

熱電対による絶対温度の高精確度測定法*

宮崎 裕司**, 松尾 隆祐**, 菅 宏**

(平成2年6月23日受理)

Precision Thermometry by Thermocouples*
Yūji Miyazaki**, Takasuke Matsuo** and Hiroshi Suga**

A thermometric method based on the temperature transfer principle has been developed for use in adiabatic low-temperature calorimeters. Temperature difference between the sample and a thermometric block is detected by a thermocouple and the temperature of the latter is regulated to follow that of the former as close as possible by a sensitive thermal servomechanism. The temperature thus transferred to the thermometric block is measured with a resistance thermometer. Temperature resolution attained is ± 0.027 mK at 300 K, ± 0.062 mK at 80 K, and ± 0.20 mK at 20 K. The thermometric method combines the accuracy of the conventional resistance thermometry and the small size of the thermocouple junction and is best suitable for application in small-sample calorimeters. An example of calorimetric results obtained with a calorimeter employing the temperature transfer thermometry is presented.

1. はじめに

温度測定は現代科学の多くの分野の研究で用いられる技術であり、実験の形式・手段によってさまざまな種類の温度計が使われている。特に我々が行っているような熱測定では温度測定は絶対不可欠であり、その精確度が実験結果の精確度を決める主要因となる場合が多い。断熱法による熱容量測定は温度測定の重要性が大きいという点でその最たるものである。

温度計としては普通、白金抵抗温度計などの抵抗温度計が用いられる。熱容量測定では試料の熱容量の比をあまり小さくすることは得策ではない。なぜなら試

料の熱容量は、試料と試料容器の熱容量から試料容器の熱容量を差し引いた結果として与えられるからである。もし試料容器の熱容量が測定値の50%を占めるとすれば、元の測定値における誤差は2倍に拡大されて試料の熱容量に含まれることになる。もし上記の比が80%であると誤差は5倍に拡大される。それゆえ測定にはあるていど多くの試料量を要することになる。

最近では熱物性的立場から見て大変興味深いにもかかわらず、試料量の制約のために断熱法による熱容量測定の困難な物質が数多く知られるようになった。我々はこのような物質に対しても、従来の断熱法による熱容量測定での研究が精確度を落とすことなく行えないかということを模索してきた。そして熱電対と抵抗温度計を組み合わせた温度測定法を開発し、それを用いて試料セルを小型化し、微量試料用熱量計を作った¹⁾。文献1で熱量計全体について記述した。この装置では1 g以下の試料を用いて13 Kから370 Kの熱容量測定が可能である。さらに温度測定に改良を加え、また自動測定もできるようになった。このノートでは精密温度測定のための一つの試みとして、改良された移送型測温系について述べ、この方法によって達成され

* Contribution No. 19 from the Microcalorimetry Research Center.

** 大阪大学理学部化学科およびマイクロ熱研究センター

〒560 豊中市待兼山町1番1号

** Department of Chemistry and Microcalorimetry Research Center, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560, Japan.

る測温精確度を論じる。

2. 原理と実際の装置

この測定法の要点は抵抗温度計（白金もしくはロジウム-鉄合金）本来の、広範囲にわたって絶対温度が測定でき、適正条件下では 10^{-5} K 程度の高分解能を有するという利点と、感温部の体積が非常に小さいという熱電対の利点を両立させることにある。その原理は試料セル、すなわち被测温体の温度を別の金属ブロックに移し、その温度を抵抗温度計で測定するというものである。試料セルから測温ブロックへの温度移送には Fig. 1 に示すような温度サーボ装置を用いる。試料セルと測温ブロックの温度差を熱電対（3 対のクロメル-コンスタンタン熱電対）の起電力として検出し、低ドリフトのナノボルト増幅器で増幅する。ついでその出力信号を電力増幅して測温ブロックの温度差が 0 になるように制御する。測温ブロック（銅製円柱で質量約 15 g、これには抵抗温度計が挿入してある）は試料セルと同じ高真空中に置き、試料セルとは別の断熱シールドで囲う。但し測温ブロック用の断熱シールドは試料セルのシールドと違って、測温ブロックより $0.1 \sim 0.5$ K だけ低い温度を維持するように制御される（試料セル用の断熱シールドは試料セルと同じ温度になるように制御される）。そのように制御することによって、測温ブロックからのわずかな熱漏れとヒーターによる加熱の釣り合いの下で試料セルの温度が適正に測温ブロックに移送される。温度をこのように一旦、他の場所に移してから温度測定するというアイデアは古く 1958 年に報告された²⁾。この報告では試料容器の周りのシールドに温度を移して温度測定を行うというタイプの熱量計が述べられている。レーザーフラッシュ法においても抵抗温度計と熱電対の組合せが有効に利用された³⁾。

低温用熱量計では、温度移送用を含めて全ての電気回路が長いリード線を経て測定器に接続されるという点でノイズの影響を受けやすい。従って、どのくらい正確に温度移送が行えるかに関して未知要素が数多くある。次に温度移送の精確度に関して考察する。

3. 温度測定の精確度

Fig. 2 は温度移送機構の作動状態をナノボルト増幅器の出力信号として記録したものである。'drift' は定常状態の時間帯を表し、'heating' は試料の加熱によって昇温している時間帯を表す（昇温速度 0.2 K min^{-1} ）。

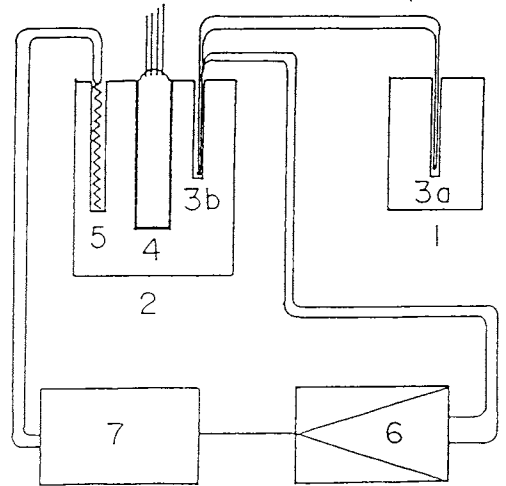


Fig. 1 Block diagram of the temperature transfer thermometry. 1 : Sample, 2 : Thermometric block, 3a, 3b : Thermocouple junctions, 4 : Resistance thermometer, 5 : Heater, 6 : Nanovolt amplifier, 7 : Power amplifier.

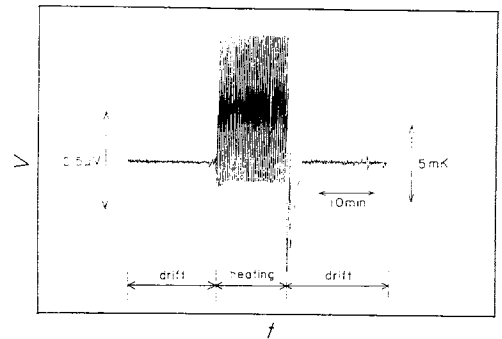


Fig. 2 An example of the output signal of the nanovolt amplifier.

heating 時には 0.2 K min^{-1} の速度で温度が上昇するので、温度サーボがこの速い温度変化に追従できず、大振幅のハンティングが起こる。しかしながら昇温時にはもともと精度良く温度を測定する意味と必要がない。これに対して drift 時における温度変化は $0 \sim 10 \text{ mK h}^{-1}$ であるので、温度サーボは十分にその機能を発揮する。drift 時のノイズ幅は約 $\pm 15 \text{ nV}$ であるが、熱電対（クロメル-コンスタンタン）は 3 対の直列接続から成るので、1 対当りのノイズ幅は約 $\pm 5 \text{ nV}$ となる。これは温度に換算すると、 300 K で $\pm 0.082 \text{ mK}$ 、

80 K で ± 0.19 mK, 20 K で ± 0.59 mK に相当する。しかしノイズ幅の1/3程度の精度でその中心が決められるとすると、温度移送は 300 K で ± 0.027 mK, 80 K で ± 0.062 mK, 20 K で ± 0.20 mK の誤差で達成されていることになる。

測温精度の限界を決めるものとして測温回路のジョンソンノイズがある。ジョンソンノイズの2乗平均は次式で表される⁴⁾。

$$\langle \Delta V^2 \rangle = R k_B T \Delta f$$

ここで R は熱電対回路の抵抗, k_B はボルツマン定数, T は回路の置かれた代表的温度, Δf は熱電対電圧増幅回路の周波数帯域幅である。この式から 300 K, 80 K, 20 K におけるノイズ幅を計算すると、それぞれ ± 2.0 nV, ± 1.0 nV, ± 0.51 nV である。これを温度に換算すると、それぞれ ± 0.033 mK, ± 0.038 mK, ± 0.060 mK となる。これらの値は実際のノイズ幅に比べて小さな値となっている。このように温度移送の誤差がジョンソンノイズよりも大きくなっている原因として、外部ノイズやナノボルト増幅器内で発生するノイズなどが考えられる。また $1/f$ ノイズとして知られる、原因が明らかでないノイズも寄与しているであろう。

4. 温度移送法の利点と問題点

この温度移送法は抵抗温度計のみ、および熱電対のみによる直接温度測定と比較してどのような利点があるだろうか。まず試料セルに取り付ける温度センサーが抵抗温度計（直径 3-5 mm, 長さ 15-30 mm）に比べて非常に小型（3 対の熱電対を 1 本の外径 0.8 mm の銅管に収納している）であるということである。これにより最初に述べたように試料セルを小型化（内容積 0.6 cm³, 質量 3.2 g）することができ、従来型と同程度の精確度で微量試料に対する熱容量測定が可能になった。次に熱電対のみによる場合と比べると、移送方式では温度の絶対値に関して抵抗温度計を使用するため熱力学温度目盛りの再現性が高い。また基準接点温度（0.03 mK まで安定な）を必要としない点も挙げられる。さらに回路中の迷起電力の影響に関して、その原理から温度移送法の方がその影響を受けにくいと考えられる。なぜなら直接法では合金線である熱電対がクライオスタット中の全温度勾配を経験するのに対し、移送法では熱電対はほぼ一定温度に保たれている

からである。電気信号は 1 対の純銅線で外部に伝えられる。組成の不均一性などからすると、合金線の方が純金属線よりも温度変化による迷起電力を発生し易いことは言うまでもない。

なお温度絶対値の測定について述べれば、以前は抵抗温度計として白金抵抗温度計を使用していた^{1,5)}。しかしこの温度計は低温で急激に感度が低下するため（15 K で ± 1.5 mK）、ロジウム-鉄合金抵抗温度計に

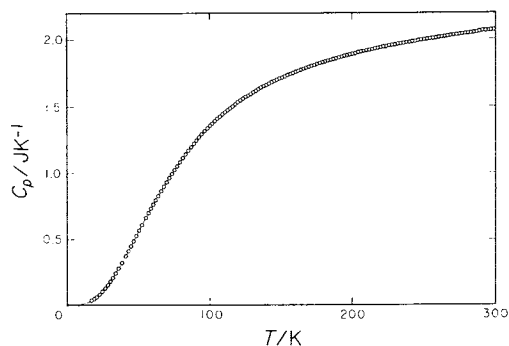


Fig. 3 Heat capacities of the sample cell of a small-sample calorimeter utilizing the temperature transfer thermometry.

改められた^{6,7)}。この温度計は低温でも高い感度（実用的条件のもとにおいて 15 K で ± 0.3 mK）を持つ。この交換により低温領域における温度測定の精確度が向上した。Fig. 3 にこの測温方式を用いた断熱型熱量計による試料セルの熱容量実測値を示す。このセルは銅製で、質量 5.2 g, 内容積 1.2 cm³ である。300 K における熱容量は 2.1 J K⁻¹ mol⁻¹ で、従来の標準的なものに比べて 1/20 の大きさである。なおこのセルを用いる測定では、試料とセルの熱容量比は典型的測定条件の下で約 1 : 3 である。

しかしながら問題点もある。それは前で少し触れたように、試料の急激な温度変化、例えば一次相転移における試料の吸熱などであるが、それに対して温度サーボが追従できなくなることである。このような場合には、我々はあるていど温度降下のおさまる時刻まで測温ブロックの温度を止めておく方法をとっている。この方法はシールドを測温ブロックと共通にすることなく、別に測温ブロックを設けることで可能となった。またクロメル-コンスタンタン熱電対は低温でロジウム-鉄温度計以上に感度が低下するため、この温度領域で温度測定の精確度が抵抗温度計のみの場

合に比べて落ちるということもある。この難点への対策としては、我々が行っているように熱電対の対の数を増やすか、あるいは低温で比較的感度の高い金・鉄-クロメル熱電対 (20 K でクロメル-コンスタンタンが $8.5\mu\text{VK}^{-1}$ であるのに対し、金・鉄-クロメルは $17\mu\text{VK}^{-1}$) を用いる方法がある。但し、金・鉄-クロメルは高温ではクロメル-コンスタンタンより感度が低い (200 K でクロメル-コンスタンタンが $50\mu\text{VK}^{-1}$ であるのに対し、金・鉄-クロメルは $21\mu\text{VK}^{-1}$) ので、高温領域での使用には適さない。この点はクロメル-コンスタンタンとの直列接続によって回避されるであろう。

5. おわりに

以上のように、我々は非常に小型のセンサーで抵抗温度計と同様の精確度を持つ測温系を作ることができた。最近ではパーソナルコンピュータを用いて温度サーボ機構の一部が改良され、全自動による熱容量測定が可能になった^{6,7)}。現在までにこの温度移送系を用いて $(\text{NH}_4)_3[\text{MF}_6]$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Sc}$)^{5,8)}、バレリン⁸⁾、スクエア酸包接化合物^{6,7)}の熱的研究を行った。これらについて今後報告する。さらにこの測

定系を活用して、熱的研究の分野を微量試料へと拡張したいと考えている。

参考文献

1. Y. Ogata, K. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga, *J. Phys. E* **17**, 1054 (1984).
2. Th. Ackermann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **62**, 411 (1958).
3. 高橋洋一, 安積忠彦, 中村仁一, 神本正行, 熱測定 **7**, 107 (1980)
4. C. Kittel, H. Kroemer, "Thermal Physics" p. 98-102.
5. A. Tressaud, S. Khairoun, L. Rabardel, K. Kobayashi, T. Matsuo, H. Suga, *Phys. Stat. Sol. (a)* **96**, 407 (1986).
6. Y. Miyazaki T. Matsuo, *Thermochim. Acta*, **163**, 225 (1990).
7. 宮崎裕司, 大阪大学大学院理学研究科修士学位論文 (1989年, 2月)
8. 小林清昭, 大阪大学大学院理学研究科修士学位論文 (1985年, 2月)