

低温温度测量

冉启泽

(中国科学院物理研究所)

摘 要

本文介绍了目前常使用的各种实用温标和固定点(或参考点);对各种温度计的测量原理、优缺点和使用时应注意的地方进行了简单的评介。

本文要介绍的低温温度测量,是指低于室温的温度测量。温度是国际单位制中七个基本物理量之一,单位为开尔文(用 K 表示)。要测量温度,就必须有共同的测温标尺,这就是温标。

一、温 标

不依赖于测温属性的温标是根据热力学第二定律建立的热力学温标。它是一个理想的温标。尽管在很大程度上和一定温度范围内用基准温度计(如气体温度计、声学温度计、噪声温度计等)可以实现它,但是目前基准温度计比较复杂,使用起来非常不方便,故在通常的低温温度测量中,使用的是实用温标。一个实用温标包括三个内容:(1)规定内插仪器(即次级温度计)。(2)规定和定义固定点(或参考点),一般是选取物质的相变点作为固定点,并赋予相应的温度值。(3)确定固定点之间的内插公式。

1. 1968 年国际实用温标 (IPTS-68)

在 1927 年召开的第七届国际计量大会上,通过了第一个国际温标,这就是 ITS-27 温标,这个温标经过较大的改动后成为 ITS-48 温标。1967 年召开的第十三届国际计量大会决定对 ITS-48 作较大的修改,从而建立了 1968 年国际实用温标,简称为 IPTS-68。我国从 1973 年 1 月 1 日起也推行了这一温标, IPTS-

68 在 1975 年曾作过较小的改动,成为 IPTS-68 的 1975 年修订版。关于 IPTS-68 温标的详细情况,读者可参阅文献[1]。

2. 1976 年 0.5—30K 温区暂行温标(EPT-76)^[2]

由于低温技术和低温物理的发展,测温工作已经扩展到液氮温区(4.2K 左右),而 IPTS-68 的下限只到 13.81K。此外,由于计量技术的发展,发现 IPTS-68 在低温端与热力学温度差别较大。因此,必须扩大国际实用温标的下限,并使其在低温端与热力学温度更加接近。1976 年国际计量委员会批准了 1976 年 0.5—30K 温区暂行温标 (EPT-76)。EPT-76 对内插仪器没有作统一的规定,可以使用气体温度计,也可以使用磁温度计作为内插仪器来复现 EPT-76。EPT-76 规定的参考点如表 1 所示。值得提出的是 EPT-76 首次采用了超导转变

表 1 EPT-76 的参考点

参 考 点	指定温度 T_{76} (K)
铜的超导转变点	0.519
锌的超导转变点	0.851
铝的超导转变点	1.1796
锡的超导转变点	3.4145
⁴ He 沸点	4.2221
铅的超导转变点	7.1999
平衡氢三相点	13.8044
在 33330.6 Pa 时平衡氢沸点	17.0373
平衡氢沸点	20.2734
氮三相点	24.5591
氮沸点	27.102

温度作为参考点。EPT-76 与 IPTS-68 在 13.81—30K 重合温区,两个温标的差异如表 2 所示。

表 2 IPTS-68 与 EPT-76 温标的差值

T_{68} (K)	$T_{68}-T_{76}$ (mK)	T_{68} (K)	$T_{68}-T_{76}$ (mK)	T_{68} (K)	$T_{68}-T_{76}$ (mK)
13.81	5.6	19.0	7.4	25.0	1.6
14.0	4.6	20.0	6.9	26.0	0.7
15.0	2.0	21.0	5.8	27.0	0.0
16.0	2.6	22.0	4.8	28.0	0.0
17.0	4.6	23.0	3.7	29.0	0.0
18.0	6.5	24.0	2.7	30.0	0.0

3. 1958 年 ^4He 蒸气压温标; 1962 年 ^3He 蒸气压温标^[3,4]

当气液两相达到热力学平衡时,液体 ^4He (或 ^3He) 的饱和蒸气压与它的平衡温度有一一对应的关系,因而我们测出液体 ^4He (或 ^3He) 上部的蒸气压值就可以定出液体 ^4He (或 ^3He) 的温度。我们现在使用的 1958 年 ^4He 蒸气压温标和 1962 年 ^3He 蒸气压温标是国际计量委员会分别在 1958 年和 1962 年推荐的。

由于可从液体 ^4He , ^3He 的平衡蒸气压 P_v 的测量(例如可以用 U 型管水银压力计)并通过查 P_v-T 表^[5] 得到温度,故这两个温标在早期的低温温度测量中起过重要的作用。最近的研究表明,这两个温标与热力学温度有较大的差异,不过由于使用这两个温标可以变温度测量为压力测量,故不再需要温度计,所以在液氦温区的温度测量中,还是有实用意义的。至于它与热力学温度的差别,可以利用修正表换算到 EPT-76 温标上去。

二、固定点(或参考点)

固定点(或参考点)的复现对温度计的标定有很大的影响。过去固定点(或参考点)的复现工作大都在国家基准实验室进行,一般的低温实验室很少用固定点(或参考点)来标定温度计。近几年在固定点(或参考点)的研究方面有

两大进展:一是研制成功了一种密封式的小型三相点容器;另一是选取了某些超导材料的转变温度作为参考点并且作成了器件。由于密封式三相点容器和超导转变参考点器件体积小,牢固可靠,因而运输极为方便。这不但可以使各基准实验室温标的精确比对更容易实现,而且使那些需要经常标定温度计的单位,能在自己的实验室中标定温度计。

1. 密封式三相点容器^[6]

根据热力学的相平衡条件,一个单元系在气、液、固三相共存时的温度和压力是一确定值,这就是三相点。当此单元系在低温完全固化后再受热,则在融化过程中将一直保持此融化温度不变,直到全部融化完后才继续升温。因此,我们可以采用融化时的温度作为参考点温度来标定温度计。和与压力有关的沸点比较,三相点省去了压力的测量。故使用三相点作参考点比沸点更方便和更准确。

国外很多基准实验室都制作了密封式三相点容器,并进行了比对。我国也已研制成功氦、氧密封式三相点容器,并和意大利 IMGC 实验室合作制作了氦、平衡氢、平衡氘的密封式三相点容器^[7,8]。其中氦三相点容器六次融化实验定出的标准偏差相应的温度为 $\pm 0.03\text{mK}$, 与国外两个氦三相点容器对比,温度的差值为 0.12, 0.3mK。这些数据说明我国已能制作先进水平的密封式三相点容器。

2. 超导参考点器件^[9]

在 EPT-76 温标中,定义了五个超导元素的超导转变温度作为参考点。现在美国国家标准局(NBS)出售两个型号的超导转变温度参考点器件。SRM767 器件由 Pb, In, Al, Zn, Cd 五种超导元素构成,外部绕有一组互感线圈。由于超导转变时的抗磁效应,所以只要测量这组线圈的互感变化,便可定出超导转变时相应的参考点温度。SRM768 器件适用于更低的温度。该器件也由五种超导材料构成。由于每种材料来源于母材的不同部位,故其转变温度也有所不同,所以 SRM768 器件的各元素超导转变温度都单独进行过标定。

三、温度计及其内插公式

一般来说,任何物质只要它的物理性质(如电阻、磁化率、压力、体积、饱和蒸气压、声速等)与温度有关,都可以用来作为温度计。但是,不同的测量对象对温度计的要求不同,有的要求测量温区宽,有的要求灵敏度高,有的要求复现性好,还有的要求不受其它因素(如磁场、压力等)影响。目前还没有一种温度计能同时较好地满足上述要求。所以,在实际测温时应根据具体要求选用温度计。各种温度计使用的温区如图1所示^[5]。

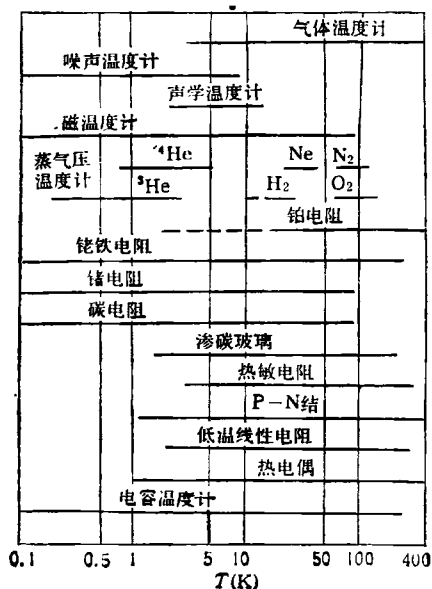


图1 目前各种温度计适用的温区

1. 电阻温度计

利用金属、半导体等材料的电阻随温度变化特性,可以作成电阻温度计。目前,电阻温度计是低温温度计中用得最多的元件。常用的有铂、铍铁、镉、碳电阻、渗碳玻璃和热敏电阻等电阻温度计。

(1) 铂电阻温度计

它是 IPTS-68 温标定义的内插仪器,同时在工业和科学研究中也得到广泛的应用。作为基准用的铂电阻温度计结构较复杂,因而价格较贵,但性能很好,冷热循环,长期稳定性为

1mK 左右。工业上用的铂电阻温度计价格要便宜得多,并且其稳定性也较好,所以得到广泛的使用。根据 IPTS-68 温标,在 13.81—273.15 K 温区分度作为基准用的铂电阻温度计,必须在七个固定点进行。但是,作为次级使用的铂电阻温度计,准确度要求较低,根据不同的要求,提出了很多对次级铂电阻温度计进行分度的方法。

根据马提森定则,金属元素的电阻可分为与温度有关和无关的两部分,即

$$R(T) = R'(T) + R_0, \quad (1)$$

由此可定义一个 Z 函数

$$Z(T) = \frac{R(T) - R_0}{R(T_0) - R_0}. \quad (2)$$

若取 4.2K 时的电阻值作 R_0 , 并取

$$T_0 = 273.15K,$$

对纯度足够高的不同铂丝,可近似地认为具有相同的 $Z-T$ 关系,这个对应关系可在文献[5]中查到,因而对于次级铂电阻温度计,只要测出 4.2K 和 273.15K 时的电阻值,利用上式就可以算出 $R \sim T$ 关系的分度表。由于马提森定则只是近似成立,所以用这一方法对铂电阻温度计进行分度,可能会产生较大的误差。如果把 4.2—273.15K 温区分成几段,对几个温度值用基准铂电阻温度计进行标定,再分段用 Z 函数内插,则可大大降低分度误差到几十 mK。

工业用的小型玻璃外壳铂电阻温度计,只需测出 0°C 电阻值 $R(0^\circ C)$,使用下面的内插公式,可以免去标定手续而直接用于测温。

$$R(t) = R(0^\circ C)[1 + At + Bt^2 + C(t - 100)t^3], \quad (3)$$

式中 t 的单位为 °C,它与国际单位制中的温度单位 (K) 的关系为

$$t(^\circ C) = T(K) - 273.15. \quad (4)$$

在现行的国家标准中,

$$A = 3.96847 \times 10^{-3},$$

$$B = -5.847 \times 10^{-7},$$

$$C = -4.22 \times 10^{-12}.$$

我国即将推行新的工业铂电阻温度计标准。在新的标准中, $A = 3.90802 \times 10^{-3}$,

$B = -5.802 \times 10^{-7}$, $C = -4.27 \times 10^{-12}$.
使用这一新的标准给测量带来的误差最大约为 $\pm 1^\circ\text{C}$.

(2) 铑铁电阻温度计

在铑中加入少量铁制成合金丝, 用它来代替铂丝, 可以做成铑铁电阻温度计. 铂电阻温度计在 20K 以下时, 灵敏度下降很快, 而铑铁电阻温度计由于近藤效应, 在 20K 以下的温区还有足够高的灵敏度. 所以在 0.3—300K 这一温区, 可以使用同一支铑铁电阻温度计进行测量. 铑铁电阻温度计的另一优点是具有极好的长期稳定性和冷热循环复现性, 因此在有的地方, 它已被用来作为保存 EPT-76 暂行温标的次级标准温度计. 虽然铑铁电阻温度计有上述优点, 但是它的电阻除来源于声子、杂质、缺陷对传导电子的散射外, 还来源于磁性杂质产生的近藤散射, 因而其电阻与温度的关系较为复杂. 在标定时需要较多的标定点才能满足偏差为 1—2mK 的要求. 目前在 0.3—27K 温区, 常用下列切贝雪夫多项式来内插, 即

$$T = \frac{a_0}{2} + \sum_{i=1}^n a_i \cos(j \cos^{-1} x), \quad (5)$$

式中 $x = \frac{(R - R_1) - (R_u - R)}{R_u - R_1}$,

R_u 和 R_1 分别为铑铁电阻温度计使用温区的最高温度和最低温度时的电阻值. a_0 和 a_i 为待定系数, 可由标定此温度计的一组 $R-T$ 标定点算出.

(3) 锗电阻温度计

锗或硅等半导体材料的电阻在低温区都有较大的负温度系数, 因而可以作为低温温度计. 现在已利用不同的掺杂工艺制作出不同性能的锗电阻温度计系列产品. 锗电阻温度计的体积比铂电阻、铑铁电阻温度计要小很多, 其长期稳定性和冷热循环复现性都非常好, 它已在低温物理实验中得到广泛的使用.

通常也采用 (5) 式作为锗电阻温度计的内插公式. 由于锗电阻温度计的电阻值随温度下降变化很大, 故在 (5) 式中不是代入其电阻值 R 而是取对数 $\log R$ 后代入. 除 (5) 式外, 人们还

常用下列公式作为锗电阻温度计的内插公式:

$$\log T = \sum_{n=0}^N A_n (\log R)^n, \quad (6)$$

$$\log R = \sum_{n=0}^N B_n (\log T)^n, \quad (7)$$

$$T^{-1} = \sum_{n=0}^N C_n (\log R)^n, \quad (8)$$

$$T^{1/4} \log R = \sum_{n=0}^N D_n (\log T)^n, \quad (9)$$

$$\frac{\log R}{T} = \sum_{n=0}^N E_n (\log R)^n. \quad (10)$$

(4) 碳电阻和渗碳玻璃电阻温度计

无线电中用的实芯碳电阻的电阻值在低温区有较大的负电阻温度关系, 因此也常用它来测量温度. 国际上经常用到的是 Allen-Bradley (简称为 A-B) 和 Speer 两个厂家生产的无线电用碳电阻. A-B 电阻主要是用在 0.5K 以上的温区, 而 Speer 碳电阻则用于 1K 以下. 碳电阻温度计的最大缺点是冷热循环稳定性较差, 因而在要求准确的测温实验中都采用锗电阻温度计. 但由于碳电阻温度计的价格比锗电阻温度计低很多, 所以它在目前仍然大量地用于低温温度测量.

A-B 碳电阻温度计常用的内插公式为

$$\log R + \frac{K}{\log R} = A + \frac{B}{T}, \quad (11)$$

式中 A, B, K 为待定常数, 在 2—20K 温区内, 这个公式的内插误差为 10mK 左右. 如采用四常数公式

$$\left(\frac{\log R}{T}\right)^n = A + B \log R + C (\log R)^2, \quad (12)$$

则在液氮到液氢温区内, 内插误差可降到 1mK 左右. 如果采用计算机计算, 则对各种碳电阻温度计都可采用下面的内插公式:

$$\frac{1}{T} = \sum_j A_j (\log R)^j$$

$$(j = \dots -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots), \quad (13)$$

适当选取 j 值后, 在 2—30K 温区内, 上式的内插误差可以控制在几个 mK 范围内.

文献[10]报道了国产无线电用实芯碳电阻 RS-11- $\frac{1}{4}$ W 型的低温性能。实验表明,经一年使用,在 4.2K 时的复现性为 $\pm 0.1\text{K}$, 经过特殊处理和封装后,其复现性可达 $\pm 50\text{mK}$ 。用(12)式内插,对 300 Ω 的名义值电阻,取 $\alpha = 1.15$, 对 100, 200, 470 Ω 的名义值电阻,取 $\alpha = 1.10$, 在 4.2—27K 温区,内插误差为 $\pm 0.5\%$ 。如果采用(8)式,取七阶进行计算机内插,最大内插误差可以低于 10mK。

对高硅氧多孔玻璃进行渗碳、真空烧结和切片等工艺加工后,可以制成渗碳玻璃温度计。渗碳玻璃温度计的电阻温度特性与碳电阻温度计相似,但其冷热循环复现性比碳电阻温度计好得多,并且其磁阻也大大低于锗电阻温度计,所以,渗碳玻璃温度计在低温温度测量特别是在有磁场时的测量中将会得到广泛的应用。

(5) 热敏电阻温度计

无线电中作为温度补偿的热敏电阻也常被作为低温温度计使用,但其适用的温区只略低于室温范围。中国科学院新疆物理研究所除了研制成功锗电阻温度计外,还研制成功一种低温抗强磁场热敏电阻,使用温区为 2.8—100K。在 4.2K 和 7T 磁场时, $\Delta T/T \approx 2\%$, 短期室温至 4.2K 的冷热循环复现性在 10mK 左右,因而特别适用于强磁场下对精度要求不高的测温场合。

2. 热电偶温度计

把两种不同金属材料导线的两个端点连接起来,构成一个闭合回路,当两个接点有温度差时,则在此回路中存在一个与温差成单调关系的电动势。如固定一个接点温度不变,则可以测量此回路中的电动势,定出另一接点的温度。在 20K 以上最常用的是铜-康铜、镍铬-康铜热电偶。20K 以下则多用铜-金铁,镍铬-金铁热电偶。热电偶温度计的优点是接点体积非常小,因而热容也小,所以对温度变化反应快,常用来测量快速的温度变化或薄膜等小样品的温度。由于热电偶的温度分辨率 ($\sim 50\text{mK}/\mu\text{V}$) 大大低于电阻温度计,所以在 30K 以下温区,如

无特殊要求,则用得较少。

3. P-N 结温度计

由 Si, Ge, GaAs 等半导体材料构成的 P-N 结,其正向电压降与正向电流和温度有关。所以,如保持正向电流不变,则可以从测量正向电压降定出温度。利用 P-N 结检测温度是一种灵敏度高 ($\sim 2\text{mV/K}$)、测量范围宽、重复性较好、价格低廉的一种方法。实验表明,几乎常用的二极管、三极管的 P-N 结都可以在 70K 以上用作温度计。专门为低温温度测量研制的 P-N 结温度计可以使用到 1.5K。

4. 电容温度计

很多介电材料(如 SrTiO_3),甚至各种玻璃片做成的电容器,其电容都与温度有关。目前,电容温度计是受磁场影响最小的一种温度计。由于超导磁体的广泛应用,电容温度计也就越来越受到重视。但是电容温度计的冷热循环复现性和长期稳定性都不如锗电阻温度计和渗碳玻璃温度计,并且反应时间也不如它们快,所以在低温实验中直接用它来测定温度并不合适。通常是在有磁场存在的情况下,用它来校准其它温度计,或者在磁场下控温时用它作温度传感元件。文献[11]报道了他们研制的 CT 系列电容温度计,与 Lake Shore 公司出售的 CS-400 型电容温度计相比,其最大优点是电容值随温度单调变化。

- [1] 武汉大学物理系基础课教研室,物理,3(1974),297.
- [2] *Metrologia*, 15(1979), 65.
- [3] F. G. Brickwedde et al., *J. Res. N. B. S.*, 64A (1960), 1.
- [4] R. H. Sherman et al., *J. Res. N. B. S.*, 68A (1964), 579.
- [5] 阎守胜、陆果,低温物理实验的原理与方法,科学出版社,(1985).
- [6] F. Pavese et al., *Temperature. Its Measurement and Control in Science and Industry*, AIP, New York, 5(1982), 217.
- [7] 李焜然等,低温物理,5(1983),671.
- [8] 毛玉柱,低温物理学报,9(1987),128.
- [9] J. F. Schooley et. al., *Abil* [6], 251.
- [10] 陈普芬,低温物理,1(1979),158.
- [11] 陈普芬等,低温物理学报,9(1987),164.