微小な電圧も精密に測定できるようになって、抵抗体中の電子の熱運動にもとづく不規則な雑音電圧が、かなりの精度で測定できるようになった。この雑音は、広い周波数範囲に広がっているが、一定の周波数帯域内の平均2乗電圧は絶対温度に比例し、 $\overline{e^2} = kTR\Delta f$ (k : ボルツマン定数、 T : 絶対温度、 R : 抵抗体の抵抗値、 Δf : 周波数帯域) で表わされる。これを温度測定に利用するための研究は、主として高温領域で進められて来たが、これを低温領域に応用する可能性があり、試みがなされている。

3.5 蒸気圧温度計

極低温の実験は、液体酸素(1気圧で90°K)、液体窒素(77°K)、液体水素(20°K)、液体ヘリウム(4.2°K)などを用いて行なわれるが、これらの液体の蒸気圧と温度の関係を知れば、これを利用してある温度範囲の温度測定ができる。簡単には、図4(a)に示すように、冷却用液体そのものを使って、その液面上の蒸気圧(大気開放または適当な値に自動制御)を測定する方法があるが液体の純度、液体内および試料槽内の温度勾配、液体の静水圧などに影響されて、あまり正確な測定はできない。図4(b)のように、試料槽内に小容器を設け、これを高純度の測定気体をつめた気体溜とマンメータに導管で接続すれば、もっと高精度の測定ができるが、この場合は、導管の途中の部分に、感温部より冷い所ができないよう注意しなければならない。蒸気圧は系内の最も冷い部分の温度に対応するからである。また、圧力は絶対測定しなければならないので、水銀マンメータの場合、水銀密度補正(標準密度への換算)、重力補正(標準重力への換算)などを行なわなければならない。水素については、分子の構造にオルソ・パラの2種類があって蒸気圧が異なるため、この両者の組成を規定する必要がある。触媒を作用させると直ちにその温度における平衡組成になるが、触媒がない場合はかなり長時間常温における標準組成が保たれる。

蒸気圧と温度の関係は、それぞれの物質についていくつかの研究所で測定された結果が報告されているが、広く使われている代表的なものは表6の通りである。

3.6 金属抵抗温度計

白金抵抗温度計は最も再現性が優れていて、12°Kまでの標準用温度計と目されていることは、さきに述べた通りである。低温実験に使われる、いわゆるカプセル型の白金抵抗温度計の構造と使用法を図5に示す。低温になると、物質の比熱が一般に非常に小さくなり、一方熱

表6 代表的な蒸気圧—温度関係表

	圧力範囲0.1~760 mmHg に対応する温度範囲	研究者	文献
O ₂	55~90°K	H. J. Hoge & F. G. Brickwedde	J. Res. NBS, 44, (1962) 321.
N ₂	55~77°K	G. T. Armstrong ($T > 63.2^\circ\text{K}$) W. H. Keesom & A. Bijl ($T < 63.2^\circ\text{K}$)	J. Res. NBS, 53, (1959) 263. Ibid. 4, 305.
H ₂	10~20°K	H. W. Wooley, R. B. Scott & F. G. Brickwedde	Part of J. Res. NBS, Research Paper RP 1932, Vol. 41, 1948.
He ⁴ (T ₅₈ Scale)	1.0~4.2°K	H. van Dijk, M. Durieux J. R. Clement & J. K. Logan	J. Res. NBS, 64A (1960), 1.
He ³ (T ₆₂ Scale)	0.5~3.2°K	R. H. Sherman, S. G. Sydriak & T. R. Roberts	J. Res. NBS, 68A (1964), 579.

註 T₅₈ scale, T₆₂ scale は CCT によつて推奨されている。

図5 カプセル型白金抵抗温度計

伝導は良くなるため、測定用導線からの熱の侵入を防ぐ工夫をしなければならない。図5のように、常温部から導入された導線は、一旦クライオスタット（低温恒温槽）の一部に熱接触させ、さらに試料槽に熱接触させた後温度計に接続する。このような配慮は、半導体温度計、熱電対などについてもなされねばならない。低温領域では、わずかな不純物や残留歪が抵抗温度特性を大きく狂わせるので、最高純度の白金線（標準寸法は $0.075\text{mm}\phi$ ）を、歪のかからないような支持棒（マイカ、ガラス、石英製など）に巻き、 500°C 以上で十分焼鈍したものを用いる。特性の良否を判別する目安として $W_{373.15}$ （ 100°C における値）と $W_{4.2}$ （ヘリウム沸点における値）が用いられるが、 $W_{373.15} > 1.3925$ 、 $W_{4.2} < 8 \times 10^{-4}$ の特性をもつものが推奨される。通常は、 0°C で 25Ω の抵抗値をもつものが使われ、抵抗測定は、ミューラ・ブリッジまたはポテンショメータによって、 1mA 程度の測定電流を通じて行なわれる。このカプセル型温度計は、まだ商業的には国産されていないが、米（Leeds & Northrup）、英（Tinsley）の製品が、希望によってはNBS、NPLの校正付きで購入できる。計量研究所においても、数年前からカプセル型温度計の試作がなされて、良好な結果が得られている⁷⁾。校正についても、IPSTが拡張される頃には、一般からの依頼に応えられるよう、準備が進められている。

その他の純金属で低温測定に用いられるものは、銅、インジウムなどであるが、いずれも温度計という形では市販されていない。

合金の抵抗体を温度計として利用するものには、次の3つの型がある。1つはマンガン、コンスタンタンなどの、常温では極めて温度依存度の低い抵抗をもつ特殊な合金で、これらの抵抗は 200°K あたりから急に温度と共に下がりだして、 $5^{\circ}\text{K} \sim 150^{\circ}\text{K}$ の範囲で温度計として使用できる。第2に、ごく微量の添加物を加えた金、

銅などの稀薄合金があげられ、これらは $15^{\circ}\text{K} \sim 25^{\circ}\text{K}$ のあたりに抵抗値の極小をもち、それ以下の領域での温度と共に上昇する抵抗が温度測定に利用される。Cu+0.056atom%Fe、Au+0.01atom%Feなどが実際に用いられている。第3は、微量の超伝導物質を含む合金、例えば微量の鉛を含むリン青銅などで、これらの電気抵抗は、添加物が超伝導になる温度以下で温度に対してほぼ直線的に下がり温度計としての感度が高い。鉛を含むリン青銅の場合、測定範囲は大体 $1^{\circ}\text{K} \sim 7^{\circ}\text{K}$ である。

次の半導体温度計を含めて、これらの抵抗温度計は磁場の影響を受けるので、強磁場中の測定の場合には特別の考慮が必要である。

3.7 半導体抵抗温度計

極低温用温度計として歴史が古く、また現在でも広く使われているのがカーボン抵抗（ラジオ用カーボン・ソリッド抵抗器、グラファイトの微結晶の焼結体）である。半導体では、温度が下がるにつれて伝導電子の濃度が下がるため、金属の場合とは逆に電気抵抗が大きくなるが、カーボンのこの性質が $1^{\circ}\text{K} \sim 20^{\circ}\text{K}$ の測温に利用される。非等方な比抵抗をもつ微結晶を固めたものであるから、その温度計としての性能は作り方に大きく依存する。これまでの経験から、Allen-Bradley（米）、Speer Reistor Company（米）、LAB（英）などの製品が良いとされている。抵抗と温度の関係は、

$$\log R + \frac{K}{\log R} = A + BT, \quad (K, A, B \text{ は定数})$$

の形でよく近似され、ふつうヘリウムの蒸気圧目盛によって校正される。一般にカーボン温度計は、1回の実験の間ではよい再現性を示すが、一度常温にもどすと校正値が狂うという欠点をもっており、この点次のゲルマニウム温度計に比べて劣るが、簡便で安価な点が買われている。

As, Gaなどの不純物を 10^{18} cm^{-3} 程度ドーブしたGeやSiは、極低温領域で抵抗の温度依存度が大きく、また小型温度計を作るのに適した比抵抗をもっているのので、このような温度計が商品化されて、数年前から広く使われるようになった。図6(a)のような構造をもつ精密測定用のものは、特に再現性が優れており、測定範囲も $1^{\circ}\text{K} \sim 20^{\circ}\text{K}$ 、 $2^{\circ}\text{K} \sim 50^{\circ}\text{K}$ のように広いが、抵抗と温度の関係を数式化することは、カーボンの場合より困難である。通常、

$$\log T = \sum_{i=0}^n A_i (\log R)^i$$

$$\text{または } \log R = \sum_{i=0}^n B_i (\log T)^i$$

図 6 ゲルマニウム温度計

の形で表わされるが、精密測定のためには10項程度まで必要で、標準温度計と多数点で比較して校正しなければならない。Honeywell, Texas Instruments, Bell Telephone Laboratory (いずれも米国) などの製品があり、前述の NBS 音速温度計による校正が受けられる。問題は高価なことで、校正なしで約30万円、校正料もほぼ同額である。図6(b)のような、小型で簡単なものが比較的安く手に入るが、再現性は(a)の型に比べて劣る。

3.8 熱電対

熱電対は、接触温度計のうちでは最も感温部が小さいという利点があるが、低温になると1度の温度差に対する起電力が小さくなるのが難点である。しかし、低温度でも高い起電力をもつ熱電対用合金がいろいろ開発されていて、液体ヘリウム領域の測温や制御に使われている。古くから銅—コンスタンタンが使われていたが、最近開発された (Au+0.02atom%Fe)—Cu は、4.2°Kにおいて前者の約10倍の起電力をもっている。熱起電力は本来、感温接点と基準温度接点の温度だけで決まる筈であるが、素線が均質でない場合には途中の温度勾配によって寄生起電力が発生する。これが最も注意しなければならない点で、予じめ均質度のテストをする必要がある。

1°K 以下の低温になると、温度測定は困難さを加えるが、この場合常に温度というものが、あるいはそれを測るということの意味をよく考えてみる必要がある。温度を測ること自体が、技術というより科学であって、絶対零度近くには未開拓の世界が広がっている。2°K 以上は比較的楽であるが、それにしても、一般の研究者が自分で温度計の校正を行なうことは容易でない。このためにかなりの設備を必要とするばかりでなく、特別の技術や注意が必要である。従って、このための専門家と設備を計量研究所のような所において、一般への標準供給を行なうことが、最も合理的かつ能率的であると思われる。筆者らの研究室では、このような体制を近い将来に作れるよう努力を続けている。

〔文 献〕

- (1) *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, Vol. 3, Part 1, (Reinhold, N.Y.).
- (2) G. K. White: *Experimental Techniques in Low-Temperature Physics* (Oxford University Press.)
- 以上、総合的参考書。
- (3) M. P. Orlova et al. (PRMI) & C. R. Barber et al. (NPL): "The Derivation of the Provisional Reference Table CCT-64, $T=f(W)$ for Platinum Resistance Thermometers for the Range from 12 to 273.15°K", *Metrologia*, 2 No. 1, (1966) 6.
- (4) H. Plumb & G. Cataland: "Acoustical Thermometer and NBS Provisional Temperature Scale 2-20 (1965)" *Metrologia* 2, No. 4, (1966) 127.
- (5) A. D. Brodsky & A. V. Savateev: *Izmeritel'naya Tekhnika* No. 5 (1960).
- (6) A. D. Brodsky: *Izmeritel'naya Tekhnika*, (No. 6, 1960.)
- (7) 望月 武, 沢田重明: 計量研究所報告, 10 No. 3 (1960) 168.