

## 晕苯增强 CMOS 图像传感器

罗磊<sup>1,2,3</sup>, 宋立媛<sup>2,3</sup>, 唐利斌<sup>1,2,3\*</sup>, 王善力<sup>2\*</sup>, 才玉华<sup>2,3</sup>, 李俊斌<sup>2</sup>

(1. 云南大学材料与能源学院, 云南昆明 650500;

2. 昆明物理研究所, 云南昆明 650223;

3. 云南省先进光电材料与器件重点实验室, 云南昆明 650223)

**摘要:** 由于紫外光在硅中的穿透深度有限, 以及多晶硅栅极对紫外光的吸收, 导致传统的硅基 CMOS 图像传感器在紫外光波段的响应不高。在此, 本文选择一种低成本的下转换法来提升 CMOS 图像传感器的紫外响应能力, 采用真空热蒸发法分别在石英衬底和 CMOS 图像传感器的像敏面上蒸镀了晕苯薄膜, 并对薄膜的光学性能、红外光谱、光稳定性和热稳定性进行了研究。实验结果表明, 晕苯薄膜能吸收紫外光并发射出 500 nm 的绿色荧光, 可以与 CMOS 图像传感器的光谱响应峰值很好地匹配; 同时, 发现晕苯红外吸收光谱的实验值和计算值基本吻合; 薄膜在 200 °C 温度下退火 20 min 后, 其发射峰的荧光强度保持在原来的 95.7%; 在 280 nm 激发波长照射大约 60 min 后, 发光强度呈指数衰减至初始值的 64%。采用 CMOS 单色相机在可见光(400~780 nm)和紫外光(365 nm)下定性分析了薄膜的紫外增强效果, 发现蒸镀晕苯薄膜后的 CMOS 单色相机可以提高对紫外光的灵敏度。

**关键词:** CMOS 图像传感器; 紫外增强; 下转换; 晕苯

**中图分类号:** TN206 **文献标识码:** A

## Coronene enhanced CMOS image sensor

LUO Lei<sup>1,2,3</sup>, SONG Li-Yuan<sup>2,3</sup>, TANG Li-Bin<sup>1,2,3\*</sup>, WANG Shan-Li<sup>2\*</sup>, CAI Yu-Hua<sup>2,3</sup>, LI Jun-Bin<sup>2</sup>

(1. School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650500, China;

2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;

3. Yunnan Key Laboratory of Advanced Photoelectronic Materials & Devices, Kunming 650223, China)

**Abstract:** The responsiveness of typical silicon-based CMOS image sensors in the UV band is not high due to the limited penetration depth of UV light in silicon and the absorption of UV light by poly silicon gates. A low-cost down-conversion method was used in this work to enhance the UV response of a CMOS image sensor. Vacuum thermal evaporation was used to deposit coronene films on quartz substrates and CMOS image sensors, respectively. The films' optical characteristics, infrared spectrum, light stability, and thermal stability were investigated. The experimental results reveal that the Coronene coating absorbs UV light and emits green fluorescence at 500 nm, which closely matches the spectral response peak of the CMOS image sensor. At the same time, it is found that the experimental value of the infrared absorption spectrum of Coronene is in good agreement with the calculated value, and the fluorescence intensity of the emission peak remained 95.7% after the film was annealed at 200 °C for 20 minutes. After approximately 60 minutes of exposure at 280 nm excitation wavelength, the fluorescence intensity decreased exponentially to 64% of the initial value. The UV enhancement effect of the film was qualitatively analyzed by the CMOS monochromatic camera under visible light(400-780 nm) and ultraviolet light (365 nm) radiation. It is found that the sensitivity of the CMOS monochromatic camera to UV light can be improved after the deposition of Coronene film.

**Key words:** CMOS image Sensor, ultraviolet enhancement, down conversion, Coronene

## 引言

互补金属氧化物半导体(Complementary Metal Oxide Semiconductor, CMOS)图像传感器是一种半导体集成光电器件,采用标准的CMOS工艺方法在硅衬底上集成了多种功能单元,包括微透镜、放大器、模拟数字转换、存储器、数字信号处理和计算机接口电路等。伴随着集成电路技术和半导体技术的发展,从20世纪80年代中期以后,CMOS技术在半导体领域不断进行突破,从最初几十个像素发展至当前的亿级像素大面阵CMOS图像传感器,性能越来越完善,在民用领域如智能手机、数码相机、工业视觉、安防监控等领域应用较为广泛。与此同时,CMOS的性能也在持续地改善和优化,以适应各种应用场景的环境需要<sup>[1]</sup>。

硅具有适当的带隙、高可靠性和低成本,以及能与CMOS制造工艺兼容等优点,使其成为紫外-可见光检测领域最合适的材料。与此同时,由于硅半导体在紫外区域的吸收系数大于 $10^6\text{ cm}^{-1}$ ,所以紫外光在硅材料的穿透深度小于100 nm,相应的光信号不能穿过硅衬底达到光电二极管。基于此,半导体工艺技术相关研究人员对增强图像传感器在紫外区域响应做了一系列研究,包括控制离子注入浓度<sup>[2]</sup>、高温退火工艺<sup>[3]</sup>、掺杂技术<sup>[4-6]</sup>、背减薄技术<sup>[7]</sup>、ITO代替多晶硅栅极以及紫外增透材料制备工艺<sup>[8]</sup>,从而进一步增强成像器件的紫外响应能力,但这也大大增加了成本。

对于大面阵图像传感器来说,用蒸镀或旋涂等工艺,通过下转换材料将紫外光转化为可见光是提升硅基图像传感器在紫外区域响应能力的又一有效途径。自20世纪70年代以来,发光下转换方法在理论上有了广泛的论证<sup>[9-13]</sup>,1979-1980年,德州仪器公司相关研究人员相继研究了晕苯(Coronene)和Lumogen对电荷耦合器件(Charge Coupled Device, CCD)图像传感器的紫外增强效果<sup>[14-15]</sup>,上海理工大学张大伟课题组研究了Lumogen薄膜的光学常数及荧光光谱,发现该材料有着较宽的激发光谱,同时在真空中用热蒸发的方法制备出的Lumogen薄膜可使CMOS成像器件的量子效率提升,最高可以提升10%<sup>[16-17]</sup>。

本文采用热蒸发法制备了晕苯薄膜和晕苯紫外增强CMOS图像传感器,并对薄膜的物相结构、光学性能、光稳定性及热稳定性进行研究与分析。采用CMOS成像系统对镀膜前后的CMOS图像传感器

进行分析,讨论材料增强CMOS成像器件在紫外波段响应的能力。

## 1 实验

### 1.1 热蒸发法制备晕苯薄膜

本实验采用MEB-600型号真空热蒸发镀膜机分别在石英衬底和CMOS上制备晕苯薄膜,镀膜所用的CMOS芯片购自深圳京航公司的JHUM600Bs单色相机,晕苯(纯度为97%)有机荧光材料来自阿拉丁化学有限公司。

镀膜前需要将石英片(2.5 cm×2.5 cm)放入氨水、过氧化氢和去离子水的混合溶液中,加热至80℃煮沸一个小时,以去除衬底表面残留的杂质,并用去离子水冲洗后再用氮气枪吹干备用;另外,CMOS图像传感器需要进行除窗处理。镀膜时将清洗干净的石英衬底和CMOS图像传感器放入真空有机镀膜机的样品盘中固定,称取30~60 mg的Coronene粉末放入石英坩埚内,关闭设备阀门,启动抽真空流程;当真空度抽至 $5\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下,打开蒸发电源,设置蒸发温度的升温程序;同时,通过控制样品盘转动使薄膜均匀生长。

### 1.2 晕苯薄膜性能表征

晕苯薄膜的吸收光谱和透射光谱用日本岛津公司的UV-3600 Plus型紫外-可见光谱仪测量,采用日本日立公司的F7000型荧光分光光度计测量晕苯薄膜的光致发光(Photoluminescence, PL)光谱和激发(Photoluminescence Excitation, PLE)光谱。晕苯分子的LUMO和HOMO能级的计算是基于Gaussian 16软件完成的,选用B3LYP/6-31G方法和基组对晕苯分子结构进行优化,计算出该分子的红外光谱。采用美国Thermo Nicolet公司的Nicolet iS10型傅里叶红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer)对薄膜进行物相分析,薄膜厚度测试采用原子力显微镜(SPA-400)进行。

### 1.3 晕苯紫外增强器件成像分析

本实验部分利用搭载索尼IMX178型号的CMOS单色相机进行,镜头为日本公司Artray的紫外镜头,光源选择365 nm的紫外灯,对不同浓度的Alq3溶液进行成像分析。

## 2 结果和讨论

### 2.1 晕苯薄膜的晶体结构和光学性质

图1(a)是 $\alpha$ -Coronene晶体结构示意图,其属于单斜晶系,晶胞参数为 $a=10.122\text{ \AA}$ , $b=4.694\text{ \AA}$ , $c$

=15.718 Å,  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ,  $\beta=106.03^\circ$ , 晶胞体积为  $V=717.802 \text{ \AA}^3$ , 空间群为 P21/n<sup>[18]</sup>。晕苯薄膜在 200~600 nm 波长范围内的吸收光谱如图 1(b)所示, 其吸收边在 450 nm 左右, 在 300 nm 左右有一个特征峰, 这是由于  $\pi-\pi^*$  电子从最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)到最低未占据分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)的带间跃迁造成的, 在紫外光照射下晕苯的电子跃迁初步表明其可用作紫外增强器件的下转换变频材料。图 1(c)是薄膜的透射光谱, 在红外波段其透射率达 90% 以上。

带隙是薄膜材料物理性质的重要参数, 其给出了薄膜的基本吸收极限, 并表达了薄膜的能带结构。使用 Tauc 等人<sup>[19]</sup>引入的非晶态半导体方程式来分析确定光学带隙和电子跃迁类型, 具体公式如下:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^r \quad (1)$$

其中,  $B$  是与电导率和能级分离有关的常数, 对于间接跃迁,  $r=2$ , 对于直接跃迁,  $r=1/2$ 。晕苯薄膜的  $(\alpha h\nu)^2$  与光子能量  $(h\nu)$  的关系曲线, 如图 1(d)和(e)所示, 晕苯薄膜有两个能带, 较大的能带称为输运能带  $E_g^t$ , 它是形成分离的、不相关的自由电子和空穴对的最小能量, 与固体中单个粒子的输运有关, 是 HOMO 和 LUMO 之间的能量差<sup>[20]</sup>。另一个是光学能带  $E_g^{op}$ , 它对应于初始的光吸收, 并归因于 Fren-

kel 激子的产生。  $E_g^t$  和  $E_g^{op}$  之间的差值对应激子的结合能  $E_b$ , 激子结合能主要取决于材料的介电常数、分子大小和分子上的电荷分布。由于有机固体的分子性质和低介电常数, 大多数分子的结合能都很高(0.5~1.7 eV), 计算得到晕苯薄膜的光学能带和输运能带分别为 3.26 eV 和 3.54 eV, 晕苯薄膜的  $E_b$  值为 0.28 eV, 小于一般有机分子的结合能。

分子最高占有轨道(HOMO)和最低未占有轨道(LUMO)是分析分子电学和光学性质的两个重要特征。如图 1(f)所示, 轨道号为 78 的 HOMO 的值为 -5.46 eV, 轨道号为 79 的 LUMO 的值为 -1.43 eV, 产生的能带为 4.03 eV, 与相关文献<sup>[21]</sup>计算的差值仅 0.04 eV。在分子系统中, 可以通过对分子前线轨道(HOMO)和(LUMO)的分析来预测最活跃的区域, HOMO 是一个电子可以转移到未占据轨道的区域, 而 LUMO 是接收电子的区域, HOMO 和 LUMO 在整个分子中的分布表明分子系统具有良好的电荷转移。

## 2.2 晕苯薄膜荧光光谱、红外傅里叶吸收光谱及稳定性测试

通过采用 F7000 型号紫外-可见分光光谱仪测试了晕苯紫外增强薄膜 PL 和 PLE 光谱, 如图 2(a)所示, 当选用 290 nm 激发波长时, 会出现 500 nm 和 477 nm 的发射峰; 同样当选用 500 nm 的发射峰时, 会出现 290 nm 和 365 nm 的激发峰, 激发光谱和发射

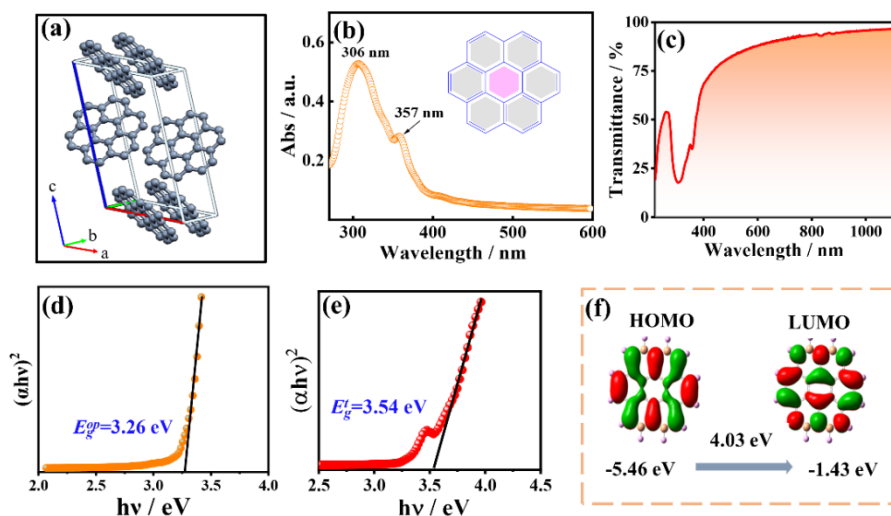


图 1 晕苯薄膜的晶体结构、光学性质及分子前线轨道 (a) 晶体结构<sup>[18]</sup>, (b) 吸收光谱和分子结构(插图), (c) 透射光谱, (d)-(e)  $(\alpha h\nu)^2$  与能量  $(h\nu)$  的关系曲线, (f) 前线轨道

Fig. 1 The crystal structure and optical properties of the Coronene film (a) the crystal structure<sup>[18]</sup>, (b) the absorption spectrum, inset: the schematic diagram of the molecular structure, (c) the transmission spectrum, (d)-(e) the relation curve between  $(\alpha h\nu)^2$  and energy  $(h\nu)$ , (f) the frontier molecular orbitals



光谱存在一定的镜面对称关系,并且在不同激发波长下其荧光峰的位置不会发生改变,如图2(b)所示。另外,当激发波长为290 nm时,荧光强度最强,具有较大的斯托克斯位移(193 nm),与CMOS成像器件的光谱响应能够较好地匹配。较大的斯托克斯位移可以避免荧光二次吸收,一定程度上提高荧光转换效率。

除了对稳态光谱进行测试分析以外,还测试了瞬态光谱,用双指数衰减模型(2)<sup>[22-23]</sup>拟合了光致发光衰减曲线,如图2(c)所示, $I(t)$ 和 $A$ 分别是在时间 $t$ 和初始发光强度,得到了短发光寿命 $t_1$ 和长发光寿命 $t_2$ , $t_1$ 为0.67 ms,占70.5%; $t_2$ 为2.40 ms,占29.5%。平均寿命可以通过公式(3)计算,通过方程计算得到平均磷光寿命1.70 ms。

$$I(\tau) = A + B_1 e^{-\frac{\tau}{t_1}} + B_2 e^{-\frac{\tau}{t_2}}, \quad (2)$$

$$\tau_{avg} = \frac{B_1 t_1^2 + B_2 t_2^2}{B_1 t_1 + B_2 t_2}. \quad (3)$$

红外光谱是红外光子与分子振动、转动的量子化能级共振产生吸收而形成的特征吸收光谱曲线,图2(d)是实验测得和计算的红外吸收光谱,热蒸发沉积的薄膜与粉末的图谱基本一致,表明其化学键的结构没有发生改变,热蒸发制备得到了具有单斜晶结构的薄膜。由于理论计算会忽略电子相互作用和非谐性振动,因此会根据计算时选择的基组

对计算频率乘以校正因子0.9613<sup>[24]</sup>。从测试结果中发现晕苯的最强吸收峰位于 $856.9 \text{ cm}^{-1}$ ,第二强吸收峰位于 $1312.8 \text{ cm}^{-1}$ ,第三强吸收峰位于 $544.8 \text{ cm}^{-1}$ 处,计算值分别为 $856.9 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1319 \text{ cm}^{-1}$ 和 $557 \text{ cm}^{-1}$ ,计算谱峰值的位置仅仅向高频移动了 $6.9 \text{ cm}^{-1}$ 、 $6.2 \text{ cm}^{-1}$ 和 $12.2 \text{ cm}^{-1}$ ,一般计算值与实验值误差在30波数以内认为是合理的,所以可以看出模拟计算值与实验值比较一致。

在25~250 °C温度范围内,用管式退火炉在空气中,不同温度梯度下对样品薄膜退火20分钟,并记录了晕苯薄膜在290 nm紫外光激发下的光致发光光谱,发光峰荧光强度与退火温度的关系如图2(e)所示。在25~175 °C温度范围内,薄膜的光致发光强度基本保持不变,从175 °C开始,荧光强度逐渐降低,最大发射波长( $\lambda_{em, max}$ )的相对强度分别为95.7%(200 °C)、65.9%(225 °C)、13.0%(250 °C)。然而,光谱的形状、发射波长和发光峰值的位置没有发生改变,在250 °C范围内,晕苯分子内的键能没有被破坏,只是随温度的升高样品会逐渐挥发,表明晕苯紫外增强薄膜的光色具有很高的稳定性。

光稳定性(寿命)是指效率随时间和光照的变化,短寿命将导致频繁更换传感器。在某一特定紫外激发波长下,利用荧光分光光度计F-7000持续测试所制备的Alq3薄膜的PL光谱来研究其光降解性能。图2(f)显示了归一化后的晕苯薄膜最大荧光强

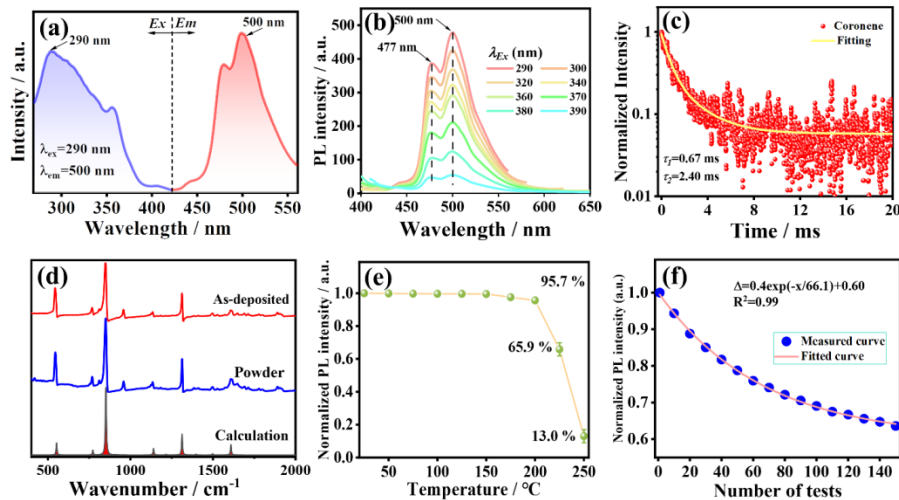


图2 晕苯薄膜荧光光谱、红外傅里叶吸收光谱及稳定性测试 (a) PL和PLE光谱, (b) 不同激发波长的PL光谱, (c) 发光寿命衰减拟合曲线, (d) 红外傅里叶吸收光谱, (e) 热稳定性测试, (f) 紫外光(280 nm)辐射下归一化荧光强度衰减曲线

Fig. 2 The fluorescence spectrum, infrared Fourier absorption spectrum and stability test of the Coronene film (a) the photoluminescence excitation spectrum and the photoluminescence spectrum, (b) the photoluminescence spectra at different excitation wavelengths, (c) the lifetime decay and the fitting curve, (d) the infrared Fourier absorption spectra, (e) the test of thermal stability, (f) the normalized fluorescence intensity attenuation curve under UV(280 nm) irradiation

度随辐射次数的函数关系。整体上来看,晕苯薄膜的荧光强度呈下降的趋势,并且是一个指数衰减的过程,经过150次不间断测试后,每次大约25 s,其发射峰的发光强度下降到了原来的64%,降幅为36%。

### 2.3 晕苯薄膜、紫外增强原理和成像分析

图3(a)是晕苯薄膜的表面形貌图,插图是其厚度的测量结果,厚度大概在290 nm左右。图3(b)和(c)是镀膜前后CMOS单色相机所拍摄的图片,图中是用二氯甲烷溶解的不同浓度的有机材料溶液,最左边为纯二氯甲烷溶液,从左到右浓度依次增加,依次记为S1、S2、S3、S4。在光强不变的情况下,镀膜后的成像物体会变暗,这是由于薄膜界面与空气之间的菲涅尔反射造成的,即入射的光子在薄膜内部发生散射使得部分光子不再沿着原来的传播方向进行传播,导致光电二极管收集到的光子数减少,所以成像的物体会变暗。

图3(d)是镀膜后的CMOS图像传感器实物图,(i)是可见光下镀膜后的CMOS实物图,(ii)为365 nm紫外灯照射下镀膜后的CMOS实物图,(iii)是下转换紫外增强原理示意图,其基本原理是利用材料吸收高能紫外光子后发射的荧光与图像传感器响

应灵敏度高的波段相匹配的特性,来增强图像传感器的紫外响应能力。

为了验证紫外增强薄膜的增强效果,除了观察可见光成像以外,在黑暗环境下,还用CMOS单色相机在365 nm紫外灯照射下对相同的物体进行拍摄,如图3(e)、3(f)所示。随着溶液浓度的升高,目标物体的亮度逐渐变暗,这是由于溶质的增加会吸收更多的紫外光,导致反射到CMOS相机的紫外光子会减少,呈现的物体也会变暗;与镀膜前相比,S1与S2、S3、S4三个物体对比度更加明显,同时S2、S3、S4比未镀膜的相机拍摄的图像更亮,因为紫外增强相机实际探测到的光子是紫外增强薄膜经过下转换后的绿色可见光子,而相机对此波段的光子响应是最高的,所以镀膜之后的相机对紫外光更加灵敏。

### 3 结论

为了提高CMOS图像传感器在紫外波段的灵敏度,采用了一种低成本下转换法,在CMOS图像传感器的像敏面上蒸镀了晕苯薄膜,通过对薄膜物相结构、光学性能、光稳定性和热稳定性的表征与分析,发现晕苯薄膜能吸收紫外光并发射出500 nm的绿色荧光,可以与CMOS图像传感器的光谱响应峰值进行很好地匹配,在对薄膜进行热稳定性测试时,

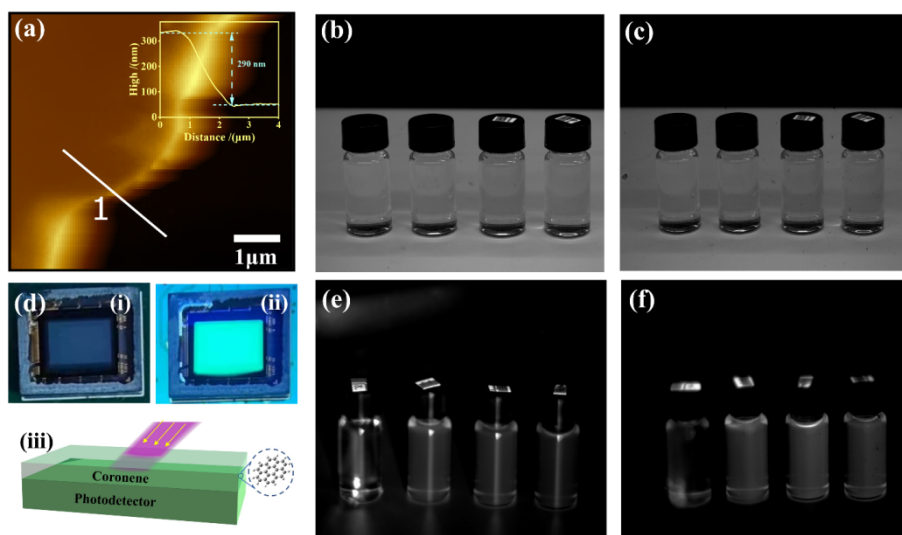


图3 晕苯薄膜厚度、紫外增强原理和成像分析 (a) AFM图及厚度测量图(插图), (b)-(c)镀膜前后CMOS相机的可见光图像, (d) 可见光(i)和紫外光(ii)照射下的紫外增强CMOS实物图和下转换紫外增强原理示意图(iii), (e)-(f) 镀膜前后CMOS相机的紫外光(365 nm)图像

Fig. 3 The thickness, UV enhancement principle and imaging analysis of the Coronene film (a) the AFM image on step edges of 290 nm-thick film, inset: the line profiles for thickness measurement, (b)-(c) the visible images of CMOS camera before and after coating, (d) the UV-enhanced CMOS physical diagram and the down-converted UV enhancement principle diagram (iii) under visible light (i) and ultraviolet light (ii) irradiation, (e)-(f) the Ultraviolet (365 nm) images of CMOS camera before and after coating

发现在器件正常工作时所处的温度下,该薄膜具有很好的热稳定性;光稳定性分析发现这种紫外增强薄膜在紫外光辐射下,其发光强度呈指数型衰减。采用CMOS单色相机在可见光(400~780 nm)和紫外光(365 nm)下定性分析了薄膜的紫外增强效果,结果显示,蒸镀晕苯薄膜后的CMOS单色相机可以有效提高其对紫外光的响应灵敏度。

## References

- [1] Cheng R T, Peng M J. Basic and application of CCD/CMOS image sensor [M]. Science Press.(陈荣庭, 彭美桂. CCD/CMOS 图像传感器基础与应用. 科学出版社), 2006.
- [2] Stern R A, Catura R C, Kimble R, *et al.* Ultraviolet and extreme ultraviolet response of charge-coupled-device detectors [J]. *Optical Engineering*, 1987, **26**(9): 875-883.
- [3] Muramatsu M, Akahori H, Shibayama K, *et al.* Greater-than-90% QE in visible spectrum perceptible from UV to near-IR Hamamatsu thinned back-illuminated CCDs [J]. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 1997, **3019**: 2-8.
- [4] Hoenk M E, Grunthaner P J, Grunthaner F J, *et al.* Growth of a delta-doped silicon layer by molecular beam epitaxy on a charge-coupled device for reflection-limited ultraviolet quantum efficiency [J]. *Applied Physics Letters*, 1992, **61**(9): 1084-1086.
- [5] Nikzad S, Hoenk M E, Greer F, *et al.* Delta-doped electron-multiplied CCD with absolute quantum efficiency over 50% in the near to far ultraviolet range for single photon counting applications [J]. *Applied Optics*, 2012, **51**(3): 365-369.
- [6] Hoenk M E, Dereniak E L, Hartke J P, *et al.* Delta-doped back-illuminated CMOS imaging arrays: progress and prospects [J]. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 2009, 7419.
- [7] Halain J P, Debaize A, Gillis J M, *et al.* The dual-gain 10  $\mu\text{m}$  back-thinned 3k $\times$ 3k CMOS-APS detector of the solar orbiter extreme UV Imager [J]. *International Society for Optics and Photonics*, 2014, **9144**: 914431.
- [8] Hamden E T, Jewell A D, Shapiro C A, *et al.* Charge-coupled devices detectors with high quantum efficiency at UV wavelengths [J]. *Journal of Astronomical Telescopes, Instruments, and Systems*, 2016, **2**(3): 036003.
- [9] Galluzzif F, Scafe E. spectrum shifting of sunlight by luminescent sheets: performance evaluation of photovoltaic applications [J]. *Solar Energy*, 1984, **33**(6): 501-507.
- [10] Garbuzov D Z, Forrest S R, Tsekoun A G, *et al.* Organic films deposited on Si p-n junctions: Accurate measurements of fluorescence internal efficiency, and application to luminescent antireflection coatings [J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, **80**(8): 4644-4648.
- [11] Van S W, Meijerink A, Schropp R, *et al.* Enhancing solar cell efficiency by using spectral converters [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, **87**(1-4): 395-409.
- [12] Maruyama T, Enomoto, A, Shirasawa K. Solar cell module colored with fluorescent plate [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, **64**(3): 269-278.
- [13] Hovel H J, Hodgson R T, Woodall J M. The effect of fluorescent wavelength shifting on solar cell spectral response [J]. *Solar Energy Materials*, 1979, **2**(1): 19-29.
- [14] Blouke M M, Cowens M W, Hall J E, *et al.* A UV sensitive CCD detector [C]. Electron Devices Meeting, 1979: 141-143.
- [15] Cowens M W, Blouke M M, Fairchild T, *et al.* Coronene and Lumogen VUV sensitive coatings for Si CCD imagers: a comparison [J]. *Applied Optics*, 1980, **19**(22): 3727-3728.
- [16] Zhang D W, Tian X, Huang Y S, *et al.* Preparation and spectral characterization of UV-sensitive lumogen film with CCD [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(5): 1171-1174.
- [17] Liu Q, Ma S B, Qian X C, *et al.* Thickness optimization and photoelectric performance test of UV sensitized film of CMOS sensor [J]. *Acta Photonica Sinica*, (刘琼, 马守宝, 钱晓晨, 等. CMOS 传感器紫外敏化膜层的厚度优化及其光电性能测试[J]. *光子学报*), 2017, **46**(6): 231-236.
- [18] Ciesielski A, Krygowski T M, Cyranski M, *et al.* Separation of the energetic and geometric contributions to aromaticity. 2. analysis of the aromatic character of benzene rings in their various topological environments in the benzenoid hydrocarbons. crystal and molecular structure of coronene [J]. *Journal of Chemical Information & Modeling*, 1996, **36**(6): 1135-1141.
- [19] Tauc J, Menth A. States in the gap [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1972, **8**: 569-585
- [20] Farag A, Haggag S, Mahmoud M E. Spectral, thermal and optical-electrical properties of deposited thin films of nano-sized calcium (II) -8-hydroxy-5, 7-dinitroquinolate complex [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2011, **82**(1): 467-474.
- [21] Obayes H R, Alwan G H, Al-Amiery A A, *et al.* Thermodynamic and theoretical study of the preparation of new buckyballs from corannulene, coronene, and circulene [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2013, **2013**: 1-8.
- [22] Blasse G. Energy transfer in oxidic phosphors [J]. *Physics Letters A*, 1968, **28**(6): 444-445.
- [23] Dexter D L. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1953, **21**(5): 836-850.
- [24] Merrick J P, Moran D, Radom L. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, **111**(45): 11683-11700.