

〈综述与评论〉

紫外增强图像传感器的研究进展

罗磊^{1,2,3}, 唐利斌^{1,3}, 左文彬^{1,3}

(1. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223; 2. 云南大学 材料与能源学院, 云南 昆明 650500;
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: 近年来图像传感器在紫外成像的应用越来越广泛, 尤其是以 CCD (charge coupled device) 和 CMOS (complementary metal oxide semiconductor) 为主的紫外图像传感器受到了研究人员的广泛关注。半导体技术的进步和纳米材料的发展进一步推动了紫外图像传感器的研究。本文综述了国内外紫外增强图像传感器的研究进展, 介绍了几种增强器件紫外响应的材料, 另外还简要概述了紫外图像传感器在生化分析、大气监测、天文探测等方面的应用, 并讨论了 CCD/CMOS 图像传感器在紫外探测方面所面临的挑战。

关键词: 紫外增强; CMOS 图像传感器; CCD

中图分类号: TN204

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2021)11-1023-11

Research Progress in Ultraviolet Enhanced Image Sensors

LUO Lei^{1,2,3}, TANG Libin^{1,3}, ZUO Wenbin^{1,3}

(1. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;

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

3. Yunnan Key Laboratory of Advanced Photoelectric Materials and Devices, Kunming 650223, China)

Abstract: In recent years, image sensors are more and more widely used in ultraviolet imaging, especially the ultraviolet image sensors based on CCD and CMOS have attracted intensive attention of researchers. The progress of semiconductor technology and the development of nanomaterials further promote the research of ultraviolet image sensor. In this review, the research progress of ultraviolet enhanced image sensor at home and abroad is reviewed, and several materials enhancing the ultraviolet response of the device are introduced. In addition, the applications of ultraviolet image sensor in biochemical analysis, atmospheric monitoring and astronomical detection are briefly summarized, and the challenges faced by CCD/CMOS image sensors in ultraviolet detection are discussed.

Key words: ultraviolet enhancement, CMOS image sensor, CCD

0 引言

紫外辐射作为一种非照明用的辐射源, 是波长介于 10~400 nm 的高能电磁辐射, 在自然界和生活中随处可见 (能量为 3~124 eV), 因为只有波长大于 200 nm 的紫外辐射才能在空气中传播, 所以紫外辐射一般被划分为 UVA (400~320 nm)、UVB (320~280 nm) 和 UVC (280~200 nm)。除了太阳光是自然界紫外辐射的主要来源之外, 如导弹尾焰、火箭羽焰、

枪口火焰、火灾火焰中也含有大量的紫外辐射, 以及高压电晕放电都会产生紫外辐射。由于早期的紫外探测器灵敏度较低, 紫外探测技术的应用并不广泛, 但自从 20 世纪 90 年代雪崩倍增摄像管的出现, 使得紫外探测器件灵敏度和光谱响应范围得到了提升。相比红外探测, 紫外探测不需要低温冷却, 能避开太阳造成的复杂背景和噪声影响, 虚警率很低。随着紫外探测技术的不断发展, 紫外探测在天文探测、数码产品、

收稿日期: 2021-11-10; 修订日期: 2021-11-13.

作者简介: 罗磊 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向是紫外增强 CMOS 图像传感器。

通信作者: 唐利斌 (1978-), 男, 研究员级高级工程师, 博士生导师, 主要从事光电材料与器件的研究。E-mail: sscitang@163.com.

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFB2203404); 云南省创新团队项目 (2018HC020)。

生物效应、医疗器械、光谱分析及大气监测等领域中的应用得到了极大的推广^[1-8]。

早期紫外传感器主要以紫外真空型传感器为主,如双近贴紫外像管、紫外增强 CMOS、紫外变像管、多阳极阵列传感器、紫外电子轰击 CMOS 等,其优点是灵敏度高,可以在 X 射线波段响应,主要应用在极紫外(10~100 nm)波段的天基紫外成像。然而其缺点是在电子加速轰击下,极大地缩减了紫外图像传感器的寿命,而且器件体积较笨重、效率低且成本高,在实际应用中有一定的局限性。

这时,固态紫外图像传感器以其体积小、寿命长、耐恶劣环境、可靠性高等优点受到广泛的关注^[9],然而其热噪声较大、成本较高、响应波长受真空紫外波段限制,所以在高信噪比电路读出和掺杂缺陷抑制方面亟待进一步研究。相比之下,以 CMOS/CCD 为基础的硅基紫外图像传感器更易实现大面阵,成本比其他类型的图像传感器更低,性能也足以和真空型紫外图像传感器媲美,以及高分辨、低噪声和高帧率的优点使得硅基紫外图像传感器在短时间内主导紫外成像设备市场^[10]。

1 CMOS 和 CCD 图像传感器简介

1.1 CMOS 和 CCD 工作原理

CMOS 是金属-氧化物-半导体电容器,其成像原理如图 1(b)所示,每个像素都有自己的电荷电压转换器,每个像素独立完成电荷电压的转换,直接将电荷转换成电压来实现成像,这使得 CMOS 的整体读出效率非常高。与之相似的 CCD 有着体积小、寿命长、灵敏度高、畸变小等特性,其工作原理如图 1(a)所示,CCD 是在像素上增加电压,把像素里的电荷一个一个地从纵向逼到和它相邻的像素里面,最后经过一个共同输出端,再经过模拟数字转换形成数字信息,最终实现成像。虽然 CMOS 图像传感器的灵敏度和动态范围都没有 CCD 图像传感器高,但因为其低成本和高集成度等优势,再加上近年来集成电路技术、电路消音技术和半导体电子技术的快速发展,CMOS 图像传感器有了质的飞跃,弥补了 CCD 图像传感器的劣势,二者在图像传感器领域相辅相成,表 1 对比了两种图像传感器的特性。

1.2 图像传感器发展

20 世纪 60 年代,美国贝尔实验室首次提出了固态成像器件这一概念,随后 CMOS/CCD 成像器件逐渐走进了人们的视野,其性能于近年来也不断被完善。在成熟的成像器件基础上直接增强紫外光谱响应,是实现紫外成像探测的有效手段,但是常规工艺

的图像传感器在紫外波段响应较低,主要存在以下几个问题:①图像传感器表面的电极和钝化层会吸收紫外光,削弱了到达光电二极管的紫外光;②硅材料在紫外区域的折射率会发生很大变化,导致其吸收深度

表 1 CMOS 与 CCD 图像传感器参数对比

Table 1 Comparison of CMOS and CCD image sensor parameters

Parameter	CMOS	CCD
Signal to noise ratio	Low	High
Sensitivity	High	Higher
Size	Small	Large
Power consumption	High to mode rate	High
System complexity	Low	High
Cost	Low	High
Signal from pixel	Voltage	Electron packet
Signal from chip	Bits (digital)	Analog voltage

较浅(~10nm)^[11];③大部分 CMOS 外延层厚度相较 CCD 要薄,只有 CCD 的 1/2 甚至更薄,所以对 CMOS 减薄技术要求更严格。针对以上问题,将前照式结构替换成背照式结构来避免金属排线层和钝化层对入射光线的阻挡和吸收,光线可以无阻挡到达光电二极管,提高了光线利用率,其结构示意图如图 1(c)和(d)所示,随后在背照式结构基础上,采用堆栈结构和 Cu-Cu 连接的方式引入电路单元芯片,使像素区域和电路区域分离到不同芯片上,不仅继承了背照式的优点,还克服了其在制作上的限制和缺陷,可同时实现高功能化和高画质化,其结构如图 1(e)和(f)所示,除此之外,通过半导体工艺对器件进行表面离子注入和激光退火处理等方法使紫外辐射到达光吸收层,减少硅材料在紫外波段的反射和提高其折射率来增强图像传感器在紫外波段的响应。表 2 总结了近年来通过半导体工艺处理的 CMOS/CCD 图像传感器。

2 紫外增强材料及原理

2.1 紫外增强原理

紫外响应增强技术的基本原理是利用材料吸收紫外辐射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,从而来增强传感器的紫外响应能力。当材料吸收能量后,电子(主要是 π 电子和 f、d 电子)会从基态(价带)跃迁至更高能量的激发态(导带),留下价带空穴,能级变化会造成辐射衰变释放光子从而产生荧光。一般情况下的电子都处于基态,被光照射的电子会吸收与其具有相同特征频率的光子,然后电子从基态被激发到第一或第二电子激发态,此时的状态是不稳定的,从而又会跃迁回基态,这时就会辐射出与激发它的光具有同样特征频率的

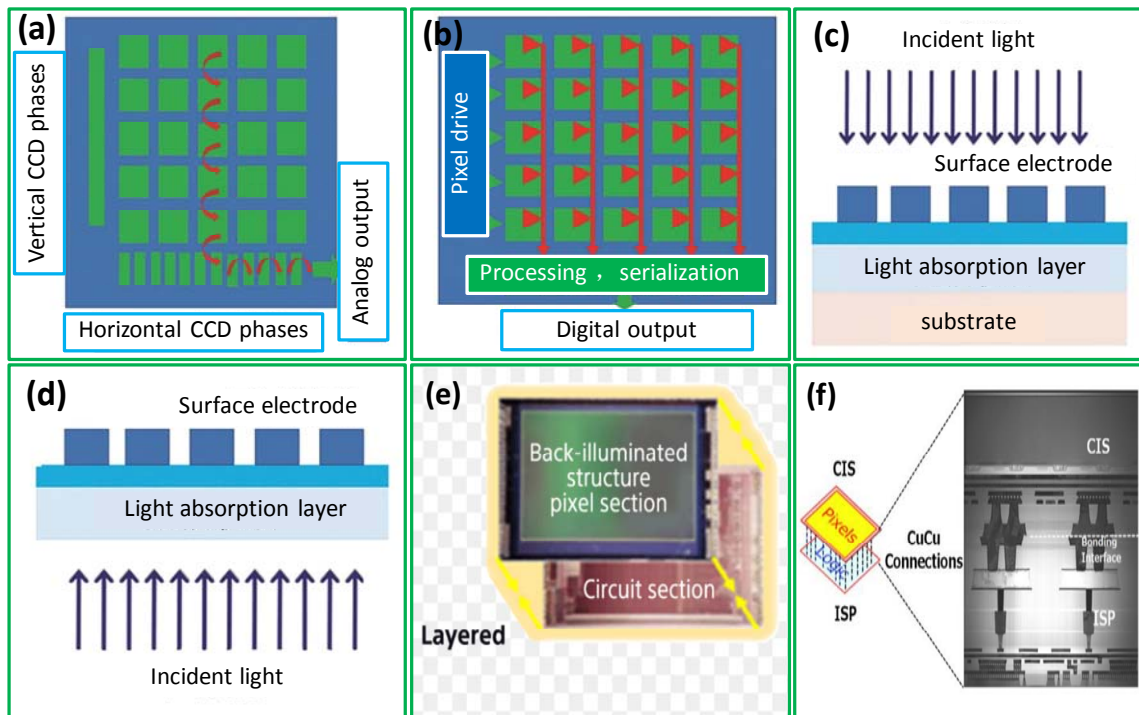


图 1 图像传感器工作原理和结构示意图: (a), (b), (c)和(d)分别为 CCD、CMOS、前照式图像传感器结构和背照式图像传感器结构^[12]; (e) 堆栈式 CMOS 图像传感器; (f) 具有 Cu-Cu 杂化键合的新型堆栈式背照 CMOS 图像传感器及器件截面图^[13]
Fig.1 Schematic diagrams of imaging sensor working principles and structures: (a),(b),(c) and (d) are CCD,CMOS, structure of front-illuminated image sensor cross-section, and structure of back-illuminated image sensor cross-section, respectively^[12]; (e) Stacked CMOS image sensor; (f) New stacked BI-CIS with Cu-Cu hybrid bonding and cross-sectional view of the device^[13]

表 2 紫外增强 CMOS/CCD 图像传感器

Table 2 UV-enhanced CMOS/CCD image sensor

Year	Sensor	QE	Wavelength range	Number of pixels	Ref.
1987	CCD	22% @250 nm	10-300 nm	-	[14]
1997	CCD	50%	200-400 nm	-	[15]
2007	CMOS	15% @300 nm	300 nm	4k × 3k	[16-17]
2008	CCD	45% @400 nm	250-900 nm	1k × 1k	[18]
2009	CMOS	52% @400 nm	400-1000 nm	-	[19]
2012	CCD	50%	180-200 nm	1024 × 512	[20]
2012	CMOS	50%	5-20 nm	1k × 1k	[21]
2013	CMOS	-	200-1000 nm	-	[22]
2014	CMOS	-	-	3k × 3k	[23]
2015	CMOS	-	190-1000 nm	1k × 1k	[24]
2016	EMCCD	80% @205 nm	170-320 nm	1k × 2k	[25]
2016	CMOS	-	200-1100 nm	-	[26]
2019	CMOS	46% @300 nm	190-1000 nm	-	[27]
2019	CMOS	-	200-1000 nm	640 × 480	[28]

光；由于电子在跃迁过程中存在非弹性碰撞和热损失，这时辐射光子的能量会小于外来吸收光子的能量，根据爱因斯坦光子理论 $E=hc/\lambda$ 可以看出，当能量 E 减小时，波长会向长波方向移动，所以辐射出的荧光波长会大于入射光波长，这样就可以将紫外光转换成可见光^[29-30]。

2.2 有机紫外增强材料

从 20 世纪末以来，科研人员就对有机荧光材料进行了一系列的研究，从相关报道^[31-34]来看，有机荧光粉是目前使用较多且紫外荧光效果较好的一种有机材料，其研究材料主要以六苯并苯（Coronene）和 Lumogen 为主。

六苯并苯又称为晕苯，通常为淡黄色粉末，是一种以苯环为单位的七环芳香烃化合物，在波长小于 400 nm 紫外辐射情况下，发射光谱峰值在 500 nm 左右。1979 年，Blouke 等报道了涂覆 160 nm 晕苯的紫外增强 CCD，紫外区域转换效率整体提升 10%^[33]。1980 年，Blouke 等采用物理气相沉积（Physical Vapor Deposition, PVD）法制备了晕苯薄膜，该薄膜发光光谱峰值在 500 nm 左右，紫外波段外量子效率为 9% @ 253.7 nm，但紫外区域整体荧光转换效率偏低^[34]。

Lumogen 是目前制备紫外增强膜使用最多的一种有机荧光材料。Lumogen 熔点为 295℃，蒸发或熔化时形成细长晶体，其化学结构有 4 个苯环，如图 2(a) 所示。1980 年，为了评估 Lumogen 的紫外响应能力，Cowens 等分别用涂覆 160~200 nm 的晕苯和 360 nm Lumogen 的二极管进行实验，实验发现晕苯和 Lumogen 都能使发射峰向长波方向移动，而且两种材料增强的二极管在紫外波段的量子效率都超过 25%^[31]。随后，Viehmann 等报道了荧光量子产率分别为 60% 和 50% 的晕苯和 Lumogen，而且还指出在一定温度范围内它们的荧光效率不受温度影响^[35]。1991 年，Morrissey 等报道的 Lumogen 紫外增强 CCD，在紫外短波区域量子效率峰值可达 16%^[32]。基于之前对 Lumogen 薄膜的研究，已经证明了其可以很好地匹配 CCD 及其它紫外探测器件的响应波段，但对 Lumogen 薄膜的稳定性还存在一些疑问。随后 Blouke 等研究了 Lumogen 薄膜的稳定性，将 CCD 器件在 253 nm 窄波段紫外辐射下曝光 15 h，结果显示紫外增强 CCD 器件的量子效率几乎未发生改变，但在 95℃ 真空中

Lumogen 薄膜会出现孔隙^[36]。2005 年，Deslandes 等研究了 Lumogen® Yellow S0790 染料的晶体结构以及对光学性质的影响，通过 PVD 制备的薄膜表面比较粗糙，从图 2(b)紫外吸收光谱中可以看出 Lumogen 吸收光谱中紫外线区域辐射的能力，分析发现该材料在 80℃ 下退火时晶体的结构和形态会发生显著变化^[37]。

近年来国内多所研究机构也对有机荧光转换材料增强 CMOS/CCD 紫外光谱响应进行了研究^[38-40]。2010 年，张大伟课题组研究了 Lumogen 薄膜的发光原理与光学常数，实验结果表明该 Lumogen 薄膜折射率在 1.3 左右，说明该膜具有增透效果。同时，发现 Lumogen 薄膜在可见光波段（>470 nm）有较好的透过性，用紫外光激发会产生峰值为 523 nm 的黄绿光，且激发光谱较宽（240~490 nm）^[41]。同年，杜等研究了晕苯增强 CCD 的紫外响应，镀膜前后对比如图 2(c)所示，在波长为 253.6 nm 的紫外光信号强度提升了 10 倍以上^[40]。随后姜等用旋涂法制备的 Lumogen 薄膜在可见光波段透过率较高，对紫外波段的光具有较强的吸收^[39]。2014 年，何等通过旋涂法和热蒸发法制备晕苯薄膜，并对其性能进行了表征。测试发现：热蒸发所得薄膜反射率在紫外波段略高于旋涂法制备的薄膜；另外，两种成膜方式下的薄膜样品在可见光波段的透过率均能达到 80% 以上，薄膜的透过率和反射率如图 2(d)所示^[42]。2017 年，冯等对 Lumogen 薄膜的旋涂工艺进行了改进，薄膜在紫外波段 313 nm 处紫外探测灵敏度提升 1.6 倍^[43]。同年，刘等采用真空热阻蒸镀的方式制备了不同几何厚度的 CMOS 紫外增强膜，从图 2(e)可以得出镀制厚度为 389 nm 的 Lumogen 薄膜的 CMOS 图像传感器的量子效率提高最为明显，在紫外波段提高了 10% 左右^[44]。

有机荧光转换材料用于紫外增强图像传感器的不足之处是荧光量子产率不高，在紫外辐射下有机分子会以一定速率发生指数降解，导致发光效率下降。当 Lumogen 薄膜暴露在高能下时会升华，并经常在器件阵列上不均匀地重新凝结，在薄膜上留下针孔，使硅阵列暴露，导致效率损失。

2.3 无机紫外增强材料

无机紫外增强材料可以在它使用期限的前 2% 时间里，减少 90% 的降解量，因此，无机材料具有非常优越的稳定性。

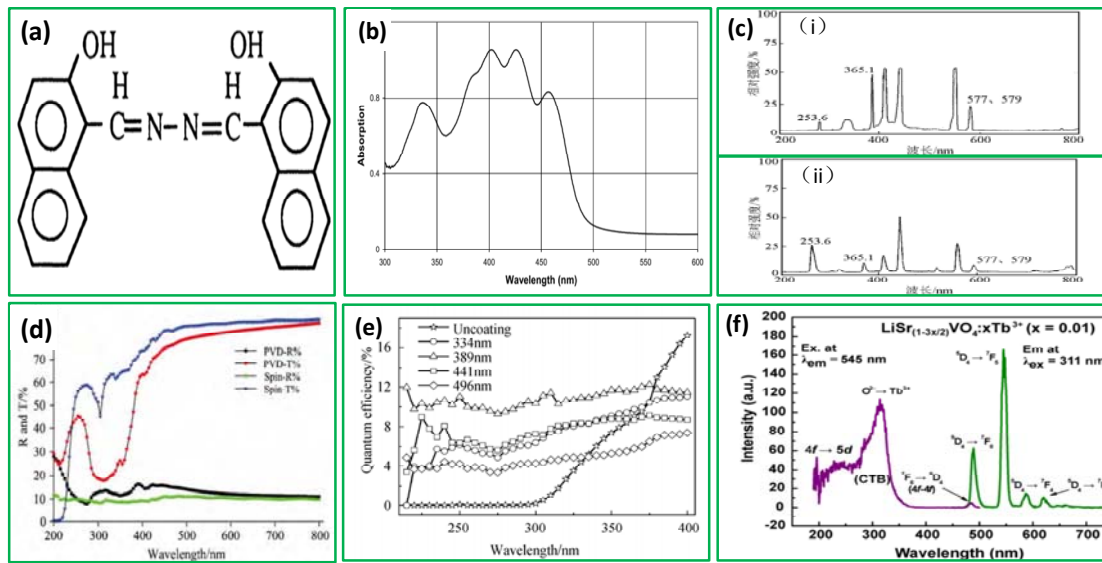


图2 有机、无机稀土掺杂化合物增强紫外图像传感器: (a) Lumogen 结构; (b) Lumogen 薄膜紫外-可见吸收光谱^[37]; (c) 镀膜前 (i)和镀膜后(ii)的 CCD 汞灯谱线^[40]; (d) 不同方法制备的晕苯薄膜的反射和透射光谱图^[42]; (e) 不同膜层厚度下的 CMOS 图像传感器在紫外波段范围内的量子效率^[44]; (f) $\text{LiSr}_{(1-3x/2)}\text{VO}_4:x\text{Tb}^{3+}$ 的荧光激发和发射光谱^[45]

Fig.2 Ultraviolet image sensor enhanced by organic and inorganic rare earth doped compounds:(a) Structure of Lumogen; (b) UV-vis absorption spectrum of Lumogen film^[37]; (c) CCD mercury lamp spectra before (i)and after(ii) coating^[40]; (d) Reflectance and transmittance spectra of Coronene film prepared by different methods^[42]; (e)Quantum efficiency of CMOS image sensors in the ultraviolet band rang with different film thickness^[44]; (f) Photoluminescence excitation and emission spectra of $\text{LiSr}_{(1-3x/2)}\text{VO}_4:x\text{Tb}^{3+}$ ^[45]

2003年, Nathan 等用一种无机磷光涂料代替有机荧光染料来增强图像传感器紫外响应能力, 通过一种新的沉积技术使传感器的光响应非均匀性降解降低了4倍, 器件的量子效率达12%@265nm, 但沉积的薄膜存在大量孔隙^[46]。2009年, 刘等用“旋涂法”法制备了稀土锰掺杂的 Zn_2SiO_4 紫外增强薄膜, 对300nm以下的光具有很强的吸收, 对300nm以上的光吸收很弱且很平稳, 实验结果表明 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 薄膜适用于紫外增强 CCD/CMOS 图像传感器^[47]。2014年, Sheng 等将 Eu^{3+} 复合材料嵌入到聚甲基丙烯酸甲酯中作为紫外-可见光转换膜并涂覆至石英衬底上, 所制薄膜的荧光量子产率为77%@337nm, 衰减寿命为0.75ms^[48]。2018年, 台等对 $\text{Nd}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂的透明YAG玻璃陶瓷进行了研究, 在335nm紫外光激发下, 发射两个980nm的近红外光子, 量子效率高达185%^[49]。2019年, Kamni 等报道了通过燃烧方法制备了 $\text{LiSrVO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 磷光粉, 在331nm紫外辐射下, 发射峰为545nm, 如图2(f)所示^[45]。

无机稀土掺杂材料相较有机材料的理论光转换效率更高, 具有生物毒性低、较大的Stokes位移、荧光寿命长、高温稳定等优异性能^[50]。同时稀土掺杂材料用于增强图像传感器紫外响应还有一些不足之处:

如吸收系数低, 成膜难度大^[51]; 发光衰减时间长, 不利于高速成像^[46]; 共掺杂能量传递时, 低浓度掺杂受体对能量传递效率的影响不大, 而高浓度掺杂受体会引起浓度淬灭^[49]。

2.4 量子点紫外增强材料

量子点 (quantum dot, QD) 材料具有强紫外吸收、高荧光量子产率、带隙可调、稳定性好、可溶液制备和响应时间快等优点, 与有机共轭发光材料和无机稀土发光材料相比, 在高压辐射下有更好的稳定性, 而且还有更高的分解温度, 是增强器件紫外响应的理想材料^[52-54]。

2011年, Geyer 等将核壳结构的 PbS/CdS 量子点嵌入到PMMA (Polymethyl methacrylate) 中作为发光下转换层, 用来改善光电探测器的紫外响应能力, 紫外波段的外量子效率提升至21%^[55]。2013年, 张等提出一种由旋涂法制备的量子点复合紫外响应薄膜, 实验结果表明: 与单层量子点薄膜相比, PEDOT:PSS 和 poly-TPD 复合膜可以大幅度提高荧光强度, 并指出造成该结果是因为复合膜削弱了散射增强了量子点荧光发射, 同时还提出, 该量子点复合膜可以将190~300nm的紫外光转换为400~500nm的可见光^[56]。Yuan 等提出了基于 $\text{ZnCdS}:\text{Mn}/\text{ZnS}$ 核壳量子点的紫外

全景探测系统, 图 3(a)为在紫外光和可见光照射下的纳米复合膜的示意图, 薄膜的荧光量子产率最高可达 63.7%, Mn 的掺杂可以调节发射峰的峰值, 另外由于 Mn 的荧光寿命较长, 所以掺杂 Mn 可将量子点的荧光寿命提升至毫秒级, 这种长寿命发射可以避免生物成像应用中背光和散射光的干扰, 可以提高紫外探测器在强可见光下对弱紫外光信号的探测效率^[57]。Bahareh 等在 CdSe/ZnS 量子点上生长二氧化硅, 形成量子点/二氧化硅纳米晶, 对合成的结构和光学性质进行了表征, 并显示出较强的光致发光特性, 但荧光寿命略有下降, 从图 3(b)明显可以看出核壳结构量子点在紫外波段的吸收强度要高于硅基量子点的吸收强度^[58]。2015 年, Ninkov 等通过 Optomec 气溶胶喷射快速成型系统制备了 CdSe/ZnS 量子点薄膜, 并首次将量子点集成到 CMOS 中, 增强了传感器对紫外辐射的响应能力^[59], 图 3(c)是传感器在可见光 (i) 和紫外

光 (ii) 下的图像, 该量子点核壳结构示意图如图 3(d) 所示, 其核心材料被更宽带隙的壳层包裹, 以改变表面光滑度和增加量子产额, 添加有机配体是为了将量子点悬浮在溶剂中, 并且可以进行修饰以适应特定的配体。为了提高 CMOS 紫外光敏感度, 2017 年 Knowles 等利用气溶胶喷射打印技术在硅基底上沉积了 CdSe/ZnS 量子点薄膜, 其荧光发射光谱如图 3(e) 中所示, 与单层量子点薄膜相比, 沉积两层和三层的量子点薄膜荧光发射峰发生红移, 造成红移的原因是相邻量子点发生聚集。2019 年, Williams 等将水溶性 CdSe/ZnS 量子点分散在 MgF₂ 溶胶凝胶中, 通过喷墨印刷的方式, 在 CMOS 传感器上集成了可见光区域透明的量子点, 该器件结构如图 3(f) 所示, 结果发现 MgF₂ 成功分离了基质中的量子点, 没有出现明显的团聚现象^[60]。

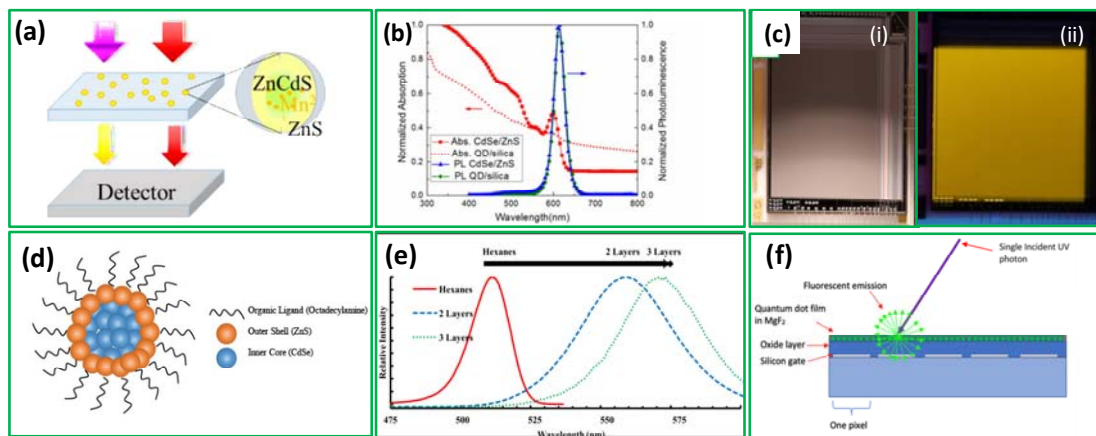


图 3 量子点增强紫外 CMOS 器件: (a) 纳米复合薄膜在紫外光和可见光照射下的示意图^[57]; (b) CdSe/ZnS 量子点和硅基量子点纳米复合物的吸收和荧光光谱图^[58]; (c) 在可见光(i)和紫外光(ii)照射下的量子点涂层 CID86 器件^[59]; (d) CdSe/ZnS 量子点示意图; (e) 不同膜层的 CdSe/ZnS 量子点薄膜的荧光发射光谱^[61]; (f) 量子点涂覆器件的结构图^[60]

Fig.3 Quantum dot enhanced UV CMOS devices: (a) A schematic representation of the nanocomposites film illuminated by UV and visible light^[57]; (b) Absorption and PL spectra of CdSe/ZnS QDs and QD/silica nanocomposites^[58]; (c) Photoes of CID86 device coated by QD under visible (i) and UV (ii) light illumination^[59]; (d) Diagram of CdSe/ZnS quantum dot; (e) PL emission spectra of CdSe/ZnS QD films with different layers^[61]; (f) Schematic of a QD coated device^[60]

与传统的需要热注入方法制备的 II-VI 族和 III-V 族量子点相比, 卤化物钙钛矿量子点最具吸引力的特征是可以实现整个可见光范围内的连续可调发射, 以及半高峰宽窄和合成可行性高, 在紫外增强应用中具备更多的优势。钙钛矿材料化学通式为 ABX₃ (A=CH(NH₂)₂, CH₃NH₃; B=Pb, Sn, Cu; X=Cl, Br, I), 晶体结构如图 4(a) 所示。

2015 年, 瑞士联邦理工大学 Kovalenko 课题组制备出发射波长可调的 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 量子点, 其吸收和发射光谱如图 4(b) 所示, 荧光量子产率最高

可达 90%^[62]。同年, 北京理工大学钟海政课题组通过配体辅助再沉淀法 (ligand-assisted reprecipitation, LARP) 在室温下制备了量子产率为 70% 的 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 量子点^[63]。然而, 用这种方法得到的钙钛矿量子点在溶液状态下稳定性较差, 其主要原因是配体钝化不足而导致的^[64]。为了解决这个问题, 尝试用丙酮作为非溶剂^[65]或直接采用喷雾合成法^[64]来制备钙钛矿量子点, 但得到的量子点尺寸不均匀。Jang 等研究了非溶剂 (MeOAc、甲醇和丙酮等) 对合成的钙钛矿量子点的产率、光学性质和稳定性的影响。从

图 4(c)中可以看到用 MeOAc 洗涤的量子点吸收强度是其他几种非溶剂吸收强度的 10~20 倍^[66]。

2016 年,北京理工大学钟海政课题组首次提出了钙钛矿量子点光学膜的原位制备技术,进一步合成出分布均匀的高光学性能钙钛矿量子点增强聚偏氟乙烯 (Polyvinylidene fluoride, PVDF) 复合膜,其荧光量子产率超过 90%^[67]。随后,北京理工大学王岭雪课题组和钟海政课题组合作,通过原位制备技术获得荧光量子产率高达 94% @ 354 nm、厚度在 1~6 μm 可调、非吸收区光学透明度高达 89%的钙钛矿量子点/聚偏氟乙烯复合薄膜 (PQDCF),并将其与 EMCCD

(Electron-Multiplying CCD) 器件结合,可使紫外区量子效率达到 15.1% @ 290 nm,图 4(d)是 PQDCF 紫外增强 Si 光电二极管结构示意图,图 4(e)给出了旋涂上 PQDCF 前后的 EMCCD 的外量子效率变化情况,旋涂 PQDCF 后在 240~400 nm 波段范围内的平均量子效率增加至 15.1%。图 4(f)是 PQDCF 的荧光光谱图,插图为在日光和紫外光照射下该复合膜的透光性变化情况,可以看到在 365 nm 紫外光的照射下 PQDCF 膜发出的荧光明显增强,透光性减弱,已无法看到膜下的图案^[68]。

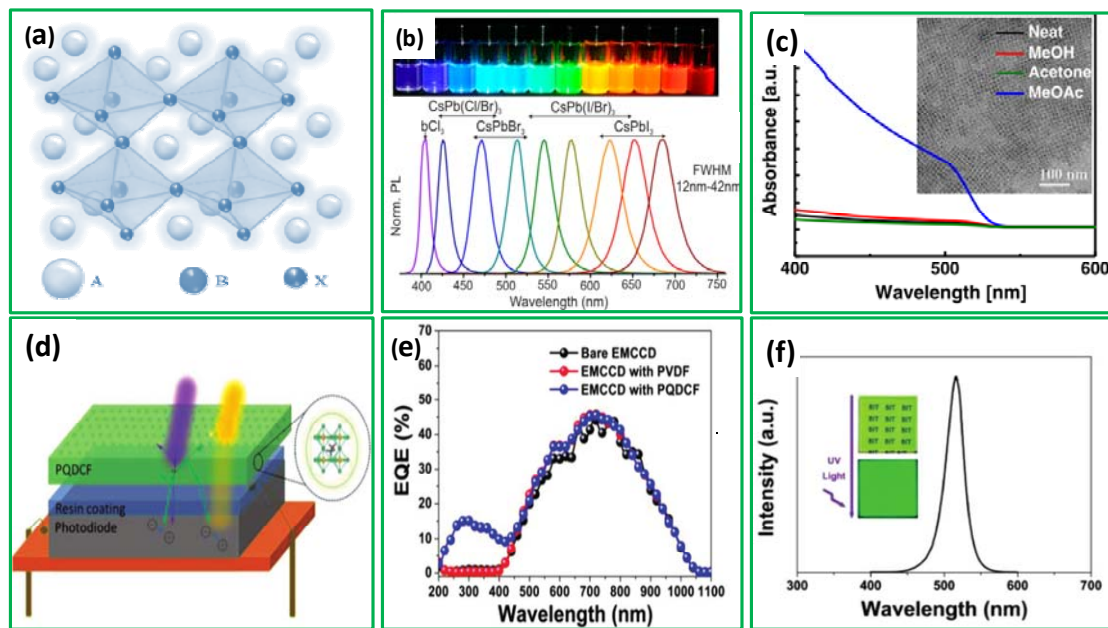


图 4 钙钛矿量子点增强紫外 CCD 器件: (a) 钙钛矿结构示意图; (b) CsPbX₃ 胶体量子点溶液的荧光成像图和相应的荧光光谱^[62]; (c) MAPbBr₃ 量子点的紫外-可见吸收光谱和透射电镜图像^[66]; (d) PQDCF 紫外增强硅光电二极管结构示意图; (e) PQDCF 旋涂前后的 EMCCD 成像传感器的外量子效率; (f) PQDCF 的荧光光谱及在室内日光 (上) 和 365 nm 紫外灯下 (下) 的照片^[68]

Fig.4 Perovskite quantum dots enhanced ultraviolet CCD devices: (a) Structure diagram of perovskite; (b) Photos of CsPbX₃ colloidal QDs solutions and corresponding PL spectra^[61]; (c) UV-Vis absorption spectra and TEM image of MAPbBr₃ QDs^[65]; (d) Structure diagram of the PQDCF UV enhanced EMCCD; (e) The EQE of EMCCD image sensor before and after coating PQDCF, (f) PL spectrum of PQDCF with the corresponding photographs under ambient daylight (up) and under a 365 nm UV lamp (down) shown in inset^[67]

3 紫外增强图像传感器应用

紫外增强图像传感器技术的进步使其在各领域都有广泛的应用,如天文探测、生化分析、大气监测、电晕放电、日盲检测等。

近年来,紫外成像技术被引入制药领域,用于片剂的质量控制,图 5(b)是片剂在可见光和紫外光下的

成像图,(i)和(ii)为无包衣片剂,(iii)和(iv)是包衣破损片剂,通过紫外成像可以监测片剂有无包衣且包衣是否发生破损^[69]。图 5(a)显示了抗糖尿病药物二甲双胍模拟在胃环境中溶解的紫外和可见吸收透射图像,药剂在可见光和紫外光照射下都有明显的溶胀,但只有在 255 nm 紫外波段下才能检测到二甲双胍的释放。紫外成像通过实时监测药物的溶胀、沉

淀、扩散和分配现象，有可能为制剂开发中的药物溶解和释放过程提供新的途径^[4]。

二氧化硫 (SO₂) 在 300~320 nm 有很强的紫外吸收带，过去已经用差分光学吸收光谱和紫外成像对该物质进行了一系列大气遥感测量。特别是发电站的烟囱向大气中排放二氧化硫，而遥感这些排放是监测其是否合法合规的一种有效手段。图 5(c)显示的是 648×486 像素阵列的校准 SO₂ 图像，SO₂ 含量与实际值误差只有 25 ppm·m，而之前报道的用昂贵的科学级相机监测 SO₂ 的误差达 30 ppm·m，与之相比，这种低成本器件应用在紫外成像检测更有潜力^[70]。

哈勃望远镜第三代广域相机搭载紫外和红外两个探测器，其中紫外探测器采用两个 4k×2k 背照射紫外增强 CCD 进行组装，其组装图如图 5(e)所示，用来替换第二代 Lumogen 紫外增强 CCD 探测器，可

实现 200~1000 nm 的光谱响应^[71]。欧洲航天局 (European space agency, ESA) 的太阳轨道探测器项目也进一步推动了紫外 CMOS 的研究进展^[72]。2020 年, Rochus 等报道了太阳轨道飞行器的极紫外成像仪, 共 3 个成像通道, 其中两个通道搭载了像元为 3072×3072 的低功耗、高动态范围 CMOS 图像传感器, 相比其他成像器件而言更能在这种恶劣环境中适应, 图 5(d)是极紫外高分辨成像相机模型^[72]。为监测近紫外波段的太阳辐射, Tripathi 等报道了一款太阳紫外成像望远镜 (Solar ultraviolet imaging telescope, SUIT), 如图 5(f)所示, 是印度空间研究组织 (Indian space research organisation, ISRO) Aditya-L1 卫星上的一个仪器, 使用被动冷却紫外 CCD 探测器, 用两个过滤轮可实现波长 200~400 nm 范围内紫外探测^[73]。

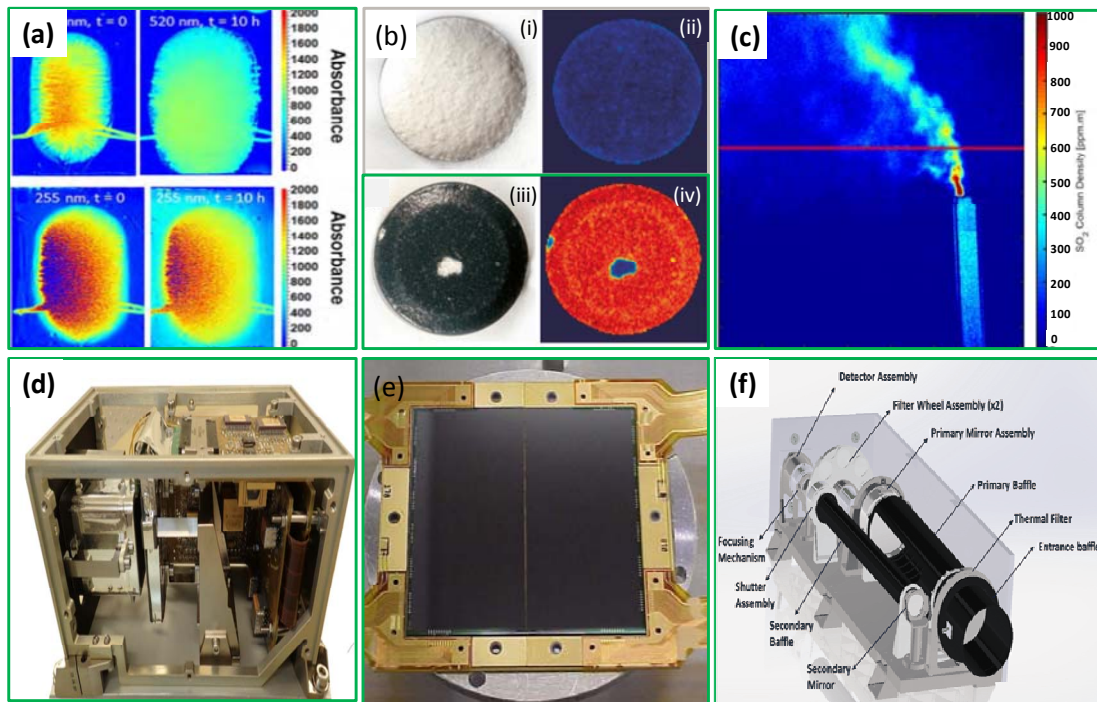


图 4 图像传感器在紫外成像方面的应用: (a) 盐酸二甲双胍可见透射和紫外吸收图像^[4]; (b) 片剂的可见光和紫外图像^[69]; (c) 电站烟囱校准后的 SO₂ 图像^[70]; (d) 高分辨率极紫外相机模型^[72]; (e) 哈勃望远镜第三代相机的 CCD 探测器封装图^[71]; (f) SUIT 所有子系统的有效载荷^[73]

Fig.4 Applications of image sensor in ultraviolet imaging: (a) UV and visible absorbance maps obtained for Glucophage SR^[4]; (b) Visible and ultraviolet images of tablets^[69]; (c) The resulting calibrated SO₂ image of Drax power station stack^[70]; (d) HRI_{EUV} camera flight model^[72]; (e) Peckaging image of CCD detector of Hubble telescope third generation camera^[71]; (f) SUIT (Solar Ultraviolet Imaging Telescope) payload with all the subsystems^[73]

4 结束语

硅半导体技术的进步推动了图像传感器的发展，在可靠性、集成度、大面阵、成本等方面都有明显的

进步，由于硅本身性质使得图像传感器在紫外波段的低响应率、低量子效率限制了其进一步发展。伴随紫外探测技术的广泛应用需求，发展高响应率、高量子效率的紫外图像传感器仍面临一些挑战：①尽管目前

可以用半导体工艺(背减薄、表面离子注入、激光退火和减反射膜)来改善图像传感器在紫外波段的响应能力,但其整体效果不太理想;②虽然可以通过传统的Lumogen、晕苯等有机荧光转换材料提升图像传感器的紫外探测效率,但综合其稳定性、荧光量子产率、成本和光学性能来考虑,需要进一步研究新的有机发光材料体系;③量子点材料与聚合物的非原位复合会引起相邻量子点发生团聚,导致其荧光量子产率和量子点薄膜透过率不高。综合来看,紫外增强图像传感器相较于GaAlN基紫外焦平面探测器具有成本低、工艺与硅基器件兼容等特点,仍然值得在此方向开展相关的基础及应用研究。

参考文献:

- [1] 周峰, 郑国宪, 闫锋, 等. 天基紫外预警技术发展现状及思考[J]. 航天返回与遥感, 2012(6): 39-44.
ZHOU Feng, ZHENG Guoxian, YAN Feng, et al. Development status and thoughts of space-based UV warning technology[J]. *Spacecraft Recovery & Remote Sensing*, 2012(6): 39-44.
- [2] 周影, 姜洪伟, 周跃, 等. 微弱日盲紫外电晕自动实时检测方法[J]. 中国光学, 2015(6): 926-932.
ZHOU Ying, LOU Hongwei, ZHOU Yue, et al. Automatic real-time detection method of faint solar-blind ultraviolet coronene[J]. *Chinese Optics*, 2015(6): 926-932.
- [3] 毛小洁. 高功率皮秒紫外激光器新进展[J]. 中国光学, 2015(2): 182-190.
MAO Xiaojie. Recent advances in high power picosecond ultraviolet lasers[J]. *Chinese Optics*, 2015(2): 182-190.
- [4] Ostergaard J. UV imaging in pharmaceutical analysis[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2018, **147**: 140-148.
- [5] Novikova A, Carstensen J M, Zeitler J A, et al. Multispectral UV imaging for determination of the tablet coating thickness[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2017, **106**(6): 1560-1569.
- [6] Okino T, Yamahira S, Yamada S, et al. A real-time ultraviolet radiation imaging system using an organic photoconductive image sensor[J]. *Sensors (Basel)*, 2018, **18**(1): 314.
- [7] Leitherer C, Vacca W D, Conti P S, et al. Hubble space telescope ultraviolet imaging and spectroscopy of the right starburst in the Wolf-Rayet Galaxy NGC 4214[J]. *The Astrophysical Journal*, 1996, **465**(2): 717.
- [8] Mende S B, Heetderks H, Frey H U, et al. Far ultraviolet imaging from the IMAGE spacecraft. 1. System design[J]. *Space Science Reviews*, 2000, **91**(1-2): 243-270.
- [9] 张宣妮, 赵宝升. 一种新型真空型紫外成像探测器[J]. 应用光学, 2007(2): 159-164.
ZHANG Xuanni, ZHAO Baosheng. New vacuum UV imaging detector[J]. *Journal of Applied Optics*, 2007(2): 159-164.
- [10] Park J, Seung H, Kim D C, et al. Unconventional image-sensing and light-emitting devices for extended reality[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(39): 2009281.
- [11] Heavens O S. Handbook of Optical Constants of Solids II[J]. *Journal of Modern Optics*, 2011, **39**(1): 189-189.
- [12] 朱晓秀, 葛咏, 李建军, 等. 量子点增强硅基探测成像器件的研究进展[J]. 中国光学, 2020(1): 62-74.
ZHU Xiaoxiu, GE Yong, LI Jianjun, et al. Research progress of quantum dot enhanced silicon-based photodetectors[J]. *Chinese Optics*, 2020(1): 62-74.
- [13] Kagawa Y, Fujii N, Aoyagi K, et al. An advanced Cu-Cu hybrid bonding for novel stacked CMOS image sensor[C]//*IEEE 2nd Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (EDTM)*, 2018: 65-67.
- [14] 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.
- [15] 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 CCD's[C]// *Solid State Sensor Arrays-Development and Applications*, 1997, **3019**: 2-8.
- [16] Waltham N R, Prydderch M, Mapson-Menard H, et al. Development of a thinned back-illuminated CMOS active pixel sensor for extreme ultraviolet spectroscopy and imaging in space science[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2007, **573**(1-2): 250-252.
- [17] Prydderch M, Waltham N, Morrissey Q, et al. A large area CMOS monolithic active pixel sensor for extreme ultraviolet spectroscopy and imaging[C]// *Conference on Sensors and Camera Systems for Scientific, Industrial, and Digital Photography Applications V*, 2004, **5301**: 175-185.
- [18] Blacksberg J, Nikzad S, Hoenk M E, et al. Near-100% quantum efficiency of Delta doped large-format UV-NIR silicon imagers[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2008, **55**(12): 3402-3406.
- [19] Hoenk M E, Dereniak E L, Hartke J P, et al. Delta-doped back-illuminated CMOS imaging arrays: progress and prospects[C]// *Infrared Systems and Photoelectronic Technology IV*, 2009, **7419**: 74190T.
- [20] 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.
- [21] Benmoussa A, Stockman Y, Renotte E, et al. EUV high resolution imager on-board solar orbiter: optical design and detector performances[C]//*International Conference on Space Optics-ICSO*, 2012, DOI: 10.1117/12.2309019.

- [22] Kuroda R, Kawada S, Nasuno S, et al. A FSI CMOS image sensor with 200-1000 nm spectral response and high robustness to ultraviolet light exposure[J]. *Ite Technical Report*, 2013, **37**: 21-24.
- [23] Halain J P, Debaize A, Gillis J M, et al. The dual-gain 10 μm back-thinned 3k x 3k CMOS-APS detector of the solar orbiter extreme UV imager[C]// *Conference on Space Telescopes and Instrumentation - Ultraviolet to Gamma Ray*, 2014: 9144.
- [24] Nasuno S, Wakashima S, Kusuhara F, et al. A CMOS image sensor with 240 $\mu\text{V/e}$ -conversion gain, 200 ke-Full well capacity, 190-1000 nm spectral response and high robustness to UV light[J]. *ITE Transactions on Media Technology and Applications*, 2016, **4**(2): 116-122.
- [25] Nikzad S, Hoenk M, Jewell A D, et al. Single photon counting UV solar-blind detectors using silicon and III-Nitride materials[J]. *Sensors*, 2016, **16**(6): 927.
- [26] Gabler D, Henkel C, Thiele S. CMOS integrated UV-photodiodes[C]// *Proceedings of the 30th Anniversary Eurosensors Conference - Eurosensors*, 2016, **168**: 1208-1213.
- [27] Aoyagi Y, Fujihara Y, Murata M, et al. A CMOS image sensor with dual pixel reset voltage for high accuracy ultraviolet light absorption spectral imaging[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, **58**: 25-28.
- [28] Sipaubá Carvalho Da Silva Y R, Kuroda R, Sugawa S. An optical filter-less CMOS image sensor with differential spectral response pixels for simultaneous UV-selective and visible imaging[J]. *Sensors (Basel)*, 2019, **20**(1): 13.
- [29] 李善君. 高分子光化学原理及应用[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2003.
- LI Shanjun. *Principle and Application of Polymer Photochemistry*[M]. Shanghai: Fudan University Press, 2003.
- [30] 岑助甫. CCD 紫外增强技术的研究及性能检测[D]. 杭州: 中国计量大学, 2018.
- CEN Zhufu. *Research on CCD Ultraviolet Enhancement Technology and Performance Test*[D]. Hangzhou: China Jiliang University, 2018.
- [31] Cowens M W, Blouke M M, Fairchild T, et al. Coronene and lumogen as VUV sensitive coatings for Si CCD imagers: a comparison[J]. *Applied Optics*, 1980, **19**(22): 3727-3728.
- [32] Morrissey P F, Mccandliss S R, Feldman P D, et al. Ultraviolet performance of a lumigen-coated CCD[J]. *Bulletin of the American Astronomical Society*, 1991, **23**: 1316.
- [33] Blouke M M, Cowens M W, Hall J E, et al. A UV sensitive CCD detector[C]// *Electron Devices Meeting*, 1979, DOI: 10.1109/IEDM.1979.189562.
- [34] Blouke M M, Cowens M W, Hall J E, et al. Ultraviolet downconverting phosphor for use with silicon CCD imagers[J]. *Applied Optics*, 1980, **19**(19): 3318-3321.
- [35] Viehmann W, Butner C L, Cowens M W. Ultraviolet (UV) sensitive phosphors for silicon imaging detectors[J]. *Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, 1981, **279**: 146-152.
- [36] Damento M A, Barcellos A A, Schempp W V. Stability of lumogen films on CCDs[C]// *Charge-Coupled Devices and Solid State Optical Sensors V*, 1995, **2415**: 204-210.
- [37] Deslandes A, Wedding A B, Clarke S R, et al. Characterization of PVD lumogen films for wavelength conversion applications[C]// *Smart Structures, Devices, and Systems II*, 2005, **5649**: 616-626.
- [38] 顾页妮, 钱晓晨, 吕燕磊, 等. 真空紫外辐照对 Lumogen 薄膜损伤及光学性能的影响[J]. *光学仪器*, 2021(1): 82-87.
- GU Yeni, QIAN Xiaochen, LV Yanlei, et al. Effect of vacuum UV radiation on Lumogen film damage and optical properties[J]. *Optical Instruments*, 2021(1): 82-87.
- [39] 姜霖, 张大伟, 陶春先, 等. 紫外增强 Lumogen 薄膜旋涂法制备及其性能表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, **33**(2): 468-470.
- JIANG Lin, ZHANG Dawei, TAO Chunxian, et al. Preparation by spin-coating and characterization of UV enhanced lumogen films[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, **33**(2): 468-470.
- [40] 杜晨光, 孙利群, 丁志田. 利用晕苯增强 CCD 紫外响应的实验研究[J]. *光学技术*, 2010, **36**(5): 753-757.
- DU Chenguang, SUN Liqun, DING Zhitian. Experiment study on enhancing CCD ultraviolet response of CCD use coronene[J]. *Optical Technique*, 2010, **36**(5): 753-757.
- [41] 张大伟, 田鑫, 黄元申, 等. CCD 紫外敏感 Lumogen 薄膜制备与光谱表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(5): 1171-1174.
- ZHANG Dawei, TIAN Xin, HUANG Yuanshen. Preparation and spectral characterization of UV-sensitive lumogen film with CCD[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(5): 1171-1174.
- [42] 何梁, 张大伟, 陶春先, 等. 旋涂法和热蒸发制备紫外 CCD 用晕苯薄膜的性能对比[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014(5): 1319-1322.
- HE Liang, ZHANG Dawei, TAO Chunxian, et al. Performance comparison of coronene film for UV CCD prepared by spin coating and physical vapor deposition[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014(5): 1319-1322.
- [43] 冯宇祥, 孟银霞, 张国玉, 等. CCD 紫外增强薄膜旋涂法工艺优化[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017(9): 2826-2831.
- FENG Yuxiang, MENG Yinxia, ZHANG Guoyu, et al. Optimization of CCD UV enhanced film spinning coating process[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017(9): 2826-2831.
- [44] 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(6): 231-236.
- LIU Qiong, MA Shouyu, QIAN Xiaochen, et al. Thickness optimization of UV sensitized film of CMOS sensor and its photoelectric performance test[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017(6): 231-236.
- [45] Biswas P, Kumar V, Kamni. The structural and spectral study of $\text{LiSrVO}_4: \text{Tb}^{3+}$ phosphor for UV-shifted imaging devices[C]// *2nd International Conference on Recent Advances in Materials and Manufacturing Technologies (IMMT)*, 2020, **28**: 1018-1023.
- [46] Franks W A R, Kiik M J, Nathan A. UV-responsive CCD image sensors

- with enhanced inorganic phosphor coatings[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2003, **50**(2): 352-358.
- [47] 刘猛, 张大伟, 谢品, 等. 增强光电图像传感器紫外探测薄膜的制备[J]. *仪表技术与传感器*, 2009(9): 12-14.
- LIU Meng, ZHANG Dawei, XIE Pin, et al. Investigation in UV-enhanced coatings based on $Zn_2SiO_4:Mn$ for image sensors[J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2009(9): 12-14.
- [48] SHENG X, YU C J, Malyarchuk V, et al. Silicon-based visible-blind ultraviolet detection and imaging using down-shifting luminophores[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, **2**(4): 314-319.
- [49] TAI Y P, LI X Z, PAN B L. Efficient near-infrared down conversion in Nd^{3+} - Yb^{3+} co-doped transparent nanostructured glass ceramics for photovoltaic application[J]. *Journal of Luminescence*, 2018, **195**: 102-108.
- [50] SONG Y H, YOU H P, HUANG Y J, et al. Highly uniform and monodisperse $Gd_2O_3:Ln^{3+}$ ($Ln = Eu, Tb$) submicrospheres: solvothermal synthesis and luminescence properties[J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**(24): 11499-11504.
- [51] Strümpel C, Mccann M, Beaucarne G, et al. Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency—an overview of available materials[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, **91**(4): 238-249.
- [52] Kagan C R, Lifshitz E, Sargent E H, et al. Building devices from colloidal quantum dots[J]. *Science*, 2016, **353**(6302): aac5523-aac5523.
- [53] DE Arquer F P G, Armin A, Meredith P, et al. Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, **2**(3): 16100.
- [54] HAN H V, LU A Y, LU L S, et al. Photoluminescence enhancement and structure repairing of monolayer $MoSe_2$ by hydrohalic acid treatment[J]. *ACS Nano*, 2016, **10**(1): 1454-1461.
- [55] Geyer S M, Scherer J M, Moloto N, et al. Efficient luminescent down-shifting detectors based on colloidal quantum dots for dual-band detection applications[J]. *ACS Nano*, 2011, **5**(7): 5566-5571.
- [56] JIANG L, SUN H J, XU B L, et al. The spectrum of quantum dots film for UV CCD[J]. *Journal of Spectroscopy*, 2013, **2013**: 1-5.
- [57] YUAN Y, HAN Y, HUANG B, et al. Single-channel UV/VIS dual-band detection with $ZnCdS: Mn/ZnS$ core/shell quantum dots[J]. *Nanotechnology*, 2019, **30**(7): 075501.
- [58] Sadeghimakki B, Jahed N M S, Sivovthaman S. Spectrally resolved dynamics of synthesized $CdSe/ZnS$ quantum dot/silica nanocrystals for photonic down-shifting applications[J]. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2014, **13**(4): 825-834.
- [59] Robinson R, Ninkov Z, Cormier D, et al. First report on quantum dot coated CMOS CID arrays for the UV and VUV[C]// *UV, X-Ray, and Gamma-Ray Space Instrumentation for Astronomy XVIII*, 2013: 8859.
- [60] Knowles A, Williams S, Ninkov Z, et al. Incorporating quantum dots in a Magnesium Fluoride matrix to enable deep-UV sensitivity for standard silicon based imaging detectors[C]// *Proceedings of SPIE*, 2019: 10982.
- [61] Ichiyama R, Ninkov Z, Williams S, et al. Using quantum-dots to enable deep-UV sensitivity with standard silicon-based imaging detectors[C]// *Conference on Photonic Instrumentation Engineering IV*, 2017: 10110.
- [62] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ($CsPbX_3$, $X=Cl, Br$ and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. *Nano Letters*, 2015, **15**(6): 3692-3696.
- [63] ZHANG F, ZHONG H, CHEN C, et al. Brightly luminescent and color-tunable colloidal $CH_3NH_3PbX_3$ ($X=Br, I, Cl$) quantum dots: potential alternatives for display technology[J]. *ACS Nano*, 2015, **9**(4): 4533-4542.
- [64] DAI S W, HSU B W, CHEN C Y, et al. Perovskite quantum dots with near unity solution and neat-film photoluminescent quantum yield by novel spray synthesis[J]. *Advanced Materials*, 2018, **30**(7): 1870048.
- [65] ZHU Q S, ZHENG K B, Abdellah M, et al. Correlating structure and electronic band-edge properties in organolead halide perovskites nanoparticles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**(22): 14933-14940.
- [66] YANG H S, Noh S H, Suh E H, et al. Enhanced stabilities and production yields of $MAPbBr_3$ quantum dots and their applications as stretchable and self-healable color filters[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(3): 4374-4384.
- [67] ZHOU Q C, BAI Z L, LU W G, et al. In situ fabrication of halide perovskite nanocrystal-embedded polymer composite films with enhanced photoluminescence for display backlights[J]. *Advanced Materials*, 2016, **28**(41): 9163-9168.
- [68] ZHANG M J, WANG L X, MENG L H, et al. Perovskite quantum dot-embedded composite films enhancing UV response of silicon photodetectors for broadband and solar-blind light detection[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, **6**(16): 1800077.
- [69] Klukkert M, Wu J X, Rantanen J, et al. Rapid assessment of tablet film coating quality by multispectral UV imaging[J]. *AAPS Pharm Sci Tech*, 2016, **17**(4): 958-967.
- [70] Wilkes T C, Mcgonigle A J, Pering T D, et al. Ultraviolet imaging with low cost smartphone sensors: Development and application of a raspberry Pi-based UV camera[J]. *Sensors (Basel)*, 2016, **16**(10): 1649.
- [71] Dresse L. *Wide Field Camera 3 Instrument Handbook*, v. 8.0[M]. Baltimore: STScI, 2016.
- [72] Halain J P, Debaize A, Gillis J M, et al. The dual-gain $10\ \mu m$ back-thinned $3k \times 3k$ CMOS-APS detector of the solar orbiter extreme UV imager[C]// *Conference on Space Telescopes and Instrumentation - Ultraviolet to Gamma Ray*, 2014: 9144.
- [73] Tripathi D, Ramaprakash A N, Khan A, et al. The solar ultraviolet imaging telescope on-board Aditya-L1[J]. *Current Science*, 2017, **113**(4): 616-619.