

硫化鋅(銀)型 α 屏及快中子屏的制备

伍作平

一、前 言

随着原子能事业的发展, $\text{ZnS}(\text{Ag})$ 在粒子探测中的应用也越来越广泛了。在无机闪烁体中, 对于探测带电粒子特别是重带电粒子, 一般都是用 $\text{ZnS}(\text{Ag})$ 。

$\text{ZnS}(\text{Ag})$ 转换效率高, 对带电粒子阻止本领大, 而对 γ 射线和 β 射线均不灵敏, 因而适于在强 γ 场中探测重带电粒子。 $\text{ZnS}(\text{Ag})$ 较多地用来制作 α 屏和中子屏。

由于 $\text{ZnS}(\text{Ag})$ 不易做成较大的单晶, 只能用多晶粉末。其折射系数大, 透明度差, 吸收光谱与发射光谱有部分重叠。所以, 用 $\text{ZnS}(\text{Ag})$ 做成的探测器一般只是用来记录粒子流强度, 而不做能量分辨。

我们用沉淀法和喷涂法分别制备了玻璃承托板和有机玻璃承托板的 α 屏。现在达到的水平是: 对 Pu^{239} α 源, 源与屏所张立体角为 2π 时, 计数效率达 70% 左右 (本底小于 5 个脉冲/10 分钟)。

快中子屏是用混合热压法制作的。现在达到的水平是: 在基本上甄别掉 200 微伦/秒的 γ 本底后, 对 Ra-Bc 中子源的计数效率为 0.8%。

由于仪器配套要求的限制, 我们只是在某个效率范围内制作了各种 $\text{ZnS}(\text{Ag})$ 屏。对于如何更大地提高屏的效率, 无论是在工艺上, 还是在理论上, 都还研究得很不够, 有待今后加强研究。

二、 $\text{ZnS}(\text{Ag})$ α 屏的制备

1. 制备 方法

目前 α 屏的制备方法很多, 如沉淀法、喷涂法、涂布法、气相反应法和真空蒸发法等等。这几种方法各有优缺点, 现简述如下:

(1) **沉淀法** 用发光粉和粘合剂的稀溶液混合成暂时悬浮液, 倒在清洁的承托玻璃板上, 然后以一定速度使溶剂流出或挥发掉, 待溶剂干涸后即成 α 屏。此方法的优点是: 容易控制 α 屏的厚度和均匀性, 设备简单成本低, 生产效率也较高, 适合于大批生产。特别是对于生产平面形的 α 屏, 大多采用此法。但是此方法不能制备非平面形的 α 屏, 而对于制备较大面积 (直径大于 80 毫米) 的平面形 α 屏, 也比较难控制其均匀度。

(2) **喷涂法** 用发光粉与粘合剂及其较易挥发的溶剂混合成悬浮液, 通过空气压缩机、除尘设备、承托片固定装置、喷枪等喷涂成 α 屏。

这种方法速度快, 成本低, 特别是能做大面积 α 屏以及非平面形的 α 闪烁体。但用此方法制备 α 屏, 厚度及均匀度不易控制。

(3) **涂布法** 将发光粉和粘合剂以及易挥发的溶剂混合, 再用适当的工具涂在承托物上即可。

涂布法工艺简单, 操作方便, 但不易控制涂层厚度和均匀性, 适合于小面积 α 屏以及非平

面形 α 闪烁体的制备。

(4) **气相法和真空蒸发法** 用这两种方法制出的 α 屏分辨率高,透明度较好,但此法设备和工艺都较复杂,成本高,不宜大批生产。

比较以上几种方法,前三种比较切实可行,又能大批生产。目前我们采用的是沉淀法和喷涂法。利用 IDL 型单能谱仪, $\Phi\text{YV-29}$ 光电倍增管, Pu^{239} α 源进行测量,源与屏所张立体角为 2π 时(也即源与 α 屏贴紧), α 屏的计数效率为 70% 左右。

下面就我们制备 $\text{ZnS}(\text{Ag})$ α 屏的情况作一简单介绍。

2. 用沉淀法制备 α 屏

(1) 最佳参量的选择

(i) **发光粉颗粒度的选择** 发光粉颗粒度的大小不仅影响 α 屏的计数效率,也直接关系到 α 屏的牢固和美观。为此,我们对 K-11 型的 $\text{ZnS}(\text{Ag})$ 进行了颗粒分选,用不同颗粒度的发光粉分别做 α 屏(涂层的质量厚度约为 10 毫克/厘米²)。比较其计数率和牢固程度,结果如表 1 所示。

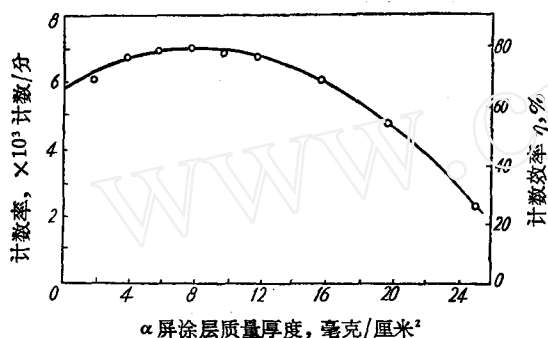


图 1 α 屏计数效率与涂层厚度的关系
 $\text{ZnS}(\text{Ag})$ 颗粒直径在 10 微米以下

表 1 用不同颗粒度的发光粉制备的 α 屏的比较

颗粒直径, 微米	计数率, 计数/分	外 观
<5	7428	牢固、美观、均匀
5—10	6950	牢固、美观、均匀
6—20	6953	牢固、欠美观,有大颗粒、不均匀
20—40	6913	不牢固、不均匀,大颗粒多
>40	6680	不牢固、不均匀,大颗粒特别多

从表 1 可以看出:用颗粒直径为 5 微米左右的发光粉做的 α 屏效率最高,均匀性也较好。但是,颗粒直径在 5 微米以下的发光粉价格较贵,很不经济。因而我们选用了颗粒直径在 10 微米以下的发光粉。

(ii) **厚度的选择** α 屏的效率不仅受颗粒度影响,而且同涂层厚度也有很大关系。我们用颗粒直径在 10 微米以下的 $\text{ZnS}(\text{Ag})$ 做成不同厚度的 α 屏,比较其计数率,实验结果如图 1 所示。

从图 1 中看出, α 屏涂层的质量厚度在 6—12 毫克/厘米² 范围内,计数效率都比较高。而且在这个范围内计数效率的误差在 1% 以下。从节省发光粉用量考虑,在保证效率最高的原则下,选取最佳厚度为 8—10 毫克/厘米²。

(iii) **α 屏粘合剂的选择** α 屏的牢固和耐潮性能主要由粘合剂来决定。 α 屏要求粘合剂最好是无色,透明,对发光粉没有影响,易固化,无裂纹,不怕潮,稳定性好。

我们用环氧树脂(618*)、水玻璃及结晶硅酸钠等作为粘合剂,分别做成 α 屏,比较其牢固和耐潮性能。结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,用此三种粘合剂做的 α 屏的效率都差不多,而以环氧树脂做成的 α 屏的牢固和耐潮性能为最好。因此,选用了环氧树脂做为粘合剂,用邻苯二甲酸酐做固化剂,用丙酮做稀释剂。而且我们从实验中确定,粘合剂的浓度约为 70—80 毫克/毫升稀释液较合适。沉淀在玻璃承托板上的 $\text{ZnS}(\text{Ag})$ 与粘合剂的重量比约为 3:1—6:1。

(2) **制备流程** 制备流程如图 2 所示。

表2 用三种粘合剂制备的屏的性能的比较

实验环境 \ 粘 合 剂	水 玻 璃	结 晶 硅 酸 钠	环 氧 树 脂
正常环境	牢	牢	牢
-40℃, 8小时	牢	牢	牢
60℃, 8小时	牢	牢	牢
30℃到35℃, 相对湿度95%, 48小时	吸 潮	吸 潮	牢
放置在一个底部盛水上部密封的容器内	脱 落	脱 落	牢
浸在水中48小时	脱 落	脱 落	牢
计数效率(Pu ²³⁹ α源), %	78	79	79

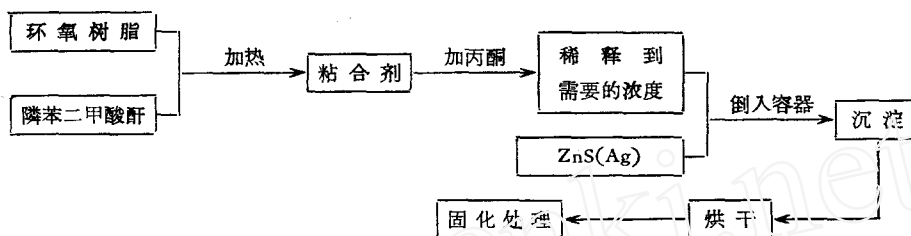


图2 ZnS(Ag)α屏制备流程图

3. 用喷涂法制备α屏

喷涂法是为了解决大面积α屏和非平面形的α闪烁体而引入的。用这种方法喷涂α屏，其涂层厚度以及ZnS(Ag)粉的颗粒度等最佳参量，经过实验证明与沉淀法一样。这里只介绍一下粘合剂的选择及喷涂方法。

(1) **粘合剂的选择** 喷涂法做α屏是采用有机玻璃承托板，板厚约1.5—2毫米。为了使ZnS(Ag)牢固地粘在承托板上，曾对几种粘合剂进行了选择，其结果如表3所示。

从表3中看出，第1,2,3种粘合剂效果都比较好。不过，第一种溶解时间太长，使用不便。而第三种中的三氯甲烷毒性又比较大。因而采用了第二种，即二氯乙烷和有机玻璃配成的粘合剂。

粘合剂中溶质的浓度与屏的外观及牢固程度有很大关系，而且也影响着α屏的效率。对几种粘合剂浓度实验的结果如表4所示。

表3 粘合剂的选择

编号	溶 剂	溶 质	晶体表面
1	丙 酮	赛 璐 珞	美观、洁白
2	二 氯 乙 烷	有 机 玻 璃	美观、洁白
3	三 氯 甲 烷	有 机 玻 璃	美观、洁白
4	丙 酮	火 棉 胶	黄 色

表4 粘合剂浓度对α屏质量的影响

编号	粘合剂的浓度, % (即二氯乙烷与有机玻璃重量比)	牢 固 程 度	计数效率, %
1	1	牢 固	78
2	0.5	基本牢固	79
3	0.1	不牢固	80

从实验中得出：随着溶质浓度的增加，计数率有些降低，但牢固度增加了很多。我们选择了1%的浓度，计数效率虽有少许降低，但保证了屏涂层的牢固性。

喷涂混合料是在每次喷涂时以10克ZnS(Ag)和100毫升粘合剂(1%浓度)配制而成。

(2) **喷涂方法** 喷涂方法是利用喷枪将混合料均匀地喷到承托板上。

喷涂要在通风柜内进行。压缩空气要经过除尘和干燥，压力最好能保持在2—4个大气

压。喷枪喷嘴的孔径约为 1 毫米。

喷涂时要边喷边搅动混合液。二氯乙烷挥发很快,等第一层溶液蒸发后再喷第二层,如此类推。喷到一定程度后就放到天秤上称一称,一直喷到最佳厚度为止。

若选择适当的粘合剂也可以喷到玻璃承托板上。

三、ZnS(Ag) 快中子屏的制备

我们试制快中子屏时采用的是混合热压法。这种方法简单易行,适于大批生产。

所试制的快中子屏为白色半透明状,直径 40 毫米,厚度为 6 毫米左右。屏本身是坚硬的,不需要保护外壳。用 IDL 单能谱仪, $\Phi\text{Y-29}$ 光电倍增管进行测量,在甄别掉 200 微伦/秒的 γ 本底后,对 Ra-Bc 快中子源的计数效率约为 0.8%。

1. 最佳条件的选择

(1) **材料的选择** 快中子屏是利用中子在含氢物质中打出带电的反冲质子间接探测中子的。在原材料中除有 ZnS(Ag) 发光粉以外,还有含氢散射体。

我们对用不同型号的 ZnS(Ag) 和不同类型的含氢材料做出中子屏进行了比较,其结果如表 5 所示。

从实验结果中得出:用北京产的 K-11 型 ZnS(Ag) 和聚乙烯粉做屏,其计数率比较高。

(2) **ZnS(Ag) 颗粒尺寸的选择** 颗粒尺寸选择的原则是这样的:由于在中子场中总会有 γ 射线存在,有时甚至会很强,而 ZnS(Ag) 对 γ 射线也有一定灵敏度。为了有选择地记录中子,希望 γ 射线在闪烁体中产生的脉冲越低越好。

中子打出的反冲质子比 γ 射线打出的次激电子的射程要小的多。ZnS(Ag) 的颗粒度应与反冲质子在 ZnS(Ag) 中的射程相近。这样就使得 γ 射线的能量只有少量损耗在 ZnS(Ag) 颗粒内,能加大中子- γ 脉冲幅度比,便于幅度甄别。ZnS(Ag) 的颗粒也不能太小,否则使光散射次数增多,加大了光损失,影响效率值。

对用不同颗粒直径的 ZnS(Ag) 做的中子屏进行了比较。结果表明:颗粒直径在 10—30 微米范围内,对中子的效率和对 γ 射线的甄别均比较好。

(3) **最佳比例与最佳厚度的选择** ZnS(Ag) 与含氢材料的比例,决定了在单位体积中与反冲质子相作用的荧光物质的粒子数。显然,在一定条件下,粒子数越多,作用几率越大,效率就越高。按理论上计算,效率应与 ZnS(Ag) 含量成正比,但是由于 ZnS(Ag) 粉末是非透明的,其含量越高,闪烁体的透明度就越差,影响了光输出的强度,因而也影响了效率值。所以 ZnS(Ag) 与含氢物质之间存在最佳重量比,不同材料其最佳比例也不完全相同。

我们用有机玻璃粉做含氢材料,ZnS(Ag) 粉采用北京 K-11 型,其最佳重量比为:ZnS(Ag):有机玻璃粉 = 1:3—1:5。

在最佳比例下,厚度也存在最佳值。因为随着闪烁体厚度的增加,作用几率加大。但是与 ZnS(Ag) 的含量增加一样,厚度增加会使闪烁体的透明度变坏,从而影响效率的提高。

实验得出,在 1:3.5 的比例下, $\Phi 40$ 毫米的中子屏的最佳重量为 11 克,此时屏厚约 6 毫

表 5 不同型号 ZnS(Ag) 和不同类型含氢材料制备的快中子屏的性能的比较

ZnS(Ag) 发光粉		含氢散射体	计数率, 计数/分
产地	型号		
北京	K-11	有机玻璃粉	480
北京	K-9	有机玻璃粉	440
上海	K-11	有机玻璃粉	460
上海	K-9	有机玻璃粉	380
南京	K-11	有机玻璃粉	470
南京	K-9	有机玻璃粉	310
北京	K-11	聚乙烯粉	600

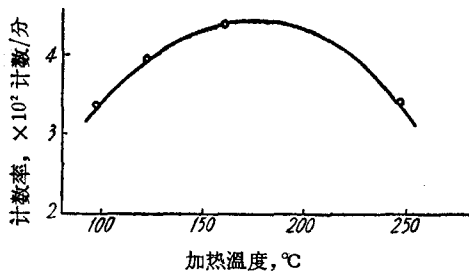


图3 中子屏计数率与加热温度之关系

米。

(4) **中子屏压制温度的选择** 压制温度是工艺过程中的重要条件之一。在加热时间为1小时的条件下,进行了不同压制温度的实验,对其计数率作了比较。实验结果如图3所示。

从图3看出,压制温度过高或过低均会使中子屏的计数率减低。其原因是温度过高时屏发黄,影响其透明度。温度过低时,含氢塑料未熔化,也影响其透明度。

我们选择的工艺条件是:加热温度 $180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$;加热时间1小时;加压在150公斤/厘米²左右。

2. 制备流程

快中子屏的制备流程如图4所示。

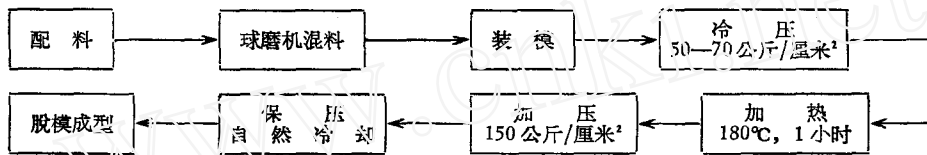


图4 快中子屏制备流程图