材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2023020601

基于正交实验法的混合相 VO_x 薄膜最佳制备参数研究

夏　阳，王　涛*，董　翔

（电子科技大学 光电科学与工程学院，成都 610054）

摘　要： 为研究磁控溅射的衬底温度、氧氩比、沉积时间和工作气体流量对混合相 VO_x 薄膜电学性能的影响，采用正交实验法，设计了4因素4水平16组实验，实施实验并记录样品电阻温度系数(TCR)和方阻值，分析薄膜电学性能随不同因素不同水平的变化趋势；然后，结合均值和方差分析以及XPS分析，得到不同因素影响混合相 VO_x 薄膜电学性能程度的大小依次为：工作气体流量，衬底温度，氧氩比，沉积时间。最后，得出制备混合相 VO_x 薄膜的优选参数：溅射电流0.3 A，衬底温度270 ℃，氧氩比2.8%，沉积时间20 min，工作气体流量120 cm^3/min，测试结果显示，其TCR为－2.65%/K，方阻为1 102.1 kΩ/□。

关键词： VO_x；磁控溅射；正交实验；XPS分析；优选参数

中图分类号： O484　**文章编号：** 1001－5868(2023)03－0382－07

Study on the Optical Preparation Parameters of Mixed-phase VO_x Thin Films Based on Orthogonal Experimental Method

XIA Yang, WANG Tao, DONG Xiang

(School of Optoelectrical Science and Engineering, University of Electronic Science and Technol. of China, Chengdu 610054, CHN)

Abstract: The factors of magnetron spurring affecting mixed-phase VO_x thin film properties were examined: substrate temperature, oxygen-argon ratio, spurring time and working gas flow rate, by orthogonal experimental method (16 test-groups, 4 factors, 4 levels). Experiment was conducted and the temperature coefficient of resistance and square resistance values of the samples were recorded to analyze the trend of the electrical properties of the films with different levels of different factors. Then, combining mean and variance analysis and XPS analysis, the magnitude of the different factors affecting the electrical properties of the mix-phase VO_x films was obtained in the following order: working gas flow＞substrate temperature＞oxygen-argon ratio＞deposition time. Finally, the optimal parameters for mixed-phase VO_x films preparation were obtained: sputtering current 0.3 A, substrate temperature 270 ℃, oxygen-argon ratio 2.8%, deposition time 20 min, and working gas flow rate 120 cm^3/min. The test results show that its TCR is －2.65%/K and sheet resistance is 1 102.1 kΩ/□.

Key words: VO_x; magnetron sputtering; orthogonal experiment; XPS; optimal parameter

0　引言

红外探测器将目标温度自发辐射的红外光转换为其他形式可测量的信号，进而输出探测目标的相关信息。随着半导体技术、材料科学和微电子技术的不断发展和成熟，红外成像技术经历了四代革新，

收稿日期：2023－02－06.

*通信作者：王　涛　E-mail：wtwh@uestc.edu.cn

逐渐步入市场，技术不断成熟。按照工作温度，红外探测器可以分为致冷型探测器和非致冷型探测器。非致冷型探测器主要有氧化钒探测器和非晶硅探测器，目前，氧化钒探测器占主要市场[1]。

氧化钒的制备方法主要有磁控溅射法、水热法和真空蒸镀法等。其中利用磁控溅射法制备的氧化钒薄膜有着纯度高、重复性好、表面致密均匀、与基底表面附着力强等其他实验方法无法替代的优点[2-3]。磁控溅射法氧化钒薄膜的最佳制备条件成为近年来研究的热点。适用于非致冷红外焦平面的氧化钒薄膜具有较高的电阻温度系数(TCR)和合适的方阻值。目前，针对不同因素对薄膜性能影响的研究较多，但综合所有制备参数进行的全面研究实验鲜有报道，分析不同工艺条件对薄膜性能影响的研究也比较少见。

正交试验设计法最早由日本专家田口玄一提出，遵循“均匀分散，齐整可比”的原则，以代表点进行实验，大幅度地降低了实验成本[4-5]。同时，根据正交实验的数据结果可以直观分析因素对指标的影响程度。因此，本文设计了正交实验以研究玻璃基底混合相 VO_x 的优选制备参数。

1　正交实验设计

1.1　确定实验目的、因素与水平

本实验采用磁控溅射法制备氧化钒薄膜。实验中影响混合相 VO_x 性能的因素主要有衬底温度、氧氩比、沉积时间、工作气体流量等[6]，每个因素选择四个水平值，溅射电流始终保持为 0.3 A。为避免实验的盲目性，本实验所有参数都是建立在大量查阅文献以及前期大量实验的基础之上。根据正交实验设计规则，本实验适用于 $L_{16}(4^3)$ 标准正交表。由于本实验因素仅有 4 个，所以该正交表格的最后一列为空，正交表配置的因素和水平值如表 1 所示。

表 1　影响混合相 VO_x 制备的因素和水平值

序号	1	2	3	4
制备因素	衬底温度/℃	氧氩比/%	沉积时间/min	氩气流量/(cm^3/min)
水平 1	210	2.2	15	80
水平 2	240	2.5	20	100
水平 3	270	2.8	25	120
水平 4	300	3.1	30	140

1.2　设计正交实验表

根据 $L_{16}(4^3)$ 标准正交表得到的混合相 VO_x 制备正交实验表如表 2 所示。

1.3　实施方案

本实验所用设备为沈阳超高真空应用技术研究所生产的 CK-3 型磁控溅射设备，其关键工作部分如图 1 所示。

本实验利用四探针仪测试薄膜的方阻值，记录方阻值随温度的变化曲线，拟合计算薄膜的电阻温度系数。同时，利用 X 射线光电子能谱分析部分薄膜样品的组分和价态。

表 2　氧化钒薄膜制备的正交实验设计

序号	衬底温度/℃	氧氩比/%	沉积时间/min	氩气流量/(cm^3/min)	序号	衬底温度/℃	氧氩比/%	沉积时间/min	氩气流量/(cm^3/min)
1	(1)210	(1)2.2	(1)15	(1)80	9	(3)270	(1)2.2	(3)25	(4)140
2	(1)210	(2)2.5	(2)20	(2)100	10	(3)270	(2)2.5	(4)30	(3)120
3	(1)210	(3)2.8	(3)25	(3)120	11	(3)270	(3)2.8	(1)15	(2)100
4	(1)210	(4)3.1	(4)30	(4)140	12	(3)270	(4)3.1	(2)20	(1)80
5	(2)240	(1)2.2	(2)20	(3)120	13	(4)300	(1)2.2	(4)30	(2)100
6	(2)240	(2)2.5	(1)15	(4)140	14	(4)300	(2)2.5	(3)25	(1)80
7	(2)240	(3)2.8	(4)30	(1)80	15	(4)300	(3)2.8	(2)20	(4)140
8	(2)240	(4)3.1	(3)25	(2)100	16	(4)300	(4)3.1	(1)15	(3)120

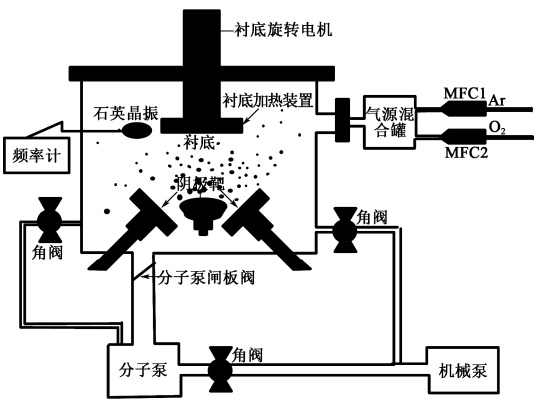


图 1　本论文采用的磁控溅射设备系统简图

2　实验结果分析

2.1　制备条件因素与水平对薄膜电学性能的影响

2.1.1　衬底温度

图 2～5 中，左右纵坐标分别表示在正交实验不同因素下，样品室温下方阻值和电阻系数 TCR 的平均值。

图 2 显示了室温下方阻值和 TCR 随衬底温度的变化曲线。混合相 VO_x 主要依靠 3d 电子导电。当衬底温度从 210 ℃升高至 270 ℃时，方阻 $R_{\square}$ 由 10^5 kΩ/□数量级迅速减小为 10^3 kΩ/□数量级，说

明 3d 导电电子浓度增加，导电性增强。当衬底温度从 270 ℃升高到 300 ℃时，方阻值迅速增大，这是因为高的衬底温度会使部分晶粒克服晶界势垒融合形成尺寸更大的晶粒，薄膜缺陷密度减小，载流子迁移率增大，薄膜价态发生改变。

而随着衬底温度升高，TCR 始终减小，从 −2.58%/K 降为 −1.58%/K，说明薄膜的激活能减小，薄膜缺陷浓度增加，晶界宽度减小。适用于非致冷红外探测器的热敏氧化钒薄膜需要较高的 TCR 和较小的方阻值，根据上述分析，衬底温度为 270 ℃相对较为符合实际需求。

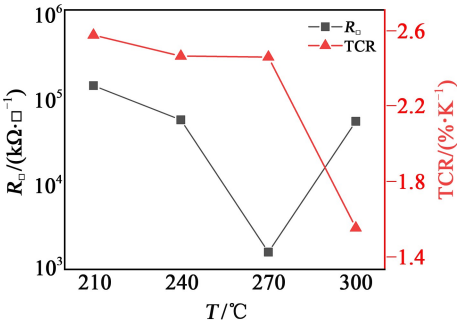


图 2 TCR 和方阻值与衬底温度的关系曲线

2.1.2 氧氩比

图 3 显示了室温下方阻值和 TCR 随氧氩比的变化曲线。当氧氩比从 2.2%增加到 2.5%时，方阻值增大为原来的 30 倍；然而，当氧氩比从 2.5%增加到 2.8%时，方阻值仅仅增大为原来的 2 倍。比较两个区间可知，在一定氧氩比范围内，方阻值对氧气较为敏感。这是由于氧氩比较小时，氧含量较低，生成的薄膜混合相 VO_x 中 V 的价态较低，方阻值较小；随着氧氩比升高，薄膜组分更趋近于高价态的氧化钒，但是不足以生成稳定的 V_2O_5 薄膜。当氧氩比从 2.8%增加到 3.1%时，方阻趋于平稳，是由于生成的氧化钒薄膜趋于稳定态的 V_2O_5 薄膜。

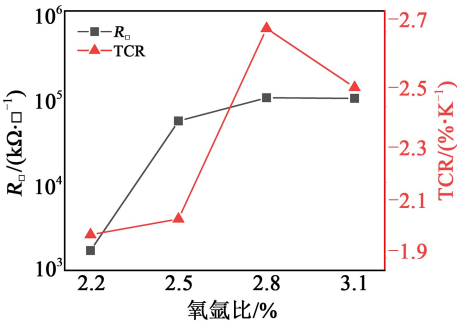


图 3 TCR 和方阻值与氧氩比的关系曲线

当氧氩比从 2.2%增大到 2.8%时，TCR 从 −1.95%/K 提高到 −2.66%/K，说明薄膜的激活能增大，这是由于薄膜中的氧缺陷浓度降低，杂质能级减少，导带和价带之间的间隙增大。同时，激活能增大，导电电子在相邻两个钒离子之间“跳跃”更加困难，导电性降低，这与薄膜方阻值的变化规律相符。当氧氩比从 2.8%增大到 3.1%时，TCR 下降到 −2.46%/K，说明氧缺陷浓度增加或者载流子扩散能力降低，激活能降低。根据上述分析，氧氩比为 2.8%时，电阻温度系数较高，较适合用于制备非致冷探测器热敏材料。

2.1.3 沉积时间

图 4 显示了室温下方阻值和 TCR 随沉积时间的变化曲线。当沉积时间从 15 min 增加到 20 min 时，方阻值减小，载流子浓度增加，这是因为沉积时间增加有利于氧扩散溢出，导致平均氧含量降低，生成的多相氧化钒薄膜中钒的价态降低，3d 导电电子浓度增加；同时，随着沉积时间增加，薄膜晶粒尺寸增大，方阻值减小。当沉积时间从 20 min 增加到 30 min 时，方阻值增加，载流子浓度减小，这里不排除靶中毒的影响，沉积时间的增加导致真空室内氧气与金属钒靶生成氧化钒，破坏了原来薄膜的形貌。

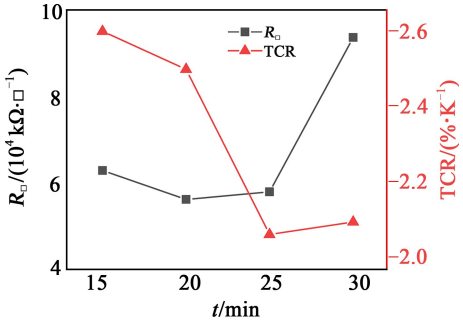


图 4 TCR 和方阻值与沉积时间的关系曲线

薄膜的生长是一个连续的过程，根据形核程度和生长状态大致可分为三种模式：岛状生长模式、层状生长模式以及岛层状生长模式[7]。当沉积时间从 15 min 增加到 25 min 时，TCR 从 −2.59%/K 减小到 −1.98%/K，这可能是薄膜从层状生长逐渐到岛层状生长，缺陷浓度增加，引入杂质能级，薄膜激活能降低；同时，随着沉积时间的增加，薄膜厚度增加，TCR 随薄膜厚度的增加而减小。当沉积时间继续增加到 30 min 时，TCR 增加，说明薄膜结构趋于完整，缺陷浓度减小或者扩散激活能增加，导致薄膜的激活能增加。根据上述分析，沉积时间为 20 min 时制备的薄膜有着相对较低的方阻值和相对较高的电阻温度系数，适用于非致冷红外探测器。

2.1.4　工作气体流量

图 5 显示了室温下方阻值和 TCR 随工作气体流量的变化曲线。研究表明，在氩氧混合气体环境中溅射，随着氩气流量的增大，溅射电压和薄膜沉积速率先增大后减小，且均存在峰值，即存在最大溅射电压和最大薄膜沉积速率[8-9]。实验条件下，当工作气体流量从 80 cm^3/min 增加到 140 cm^3/min 时，方阻值从 10^2 kΩ/□数量级增加到接近 10^6 kΩ/□数量级，TCR 从－1.83%/K 增加到－2.68%/K。这是因为沉积速率减小，薄膜氧化更加充分，载流子浓度减小，说明 80 cm^3/min 已经大于最大沉积速率所对应的工作气体流量值。同时，随着薄膜氧化程度更加充分，缺陷浓度减小，杂质能级减少，薄膜激活能变大。由于需要同时考虑对方阻值和 TCR 的影响，根据上述分析，可以考察工作气体流量为 100 和 120 cm^3/min 的工艺参数条件。

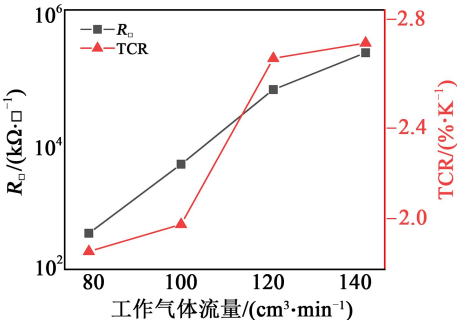


图 5　TCR 和方阻值与工作气体流量的关系曲线

2.2　正交实验样品对比分析

表 3 列出了 16 组样品的室温 TCR 和方阻值的测试实验结果以及正交实验均值和极差的分析结果。在正交实验法下，均值和极差可作为因素影响因变量显著程度的衡量标准之一，但仅可以描述大概趋势，而非绝对趋势。基于衬底温度的 TCR 的平均值最大对应 1 水平（衬底温度 210 ℃），为－2.58%/K，较最小 4 水平（衬底温度 300 ℃）下的平均值－1.545%/K 高出 1.038%/K，相应 TCR 的极差是四个因素中最大的，说明衬底温度对薄膜电阻温度系数存在一定程度的影响，大于氧氩比和沉积时间对薄膜 TCR 的影响。衬底温度与薄膜熔点的关系直接影响薄膜生长的晶粒大小和晶界宽度[10]。

基于工作气体流量的室温方阻值平均值最大对应 4 水平（工作气体流量 140 cm^3/min）下的 195 130.750 kΩ/□，最小对应 1 水平（工作气体流量 80 cm^3/min）下的 338.590 kΩ/□，方阻值极差为 194 792.160 kΩ/□，是四个因素中最大的，说明工作气体流量对混合相 VO_x 薄膜方阻值的影响较为显著。这是由于在氧氩混合气体中，工作气体流量对溅射电压和沉积速率有直接影响，进而影响薄膜氧化程度，从而影响薄膜的方阻值。

表 3　氧化钒薄膜制备的正交实验均值和极差分析，K、Range 为 *R* 的平均值和极差；K*、Range* 为 TCR 的平均值和极差

序号	衬底温度/℃	氧氩比/%	沉积时间/min	氩气流量/(cm^3/min)	TCR/(%/K)	$R_□$/(kΩ/□)
1	(1)210	(1)2.2	(1)15	(1)80	－2.404	1 014.7
2	(1)210	(2)2.5	(2)20	(2)100	－2.412	3 692
3	(1)210	(3)2.8	(3)25	(3)120	－2.843	196 028
4	(1)210	(4)3.1	(4)30	(4)140	－2.68	365 017
5	(2)240	(1)2.2	(2)20	(3)120	－2.457	1 653.8
6	(2)240	(2)2.5	(1)15	(4)140	－2.46	211 036
7	(2)240	(3)2.8	(4)30	(1)80	－2.383	210.5
8	(2)240	(4)3.1	(3)25	(2)100	－2.29	10 838
9	(3)270	(1)2.2	(3)25	(4)140	－2.479	4 353
10	(3)270	(2)2.5	(4)30	(3)120	－2.546	929.5
11	(3)270	(3)2.8	(1)15	(2)100	－2.6	866.5
12	(3)270	(4)3.1	(2)20	(1)80	－2.227	128.5
13	(4)300	(1)2.2	(4)30	(2)100	－0.449	1.168
14	(4)300	(2)2.5	(3)25	(1)80	－0.299	0.664
15	(4)300	(3)2.8	(2)20	(4)140	－2.81	20 012
16	(4)300	(4)3.1	(1)15	(3)120	－2.621	15 015
K1	－2.583	－1.948	－2.593	－1.827		
K2	－2.470	－2.002	－2.478	－1.938		
K3	－2.465	－2.658	－1.977	－2.617		
K4	－1.545	－2.455	－2.015	－2.680		
Range	1.038	0.710	0.616	0.853		
K1*	141 437	1 755.66	56 983.1	338.590		
K2*	55 934.6	53 914.4	51 397.7	3 849.29		
K3*	1 569.38	99 305.5	52 804.9	53 406.6		
K4*	53 783.5	97 749.6	91 539.5	195 130		
Range*	139 868	97 549.8	40 141.8	194 792		

基于沉积时间的电阻温度系数和方阻值的极差均是四个因素中最小的，这归因于在实验调控范围内，即沉积时间在 15～30 min 之间时，薄膜溅射较为充分，薄膜生长过程趋于稳定，所以制备的薄膜性能受沉积时间的影响相对较小。

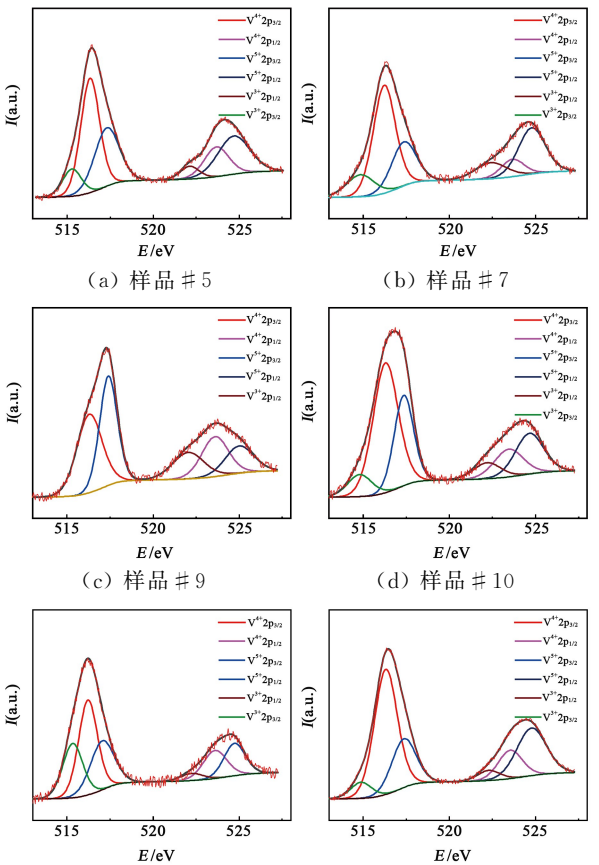
根据极差和均值的简单直观分析，粗略得出结论：工作气体流量对薄膜方阻值有较大影响，衬底温度对薄膜电阻温度系数有一定影响，沉积时间对薄膜电学性能的影响相对较小。由于极差和均值分析并不绝对，不同因素对薄膜电学性能影响的显著程度需要通过分析正交实验样品进一步确定。

图 6 为正交实验部分样品的 XPS 拟合谱图。不同样品中不同价态的钒含量比如表 4 所示。氧化钒薄膜依赖 V3d 电子导电。综合表 3 和表 4 分析，当薄膜高价钒含量较高时，方阻值更大，这是因为薄膜中 V3d 电子浓度更低，载流子迁移率更小；当薄膜中 V^{4+} 含量较高时，TCR 也相应较大，符合一般规律。图 7 为正交实验部分样品的 $\ln(R_□)$-T 升温

降温关系曲线。样品升温和降温曲线无明显温度相变迟滞效应，且 $\ln(R_{\square})$ 与 T 的关系接近直线，适用于非致冷红外探测器。

表 4 薄膜样品的 XPS 分峰拟合处理结果，其中 *Ratio* = $C(V^{5+}):C(V^{4+}):C(V^{3+})$，为 V 离子浓度比

薄膜样品	＃5		＃7		＃9	
	E/eV	Area	*E*/eV	Area	*E*/eV	Area
$V^{4+}\ 2p_{3/2}$	516.34	13 278	516.22	14 782	516.4	13 567
$V^{4+}\ 2p_{1/2}$	523.68	4 512.2	523.66	2 464.5	523.7	7 326.0
$V^{5+}\ 2p_{3/2}$	517.31	8 906.5	517.35	6 697.2	517.45	13 295
$V^{5+}\ 2p_{1/2}$	524.69	7 473.8	524.78	7 577.8	524.9	5 291.0
$V^{3+}\ 2p_{1/2}$	522.13	1 476.8	522.42	3 095.7	522	5 698.0
$V^{3+}\ 2p_{3/2}$	515.29	3161.2	514.85	3 774.0	—	—
Ratio	42.42∶45.89∶11.99		36.92∶45.00∶18.08		41.14∶46.25∶12.02	
AOS(V)	4.301		4.188		4.357	
薄膜样品	＃10		＃12		＃16	
	E/eV	Area	*E*/eV	Area	*E*/eV	Area
$V^{4+}\ 2p_{3/2}$	516.3	20 269	516.2	12 180	516.3	17 754
$V^{4+}\ 2p_{1/2}$	523.45	52 445	523.6	6 547.1	523.53	4 243.6
$V^{5+}\ 2p_{3/2}$	517.35	11 207	517.04	11 932	517.35	7 266.4
$V^{5+}\ 2p_{1/2}$	524.65	7 295.6	524.73	4 797.3	524.77	8 655.4
$V^{3+}\ 2p_{1/2}$	522.2	2 936.9	522.25	5 109.2	522.29	1 392.3
$V^{3+}\ 2p_{3/2}$	514.8	31 640	515.3	12 180	514.88	2 104
Ratio	36.03∶50.61∶2.15		33.53∶44.19∶22.58		38.46∶52.99∶8.55	
AOS(V)	4.301		4.188		4.357	



(a) 样品＃5 (b) 样品＃7

(c) 样品＃9 (d) 样品＃10

(e) 样品＃12 (f) 样品＃16

图 6 部分样品的 XPS 图谱

分析样品＃5 和样品＃9，两个样品的氧氩比相同，样品＃5 的衬底温度为 240 ℃，工作气体流量为 100 cm^3/min；而样品＃9 的衬底温度为 270 ℃，工作气体流量为 120 cm^3/min。根据本文之前提出的结论，在衬底温度 240 ℃的条件下制备的样品方阻值应大于 270 ℃条件下制备的样品方阻值。而工作气体流量 100 cm^3/min 的条件下制备的样品方阻值值应小于 120 cm^3/min 条件下制备的样品方阻值。实际上，样品＃5 的方阻值为 1 658.3 kΩ/□，小于样品＃9 的薄膜方阻值 4 353 kΩ/□，仅满足本文中所提出的方阻值随工作气体流量变化的规律，而不满足方阻值随衬底温度变化的规律。这说明，工作气体流量对薄膜方阻值的影响大于衬底温度对薄膜方阻值的影响。

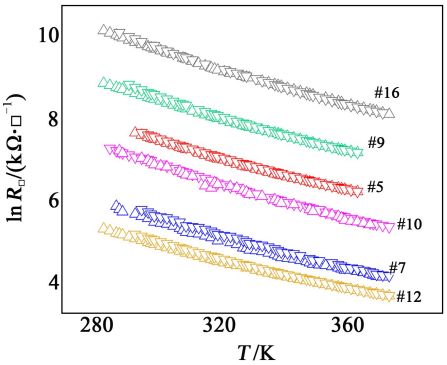


图 7 部分样品的 $\ln(R_{\square})$-T 关系曲线

分析样品＃12 和样品＃16，样品＃12 的衬底温度为 270 ℃，工作气体流量为 80 cm^3/min；而样品＃16 的衬底温度为 300 ℃，工作气体流量为 120 cm^3/min。根据本文之前提出的结论，在衬底温度为 270 ℃的条件下制备的样品 TCR 值应大于 300 ℃条件下制备的样品 TCR 值。而在工作气体流量为 80 cm^3/min 的条件下制备的样品 TCR 值应小于在 120 cm^3/min 条件下制备的样品 TCR 值。实际上，样品＃12 的 TCR 为－2.227%/K，小于样品＃16 的薄膜 TCR－2.621%/K，仅满足本文中所提出的 TCR 随工作气体流量变化的规律，而不满足 TCR 随衬底温度变化的规律。这说明，工作气体流量大于衬底温度对薄膜 TCR 的影响。综上所述，工作气体流量对薄膜电学性能的影响大于衬底温度对薄膜电学性能的影响。

分析样品＃5 和样品＃10，两个样品的工作气体流量相同，样品＃5 的衬底温度为 240 ℃，氧氩比为 2.2%；而样品＃10 的衬底温度为 270 ℃，氧氩比为 2.5%。根据本文之前提出的结论，在衬底温度

240 ℃的条件下制备的样品方阻值应大于 270 ℃条件下制备的样品方阻值。而氧氩比为 2.2%的条件下制备的样品方阻值值应小于在 2.5%条件下制备的样品方阻值。实际上，样品 # 5 的方阻值为 1 658.3 kΩ/□，大于样品 # 16 的薄膜方阻值 929.5 kΩ/□，仅满足本文中所提出的方阻值随衬底温度变化的规律，而不满足方阻值随氧氩比变化的规律。这说明，衬底温度大于氧氩比对薄膜电阻温度系数的影响。

综上，在适当的范围内增加工作气体流量并提高衬底温度，有利于制备高 TCR 和低方阻值的混合相 VO_x 薄膜。同时，不同因素对氧化钒薄膜电学性能影响程度的大小依次为：工作气体流量，衬底温度，氧氩比，沉积时间。

2.3　确定优选制备参数

根据上述分析，得出：在提前设计的工艺参数范围内，在衬底温度为 270 ℃、工作气体流量为 100 或者 120 cm^3/min 的条件下，可能会制备出高 TCR、低方阻值的电学性能较好的混合相 VO_x 薄膜。优选制备参数设置如表 5 所示。

表 5　优选制备参数

衬底温度/℃	氧氩比/%	沉积时间/min	氩气流量/(cm^3/min)
270	2.8	20	100/120

按照表 5 的制备工艺条件进行实验，实验结果如图 8 和表 6 所示。在 120 cm^3/min 下制备得到的样品的 TCR 为－2.65%/K，高于 100 cm^3/min 条件下制备的样品，但室温方阻值也更大。所以，需要根据实际需求，比如非制冷探测器探测率和响应率以及热噪声等具体参数要求来确定薄膜电阻温度系数和方阻值的大小，以寻找更适合的热敏材料制备条件。根据相关文献，目前，磁控溅射法制备的氧化钒薄膜电阻温度系数一般在－2%/K 左右[11-14]，方阻值在几千欧到几十千欧不等[15-16]。在优选条件下

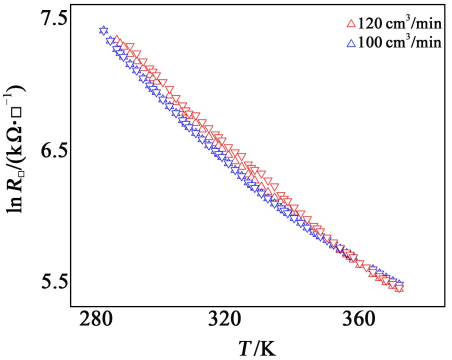


图 8　优选制备条件下氧化钒薄膜的 $\ln(R_{\square})$-T 关系曲线

表 6　优选制备条件下的氧化钒薄膜的电学性能

参数	100 cm^3/min	120 cm^3/min
TCR/%/K	－2.58	－2.65
R/(KΩ/□)	921.6	1 102.1

制备的混合相 VO_x 薄膜有着相对较高的电阻温度系数和相对合适的方阻，且无明显温度相变迟滞效应，较有可能适用于非致冷红外探测器。另外，本实验在常温下实施溅射，其工艺简单，且制备成本相对较低。

3　结论

本文研究了衬底温度、氧氩比、沉积时间和工作气体流量等不同因素对混合相 VO_x 薄膜制备的影响，利用正交实验设计方法实施 16 组实验，基于实验结果和上述分析，可得出以下结论：

(1)在一定范围内提高衬底温度有利于方阻值的下降；且适当增大氧氩比可以有效地提高薄膜的电阻温度系数；此外，增加工作气体流量可以有效提高 TCR，但同时也会导致方阻值变大，所以要选择合适的工艺参数条件来平衡 TCR 和方阻值之间的关系。

(2)根据极差和均值的对比分析结果以及部分样品 XPS 分峰拟合结果，得出：不同因素影响混合相 VO_x 薄膜电学性能程度的大小依次为：工作气体流量，衬底温度，氧氩比，沉积时间。

(3)在调控范围内，得出优选制备参数：溅射电流为 0.3 A，衬底温度为 270 ℃，氧氩比为 2.8%，沉积时间为 20 min，工作气体流量为 120 cm^3/min，测试结果 TCR 为－2.65%/K，方阻值为 1 102.1 kΩ/□，无相变，适用于非致冷红外探测器。

正交实验法具有较强的摸索性质，只能起到一定的导向作用，并且需要前期大量实验支持来确定正交实验的因素与水平值。需要强调的一点，这里仅仅是依据已经确定的因素与水平值给出优选制备参数而非完美制备参数。为选择更加合适的制备参数，需要进行后续实验。在后续实验中，溅射电流可以固定为 0.3 A，沉积时间可以设置为固定值 20 min，因为沉积时间对于薄膜的性能影响相对较小，我们更应侧重对薄膜电学性能影响显著的因素的调控。同时，可以讨论多因素之间的交互效应对薄膜性能的影响，把交互项作为正交实验的一个因素考量。另外，水平值的设定可以依据结论，更加精确划分，

例如工作气体流量的水平值可以设为100,110和120 cm^3/min,这样更有利于获得优选制备参数。

参考文献:

[1] Rogalski A. Next Decade Rogalski A in Infrared Detectors [C]// Electro-Optical and Infrared Systems: Technology and Applications Ⅻ, 2017: 104330L.

[2] 吴 淼. 非制冷红外探测器用高TCR氧化钒薄膜的制备研究[D]. 天津: 天津大学, 2005.
Wu Miao. Preparation of high TCR vanadium oxide film for uncooled infrared detector[D]. Tianjin: Tianjin University, 2005.

[3] 梁继然. 微测辐射热计用氧化钒薄膜的制备及其电阻温度性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
Liang Jiran. Preparation of vanadium oxide film for microbolometer and study on its resistance temperature performance[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.

[4] 侯典心, 路 远, 宋福印. 基于正交实验法的VO_2薄膜最佳制备参数研究[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(2): 146-153.
Hou Dianxin, Lu Yuan, Song Fuyin. Study on optimal VO_2 film preparation parameters based on orthogonal experimental method[J]. J. of Vacuum Science and Technology, 2017, 37(2): 146-153.

[5] 吴 淼, 胡 明, 吕宇强, 等. 常温直流对靶溅射制备高TCR氧化钒薄膜[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2006, 39(7): 806-809.
Wu Miao, Hu Ming, Lü Yuqiang, et al. Preparation of vanadium oxide thin films with high TCR by DC facing targets sputtering at room temperature[J]. J. of Tianjin University (Science and Technology), 2006, 39(7): 806-809.

[6] 苏玉玉. 钒氧化物热敏电阻薄膜的制备与性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
Su Yuyu. Preparation and performance study of vanadium oxide thermistor films[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.

[7] 韩 宾, 赵青南, 杨晓东, 等. 磁控溅射法制备二氧化钒薄膜及其性能表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(4): 717-721.
Han Bin, Zhao Qingnan, Yang Xiaodong, et al. Preparation and characterization of vanadium dioxide films by magnetron sputtering[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(4): 717-721.

[8] 董 翔. 氧化钒薄膜的脉冲反应磁控溅射制备及其特性研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2014.
Dong Xiang. Preparation of vanadium oxide film by pulse-reactive magnetron sputtering and its performance study[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technol. of China, 2014.

[9] 魏雄邦. 氧化钒薄膜的制备、微结构与特性研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2008.
Wei Xiongbang. Study on preparation, microstructure and characteristics of vanadium oxide films [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technol. of China, 2008.

[10] 罗振飞. 氧化钒薄膜的制备及其电学、光学特性研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2012.
Luo Zhenfei. Preparation of vanadium oxide film and its electrical and optical properties[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technol. of China, 2012.

[11] Venkatasubramanian C, Cabarcos O M, Allara D L, et al. Correlation of temperature response and structure of annealed VO_x thin films for IR detector applications[J]. J. of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, 2009, 27(4): 956-961.

[12] Wang J, Gou J, Li W Z, et al. Terahertz imaging with micro-bridge structure detector array and 2.52 THz far infrared laser [C]// 40th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), 2015: 1-2.

[13] Shin H, Duy L T, Seo H. Optimization of temperature coefficient of resistance of Al-doped vanadium oxide thin film prepared by atomic layer deposition for uncooled microbolometer[J]. Ceramics International, 2022, 48(11): 15748-15754.

[14] Calhoun S, Evans R, Nickle C, et al. Vanadium oxide thin film by aqueous spray deposition[J]. MRS Advances, 2018, 3: 2777-2782.

[15] Shin C, Pham D P, Park J, et al. Investigation of boron-doped hydrogenated silicon films as a thermo-sensing layer for uncooled microbolometer[J]. Thin Solid Films, 2019, 690: 137515.

[16] Wang D, Bae J, Choi H-J, et al. Modification of electrical properties of amorphous vanadium oxide (A-Vo_x) thin film thermistor for microbolometer [J]. J. of Alloys and Compounds, 2022, 937: 168295.

作者简介:

夏 阳(1998—),女,辽宁省抚顺市人,硕士研究生,主要从事直流磁控溅射制备氧化钒薄膜方向的研究;

王 涛(1975—),男,硕士,研究员,主要从事光电技术与应用和光电信息及传感技术方向的研究;

董 翔(1982—),男,四川省成都市人,博士,副研究员,主要从事反应磁控溅射氧化钒薄膜的制备及其特性研究。