

文章编号:0253-9950(2007)04-0210-06

脉冲分子镀制备铀靶方法研究

杨春莉, 苏树新, 张生栋

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:采用脉冲电沉积方法,以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)体系为电镀介质,研究了电极距离、溶剂 DMF 的体积、沉积时间、铀的质量浓度、阴极材料等对镀层性能和铀沉积率的影响,得到在 DMF 中脉冲分子镀铀的最佳条件,制备得到的靶面平整、牢固。用扫描电镜分析了铀靶的形貌和组成,采用测厚仪分析了铀靶厚度的均匀性。结果表明,在脉冲电沉积中,铀是非均匀沉积,靶面密度为 0.2~2.0 mg/cm²。

关键词: 脉冲分子镀; DMF; 均匀性; 铀靶

中图分类号: TG174.441 文献标识码: A

Preparation of Uranium Target by Pulse Molecular Plating

YANG Chun-li, SU Shu-xin, ZHANG Sheng-dong

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: Preparation of uniform and adherent uranium target by pulse molecular plating technique from *N,N*-dimethylformamide(DMF) is described. To determine the optimum conditions for the deposition of uranium, the parameters influencing the quality of the layers and the deposition yield were investigated, such as distance between the electrodes, mass concentration of uranium, deposition time and cathode material. The composition and morphological structure of the targets were characterized by scanning electron microscope. The uniformity was measured by thickness gauge. The results show that uranium is deposited non-uniformly and the thickness of the target is 0.2-2.0 mg/cm².

Key words: pulse molecular plating; DMF; uniformity; uranium target

近年来,为了研究超重元素的化学行为,铜系元素常作为靶用来合成多种超重元素的丰中子同位素^[1-2]。由于这些超重核素的生成截面较低,需要提高靶面上的束流密度来减少束流辐照时间和提高产额。束流密度的增加对靶的均匀性、牢固度、抗辐射性和热稳定性等都提出了更高的要求。并且为了提高丰中子同位素的产额,还需要进一步的提高靶厚。目前,分子镀技术^[1-7]是被国内外

广泛采用的制备较高质量铜系元素源、靶的技术。分子镀以有机溶剂代替水相进行电镀,可在底衬材料上制备均匀、牢固的镀层,并能在较短的时间内获得定量或半定量的沉积。然而,传统的分子镀均使用直流电源,直流分子镀制备的源、靶具有内应力大、易开裂、沉积厚度有限(厚度上限一般在 1 mg/cm² 以内)等缺陷,已不能满足目前核化学领域制靶的需要。为了克服传统直流电沉积方

法的不利因素,本工作拟采用脉冲电沉积技术,制备厚度和牢固度更高的钢系元素靶。

1 脉冲电沉积制靶(源)的原理

脉冲电沉积是国外 70 年代发展起来的一种新型技术^[8],作为一种镀层质量槽外控制技术,其本质仍是一种直流电沉积。该技术通过改进电源产生的波形并控制沉积参数的途径来提高沉积层质量。典型的方波脉冲电流示意图示于图 1。

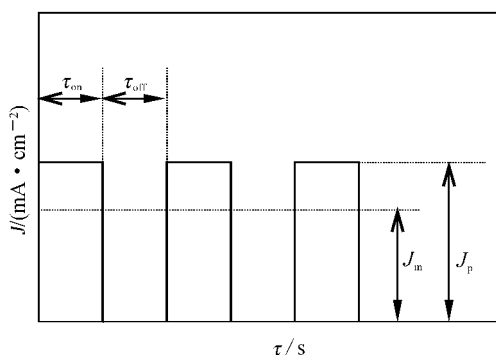


图 1 方波脉冲电流示意图

Fig. 1 Diagram of square wave pulse current

τ_{on} ——导通时间(On time),

τ_{off} ——关断时间(Off time),

J_m ——平均电流密度(Average current density),

J_p ——峰值电流密度(Peak current density)

各脉冲参数间的关系如下式所示:

$$f = \frac{1}{\tau_{\text{on}} + \tau_{\text{off}}},$$

$$R = \frac{\tau_{\text{on}}}{\tau_{\text{on}} + \tau_{\text{off}}} \times 100\%.$$

$$J_p = \frac{J_m}{R}.$$

式中, f 为频率,Hz; R 为占空比,%。

脉冲电镀具有直流电镀所不具备的优点:可提高电流效率,使镀层结晶紧密,纯度、均匀性更好,镀层外观更平整牢固。脉冲电沉积技术在贵金属、合金^[9-11]、多层金属、非晶态合金等物质的沉积方面,性能均优于直流电沉积,尤其是贵金属,因此被广泛应用于工业生产中。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

2.1.1 试剂 制靶料液的质量浓度为 20.49, 24.20 g/L,分别为国防科工委放射性一级计量站

提供和自制;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),偶氮肿Ⅲ(质量分数为 0.5%)、丙酮,分析纯,北京化学试剂公司;工作标准储备液,自制,铀的质量浓度为 57.84 mg/L。

2.1.2 仪器 PL-100 型脉冲直流电源, $f=0\sim 2\ 000$ Hz, $R=0\sim 100\%$, $U=0\sim 110$ V, $J_m=0\sim 100$ mA,中国原子能科学研究院自制;电镀槽及装置,中国原子能科学研究院自制;BP211D 型电子天平,德国赛多利斯公司,感量 0.01 mg;UV-120-02 型紫外分光光度计,日本岛津公司;JMS-6360 型扫描电镜,日本电子株式会社;FJ414 低本底 α 闪烁探头,FH463A 型自动定标器,北京核仪器厂;MPOR 型涡流测厚仪,德国 Fischer 公司。

2.2 实验方法

2.2.1 阴极材料表面处理 阴极材料采用 $\phi 30$ mm 的不锈钢片,用金相砂纸打磨至镜面,用丙酮浸泡过的棉球擦拭,除去油污,干燥后备用。

2.2.2 铀的脉冲电镀 准确称取约 100 mg 的制源料液置于 10 mL 烧杯中,在红外灯下烘干,用 10 mL DMF 充分溶解,得到所需电镀液。将处理好的阴极不锈钢片装至电沉积槽底部,旋紧底座。将电镀液转入电镀槽,以螺旋状的 $\phi 1$ mm 铂金丝作阳极,抛光处理后的不锈钢片作阴极,调节阴阳极间距为 10 mm,脉冲电源电压为 110 V, $f=800$ Hz, $R=10\%$,开启电源,阴极转速为 60 r/min。

电镀开始时,电流密度为 20 mA/cm²,随着沉积的进行,电流密度以较快的速度逐渐下降,5 min 后为 4~5 mA/cm²,并保持稳定。30 min 后关闭电源,停止电镀,移走阳极并倒出残液,用 DMF 洗涤阳极,冲洗槽壁,洗涤液合并入残液。小心取下阴极不锈钢片,用 DMF 冲洗靶面,洗涤液合并到残液里,将所制靶子放置并晾干。干燥后观察,靶面上有致密的黄色镀层。

将沉积残液转移至容量瓶中用去离子水定容。以试剂空白为参比,偶氮肿Ⅲ为显色剂,用分光光度法测量吸光度,由工作曲线得出残液中残余的铀质量,计算沉积率(Y)。

$$Y = (m(U)_0 - m(U))/m(U)_0 \times 100\%.$$

2.2.3 铀靶的性能测试 以测厚仪测试铀镀层的厚度均匀性;用扫描电镜(SEM/EDXRF)观察镀层表面形貌特征并定性分析铀靶的主要成分。

3 结果和讨论

3.1 沉积率的影响因素

以不锈钢片为阴极,螺旋状白金丝为阳极,搅拌速度为 60 r/min,溶剂 DMF 体积为 10 mL, $f=800$ Hz, $R=10\%$, $U=110$ V。沉积完毕测量残液中铀的质量,计算沉积率并考察影响沉积率的因素。

3.1.1 电镀时间对沉积率的影响 用制备的 $\rho(U)=0.4$ g/L 的电镀液进行脉冲电镀实验,电镀时间(t)对沉积率(Y)的影响示于图 2。由图 2 可看出,电镀开始的 5 min 内沉积率即可超过 70%,10 min 后达到 80%,之后沉积率稳定上升,30 min 后继续增加电镀时间沉积率提高有限。30 min 的沉积率比 60 min 的沉积率仅低 2%~3%,因此选择 30 min 为脉冲电镀时间。

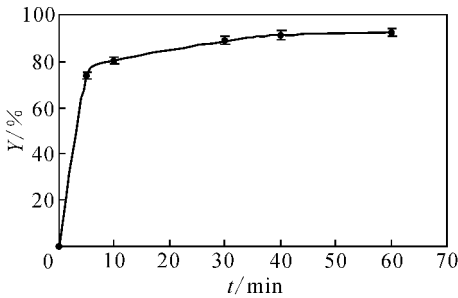


图 2 电镀时间对沉积率的影响

Fig. 2 Effect of deposition time on the deposition yield

3.1.2 铀的初始质量浓度对沉积率的影响 配制不同质量浓度的铀电镀液,选择 30 min 为脉冲电镀时间进行脉冲电镀实验。电镀液中铀的初始质量浓度($\rho(U)_0$)对沉积率(Y)和靶面密度(b)的影响示于图 3。由图 3 看出, Y 随着 $\rho(U)_0$ 的增加不断下降,表明当镀层厚度达到一定值时,继续增加体系浓度只能使沉积率下降。其原因主要是镀层增厚导致阴极电阻增大,不利于沉积的进行。而随着体系浓度增加,靶面密度也随之升高, $\rho(U)_0$ 低于 1.1 g/L 时靶面密度上升较快,之后缓慢增加,说明随着靶面密度的增加,沉积越来越困难,厚度对沉积过程起阻碍作用。当 $\rho(U)_0$ 大于 4 g/L 时,靶面密度达到 1.186 mg/cm²,此时沉积率已经很低。因此,制备靶面密度低于 1 mg/cm² 的靶时, $\rho(U)_0$ 为 1~2 g/L 比较适宜。

3.1.3 溶剂的体积对沉积率的影响 固定

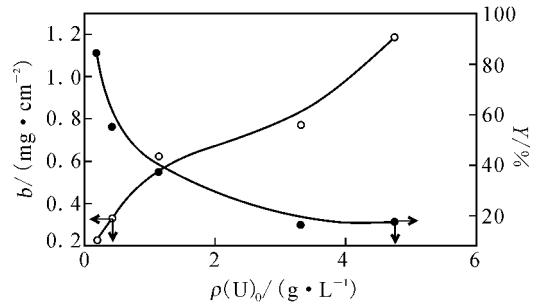


图 3 铀的初始质量浓度对沉积率和靶面密度的影响

Fig. 3 Effect of the initial mass concentration and target density of U on the deposition yield

$\rho(U)_0$, 沉积时间为 30 min,考察 DMF 的体积($V(\text{DMF})$)对沉积率的影响,结果示于图 4。由图 4 可以看出,沉积率随 $V(\text{DMF})$ 的增加先增后减,在 $V(\text{DMF})=8\sim 12$ mL 变化不大,在 $V(\text{DMF})=10$ mL 时达到峰值,故选择溶剂 DMF 的体积为 10 mL。

3.1.4 电极距离对沉积率的影响 固定其他条件,变化电极距离,考察电极距离(d)对沉积率的影响,结果示于图 5。由图 5 可看出,电极距离为 5 mm 时,铀的沉积率最大,但电极距离小于 10 mm 时,电流密度过大,导致镀液温度升高,极距调整的操作难度增大,并且电极距离过小容易发生两极接触,因此选择 10 mm 较适宜。

3.1.5 阴极材料对沉积率的影响 选择何种材料作衬底,主要取决于测试目的和适用场合的要求。考察了铝、铜、不锈钢作为阴极时对沉积率的影响,列于表 1。由表 1 可看出,在相同条件下不同阴极材料对沉积率有一定影响,以铜为阴极的沉积率最高,但为了更利于观察沉积效果,本实验选择不锈钢作为脉冲电镀阴极材料。

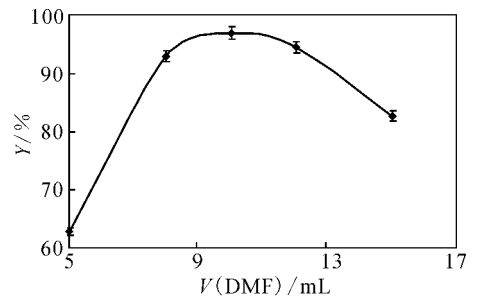


图 4 DMF 的体积对沉积率的影响

Fig. 4 Effect of the volume of DMF on the deposition yield

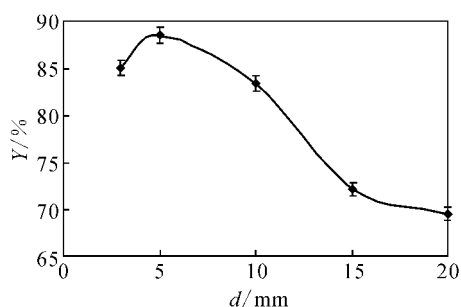


图 5 电极距离对沉积率的影响

Fig. 5 Effect of the distance between the electrodes on the deposition yield

表 1 阴极材料对沉积率的影响

Table 1 Effect of the cathode materials on the deposition yield

阴极材料 (Cathode materials)	m_0/mg	m/mg	$Y/\%$	$b/(\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2})$
铝(Aluminum)	2.607	0.526	79.8	0.424
不锈钢(Stainless steel)	2.638	0.327	87.6	0.471
铜(Copper)	2.521	0.130	94.8	0.487

综上, DMF 体系中脉冲电镀铀靶的选定条件如下:阳极采用螺旋状 $\phi 1 \text{ mm}$ 铂金线圈;电流密度为 $1 \sim 5 \text{ mA}/\text{cm}^2$;频率 $f = 800 \text{ Hz}$; $R = 10\%$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\rho(U)_0 = 0.2 \sim 5.0 \text{ g}/\text{L}$; $V(\text{DMF}) = 10 \text{ mL}$;阴极采用 $\phi 30 \text{ mm}$ 抛光不锈钢片;极距 $d = 10 \text{ mm}$; $t = 30 \text{ min}$ 。在该条件下制得铀靶的靶面密度最高达 $1.186 \text{ mg}/\text{cm}^2$,沉积率最高达到 97% ,靶面外观平整、牢固。

3.2 镀层的表征

对铀靶的镀层进行了表征分析,包括镀层厚度和均匀性的分析、镀层表面观察和成分定性分析。

3.2.1 镀层厚度均匀性测试 适用于重离子加速器的钢系靶,不仅要求具有足够的靶面密度和牢固度,经得起强流重离子束的冲击,而且要求尽可能均匀,以减小辐照时束流能量损失的不均匀性;在 α 能谱测量时,也要求源具有很高的均匀性,以减少反散射和自吸收对测试的影响和校正难度。因此,表面均匀性是衡量放射性源、靶好坏的一项重要指标。

(1) 薄靶的厚度均匀性分析。制备一个薄靶,靶面密度为 $0.227 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。在薄靶的中心和

随机选取的 4 个位置测量厚度,结果列入表 2。然后取直径约 $\phi 5 \text{ mm}$ 的区域,随机取点测量镀层厚度(l),为了避免测厚仪的边缘效应,尽量选取靠近中心的点测量,示于图 6,7。由图 6,7 可以看出,在随机选择的各个小区域内,厚度分布是均匀的,但在各区域之间,厚度还存在差异。总体厚度相对标准偏差达到 39% ,表明该靶的厚度整体分布不均。

表 2 薄靶区域的测厚结果

Table 2 Regional thickness for the thin target

区域(Region)	$\bar{l}/\mu\text{m}$	$s/\mu\text{m}$	$s_r/\%$
中心(Center)	3.1	0.6	19
区域 1(Region 1)	4.2	0.3	7
区域 2(Region 2)	1.3	0.1	10
区域 3(Region 3)	2.4	0.1	6
区域 4(Region 4)	2.9	0.7	24
	(2.8)	(1.0)	(39)

注(Note):括号内为总体取样的平均值(Data in bracket are the average values of total samples)

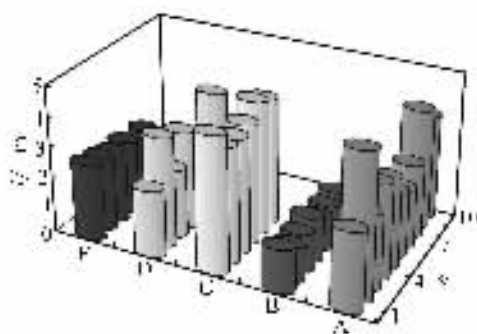


图 6 薄靶区域取点测厚分析立体图

Fig. 6 Stereogram of regional thickness for the thin target

A——中心(Center), B——区域 1(Region 1),
C——区域 2(Region 2), D——区域 3(Region 3),
E——区域 4(Region 4)

(2) 厚靶的厚度均匀性分析。制备一个厚靶,靶面密度为 $1.186 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。在厚靶中心约 $\phi 10 \text{ mm}$ 区域随机取点,在边缘 $\phi 20 \sim 30 \text{ mm}$ 区域随机取点,测量镀层厚度,结果示于图 7。A 为靶中心约 $\phi 10 \text{ mm}$ 区域取点测厚结果, B 为边缘 $\phi 20 \sim 30 \text{ mm}$ 区域取点测厚结果。由图 7 可知,在中心 $\phi 10 \text{ mm}$ 区域内厚度均值为 $7.4 \mu\text{m}$,如点

A 所示, s_r 为 3%, 厚度是均匀的; 在 $\phi 20 \sim 30$ mm, 厚度明显降低, 均值约为 $2.4 \mu\text{m}$, s_r 为 47%, 但在边缘取点测量厚度时, 涡流测厚仪存在的边缘效应对测量精度有很大影响, 因此不能确定边缘厚度局部的均匀性。

由均匀性分析可知, 脉冲电沉积的铀靶整体质量分布是不均匀的, 薄靶与厚靶的质量分布特征有差异。薄靶整体分布的均匀性较差, 厚靶中央比边缘更厚, 可能是由于沉积过程中电力线在阴极中心的密度比边缘更高, 导致电流更大所致。无论薄厚, 靶子在同一径向距离的厚度水平相近。

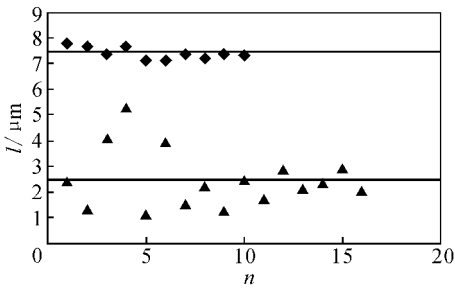


图 7 厚靶随机取点厚度分布

Fig. 7 Random thicknesses for the thick target

◆——A 区域(A region), ▲——B 区域(B region)

3.2.2 镀层表面形貌和组成分析 用扫描电镜 (SEM/EDXRF) 测量镀层表面形貌特征, 并定性分析了铀靶主要成分。铀靶的扫描电镜图示于图 8。由图 8 可以看到, 靶表面有裂纹, 这是由于镀层表面张力所致。对镀层裂缝的间隙进行成分定性扫描 (扫描位置用红色十字标示), 示于图 9。由图 9 可知, 铀谱峰很小, Fe, Cr, Mn, Ni 谱峰明

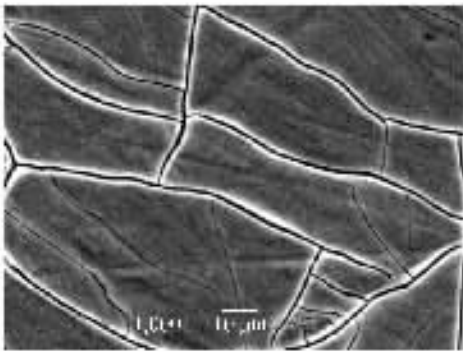


图 8 铀靶 SEM 图

Fig. 8 Picture of U target by scanning electron microscopy (SEM)

显, 说明裂纹深入不锈钢基体。铀靶镀层表面组成分析结果示于图 10, 铀峰明显, 说明平滑镀层中主元素为铀; Fe, Cr, Mn, Ni 谱峰均为不锈钢衬底的组成成分, 表明镀层较薄, X 射线穿透了镀层, 该铀靶的厚度应该不大于 $8 \mu\text{m}$ 。这与上述厚度仪分析结果基本吻合。

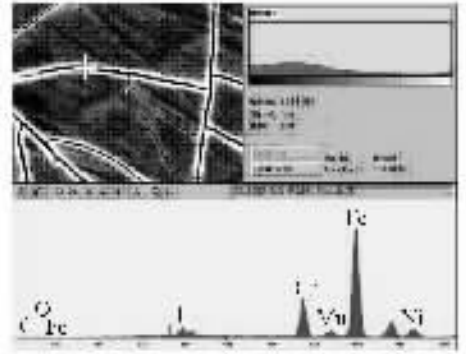


图 9 铀靶裂纹间隙的组成分析

Fig. 9 Composition analyses for the gap of U target

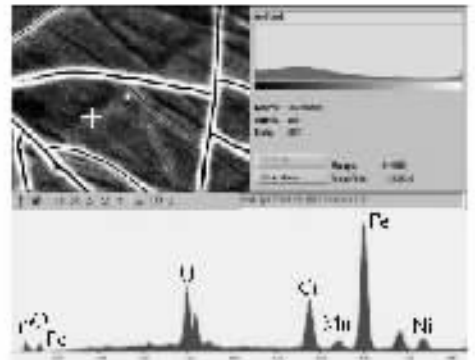


图 10 铀靶镀层表面组成分析

Fig. 10 Composition analysis for the surface of U target

4 结 论

(1) 应用脉冲电沉积技术与分子镀的结合, 在 DMF 体系中制备了铀靶, 证明了脉冲电沉积技术在制靶方面的可行性。与直流电镀相比, 此法简化了制备工序、操作简易, 所得铀靶的致密性得到很大提高。

(2) 通过实验确立了脉冲电镀铀的最佳工艺条件, 所得铀靶的镀层牢固, 表面光滑平整, 沉积率最高达到 97%, 靶面密度最大为 1.186

mg/cm²。

(3) 对制备的铀靶进行了初步表征, 结果表明, 脉冲分子镀制备的铀靶质量分布不均, 薄靶的厚度均匀性低于厚靶。

参考文献:

- [1] Evanst J E, Loughheed R W. The Use of Electrodeposition Method to Prepare Actinide Targets for Cross-Section Measurements and Accelerator Bombardments[J]. Nucl Instrum Methods, 1967, 102: 389.
- [2] Trautmann N. Preparation of Actinide Targets by Electrodeposition [J]. Nucl Instrum Methods, 1989, 102: 282.
- [3] Rudran K A. Comparative Study of Electrodeposition of Actinides From Aqueous Ammonium Sulphate and Isopropyl Alcohol: AERE-R-5987 [R]. England: Atomic Energy Research Establishment, Harwell, 1969, 59: 87.
- [4] Liu Shu-tian, Ban Ying, Sumiya Shui-chi, et al. Simultaneous Electrodeposition of Actinides[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1988, 121(1): 167-174.
- [5] Talvitie N A. Electrodeposition of Actinides for Alpha Spectrometric Determination[J]. Anal Chem, 1972, 44(2): 280-283.
- [6] Aumann D C, Mullen G. Preparation of Targets of Ca, Ba, Fe, La, Pb, Tl, Bi, and U by Electrodeposition From Organic Solution[J]. Nucl Instrum Methods, 1974, 115: 75-81.
- [7] Mullen G, Aumann D C. Preparation of Targets of Np, Pu, Am, Cm, and Cf by Electrodeposition From Organic Solution[J]. Nucl Instrum Methods, 1975, 128: 425-428.
- [8] 向国朴. 脉冲电镀发展概况[J]. 电镀与涂饰, 2000, 19(4): 43-47.
- [9] 谷历文, 刘冠昆, 董叶翔, 等. DMF 中脉冲电沉积 Nd-Co 合金膜[J]. 材料保护, 1998, 31(8): 8-10.
- [10] 苟 劲, 徐 红, 谷历文. DMF 中电沉积制备 Yb-Co 合金膜[J]. 材料保护, 2000, 33(11): 13-14.
- [11] 谷历文, 刘冠昆, 董叶翔, 等. DMF 中 Nd-Ni 合金膜的制备[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1998, 37(4): 112-114.