

CR-39 应用于中子探测的化学蚀刻条件优化研究

李 洋^{1,2} 夏晓彬¹ 曹 振¹ 王光宏¹ 徐秀清^{1,2} 赵宇航¹

1 (中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区 上海 201800)

2 (中国科学院大学 北京 100049)

摘要 CR-39 化学蚀刻的主要影响因素有蚀刻温度、蚀刻液种类和浓度以及蚀刻时间等。本研究选用英国 Track Analysis Systems 公司的 CR-39, 采用正交法对蚀刻温度、蚀刻液浓度、蚀刻时间进行试验研究, 并与公司推荐化学蚀刻条件下的径迹图像、径迹密度进行对比, 得出的优化蚀刻条件是: 蚀刻温度为 85 °C、NaOH 蚀刻液浓度为 7 mol·L⁻¹, 蚀刻时间为 90 min。实验同时发现蚀刻温度是这三个因素中对化学蚀刻后净径迹密度影响最大的因素, 而蚀刻时间的影响最小。该研究为 CR-39 应用于中子探测提供了更好的蚀刻条件, 节省了实验时间。

关键词 CR-39, 固体核径迹探测器, 中子探测, 化学蚀刻, 正交法

中图分类号 TL815.7

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.060402

An experimental study on optimal chemical etching condition for CR-39 used in neutron detection

LI Yang^{1,2} XIA Xiaobin¹ CAO Zhen¹ WANG Guanghong¹ XU Xiuqing^{1,2} ZHAO Yuhang¹

1(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Jiading Campus, Shanghai 201800, China)

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Background: CR-39 is an important solid-state nuclear track detector, which is widely used in neutron detection and environmental monitoring. Chemical etching is usually used to expand the track in the application of CR-39. **Purpose:** The paper deals with chemical etching conditions of CR-39 and aims to get an optimal etching condition. **Methods:** The three major factors to CR-39 chemical etching are etching temperature, etching time and etchant concentration (NaOH solution was used in this paper), and they were studied by an orthogonal design test. The etching temperature was 75 °C, 85 °C and 95 °C, respectively; the etching time was 90 min, 170 min and 240 min, respectively; the etchant concentration was 5.5 mol·L⁻¹, 6.25 mol·L⁻¹, and 7 mol·L⁻¹, respectively. Experimental data were analyzed with modified Grubbs rule and compared with the recommended chemical etching condition. **Results:** The optimal chemical etching condition for CR-39 used in neutron detection is 7 mol·L⁻¹ NaOH solution at 85 °C for 90 min, which is better than the recommended chemical etching condition. **Conclusion:** An optimal chemical etching condition for CR-39 used in neutron detection was provided, and the condition was with less time than the recommended one.

Key words CR-39, Solid state nuclear track detector (SSNTD), Neutron detection, Chemical etching, Orthogonal design test

中国科学院战略性先导科技专项(No.XDA02050100)资助

第一作者: 李洋, 男, 1989 年出生, 2013 年毕业于南华大学, 现为硕士研究生, 研究领域为辐射防护

通信作者: 夏晓彬, E-mail: xi Xiaobin@sinap.ac.cn

Supported by Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No.XDA02050100)

First author: LI Yang, male, born in 1989, graduated from University of South China in 2013, master student, focusing on radiation protection

Corresponding author: XIA Xiaobin, E-mail: xi Xiaobin@sinap.ac.cn

收稿日期: 2016-03-07, 修回日期: 2016-03-29

自 1958 年 Young^[1]发现带电粒子照射某些固体,能够在上面留下痕迹之后,固体核径迹探测器逐渐发展成为一种重要的粒子探测器,被广泛地应用在粒子探测、核物理、环境科学等方面^[2-3]。CR-39 是固体核径迹探测器中应用非常广泛的一种。当探测快中子时,中子与 CR-39 发生(n,p)等反应,生成反冲核。反冲核与 CR-39 中物质发生相互作用,使得 CR-39 中的化学键断裂,继而引起一系列的辐射损伤效应,形成潜径迹。潜径迹尺寸通常在纳米量级,在中子剂量监测中通常使用化学蚀刻等方法将潜径迹扩大到微米量级,以便使用光学显微镜观测。

影响 CR-39 化学蚀刻的主要因素有蚀刻温度、蚀刻液种类和浓度、蚀刻时间等。Kumara 等^[4]对这三个因素进行了研究,发现随着蚀刻时间延长径迹密度先增加后减少,优化得到的蚀刻条件是在 70 °C、7 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中蚀刻 9 h。Hussein 等^[5]研究了不同浓度 NaOH 溶液(5-10 mol·L⁻¹)、不同温度(50-80 °C)下,CR-39 的化学蚀刻特性,重点研究了不同浓度不同温度下 CR-39 的体蚀刻速率 V_b 。研究表明蚀刻温度越高、蚀刻溶液浓度越大, V_b 越大。孟文斌等^[6]、王兴功等^[7]、郝启辰等^[8]研究了应用 CR-39 探测器测量中子剂量的化学蚀刻条件,发现最佳化学蚀刻条件分别为在 70 °C、6.5 mol·L⁻¹ KOH 溶液中蚀刻 7 h、在 70 °C、5.5 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中蚀刻 24 h 和在 70 °C、6 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中蚀刻 12 h。这些研究表明,对于 CR-39 而言,不同厂家甚至不同批次的 CR-39,其最佳的化学蚀刻条件可能会不同^[7],在实际应用中需要通过实验方法确定其最佳化学蚀刻条件。

目前本实验室中 TASILIMAGE 中子剂量系统测量刻度剂量为 0.1-600 mSv。在公司推荐的蚀刻条件下,对实验室中 CR-39 进行标准刻度蚀刻后的刻度系数为 2.754×10^3 mSv·cm²,探测下限为 0.21 mSv。为进一步降低其探测下限,提高灵敏度,本文通过实验,考察蚀刻温度、蚀刻液 NaOH 溶液的浓度、蚀刻时间三个主要因素对化学蚀刻的影响,采用正交法设计实验,研究所用 CR-39 在实验范围内最佳蚀刻条件。本工作为所用 CR-39 寻找更合适的蚀刻条件,有利于 CR-39 在中子探测方面的应用。

1 原理

CR-39 在中子辐射场中辐照后,会产生一系列潜径迹。通常采用化学蚀刻方法将潜径迹扩大,之后用光学显微镜观测并记录径迹数据。良好的化学蚀刻条件下径迹轮廓清晰、大小适度、数量较多^[9]。

根据文献[7-8],可以根据径迹图像判断 CR-39 化学蚀刻优劣。

化学蚀刻后,通过 CR-39 中中子径迹密度,根据式(1)计算出中子当量剂量^[6]:

$$H = \frac{K(N - bA)}{A} = K(a - b) = Kc \quad (1)$$

式中: H 为中子当量剂量, mSv; K 为刻度系数, mSv·cm⁻²; A 为计数面积, cm²; a 为观测到的径迹密度, cm⁻²; b 为本底径迹密度, cm⁻²; $c = a - b$, 为净径迹密度, cm⁻²; N 为观测到的径迹数目。

对式(1)进行变形,则刻度系数:

$$K = H / c \quad (2)$$

根据 Kumara 等^[4]和孟文斌等^[6]以及郝启辰等^[8]的观点,可以采用净径迹密度作为指标判断蚀刻条件优劣。其他条件相同时,净径迹密度越大,对应的化学蚀刻条件越好。

CR-39 的最低可探测下限定义为:在与剂量计的计数面积相等的面积上测得的本底径迹密度的两倍标准差^[6],即:

$$H_{\min} = 2K\sqrt{b} \quad (3)$$

研究中针对影响 CR-39 化学蚀刻的三个主要因素:蚀刻温度、蚀刻液浓度、蚀刻时间,采用正交法安排实验方案。之后根据径迹图像、净径迹密度,并综合考虑实验便利性等因素,确定所用 CR-39 在实验范围内的最佳蚀刻条件。

2 实验过程

研究的 CR-39 固体核径迹探测器为英国 Track Analysis Systems 公司的 TASTRAK PADDC,规格为 25 mm×25 mm×1.5 mm。将 50 片 CR-39 置于中国原子能科学研究院标准 Am-Be 中子源中照射。该中子源发射率为 2.78×10^7 S⁻¹,CR-39 放置在距中子源中心点 75 cm 的体模上,照射剂量为 1 mSv。

针对影响 CR-39 化学蚀刻的三因素:蚀刻温度 T (°C)、NaOH 蚀刻液浓度 C (mol·L⁻¹)和蚀刻时间 t (min),采用正交法安排实验。每个因素取三个水平,分别用下标 1、2、3 表示,各个因素及取值范围见表 1。因此该实验为一个三因素三水平的正交实验,选择 $L_9(3^4)$ 正交表安排实验。实验安排见表 2 中实验 1-9。

表 1 实验中各因素及其取值范围
Table 1 Each factor and the value range in the experiment.

蚀刻温度 T Etching temperature / °C	蚀刻液浓度 C Etchant concentration / mol·L ⁻¹	蚀刻时间 t Etching time / min
75	5.5	90
85	6.25	170
95	7.0	240

在应用于中子探测时,所用 CR-39 的公司推荐蚀刻条件是:蚀刻温度为 85 °C、蚀刻溶液为 6.25 mol·L⁻¹ NaOH 溶液,蚀刻时间为 170 min,并不在正交法安排的实验方案中。为便于比较正交实验获得的最佳蚀刻条件和推荐的蚀刻条件下 CR-39 的性能,在其他实验条件相同的情况下,进行一组公司推荐化学蚀刻条件下的蚀刻实验,见表 2 中实验 10。

实验中,每一种化学蚀刻条件下的 CR-39 均包含相同中子照射条件下的照射组 CR-39 (5 片)和没有受到中子照射并妥善保存的本底对照组(简称对照组) CR-39 (5 片)。

化学蚀刻后将 CR-39 清洗、干燥处理,然后用 TASILIMAGE Radon and Neutron dosimetry system 读取各个实验组中的 CR-39 数据。该系统是一套全自动径迹读取识别系统,可以自动记录 CR-39 中径迹图像,经系统内置的中子径迹校准文件校准比对鉴别中子径迹,计算中子径迹密度。实验中每片 CR-39 读取 10 次,分别记录每片 CR-39 的径迹密度和径迹图像。

采用改进型 grubbs 法则剔除异常值^[10],之后计算各个实验组中 CR-39 的径迹密度平均值,结果列于表 2 的右侧。

表 2 不同蚀刻条件下的实验结果
Table 2 Experimental results under different etching conditions.

实验序号 No.	蚀刻温度 Etching temperature / °C	蚀刻液浓度 Etchant concentration / mol·L ⁻¹	蚀刻时间 Etching time / min	本底径迹密度 Background track density / tr·cm ⁻²	净径迹密度 Net track density / tr·cm ⁻²
1	75	5.5	90	1 213.9	178.7±35.0
2	75	6.25	170	1 307.6	362.3±71.9
3	75	7.0	240	2 171.0	140.3±18.3
4	85	5.5	170	1 285.9	356.5±36.2
5	85	6.25	240	1 338.1	543.9±73.2
6	85	7.0	90	1 451.0	567.3±84.4
7	95	5.5	240	1 162.2	185.2±34.1
8	95	6.25	90	1 591.4	149.7±27.9
9	95	7.0	170	1 203.3	417.2±75.3
10 ^a	85	6.25	170	1 554.2	389.8±31.2

注:a 为推荐的蚀刻条件

Note: a is recommended etching condition.

3 结果与讨论

3.1 CR-39 蚀刻条件优化

根据文献,可以通过径迹图像^[7-8]、净径迹密度^[4,6,8]等确定正交实验 1-9 中 CR-39 的最佳化学蚀刻条件。以下将从这两个角度出发,综合考虑实验

便利性因素,确定 CR-39 在实验范围内的最佳化学蚀刻条件。

3.1.1 径迹图像

实验中,CR-39 经过化学蚀刻、清洗干燥后,使用 TASILIMAGE Radon and Neutron dosimetry system 获取实验中各个蚀刻条件下 CR-39 的径迹图片。分析后获得的径迹图像特征见表 3。

表 3 不同蚀刻条件下径迹图像特征
Table 3 Track image features under different etching conditions.

实验序号 No.	$T/^\circ\text{C}$	$C/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	t/min	径迹图像特征 Track image feature
1	75	5.5	90	较少, 径迹呈点状, 不易辨别 Spare, point-like, uneasy to identify
2	75	6.25	170	小而密, 不易辨认 Small but many, uneasy to identify
3	75	7.0	240	较小, 较少 Small, spare
4	85	5.5	170	径迹较小, 呈圆形 Small, roundness
5	85	6.25	240	径迹清晰, 呈圆形, 轮廓较大 Clear, roundness, large
6	85	7.0	90	径迹清晰, 呈圆形, 较大 Clear, roundness, big
7	95	5.5	240	径迹很大, 个别出现变形 Large, some out-of-shape
8	95	6.25	90	径迹很大, 呈圆形 Large, roundness
9	95	7.0	170	径迹很大, 部分出现重叠 Clear, large, partly overlap
10	85	6.25	170	径迹清晰, 呈圆形, 较大 Clear, roundness, big

由表 3 可知, 较高温度 (85 °C 和 95 °C) 时各个蚀刻条件下 CR-39 的径迹图像清晰, 但 95 °C 条件下实验中各个蚀刻条件下 CR-39 径迹过大, 出现变形甚至重叠。85 °C 条件下径迹形状规则, 其中实验 6 的 CR-39 中子径迹轮廓清晰, 大小合适, 数量较多, 蚀刻效果较好。

实验 6 中中子径迹图像与推荐蚀刻条件下中子径迹图像 (实验 10) 见图 1。从图像上看, 二者均轮廓清晰, 大小适度。实验 6 对应的化学蚀刻条件与推荐化学蚀刻条件相比取得了良好的蚀刻效果。因此, 实验 6 对应的化学蚀刻条件可以作为正交实验 1-9 中的最佳化学蚀刻条件。

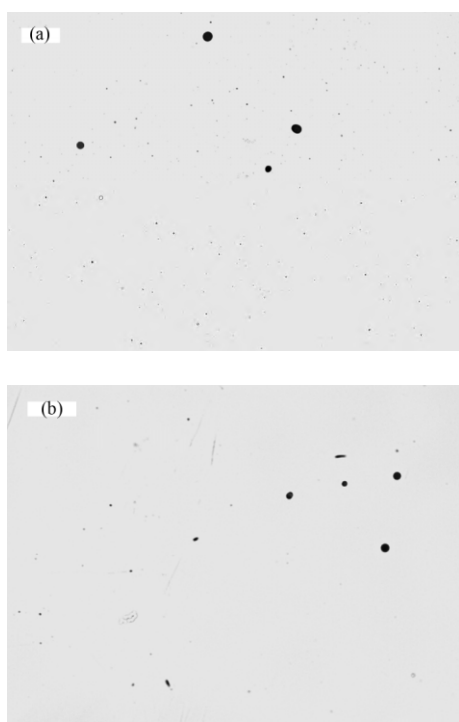


图 1 实验 6 (a) 和实验 10 (b) 中径迹图像 (一个视域内)
Fig.1 Track image in No.6 (a) and No.10 (b) (in one ken).

3.1.2 净径迹密度

由表 2 可知, 在实验 1-9 中, 实验 6 的净径迹密度最大, 但与实验 5 相差不到 5%。在其他实验条件相同时, 净径迹密度越大, 对应的蚀刻条件越好。从净径迹密度角度出发, 考虑到实验误差, 可以认为实验 6 和实验 5 对应的化学蚀刻条件在实验 1-9 中都是最佳的。实验 6 对应的化学蚀刻条件是 7 mol·L⁻¹ NaOH 溶液, 85 °C、蚀刻 90 min, 实验 5 对应的化学蚀刻条件是 6.25 mol·L⁻¹ NaOH 溶液, 85 °C、蚀刻 240 min。从节约实验时间, 提高实验效率来看, 二者之中实验 6 显然更符合要求的。

据表 2 中净径迹密度数据可知, 实验 6 的净径迹密度比实验 10 高约 45.54%。从净径迹密度角度来看, 实验 6 对应的化学蚀刻条件比推荐的化学蚀刻条件更好, 径迹显示效率更高。

结合径迹图像和净径迹密度分析, 实验 6 对应的化学蚀刻条件是实验 1-9 中的最佳化学蚀刻条件, 且该化学蚀刻条件优于推荐的化学蚀刻条件。因此正交实验得出的最佳化学蚀刻条件 (以下简称最佳蚀刻条件) 是 7 mol·L⁻¹ NaOH 溶液, 85 °C、蚀刻 90 min。

3.2 最佳蚀刻条件与推荐蚀刻条件下 CR-39 性能对比

由式(2)、(3), 分别计算得出的最佳蚀刻条件和公司推荐蚀刻条件下 CR-39 的刻度系数 K 和最低可探测下限 H_{\min} , 结果见表 4。可见, 实验中相同中子照射条件下, 与公司推荐蚀刻条件相比, CR-39 在正交实验获得的最佳蚀刻条件下本底更低, 灵敏度更高, 最低可探测下限更小。

表 4 最佳化学蚀刻条件与公司推荐蚀刻条件的对比
Table 4 Comparison results between the optimized etching condition and the recommended etching condition.

蚀刻条件 Etching conditions	本底径迹密度 Background track density / cm ²	净径迹密度 Net track density / cm ²	中子参考剂量 Neutron dose / mSv	刻度系数 Calibration factor / 10 ⁻³ mSv·cm ⁻²	最低可探测探测下限 Minimum detectable limit / mSv
最佳蚀刻条件 The optimized etching condition	1 451	567.3	1	1.763	0.13
推荐蚀刻条件 The recommended etching condition	1 554	389.8	1	2.565	0.20

3.3 蚀刻温度、蚀刻液浓度、蚀刻时间对 CR-39 净径迹密度的影响

为研究蚀刻温度、蚀刻液浓度、蚀刻时间对 CR-39 化学蚀刻的影响，采用极差分析法^[11]分析正交实验数据。

采用极差分析法时，将各个蚀刻条件下的净径迹密度列于表 2 的右侧，并删除表 2 中推荐蚀刻条件的数据。之后按照以下方法处理实验数据，结果见表 5。处理方法如下：

1) 因素 T 、 C 、 t 第一水平对应的蚀刻条件下的净径迹密度的算术平均值，依次作为第一行各元素，记为 K_1 行，列于表 5 中。依次计算 K_2 、 K_3 。例如 K_1 行第一个数值，是温度 T 的第一水平(75 °C)对应的蚀刻条件 1、蚀刻条件 2、蚀刻条件 3 的净径迹密度平均值之和的 1/3。

2) 计算极差： K_1 、 K_2 、 K_3 行组成的矩阵中每一列的最大值减去最小值，得到该列的极差，记录在下一行。

极差不同，说明各个因素的取值变化对实验指标的影响不同。极差越大，说明该因素的取值变化对实验指标影响越大^[12]。该因素在实验指标变化中所起的作用就越大。显然对于净径迹密度而言，蚀刻温度是影响最大的因素，而蚀刻时间的影响最小。因此在研究的三个因素中，蚀刻温度是对 CR-39 化学蚀刻后净径迹密度影响最大的因素，而蚀刻时间对 CR-39 化学蚀刻后净径迹密度的影响最小。

表 5 极差分析法处理后试验数据结果
Table 5 Experiment results by range analysis.

参数 Parameters	处理结果 Result	T / °C	C / mol·L ⁻¹	t / h
净径迹 密度 Net track density / cm ²	K_1	227.10	240.13	298.57
	K_2	489.23	351.97	378.67
	K_3	250.70	374.93	289.80
	极差 Range	262.13	134.80	88.87

4 结语

基于研究 CR-39 蚀刻条件优化的问题，选择影响 CR-39 化学蚀刻的三个主要因素：蚀刻温度、蚀刻液浓度、蚀刻时间作为研究重点，采用正交法设计实验方案，并与推荐的蚀刻条件对比，得出如下结论：

1) 所用 CR-39 的最佳蚀刻条件是蚀刻温度为 85 °C、蚀刻液 NaOH 溶液浓度为 7 mol·L⁻¹，蚀刻时间为 90 min。该蚀刻条件下 CR-39 灵敏度高，最低可探测下限低。

2) 在通常认为影响 CR-39 化学蚀刻的三个主要因素：蚀刻温度、蚀刻液浓度、蚀刻时间中，蚀刻温度对 CR-39 化学蚀刻后净径迹密度效果影响最大，而蚀刻时间的影响最小。

参考文献

- Michael F. 放射性分析手册[M]. 北京: 原子能出版社, 2006
Michael F. Handbook of radioactivity analysis[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2006
- 王丽琴, 屈喜梅, 焦玲, 等. CR-39 固体核径迹探测器蚀刻技术新进展[J]. 核技术, 2012, 35(11): 863-868
WANG Liqin, QU Ximei, JIAO Ling, et al. New progress of etching technology for CR-39 solid state nuclear track detector[J]. Nuclear Techniques, 2012, 35(11): 863-868
- 赵剑锟, 葛良全, 邹功江, 等. 密闭空间内氡浓度水平分布规律的实验研究[J]. 核技术, 2013, 36(11): 110404. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2013.hjs.36.110404
ZHAO Jiankun, GE Liangquan, ZOU Gongjiang, et al. Experimental study on horizontal distribution of Rn concentration in confined chamber[J]. Nuclear Techniques, 2013, 36(11): 110404. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2013.hjs.36.110404
- Kumara V, Sonkawadeb R G, Dhaliwala A S.

- Optimization of CR-39 as neutron dosimeter[J]. Indian Journal of Pure & Applied Physics, 2010, **48**: 466 469
- 5 Hussein A, Shnishin K, Abou El Kheir A A. Etching properties of a Homalite polycarbonate nuclear track detector[J]. Journal of Materials Science, 1993, **28**(22): 6026 6028. DOI: 10.1007/BF00365015
- 6 孟文斌, 周克勤, 李涤, 等. CR-39 探测器测量中子剂量的实验研究[J]. 辐射防护, 1999, **19**(5): 382 386
MENG Wenbin, ZHOU Keqin, LI Di, *et al.* Experimental study of neutron dose measurements with CR-39 detector[J]. Radiation Protection, 1999, **19**(5): 382 386
- 7 王兴功, 骆亿生, 张红, 等. CR-39 固体核径迹探测器用于中子测量化学蚀刻参数的优化[J]. 核技术, 2005, **28**(4): 319 323
WANG Xinggong, LUO Yisheng, ZHANG Hong, *et al.* Optimum condition of chemical etching of CR-39 solid state nuclear track detector for neutron measurement[J]. Nuclear Techniques, 2005, **28**(4): 319 323
- 8 郝启辰, 过惠平, 王洪超. CR-39 径迹片的最佳蚀刻条件[J]. 四川兵工学报, 2013, **33**(12): 118 119
HAO Qichen, GUO Huiping, WANG Hongchao. Optimal etching condition of CR-39[J]. Journal of Sichuan Ordnance, 2013, **33**(12): 118 119
- 9 朱润生. 固体核径迹探测器的原理和应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 119 120
ZHU Runsheng. The principles and applications of solid state nuclear track detector[M]. Beijing: Science Press, 1987: 119 120
- 10 刘瑛, 魏功. 异常值检测中 GRUBBS 法的改进[J]. 河南科学, 2006, **24**(5): 641 644. DOI: 10.13537/j.issn.1004-3918.2006.05.006
LIU Ying, WEI Gong. Outlier detection method GRUBBS improvement[J]. Henan Science, 2006, **24**(5): 641 644. DOI: 10.13537/j.issn.1004-3918.2006.05.006
- 11 李莉, 楚立凯, 黄伟虹, 等. 耐盐性高吸水树脂的辐照合成及其后处理工艺[J]. 核技术, 2014, **37**(7): 070301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.070301
LI Li, CHU Likai, HUANG Weihong, *et al.* Radiation synthesis and the post-processing of a new salt resistance SAR[J]. Nuclear Techniques, 2014, **37**(7): 070301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.070301
- 12 陈魁. 试验设计与分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005
CHEN Kui. Experimental design and analysis[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2005