

文章编号: 1007-4627(2008)01-0056-05

单次分子镀法制备 Sm 和 Eu 厚靶*

张丽娜, 秦 芝, 吴晓蕾, 丁华杰, 林茂盛, 白 静,

范芳丽, 马 健, 雷富安, 郭俊盛

(中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 研究了在异丙醇-硝酸体系中单次分子镀流程制备 Sm 和 Eu 厚靶的实验条件。确定了在 20 μm 铍箔上进行 Sm 和 Eu 分子镀实验的最佳工艺条件为: 两极间距 3 cm, 电流密度 3.8 mA/cm^2 , 分子镀过程持续 1 h。用分光光度法测定了分子镀的沉积效率均高于 95%, 所制备 Sm 和 Eu 靶膜的厚度分别在 1.6 和 1.5 mg/cm^2 。

关键词: 分子镀法; 制备; 稀土元素; 厚靶; 分光光度法测定

中图分类号: O614.35⁺; O614.54 **文献标识码:** A

1 引言

对超重元素化学性质的研究是当前核化学研究领域的热点之一, 主要是探讨相对论效应对超重元素核外电子排布情况的影响, 而最外层电子的排布决定着元素的化学性质。相对论效应的大小与原子核电荷 Z^2 成正比, 分子和原子的量子化学计算预言超重元素的化学性质可能和根据元素周期表中同组元素的经验外推结果有所差异。所以, 仔细地比较研究超重元素与同组过渡金属元素之间化学性质的差异, 就可直接检验相对论效应的影响。为了研究超重元素 Rf 和 Db 的化学性质, 我们可以利用 ^{20}Ne 离子轰击稀土 Sm 和 Eu 靶来产生分别属于第 4, 5 组的短寿命 Hf 和 Ta 同位素, 进行 Rf 和 Db 化学性质研究的模拟实验。因此制备出均匀、牢固且厚度为 1.5 mg/cm^2 左右的 Sm 和 Eu 靶对我们的实验是十分重要的。虽然靶膜制备的方法很多, 如真空蒸发、重离子溅射以及电喷涂等, 但这些方法都有各自的局限性, 只能满足一定实验的要求。目前, 国内外一些研究者采用分子镀法制备稀土元素靶^[1, 2], 该技术适于多种元素的电镀, 所用设备简单, 易于操作, 且沉积效率高, 所需时间短, 靶与底衬之间有较好的吸附力^[3, 4]。但是在传统的分子镀实验过程中^[1-4], 每次分子镀的厚度不超过 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 要获得 1 mg/cm^2 左右的厚靶必须通过重

复电镀加高温烘烤的工艺。在马福炉中进行 500—600 $^{\circ}\text{C}$ 高温烘烤容易造成靶膜表面龟裂, 且实验过程繁杂, 所以人们通常采用的烘烤靶子的方法是在实验开始阶段用较弱的重离子束流直接轰击靶, 可以避免急剧升温造成的靶膜表面龟裂现象。另外, 在分子镀过程中, 元素以化合物的形式沉积且机理比较复杂, 沉积层化合物的形态往往难以确定。

在超重核的研究中, 人们通常选用薄的铍箔(厚度为 15—20 μm)为靶衬, 铍的熔点为 1 287 $^{\circ}\text{C}$, 能够经得起 2 μA 重离子流的长时间轰击, 且铍原子序数较小, 反应干扰物较少。而前人工作中的阴极材料多为铜片、不锈钢片以及铝片等, 以铍箔为阴极的稀土元素靶的制备国内尚未见报道^[1-4]。

为满足实验要求, 本工作拟在异丙醇-硝酸体系中, 以铍箔为阴极材料, 采用单次分子镀实验制备出厚度为 1.5 mg/cm^2 的 Sm 靶和 Eu 靶。针对靶层分子形态不明的特点, 我们采用分光光度法测定分子镀沉积效率^[5], 从而较为准确地得到所制备稀土靶的厚度。

2 实验方法

2.1 主要仪器和试剂

盐酸、硝酸: 分析纯, 白银化学试剂厂; 异丙

* 收稿日期 2007-06-13; 修改日期: 2007-07-16

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10575122)

作者简介: 张丽娜(1981—), 女(汉族), 陕西户县人, 研究实习员, 从事核化学研究; E-mail: zhanglina@impcas.ac.cn

醇: 分析纯, 北京化学试剂厂; 氧化钐(Sm_2O_3): 中国上海稀有金属研究所; 氧化铕(Eu_2O_3): 中国国药集团化学试剂有限公司; 偶氮氯磷Ⅲ: 华东师范大学化工厂; 7320 型分光光度计: 上海分析仪器厂; 分子镀实验装置: 中国科学院近代物理研究所自制(见图 1)。

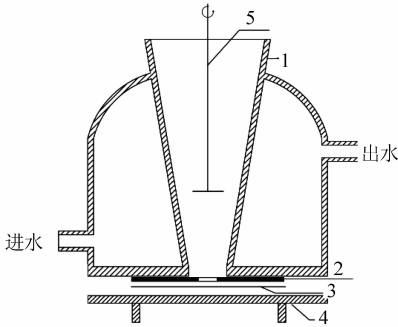


图 1 分子镀实验装置示意图

1 玻璃槽体, 2 橡皮“O”圈, 3 阴极, 4 底座, 5 铂金丝。

2.2 实验装置

实验中所用的分子镀装置示于图 1。槽体为玻璃材料制成的圆锥形, 外加冷却循环水套用于冷却电解液。靶膜的大小由沉积槽下面的橡皮“O”圈密封垫的内径来决定。铂金丝作为阳极, 沉积槽体与不锈钢底座之间的铍箔衬底作为阴极。另外, 将该铂金丝弯制成螺旋状固定于电极搅拌器上, 用来充分地搅拌电沉积液。

2.3 原始液的配制

实验中使用天然钐的氧化物 Sm_2O_3 。在分子镀前需将氧化物溶解并转化成盐的形式, 然后配成分子镀原始溶液。具体配制过程为: 称取白色粉末 Sm_2O_3 170 mg 于试剂瓶中, 加入 10 ml 0.15 mol/l HNO_3 , 震荡, 待其完全溶解后即作为 Sm 的原始溶液, Sm 的浓度为 14 g/l。

2.4 实验过程

用异丙醇溶液仔细清洗镀槽各部件, 按照图 1 组装。用 4 根橡皮筋固定槽体和不锈钢底座, 并检查整个体系的气密性, 确保无液体露出。

用移液器移取 100 μl Sm 原始溶液和 14 ml 异丙醇于分子镀槽中, 此时电镀液 pH 为 2—3^[2], 开启搅拌装置与冷却水, 接通电源, 调节电压电流到一定值, 反应 1 h, 电镀结束。断电停水, 倒出废

液, 向镀槽中加入 5 ml 左右异丙醇进行清洗, 之后取出靶膜。

2.5 分子镀沉积效率的测定

沉积效率是分子镀实验中很重要的指标, 以前的工作中大多用重量法和放射性法来进行测定。但对于 Sm 的单次分子镀实验来说, 放射性方法不能实施, 另外由于分子镀后靶膜上的物质形态比较复杂, 可能有 $\text{Sm}(\text{OH})_3$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Sm_2O_3 等, 且其组成不易确定, 使得重量法存在很大的误差。因此, 本实验根据偶氮氯磷Ⅲ试剂可与稀土元素发生络显色反应, 利用分光光度法测定沉积效率。其具体步骤为: (1) 确定配合物的最大吸光度: 配制不同浓度的 Sm 溶液, 观察不同波长时吸光度的变化(如图 2 所示), 在 670 nm 处配合物有最大吸收且灵敏度最高。(2) 标准曲线的绘制: 准确配制 Sm 的标准溶液 100 ml, 分别移取不同体积的标准溶液于 10 ml 容量瓶中, 加入无水乙醇 0.5 ml, 0.3 mol/l 的盐酸 0.2 ml, 0.05% 的偶氮氯磷Ⅲ 0.3 ml, 于 670 nm 处测得溶液浓度与吸光度的关系(见图 3)。对图 3 中所得曲线作回归分析, 得到溶液浓度与吸光度的拟合关系式:

$$C = -0.1498 + 3.83703A, \\ R = 0.9975, N = 7. \quad (1)$$

其中, C 为溶液浓度; A 为吸光度; R 为相关度; N 为拟合点数。从式(1)中可以看出, 在文中的实验条件下, 吸光度与 Sm 溶液浓度的相关性良好, 此拟合关系式即为 Sm 标准曲线。

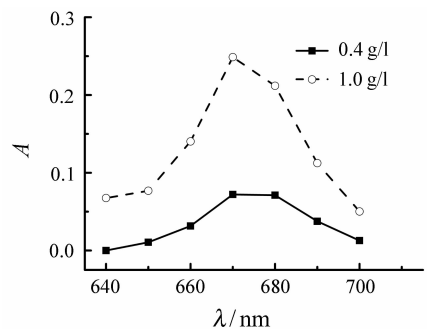


图 2 吸收曲线

分别在分子镀前和镀后取样, 用分光光度法测定其吸光度, 对照图 3 与式(1), 计算出镀前和镀后的 Sm 溶液浓度, 从而求出其分子镀沉积效率:

$$\eta = \frac{C_{前} - C_{后}}{C_{前}} \times 100\%$$

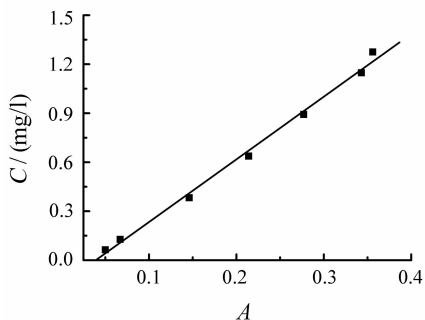


图 3 浓度与吸光度的拟合曲线

3 结果与讨论

3.1 电流对分子镀沉积效率的影响

电流密度是影响分子镀沉积效率的主要因素之一。实验中固定电极间距为 3 cm，分子镀时间 1 h 和异丙醇体积为 14 ml 不变的情况下，加入浓度为 14 g/l 的原始液 100 μl。研究了 Sm 的分子镀沉积效率与电流密度的关系，结果如图 4 所示。可以看出，分子镀沉积效率随电流密度的增大而升高，当电流密度上升到 2.4 mA/cm² 时，分子镀沉积效率已经高于 95%，此后变化缓慢。实验前 20 min，由于反应速度变化较快，电流稳定性差，此时可以通过改变电压调节电流，使其保持平稳。

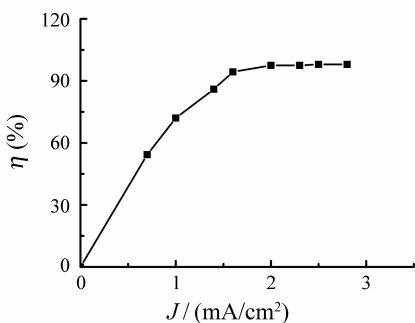


图 4 分子镀沉积效率随电流密度的变化

3.2 时间对分子镀沉积效率的影响

所加试剂体积和配比不变，固定电极间距为 3 cm，控制电流密度 J 在 2.4 mA/cm²，研究了 Sm 的分子镀沉积效率与分子镀时间的关系，结果示于图 5。可以看出，随着时间的延长，分子镀沉积效率明显提高，60 min 的时候可达到 97%。

3.3 溶液预处理过程对分子镀过程的影响

在以前的分子镀实验中，是将有机介质和所镀

稀土元素的原始溶液同时加入镀槽中，之后进行搅拌(槽内混合)，但在本实验中将有机介质和有原始溶液按照所需量搅拌均匀后再加入镀槽之中(槽外混合)。固定电镀时间 1 h，两极间距 3 cm，控制电流密度在 2.4 mA/cm²，在两种不同的实验过程中，研究了分子镀沉积效率随时间的变化关系(见图 6)。

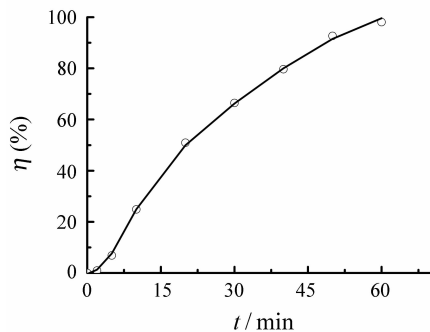


图 5 分子镀沉积效率随时间的变化

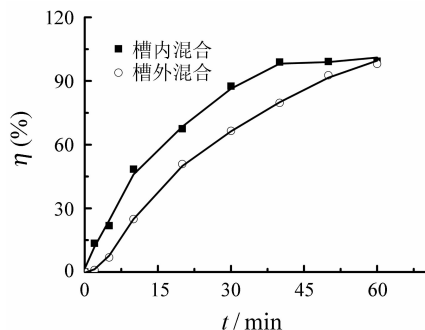


图 6 不同溶液预处理中分子镀沉积效率随时间的变化

可以看出，在同一时间点，槽内混合较槽外混合的沉积效率高，也就是说该过程反应稍快，尤其在前 10 min 内反应速度最快。这是因为槽内混合虽有铂金丝进行搅拌，但受装置形状所限，搅拌往往不能十分均匀而造成镀槽底部的浓度高于其它位置，因此反应开始速度较快。但另一方面，槽外混合的反应较槽内反应平稳，这在实验过程中，不仅有利于电流的恒定，对靶层的均匀度和牢固度也非常有利，因此我们选择槽外混合。

3.4 两极间距对分子镀沉积效率的影响

为选择合适的电极间距，固定异丙醇体积和电流密度，测量了不同的电极间距下分子镀 30 min 时的沉积效率(见表 1)。可以看出，两极间距在 1—3 cm 时，对分子镀沉积效率影响不大，考虑到实验装

置镀槽内孔倒锥形形状, 选用两极间距为 3 cm。

表 1 分子镀沉积效率随两极间距的变化

两极间距/cm	分子镀沉积效率(%)
3.5	60.5
3	65.2
2	65.7
1	66.4

3.5 铍箔上镀靶的实验结果

实验中所需阴极材料为铍箔。但由于其经济成本较高, 所以在讨论实验工艺以及各参数的影响规律时采用铝箔作为阴极, 之后在铍箔上用同样实验工艺进行分子镀试验, 发现各参数的影响规律与铝箔一致, 只是最佳电流密度发生改变, 为 3.8 mA/cm²。在异丙醇体积为 14 ml, 原始溶液 100 μl, 两极间距 3 cm, 电流密度 3.8 mA/cm², 分子镀时间 1 h 的实验条件下于铍箔上进行分子镀实验, 得到符合实验要求的 Sm 靶和 Eu 靶, 其厚度列于表 2。

表 2 所得 Sm 靶和 Eu 靶的厚度

元 素	厚度/(mg/cm ²)
Sm	1.617
	1.607
Eu	1.533
	1.501
	1.584

4 结 论

(1) 实验研究了以铍箔为阴极材料, 采用单次分子镀流程制备出厚度为 1.5 mg/cm² 的 Sm 靶和 Eu 靶, 确定最佳工艺条件为: 调节镀液 pH 值在 2—3, 控制反应中电流密度为 3.8 mA/cm², 两极间距 3 cm, 分子镀时间 1 h。

(2) 实验中采用恒电流法, 在分子镀前将有机介质与原始溶液混合均匀, 使得整个实验过程反应平稳, 易于控制。所得 Sm 靶层表面均匀、牢固, 满足实验要求。

(3) 在实验过程中, 采用分光光度法测量了分子镀沉积效率, 避免了靶层上物质形态不明所带来的困难, 较重量法更为准确。

参考文献 (References):

- [1] Eberhardt K, Schädel M, Schimpf E, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2004, **A521**: 208.
- [2] Luo X H, Xu G J. Atomic Energy Science and Technology, 1989, **23**(1): 82 (in Chinese).
(罗兴华, 许国基. 原子能科学技术, 1989, **23**(1): 82.)
- [3] Anmann D C, Mullen G. Nucl Instr and Meth, 1974, **A115**: 75.
- [4] Qin Zhi, Guo Junsheng, Gan Zaiguo. Applied Radiation and Isotopes, 2001, **54**: 741.
- [5] Liu W H, Liu P Y. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2005, **21**(3): 89 (in Chinese).
(刘文华, 刘鹏宇. 分析试验室, 2005, **21**(3): 89.)

Preparation of Sm and Eu Thick Targets by Using One Cycle Molecular Plating Method*

ZHANG Li-na¹⁾, QIN Zhi, WU Xiao-lei, DING Hua-jie, LIN Mao-sheng,

BAI Jing, FAN Fang-li, MA Jian, LEI Fu-an, GUO Jun-sheng

(Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Study on the chemical properties of Super Heavy Elements (SHE) is one of the most important research aspects in nuclear chemistry. In order to study the chemical properties of SHE (Rf and Db), we can use the heavy ion beam of ²²Ne to bombard the thick targets of Sm and Eu to prepare the isotopes of Hf and Ta and then do model experiments. Therefore, preparation of uniform, stable and thick targets of Sm and Eu is the key for the research.

* Received date: 13 Jun. 2007; Revised date: 16 Jul. 2007

* Foundation item: National Natural Science Foundation of China(10575122)

1) E-mail: zhanglina@impcas.ac.cn

In this paper, the preparation process of thick targets of Sm and Eu from the isopropyl alcohol and nitric acid system was studied by using one cycle molecular plating method. Under the conditions that the current density was 3.8 mA/cm^2 , the distance between the two poles was 3 cm and the deposition lasted 1 h, the best results that the deposition yield was above 95% and the thickness of Sm and Eu targets was 1.6 and 1.5 mg/cm^2 respectively which were determined by spectrophotometry were obtained.

Key words: molecular plating; preparation; rare earth element; thick target; spectrophotometry determination