

用于 α 和中子閃爍体的 $ZnS(Ag)$ 的 制备、性能及测试方法

沈 經

本文从閃爍計数的要求出发,提出了研究 $ZnS(Ag)$ 时应考虑的各项性能,建立了相应的测试方法,并叙述了这些性能与工艺条件的关系,指出用燒結温度来控制所需的性能指标是有效的。

一、引 言

$ZnS(Ag)$ 在带电重粒子(例如質子、氚核、 α 粒子、輕核或裂变碎片等)或 β, γ 辐射的激发下,产生的閃爍脉冲在幅度和波形上均有所不同^[1]。利用这些不同通过綫路中幅度和宽度的甄別可以在强 β, γ 辐射場中测量重粒子。例如在研究光核反应时用来测定角分布^[2]。在反应堆和加速器周围的强 γ 辐射場中作中子通量的测定和报警。在核爆炸沾染場或其它混合沾染場中的强 β, γ 辐射本底下测量 α 粒子^[3],以及用来测量 α 能譜^[4]和带电重粒子的遏止率等^[5]。

各国剂量仪器的型譜系列中大部分采用了 $ZnS(Ag)$ 作为 α 粒子、快中子和慢中子仪器的閃爍探头^[3]。并且近来已被选为标准化的探头。这是因为 $ZnS(Ag)$ 有許多优点。如光輸出大,气候条件方面稳定,价格比較低等等。用 $ZnS(Ag)$ 制成的 Hornyak 型中子閃爍体的效率較高^[3]。

二、閃爍計数的物理过程

用 $ZnS(Ag)$ 作为发光材料,对其光致发光、电致发光、以致于場致发光已做了很多的研究。这里拟从电离辐射致发光以及 $ZnS(Ag)$ 作为閃爍体出发,对它的制备、性能及测试方法作某些实验探討。为此应首先考察一下閃爍計数的物理过程,从而确定我們的工作内容。

一般用閃爍法作甄別测量的仪器是这样的。在閃爍体后用一光电倍增管,其脉冲輸出由阴极跟随器送到放大器經放大后由甄別器将所需要的脉冲送至定标器记录下来。其方块图见图 1。

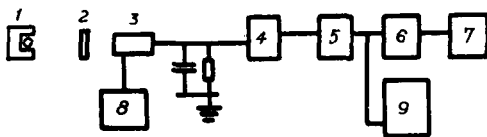


图 1 閃爍波形测试装置

1—源; 2—閃爍体; 3— $\Phi 3V$; 4—跟随器; 5—放大器; 6—甄別器; 7—定标器; 8—高压; 9—示波器。

这样对应于每个閃爍事件都经历了下述一系列过程而形成一個电压脉冲后送入甄別器。这些过程是:电离辐射在 $ZnS(Ag)$ 中形成径迹孔道,其中的被激电子通过某种方式在发光中心处引起发光。这些光子將有一个衰落过程。接着在光电倍增管光阴极上形成光电子,以后是倍增过渡、光电倍增管阳极迴路过渡以及放大过渡。其中入射粒子的激发过程即孔道的形成过程,对于带电重

粒子和电子分別可由熟知的貝特 (Bethe) 关于重粒子和电子的遏止率公式計算而得。其時間都不超过 10^{-11} 秒。对于光电过程亦可由其作用几率算得,其時間不超过 10^{-9} 秒并有实验証实。故两者对于整个过程來說,是瞬时的,其对应的过渡函数中不含 p ($\equiv d/dt$)。

$ZnS(Ag)$ 的电离辐射致发光衰落有两种形式^[1]。一为指数式衰落,可用下式表之:

$$L = L_0 e^{-a_1 t}, \quad (1)$$

另一为双曲式衰落,可用下式表之:

$$L = L_0(1 + a_1 t)^{-1}. \quad (2)$$

对于光电倍增管中倍增电子的飞行波形可以用下式近似表达^[7]:

$$\eta(t) = \begin{cases} 0 & t > \frac{\pi}{a_2}, \\ \frac{1}{2} a_2 \sin a_2 t & t < \frac{\pi}{a_2}. \end{cases} \quad (3)$$

电路的过渡均由其 RC 决定,于是对应于每次閃爍事件在放大器输出端将得到一个电压脉冲,其波形可写成如下映象的形式:

对于指数衰落

$$V(t) = -I \frac{a_1}{p + a_1} \frac{a_2^2(1 - e^{-\frac{\pi p}{a_2}})}{2(p^2 + a_2^2)} \frac{R a_3}{p + a_3} \frac{-K_0}{1 + \frac{p - a_5}{a_4} - \frac{a_5}{p}}, \quad (4)$$

对于双曲衰落

$$V(t) = -I \left[-e^{-\frac{p}{a_1} t} E_i \left(-\frac{p}{a_1} \right) \right] \frac{a_2^2(1 - e^{-\frac{\pi p}{a_2}})}{2(p^2 + a_2^2)} \frac{R a_3}{p + a_3} \frac{-K_0}{1 + \frac{p - a_5}{a_4} - \frac{a_5}{p}}. \quad (5)$$

其中

$$I = \frac{dn \epsilon}{dt} p n \epsilon = p E_I A C_{IP} T_p G C_{PE} \frac{f(\nu)}{h\nu} M \epsilon. \quad (6)$$

式中 E_I 为入射粒子的能量; A 为入射粒子的能量损失于 ZnS(Ag) 中的分数; C_{IP} 为发光的能量转换效率; T_p 为閃爍体的透明度; G 为閃爍体与光电倍增管光阴极之间的几何光学因子; C_{PE} 为光电倍增管光阴极的光电转换效率; $f(\nu)$ 为光电转换的光谱特性; $h\nu$ 为 ZnS(Ag) 的发射光子的能量; M 为光电倍增管的倍增系数; ϵ 为电子电荷; R 为光电倍增管阳极的负载电阻; K_0 为放大器放大倍数; a_1^{-1} 为閃爍光脉冲的衰落时间常数; a_2^{-1} 为光电倍增管的倍增电子的飞行时间常数; a_3^{-1} 为光电倍增管的阳极回路的时间常数; a_4^{-1} 为放大器的积分时间常数; a_5^{-1} 为放大器的微分时间常数; E_i 为积分指数函数。

在实际运用中给出上述单个脉冲的全部特性还是不够的,因为测量过程是一个由许多閃爍事件构成的随机过程,故还应考虑其特性。事实上,通过过程特性同样可以获得甄别效果。如果测量的时间间隔不太长,则在操作时间内,可以把它看作平稳的随机过程。于是问题就变成研究具有由(4)–(6)式所表示的传递函数的系统对平稳随机输入 $y(t)$ 的反应:

$$y(t) = \sum_i S(t - iT - \epsilon_i). \quad (7)$$

其中 S 表示单个閃爍事件; T 为相继两次閃爍事件间的平均时间间隔; ϵ_i 为间隔的涨落, ϵ_i 的分布可由 $1/T$ 呈泊松分布来求得,由(7)式可以求出输入的功率谱 $\Phi(\omega)$ 。

这样系统的输出的功率谱 $g(\omega)$ 由系统的频率特性 $F(i\omega)$ 求得,即

$$\begin{aligned} g(\omega) &= |F(i\omega)|^2 \Phi(\omega) \\ &= \left| \frac{1}{IRK_0} V(i\omega) \right|^2 \Phi(\omega). \end{aligned} \quad (8)$$

其中 $V(i\omega)$ 由(4),(5)式求得。

由(8)式可以求得放大器输出的全部特性,其中包括每个脉冲的特性以及许多脉冲迭加的过程特性。同时还可以求出许多问题的答案,例如超出某一水平的机率,相关函数等等。

因此对于一定的目的,即給定了 $\Phi(\omega)$ 及 $g(\omega)$,由(8)式来选择与设计合适的 $V(i\omega)$,并使之等于 $IRK\sqrt{g(\omega)/\Phi(\omega)}$.

$V(i\omega)$ 中有許多参数是ZnS(Ag)的性能指标,因此对它的研究自然也应以(8)式作为指导和依据.这也是ZnS(Ag)的电离辐射致发光与其它激发发光不同的地方.

三、对 ZnS(Ag) 的要求

上节所述表明,无论是研究单个电压脉冲,或是整个测量过程,都与所列出的十七个参数有关.而其中 $A, C_{IP}, T_p, G, f(v), hv, a_1$ 等则与ZnS(Ag)有关.可归结为ZnS(Ag)的六个特性.

1. ZnS(Ag)的晶粒尺度 d 它决定了参数 A .当入射的带电粒子(或次级带电粒子)的射程 $R \gg d$ 时,则有

$$A \approx \frac{d}{R}. \quad (9)$$

2. ZnS(Ag)的折射率 n n 与 d 决定了光的吸收、反射、透射与折射^[7].故影响到闪烁体的透明度与几何光学因子.但它们之间的关系是非常复杂的.一般说来可将 $T_p G$ 写成 d, n 的函数:

$$T_p G = f(d, n). \quad (10)$$

3. ZnS(Ag)的发光亮度 J 紫外光子、电子(包括 β 及 γ 辐射所引起的次级电子)、 α 粒子、质子、轻核以及裂变碎片对ZnS(Ag)的激发机构很不相同.这四类激发具有四种发光的动力学过程,要详加讨论则超出本文的范围.无疑地对应于这四种激发的发光效率是不一样的.虽然其中的具体关系比较复杂,但有一点是可以相信的,即对于光致发光效率(亮度)高的晶粒,则其电离辐射致发光的效率即 C_{IP} 也要大些.在我们目前所要求的精确度范围内用线性近似来代表之,并假定

$$C_{IP} \sim J. \quad (11)$$

4. ZnS(Ag)的发射光谱组成 ZnS(Ag)的发射光谱呈高斯分布.据莫斯科文(Москвин)^[8]的意见,光致发光的光谱组成与电离辐射致发光的无显著差别.因此我们可以由汞灯激发来检查发射光谱,并用 $E(\lambda)$ 代表光谱分布极大值处的波长, $D(\lambda)$ 代表光谱分布的半宽度.对于闪烁计数来说,要求光谱分布与光电倍增管光阴极的光谱灵敏度吻合得最好.

5. ZnS(Ag)的闪烁波形时间常数 α_1^{-1} 在甄别测量中这是一个很重要的参数,根据它对应于不同的激发具有不同的数值这一特点,由(4)~(8)式可利用其它参数(如 a_2, a_3, a_4)的选择来使某些数值的 a_1 的 $V(t)$ 很大,而另一些 a_1 的 $V(t)$ 很小,从而达到甄别的目的.因此对ZnS(Ag)来说,必须了解其关于 a_1 的性质.

6. ZnS(Ag)的光致磷光余辉时间常数 α_0^{-1} 这是因为在实际使用中,常因更换闪烁体(例如同一台仪器在测完快中子通量后还要测慢中子)而使闪烁体见光,由于ZnS(Ag)具有很长久的陷阱发光,故造成很大的光致发光本底.从而大大降低了甄别本领,甚至在一段时间内不能工作.所以这一性质必须加以研究,并设法降低和消除.

至此,对于ZnS(Ag)的研究目的和内容是明确了.即应针对上述六个特性解决下述三个问题:

(1) 找出一个合适的工艺过程,使上述六个特性达到一定的指标,并找出调节各特性指标的方法.

(2) 对上述六个特性建立一套测量与鉴定的方法.

(3) 由各种閃爍体的要求和特点确定上述六項性能的指标。

下面就这些問題作一初步的探討。

(4) — (6) 式中的其它参数 (M, K, a_2, a_3, a_5, R 等) 均由电子綫路来决定。一般說来是可調节的, 能按不同的要求和 ZnS(Ag) 的性質来适当地选择, 在很大的程度上选择是比較自由的。因此在提高效率和提高甄別率方面, 具有較大的設計灵活性。由这些式子可以看出, 可取之甄別方式很多, 如用幅度甄別、用 a_1 甄別、用 a_4 甄別、用 a_3 甄別等等。因 β, γ 脉冲的寬度与 α 粒子, p 的不同, 用反符合可去掉 β, γ 的脉冲。又因 β, γ 脉冲狹可用 a_3 来将它短路掉, 或用 a_4 来改狹通頻帶而起选頻甄別的作用。在 (8) 式中所包含的脉冲迭合过程, 亦必須加以考虑。

四、制备工艺与实验步骤

制备工艺中的各个参数与各項性能指标之間是复杂相关的。其基本原理近来已有較深入的研究^[8]。参考这些結果, 我們采取如下的实验步骤来确定工艺过程, 和确定参数控制的方法。并希望能用最簡便的控制方法来得到对主要参数的明显控制。

1. 材料 分別由中国科学院物理研究所、华东电子管厂和我們用 H_2S 沉淀去除 Cu, Fe, Ni 等手續提純的 ZnS 粉末来进行燒結^[9]。以光譜純的 NaCl 与 $AgNO_3$ 作为助溶剂和激活剂。制备过程中的水是經离子交换树脂提純过的蒸餾水, 其比电阻 > 2 兆欧。提純的水置于密封的有机玻璃器皿中。

2. 燒結 用带有溫度自动調整的管状高温炉(见图 2), 燒結时充入高度干燥的 HCl 气体, 并控制其压力不变。助溶剂为 5% NaCl。燒結时间为 30 分钟。燒結后在石英管口(温度为 $300^\circ C$) 自由冷却到室温。盛样品的透明石英管及其盖管用王水及离子交换水反复处理。燒結时在 ZnS 粉末的表面复盖一层上次燒好的 ZnS(Ag) 晶粒作保护之用。

3. 实验步骤 在上述条件下选用燒結温度为 $1000^\circ C$, 然而改变含銀量, 并求出在发光亮度与光譜特性方面最佳的含銀量之后, 再改变燒結溫度以获得合适的晶粒綫度。

燒結时气体压力的改变、气体性質的改变(如用 $H_2S, HCl + H_2S, N_2$ 等) 以及含銀量的改变对晶粒綫度以及发光的性質影响很大, 因此必須严格固定各个参数。于固定的物理化学条件下采取上述步骤所得的晶粒, 在两个主要性質即顆粒綫度与发光亮度方面是比較合适的。工艺过程也比較易于控制。而且实验結果証明, 用燒結溫度来控制晶粒綫度是有效的。并且这比用气氛来控制要容易。

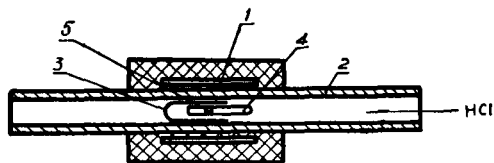


图 2 燒結高温炉

1——硅碳棒; 2——石英管; 3——透明石英管;
4——透明石英管裝以燒結样品; 5——复盖物 ZnS 晶粒。

五、測量方法及仪器

(1) 晶粒的形态是通过普通的生物显微镜拍摄的。晶粒的綫度分布是用 MIM-8M 型臥式金相显微镜測讀而得的, 刻度的准确度取决于作为标尺的血球計算板, 精密度为 1 微米, 每条分布曲綫是随机取样 400 个晶粒, 先在 MIM-8M 型金相显微镜上观察每顆晶粒的发光, 如一批样品中每顆晶粒都发光, 那么由毛玻璃片上的图象測量其在 X 軸上的投影。仪器的精密度还可以提高。并且可以測出晶粒的投影面积。

(2) 根据 (11) 式, 光发射的发光亮度和光譜特性是用稳定的汞灯激发, 以 Leutwein FD 型

35 厘米/3000—7500 Å 摄谱仪与 Alfa 全色底片摄得,并由 Hilger & Wotts 测微光度计测得. 摄谱时间为 20 分钟,在激发后 1 分钟启开摄谱仪的狭缝. 这样所测得的不完全是定态发光,而是具有一部分上升曲线段的发光. 摄得的黑度反映了上升曲线到定态下的面积,即光和. 在这段时间内,入射光子的一部分使被激电子入陷,而不参与发光. 由于陷阱在电离辐射发光时同样起作用,并且在计数不特别大时或连续测量不很久的情况下,陷阱总是起作用的,因此(11)式中的 J 应当包括陷阱对发光的削弱这一因素更为恰当些. 所以我们不用定态的发光亮度来代表 C_{fp} .

(3) 闪烁波形(参数 a_1)的测量方法是根据(4), (5)式所描述的原理来确定的. 仪器的方块图见图 1. 由于要从示波器上显示出来的 $V(t)$ 图形来求出 a_1 , 因此对于其它各时间参数应选择得对 $V(t)$ 的影响很小,较之 a_1 可以略而不计. 为此系统应满足关系

$$\left. \begin{aligned} a_2, a_4 &\gg a_1, \\ a_5 &\ll a_1, \\ a_3 &\approx a_1, \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

M, K_0 等应为常数即放大应具有线性.

这样(4)式可简化为

$$V(t) = \frac{IRK_0a_3}{a_1 - a_3} (e^{-a_1t} - e^{-a_3t}). \quad (13)$$

(5)式可简化为

$$V(t) = -IRK_0a_3e^{-a_3t} \int_0^t \frac{e^{a_1t'}}{1 + a_1t'} dt'. \quad (14)$$

为此选用 ФЭУ-29 型光电倍增管(或用调节后的 ФЭУ-19M), 并取 $a_3^{-1} = 10$ 微秒, $a_1^{-1} = 40$ 毫微秒, $a_5^{-1} > 150$ 微秒. 用 OBF 示波器拍摄 $V(t)$, 它具有 3 赫—10 兆赫的通频带,有触发

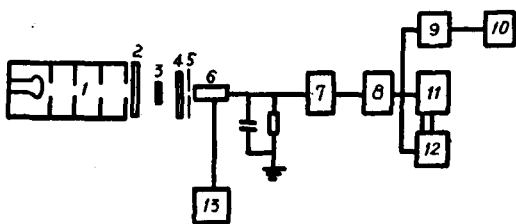


图 3 磷光测试装置

1—钨丝灯; 2—滤色片(通过紫外); 3—ZnS(Ag); 4—滤色片(通过蓝光); 5—光闸; 6—ФЭУ; 7—跟随器; 8—放大器; 9—计数率仪; 10—自动记录仪; 11—ПC-10000; 12—ПC-10000; 13—高压.

扫描和抽样扫描,可以观察单个脉冲和同时观察许多脉冲.

(4) 光致磷光衰落的测试装置如图 3 所示,测量是根据(8)式所描述的原理来进行的. 因为磷光衰落得很慢,故可以把整个衰落过程用(7)式表示之. 其中 T 按磷光衰落规律渐渐变大. 而在每次测量过程中(如为 10 秒)可以把 T 看作常数. 因而在这段时间内是平稳随机过程. (4)或(5)式中的 a_1^{-1} 则对应于一个光子跃迁的时间,即相当于偶极矩或四极矩的跃迁时间,约 10^{-9}

秒. 整个系统通过光电效应对应于若干个光子给出一个 $V(t)$, 由定标器记下. 由于我们要得到由(7)式表示的真实情况,故希望 $|F(i\omega)| = 1$. 于是,这样测得的 $g(\omega) = \Phi(\omega)$ 就真实地反应了磷光光子的行为. 为此选 ФЭУ-33 型光电倍增管作为脉冲计数的运用方式. 这是因为它有较短的飞行时间. 根据戈尔巴恰夫(Горбачев)的工作^[10],飞行时间与高压 U 有关,并可写成

$$a_2 = \pi(a\sqrt{U} - b). \quad (15)$$

这样,当增加 U 时 a_2^{-1} 会减小,但同时会增加噪音,所以应选择一个合适的 U 值. 一般能使 a_2^{-1} 不超过 10 毫微秒. 光电倍增管阳极回路的时间常数 a_3^{-1} 选为 200 毫微秒. 放大器的 a_4^{-1} 选为 40 毫微秒, a_5^{-1} 选为 15 微秒,并考虑到不过载性. ПC-10000 的分辨率为 1 微秒, ИСС 计数

率仪前置一定标单元則亦能达到 1 微秒的分辨率。应将放大器的放大倍数与定标器的灵敏度匹配好,使噪音本底每秒钟为 0.5 个脉冲左右。这些被記下的噪音仅来自光阴极的热电子发射。调节光闌使計数率不超过 10^6 次/秒。两台 ПС-10000 并联运用,自动反复时间为 10 秒。这样,同时由計数率仪記下衰落曲綫,由 ПС-10000 記下光和。因

$$a_1 \gg a_2 \gg a_4 \gg a_3 \gg a_5, \quad (16)$$

故

$$V(t) \doteq K_0 R I \frac{a_3}{p + a_3} \doteq K_0 R I e^{-a_3 t}. \quad (17)$$

如样品极薄,則 $T_p G \simeq 1$, $C_p E = S(\lambda)$, 于是有

$$I = S(\lambda) M \varepsilon p. \quad (18)$$

其中 $S(\lambda)$ 为光电量子效率,对于 ФЭУ-33 为 15%。故每个記下的脉冲相当于 10 个光子左右,系統灵敏度約 5 个光子/秒左右,量程上限为 10^7 个光子/秒。系統精确度由 $F(i\omega)$ 决定:

$$F(i\omega) = \frac{a_3}{i\omega + a_3}. \quad (19)$$

当 a_3 小,而計数率大(即 T 小)因而 ω 大时,誤差也大;当 a_3 很大,計数率較低时, $F(i\omega) \simeq 1$, 于是有 $g(\omega) \simeq \Phi(\omega)$ 。根据光电倍增管及系統的疲倦效应的数据,系統在預热 2 小时后的 8 小时内稳定性良好。

(5) 利用 МИМ-8М 型金相显微镜与上述諸系統可以研究单个晶粒的情况,其灵敏度亦可达几十个光子,这决定于記下的光阴极热电子噪音。

(6) $T_p G$ 主要决定于閃爍体的结构, $ZnS(Ag)$ 本身的影响比起其它的因素来說是次要的。这一点在下面发光上升曲綫与磷光衰落曲綫的光和比較上也可看出。

六、結果及討論

图 4 表示出現的四种晶形: 立方形、六方形、針状晶粒和发育不完善的晶粒。針状晶粒的出現与含 Cu 有关^[11],这是由发射譜估計的。不完善的晶粒与燒結条件有关,并与材料純度有关,其发光亮度亦較差。图 5 表示含 Ag 量与发光亮度的关系,并与契連涅夫(A.A. Чернев)^[12]的結果作了比較。对于上述条件,含 Ag 量为 5×10^{-5} 最好。图 6 表示含銀量与光譜的关系,并与里佛伦兹(H. W. Leverenz)^[13]、莫斯克文^[8]和契連涅夫^[12]等的結果以及 K-11, K-430 作了比較。随着含 Ag 量的增加,光譜极大值向短波处偏移。根据这些結果我們选择含 Ag 量为 5×10^{-5} , 并固定上述条件,然后改变燒結温度。图 7 表示在不同的燒結温度下六方晶粒的百分比,虛綫是純 ZnS 的情形^[14]。图 8 表示晶粒綫度分布与燒結温度的关系,用 χ^2 檢驗法可以看出近似于泊松分布。图 9 为其分布极大值与半寬度和温度的关系,两者均随温度的升高而增加。图 10 表示燒結温度与发光亮度以及发射光譜之間的关系,并与契連涅夫的結果作了比較。当燒結温度升高时,发射光譜向短波推移。由底片的黑度測得上升曲綫下的面积随温度

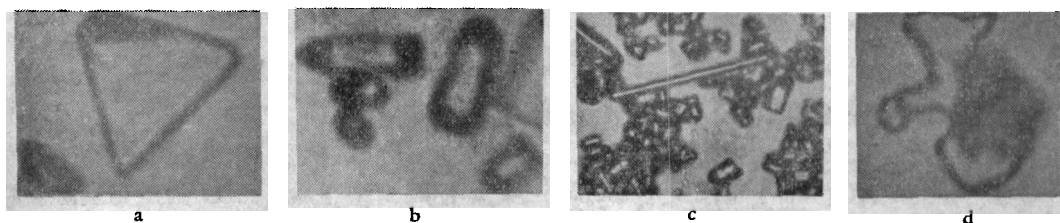


图 4 四种晶形

a—立方晶粒; b—六方晶粒; c—針状晶粒; d—不正常晶粒。

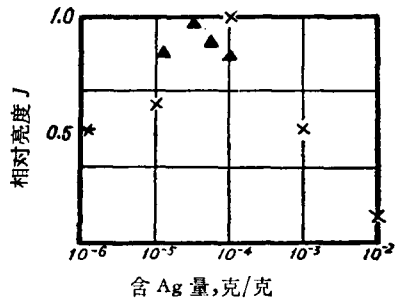


图5 含Ag量与相对亮度之间的关系
 x——契連涅夫的数据,800°C;
 ▲——我們的数据,1000°C.

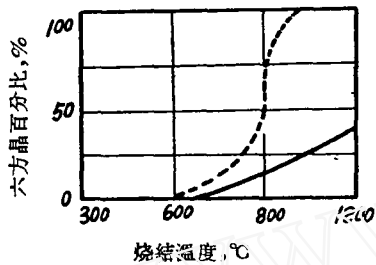


图7 六方晶比例与燒結溫度的关系

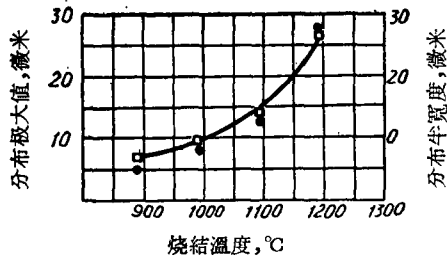


图9 燒結溫度与分布参数的关系
 □——分布半宽度;
 ●——分布极大值.

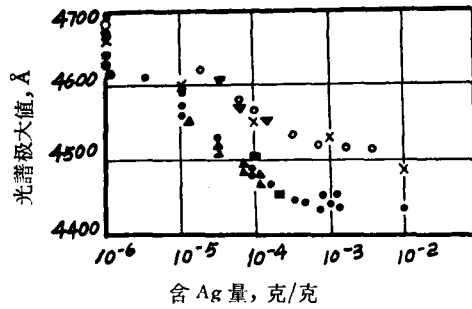


图6 含Ag量与光谱极大值之关系
 ○——里佛伦兹的数据;
 ●——莫斯科文的数据,950°C;
 ■——国产K-11, K-430, 950°C;
 ▲——我們的数据,1000°C;
 ▼——我們的数据,800°C;
 x——契連涅夫的数据,800°C.

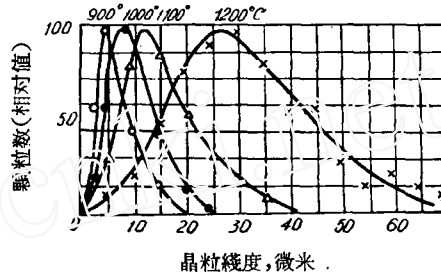


图8 燒結溫度与晶粒分布的关系

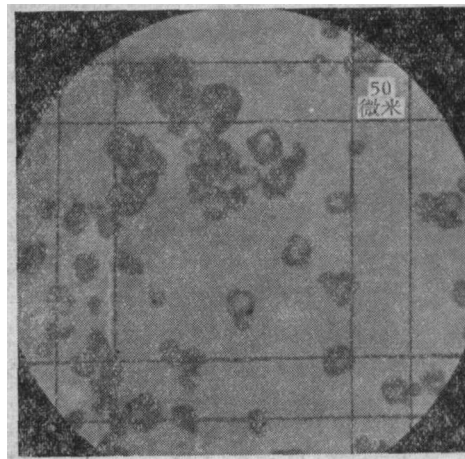


图10 1150°C燒結的晶粒,小方格一边为50微米

升高而降低,即陷阱面积(Deficiency areas)随燒結溫度而增大(亦即陷阱增多)。于是应该出现这样的现象,即高温燒結的样品的磷光光和要大。另一个降低高温燒結样品的发光亮度的因素是其吸收系数的降低^[7]。但从磷光光和的结果看来,这比前者次要。图12给出了800°C与1200°C燒結样品的发射光谱。图13为1000°C燒結样品的光谱照片。图14为磷光衰落曲线,是以60瓦鎢絲灯、距样品10厘米激发1分钟后进行测量得到的。图中只画出了三个数量级的数据。衰落曲线不完全是双曲线。不同的燒結溫度衰落曲线的斜率稍有不同。可以看出,

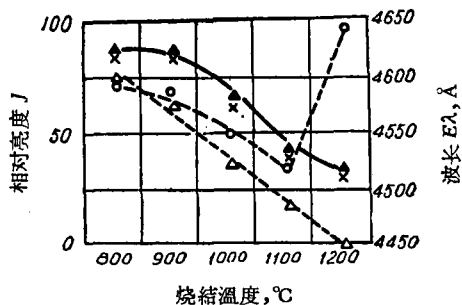


图 11 烧結溫度与亮度和光谱极大值之关系

○——契速涅夫的数据(光谱极大值);
 △——我們的数据(光谱极大值);
 ×——契速涅夫的数据(亮度);
 ▲——我們的数据(亮度).

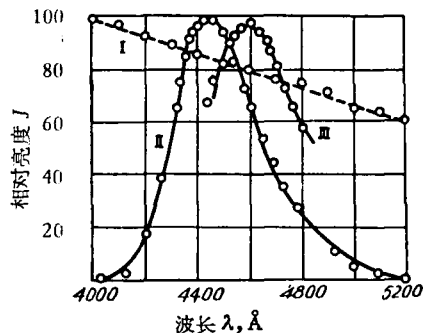


图 12 发射光谱.

I——Sb-Cs 阴极光谱特性;
 II——1200 °C 烧結的样品;
 III——800 °C 烧結的样品.

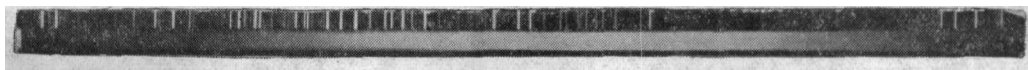


图 13 发射光谱 (Fe 的火花谱, 1000 °C)

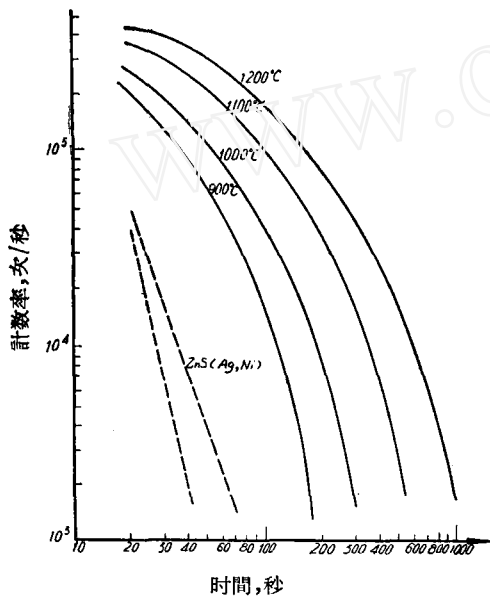


图 14 不同烧結溫度下的磷光衰落曲线

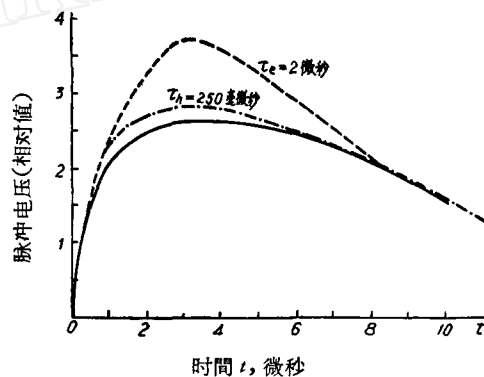


图 15 双曲线衰落的波形

——实验值;
 ---指数理论值;
 -·-·-双曲线理论值.

高温烧結的磷光光和要大得多,与摄譜的結果一致。图 15 为用 α 粒子激发时所得的波形。样品厚为 10 毫克/厘米²,烧結温度为 1000 °C。虚綫为按(13)式算得,取 $\tau_e = a_1^{-1} = 2$ 微秒,点綫按(14)式算得,取 $\tau_h = a_1^{-2} = 250$ 毫微秒。实綫为观察到的波形。图 16 为在同样情况下观察到的另一个脉冲波形,虚綫由(14)式算得,点綫由(13)式算得取 $\tau_e = a_1^{-1} = 7.5$ 微秒。由此可见,既具有 τ_h 等于几百毫微秒的双曲式衰落,也有 τ_e 等于几个微秒的指数形衰落。对于 β , γ 辐射激发,其衰落时间常数 < 35 毫微秒。因为在上升时间为 35 毫微秒的示波器上只显示出示波器本身的上升。这些結果与其它作者的結果比較接近^[1]。图 17 为触发扫描下所观察到的 α 脉冲的波形,其极大值从 2 微秒起到 9 微秒。可見衰落的时间常数亦有各种不同的

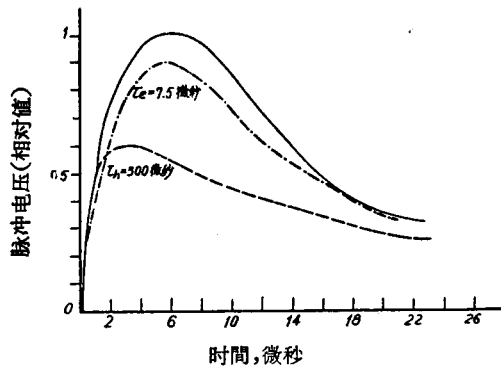


图 16 指数形衰落的波形

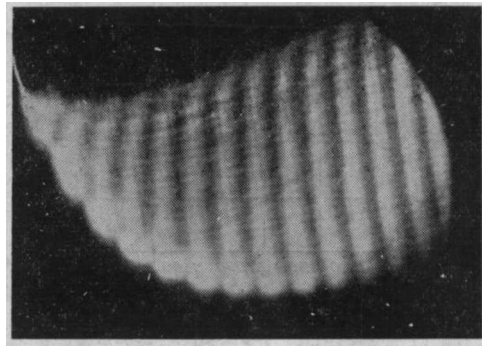


图 17 α 激发时出现的具有各种时间常数的波形。图中一点为一微秒。

值。各种烧結温度的样品在这一点上无显著差别。

由上述結果得出如下結論,在固定的物理化学条件下,各項参数与烧結温度之間的关系可用如下几个經驗公式表之:

$$\lg d = 2.12(T - 580) \times 10^{-3}, \tag{20}$$

$$\lg(1 - J) = 2.4(T - 1300) \times 10^{-3}, \tag{21}$$

$$\frac{\partial E\lambda}{\partial T} = -0.4 \text{ \AA}/^\circ\text{C}, \tag{22}$$

$$\frac{\partial S(\lambda)}{\partial E\lambda} = -3.3 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}, \tag{23}$$

其中 T 为烧結温度; d 为最可机綫度, J 为相对亮度百分比; $E\lambda$ 为发射光譜平均波长; $S(\lambda)$ 为光电倍增管光阴极的量子效率。由(4)–(6)式可得 $V(t)$ 的幅度 V 为

$$V \sim I \sim AT_pGC_{ip}C_{pe} \frac{f(v)}{hv} \sim df(d, n)JS(\lambda), \tag{24}$$

$$\frac{\delta V}{V\delta T} = \frac{1}{d} \frac{\partial d}{\partial T} + \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial T} + \frac{1}{J} \frac{\partial J}{\partial T} + \frac{1}{S} \frac{\partial S}{\partial T} > 0. \tag{25}$$

其中 $\frac{\partial S}{\partial T}$ 和 $\frac{\partial f}{\partial T} \ll \frac{\partial d}{\partial T}$ 和 $\frac{\partial J}{\partial T}$, 故起主要作用的是 d 与 J 。由(20)–(23)可知

$$\frac{\partial S}{S\partial T} = 8.7 \times 10^{-4}, \frac{\partial d}{d\partial T} = 2.12 \times 10^{-3}, \frac{\partial J}{J\partial T} = -2.4 \left[\frac{1}{J} - 1 \right] \times 10^{-3}.$$

故
$$\frac{\partial d}{d\partial T} > \frac{\partial J}{J\partial T} > \frac{\partial S}{S\partial T}. \tag{26}$$

由此可知,由烧結温度来控制綫度以提高脉冲幅度,在 $R \gg d$ 的情况下是有效的。

对于 Hornyak 型中子閃爍体來說,由于它比較厚,故对 γ 輻射的灵敏度較高,而且 ZnS(Ag) 顆粒是浮悬在含氫介质內的。每次閃爍的光脉冲经过多次散射与吸收,然后才能到光电倍增管光阴极上,故光損失較大。若要提高甄別率,也就希望硫化鋅对于反冲质子有最大的光輸出,則应选用較大的顆粒,即要求用較高的温度来烧結。至于选用多大的顆粒則与入射中子的能量有关。一般对于几兆电子伏的中子來說,顆粒的平均綫度不宜小于 25 微米,这是由反冲质子的平均射程来估計的。故烧結温度选在 1150°C 以上。

对于 α 閃爍体,由于其射程短,源与閃爍体之間的空气、遮光薄膜以及源自身的吸收均很显著。几兆电子伏的 α 粒子在 ZnS(Ag) 中的射程,实际上只有几微米到十几微米。从 T_pG 来考虑,閃爍体必須做得很薄,这样对 γ 的灵敏度也就降低了。故不一定要要求輸出很大的 V 即能

很好地起甄别作用,所要求的是提高效率。由罗西-斯塔布(Rossi-Staub)公式,计数效率 m 为

$$m = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{t}{2(R - \rho)} \right\}, \quad (27)$$

其中 t 为吸收厚度; R 为 α 粒子的射程; ρ 为引起计数的最小射程; ρ 与线性度有关,并且是线性度 d 的上升函数。故必须选择较小的颗粒,并把閃爍体做得很薄。实验表明,采用 800°C 烧结的 ZnS(Ag) 效果很好。

在 ZnS(Ag) 中含有少量的 Ni(10^{-6}), 则可以使光致磷光降低,衰落时间也要短得多,见图 14 中的虚线。

本工作完成于 1960 年。馮南屏、傅学先同志作了提纯工作并参与烧结工作。作者对李德平先生、崔新德同志、张惠民和钱永顺工程师的指教以及西南师范学院的协助深表谢意。并感谢郑林生先生的热心关怀。

参 考 文 献

- [1] T. Asada, et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, No. 2, 1766 (1959); G. M. Baily, *Austral J. Phys.*, **11**, No. 1, 135 (1958); D. Smidt, *Ann. Physik*, **6**, 325 (1955); P. G. Kootz, et al., *RSI*, **26**, 352 (1955); W. S. Emmerich, *RSI*, **25**, 69 (1954); W. F. Hornyak, *RSI*, **23**, 246 (1952).
- [2] Asada, et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, No. 1, 1 (1958); J. Halpern, et al., *Phys. Rev.*, **103**, 1755 (1956).
- [3] W. G. Spear, H. W. —60404, Sep. 1959; *Nuclear Engineering*, **16**, No. 6 (1961). 或原子能译丛, No. 5 (1962); Справочник по дозиметрическим радиометрическим и электронно-физическим приборам, счетчикам, сцинтилятором и фотоумножителям, 1959; В. О. Виземский и др., Сцинтилляционный метод в радиометрии, p. 356, 1961.
- [4] H. Zaborowski, *Bull. inform. scient. et techn. Commissar energie atom*, No. 4, 13 (1960).
- [5] W. Whaling, *Nuclear Science Series Report*, No. 9.
- [6] T. Tanasescu, *Proc. of the 7th. Scintillation Counter Symposium*, 1960, 39.
- [7] В. В. Антонов-Романовский, *ЖЭТФ*, **26**, 26 (1954).
- [8] Luminescence, Symposium at Cavendish Laboratory, 1954; А. В. Москвин, Катодолюминесценция, 1949.
- [9] 中国科学院物理研究所, 硫化锌发光材料的制备, 1959.
- [10] В. М. Горбачев и др., *ИТЭ*, **1**, 69 (1960).
- [11] H. Ortmann, et al., *Z. Naturforschung*, **16a**, 903 (1961).
- [12] А. А. Черевев, *Изв. А. Н. СССР, Сер. Физ.*, **XXIII**, вып. 11, 1335 (1959).
- [13] H. W. Leverenz, et al., *Journ. Appl. Phys.*, **10**, 479 (1939).
- [14] H. Gobrecht, et al., *Z. Naturforschung*, **16a**, 857 (1961).

(编辑部收稿日期 1963 年 6 月 21 日)