

铜导线短路熔痕的 XPS 研究

吴莹, 孟庆山, 王新明, 高伟, 邸曼

公安部沈阳消防研究所, 火灾现场勘验与物证鉴定公安部重点实验室, 辽宁 沈阳 110034

摘要 利用氩离子溅射对熔痕样品进行了深度刻蚀, 同时利用 Cu 的俄歇谱线和计算的俄歇参数值, 对不同环境形成的铜导线短路熔痕的物相及元素分布规律进行了分析。根据刻蚀时间可将一次短路熔痕表面膜层分为三部分, 即 C 含量迅速减少的近表面层; O 含量变化不大, C 含量逐渐消失且有 Cu_2O 相的中间层; 无 Cu_2O 相, O 含量显著减少的过渡层。而将二次短路熔痕表面膜层分为两部分: C 含量迅速减少的近表面层; 无 Cu_2O 相, C 和 O 量逐渐减少层。由此可见, 一次短路熔痕的表面膜层与基体分界明显, 有显著的过渡层, 而二次短路熔痕的表面膜层与基体分界不明显, 无过渡层。综上所述, 可以根据两种短路熔痕是否含有 Cu_2O 相以及定量分析结果来区分两种熔痕, 为判断火灾原因提供新的技术依据。

关键词 深度刻蚀; 光电子能谱; 俄歇参数; 短路熔痕

中图分类号: O434.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)05-1408-05

引言

随着科学技术的发展, 特别是超高真空技术和波谱技术的发展, X 射线光电子能谱(XPS)^[1-6], 作为一种极有效的表面化学分析技术, 得到了广泛的应用。但对于过渡金属, 如金属 Cu 和 Zn 等, 很难唯一指出元素及其化学价态。由于俄歇峰的能移比光电子峰大, 所以用俄歇峰探测过渡元素的化学价态有更大的灵敏度, 可弥补 XPS 分析中光电子峰的不足^[7-10]。

在建筑火灾现场中经常能够找到铜导线的短路熔痕有一次短路熔痕和二次短路熔痕^[11]。一次短路熔痕和二次短路熔痕均属于瞬间高温熔化, 具有熔化范围小、冷却速度快的特点, 但不同的是: 前者短路发生在正常环境条件下; 后者短路发生在火灾环境条件下。由于不同的环境产物参与了熔痕形成的全过程, 从而保留了区别一次短路熔痕及二次短路熔痕的特征。对于火灾发生后铜导线短路熔痕的分析, 虽然目前已有一些技术鉴定方法, 大多情况下能够得出准确的鉴定结论^[12-16], 但是, 对一些疑难火灾, 目前的技术鉴定方法, 只能判断火灾现场铜导线熔痕是在火灾的高温作用下形成还是在短路作用下形成的, 无法判断短路是火前形成还是火后形成, 这给准确认定火灾原因造成了极大的困难。而关于铜导线短路熔痕的物相分布及其特征元素的定量分析更是鲜见报道。

本文利用氩离子溅射对熔痕样品进行了深度刻蚀, 同时利用 Cu 的俄歇谱线和计算的俄歇参数值, 对不同环境下形成的短路熔痕的物相及元素分布规律进行了分析, 找出痕迹特征与环境的对应关系, 推断痕迹形成的性质, 即痕迹是在正常气氛下形成的还是在火灾作用下形成的, 为判断火灾原因提供新的技术依据。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

模拟实验采用了民用普通单股聚氯乙烯绝缘导线 BV, 芯线截面为 0.75 mm^2 , 每种条件下制备样品 10 组。

1.2 实验方法

(1) 制备一次短路熔痕: 在一个半密闭空间进行, 采用先通电再短接的方法, 将局部裸露的导线彼此接触。通电后, 接触点打弧短路, 形成熔痕。收集, 编号, 保存待用。

(2) 制备二次短路熔痕: 在一个半密闭空间进行, 将两根导线绞合后通电, 通电后用汽油喷灯加热导线, 导线绝缘层在高温火烧下熔化, 从而打弧短路, 形成熔痕, 制备过程中, 为模拟火灾现场气氛, 同时放入一些导线及可燃性物质, 将其引燃产生烟雾。收集, 编号, 保存待用。

1.3 分析方法

为了得到样品内部的化学成分、原子的化合态等有关信

收稿日期: 2009-05-06, 修订日期: 2009-08-08

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2006BAK06B04), 公安部重点研究计划项目(2009ZDYJSYXF207)和公安部应用创新项目(2008YYCXXS152)资助

作者简介: 吴莹, 女, 1978年生, 公安部沈阳消防研究所助理研究员 e-mail: yingw78@sina.com

息,用 X 射线光电子能谱(XPS)分析样品组成随刻蚀深度的变化。所用仪器为美国 Thermo VG 公司生产的 ESCAL-AB250 多功能电子能谱仪。激发源 X 光为 AlK_α ($h\nu=1, 486.6 \text{ eV}$), 功率 300 W。用 Ar^+ 离子枪对样品逐层剥离, Ar^+ 能量 2 keV, 束流 $2 \mu\text{A}$, 对应的 Ar^+ 刻蚀速率约 $0.2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$, 进行 XPS 深度刻蚀。进行 XPS 分析前,用超声波清洗机,酒精和丙酮清洗导线。待溶剂干燥后,将熔珠从导线上取下,用导电胶将熔珠固定在样品托上,进行分析。

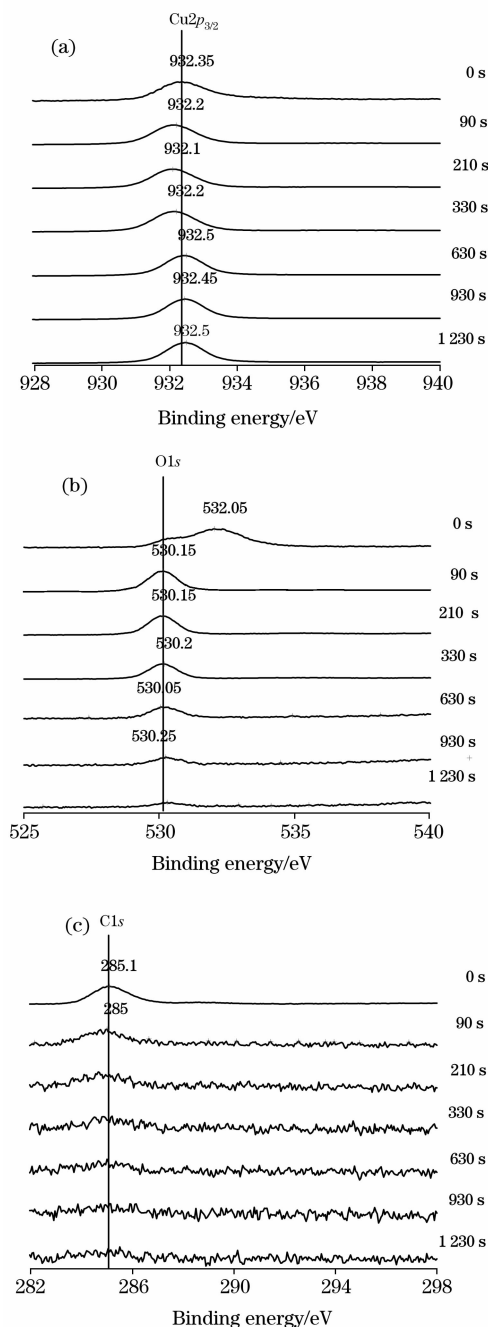


Fig. 1 $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$ and $\text{C } 1s$ XPS spectra for increasing sputtering time of sample A

2 测量及定量分析结果

图 1 和图 2 给出了具有代表性的一次短路熔痕样品(以下简称样品 A)和二次短路熔痕样品(以下简称样品 B)熔化部位的 $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$ 和 $\text{C } 1s$ 随刻蚀时间(深度)变化的 XPS 谱,图中每一谱线对应于不同刻蚀时间 t (深度 d)以及典型元素的深度分布图。

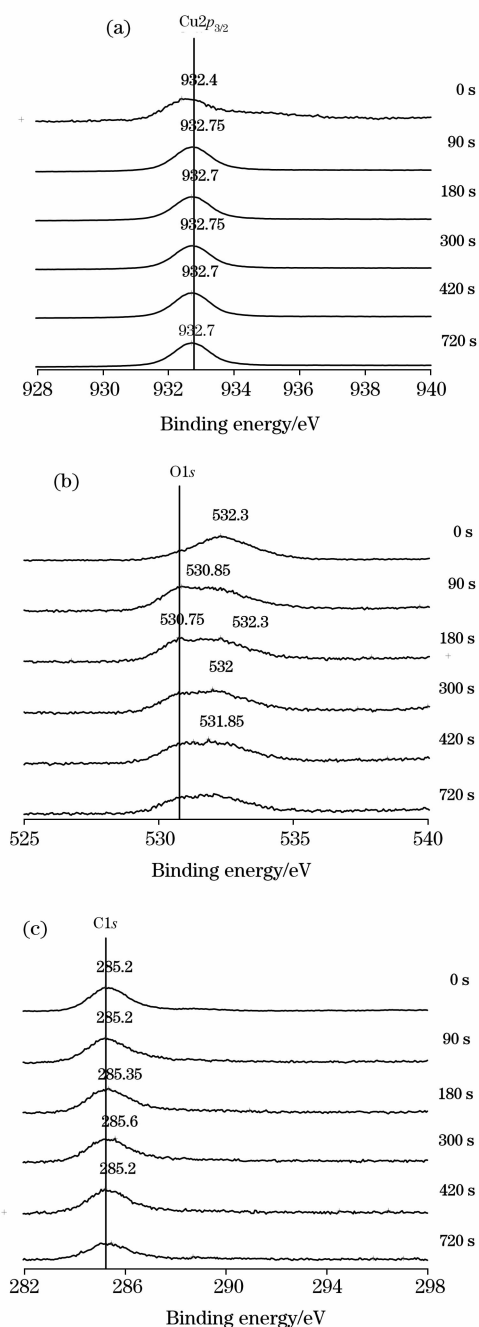


Fig. 2 $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{O } 1s$ and $\text{C } 1s$ XPS spectra for increasing sputtering time of sample B

2.1 $\text{Cu}^2 p_{3/2}$ 峰

图 1(a)的谱线刻蚀 90~1 230 s 各谱线都只出现单一的 $\text{Cu}^2 p_{3/2}$ 光电子峰, 峰位 932.2 eV, 误差为 ± 0.3 eV; 图 2(a)的谱线 90~720 s 也只出现单一的 $\text{Cu}^2 p_{3/2}$ 光电子峰, 峰位在 932.75 eV, 误差为 ± 0.05 eV。

2.2 $\text{O}(1s)$ 峰

图 1(b)表明, 样品 A 谱线刻蚀 90~1 230 s 各谱线都只出现单一的 $\text{O}(1s)$ 光电子峰, 峰位 530.15 eV, 误差为 ± 0.1 eV; 图 2(b)表明, 样品 B 的 90 s 谱线 $\text{O}(1s)$ 主峰峰位 530.85 eV, 在主峰低结合能方向上出现肩峰; 180 s 谱线 $\text{O}(1s)$ 主峰位于 530.75 eV, 在主峰高结合能方向上肩峰仍然存在, 位于 532.3 eV; 刻蚀 300 s 后, 主峰峰位 532 eV, 在主峰低结合能方向上出现肩峰; 随着刻蚀深度的增加, 主峰位置基本不变, 肩峰仍然存在, 并向高结合能方向移动。

2.3 $\text{C}(1s)$ 峰

由图 1(c)可见, 样品 A 各谱线均只出现单一的 $\text{C}(1s)$ 光电子峰, 峰位为 285 eV, 溅射 210 s 后, 主峰消失; 图 2(c)样品 B 285.2 eV (误差 ± 0.4 eV)。随着刻蚀深度的增加, 主峰强度逐渐缓慢降低。

2.4 X 射线激发的 Cu 俄歇峰

由图 3 和图 4 可见, 样品 A 90~330 s 的 $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ 峰

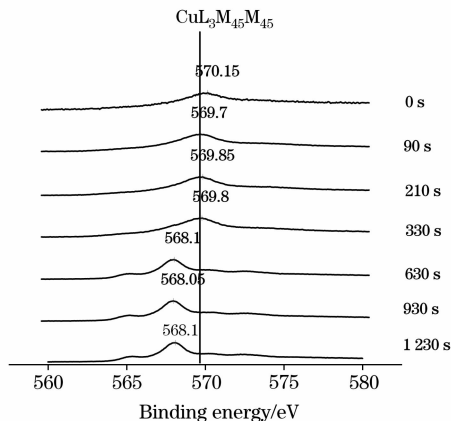


Fig. 3 Cu LMM X-ray induced spectra for increasing sputtering time of sample A

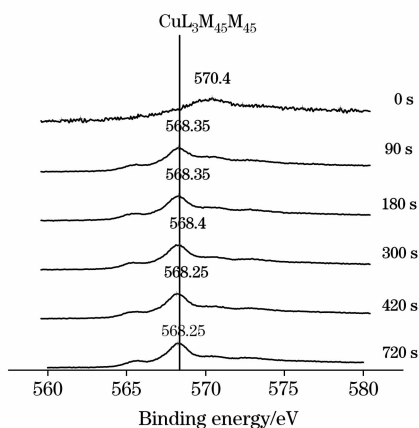


Fig. 4 Cu LMM X-ray induced spectra for increasing sputtering time of sample B

位结合能为 569.7 eV, 误差 ± 0.15 eV, 随着溅射时间的增加, $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ 峰位结合能为 568.1 eV, 误差为 ± 0.05 eV; 样品 B 90~720 s 的 $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ 峰位结合能为 568.35 eV, 误差为 ± 0.1 eV。

2.5 定量分析

由图 5 可见, 随着刻蚀时间的增加, 在近表面层(溅射时间 90~330 s), 样品 A 中的 O 含量先略升高(最高值为 27.8 at%), 随着溅射时间的增加, O 含量降低较快(2.9 at%)。C 含量随着刻蚀深度的增加, 快速显著降低, 在近表面层(溅射时间 90 s) C 含量从 70 at% 降到 6 at%, 随后降低的速率也很快, 从 6 at% 降到 1 at%。

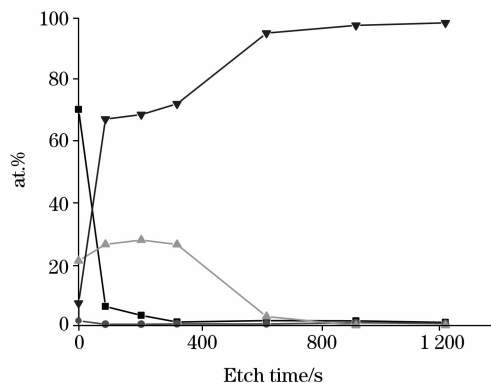


Fig. 5 XPS depth profiles of sample A

由图 6 可见, 随着刻蚀时间的增加, 样品 B 中的 O 含量(最高值为 20 at%)是逐渐降低的。随着刻蚀深度的增加, C 含量也逐渐降低。在近表面层(溅射时间 90 s) C 含量从 76 at% 降到 37 at%, 随后降低的速率变慢, 从 37 at% 降到 23 at%。

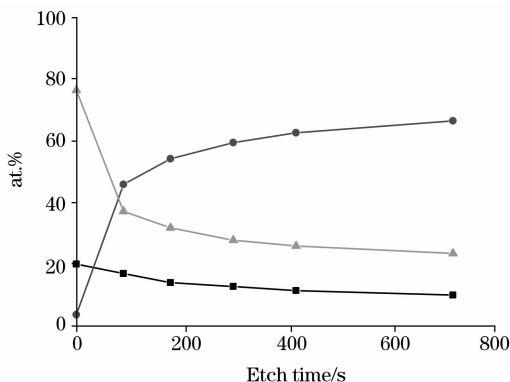


Fig. 6 XPS depth profiles of sample B

3 分析及讨论

3.1 $\text{O}(1s)$ 峰及其肩状结构的分析

从样品 B 90 s 的 $\text{O}(1s)$ 峰的谱图[图 2(b)], 可见 2 个强度相对较大的峰, 峰位分别为 530.85 和 532.3 eV, 其中结合能较低的峰对应于 Cu_2O 中的 $\text{O}(1s)$ (标准数据为 530.30 eV), 记为 $\text{O}_{\text{Cu}_2\text{O}}$; 结合能较高的峰对应的可能是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 中的 OH 或 H_2O 中的 $\text{O}(1s)$ (标准数据分别为 531.20,

533.20 eV), 记为 O_{OH} 。样品中这一肩状结构可能是二次短路过程中环境中的水分进入样品内部所致。因为氢存在于大多数燃料中, 包括组成木材、塑料或原油的复杂分子中都含有氢, 所以所有常见燃料在燃烧时都会产生大量水蒸气。

3.2 俄歇参数 α' 及相

通过以上的分析可知, 从 Cu^{2p} 谱可以排除 CuO 的存在, 但由于 Cu_2O 中 $Cu^{2p_{3/2}}$ 光电子峰与 Cu 的 $Cu^{2p_{3/2}}$ 光电子峰结合能值基本相同, 谱峰形状也极其相似, 无法判断是否有 Cu_2O 的存在。在 XPS 测量中, 同一电子能谱图上俄歇峰与光电子峰的能移方向相同, 且俄歇峰 $CuL_3M_{45}M_{45}$ 的能移比光电子峰 $Cu^{2p_{3/2}}$ 大。所以用 $CuL_3M_{45}M_{45}$ 峰探测 Cu 的化学价态有更大的灵敏度。

俄歇参数(α)通常定义为最尖锐的俄歇电子峰动能与最强光电子峰动能之差, 即 $\alpha = KE_A - KE_p = BE_p - BE_A$, BE_p 和 BE_A 分别为光电子和俄歇峰电子的结合能, 下角 P 和 A 分别代表光电子峰和俄歇峰。

因为 $KE_p = h\nu - BE_p$, 所以 $KE_A + BE_p = h\nu + \alpha$ 。

为了使用上的方便, 不使 α 为负值, 1977 年 Gaarenstroom 和 Winograd^[17] 提出了修正的俄歇参数 α' ,

$$\alpha' = \alpha + h\nu \quad \text{即} \quad \alpha' = KE_A + BE_p$$

具体到本实验中, 可有

$$\alpha' = h\nu + BE(Cu^{2p_{3/2}}) - BE(CuL_3M_{45}M_{45}) = BE(Cu^{2p_{3/2}}) + KE(CuL_3M_{45}M_{45})$$

Table 1 Auger parameter α' of sample A

Ar ⁺ 刻蚀时间/s	$Cu^{2p_{3/2}}BE$ /eV	$CuL_3M_{45}M_{45}KE$ /eV	α' /eV
0	932.35	916.45	1 848.80
90	932.20	916.90	1 849.10
210	932.10	916.75	1 848.85
330	932.20	916.80	1 849.00
630	932.50	918.50	1 851.00
930	932.45	918.30	1 850.75
1 230	932.45	918.30	1 850.75

Table 2 Auger parameter α' of sample B

Ar ⁺ 刻蚀时间/s	$Cu^{2p_{3/2}}BE$ /eV	$CuL_3M_{45}M_{45}KE$ /eV	α' /eV
0	932.40	916.20	1 848.60
90	932.75	918.25	1 851.00
180	932.70	918.25	1 850.95
300	932.75	918.20	1 850.95
420	932.70	918.35	1 851.05
720	932.70	918.35	1 851.05

式中 $h\nu$ 为所用 X 射线的光子能量, 在本实验中为 $AlK\alpha$ 线, 其光电子能量为 1 486.6 eV; 上式第二个等号后两项分别表示 $Cu^{2p_{3/2}}$ 光电子峰的结合能和 $CuL_3M_{45}M_{45}$ 的动能。

表 1 和 2 分别列出了对样品 A 和样品 B 计算得出的 Cu 的修正的俄歇参数 α' , 为便于比较, 把 $CuL_3M_{45}M_{45}$ 的峰位值(动能)及 $Cu^{2p_{3/2}}$ 的峰位值(结合能)一同列入了其中。

根据表 1 和 2 中的 BE 和 KE 值, 参照有关标样的俄歇二维化学状态图数据^[18], 把样品 A 和样品 B 表面和内部, 随刻蚀时间(深度)变化, Cu_2O 的有无及 Cu 成分的有无的结果列于表 3 和表 4。

Table 3 Cu_2O of sample A

刻蚀时间/s	刻蚀深度/nm	Cu_2O 相	Cu 成分
90	18	有	有
210	42	有	有
330	66	有	有
630	126		有
930	186		有
1 230	246		有

Table 4 Cu_2O of sample B

刻蚀时间/s	刻蚀深度/nm	Cu_2O 相	Cu 成分
90	18		有
180	36		有
300	60		有
420	84		有
720	144		有

4 结 论

(1) Cu_2O 相: 一次短路熔痕, 在近表面几十纳米深度存在 Cu_2O 相; 二次短路熔痕, 没有发现 Cu_2O 相。

(2)定量分析: 随着刻蚀时间的增加, 可将一次短路熔痕表面膜层分为三部分: C 含量迅速减少的近表面层; O 含量变化不大, C 含量逐渐消失且有 Cu_2O 相的中间层; 无 Cu_2O 相, O 含量显著减少的过渡层。而将二次短路熔痕表面膜层分为两部分: C 含量迅速减少的近表面层; 无 Cu_2O 相, C 和 O 量逐渐减少层。

综上所述, 可以根据两种短路熔痕是否含有 Cu_2O 相以及定量分析结果来区分两种熔痕形成的环境, 即熔痕中有 Cu_2O 相, 从表面到基体有明显的过渡区, 氧、碳含量降低较快, 是一次短路熔痕; 熔痕中无 Cu_2O 相, 氧、碳含量缓慢降低, 从表面到基体无明显的过渡区, 是二次短路熔痕。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Hao, HAO En-cai, YANG Bai, et al(张皓, 郝恩才, 杨柏, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报). 2000, 21(11): 1766.
- [2] SONG Hui-jin, ZHENG Jia-gui, FENG Liang-heng, et al(宋慧瑾, 郑家贵, 冯良桓, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(12): 2737.

- [3] FAN Jin-chuan, WU Hui, HUANG Wei, et al(樊金串, 吴 慧, 黄 伟, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2008, 29(5): 993.
- [4] GUO Xian-zhi, HUANG Jing, WANG Yan-mei, et al(郭先芝, 黄 静, 王彦美, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2008, 29(6): 1220.
- [5] WANG Jing-ming, ZHENG Yong-mei, JIANG Lei(王景明, 郑咏梅, 江 雷). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2008, 29(12): 2484.
- [6] FAN Min-guang, LI Bin, ZHANG Fei-yue, et al(范闽光, 李 斌, 张飞跃, 等). Acta Phys. -Chim. Sin. (物理化学学报), 2009, 25(3): 495.
- [7] Bdggs D, Scala M. Practical Surface Analysis, Vol. 1 Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. England: John Willey & Sons, 1994.
- [8] LI Geng-wei, WU Zheng-long, YANG Xin-zhen, et al(李庚伟, 吴正龙, 杨锡震, 等). Journal of Beijing Normal University • Natural Science(北京师范大学学报 • 自然科学版), 2001, 37(2): 174.
- [9] LI Geng-wei, WU Zheng-long, YANG Shao-yan(李庚伟, 吴正龙, 杨少延). Journal of Bohai University • Natural Science Edition(渤海大学学报 • 自然科学版), 2005, 26(3): 193.
- [10] Tadeja Kosec, Darja Kek Merl, Ingrid Milosev. Corrosion Science, 2008, 50(7): 1987.
- [11] Chen C Y, Ling Y C, Wang J T, et al. Applied Surface Science, 2003, 203-204: 779.
- [12] Bemand B. Fire Arson Invest. , 1994, 44(4): 40.
- [13] WANG Xi-qing, HAN Bao-yu, DI Man(王希庆, 韩宝玉, 邸 曼). Guidance for Electric Fire Scene Survey and Identification Technique (电气火灾现场勘查与鉴定技术指南). Shenyang: Liaoning University Publishing Company(沈阳: 辽宁大学出版社), 1997.
- [14] Lee E-P, Ohtani H, Matsubara Y, et al. Proceedings of the 1st Conference of the Association of Korean-Japanese Safety Engineering Society. Kyogju (Korea). 1999, 22-24: 209.
- [15] Lee E-P, Ohtani H, Matsubara Y, et al. Bulletin of Japan Association for Fire Science and Engineering, 2000, 50(2): 31(in Japanese).
- [16] Lee E-P, Ohtani H, Seki T, et al. Bulletin of Japan Association for Fire Science and Engineering, 2000, 50(1): 1(in Japanese).
- [17] Moretti G, Porta P. J. Phys. ; Condens. Matter, 1989, 1; SB193(Suppl. B).
- [18] WANG Jian-qi, WU Wen-hui, FENG Da-ming(王建祺, 吴文辉, 冯大明). Electron Spectroscopy Study(电子能谱学引论). Beijing: National Defence Industry Publishing Company(北京: 国防工业出版社), 1992, 2.

XPS Analysis of Beads Formed by Fuse Breaking of Electric Copper Wire

WU Ying, MENG Qing-shan, WANG Xin-ming, GAO Wei, DI Man

Key Laboratory for Fire Scene Investigation and Evidence Identification, Ministry of Public Security, Shenyang Fire Research Institution, Ministry of Public Security, Shenyang 110034, China

Abstract The in-depth composition of beads formed by fuse breaking of the electric copper wire in different circumstances was studied by XPS with Ar⁺ ion sputtering. In addition, the measured Auger spectra and the calculated Auger parameters were compared for differentiation of the substances of Cu and Cu₂O. Corresponding to the sputtering depth, the molten product on a bead induced directly by fuse breaking of the copper wire without cover may be distinguished as three portions: surface layer with a drastic decrease in carbon content; intermediate layer with a gentle change in oxygen content and gradually diminished carbon peak, and consisting of Cu₂O; transition layer without Cu₂O and with a rapid decrease in oxygen content. While the molten product on a bead formed by fuse breaking of the copper wire after its insulating cover had been burned out may be distinguished as two portions: surface layer with carbon content decreasing quickly; subsurface layer without Cu₂O and with carbon and oxygen content decreasing gradually. Thus, it can be seen that there was an obvious interface between the layered surface product and the substrate for the first type of bead, while as to the second type of bead there was no interface. As a result, the presence of Cu₂O and the quantitative results can be used to identify the molten product on a bead induced directly by fuse breaking of the copper wire without cover and the molten product on a bead formed by fuse breaking of the copper wire after its insulating cover had been burned out, as a complementary technique for the judgments of fire cause.

Keywords Depth etching; X-ray photoelectron spectroscopy(XPS); Auger parameter; Electrical short circuit molten mark

(Received May 6, 2009; accepted Aug. 8, 2009)