

## 超低温度目盛の実現に向けて

中川 久司\*

(平成17年5月27日受理)

## Towards Realization of Ultra-Low Temperature Scale

Hisashi NAKAGAWA

## Abstract

The Provisional Low Temperature Scale from 0.9 mK to 1 K, PLTS-2000, was adopted by the Comité International des Poids et Mesures (CIPM) in October 2000. The PLTS-2000 is defined by the relation of  $^3\text{He}$  melting pressure to temperature and expands to lower temperature range by a factor of about 3 from 0.65 K, the lower limit of the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90). In recent years use of ultra-low temperature condition below 1 K is rapidly increasing, because  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  dilution refrigerators which can stably and continuously maintain temperatures around a few tens mK have been commercialized. In ultra-low temperature region important discoveries and useful devices are often produced. Therefore it has been required that an internationally accepted ultra-low temperature scale below 1 K is established. In this paper backgrounds of the PLTS-2000 and techniques to realize the PLTS-2000 are reported. And also this paper describes the future plans about realization of ultra-low temperature standards and calibration services based on the PLTS-2000 at National Metrology Institute of Japan (NMIJ).

## 1. はじめに

近年、低温技術の発展に伴い、数十mK程度の温度を安定に、連続的に生成できる $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ 希釈冷凍機<sup>1)3)</sup>が市販化され、これまで低温物理学者の占有領域であった1 K以下の極・超低温度が、それほど低温の専門家でなくとも実現できるようになった。そのため大学・国立の研究所をはじめ企業の研究所などで、この温度領域においても、広い分野にわたる最先端の研究・開発が精力的に行われるようになった。

一方、現在の国際温度目盛であるThe International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)<sup>4),5)</sup>は0.65 K以上の温度領域を定めている。極低温領域が以前に比べ、より身近になってきた今、ITS-90の下限温度以下を含んだ低温領域において、国際的に整合性のある温度目盛設定の要求が増加した。そのため、1990年代から、欧米の標準研究所などが中心になり、ヘリウム3融解圧の温度依存性を利用して、0.9 mKから1 Kまでの温度範囲をカバーする超低温度目盛の研究が行われた。その結果、2000

年にその超低温領域をカバーした暫定低温度目盛：The Provisional Low Temperature Scale from 0.9 mK to 1 K(PLTS-2000)<sup>6)</sup>が国際度量衡委員会：Comité International des Poids et Mesures (CIPM)により採択された。

本稿では、まず、温度測定および現在の国際温度目盛について触れ、次に1 K以下に冷却する冷凍技術と低温度測定技術について紹介する。そして超低温度目盛の担い手として注目されているヘリウム3融解圧の温度依存性を利用した $^3\text{He}$ 融解圧温度計の特徴、製作および使用法について述べる。最後に、PLTS-2000の採択の背景およびそれに基づいた校正サービスの現状について述べ、それらを踏まえた上で、この分野における計量標準総合センター (NMIJ) の今後の活動計画案について述べる。

## 2. 熱力学温度の測定と国際温度目盛

温度すなわち熱力学温度は、エネルギーやエントロピーなどとは異なり示強的な状態量であり、熱平衡にある系の巨視的な状態によって決まる物理量である。もともと熱力学温度の定義はN. L. S. Carnotの仕事に基づき、1848年にW. T. Kelvinにより導入された。すなわち2つの

\* 計測標準研究部門 温度湿度科

熱源の間で作動する可逆Carnotエンジンが、温度  $T_1$  の高温熱源から等温可逆過程で  $Q_1$  の熱を取って仕事  $W$  をし、温度  $T_2$  の低温熱源に  $Q_2$  の熱を与えることを考え、熱力学温度は  $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$  のように熱量の比として定義されている。このように温度はその絶対値よりもむしろその比率が重要となる。また、熱力学温度を数値で表すには、ただ一つの定義定点を決めておけばよく、現在では国際単位系 (SI) において水の三重点 (273.16 K) を定義点として定めている。しかし、Carnotサイクルを利用し、熱量の比から熱力学温度を測定することは一般に精度が低く、実際に熱力学温度を測定するのにあまり実用的でない。

Carnotサイクルを利用した温度測定のように熱力学温度を直接測定できる温度計を1次温度計と呼ぶ。これは温度計の出力である物理量と温度との関係が、温度測定に使用するのに十分な精度で理論的に関係づけられているものである。以下、代表的なものをいくつか挙げる。まず、理想気体の状態方程式  $pV = nR \cdot T$  を利用した気体温度計が挙げられる。ここで  $p, V, n, R$  はそれぞれ気体の圧力、体積、物質質量そして気体定数である。気体を構成する粒子密度が希薄な極限（相互作用がない状態）ではすべての気体がこの状態方程式を満たす理想気体となりうる。また、電気的な熱雑音は、物質中の電子のブラウン運動に由来する雑音であるため、電気抵抗をもつ物質においては必ず存在する。周波数  $f$  から  $f + \Delta f$  の間にある熱雑音起電力  $V$  の2乗平均  $\langle V^2 \rangle$  と熱力学温度  $T$  とがJohnson-Nyquistの関係  $\langle V^2 \rangle = 4k_B r \Delta f \cdot T$  を満たすことを利用した雑音温度計もある。ここで  $k_B$  と  $\Delta f, r$  はそれぞれBoltzmann定数、起電力のゆらぎが測定される周波数のバンド幅および伝導体の抵抗値である。これら以外にも、Planckの放射法則を利用した放射温度計、気体の音速や誘電率の温度依存性を利用した温度計、核整列温度計など様々な1次温度計が開発されている。

現在の国際温度目盛ITS-90は、精密な熱力学温度測定に基づいて、2次温度計で定義されており、ITS-90の示す温度値はその採択当時において、最も良い熱力学温度の近似値を与えている。そのITS-90の低温領域の補間・補外計器と定義定点とをFig. 1に示す。図に示されているように、温度領域により使用される温度計が異なる。ITS-90は再現性、安定度が優れ、温度計間の個体差の小さな2次温度計を用いて作成されたものである。2次温度計とは1次温度計、他の2次温度計や温度定点により校正されて初めて温度計として働くもので、1次温度計に比べ、測定装置や取り扱いが簡単で、応答時間が短く、実用的なものが多い。また、ITS-90の下限温度は $^3\text{He}$ 蒸気圧温度計測で決まる0.65 Kとなっている。

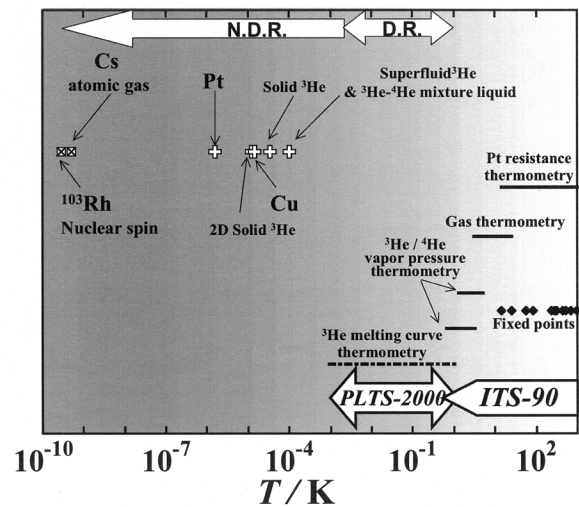


Fig. 1 Temperature range of internationally agreed temperature scales below 300 K (ITS-90<sup>4),5)</sup> and PLTS-2000<sup>6)</sup>. Minimum temperatures which have been ever achieved in various materials<sup>7-13)</sup> are also shown. The arrows show the available temperature range using a dilution refrigerator (D.R.) and an adiabatic nuclear demagnetization refrigerator (N.D.R.).

一方、Fig. 1には現在までに様々な物質を冷却し到達した最低温度も示している。熱平衡状態（電子系温度）における最低温度は直接核断熱消磁法により冷却された貴金属Ptの1.5  $\mu\text{K}$ <sup>11)</sup>やRhの核スピン系温度の280 pK<sup>12)</sup>がある。また最近発展が著しい原子気体のレーザー冷却の分野においてCs原子ガスは500 pK<sup>13)</sup>まで冷却されている。これらの温度は核磁気秩序のような非常に弱い相互作用の物理現象や量子現象を探るなかで達成された記録である。このように現時点では、低温側において最先端の研究分野で到達している温度とITS-90が定める温度目盛の範囲との開きは9桁にのぼる。

次章では、現在、以前に比べれば身近になり、広い分野で新しく注目されている1 K以下の極・超低温度の実現技術および温度測定について述べる。また本稿では、温度領域の呼び名について、以下のように区別している。すなわち1 Kから $^3\text{He} - ^4\text{He}$ 希釈冷凍機で生成可能な数mKまでを「極低温」、またそれ以下の温度を「超低温」と呼んでいる。

### 3. 極・超低温度生成の意義とその技術

#### 3.1 極・超低温度生成の意義

なぜ、低温という環境が注目され、必要とされているのか。そもそも微視的なスケールにおける世界はNewton力学ではなく、量子力学に基づく法則により支配されて

いる。しかし通常は、熱擾乱のベールに隠され、露わにそれを実感することはできない。温度を下げることで、この熱擾乱の影響が減少し、このベールが剥がされると、物質を構成する粒子は波としての性質を表してくる。そして、温度が絶対零度に向かうにつれ、物質は様々な相転移を経てある基底状態へと向かっていく。物質がどのようにしてその基底状態へと向かっていくのかは物理学的な観点から大変重要である。このように、低温という極限環境は、物質の新しい状態または物理法則などを探索するために利用され、その技術は発展してきた。

低温における技術革新が進むにつれ、超伝導・超流動現象、量子ホール効果、Bose-Einstein凝縮などをはじめとする巨視的なスケールで出現する量子現象などが発見されてきた。さらに、極・超低温領域は量子力学や宇宙物理学を検証する場を与えてくれる。一方、それらから導き出された新しい概念を基に、スピントロニクス、固体素子における量子コンピューター、超伝導素子など様々な新技術が誕生している。

また温度を下げることで、熱揺らぎやノイズが低減されるため、低温という極限環境では比較的容易に超高感度測定が可能となる。それらの例としてたとえば、高感度ボロメーター、ジャイロスコープ、重力波検出器、SQUID、高感度NMRなどがある。これらの新しい技術は、基礎研究の分野にフィードバックされ、さらなる発見の手助けになることもあれば、バイオ・医療、ナノテクなどの応用分野に利用されるという側面もある。このように低温、特に極・超低温領域は革新的な技術・概念が誕生する宝庫であるといえ、超低温という温度としては日常から大きく離れた世界のようなものであるが、そこから得られる知見は人類にとって非常に貴重な財産である。

### 3.2 1 K以下への冷却技術

現在、低温生成の最先端分野においては、サブnK (1兆分の数百ケルビン) という超低温領域まで到達している。このような超低温を生成するには、いくつかの温度段階を経て行くのが常套手段であり、冷凍機は数段階のベース温度を経て、その最低温度に到達する。これは高い山脈の頂にアタックする際、一気に登頂するのではなく、いくつかのベースキャンプを設置しながら山頂を段階的に目指す行程に似ている。ここで述べる冷凍機では、通常、寒剤である大気圧下の液体<sup>4</sup>Heの温度4.2 Kを出発点にして、液体<sup>4</sup>Heの蒸発冷却により約1 Kの環境を生成し、それ以下の温度を生成していく。冷凍機の詳しい解説は優れたテキスト<sup>1)・3)</sup>があるので、ここでは、簡単に1 K以下に物質を冷却するために用いる主な冷凍

機について述べる。

#### 3.2.1 <sup>3</sup>Heクライオスタット

0.3 Kまでの冷却には、液体<sup>3</sup>Heの蒸発冷却を利用した<sup>3</sup>Heクライオスタットを用いる。通常、この冷凍機はワンショット型で、冷凍機の起動後、低温を保持できる時間が有限に制限されている。室温部から導入された<sup>3</sup>Heガスは、減圧された液体<sup>4</sup>Heで作られた約1 Kの温度で、液化される。この液体<sup>3</sup>Heを排気することにより0.3 K程度までの極低温度が生成される。また長期的な実験を目的とした<sup>3</sup>Heを循環して連続的に低温を保持できる(連続型)ものもある。<sup>3</sup>Heクライオスタットの冷凍能力はmWのオーダーであるが、温度が下がるにつれ、<sup>3</sup>Heの飽和蒸気圧は指数関数的に減少し、冷凍能力の大きさはこの飽和蒸気圧に比例するため、約0.4 K以下の温度で、その冷凍能力は急速に減少する。最近では、機械式冷凍機技術の発展により、寒剤である液体<sup>4</sup>Heを用いず、機械式冷凍機で<sup>3</sup>Heガスを液化し運転することができる液体<sup>4</sup>Heフリータイプの<sup>3</sup>Heクライオスタットが実用化されている。これにより冷凍機の運転が比較的容易になり、1 K以下の低温が今まで以上に幅広い研究分野で利用されている。

#### 3.2.2 <sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He希釈冷凍機

1 Kから数mK程度の極低温度までの広い温度領域にまたがる実験には、その温度を連続的に、安定に生成可能な<sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He希釈冷凍機(以下、希釈冷凍機)が使用される。Fig. 2にこの冷凍機の一般的な構成を示す。この冷凍機の冷却原理は、同位元素である<sup>3</sup>Heと<sup>4</sup>Heとが各々異なる量子統計に従う量子液体であることを巧みに利用している<sup>1)</sup>。

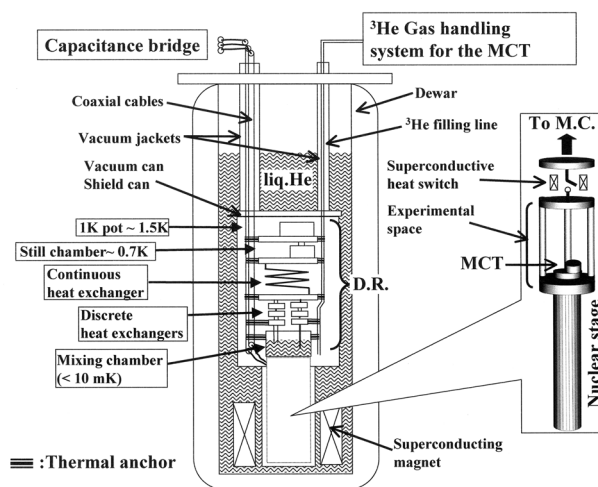


Fig. 2 The adiabatic nuclear demagnetization refrigerator and the measurement system for <sup>3</sup>He melting pressure curve.

$^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ の混合液を冷却していくと、ある温度までは任意の割合で、お互いに混ざり合うことが可能であるが、0.87 K以下の低温になると $^3\text{He}$ の多い濃縮相(c相)が $^3\text{He}$ の少ない希釈相(d相)の上に浮き相分離を起こす。c相は100 mK以下ではほぼ純粋な液体 $^3\text{He}$ で満たされている。一方、この温度では、d相は超流動 $^4\text{He}$ 中に、 $^3\text{He}$ がとけ込んでいる状態であり、 $^3\text{He}$ の溶解度は温度が下がるにつれ、減少していくが、絶対零度においても有限値(飽和蒸気圧で約6.6%)にとどまる。d相の $^3\text{He}$ は周囲の $^4\text{He}$ とほとんど相互作用せず(超流動 $^4\text{He}$ は、 $^4\text{He}$ がBose-Einstein凝縮を起こし、すべての粒子はコヒーレントな状態にあるため、いわゆる力学的真空を形成している)、c相からd相に $^3\text{He}$ がとけ込む際、通常の液体が周りから熱を奪って気化するのと同様に、とけ込む $^3\text{He}$ は周囲から希釈熱として熱を奪って、その周囲を冷却する(希釈過程)。この希釈過程が行われる $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ 相分離界面は希釈冷凍機の混合室(Mixing Chamber)で生成される。

c相の $^3\text{He}$ の溶解度は絶対零度まで有限であるので、希釈冷凍機は絶対零度まで原理的には冷凍能力を有する。しかし、2相間が相平衡状態になったところで、希釈過程による冷却効果は失われる。そこで希釈冷凍機では、室温部にあるポンプで排気して、分留室(Still Chamber)内にある $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ 混合液から $^3\text{He}$ を選択的に取り出し、混合室内において常に2相間の非平衡状態を保つようにしている。排気された $^3\text{He}$ ガスは再度冷凍機内に導入され、同様の過程を繰り返す。このようにして希釈冷凍機は連続的な冷却効果を得ている。

1970年代以降から希釈冷凍機は市販化され始め、近年、国内においてもその使用台数が急増してきており、現在では国内だけで自作機、市販機を合わせて150台以上が稼働していると見られる。希釈冷凍機は大きな磁場の影響を受けないという特徴もあり、さらに最近では液体 $^4\text{He}$ フリータイプの希釈冷凍機も実用化されている。そのため、mKという極限環境が必要な新しい分野での利用がどんどん広がっており、今後ますます希釈冷凍機の需要が増えていくものと考えられる。

### 3.2.3 核断熱消磁冷凍機

希釈冷凍機では到達できない数mK以下の超低温度領域まで、液体・固体状態の物質を冷却するには、核断熱消磁冷凍機を使用する。核断熱消磁冷却法が成功を収めた背景には、1960年代後半における希釈冷凍機技術の確立およびNb-Ti合金を使用し高磁場を安定に生成可能な超伝導マグネット開発の成功が挙げられる。この冷凍機

の主な構成は、予冷用の希釈冷凍機、超伝導ヒートスイッチ、核ステージおよび高磁場を加えるための超伝導マグネットである(Fig. 2参照)。核断熱消磁冷凍機の冷却原理は、まず、消磁物質で作られた核ステージ中の核スピン系に対して、超伝導マグネットにより磁場 $B_i$ をかけて(励磁)、強制的にそのスピンの向きをそろえ、その際に生じる磁化熱を希釈冷凍機により取り去る(予冷)。温度 $T_i$ まで十分予冷した後、ヒートスイッチにより核ステージと希釈冷凍機とを熱的に切り離す。断熱条件下において磁場の大きさを零に向かって小さくしていくと(消磁)、 $B/T$ の比を一定に保って( $B/T = B_i/T_i$ )、温度 $T$ が下がる。到達温度は予冷温度 $T_i$ が低く、最初の磁場 $B_i$ が大きいかほど下がるが、最終的には低温部へのヒートリークの大きさで決まる。またこの冷凍機による冷却はワンショットであり、低温を保持できる時間もヒートリークの大きさにより決まる。そしてこの冷凍機の冷凍能力がnW程度であることも踏まえると、如何にしてヒートリークを低減するかが、超低温実験の成功の鍵を握る。

この冷却法には大別して2つの方法があり、消磁物質で構成される核ステージの核スピン系を断熱消磁して、核ステージとの熱接触により試料を冷却する方法(核冷凍)と、試料自身の核スピン系を消磁して、冷却する直接核断熱消磁法(核冷却)とがある。核冷凍の場合、核ステージ材として、核スピン比熱および低温での熱伝導率が比較的大きく、入手・加工が容易であるなどといった理由から、一般的には銅が用いられる。

日本国内における核断熱消磁冷凍機の稼働台数は20台程度と世界でもトップレベルにあり、非常に活発な研究が行われている。

## 3.3 極・超低温度領域における温度測定

### 3.3.1 1 K以下の温度測定

冷却技術とともに重要なのが、温度測定である。温度 $T$ に依存する物理量 $X(T)$ を持つものならば、基本的にどんなものでも温度計として利用することができる。ただし、温度計として選定する場合には以下のような条件が備わっている必要がある。出力 $X(T)$ が単純で単調な温度依存性を示すもので、感度 $(dX/X)/(dT/T)$ が使用温度領域で大きいこと、再現性がよいこと、測定が簡単で、測定による発熱が少ないこと、小型で、熱容量が小さいこと、応答時間・熱平衡にかかる時間が短いこと、外部パラメーター(磁場など)に対して敏感ではないこと、といった条件である。

Fig. 3に現在、低温側で用いられる温度計の主な例をその使用範囲を含めて示す。ただし、ITS-90の定義に用い

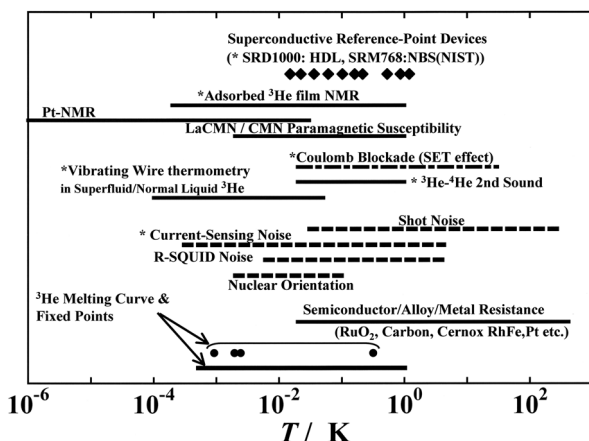


Fig. 3 Low temperature thermometers and fixed points. The lines give a rough indication of application ranges of various methods. The dashed lines and the solid lines show primary and secondary thermometers, respectively. A coulomb blockade thermometer can be used as both of primary thermometer and secondary thermometer (dashed dotted line).

られている温度計<sup>2)</sup>についてはFig. 1に示してある。1 K以下では、低温であるが故、以下に述べる特有な問題が生じるので、温度測定には注意が必要である。まず一つ目に、温度計と被測定物の間に生じる熱界面抵抗  $R_k$  (Kapitza抵抗) の存在である。この熱抵抗は  $T^{-1} \sim T^{-3}$  の温度依存性を持つ。温度が下がるにつれ大きくなり、わずかなヒートリーク  $dQ/dt$  により、温度計と被測定物の間に大きな温度差  $\Delta T = R_k \cdot dQ/dt$  が生じる ( $dQ/dt$  は単位時間あたり接触面を通過する熱量)。このため、できるだけ接触面積を大きくとる、接触面をきれいに磨き、酸化膜が形成されないように金メッキをする、さらに圧着力を高めるなど、温度計と被測定物との熱接触をよくする工夫が重要である。そして、測定により生じる温度計そのものの発熱 (自己発熱) があるので、温度差が生じないように注意する。二つ目に、温度が下がるにつれ、熱伝導率が小さくなることである。そこで熱伝導率を上げるため、純度が高く、結晶性を良くするため熱処理を施した金属材料を用いるなどの工夫が必要である。

極・超低温度領域で利用される温度計は様々なタイプのものがある。次節では極・超低温度を測定するのに利用される主な1次温度計, 2次温度計について述べる。

### 3.3.2 1次温度計による低温度測定

極・超低温度領域で使用される1次温度計として、代表的なものとして、R-SQUID雑音温度計をはじめとする高感度測定システムを用いた熱雑音温度計、<sup>60</sup>Coなど放射性原子核を用いた核整列温度計などがある。

熱雑音電圧 (電流) は温度が下がるにつれ、小さくなる。1 K以下の低温では微小な電氣的熱雑音信号を検出するのに、SQUIDなどを用いた高感度測定が必要になってくる。一般的なR-SQUID雑音温度計<sup>14)</sup>は抵抗体と1つのJosephson接合 (rf-SQUID) で構成された回路を持ち、この回路に直流の電流を流して電圧を発生させて、この電圧と熱雑音電圧の和によりSQUIDの出力周波数を変化させる方法である。この温度計を使用する場合、室温部におかれた増幅器のゲインとバンド周波数を高精度に測定し、かつ抵抗体に生じる微小な熱雑音電圧以外のノイズ源を抑える必要があり、また必要精度にもよるが、計測時間がかかるといった短所がある。この方式で、ドイツのPhysikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB)、アメリカのNational Institute of Standard and Technology (NIST) において現在までに1 mKまでの測定に成功している<sup>14)-16)</sup>。dc-SQUIDを低温で作動する増幅器として用い、抵抗体と入力コイルで形成される回路に流れる雑音電流を測定し、測温するCurrent-Sensing雑音温度計が、1970年代から開発されはじめた。最近、この温度計はロンドンのRoyal Holloway大学の研究室で大きな進展を遂げ、300  $\mu$ Kまでの測定に成功している<sup>17)</sup>。しかしながら、増幅器のゲインを校正する必要があることから、厳密な意味での1次温度計としてはまだ完成されていない。

また、Fig. 3に示されているShot 雑音温度計<sup>18)</sup>は最近のマイクロ・ナノスケールの微細加工技術の発展により、新しく開発された雑音温度計で、温度センサー部分に常伝導金属/絶縁層/常伝導金属のトンネル接合を持つ。これまでの雑音温度計が熱平衡下すなわち外部のバイアス電流・電圧がない状態での伝導体における熱雑音であったのに対し、Shot雑音とはトンネル接合に大きなバイアス電流・電圧を加えた際に、接合上で支配的になってくる雑音である。バイアス電圧  $V$  を増加させていった際にJohnson-Nyquist雑音からShot雑音へと変化していく様子は、それを熱雑音電流スペクトル密度  $S_I$  で表すことにすると、 $S_I = 2eI \coth(eV/2k_B T)$  と表される (ここで  $e$  は電荷、 $I, V$  はそれぞれバイアス電流、バイアス電圧である)。上式において零バイアス電圧においては、Johnson-Nyquist雑音の電流密度、 $S_I = 4k_B T/r_t$  となり ( $r_t = V/I$  はトンネル接合の抵抗値。), 一方、大きなバイアス ( $eV \gg k_B T$ ) のもとではShot雑音、 $S_I = 2eI$  となる。Shot雑音温度計では、Johnson-Nyquist 雑音領域とShot 雑音領域とが重複する領域を測定していることから、すべてのバイアス領域において同じ測定システムが使用できる。また理想的には周波数幅は関係なく、増幅器のゲインについてもJohnson-Nyquist雑音温度計に比べ

重要ではなく、さらに測定時間が比較的短いといった利点を持つ。

低温での熱力学温度測定には核整列温度計も良く使用される。放射性原子核種である $^{54}\text{Mn}$ や $^{60}\text{Co}$ を磁場中に置くと、核スピンのエネルギー準位はZeeman分裂し、低温になると核スピンは磁場方向に偏極する。このとき放射線原子核から放出される $\gamma$ 線には指向性があり、その角度分布は温度依存性を持つ。これを利用したのが核整列温度計<sup>2)</sup>である。使用する際の一例を挙げると、放射性原子核を強磁性体金属箔に不純物として埋め込み、母金属の磁化を飽和させる数百mT程度の外部磁場をかけると、この不純物の核スピン系はその外部磁場の数百倍の内部磁場を感じて、Zeeman分裂を起こす。低温部から放出される $\gamma$ 線の測定にリード線は必要なく、外部に設置したカウンターにより $\gamma$ 線を測定する。この温度計の短所として、測定温度範囲が数mKから数十mK程度と狭いこと、統計誤差を小さくするためには、測定数を増やす必要から1点の測定時間が長くなること、線源自身の $\gamma$ 線、 $\beta$ 線による発熱が生じるといった点が挙げられる。

### 3.3.3 2次温度計による低温度測定

2次温度計として低温度領域で広く、一般的に使われているのが金属(Pt)や合金(RhFe(0.5mol %))、半導体( $\text{RuO}_2$ , Carbon, ZrN薄膜など)の電気抵抗の温度依存性を利用した抵抗温度計である。中でも、1 Kから数十mKの極低温度領域においては、温度が下がるにつれ、抵抗値の増す半導体がよく使われる。これらの温度計は測定装置が簡単で、応答時間が短く、再現性が良く、小型で熱容量が小さく、比較的安価に入手可能である。ただし、この温度計は手軽ではあるが、以下の理由で正確な測温には注意が必要になる。500 mK以下になると、配線の取り回しや使用するエレクトロニクスの違いにより、測定機器の表示値と実際の温度とが異なる場合がある。たとえ、事前に値付けされたものを購入しても、電磁波シールドなどにより注意してノイズ源をシャットアウトし、かつ熱接触を良くする工夫をしなければ、測温部分において計測による自己発熱(Joule発熱)、ノイズによる誤差が生じるため、特に数十mKになると正確な測温は困難である。また $\text{RuO}_2$ 抵抗温度計は4 Kから数十mKまで感度が高く、比較的再現性が良いという長所があるので広く利用されている。しかし、 $\text{RuO}_2$ 抵抗温度計は磁場中での測定においては磁気抵抗の影響が大き

いため、零磁場における校正値から測定値がずれ、正確な測温ができないという短所がある。

数mK以下の温度測定において最も一般的に利用されるのが $^{195}\text{Pt}$ -NMR温度計である<sup>2)</sup>。この温度計は、核磁気モーメント $\mu$ を持つ物質を外部静磁場中( $B_0$ )に置くと、その磁場方向に核磁化 $M$ が生じ、 $k_B T \gg \mu B_0$ が成り立つ温度範囲(高温近似)で、核磁化がCurie則( $M \propto 1/T$ )に従うことを利用して、核磁化の大きさをNMR法で測定する温度計である。 $^{195}\text{Pt}$ の場合、核スピン系の磁気秩序が起こる温度 $T_c$ は、 $T_c \ll 1 \mu\text{K}$ と考えられ、測定範囲は数十mKから $\mu\text{K}$ 以下の温度領域までと幅広い。測定量である核磁化は温度が下がるとともに大きくなり、すなわち低温になるほど測定しやすくなるので、Pt-NMR温度計は超低温度領域での温度測定においては都合がよく、またNMR法を用いるので、選択的に $^{195}\text{Pt}$ の核スピンのみの変化を観測するという利点を持つ。一方、 $^{195}\text{Pt}$ のスピン・格子緩和時間 $T_1$ の測定により、Korringaの関係( $T \cdot T_1 = \kappa$ ,  $\kappa$ はKorringa定数)を利用して一次温度計として用いることもできる。しかし測定量である $T_1$ が外部磁場や試料となるPtの純度などに依存することから精度は上記の核磁化測定に比べ悪く、信頼性には欠ける。

このほかにもよく使われる温度計として、電子スピンの磁化率がCurie則に従うことを利用した磁気温度計<sup>2)</sup>がある。その中でよく用いられるのは常磁性塩のCMN(セリウム・マグネシウム硝酸塩:  $2\text{Ce}^{+3}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ )で、 $\text{Ce}^{+3}$ の磁気秩序温度が2 mK以下にあるため、6 mK程度の低温まで、磁化率から得られる磁気温度( $T^*$ )と熱力学温度とはほぼ一致する。これ以下の温度ではローレンツ型の双極子-双極子相互作用、試料の異方的な形状から生じる反磁場(球状の試料では互いに打ち消し合い零となる)、電子スピン間の交換相互作用、そしてスピンと励起状態との相互作用といったものによる局所磁場の補正が必要になり、Curie則からずれてくる。そこで、 $\text{Ce}^{+3}$ を非磁性の $\text{La}^{+3}$ で希釈することでそれらの相互作用による効果を抑制し、1 mK以下までCurie則を利用して測温できるようにしたLaCMN磁気温度計もある。これらの磁気温度計では通常、数mgの試料を用意して、SQUIDによりその磁化率を測定する。測定量は電子の磁化率であるため、比較的信号が大きく精度がよいという利点を持つが、磁性塩物質と測定対象物との熱接触があまり良くないという問題があり、試料を粉末状にし、液体 $^3\text{He}$ に浸すなどの工夫が必要である。

#### 4. ヘリウム3と融解圧温度計

##### 4.1 ヘリウム3と融解圧曲線

ヘリウム3 ( $^3\text{He}$ ) は、電子、陽子が2個、中性子1個で構成され、核スピン1/2を持つFermi粒子である (Fermi縮退温度:  $T_f \sim 1 \text{ K}$ )。また、その同位体で核スピンを持たないBose粒子の $^4\text{He}$ がある。これら2つの物質は質量が軽い為、量子力学的零点振動の効果が無視できず、絶対零度においても蒸気圧下で液体のまま存在する唯一の物質 (量子液体) である。低温においては、他の物質はすべて固化してしまうため ( $^3\text{He}$ 中に微量の不純物があったとしても、最終的には低温でそれらは試料容器の壁に吸着され固化してしまう)、 $^3\text{He}$ は自然界において最も純粋な系である。Fig. 4に1 K以下、零磁場における $^3\text{He}$ の相図を示す。 $^3\text{He}$ は大気圧下において約3.2 Kで液化する。また液体と気体が共存する蒸気圧はITS-90の下限温度範囲を定義するのに用いられている。

液体の常流動相において、 $T_f$ より十分低温では、 $^3\text{He}$ はLandauのFermi液体論<sup>19)</sup>で良く記述される系であり、Fermi液体論を検証する場となっている。さらに、数mK以下まで温度が下がると、 $^3\text{He}$ 原子がスピン揺らぎを起源とする引力的相互作用によりCooper対を形成して、スピン角運動量  $S=1$ 、軌道角運動量  $L=1$  のスピン三重項波超流動状態に転移する。 $^3\text{He}$ の超流動探索は、1957年のBCS理論の発表以後、低温物理における最重要課題であり、これが大きなドライビングフォースとなり超低温技術が発展してきた。 $^3\text{He}$ の超流動は、1972年にD. D. OsheroffらCornell大学のグループにより発見され<sup>20)</sup>、この偉業により、彼らは1996年ノーベル物理学賞を手に入れている<sup>21)</sup>。

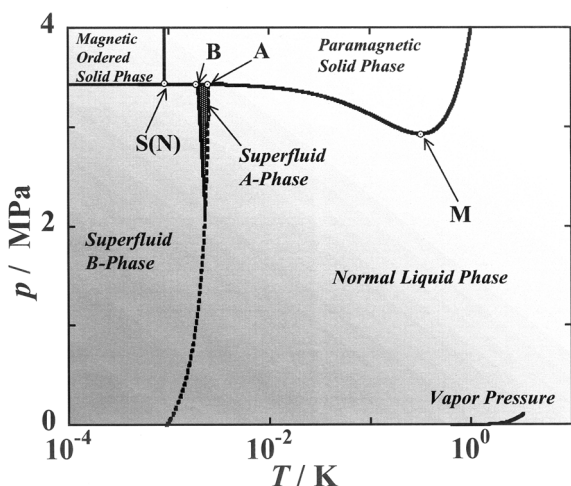


Fig. 4 The phase diagram of  $^3\text{He}$  in zero magnetic field with temperature on a logarithmic scale. Several fixed points on the melting pressure curve are also shown (circle with dot).

$^3\text{He}$ の超流動状態には多くの内部自由度が存在し、複数の超流動相が観測されている。超流動相の高温高压側に異方的なABM状態のA相、低温側には等方的なBW状態のB相が、また有限の磁場下においては超流動転移温度  $T_c$  近傍に、異方的な  $A_1$  相が現れる。液体に圧力をかけると、固化し、高温側では常磁性相、mK以下で反強磁性相に転移する。現在、 $^3\text{He}$ は最もよく知られた異方的超流体また量子固体として、精力的に各国の超低温グループにより研究が行われている。 $^3\text{He}$ については参考文献(22), (23), (24)などに詳しい解説がある。

さて、次に固体と液体が共存する $^3\text{He}$ の融解圧曲線に目を向けてみる。共存曲線上の圧力  $p$  と温度  $T$  との関係は次のClausius-Clapeyronの関係で与えられる。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_l - S_s}{V_l - V_s}$$

ここで、 $S_l, S_s$  はそれぞれ液体、固体のモルエントロピー、 $V_l, V_s$  はそれぞれ液体、固体のモル体積を表す。Fig. 5にモル体積の温度依存性を示す<sup>25), 26)</sup>。モル体積は常に液体の方が固体よりも大きく、その差  $V_l - V_s$  は40 mK以下ではほぼ温度に依存せず、約  $1.31 \text{ cm}^3/\text{mol}$  の一定値をとる<sup>26)</sup>。また、液体 $^3\text{He}$ のエントロピーは  $S_l \propto T$  の温度依存性があり、温度が下がるにつれ小さくなる。一方で、固体 $^3\text{He}$ は、そのDebye温度が約20 Kであるため、1 K以下の温度領域ではフォノンの自由度はほとんどなく、核スピンの自由度のみが残り、 $S_s \approx R \ln 2$  (ここで、 $R$  は気体定数) とほぼ一定となる。Fig. 4で示されているM点の温度、圧力において両相のエントロピーの大きさは一致し、融解圧は最小となる。この温度以下では液体のエントロピー

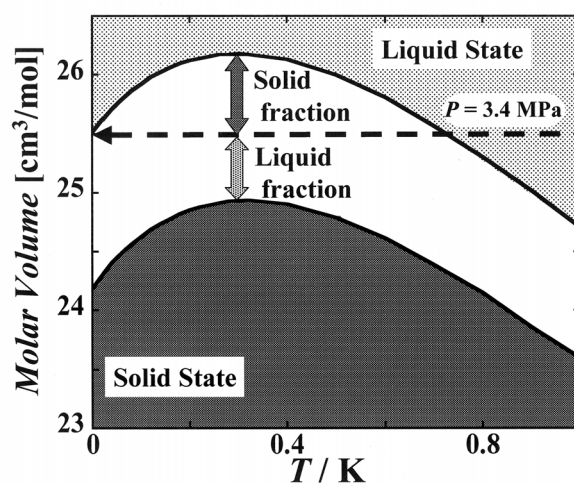


Fig. 5 Molar volume of solid  $^3\text{He}$  and liquid  $^3\text{He}$  at the melting pressure are shown as a function of temperature<sup>25), 26)</sup>. The broken line shows that the  $^3\text{He}$  is cooled down from 1 K at a pressure of 3.4 MPa.

が固体のエントロピーより小さくなる。すなわち、通常の物質の場合とは異なり、融解圧曲線の傾きは逆転し、負の値をもつ。

融解圧曲線上に沿って、更に温度をmKの温度領域まで下げると、常流動相から超流動A相への2次相転移 (A点)、続いて、超流動A相から超流動 B相への1次相転移 (B点)、更に冷却を進めると、固相において常磁性から反強磁性状態への1次相転移 (S点またはN (Néel) 点と呼ばれる) が観測される。このように融解圧曲線上には相転移などに伴い、温度・圧力が定まっている固有の4つの定点 (M点, A点, B点, S (N) 点) が存在する。Fig. 6に、融解圧の温度に対する感度を示す<sup>9)</sup>。感度  $dp/dT$  は、温度1 mK, 10 mK, 100 mKおよび1000 mKにおいて、それぞれ、 $dp/dT \approx -2.90$  MPa/K,  $-4.06$  MPa/K,  $-2.17$  MPa/K,  $+2.71$  MPa/Kと、融解圧の温度に対する感度は比較的大きい。

<sup>3</sup>Heの融解圧曲線は、<sup>3</sup>Heという純粋な物質の2相共存状態における温度と圧力の関係が物質固有のものとして一義的に決まっており、一旦その関係式を実験的に求めれば、融解圧曲線は個々の試料に依存しない普遍的な温度計、すなわち温度目盛として利用することができる。また、Fig. 4に示されているように、この融解圧曲線は、1 Kから0.9 mKという約3桁の広範囲の温度領域をカバーしており、融解圧上の4つの温度・圧力定点を観測し、温度と融解圧の関係式を求めることで、自己校正が可能である。そして、融解圧曲線は0.5 T程度の磁場に対して大きな影響を受けないといった利点を持つ。さらに10 ppm程度の不純物が、混入していても、それによる影響はなく<sup>27)</sup>、試料となる<sup>3</sup>Heは、比較的、高純度のものが容易に得られる (精製することで1 ppm以下にすることもできる)。従って、異なる場所においても試料の質による違いを考慮する必要がなく、異なる場所で測定した結果

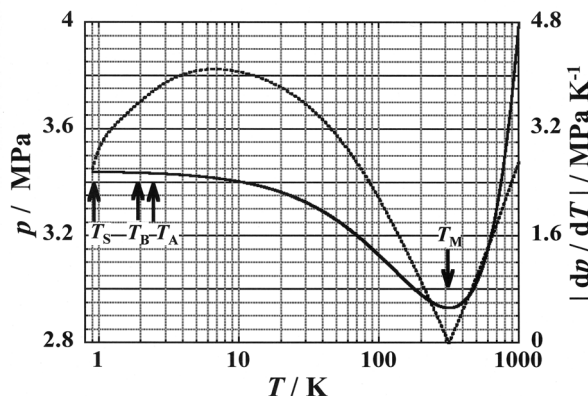


Fig. 6 <sup>3</sup>He melting pressure curve (solid line) and its sensitivity (dotted line)<sup>9)</sup>.

を容易に、高い信頼性を持って比較することができる。

このように、<sup>3</sup>He融解圧曲線を利用すればITS-90の下限温度である0.65 Kからさらに3桁近くも、高精度で、信頼性の高い温度目盛を低温側に拡張することができる。次節では超低温度目盛を実現する<sup>3</sup>He融解圧温度計について述べる。

## 4.2 <sup>3</sup>He融解圧温度計

### 4.2.1 <sup>3</sup>He融解圧温度計の構成

<sup>3</sup>He融解圧温度計 (Melting Curve Thermometer, 以下MCTと呼ぶ。) とは、1 KからmK温度領域まで<sup>3</sup>Heの融解圧が比較的大きな温度依存性を示すことを利用した2次温度計である。もちろん、熱量測定を行えば、Clausius-Clapeyronの関係を用いて、1次温度計としても使うことができるが<sup>26)</sup>、精度と測定の手間を考えた場合、2次温度計として用いる方が一般的である。<sup>3</sup>He (固体-液体共存状態) の融解圧力の変化  $\Delta p$  は、平行平板コンデンサーの静電容量  $C$  の容量変化  $\Delta C$  として検出する、Straty-Adams型の容量型歪み圧力計により測定される<sup>29)</sup>。この温度計のアイデアは1969年A. D. Adamsらにより提案された<sup>30)</sup>。

Fig. 7に典型的なMCTを示す。主な構成は、2枚の電極から成る平行平板コンデンサー(a)、ダイヤフラム(b)、試料の<sup>3</sup>Heが満たされる圧力セル(c)、熱交換器(d)、そして試料導入ライン(e)である。図のMCTでは、2枚の電極からなる1組のコンデンサーしか示されていないが、実際にはコンデンサーのバックグラウンド容量の温度変化に対する補正を行うため、同じ温度となる箇所に参照用として同様の型のコンデンサーを設置する。またMCTの別の構造としては、電極を3枚用いて、1枚は固定電極として共通にし、2組のコンデンサーを備え、一組は圧力検出用として、もう一組はバックグラウンド参照用として用いているものもある。Fig. 7に示したMCTの場合、部品間の接着にはStycast (エポキシ樹脂) が使われる。

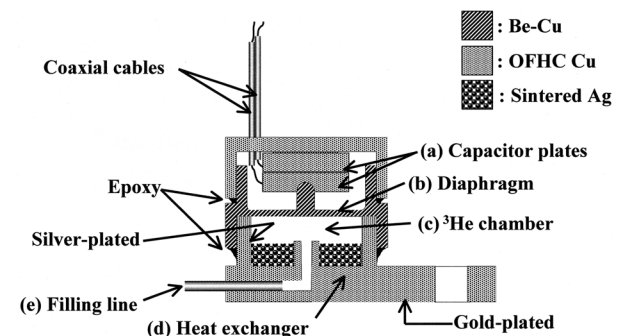


Fig. 7 Schematic cross section of <sup>3</sup>He melting curve thermometer.



ダイヤモンドの材質には、通常、低温においてもYoung率、降伏応力が大きいBe-Cuが用いられる。また銅の大きな核スピン比熱の影響をさけたい場合、核スピン比熱の小さな硬銀やシリコン銀などもダイヤモンド材として使われる<sup>30)</sup>。

ダイヤモンドの厚みを  $d$ ，円形の電極半径を  $a$ ，電極間の距離を  $l$ ，ダイヤモンドのYoung率を  $E$ ，静電容量の測定分解能を  $\Delta C/C$  ( $C$  は電極間の静電容量) とするとMCTによる圧力の測定分解能は以下のように表される。

$$\Delta p \approx \frac{16Ed^3l}{3a^4} \cdot \frac{\Delta C}{C}$$

従って、感度を上げるには、電極のサイズは実験空間の都合により制限されることも考慮に入れると、電極間の隙間  $l$  を小さくし、またダイヤモンド材の弾性限界が許す範囲で、その厚み  $d$  を薄くすればよい<sup>28)</sup>。例えば、容量の測定分解能  $\Delta C/C = 2 \times 10^{-8}$ ， $l = 12 \mu\text{m}$ ， $E = 2.7 \times 10^{11} \text{ Pa}$  とすると、圧力分解能は0.2 Pa程度となる<sup>29)</sup>。これは温度分解能に換算すると、250 mKにおいて約1  $\mu\text{K}$ ，2.5 mKにおいて約0.1  $\mu\text{K}$ に相当する。

前述したように、極・超低温領域における温度測定では、低温部へのヒートリーク、Kapitza抵抗の存在、小さな熱伝導率といったことに注意を払う必要がある。MCTにおいても同様で、それらを克服するための工夫が必要である。試料導入ラインには、一般に、外径0.5 mm，内径0.1 mmと細く、熱伝導率が小さく、焼鈍したCu-Ni管を用いて、管壁および管内の<sup>3</sup>Heを伝わって入ってくる熱を低減する。またFig. 2に示しているように、測定ライン用の同軸ケーブルと同様、冷凍機の各温度ステージに熱アンカーをしっかりととり、低温部へ導入される<sup>3</sup>Heをできるだけ予冷して、最低温度部に導入するようにする。導入ラインの熱アンカーの取り方として、例えば、銅ブロックなどに長さ50 cmほどのCu-Ni管を直接巻き付け、ロウ付けなどをして熱接触をとる。また、導入ラインの内容積はMCTのものに比べ十分小さくするように設計する。これは導入ラインの容積が大きいと後述するM点観測において支障を来す可能性があるからである。ただし、1 mK以下の超低温実験では実験空間へのヒートリークを低減させる目的から、希釈冷凍機の混合室 (Mixing Chamber) において接触表面積を多く持つ焼結銀製の熱交換器を熱アンカーとして用いる場合がある。

MCT内の試料空間にある<sup>3</sup>Heを効率よく冷却するには、Kapitza抵抗を低減する必要がある、そのために接触表面積を多く持つ銀のパウダーで作った熱交換器を用いる。熱交換器の製作方法について、その一例を挙げ、少し詳

しく述べる。まず、MCTの下蓋内側を予め銀メッキし、銀パウダーが焼結されやすいように適当にサンドペーパーなどでプレス面を荒くしておく。表面積は1~3 m<sup>2</sup>程度となるように、適量の銀パウダー (粒径: 700 Å) を一度にはなく、小分けしてプレスし、焼結して熱交換器を製作する。焼結条件、プレス条件は用いるパウダーなどによるが、焼結により、表面積が減少することに注意する。実際、銀パウダーは使用前に<sup>4</sup>Heガス雰囲気中にて予め焼結温度 (~ 200 °C, 20分間) よりも少し高めの温度 (~ 230 °C, 20分間) でプレシターして、焼結による表面積の減少を防ぐようにする。このようにして作った熱交換器により、MCTと被測定物とが熱的に緩和する時定数を数秒以内にすることができる。

熱交換器を製作する上で注意する点は、試料空間における焼結銀の占める体積と自由空間の体積との比である。試料空間において固体<sup>3</sup>Heは狭い焼結銀内を嫌い、自由空間に生成されるが、自由空間が固体<sup>3</sup>Heで満たされると、焼結銀内にも形成され始める。固体<sup>3</sup>Heは核スピン比熱が大きく、粘性が高いので、焼結銀内において固体<sup>3</sup>Heの量が多くなると、熱的緩和時間が長くなってしまふ。たとえば、MCT内の<sup>3</sup>Heが固体-液体共存状態となるよう (融解圧曲線上で変化するように)、1 K以上の温度で、試料空間に詰める<sup>3</sup>Heの圧力 (仕込み圧力) を3.4 MPaとすると (Fig. 5参照)、M点で固体<sup>3</sup>Heの占める割合が最大で全体の約60%にのぼるので、自由空間体積の占める大きさはこれよりも大きくする。一方、固体の量はM点温度を境に低温側で減少するため、仕込み圧力が小さいと、後述する試料導入ライン内の固体<sup>3</sup>Heの栓が、低温側ではずれてしまい、温度計として正常に働かなくなる。実際に仕込む圧力は熱アンカーの取り方などに依存するので、装置ごとに吟味が必要である。

#### 4.2.2 MCT使用方法と実際

MCTの操作は、室温部におかれたガスハンドリングシステムで行う。ガスハンドリングシステムの果たす機能は<sup>3</sup>Heに混入した不純物の除去、MCTの圧力調整および<sup>3</sup>Heガスの貯蔵である。圧力調整においては、活性炭などの吸着材を封入したdip stickと呼ばれる小さな容器を用いる。これを液体<sup>4</sup>Heに浸し、冷却することで貯蔵タンクより<sup>3</sup>Heガスを吸着する (クライオポンプ) ことができ、その後、dip stickを昇温し、<sup>3</sup>Heを脱着させることで加圧することもできる。ここではMCTの操作方法を、冷凍機の冷却過程に沿って述べることにする。大まかには、<sup>3</sup>HeをMCTに詰め、ダイヤモンドのトレーニングを行った後、室温部にある精密圧力計で測定した圧力  $p$  と

MCTの静電容量  $C$  との関係式を求める（ここでは、これを圧力校正と呼ぶ）。その後、冷凍機を運転して融解圧上の定点で校正を行えば、MCTとして働く。

まず、希釈冷凍機の1 K potを起動し、冷凍機全体を1.5 K程度に冷却する。dip stickによりMCTに所定の圧力の $^3\text{He}$ を詰める。このとき、この温度においては、MCTと室温部にあるdip stick、圧力計とは $^3\text{He}$ の気体、液体でつながっている状態であるので、dip stickによりMCT内の圧力を調節することができる。ただし、0.8 K以下、3.5 MPa以上であると導入ライン内に固体 $^3\text{He}$ の栓ができてしまいdip stickで圧力調整が行えないので注意する。

融解圧の範囲は2.9 MPaから3.5 MPa程度なので、これを大きく超えない圧力範囲で加圧・減圧を繰り返し、ダイヤフラムがある平衡位置を中心に安定に動くようにする（トレーニング）。この動作確認のため、トレーニング中に得られた( $p, C$ )のデータを用いて、 $p$ を $1/C$ の関数としてプロットする。はじめは加圧・減圧過程でヒステリシスを描くが、トレーニングを重ねていくうちに、近似的に同じ直線上を往復するようになり、ダイヤフラムが正常に動作しているか確認することができる。またこのようにして、MCTの圧力校正として、圧力  $p$  とMCTの静電容量  $C$  の関係式を得る。実際には、 $p$  の非線形項が100 Paのオーダーで寄与するので、( $p, C$ )の関係式は以下の2次の多項式を用いて表す。

$$\frac{1}{C} = \sum_{i=0}^2 a_i \cdot p^i$$

容量変化の測定には室温部におかれた三端子キャパシタンスブリッジを用いる。この方法により  $\Delta C/C \approx 10^{-8}$  の不確かさが得られる。またMCTの精度は最終的に圧力測定にかかっているため、圧力校正に用いる圧力計としては可能な限り高精度なものを使用する。

次に、MCTの圧力を3.4 MPa程度にセットし、希釈冷凍機の $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ ガスを循環して本格的に冷凍機を運転する。まずFig. 2で示されている希釈冷凍機の分留室において、最初に $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ 相分離界面が形成され、分留室の温度が下がる。約0.75 Kにおいて、分留室に熱アンカーされている導入ライン内の $^3\text{He}$ が融解圧曲線にぶつかる。そこで固体 $^3\text{He}$ の栓が形成され室温部と低温部とが温度的、圧力的に切り離される（capillary blocked method）。さらに $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ 相分離界面が重力に従って、希釈冷凍機の下方に移動し、冷凍機の各部分は時間とともに徐々に冷やはじめ、導入ラインの各部分で固体 $^3\text{He}$ の栓ができ、最終的にMCT近傍でも栓が形成される。従って、MCTの示す圧力値は、直接、その場の温度を反映したものとなり、蒸気圧温度計や気体温度計と異なり、測定中は外

界の変動を受けない‘その場’測定が可能となる。

また栓が形成されたら、dip stickで最初に設定した圧力よりも高い圧力（+ 0.2 MPa程度）で加圧し、室温部にある大きな体積でその栓を押すようにしておく。これは、デュワーに寒剤の液体 $^4\text{He}$ を輸送する際、デュワー内の定常状態にあった温度分布が崩れることで導入ラインに大きな温度変動が生じ、それにより固体 $^3\text{He}$ の栓が動いてMCT内の $^3\text{He}$ の密度が変化し、校正式がずれてしまうことを防ぐためである。通常は、液体 $^4\text{He}$ 輸送によるデュワー液面の変化を受けないように導入ラインは断熱真空ジャケット内を通して、真空管（Vacuum can）まで導入するようにする。

以下では、特に、融解圧と温度との関係式が与えられている場合、すなわち、すでにある融解圧温度目盛を利用する立場を念頭に、MCTの使用方法を述べる。前述した圧力校正時に求めた( $p, C$ )の関係式では、導入ライン沿いの液体 $^3\text{He}$ 、気体 $^3\text{He}$ の静水圧などによる補正は考慮されていない。そこで、以下の融解圧上の定点観測による温度・圧力値に対する校正手続きを経て、はじめてMCTは正確な温度計として使用することができる。

1 Kから冷却すると、融解圧曲線に沿って圧力が減少し、M点（ $T_M = 315.24$  mK）以下で圧力は増加に転じる。M点近傍で温度の上げ下げを行い、その再現性を確認し、校正を行う。M点の正確な観測において注意しなければならないことがある。実際に、固体 $^3\text{He}$ の栓がどこに、どのような状態で形成されるのかは正確にわからない。そのため導入ラインに余分な体積があると、栓の形成されている位置によっては、MCTと液体でつながった導入ライン上の温度分布の平均値を反映した圧力値を測定している可能性がある。M点が正確に観測されているか確かめるためには、仕込み圧力をM点の圧力値（ $p_M = 2.93113$  MPa）程度にセットして冷却し、観測することである。希釈冷凍機しか用いない場合、観測できる定点はM点のみであるため、この定点の観測は重要となってくる。残りの定点の観測には核断熱消磁冷凍機により更に数 mK以下まで冷却しなくてはならない。

超流動転移温度A点（ $T_A = 2.444$  mK）は、十分にFermi縮退した常流動相からの転移点であるため、エントロピーの変化は比較的小さい。また2次相転移であるため冷却・昇温過程でヒステリシスはない。A点の観測における不確かさは約 $\pm 3$  Pa程度（温度にして約 $\pm 1$   $\mu\text{K}$ ）ある。冷却・昇温過程で得られた観測値はともに温度、圧力の校正に用いることができる。一方、超流動A相からB相への転移定点のB点（ $T_B = 1.896$  mK）は1次相転移であり、冷却過程で過冷却したA相が潜熱を放出し、融解圧力の

時間推移に対し異常が観測される。しかし、過冷却が非常に大きく、再現性がないので、冷却過程で観測するB点は校正には使えない。一方、昇温過程では液相(B相)が潜熱を吸収し、そのため融解圧力が変化しないプラトーが観測され、その再現性は約5 Pa(温度にして約1.5  $\mu\text{K}$ )あるので、昇温過程におけるデータを校正に用いることができる。

更に冷却して、固相における反強磁性相への転移定点S(N)点( $T_S(T_N) = 0.902 \text{ mK}$ )を観測する。この転移は1次相転移であるもののヒステリシスはなく、冷却・昇温過程のデータを校正に用いることができる。またこの転移では常磁性固体 $^3\text{He}$ のエントロピー $S_S = R \ln 2$ から約4割のエントロピー減少を伴い、それによる融解圧力の変化は3倍以上であり、また観測における不確かさは約 $\pm 3 \text{ Pa}$ 以下(温度にして約 $\pm 1 \mu\text{K}$ 以下)であるため、そのS点の観測は他の定点に比べ容易である。ただし、転移温度近傍では熱的緩和時間が長く、試料の $^3\text{He}$ と熱交換器間に温度差が生じるため温度定点としてよりむしろ圧力定点としての方が重要である。

MCTに使用している材料の熱収縮などによる効果も、温度計として使用する際に考慮しなければならない。これは熱収縮により電極間距離 $l$ が温度変化するためである(M点までこの温度変化は大きく、それ以下の温度では非常に小さくなる)。そのため、このバックグラウンドの補正を行う必要があり、同じ温度に参照用コンデンサーを設置して、その補正を行う必要がある。

一方、温度目盛を作成する場合、すなわち融解圧 $p$ と温度 $T$ との関係式を実験的に最初から求める場合では、温度を一次温度計により測定し、同時に、融解圧力の高精度な絶対測定が不可欠となる。それにはまず、重錘型圧力計、またはそれにより校正された水晶振動子などを利用した高精度な圧力計を圧力校正に使用することが必要である。また導入ラインにある液体 $^3\text{He}$ 、気体 $^3\text{He}$ による静水圧を精密に測定しなければならず、これには導入ライン沿いの温度分布がはっきりするような工夫が必要である。しかしながら導入ラインに沿った正確な温度分布の測定は困難であり、一般的に絶対圧力値において100 Pa程度の不確かさが残る。

以下、MCTの長所をまとめると、

- $^3\text{He}$ 融解圧の温度依存性を利用している
- 4つの固有の圧力・温度定点を持つ
- 普遍的な物理法則に従う(Clausius-Clapeyronの関係式)
- 普遍性(単体で校正することができる)
- 0.9 mK から 1 Kまでの温度範囲をカバーする

- 高分解能(0.1  $\mu\text{K}$  ~ 1  $\mu\text{K}$ )である
- 再現性が高い(< 5  $\mu\text{K}$ )
- 熱コンタクトは良く、計測時間が短い
- 混入した不純物による影響が小さい
- 磁場依存性が小さい<sup>32)</sup>

短所としては、市販されている抵抗温度計などに比べ、装置が比較的大がかりで、操作も容易ではないことが挙げられる。しかしながら、MCTは超低温研究者の間では標準的に利用されており、現在、1 K以下の超低温度目盛を構築する標準として注目されている。次章では、 $^3\text{He}$ の融解圧曲線を用いて作成され、超低温度領域までカバーした暫定低温度目盛:The Provisional Low Temperature Scale from 0.9 mK to 1 K (PLTS-2000)について述べる。

## 5. 超低温度目盛の設定と現在の状況

### 5.1 超低温度目盛の変遷

mKの温度領域まで及ぶ最初の、 $^3\text{He}$ の融解圧を用いた、本格的な超低温度目盛は、1978年にCornell大学のW. P. Halperinらが融解圧曲線上の $^3\text{He}$ の凝固熱を測定して、熱力学的に得たものである(Halperinスケール)<sup>26)</sup>。この当時、ほかにもPt-NMR温度計を用いたHelsinki大学グループのHelsinkiスケール<sup>33)</sup>や磁気温度計測によるLa Jollaスケール<sup>34), 35)</sup>などが発表されていた。一方、標準研究所においてはアメリカのNBS(National Bureau of Standards: 現在はNIST)が、1980年、いくつかの標準参照物質の超伝導転移温度を温度定点として利用した15 mKから500 mKまでの温度範囲をカバーするNBS-Cryogenic Temperature Scale-1(NBS-CTS-1)<sup>36)</sup>という低温度目盛を発表した。定点の温度値は1次温度計の雑音温度計、核整列温度計で決定している。この超伝導参照点装置はSRM768<sup>37)</sup>(Standard Reference Material 768)と呼ばれている。またNBSは500 mK から 7 Kまでの高温側の温度範囲をカバーする超伝導参照点装置としてSRM767<sup>38), 39)</sup>も開発した。

1986年、D. S. Greywallは、SRM768のタングステンの超伝導転移温度( $T_c \approx 15.5 \text{ mK}$ )で校正したCMN, LaCMN磁気温度計を用いて $^3\text{He}$ の融解圧を精密に測定した<sup>40)</sup>。さらに彼は0 Paから融解圧までの圧力範囲で液体 $^3\text{He}$ の比熱を精密に測定し、磁気温度計測により得られた融解圧曲線の( $p, T$ )データに、Fermi液体論に立脚して、飽和蒸気圧下の液体 $^3\text{He}$ の比熱が $T$ に比例するように修正を加え、0.9 mK から 250 mKまでの範囲をカバーする温度目盛(Greywallスケール)を開発した。その後、日本の

H. FukuyamaらがPt-NMR温度計を用いた温度測定においてこの温度目盛を用いるとPtの核磁化がCurie則に良く従うことを示し<sup>41)</sup>, Greywallスケールの信頼度はより高まった. 一方, それまで, 各研究グループで作られた温度目盛間には10 mK以下で10%もの相違が見られ, また研究グループ間の液体<sup>3</sup>Heの比熱測定結果に30%もの食い違いがあり, 大きな論争を呼んでいたが, Greywallスケールを用いることで, 解消されるに至った. この温度目盛はその後, “準”国際的な超低温度目盛として広く利用されるようになった<sup>42)</sup>.

1990年代に入ると, PTB, NISTの標準研究所およびFlorida大学の超低温グループが中心になり, 1次温度計を用いた<sup>3</sup>He融解圧目盛の研究が本格的に始まった. 2000年には3つのグループで作成した超低温度目盛を基に, 比較, 検討して構築した暫定低温度目盛: PLTS-2000がCIPM(国際度量衡委員会)により採択された. 次節では, 各研究所で行われたPLTS-2000に関する研究について述べる.

## 5.2 PLTS-2000の採択まで

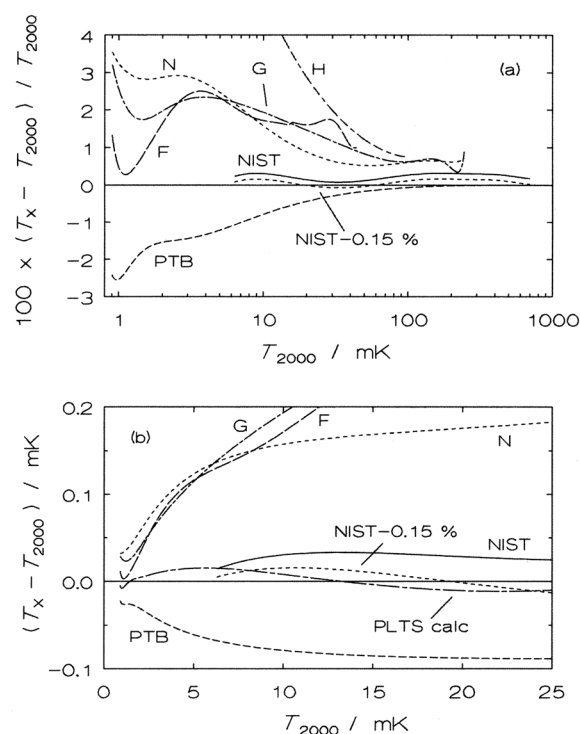
PTBでは, 60  $\mu$ Kまで冷却可能な1段銅核断熱消磁冷凍機を用いて1 Kから0.9 mK (S点) までの低温度目盛: PTB-96<sup>16), 43)</sup>を作成した. 1次温度計として開発したR-SQUID雑音温度計, 低温側の数十mK以下からは核整列温度計も併用し, 融解圧の温度依存性の精密測定をした. 融解圧力測定には独自に作成した参照コンデンサーの付いたStraty-Adams型歪み圧力計を用いた. また滑らかな温度目盛を作るため, 2次温度計として40 mKから1.5 Kまでの温度範囲ではRhFe抵抗温度計を介してITS-90で校正したCMN磁気温度計, 0.9 mKから40 mKまでの温度範囲ではPt-NMR温度計を使用した. PTB-96はITS-90と重複する温度範囲(0.65 K  $\leq T \leq 1$  K)において, それと0.3 mK以内で一致するものであった.

一方, NISTでは希釈冷凍機を用いて, 6.3 mKから730 mKまでの温度範囲をカバーする低温度目盛: NIST-92<sup>15)</sup>, それを基に, さらに研究を進め, NIST-98<sup>44)</sup>という温度目盛を作った. 温度測定にはPTBと同様に1次温度計のR-SQUID雑音温度計と核整列温度計を, そして2次温度計はCMN, LaCMN温度計, RhFe抵抗温度計や超伝導参照定装置SRM767, SRM768を用いた. また彼らの場合, 観測可能な融解圧上の定点はM点のみであったため, その融解圧力の精密な絶対値測定に力を注いだ.

NIST-98を補う形で, Florida大学の超低温グループが核整列温度計で校正したPt-NMR温度計を用い, M点の融解圧力値にNISTが測定した値を用いて0.9 mKから25 mKまでの範囲をカバーする低温度目盛: UF-95<sup>45), 46)</sup>を作

成した.

2000年2月NISTで開催された会議により, PTB-96, NIST-98, UF-95の3つの温度目盛を基に, 1つの超低温度目盛を構築した. その際, 議論されたのは, 核整列温度計の自己加熱, 雑音温度計の増幅器のオフセット, Pt-NMR温度計による測定の不確かさ, そして磁気温度計により外挿して得られた温度目盛の不確かさなどについてである. この会議により, 以前に比べさらに国際的に整合性のとれた超低温度目盛, PLTS-2000が作成されるに至った. 同年10月, この目盛はCIPM(国際度量衡委員会)により採択された. PLTS-2000では融解圧  $p$  と温度  $T$  との関係式は経験的に導かれた多項式で表している. 参考のため巻末の付録にPLTS-2000における融解圧曲線の  $p-T$  関係式と定点を示しておく. PLTS-2000における標準不確かさは最低温度の0.9 mKにおいて約2%で, これは圧力の絶対値で60 Paに相当する. またITS-90



**Fig. 8** (a) Comparison of laboratory temperature scales against the PLTS-2000. H: Halperin<sup>26)</sup>, G: Greywall<sup>40)</sup>, F: Fukuyama *et al.*<sup>41)</sup>, NIST: NIST-98<sup>44)</sup>, N: UF-95<sup>45)</sup>, PTB: PTB-96<sup>16), 43)</sup>. (b) Absolute differences below 25 mK, including a comparison with a thermodynamic calculation, “PLTS-2000 calc” using the Clausius-Clapeyron equation with values for the entropies derived from measured heat capacities and molar volumes of the liquid and solid phases along the melting curve (for details see reference 6). (Reprinted by permission © 2002 by Springer and author(s). From R. L. Rusby *et al.*, *J. Low Temp. Phys.* **126**, 641.)

とは1 Kにおいて0.3 mK以内で一致するものと期待されている<sup>6)</sup>。Fig. 8には1980年代以降、各研究所で得られた超低温度目盛とPLTS-2000との比較を示す。百分率に換算すると低温側になるほど、各研究所の目盛間の差が顕著に現れているのが分かる。

PLTS-2000採択に前後して、EU諸国の各研究所は、超低温度目盛の実現および普及を目的に、お互いに協力・連携して活発な研究活動を行った。次節ではこのことも含め、最近の超低温度目盛に関する動向について述べる。

### 5.3 PLTS-2000に関するEU諸国における動向

EU諸国では、各国の標準研究所が中心となり、ULT-1 (1996年～1999年)、ULT-2 (2000年～2003年) という大きなプロジェクトを立ち上げ、超低温度目盛に関する活発な研究活動が行われた<sup>47)</sup>。Fig. 9にULT-2において各研究所で行われた研究に関する模式図を示す。これらのプロジェクトは超低温度目盛の研究およびその成果であるPLTS-2000の普及を目指したものであり、正式な参加国はドイツ、イギリス、フランス、フィンランド、そしてオランダの5カ国に上り、パートナー数は各国の標準研究所のみならず大学、企業も含め、11箇所以上に及んだ。この目盛の検証及び普及のためには1次温度計、2次温度計、定点が必要である。そこでは、それ以前から利用されている温度計の性能を向上するとともに、新しい原理の温度計の研究・開発も行われた。PTBがその中心的な役割を果たし、自身の研究所で超低温度目盛を作成し、さらに、開発したMCTを他の研究所に配布することで、PLTS-2000の国際的な検証を行った。

Fig. 3に示されている温度計の内、\*印の付いたもの

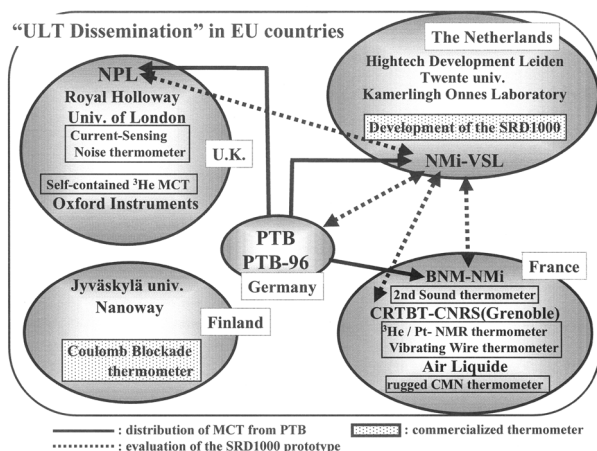


Fig.9 The European project “ULT Dissemination” (2000～2003) involved 11 partners, including national metrology institutes, universities and industries in 5 countries.

は、EUプロジェクトで新しく提案された主な温度計である。企業と大学が連携して開発し、取り扱いをより容易にしたself-contained MCT<sup>48)</sup>やrugged CMN磁気温度計、また超流動<sup>3</sup>He-B相における準粒子密度の温度依存性を細い超伝導製のワイヤーで測定するVibrating Wire温度計<sup>49)</sup>、基盤上に吸着した<sup>3</sup>He薄膜の示す磁化はCurie則によく従うことを利用し、その磁化をNMR法を用いて検出する吸着<sup>3</sup>He NMR温度計、<sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He混合液中を伝わる第二音波の温度依存性を利用した第二音波温度計<sup>50)</sup>、<sup>51)</sup>、そしてCurrent-Sensing雑音温度計など様々な温度計がEUプロジェクトにおいて開発された。

EUプロジェクトで開発された温度計の中で、Coulomb Blockade温度計<sup>18)</sup> (CBT) は既に商品化されている。この温度計は、常伝導金属/絶縁膜/常伝導金属のトンネル接合における単一電子トンネル効果を利用した温度計である。この温度計も前述したShot雑音温度計と同様に、微細加工技術の賜である。センサーは数十個のトンネル接合のアレイからなり、測温範囲は20 mKから数十Kまでと広い。測定量は微分コンダクタンスのdipの半値幅あるいはその深さである。半値幅の大きさは熱力学温度に比例し、その係数は基礎物理学定数で決まるので、1次温度計として使用することができる。また単一のデバイスで2次温度計としても使用することができるという大きな特徴を持つ。さらにトンネル接合材料に常伝導金属を使用しており、測定が静電特性に基づいたものであるため、少なくとも23 Tの磁場下でも磁場依存性を示さないことが分かっている。ただし、絶対値における測定精度は50 mK～4 Kにおいて1%以下、20 mK付近で3%程度と精度的には他の1次温度計の方が良く、更に精度を上げるための研究・開発を進める必要があると考えられる。

一方、PLTS-2000を保持し、異なる場所に容易に輸送できるツールとして、超伝導参照点装置は有用である。1980年代にはNBS (現在のNIST) においてSRM767, SRM768という超伝導参照点装置が存在したが、オランダの標準研究所のNMI-VSLとHDL (Hightech Development Leiden) 社が中心になり、それに替わる新しい超伝導参照点装置SRD1000 (Superconductive Reference Device) を開発した<sup>52)</sup>。このSRD1000は最近の微細加工技術によりコンパクトなセンサーとなっており、アルミニウムの1.2 Kからタングステンの15 mKまで10個の定点が実現できる。測定にはSQUIDを用いており、センサー本体をはじめ周辺のエレクトロニクスなども含めた形で開発された。Fig. 9に示しているように、HDL社で作成したプロトタイプSRD1000をNMI-VSLが予めその性能を評価し、各国の研究所でも比較評価され、そ

のパイロットタイプの販売が既に開始されているSRD1000の値付けはPTBにおいて、MCTを用いてPLTS-2000に基づき行われている。また、希釈冷凍機のみを用いる場合、MCTの校正で利用できる定点はM点のみであるので温度測定の不確かさは大きい。しかしSRD1000を併用することでその不確かさを、M点のみの場合に比べ、10分の1から100分の1程度まで低減することができる<sup>53)</sup>。またアルミニウムの温度定点は1.2 Kと、PLTS-2000のカバーする温度範囲外にあり、さらに校正ツールとして利便性を高めるため、現在、1 K以下の温度領域において、定点をさらに増やす研究開発も行われている。

#### 5.4 最近の動向

近年、超伝導技術が飛躍的に発展し、20 T程度までの高磁場を安定に発生させる超伝導マグネットが市販化されたこともあり、広い分野で極低温・高磁場という極限環境が利用されるようになった。一方、PLTS-2000は零磁場における超低温度目盛であるため、高磁場下での温度測定を伴う実験では、磁場中の被測定物の温度を零磁場の温度目盛に帰着させる方法、磁場依存性のない温度計、あるいは磁場依存性も含んだ温度目盛のいずれかが必要となる。最近、東大のH. Fukuyamaらの超低温度グループが、温度 $3.5 \text{ mK} \leq T \leq 250 \text{ mK}$ 、磁場 $0 \text{ T} \leq B \leq 14.5 \text{ T}$ の範囲において融解圧の磁場依存性を測定し、磁場依存性を含んだ融解圧温度目盛を作成した<sup>32)</sup>。この目盛は、局在したスピンの対する高温展開式で融解圧の磁場依存性を表し、10 mK以下で $\pm 0.4 \%$ 、それ以上の温度で $\pm 0.1 \%$ の精度がある。この磁場依存性を取り込んだ超低温度目盛は非常に有用である。

また、超低温度目盛をS点（固相の反強磁性相への転移点）以下から更に低い温度に拡張する研究も行われている。Florida大学の超低温度グループは、1次温度計で校正されたPt-NMR温度計を用いて、精密に0.5 mKまでの融解圧力の温度依存性を調べ、スピン波理論に基づいた $p-T$ 関係式で超低温度目盛を作成している<sup>45), 46)</sup>。

PLTS-2000はその作成時にITS-90にトレーサブルなRhFe抵抗温度計を用いてITS-90との比較を行っているが、温度目盛の整合性、信頼性をさらに高めるため、ITS-90との直接比較が必要であると考えられる。PTBではこのITS-90との直接比較を行う研究を進めている。具体的にはITS-90と重なる温度範囲 $0.65 \text{ K} \leq T \leq 1 \text{ K}$ において<sup>3</sup>He蒸気圧温度計と<sup>3</sup>He融解圧温度計との直接比較を行うというものである<sup>54)</sup>。彼らは1 K以上の温度も安定に生成できる特殊な希釈冷凍機を開発し、現在、その直接

比較の準備を進めている。

さて、このように現在もなお、超低温度目盛に関する研究は様々な方面から、活発に行われている。その一方で現在、それを実際に用いるユーザーは、特に日本国内においてはどのような状況にあるだろうか。国内のいくつかの超低温度グループはMCTを自作し、PLTS-2000を実現することができるため、自前で他の極低温温度計を校正することができる。しかしそれ以外のほとんどすべてのユーザーは、温度計メーカーから、値付けされた（校正済の）温度計を購入するしかない。これら温度計は、ITS-90、PLTS-2000を基に校正されており、NPL、PTB、NISTにトレーサブルになっている。しかし、実際にこれらの極低温温度計を供給しているメーカーは今のところすべて外国の企業である。このため、たとえ校正周期がすぎて、再度校正をしたくても金銭的・時間的コストの面から、事実上不可能な状況にある。一部では、国内の超低温度研究グループに依頼して、校正を行ってもらう例もあるようである。実際それで校正をしたところ、はじめに値付けされた校正値と現在の実測値との間に大きな差が生じていたなどということも聞く。このように極低温領域において、国内のニーズが多いにもかかわらず、信頼度が高い校正サービスを国内で受けられる環境が整っていないのが現状である。

#### 6. まとめ

温度測定は様々な分野、場所で必要であり、極低温領域に限らず、温度測定技術が進歩し、今まで見えなかった新しい現象が発見されることは珍しくない。また貴重な研究成果の信頼性をさらに高めるためにも、正確な温度測定が重要であると考えられる。とくに、極低温環境は性能の良い冷凍機が市販され、1 K以下の温度領域は以前に比べて広い分野で利用され、今後もその需要が伸びていくと考えられる。またこの領域からは、重要でインパクトのある発見や新しい技術を基にしたデバイス開発などがあり、特に日本はこの分野において世界的にトップレベルにある。そういった最先端の研究、またそこから発信される貴重な知見を、さらに信頼度が高いものにして行く必要があり、国内において、NMJが中心になり、超低温度目盛の供給システムを早急に構築する必要がある。また強磁場+極低温度といった極限環境下での温度測定というニーズも非常に高い、これに対応できるように、融解圧目盛の磁場依存性などの研究を進めるとともに、磁場中での校正サービスを行う必要もあると考えられる。

## 超低温度目盛の実現に向けて

超低温度目盛の構築についても、現在、暫定低温目盛PLTS-2000があるが、実際には、これを構築するに当たり用いたデータは3つの研究所のものしかなく、またその最低温度における不確かさは2%と大きい。超低温度目盛をより国際的に整合性がとれたものとするには、NMIJがその第4番目の研究所として、超低温度目盛を研究し、国際的に協力をすることで暫定温度目盛としてではなく、次期国際温度目盛の中に、超低温度目盛を導入することに力を注ぐべきであると考えられる。

一方で、日本国の超低温研究グループの研究およびその成果は世界トップレベルにあるので、そのコミュニティとうまく協力・連携して、超低温目盛の普及あるいは新しい温度計の開発などを手がけ、この分野において今度は日本から世界に発信していくことも必要である。

以上のようにして、さらに極低温温度を利用した技術、研究分野を進展させていく原動力の一つに、NMIJはなるべきであると考えている。

## 謝辞

本稿をまとめるに当たり、原稿に目を通し、貴重な助言をしてくださった産業技術総合研究所の田村 収氏、島崎 毅氏、中野 亨氏、櫻井 弘久氏に謝意を表します。また、PLTS-2000と各超低温度目盛とを比較したグラフの使用を快く承諾してくださった英国NPLのRichard L. Rusby博士に感謝致します。そして、実地調査において最先端の超低温実験設備を見学させて頂き、さらに超低温技術、超低温度目盛に関する有意義な議論をしてくださった、東京大学大学院 理学研究科の福山寛先生、東京大学物性研究所 極限環境物性研究部門の石本 英彦先生そして大阪市立大学大学院 理学研究科の畑 徹先生に感謝致します。

## 付録<sup>6)</sup>

The Provisional Low Temperature Scale from 0.9 mK to 1 K, PLTS-2000 is defined by the following equation relating the melting pressure  $p$  of  $^3\text{He}$  to temperature  $T_{2000}$ :

$$p / \text{MPa} = \sum_{i=-3}^{+9} a_i (T_{2000} / \text{K})^i$$

$$\begin{aligned} a_{-3} &= -1.3855442 \times 10^{-12} \\ a_{-2} &= 4.5557026 \times 10^{-9} \\ a_{-1} &= -6.4430869 \times 10^{-6} \\ a_0 &= 3.4467434 \times 10^0 \\ a_1 &= -4.4176438 \times 10^0 \\ a_2 &= 1.5417437 \times 10^1 \\ a_3 &= -3.5789853 \times 10^1 \\ a_4 &= 7.1499125 \times 10^1 \\ a_5 &= -1.0414379 \times 10^2 \\ a_6 &= 1.0518538 \times 10^2 \\ a_7 &= -6.9443767 \times 10^1 \\ a_8 &= 2.6833087 \times 10^1 \\ a_9 &= -4.5875709 \times 10^0 \end{aligned}$$

The fixed points of the PLTS-2000:

Fixed point	$p / \text{MPa}$	$T_{2000} / \text{mK}$
Minimum	2.93113	315.24
A	3.43407	2.444
B (A-B)	3.43609	1.896
S (Néel)	3.43934	0.902

## 参考文献

- 1) O. V. Lounasmaa: Experimental Principles and Methods Below 1K (Academic Press, London and New York, 1974).
- 2) F. Pobell: Matter and Methods at Low Temperatures (Springer, Berlin, 1995) 2nd ed.
- 3) Guy K. White and Phillip J. Meeson: Experimental Techniques in Low-Temperature physics (Oxford Science Publications, Oxford, 2002) 4th ed.
- 4) H. Preston-Thomas: The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), Metrologia 27 (1990) 3-10.
- 5) 櫻井弘久, 田村収, 新井優: 1990年国際温度目盛に関する補足情報, 計量研究所報告 41-4 (1992) 307-358.
- 6) R. L. Rusby, M. Durieux, A. L. Reesink, R. P. Hudson, G. Schuster, M. Kühne, W. E. Fogle, R. J. Soulen, E. D. Adams: The Provisional Low Temperature Scale from 0.9 mK to 1 K, PLTS-2000, J. Low Temp. Phys. 126 (2002) 633-642.
- 7) J. P. Carney, A. M. Guénault, G. R. Pickett, and G. F. Spencer: Extreme Nonlinear Damping by the Quasiparticle Gas in Superfluid  $^3\text{He-B}$  in the Low-Temperature Limit, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 3042-3945.

- 8) G.-H. Oh, Y. Ishimoto, T. Kawae, M. Nakagawa, O. Ishikawa, T. Hata, and T. Kodama: Cooling of  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  Dilute Solution Down to 97  $\mu\text{K}$ . Thermal Boundary Resistance Between Dilute Solution and metal Powder, *J. Low temp. Phys.* 95 (1994) 525-546.
- 9) Ryuichi Masutomi, Yoshitomo Karaki, and Hidehiko Ishimoto: Gapless Spin Liquid Behavior in Two-Dimensional Solid  $^3\text{He}$ , *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 025301.
- 10) M. P. Enrico, S. N. Fisher, A. M. Guénault, I. E. Miller, and G. R. Pickett: Temperature dependence of the nuclear spin-lattice relaxation time in copper metal to below 10  $\mu\text{K}$ , *Phys. Rev. B* 49 (1994) 6339-6342.
- 11) W. Wendler, T. Herrmannsdörfer, S. Rehmman, and F. Pobell: Electric and nuclear magnetism in  $\text{PtFe}_x$  at milli, micro, and nanokelvin temperatures, *Europhys. Lett.* 38 (1997) 619-624.
- 12) A. E. Leanhardt, T. A. Pasquini, M. Saba, A. Schirotzek, Y. Shin, D. Kielpinski, D. E. Pritchard, W. Ketterle: Cooling Bose-Einstein Condensates Below 500 Picokelvin, *Science* 301 (2003) 1513-1515.
- 13) P. J. Hakonen, R. T. Vuorinen, and J. E. Martikainen: Nuclear Antiferromagnetism in Rhodium Metal at Positive and Negative Nanokelvin Temperatures, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 2818-2821.
- 14) R. J. Soulen, Jr., W. E. Fogle, and J. H. Colwell: Measurement of Absolute Temperature Below 0.75 K Using a Josephson-Junction Noise Thermometer, *J. Low Temp. Phys.* 94 (1994) 385-487.
- 15) W. E. Fogle, R. J. Soulen, Jr., and J. H. Colwell: A new cryogenic temperature scale from 6.3 mK to 650 mK, in *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, J. F. Schooley, ed., *Am. Inst. Phys., Woodbury, N. Y.* vol.6 (1992) 91-96.
- 16) G. Schuster, A. Hoffmann, and D. Hechtfisher:  $^3\text{He}$  melting pressure-temperature relation in the range from 1 mK to 1000 mK, in *Proc. 21th Inter. Conf. Low Temp. Phys, Prague, August 8-14, 1996*, *Czech. J. Phys.* 46 (1996) 481-482.
- 17) C. P. Lusher, Junyun Li, V. A. Maidanov, M. E. Digby, H. Dyball, A. Casey, J. Nyéki, V. V. Dmitriev, B. P. Cowan, and J. Saunders: Current sensing noise thermometry using a low  $T_c$  DC SQUID preamplifier, *Meas. Sci. Technol.* 12 (2001) 1-15.
- 18) Jukka Pekola: Trends in Thermometry, *J. Low Temp. Phys.* 135 (2004) 723-744.
- 19) L. D. Landau: The Theory of a Fermi Liquid, *Soviet Phys. JETP* 3 (1957) 920-925.
- 20) D. D. Osheroff, R. C. Richardson, and D. M. Lee: Evidence for New Phase of Solid  $^3\text{He}$ , *Phys. Rev. Lett.* 28 (1972) 885-888.
- 21) Globia B. Lubkin: Nobel Prize in Physics to Lee, Osheroff and Richardson for Discovery of Superfluidity in  $^3\text{He}$ , *Physics Today* December (1996) 17-19.
- 22) D. M. Lee and R. C. Richardson, *Superfluid  $^3\text{He}$ , THE PHYSICS OF LIQUID AND SOLID HELIUM* part II, ed. K. H. Bennemann, and J. B. Ketterson (John Wiley and Sons, New York 1978) 287-496.
- 23) D. Vollhardt and P. Wölfle: *The Superfluid Phases of Helium 3* (Taylor and Francis, London, 1990).
- 26) W. P. Halperin and E. Varoquaux: *Helium Three*, (Elsevier Science, Amsterdam, 1990).
- 24) E. R. Dobbs: *Helium Three*, (Oxford Science Publications, Oxford, 2000).
- 25) E. R. Grilly: Pressure-Volume-Temperature Relations in Liquid and Solid  $^3\text{He}$ , *J. Low Temp. Phys.* 4 (1971) 615-635.
- 26) W. P. Halperin, F. B. Rasmussen, C. N. Archie, and R. C. Richardson: Properties of Melting  $^3\text{He}$ : Specific Heat, Entropy, Latent Heat, and Temperature, *J. Low Temp. Phys.* 31 (1978) 617-698.
- 27) A. N. Gashin, V. N. Grigor'ev, V. A. Maïdanov, A. A. Penzev, E. Ya. Rudavskii, A. S. Rybalko, and E. V. Syrmikov: The influence of small impurities of  $^4\text{He}$  on the melting curve of  $^3\text{He}$ , *Low Temp. Phys.* 27 (2001) 509-510.
- 28) G. C. Straty and E. D. Adams: Highly Sensitive Capacitive Pressure Gauge, *Rev. Sci. Instrum.* 40 (1969) 1393-1397.
- 29) E. D. Adams: High-resolution capacitive pressure gauges, *Rev. Sci. Instrum.* 64 (1993) 601-611.
- 30) R. A. Scribner, and E. D. Adams: Use of  $^3\text{He}$  Melting Curve for Low Temperature Thermometry, *Rev. Sci. Instrum.* 41 (1970) 287-288.
- 31) 福山寛:  $^3\text{He}$ 融解圧温度計の製作と使用法, *固体物理* 30 (1995) 32(938)-45(951).
- 32) H. Fukuyama, K. Yawata, D. Ito, H. Ikegami, and H. Ishimoto: A millikelvin temperature scale in high magnetic fields based on  $^3\text{He}$  melting pressure, *Physica B* 329-333 (2003) 1560-1561.



- 33) T. A. Alvesalo, T. Haavasoja, and M. T. Manninen, Specific Heat of Normal and Superfluid  $^3\text{He}$ , *J. Low Temp. Phys.* 45 (1981) 373-405.
- 34) D. N. Paulson, M. Krusius, and J. C. Wheatley: Magnetic Thermometry to Below One Millikelvin with Lanthanum-Diluted Cerium Magnesium Nitrate, *J. Low Temp. Phys.* 34 (1979) 63-82.
- 35) D. N. Paulson, M. Krusius, and J. C. Wheatley: Erratum: Magnetic Thermometry to Below One Millikelvin with Lanthanum-Diluted Cerium Magnesium Nitrate, *J. Low Temp. Phys.* 36 (1979) 721.
- 36) R. J. Soulen, Jr., and H. Marshak: The establishment of a temperature scale from 0.01 K to 0.05 K using noise and  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray anisotropy thermometers. *Cryogenics* 20 (1980) 408-412.
- 37) R. J. Soulen, Jr., R. B. Dove: Standard Reference Materials: SRM768: Temperature Reference Standard for Use Below 0.5 K, NBS Special Publication 260-62 (1979) 1-37.
- 38) J. F. Scooley, R. J. Soulen, Jr., G. A. Evans, Jr.: Standard Reference Materials: Preparation and Use of Superconducting Fixed Point Devices, SRM767, NBS Special Publication 260-44 (1972) 1-35.
- 39) J. F. Schooley, G. A. Evans, Jr., and R. J. Soulen, Jr.: Preparation and calibration of the NBS SRM767: a superconductive temperature fixed point device, *Cryogenics* 20 (1980) 193-199.
- 40) Dennis S. Greywall:  $^3\text{He}$  specific heat and thermometry at millikelvin temperatures, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 7520-7538.
- 41) Hiroshi Fukuyama, Hidehiko Ishimoto, Tetsuro Tazaki, and Shinji Ogawa:  $^3\text{He}$  melting curve below 15 mK, *Phys. Rev.* 36 (1987) 8921-8924.
- 42) 福山 寛: 超低温における温度目盛と定点, *日本物理学会誌* 43 (1988) 854-858.
- 43) B. Fellmuth, D. Hechtfisher, and A. Hoffmann: PTB-96: The Ultra-Low Temperature Scale of PTB, *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry 7* (2003) 71-76.
- 44) William E. Fogle and Robert J Soulen, Jr.: The NIST Millikelvin Temperature Scale, *Proceeding of the Leiden workshop "Toward an International Temperature Scale from 0.65K to 1 mK"*, R. L. Rusby and P. Mahandas, ed., (1998) 13-19.
- 45) W. Ni, J. S. Xia, and E. D. Adams:  $^3\text{He}$  Melting Pressure Temperature Scale Below 25 mK, *J. Low Temp. Phys.* 99 (1995) 167-182.
- 46) W. Ni, J. S. Xia, E. D. Adams, P. S. Haskins, and J. E. McKisson:  $^3\text{He}$  Melting Pressure Thermometry, *J. Low Temp. Phys.* 101 (1995) 305-310.
- 47) R. Rusby, D. Head, D. Cousins, S. Schöttl, H. Godfrin, Yu. M. Bunkov, R. E. Rapp, F. Gay, M. Meschke, C. Lusher, J. Li, B. Cowan, J. Saunders, A. Casey, Dm. Shvarts, V. Mikheev, J. Pekola, K. Gloos, P. Hernandez, S. Triquenaux, M. de Groot, A. Peruzzi, R. Jochemsen, A. Chinchure, E. van Heumen, G. E. de Groot, W. Bosch, F. Mathu, J. Flokstra, D. Veldhuis, Y. Hermier, L. Pitre, A. Vergé, F. Benhalima, B. Fellmuth, J. Engert: EU dissemination of the provisional ultra-low-temperature scale, *PLTS-2000, PhysicaB* 329-333 (2003) 1564-1565.
- 48) Dm. Shvarts, A. Adams, C. P. Lusher, R. Körber, B. P. Cowan, P. Noonan, J. Saunders, and V. A. Mikheev: A self-contained  $^3\text{He}$  melting curve thermometer for dissemination of the PLTS-2000 temperature scale, *Meas. Sci. Technol.* 15 (2004) 131-136.
- 49) C. B. Winkelmann, E. Collin, Yu. M. Bunkov, and H. Gofrin: Vibrating Wire thermometry in superfluid  $^3\text{He}$ , *J. Low Temp. Phys.* 135 (2004) 3-13.
- 50) Laurent Pitre, Yves Hermier, and Georges Bonnier: The realization of the Provisional Low Temperature Scale of 2000 at BNM-INM, *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry 7* (2003) 95-100.
- 51) Laurent Pitre, Yves Hermier, and Georges Bonnier: The Comparison between a Second-Sound Thermometer and a Melting-Curve Thermometer from 0.8 K Down to 20 mK, *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry 7* (2003) 101-105.
- 52) W. A. Bosch, A. Chinchure, J. Flokstra, G. E. de Groot, M. J. de Groot, E. van Heumen, R. Jochemsen, F. Mathu, A. Peruzzi, and D. Veldhuis: SRD1000: a superconductive reference device for thermometry below 1 K, *PhysicaB* 329-333 (2003) 1562-1563.
- 54) J. Engert, B. Fellmuth, and A. Hoffmann: Realisation, Dissemination, and Comparison of the ITS-90 and the PLTS-2000 below 1 K at PTB, *J. Low Temp. Phys.* 134 (2004) 425-430.

