

# 反应磁控溅射 MgO 薄膜溅射模式的分形维表征 \*

汪 渊<sup>1,2)</sup> 徐可为<sup>1)</sup>

1) 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049

2) 兰州铁道学院机械与动力学院, 兰州 730070

**摘 要** 用反应磁控溅射的方法制备了 MgO 薄膜. 基于原子力显微镜观测, 并借助 Fourier 变换, 计算了薄膜表面形貌的分形维数. 发现分形维数变化对应于薄膜溅射模式的变化, 二者之间有相关性. 氧分压 30% 的分形维数是一个临界点. 分形维数若发生明显跌落, 意味着溅射模式发生变化. 界于临界值两侧的分形维数, 分别对应两种截然不同的溅射模式. 与临界值对应的溅射状态则处于金属模式和氧化物模式的混和状态.

**关键词** 反应溅射, MgO 薄膜, 分形维, 溅射模式

**中图分类号** TG174.44, O484 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)10-1051-04

## SPUTTERING MODE TRANSITION OF MgO THIN FILM CHARACTERIZED BY SURFACE FRACTAL

WANG Yuan<sup>1,2)</sup>, XU Kewei<sup>1)</sup>

1) State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

2) Department of Mechanical Engineering, Lanzhou Railway Institute, Lanzhou 730070

Correspondent: XU Kewei, professor, Tel: (029)2668914, Fax: (029)3237910,

E-mail: kwxu@mail.xjtu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.59931010)

Manuscript received 2002-11-28, in revised form 2003-03-03

**ABSTRACT** MgO thin films were prepared by reactive magnetron sputtering with Mg as a target and O<sub>2</sub> as reactive gas, and characterized by atomic force microscopy (AFM). The method of Fourier transformation was used to calculate the fractal dimension of AFM images. The relationship between fractal dimension and sputtering mode was explored. The results show that the calculated fractal dimension  $D_{fc}$  of the film prepared at oxygen partial pressure of 30% is a critical value, corresponding to transition of sputtering mode. The sputtering modes are closely related to metallic and oxide modes respectively when their fractal dimension values are far beyond critical  $D_{fc}$ .

**KEY WORDS** reactive magnetron sputtering, MgO film, fractal dimension, sputtering mode

对薄膜粗糙表面和界面进行定量描述是许多年来人们研究的重点, 因为表面形貌与薄膜的许多物理性质相关, 如电学<sup>[1-3]</sup>, 光学<sup>[4]</sup>, 摩擦学<sup>[5]</sup>等. 然而在大多数情况下, 描述表面的往往是一些复杂的经验公式, 如 Nowicki<sup>[6]</sup>提出用 32 个参数和函数来表征粗糙表面. 薄膜最常用的表面粗糙度指标是  $R_{rms}$ , 它是指被考察区域高度的方差, 即各点偏离该区域平均高度位置的均方根值,

$$R_{rms} = \left[ \frac{\sum (h_{i,j} - \bar{h})^2}{N - 1} \right]^{1/2} \quad (1)$$

其中  $h_{i,j}$  是点  $(i, j)$  处的高度,  $N$  是考察区域的总点数,  $\bar{h} = \frac{\sum h_{i,j}}{N}$  是该区域的平均高度.

单纯用粗糙度  $R_{rms}$  表征粗糙表面在某些情况下有局限性<sup>[7,8]</sup>: 粗糙表面是一个非平稳的随机过程 (no stationary random process), 因此高度的方差依赖于考察的范围; 表面形貌明显不同的粗糙表面可以有几乎相同的  $R_{rms}$ ; 粗糙度还依赖于所使用的测量仪器的分辨率.

近年来, 人们认识到分形几何和尺度的概念可在相当程度上简化对粗糙表面的描述<sup>[9]</sup>. 由 Mandelbrot<sup>[10]</sup>提出的分形理论认为, 分形是指一类无规则、混乱而复杂, 但其局部与整体有相似性的体系, 这样的体系为自相似体系. 一个系统的自相似性是指某种结构或过程的特征从不同的空间尺度或时间尺度来看都是相似的, 或者某系统或结构的局域性质或结构与整体相似. 但是, 表征自相似系

\* 国家自然科学基金重点资助项目 59931010 和国家教育部骨干教师计划资助

收到初稿日期: 2002-11-28, 收到修改稿日期: 2003-03-03

作者简介: 汪 渊, 男, 1971 年生, 讲师, 博士生

统或结构的定量性质如分形维数,并不会因为放大或缩小等操作而变化,这一点称为伸缩对称性(dilation symmetry)<sup>[11]</sup>.体系的形成过程具有随机性,体系的维数可以是分数,记为 $D_f$ .对理想表面,维数与其所在空间的Euclid维数 $d$ 相等, $D_f=d=2$ ;对于粗糙表面( $D_f > 2$ ),表面越复杂, $D_f$ 越大.因此,可以用分形维数描述粗糙表面的整体复杂程度.

Paul<sup>[12]</sup>发现用物理气相沉积(PVD)制备的薄膜表面具有自相似性,是一种分形结构,可以用分形维数的形式来描述.但目前的研究主要集中在分形维数的计算上<sup>[7,13-15]</sup>,很少与薄膜的制备工艺相联系.本文以MgO薄膜的原子力显微镜(AFM)图像为研究对象,通过计算薄膜表面的分形维数,试图建立分形维与薄膜制备工艺间的联系.

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

采用反应磁控溅射方法制备MgO薄膜样品.所用设备为JGP560V型超高真空反应磁控溅射机,可分别使用射频电源和双向脉冲电源.选用直径为75 mm金属Mg(纯度为99.95%)作为靶材,靶与样品的距离为100 mm.样品溅射时使用水平靶.基片为抛光处理过的玻璃片,溅射之前用超声波清洗10 min,清洗剂为去离子水和酒精.然后用吹风机吹干.把基片放置在真空室内的加热转台样品座上.加热转台由热电偶控温,温度范围从室温到800 °C可调.当真空抽到预定的真空度时,加热基片到200 °C,除气1 h.随后通入Ar溅射清洗靶材10 min,最后反溅射(功率50 W)清洗样品30 min.

溅射本底真空度为 $6 \times 10^{-5}$  Pa,溅射过程中通入Ar(纯度99.999%)和O<sub>2</sub>(纯度99.95%)的混合气体,用质量流量计分别控制气体流量,调节二者的混和比例.

表1是基本工艺参数,溅射时基片温度为200 °C.本实验的样品溅射完毕后立即进行原位退火,退火温度为350 °C,退火时间1 h.固定O<sub>2</sub>流量,改变O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+Ar)的比例,保持1 Pa的工作气压不变,O<sub>2</sub>流量固定为8 mL/min,只有Ar流量在变化,相应地O<sub>2</sub>在整个混合气体中的比例也在变化,Ar流量越小,氧分压越大.采用射频电源进行溅射镀膜.

### 1.2 样品分析

用国产AFM-II型原子力显微镜观察样品表面形

表1 样品制备基本工艺参数

Table 1 Processing parameters of UVRMS for MgO thin film

Sample No.	Total power, W	Ar flux mL/min	O <sub>2</sub> flux mL/min	O <sub>2</sub> /(O <sub>2</sub> +Ar) %
1	170-180	32	8	20
2	170-180	18	8	30
3	170-180	8	8	50
4	170-180	6	8	60

Note: Working gas pressure: 1 Pa

貌.横向分辨率 $\leq 5$  nm;纵向分辨率优于1 nm.最大扫描范围:  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ .用DEKTAK3ST型表面形貌仪测量膜厚,样品膜厚在500—540 nm之间.

### 1.3 分形维的计算

分形维的计算方法有多种,如盒子法<sup>[16]</sup>,功率谱<sup>[17]</sup>,面积-尺度法<sup>[2]</sup>等.本文采用Fourier变换(FT)法计算AFM图的分形维数.FT对图像分析来说是一个强有力的工具. Fourier图以狭窄的波峰反映重复的图案,其突出的优点是对噪声不敏感,即使噪声高达25% (信噪比为3:1),也不会使Fourier变换产生明显偏差.一般来讲,设备带来的噪声与信号的频谱不重叠,所以对Fourier变换后表征信号的频谱系数影响不大,其对最终分形维计算结果的影响可忽略不计<sup>[9]</sup>.

对于具有分形特征的图像或曲线,其Fourier变换振幅谱 $AMP(f)$ ,频率 $f$ 和 $D_f$ 之间满足下列关系式<sup>[9]</sup>:

$$AMP(f) = kf^{-(D_f-2)} \quad (1)$$

对大小为 $N_x \times N_y$ 的AFM图像的高度函数 $Z(x, y)$ ,做Fourier变换

$$F(u, \nu) = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{x=0}^{N_x-1} \sum_{y=0}^{N_y-1} Z(x, y) e^{-j2\pi(\frac{xu}{N_x} + \frac{y\nu}{N_y})}$$

$$u \in \{0, N_x-1\}, \nu \in \{0, N_y-1\} \quad (2)$$

$F(u, \nu)$ 可转化成极坐标形式 $f(\rho, \theta)$ , $|f(\rho, \theta)|$ 为振幅谱.由分形理论,对每一角度 $\theta_i$ ,有分形维数 $D_i$ ,即

$$|f(\rho, \theta_i)| = k\rho^{\beta_i} + c \quad (3)$$

其中 $k, c$ 为常数, $\beta_i = 2 - D_i$ .作式(3)的双lg图(见图1),用线性回归法计算 $\beta_i$ ,可得 $D$ .对所有角度的 $D_i$ 求平均值, $D_f = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i$ ,即得整个图像的分形维数 $D_f$ .

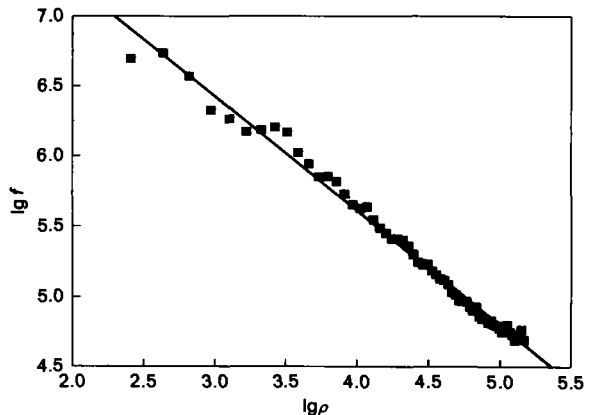


图1 样品1的lg-lg图

Fig.1 The lg-lg pattern of sample No.1

### 2 实验结果

表 2 是样品 2 在不同 AFM 扫描范围内, 得到的  $R_{rms}$  值和分形维计算值的比较. 对比发现, 粗糙度  $R_{rms}$  值的变化较大, 相对偏差最大达 38%; 而分形维的数值基本不变, 相对偏差最大只在 1.2% 左右. 表明分形维的数值基本不受考察尺度的影响.

图 2 所示是样品分形维数和表面粗糙度  $R_{rms}$  与氧分压的关系. 随氧分压的增加, 分形维数值经历了减小 - 增大 - 再减小的过程, 氧分压 30% 附近差值明显. 粗糙度  $R_{rms}$  和分形维数  $D_f$  的变化趋势有相似之处. 两者的最低值均对应于 30% 的氧分压. 但样品 1 的粗糙度数值  $R_{rms}$  为最大, 且和其他的  $R_{rms}$  值差别明显, 与相应的 AFM 图并不相符. 由图 3 可看出, 样品 1 除了表面出现几个大颗粒外, 其他部分相连成片, 落差不大, 相比较而言, 不应该是最为粗糙的表面,  $R_{rms}$  值有时并不能稳定地客观评价表面的粗糙程度. 样品 2 与样品 1 类似, 但表面大颗粒较少; 样品 3 和 4 则明显不同, 表面复杂程度陡然增加, 出现了落差明显的山脉及大颗粒. 这种变化与其制备工艺密切相关.

### 3 讨论

反应溅射采用的是纯金属 Mg 靶, 溅射出的粒子多为

表 2 样品 2 的粗糙度和分形维值的比较  
Table 2 Comparison between  $R_{rms}$  and  $D_f$  of sample No.2

Pixel	$R_{rms}$ , nm	$D_f$
100×100	1.2717	2.50
200×200	1.4319	2.48
360×360	1.7565	2.47

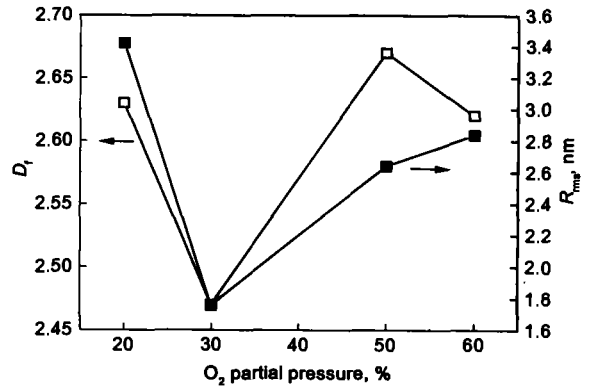


图 2 分形维数和表面粗糙度随氧分压的变化  
Fig.2 Relationship among roughness  $R_{rms}$ , fractal dimension  $D_f$  and oxygen partial pressure

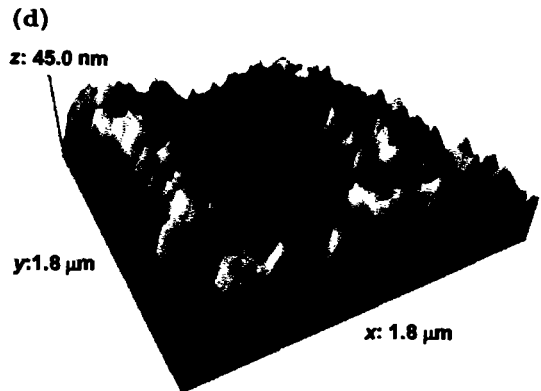
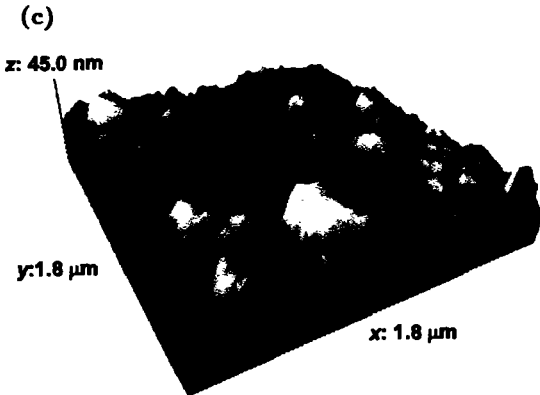
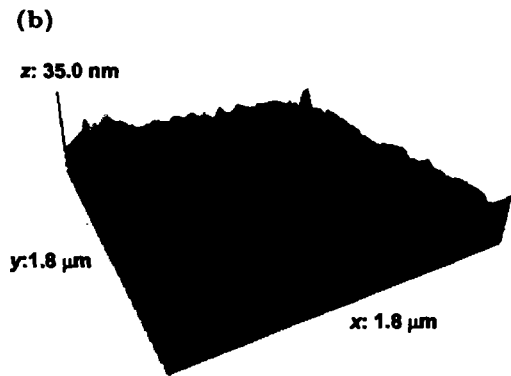
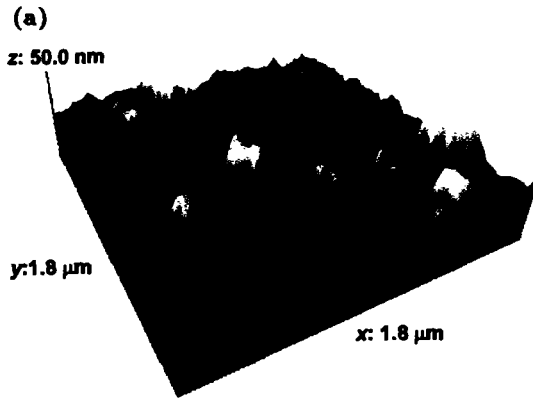


图 3 射频溅射 MgO 薄膜的 AFM 图

Fig.3 AFM images of MgO thin films prepared by RF-sputtering for sample No.1 (a), sample No.2 (b), sample No.3 (c) and sample No.4 (d)

金属 Mg 原子. 实验表明<sup>[18]</sup>, 反应溅射时金属化合物的形成几乎全部发生在基片上, 因此反应活性气体 O<sub>2</sub> 的主要作用是与基片上的 Mg 原子结合, 形成 MgO. 多余的 O<sub>2</sub> 会氧化靶材表面, 严重时造成溅射状态变化, 此时会直接溅射出 MgO 原子, 即溅射状态从金属模式变成了氧化物模式. 膜中金属对反应气体的捕获效应和真空室氧分压对靶氧化物形成速率的影响导致了反应溅射状态的转变<sup>[19]</sup>.

氧分压较低 (20%) 时, 溅射气体氩分压相对较高, 溅射处于金属模式. 溅射出的粒子受碰撞的几率增多, 平均自由程缩短, 到达基片的粒子能量较低, 扩散能力下降, 薄膜倾向于三维岛状生长, 易于产生大粒子团 (如图 3a), 甚至会形成单独的大颗粒, 岛与岛之间易于平滑相连, 对应的分形维数相对较高. 当氧分压增大, 达 30%, 氩分压减小, 到达基片的粒子能量相对增高, 粒子间反应速度加快, 大粒子团形成几率下降, 表面复杂程度降低, 相应的分形维数大幅下降. 溅射完后发现靶表面溅射轨道有部分区域被氧化, 呈灰白色. 此时的溅射可能处于金属模式到氧化物模式的过渡.

反应气体分压达到 50%, 60% 时, O<sub>2</sub> 会很快与靶材反应, 溅射会从金属模式变成氧化物模式, 直接溅射出 MgO. 观察靶表面会发现溅射轨迹的中央区也被化合物膜所覆盖. Matsuda 等<sup>[20]</sup> 认为 MgO 薄膜的金属模式和氧化物模式的沉积率相差很大, 达到 100 : 3. 而且由于此时真空室中氧含量很高, 致使薄膜中吸氧倾向增大, 在随后的真空退火时, 又促使 O<sub>2</sub> 逸出, 在薄膜表面留下更多的小缺陷, 使表面精细结构复杂化, 与之对应的分形维数明显增大. 对于本文实验, 尽管氧分压 60% 的薄膜含氧量最高, 但溅射时氩分压低, 因此与氧分压 50% 的膜相比, 分形维数减小, 但总体差别不大.

金属模式和氧化物模式溅射的薄膜其分形维数相差不大, 氧化物模式的分形维数稍高, 可能与膜中多余氧气的逸出有关. 从 AFM 图中也可看出, 氧分压 50% 和 60% 薄膜表面丘陵状起伏更多.

可以得出的结论是, 分形维数的突变对应于薄膜溅射模式的改变, 二者之间有相关性. 氧分压 30% 的分形维数是一个临界点, 相应地, 是分形维数与氧分压关系曲线中的转折点. 分形维数若发生明显跌落, 意味着溅射模式将发生变化. 远大于此值的分形维数, 分别对应两种截然不同的溅射模式. 而此临界点对应的溅射状态则应该处于金属模式和氧化物模式的混和状态.

#### 4 结论

- (1) 磁控溅射 MgO 薄膜的表面形貌具有分形特征, 其分形维数可以在 AFM 图像分析基础上进行计算.
- (2) 分形维数与薄膜溅射模式有对应关系. 溅射模式若发生变化, 分形维数会有明显的涨落起伏.
- (3) 对应本文试验样品, 氧分压为 30% 的分形维数

是一个临界值; 远大于此值的分形维数, 分别对应两种截然不同的溅射模式, 即金属模式和氧化物模式.

#### 参考文献

- [1] Wang J S, Ye G X, Xu Y Q, Zhang Q R. *Acta Phys Sin*, 1994; 43(10): 1688  
(王劲松, 叶高翔, 许宇庆, 张其瑞. 物理学报, 1994; 43(10): 1688)
- [2] McRae G A, Maguire M A, Jeffrey C A, Guzonas D A, Brown C A. *Appl Surf Sci*, 2002; 191: 94
- [3] Wu F, Zhang S Y, Chen Z W, Tan S, Li F Q. *J Chin Electro Microsc Soc*, 1997; 16(4): 457  
(吴峰, 张庶元, 陈志文, 谭舜, 李凡庆. 电子显微学报, 1997; 16(4): 457)
- [4] Jong C A, Chin T S. *Mater Chem Phys*, 2002; 74: 201
- [5] Wang J H, Lu X C, Qian L M, Shi B, Wen S Z. *Tribology*, 1998; 18(1): 60  
(王吉会, 路新春, 钱林茂, 史兵, 温诗铸. 摩擦学学报, 1998; 18(1): 60)
- [6] Nowicki B. *Wear*, 1985; 102: 161
- [7] Wan X J. *J Hunan Urbane Construction College*, 2000; 9(4): 4  
(万小军. 湖南城建高等专科学校学报, 2000; 9(4): 4)
- [8] Sun X, Wu Z Q. *Acta Phys Sin*, 2001; 50(11): 2127  
(孙霞, 吴自勤. 物理学报, 2001; 50(11): 2127)
- [9] Russ J. *Fractal Surfaces*. New York and London: Plenum Press, 1994: 30
- [10] Mandelbrot B B. *The Fractal Geometry of Nature*. San Francisco: Freeman Press, 1982: 5
- [11] Liu Y J. *PhD Dissertation*, South China University of Technology, Guangzhou, 2002  
(刘亚俊. 华南理工大学博士学位论文, 广州, 2002)
- [12] Paul M. *Fractal, Scaling and Growth Far from Equilibrium*. London: Cambridge University Press, 1998: 80
- [13] Cao G S, Zhu Y F, Zhou B C, Ji Z G, Zhao X B. *Chinese Journal of Stereology and Image Analysis*, 1999; 4(2): 92  
(曹高劭, 朱云峰, 周邦昌, 季振国, 赵新兵. 中国体视学与图像分析, 1999; 4(2): 92)
- [14] Song Q, Zhu G X, Zhu Y T, Lin H T, Li J M. *J Data Acquisition & Processing*, 1996; 11(2): 103  
(宋琪, 朱光喜, 朱耀庭, 林汗同, 李建明. 数据采集与处理, 1996; 11(2): 103)
- [15] Wang W J, Wu Z T, Chen L X, Cao L X. *Mech Sci Technol*, 1997; 16(6): 1059  
(汪慰军, 吴昭同, 陈历喜, 曹麟祥. 机械科学与技术, 1997; 16(6): 1059)
- [16] Sarkar N, Chaudhuri B B. *IEEE Trans System Man and Cybernetics*, 1994; 24: 115
- [17] Almqvist N. *Surf Sci*, 1996; 355: 221
- [18] Qian Z X. *Plasma Technology of Solid State Electronics*, Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1987: 120  
(钱振型. 固体电子学中的等离子体技术, 北京: 北京电子工业出版社, 1987: 120)
- [19] Zhu S L, Wang F H, Wu W. *J Chin Electro Microsc Soc*, 1997; 16(4): 547  
(朱圣龙, 王福会, 吴维嵩. 电子显微学报, 1997; 16(4): 547)
- [20] Matsuda Y, Otomo K, Fujiyama H. *Thin Solid Films*, 2001; 390: 59