

超软 X 线计数管入射窗薄膜的研究*

林天辉 田有才 崔保坤

提 要

研究了超软 X 线用流气计数管入射窗薄膜的材料和表面导电层对计数管性能的影响。实验结果表明:在试验的几种薄膜中,Formvar 具有密封性能好和对射线透过率高良好综合性能,并发现,薄膜表面导电层对观测强度的稳定性影响极大。作者试图根据流气计数管中超软射线电子增殖过程的特点进行了解释。

超软 X 射线用流气正比计数管入射窗目前大多以有机薄膜密封。薄膜的材料及其表面导电层对探测性能有很大影响。本文根据 TRA-25A 型电子探针上所作的工作,对上述问题进行讨论。

一、薄膜材料的影响

超软射线入射窗薄膜要求有良好的密封性(能承受 $1\text{atm}/\text{cm}^2$)和对射线较小的吸收系数。文献[1,2]列举了一些薄膜的性能。我们对火棉胶、聚碳酸酯、Formvar 三种薄膜进行了比较,其有关参数和性能汇总于表 1。并列文献上经常介绍、本工作未曾试验的聚丙烯膜的一些参数,以供讨论和比较。

由表 1 数据可见:

1.从密封性考虑(表 1 第 6 栏),Formvar 较其他两者都好。这种膜的抗张强度相当高,脱膜时甚至可用小镊子夹住薄膜一角在水中轻轻地从玻片上剥下。用它密封的系统,真空度上升很快,极限真空不低于 5×10^{-6} 托。经半年以上的使用,其密封性能未见恶化。纯粹的火棉胶或聚碳酸酯密封性都较差,后者尤甚。用四层($\rho x = 140\mu\text{g}/\text{cm}^2$)聚碳酸酯膜密封,还远不能达到扩散泵所需的前级真空度。火棉胶膜经过高真空-大气的反复后很易漏气。

薄膜的密封性能,除了与它的强度以及制备过程中诸如针孔这样一些明显的缺陷有关以外(根据文献[1],聚丙烯膜形成针孔的倾向较大),在本质上应该与气体在薄膜中的渗透行为有关。渗透与扩散现象类似,可用以下方程描述^[4]:

$$J = -\bar{p} \frac{\Delta p}{L},$$

其中 J 为单位时间透过单位薄膜面积的气流, Δp 为薄膜两侧的压力差, L 为薄膜厚度, $\bar{p}$ 为渗透系数,与薄膜性质和气体有关。显然, $\bar{p}$ 是直接影响一定的气体对一定厚度薄膜的

* 1977 年 7 月 12 日收到。

渗透速率的. 表 1 第 7 栏列出了 O_2 对聚碳酸酯、火棉胶和 Formvar 的 $\bar{p}$, 它们依次为 1.2, 0.68 和 0.028 (barrer)^[4], 这与上述三种薄膜的密封性能(表 1 第 6 栏)完全对应。

表 1 几种薄膜性能的比较

1	薄膜名称	火棉胶 (Collodion)	聚碳酸酯 (polycarbonate)	聚碳酸酯-火 棉胶复合	Formvar(polyvin- ylformal-dehyde. 聚乙烯醇缩甲醛)	聚丙烯 (polypropylene)
2	分子式 ¹⁾	$C_{12}H_{11}O_{22}N_6$	$C_{16}H_{14}O_3$		$C_5H_7O_2$	CH_2
3	成份(wt%)	1.8H, 24.4C, 14.2N, 59.5O	5.5H, 75.5C, 18.9O		7.1H, 60.6C, 32.3O	14.2H, 85.7C
4	拉膜溶液 ²⁾	3%火棉胶-乙醚	3%聚碳酸酯-二 氯甲烷		2%Formvar- 三氯甲烷	
5	实验用膜的质量 厚度 $\rho x(10^{-6}g/cm^2)^{3)}$	90(未喷铝)	140(未喷铝)	30(火棉胶)+35 (聚碳酸酯)喷铝 50 Å	128(喷铝50 Å)	
6	密封性能	真空上升缓慢. 极 限真空 3.5×10^{-4} 托. 经真空-大气 反复易损坏	低于 10^{-1} 托	真空上升缓慢. 但极限真空不低 于 5×10^{-6} 托	真空上升很快. 极限真空不低于 5×10^{-6} 托. 寿 命长	
7	气体的渗透系数 $\bar{p}$ (barrer)	0.68	1.2		0.028	
8	对射线的 探测强度 I (cps/ μA)	CK_{α}	2700		11500	17700
		OK_{α}	615		610	3640
9	对软射线的 质量吸 收系数 μ' (cm^2/g) ⁴⁾	BK_{α}	13027	8390		9643
		CK_{α}	4888	3026		3529
		NK_{α}	7549	18192		15071
		OK_{α}	6405	9170		7593
						10131

1) 引自文献[2]. 2) 实验用膜以溶液拉膜法制备, 溶液温度和环境温度约 20°C, 玻片提升速度 13cm/min, 镍支撑网透过率约 50%. 3) 实验用膜厚度的选取原则是能密封但又不严重吸收射线. ρx 用称重法测定. 4) $\mu' = \sum \mu_i c_i$, c_i 为薄膜中各元素的质量浓度; μ_i 为该元素对射线的质量吸收系数, 引自文献[3].

奇怪的是, 正如有些资料介绍的, 一张聚碳酸酯(靠近镍网)和一张火棉胶膜分两次捞取后复合起来, ρx 总共只有 $65 \mu g/cm^2$, 却有较好的密封性能(不过从大气抽起差不多要一整天才能达到 10^{-4} 托). 这个问题有待研究。

2. 从对 CK_{α} 和 OK_{α} 的透过性考虑(表 1 第 8 栏), Formvar 也最好, 聚碳酸酯-火棉胶复合膜次之, 火棉胶又次之. 特别是对 OK_{α} , Formvar 的透过性约为其他两者的六倍。

就人们通常关心的 B, C, N, O 等元素的探测而论, 薄膜材料的 C, N, O 含量比例对射线的透过性有很大影响. 材料的含 C 量高(如聚丙烯), 对探测 CK_{α} 和 BK_{α} 有利, 但强烈吸收波长比 CK_{α} 吸收边短的 OK_{α} , 特别是刚比 CK_{α} 吸收边短的 NK_{α} ; 含 O 量高(如火棉胶), 有利于探测 O, 但强烈吸收 CK_{α} 和 BK_{α} ; 含 N 量高, 则强烈吸收波长刚比 NK_{α} 吸收边短的 OK_{α} . 薄膜材料中各元素的综合影响, 最后通过质量吸收系数反映出来, 如表 1 第 9 栏. 这些数据表明, 就某一射线的透过性而言, Formvar 并非居于首位. 但由于它

的成份具有含C量和含O量都不高的合适配比,使它对各种射线都有相当好的透过性,从而避免了测一种射线换一种膜的麻烦。

由于我们目前得到的 Formvar 试剂不纯,密封性能并未达到应有水平:按文献[1], ρx 只要 $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 即可密封,我们现在要用 $128 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。这个数字比火棉胶膜(90)和聚碳酸酯-火棉胶复合膜(65)都大。但对射线的透过性已经远较其他二者为好。可以预料,如能获得更纯的试剂并进一步改善制膜技术从而用更薄的 Formvar 膜工作,则将能更显示其优越性。即使以目前所得到的结果也已经可以说明,Formvar 具有探测超软射线用膜所需的综合性能。这与文献[1]的观点是一致的。文献[5—7]中使用 Formvar 也取得满意的结果。

二、薄膜表面导电层的影响

有机薄膜作计数管入射窗膜时,由于薄膜不导电,杂散电子会积聚于窗膜外侧,X射线使计数气体电离产生的电荷会积聚于窗膜内侧,这些电荷会干扰计数管内的电场,从而减小计数管的气体放大倍数。当窗口面积与计数管内表面面积相比不能忽略时,则影响更为显著。故侧窗型大窗口计数管窗膜大都喷导电层;窗口不大、探测常规元素的计数管窗膜,喷或不喷都有。对于超软X射线用的计数管,考虑到导电层肯定会强烈吸收X射线,而不大的狭缝(一般为 $1.5 \times 20 \text{ mm}$ 左右)上所能积聚的电荷对计数管电场究竟有多大影响尚不清楚,故窗膜是否应喷导电层,见解不一。我们的实验有以下结果:

1. 窗膜未喷导电层时计数率的起伏-衰减现象

图1(a)给出了刚换新膜(Formvar,以后如不另加说明,均指此)的计数管探测 CK_α 时的强度-时间曲线。在第一分钟内,强度从 14300 cps 迅速下跌到 5500 cps ,以后慢慢回升,后又逐渐下降。如此反复,形成周期起伏、不断衰减的曲线。聚碳酸酯-火棉胶复合膜有相同的情况;纯火棉胶膜的起伏不甚明显(强度本来就不高,见表1第8栏),只有缓慢衰减的趋势。强度观测值的这种起伏衰减现象尚有如下细节:1)刚换新膜时的起始强度越高,衰减越快;2)使用时间越长,起伏速度和幅度越小,衰减速度也越小;3)中断射线照射十几分钟,强度有较大幅度的起伏,但不能回到起始强度;4)已严重丧失计数能力的计数管一旦更换新膜,又恢复了原来的计数能力,并开始新的起伏-衰减过程。

可见,计数的起伏-衰减不是由于别的偶然原因,而象是薄膜本身的“老化”。但试验表明,这种“老化”与薄膜制备后的存放时间无关,仅与射线照射的总时间(严格说为总剂量)有关。根据以下分析,我们认为,上述全部现象应该归因于窗膜上积聚的电荷的影响,这点可以从超软射线脉冲高度分布曲线的特点得到解释。

2. 超软射线脉冲高度分布曲线的特点

图2给出了用自动脉冲高度分析器(PHA)作出的 CK_α 的脉冲高度分布曲线(以下简称 PHD 曲线)。曲线高电压部分的峰(I峰)是人们熟悉的。用正比计数管进行能量色散分析就是利用这个峰。值得指出的是:在低电压端还有半个“峰”(记为II峰),它一直延伸

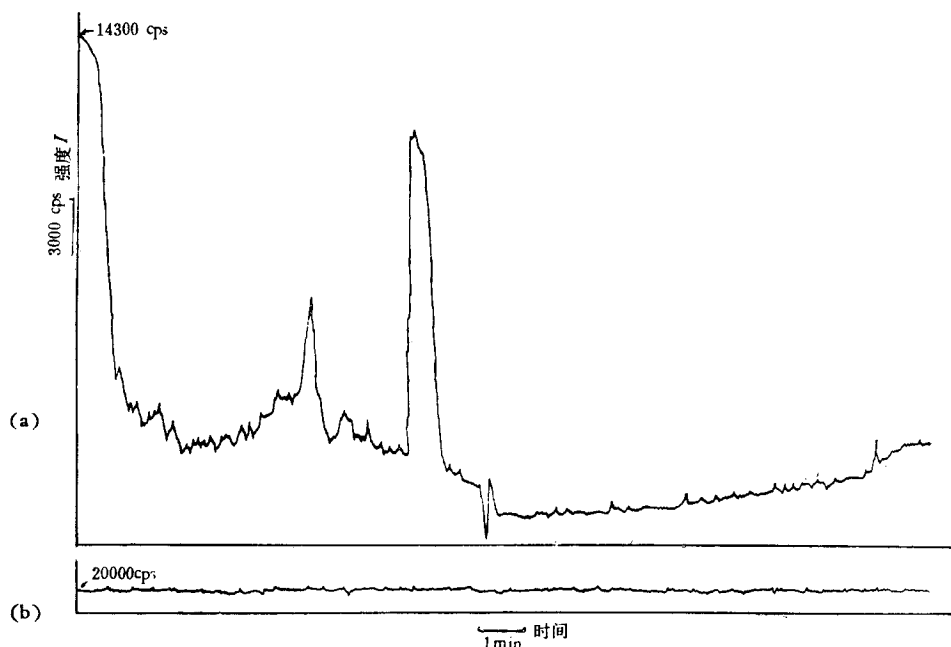


图 1 薄膜表面导电层对 CK_{α} 观测强度的影响
(a) 薄膜表面无导电层; (b) 薄膜喷铝 $50 \text{ \AA}$

到噪声电平仍未见其峰巅. I 峰面积相当于 6000 cps ; 当噪声电平为 9.6 V 时, II 峰的显露面积相当于 14000 cps . 可以预期, 如能进一步降低仪器的噪声电平, 则 II 峰的显露面积将会更大. 为了突出 I 峰, 图 2(a) I, II 两峰是在不同的座标比例下画出的, 如果在相同的比例下作图(图 2(b)), 则 I 峰面积比 II 峰小得多, 变化也平缓得多. OK_{α} 的 PHD 曲线有类似情况. 常规射线(如 FeK_{α} , VK_{α} , AlK_{α})的 PHD 曲线, 我们也观察到两个峰, 不过射线波长越短, I 峰在总面积中所占比例越大.

为了弄清 II 峰的成因, 必须了解计数管中的电子增殖过程. 在这方面, 文献[2, 8—12]已有系统阐述. 此处只作简单的定性说明. 若入射 X 射线光子的能量为 E_x , 形成一对离子-电子对的平均能量为 ϵ , 则一个 X 射线光子能使计数气体中的 $N_0 = E_x/\epsilon$ 个分子电离, 称为初始电离. 产生的 N_0 个初始电子受阳极丝和阴极构成的电场加速, 向阳极方向漂移. 在漂移过程中, 如果电子在与气体分子的相继两次碰撞之间从电场所获得的动能大于 ϵ , 那么它又能使新的分子电离, 产生第二代电子和离子; 这些电子又被加速, 引起进一步的电离……. 最终, 一个初始电子平均说来能产生 M 个次生电子(第二代、第三代……电子的总称). 这种现象称为“电子增殖”或“气体放大”过程, M 称为“气体放大倍数”. 如果 N_0 个初始电子都能引起电子增殖, 则一个 X 射线光子共产生 $N_0 M$ 个电子, 在阳极丝上有一个与 $N_0 M$ 成正比的脉冲输出.

根据计数管理论(详见文献[8]), 正比计数管中能发生电子增殖的区域集中在阳极丝周围 $100\text{--}200 \mu\text{m}$ 的高场区, M 仅与计数管参数有关, 与初始电离发生的地点无关. 但是一个 X 射线光子所产生的 N_0 个初始电子中, 能漂移到高场区引起增殖过程的电子数目则与初始电离的地点有关, 因为那些在远离高场区“出生”的初始电子在漂移过程中可能与

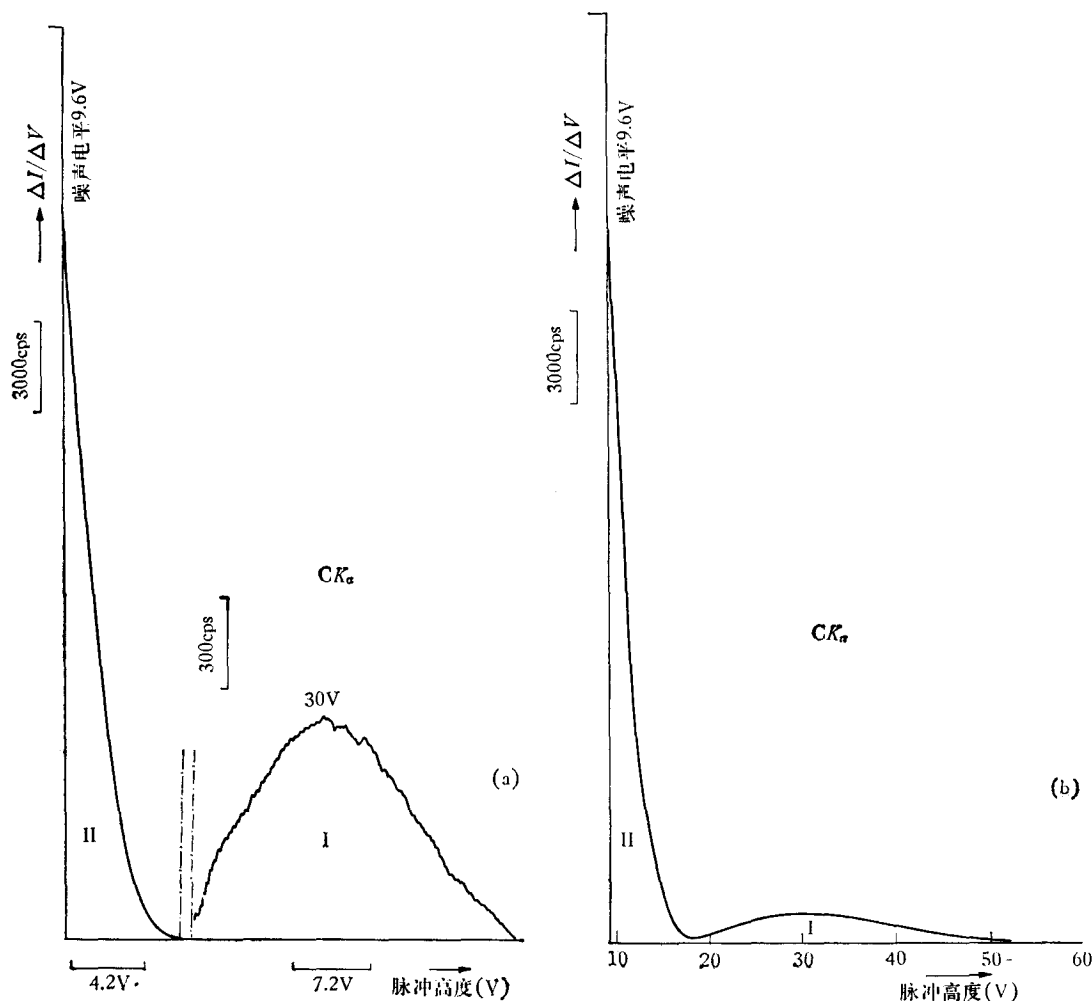


图 2 CK_{α} 的脉冲高度分布曲线(PHD 曲线)
(a) 在不同座标比例下作图; (b) 在相同座标比例下作图

正离子复合或被中性分子俘获成为负的重离子,再也不能到达高场区.换言之, N_0 个初始电子中,最后能漂移到阳极丝附近的,只有 $(1 - k)N_0$ 个,其中 k 是随复合几率和被俘几率而增加的一个因子.输出脉冲高度应正比于 $(1 - k)N_0M$ 而不是 N_0M .复合几率和被俘几率随电子漂移速度的减小和空间离子密度的增加而增加,而漂移速度又随电场 E 的减小和气体压力 p 的增加而减小(例如, E/p 从 5 降到 1,电子在氩中的漂移速度从 40 下降到 7^[8]). 正比计数管中距中心 r 处的电场为 $E = \frac{V_0}{r \ln(b/a)}$, 其中 a, b 分别为阳极丝和

阴极半径, V_0 为计数管电压. 所以初始电离发生地点离阳极丝越远,复合和被俘的几率越大, k 越大,造成的输出脉冲高度下降越甚.PHD 曲线是全部 X 射线光子电离行为的统计结果: 若某一光子产生的 N_0 个初始电子毫无复合或被俘就漂移到高场区,这个光子所对应的输出脉冲高度就大,构成 PHD 曲线的 I 峰(当然, I 峰内的脉冲高度也有统计起

伏); 若某一光子产生的 N_0 个初始电子中有相当一部分被俘或复合, 该光子所对应的输出脉冲高度就小, 构成 *PHD* 曲线的 II 峰. 可见, II 峰在总面积中所占比例, 反映了初始电子复合和被俘的几率. 由于超软射线的波长特别长, 在计数气体中被强烈吸收, 根据 *P-10* 气体中氩对超软射线的质量吸收系数 μ 和氩的密度 ρ 不难算出, 超软射线在进入计数管窗口 100—200 μm 后就全被吸收, 也就是说, 几乎全部初始电离发生在阴极附近. 电离在这么狭小的范围内进行, 空间离子密度必然很大; 这里的电场又特别小, 普通计数管的 $a=0.020\text{mm}$, $b=10\text{mm}$, 由 $E = \frac{V_0}{r \ln(b/a)}$ 可算出阴极附近 ($r=b$) 的电场比阳极丝附近 ($r=a$) 小 500 倍, 电子漂移速度很小. 由于这两个因素的作用, 使电子复合和被俘的几率非常大. 所以图 2 的 II 峰在总面积中占很大的比例.

分析了超软射线 *PHD* 曲线的特点及其成因, 前面指出的未喷导电层窗膜的“老化”现象, 就不难解释了.

3. 窗膜上积聚的电荷对软射线探测的特殊影响

当头一批软射线进入刚换新膜的计数管时, 绝大部分射线在窗口附近就发生初始电离, 产生电子和正离子. 电子受电场作用向阳极丝方向漂移; 正离子一部分向阴极漂移, 一部分会沾附于薄膜上. 由于薄膜不导电, 正离子无法移走, 因而越沾越“厚”, 形成正离子层¹⁾.

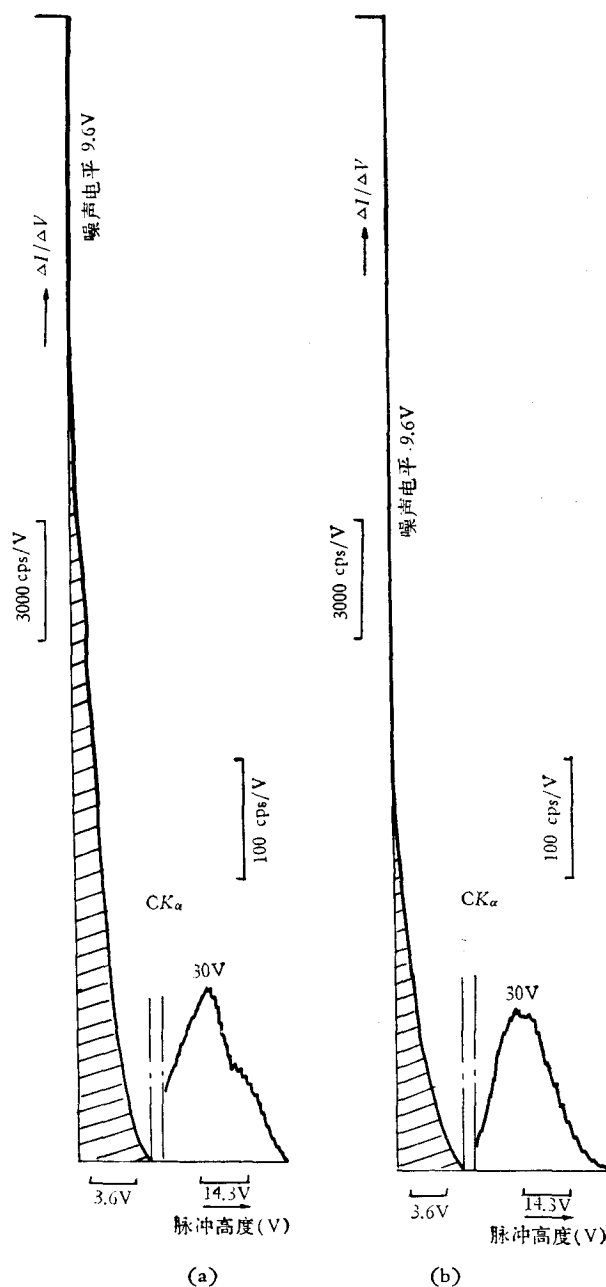


图 3 薄膜“老化”对 CK_{α} *PHD* 曲线的影响
(a) 刚换新膜; (b) 薄膜初步“老化”

1) 超软射线用计数管的窗口结构比普通计数管更易形成正离子层: 它的窗框与窗盖板(其上为镍网、薄膜)之间一般都有一层几百微米厚、中心开缝的密封橡皮. 所以薄膜与计数管壳体间有几百微米距离, 正离子更不易跑掉. 但如前所述, 对于超软射线, 几乎全部初始电离就发生在这个距离之内.

正离子层的存在至少具有三方面影响: ① X 射线使氩离子进一步电离要比使氩分子电离困难得多, 亦即氩离子的 ε 比氩分子大得多, 所以它吸收 X 射线后产生的初始电子数 $N_0 = E_x/\varepsilon$ 很少; ② 由于薄膜带正电, 薄膜附近的电场将使初始电子不是向阳极方向而是向薄膜方向漂移, 从而大大增加了复合和被俘的几率; ③ 正离子层可能会减小阳极丝附近的电场, 但若入射窗缝不大, 这个因素影响较小. 也就是说, 离子层的作用主要是减小能漂移到阳极丝附近的电子数, 因而一方面增加 PHD 曲线 II 峰在整个面积中的比例, 同时使 II 峰本身向电压更低的方向漫延. 由于我们只能测得 II 峰之中幅度比噪声电平高的那部分面积, 所以应该看到 II 峰面积减小. 图 3 给出了计数管刚换新膜和薄膜已初步老化时测得的 CK_α PHD 曲线. 比较两曲线可见: 薄膜初步老化时 II 峰面积确实明显地减小. 这初步证实了上面的设想.

根据以上分析, 离子层的作用应该随其“厚度”的增加而增大. 但离子层实际上不可能平稳地增厚. 因为在电荷积聚的同时总会通过某些途径放电; 终止射线照射, 放电会更多一些; 离子层越厚, 放电的可能性和对以后到达的正离子的排斥作用也更大些, 增厚速度变慢. 这就解释了为什么计数管的观测强度有起伏; 为什么让计数管“休息”一段时间后强度有较大幅度的恢复; 为什么薄膜老化后期衰减速度越来越慢.

为了证实上述离子层设想, 我们把已严重丧失计数能力的计数管后窗盖打开, 整个放入试样室, 设法让电子轰击到入射窗膜内侧, 十五分钟后重新装入谱仪时, 计数管果然大致恢复了刚换新膜时的起始计数能力. 这显然是因为正离子层与电子复合成氩气而瓦解了.

对于硬射线, 由于初始电离在从窗口到阳极丝的整个距离内进行, 这样, 一方面窗膜上正离子层的形成速度应比软射线时慢; 另一方面离子层对初始电子的漂移和复合的影响也小, 故对 PHD 曲线, 因而对观测强度的影响很小. 由于硬射线的 PHD 曲线上 II 峰只占很小的比例, 只要把 PHA 的阈电压调得只计 I 峰, 这种影响基本上可排除. 实验结果也的确如此.

综上所述, 窗口不大的侧窗型计数管窗膜的导电性对探测一般射线影响不大; 而对探测超软射线则影响很大, 喷导电膜就成为十分必要的了.

4. 薄膜喷铝的效果

我们用真空喷镀仪对薄膜内侧面喷铝. 铝层厚度是根据有关资料通过控制加热螺旋管到盖板表面的距离 h 和耗铝量 w 来估计的: 取 $h = 13\text{cm}$, $w = 5.7\text{mg}$ 时, 铝膜厚度约为 $100\text{\AA}$. 改变 w , 可得不同厚度.

实验表明, 整个盖板表面均匀喷铝 $25\text{\AA}$ 对计数的起伏-衰减改善不大; $50\text{\AA}$ 铝膜能有效抑制计数起伏, 但仍缓慢衰减; 厚度继续增加, 对射线吸收严重. 后改为两次喷镀: 先用小纸条把窗缝挡住, 四周喷铝几百埃, 然后拿走纸条, 在狭缝处喷 $50\text{\AA}$. 使用证明, 这样一种既有良好导电性又不严重吸收 X 射线的铝膜, 效果较好. 图 1(b) 给出了 Formvar 喷铝后的 CK_α 强度-时间曲线. 在起始强度高达 20000 cps 的情况下, 经一整天连续观察, 未发现超过实验误差范围的起伏-衰减. 这进一步证明上述离子层设想是合理的.

三、結 語

1. Formvar、火棉膠、聚碳酸酯三種薄膜材料中，Formvar 具有作為超軟射線計數管窗膜的良好綜合性能。

2. 為了保證探測強度穩定，窗膜內側必須噴導電層，在窗縫處厚 50 Å，周周厚几百埃這樣一種鋁膜，效果較好。

（常汝春同志提供了 Formvar；沈金龍同志參加了試驗；工作中得到金嘉陵、邢宗悅同志的幫助，謹此致謝）。

參 考 文 獻

- [1] B. L. Henke, *Adv. X-Ray Analy.*, 8(1965), 281.
- [2] S. J. B. Reed, *Electron microprobe analysis* (1975).
- [3] L. S. Birks, *Electron probe microanalysis*, 2nd ed. (1971).
- [4] *The Science and Technology of Polymer Films* (1970), VII, ed. by Orville J. Sweeting.
- [5] W. I. Baun, *Rev. Sci. Instru.*, 40(1969), 1101.
- [6] A. J. Burek and R. L. Blake, *Adv. X-Ray Analy.*, 16(1972), 37.
- [7] S. V. Raymond and A. F. Lensis, *Rev. Sci. Instru.*, 37(1966), 934.
- [8] 王祝翔，核物理探測器及其應用（1964），第二、三章。
- [9] J. Byrne, *Nucl. Instru. and Meth.*, 74(1969), 291.
- [10] G. D. Alkhazov, *ibid.*, 89(1970), 155.
- [11] S. C. Curran, A. L. Cockcroft and J. Angus, *Phil. Mag.*, 40(1949), 929.
- [12] R. Gold and E. F. Bennett, *Phys. Rev.*, 147(1966), 201.

AN INVESTIGATION ON THE FILMS USED AS THE WINDOWS OF ULTRA-SOFT X-RAY COUNTERS

LIN TIEN-HUI TIAN YOU-CAI CUI BAO-KUN

ABSTRACT

This paper deals with the properties of films used as entrance window of a gas-flow type ultrasoft X-ray counter. The effects of the base material and conductive coatings of the films on performance characteristics of the counter are investigated. Experimental results show that, among the material under study, Formvar exhibits more satisfactory gas-sealing property and has higher transmissivity for X-rays. In addition, it is found that the conductive coating on the film has a significant effect on the stability of the measured intensity. An interpretation on these effects by taking into accounts of the feature of electron multiplication process in the counter caused by ultra-soft X-rays is proposed.