

文章编号: 0253-9950(2005)04-0198-05

因子分析技术在铀与 CO, O₂ 反应 俄歇分析中的运用

杨江荣, 蒋春丽, 陆 雷, 肖 红, 汪小琳

中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

摘要:运用因子分析技术和 Multipak 软件中的 TFA 功能对铀分别在 CO 和 O₂ 气氛中的俄歇谱进行了处理。分析表明, 因子分析方法能有效地解决 C(KLL) 和 U(LMM) 俄歇峰中的重峰问题, 并能从原始数据中剥离出纯组元; 同时还清楚地表明, 铀与 CO 在 300 °C 作用 1 h 后, 在其表面形成了铀的碳化物(或碳氧化物); 对铀在低压氧气中的氧化反应, 用因子分析技术获得了金属态和氧化态的铀元素随氧气暴露剂量的变化情况, 清楚地显示了氧化膜生长的 3 个阶段。

关键词: 铀; CO; O₂; 因子分析; 俄歇

中图分类号: O614.62 **文献标识码:** A

因子分析是一种多元统计分析方法, 由于在解决多变量问题时具有显著的优点而被广泛运用于解决化学问题, 如对色谱、质谱、核磁等光谱数据的处理^[1,2]。因子分析可以对待测体系进行定性和定量分析。通过因子分析, 可以确定影响一特定数据矩阵的因子数, 即研究和分析复杂的或是数量庞大的测量数据, 确定影响这些数据的因子数, 获得对测量数据定性和定量的解释。俄歇线形包含了许多化学信息^[3,4]。因此, 在研究金属和合金的表面及界面反应时, 通常运用线形的变化或者峰位的移动来研究元素化学态的变化。但是在有些情况下, 从定量分析上很难分离出这些化学信息。这是由于不同元素或不同化学态的同一种元素的俄歇峰具有重峰现象^[5]。例如, 在俄歇谱中, 在 0 ~ 1 000 eV 范围内, Na 的 KLL 峰, Zn 和 Ga 的 LMM 峰, Eu, Gd, Ho, Yb, Lu, Hf, Ta 和 W 的 MNN 峰都有不同程度的重峰现象。为了解决这种重峰问题, 目前在俄歇分析中, 主要运用最小二乘法, 即首先确定组元, 测量的俄歇谱是由这些纯组元线性组合而成, 通过最小二乘法线性拟合确定不同组元在俄歇谱所占的权重^[6]。但这种方法对噪音的影响不敏感。因子分析方法在界面研究及谱峰分离方面已有运用实

例^[7], 并被认为是一种解决未知体系非常有效的方法。本文将因子分析技术运用于铀与 CO 的相互作用、铀与低压氧的表面反应, 以获得一些有价值的信息。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

在本实验中所用的材料为低碳贫铀。俄歇电子能谱仪(AES)采用 PHF650 型扫描俄歇电子探针(SAM), 其电子枪发射电子束的能量为 3 keV, 束流为 100 nA。电子枪激发的俄歇电子经双通道筒镜分析器(CMA)分析。氦离子枪溅射时, 其离子束能量为 4 keV。AES 数据均在室温下获得。在样品进入分析室之前, 先用砂纸分级打磨至 900[#], 然后用超声波清洗, 吹干并送入真空室。

1.2 实验方法

铀与 CO 的反应: 将样品加热至 300 °C, 然后用氦离子枪溅射样品表面, 直至探测不到氧和碳元素。将本底真空抽至 0.2 μPa 后, 用微漏阀向主真空室充入 CO 气体(99.95%), 使系统真空维持在 2.0 mPa, 并恒温 1 h, 待温度降至室温后再进行元素的深度剖析。

收稿日期: 2005-03-10; 修订日期: 2005-09-25

作者简介: 杨江荣(1970—), 男, 四川广安人, 在读博士生, 高级工程师, 从事表面分析及核材料研究。

铀与 O₂ 的反应:室温下将样品表面溅射干净,然后向真空室中充入微量的氧气(氧气分压为 3.0 μPa),并收取俄歇谱。

2 结果和讨论

2.1 因子分析数学处理原理

因子分析技术的目的是确定体系的独立因子数,然后从获得的数据中分离出有用的数据,并去除外界因素的影响。

因子分析的主要操作示意图示于图 1。从图 1 中可知,在进行因子分析之前要有原始数据矩阵。从原始数据通过矩阵乘法得到协方差矩阵 [Z]。协方差矩阵 [Z] 由原始数据阵的转置左乘原始数据阵构造,即

$$[Z] = [D]^T [D] \quad (1)$$

找到一个矩阵 [Q], 使 [Z] 对角化, 得到:

$$[Z][Q] = [Q][\Lambda] \quad (2)$$

式中, [Q] 是特征矢量矩阵, [Λ] 为特征值矩阵。Q_j 是矩阵 [Q] 的第 j 列。这些列构成一个相互正交集, 这些正交集通常被归一化, 形成一正交归一集, 因此, [Q]⁻¹ = [Q]^T。

如果令 [U] = [D][Q], 则 [D] = [U][Q]^T。根据矩阵乘积的定义, [D] = [R][C]。

则可得到:

$$[U] = [R] \quad (3)$$

$$[Q]^T = [C] \quad (4)$$

得到矩阵 [R], [C] 后, 便可复原数据矩阵, 这就完成了短路复原的过程。

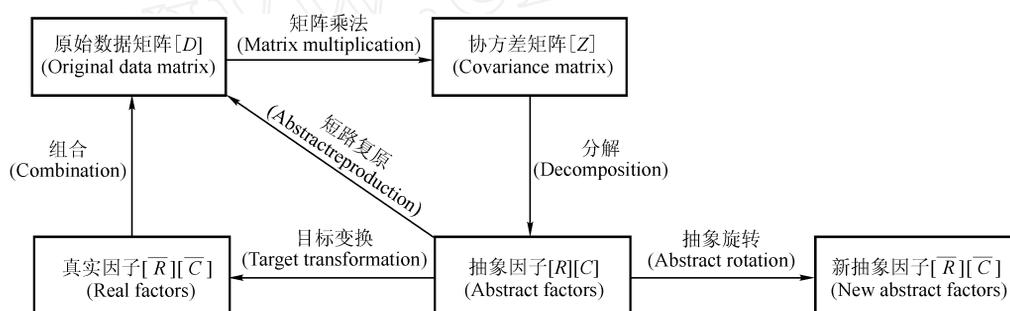


图 1 因子分析的主要操作示意图

Fig. 1 Scheme of key steps in factor analysis

因子分析的一个初衷是用最少的特征向量在误差范围内复原数据。事实上, 实验误差的不可避免, 对协方差矩阵 [Z] 的分解总是产生与 [Z] 的阶数相同的特征向量和特征值。因此就要进行目标变换, 获得真实因子的 [R], [C], 然后再进行数据复原, 具体步骤在文献 [8] 中已有说明, 此处不再赘述。

2.2 铀与 CO 反应

金属铀的活性很高, 易与其它氧化性的气体反应而受到氧化腐蚀。已有研究表明, CO 能钝化金属铀表面, 从而一定程度地提高铀的抗腐蚀能力^[9]。U 和 C 元素在 10 ~ 400 eV 内的标准俄歇谱示于图 2。从图 2 看出, 金属铀的 LMM 俄歇峰与 C 的 KLL 俄歇峰在 200 ~ 300 eV 范围内有严重的重叠现象, 这给碳元素的定量分析带来很大的困难。俄歇沿深度方向的浓度分布一般只能提供元素的分布情况, 而对不同化学态的同种元素沿深度方向的分布无能为力, 而因子分析技

术在这方面却有很大的优势。

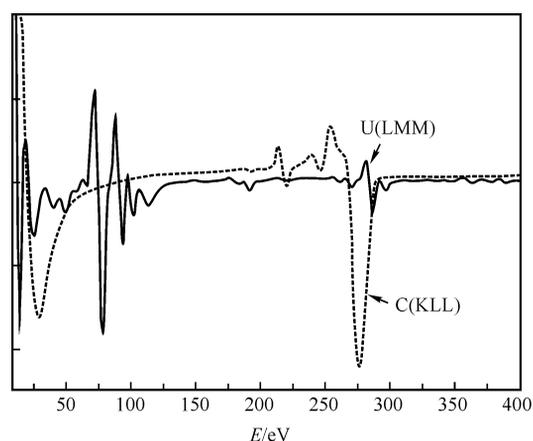


图 2 U 和 C 元素在 10 ~ 400 eV 范围内的标准俄歇谱

Fig. 2 Standard Auger spectra for U and C in the range of 10 ~ 400 eV

清洁的金属铀表面在 CO 气氛中(CO 分压为 2.0 mPa, 温度为 300) 静态浸泡 60 min 后的各元素的深度剖析图示于图 3。从图 3 可知, 在样品的外表面 C 元素的浓度相对较高, 而 O 元素的浓度则相对较低。随溅射时间的延长, C 元素的深度下降, 最后达到一定值。通过对俄歇谱分析, 在 C 深度分布曲线上的浓度实际是铀的俄歇峰与碳的俄歇峰产生重峰的结果, 因而平台阶段的浓度不是 C 的实际浓度。

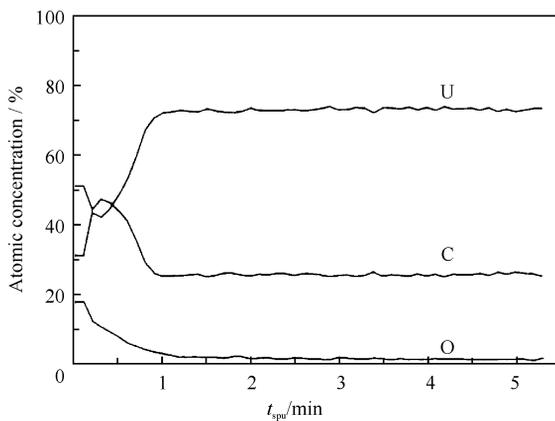


图 3 U, C 和 O 元素的深度剖析

Fig. 3 Depth profile of U, C and O

根据 C 元素在深度剖析过程中的谱峰变化, 本文从 C 元素深度剖析中选取了 13 个点, 每个点对应一个 C 的俄歇谱, 将这 13 点对应的 C 元素的俄歇谱数据列成矩阵形式, 形成一个 $D_n \times 13$ 矩阵, 其中 n 为 C 元素能量窗口中的点数。通过因子分析发现, 协方差矩阵 ($Z_{13} \times 13$) 中的 13 个特征

值列入表 1, 这说明数据中包含误差。前 3 个特征值比较大, 这表明在 C 元素深度剖析曲线中至少有 3 个组成成分。第 4、第 5 种成分可能存在, 但在 95% 置信度的情况下, 它们可以忽略不计。图 4 为表 1 中前五个特征值所对应的特征向量。从图 4 中可知, 前 3 个向量很像组元的深度剖析图, 但与实际情况不是一一对应的关系。第 4 个向量在图中分布比较散, 但也像一个深度剖析曲线, 这可能是离子束效应的影响造成的。第 5 个向量的点分布非常散, 这是由于数据包含实验误差造成的。

表 1 协方差矩阵的特征值

Table 1 Eigenvalue of the covariance matrix

No.	特征值 (Eigenvalue)	No.	特征值 (Eigenvalue)
1	590 286.85	8	38.69
2	85 503.29	9	35.57
3	9 072.81	10	33.24
4	431.35	11	24.09
5	72.36	12	22.48
6	59.16	13	15.62
7	44.69		

运用因子分析技术并结合 MULTIPACK 软件中提供的目标因子分析 (TFA) 功能对 C 的深度剖析曲线 (图 3) 进行分析, 经因子分析后的 C 深度剖析曲线示于图 5 中。从图 5 可知, 金属铀与 CO 相互作用后, 在表面产生了自由碳和铀的碳化物或铀的碳化合物。与图 3 中的 C 元素

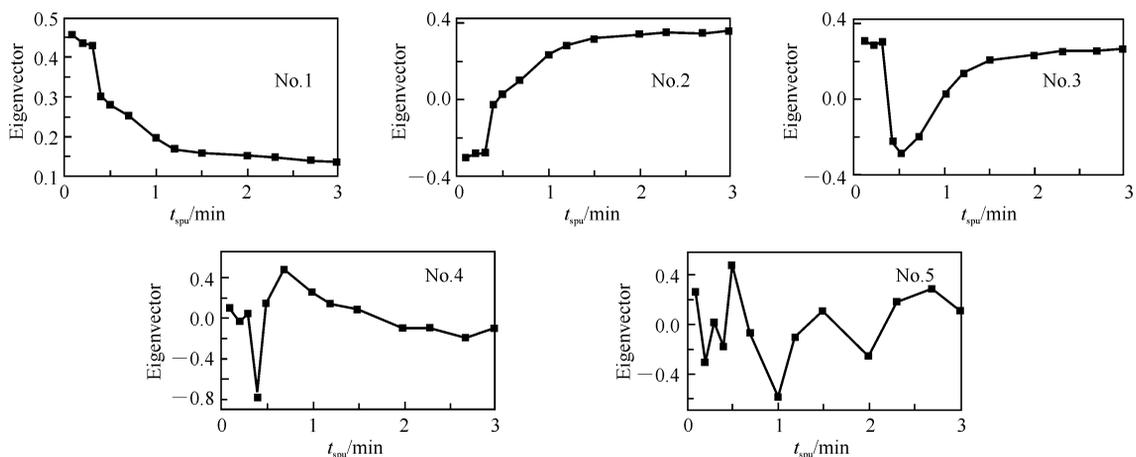


图 4 表 1 中前 5 个特征值对应的特征向量

Fig. 4 Vectors of the first five eigenvalues in table 1

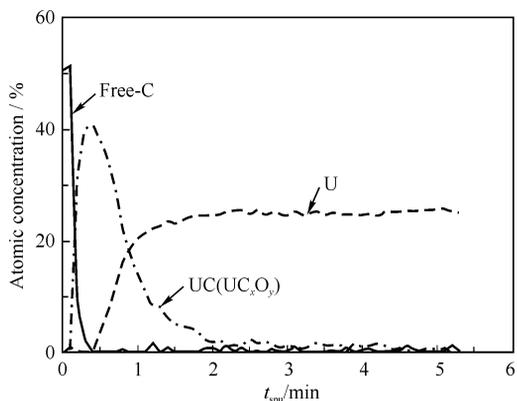


图 5 对图 3 中 C 曲线进行因子分析后的深度剖析

Fig. 5 Auger depth profile of the three components obtained by factor analysis of curve C in Fig. 3

的深度剖析图比较,图 5 更清楚地表达了不同化学态的碳元素的分布趋势。即在铀的表面形成了一层明显的富碳层,该富碳层对增强铀的抗腐蚀能力有积极作用。因子分析技术还能去除铀对 C 元素定量分析的影响。

2.3 铀与氧的反应

清洁的金属铀表面在氧气(氧气分压为 3.0 μPa)气氛中的原位氧化情况示于图 6。从图 6 可知,氧的俄歇谱强度随氧气量的增加而增加,最后基本保持不变。而 U 元素的 OPV (74 eV) 俄歇峰随氧气暴露剂量的增加而减小,最后趋于稳定。这是由于当铀表面形成氧化物时,来自基体的铀产生的俄歇电子强度随表面氧化层的厚度增加而呈指数衰减,即

$$I(U) = I(U) \exp(-x/\lambda)$$

式中, $I(U)$ 为清洁铀的俄歇峰强度, λ 为俄歇电子在氧化物中的有效逃逸深度, x 为氧化膜的厚度。

当铀与氧反应时,氧会优先在化学活性较高的位置吸附并形成氧化物的晶核,然后是晶核的长大,最后形成一片完整的氧化膜。氧化膜形成后,氧粒子只能通过扩散进入氧化膜的晶格,并扩散至氧化物与金属的界面处,与金属反应生成氧化膜。当氧化膜的厚度达到一定值时,即大于有效逃逸深度,从基体中产生的俄歇电子则不能脱离表面,因而收集的铀的俄歇电子是从氧化膜中产生的。U 和 O 元素的俄歇电子谱强度随暴露剂量的变化示于图 6。图 6 中的铀深度剖析图没有反应出铀的价态变化。另外,从图 6 可知,当氧

气的暴露剂量为 15 L 时,铀的俄歇峰强度趋于稳定,表明此时氧化膜的厚度生长至大于俄歇电子的逃逸深度,铀元素俄歇峰的强度来自氧化态的铀的俄歇电子。

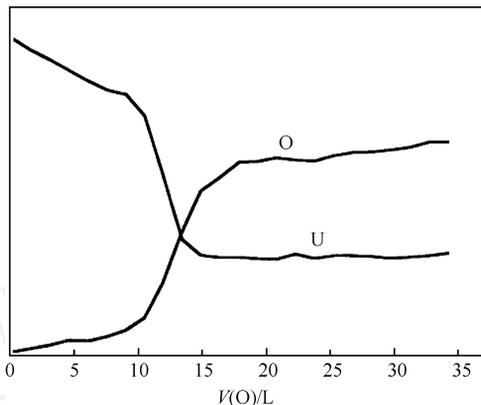


图 6 U 和 O 元素的俄歇谱强度随暴露剂量的变化
Fig. 6 Auger intensities of U and C as a function of oxygen exposure at 3.0 μPa of O₂

图 6 只示出了 U 元素随氧气剂量的变化情况,未能反应出金属态铀与氧化态铀随氧气剂量的变化趋势。通过对图 6 中 U 元素曲线进行因子分析,结果表明,其特征值在实验误差范围内有两个,说明原始的 U 元素曲线由两种不同的化学态合成。经过处理后金属态铀和氧化的铀的变化趋势示于图 7。图 7 清楚地表明,铀氧化膜的生长分为 3 个阶段,即化学吸附、岛状生长及小岛合并形成完整氧化膜^[10]。

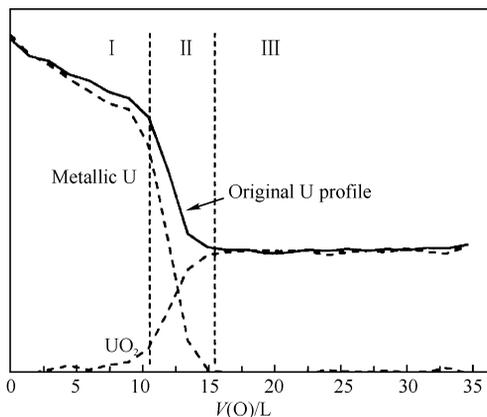


图 7 对图 6 中 U 曲线进行因子分析后的深度剖析
Fig. 7 Auger depth profile of the two components obtained by factor analysis of curve U in Fig. 6

3 结 论

因子分析技术对于处理谱峰重叠的俄歇谱是一种非常有效的方法。通过对谱峰数据的处理,不但可以获得表面及界面中不同化学态同一元素沿深度方向的浓度分布,而且还能去除噪音对谱峰的影响,从而提高俄歇分析的灵敏度。通过对清洁铀表面在 CO 气氛中真空原位处理后获得的俄歇数据进行因子分析,去除了铀峰的影响,更加明显地表明,在界面处有铀的碳化物形成;通过对铀氧化的俄歇谱数据进行因子分析,能清楚地表现不同化学态的铀随暴露剂量的变化趋势。

参考文献:

- [1] Malinowski E D, Matthew M. Qualitative and Quantitative Determination of Suspected Components in Mixtures by Target Transformation Factor Analysis of Their Mass Spectra [J]. *Anal Chem*, 1977, 49:284—287.
- [2] Kormos D W, Waugh J S. Abstract Factor Analysis of Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectra [J]. *Anal Chem*, 1983, 55:633—635.
- [3] Netzer F P. Auger Line Shape Analysis for Characterization of Molecular Surface Reaction Products [J]. *Appl Surf Sci*, 1981, 7:289—291.
- [4] Timmermans B, Vaeck N, Hubin A, et al. Chemical Effects in Auger Electron Spectra of Aluminium [J]. *Surf Interface Anal*, 2002, 34:356—359.
- [5] Davis L E, Macdonald N C, Palmberg P W, et al. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* [M]. Second Edition, Minnesota: Physical Electronics Industries Inc., 1976:69—253.
- [6] Asante J K O, Roos W D, Maritz M F. Quantification From Overlapping Auger Peak-to-Peak Heights [J]. *Surf Interface Anal*, 2001, 31:856—861.
- [7] Gaarenstroom S W. Application of Auger Line Shapes And Factor Analysis to Characterize a Metal-Ceramic Interface Reaction [J]. *J Vac Sci Technol*, 1982, 20:458—461.
- [8] Malinowski E R. *Factor Analysis in Chemistry* (2th ed) [M]. New York: Wiley-Interscience, 1980.
- [9] 杨江荣,白彬,陆雷,等. CO 钝化对金属在大气环境中氧化行为的影响 [J]. *工程材料*, 2003, 2(4): 3—7.
- [10] Sanz J M, Palacio C, Casa Y, et al. An AES Study of the Oxidation of Polycrystalline Zirconium at Room Temperature and Low Oxygen Pressures [J]. *Surf Interface Anal*, 1987, 10:177—183.

Application of Factor Analysis to AES Studies of Uranium Oxidation by CO and O₂

YANG Jiang-rong, JIANG Chun-li, LU Lei, XIAO Hong, WANG Xiao-lin

China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-71, Mianyang 621900, China

Abstract: The Auger spectra acquired from reaction of uranium with CO, or O₂ are mathematically treated with factor analysis with TFA (target factor analysis) function in MUL TIPA K software. The results show that FA (factor analysis) is very useful for separating out interferences in standard elemental profiles constructed from overlapping peaks (C_{KLL}, U_{LMM}) and can separate pure components from original Auger data. A thin UC(UC_xO_y, x + y = 1) layer is present on the surface after uranium sample is treated in CO atmosphere at 300 °C for 1 h, by using FA to Auger sputter depth profile of Carbon. Chemical state depth profiles of uranium and uranium oxide as a function of oxygen dose are present when FA is used to standard Auger sputter profile data from the Auger spectra of uranium, the chemical profile of uranium oxide clearly shows that three oxidation stages present when the oxide layer grows.

Key words: uranium; CO; O₂; factor analysis; AES