

## 基于光谱转换的日盲紫外光探测研究进展

付丽丽<sup>1</sup>, 张仓平<sup>1</sup>, 张琦<sup>1</sup>, 郑锐林<sup>1,2\*</sup>

(1. 南京邮电大学电子与光学工程学院、柔性电子(未来技术)学院, 江苏南京 210023;

2. 南京邮电大学理学院, 江苏南京 210023)

**摘要:** 日盲紫外波段因其独特的低背景噪声、高局域保密性及强抗干扰性, 在特种通信领域具有广泛的应用。然而, 现有硅基探测器对日盲紫外光探测效率低、响应度差的问题制约了其发展。基于光谱转换的日盲紫外光探测技术, 克服了直接探测技术中的诸多限制, 具有低成本、高稳定性、高兼容性、工艺成熟等优势, 成为日盲紫外光探测领域的重要研究方向之一。本文综述了基于光谱转换的日盲紫外光探测的研究进展。首先, 阐释了光谱转换日盲紫外光探测器的应用及分类; 其次, 总结了近年来在日盲紫外成像和日盲紫外光通信领域的高效率探测方案及研究进展; 最后, 对基于光谱转换的日盲紫外光探测技术的未来发展趋势进行了展望。

**关键词:** 日盲紫外; 光谱转换; 光探测器; 发光材料

中图分类号: 文献标识码:

DOI: 10.37188/CJL.20240330 CSTR: 32170.14.CJL.20240330

## Research Progress on Solar-Blind Ultraviolet Detection Based on Spectral Converter

FU Lili<sup>1</sup>, ZHANG Cangping<sup>1</sup>, ZHANG Qi<sup>1</sup>, ZHENG Ruilin<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Electronic and Optical Engineering & College of Flexible Electronics (Future Technology), Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, Jiangsu, China;

2. School of Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, Jiangsu, China)

\* Corresponding Author, E-mail: ruilinzheng@hotmail.com; fulili@njupt.edu.cn; ruilinzheng@hotmail.com

**Abstract:** The solar-blind ultraviolet (UV) band has unique features, such as low background noise, strong local security, and excellent resistance to interference. These characteristics make it highly useful in specialized communication applications. However, silicon-based detectors face challenges, including low detection efficiency and poor responsivity to solar-blind UV light. To overcome these limitations, spectral conversion technology has been introduced. This approach converts high-energy UV photons into visible or near-infrared light, making it compatible with commercial silicon detectors. It also offers benefits like low cost, high stability, and mature manufacturing processes. This paper reviews recent progress in solar-blind UV detection based on spectral conversion. First, it explores the applications and classifications of detectors that use spectral conversion. Then, it highlights advancements in high-efficiency detection methods for solar-blind UV imaging and communication. Finally, it discusses the potential future developments of this technology, emphasizing its growing importance in the field.

**Key words:** solar-blind ultraviolet; spectral conversion; photodetector; luminescent material

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(61905119); 江苏特聘教授资助项目; 南京邮电大学科研项目(NY223192)

Supported by National Natural Science Foundation of China (11075026); Jiangsu Distinguished Professor Program; Nanjing University of Posts and Telecommunications (NY223192)

## 1 引 言

在太阳辐射光谱中,200~300 nm波段的电磁波受到臭氧层的强烈吸收,无法到达地表,形成了所谓的“日盲区”,这一波段的电磁波被称为“日盲紫外区”。由于该区域几乎没有自然背景辐射,且紫外辐射源极为稀少,工作在此波段的探测系统能够有效规避太阳辐射引起的复杂背景噪声,大幅减轻信号处理负担。这一特性使得日盲紫外光探测技术在军事和民用领域展现出重要的应用价值<sup>[1-8]</sup>。

目前,日盲紫外探测主要分为直接探测技术和间接探测技术。直接探测技术的研究主要集中于真空紫外探测器件和固态紫外探测器件。以紫外光电倍增管为代表的真空紫外探测器虽然灵敏度高,但因制作工艺复杂、体积较大、耐高温能力差以及工作电压高等问题,难以实现大规模应用。固态紫外探测器凭借体积小、寿命长、可靠性高的优势,近年来得到快速发展,其中采用AlGaIn、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等宽禁带半导体材料制备的日盲紫外探测器已经取得了显著进展<sup>[9-11]</sup>。例如,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所的韩冬阳构建了一种ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>平面非对称肖特基自供能日盲紫外探测器,该器件在246 nm波长处实现了22.2 mA·W<sup>-1</sup>的峰值响应度和1.3×10<sup>4</sup>的紫外-可见抑制比,展现出优异的性能<sup>[12]</sup>。然而,宽禁带半导体探测器在器件规模化、成本控制、高质量材料生长及高信噪比信号读取等方面仍需进一步优化<sup>[13]</sup>。

相较于直接探测技术,基于光谱转换的间接探测技术可以克服直接探测技术中的诸多限制。因其成本低、稳定性好、兼容性高、工艺成熟等优势受到广泛的关注。其原理是利用光致发光过程,将日盲紫外区高能光子经光谱转换层高效地转换成可见光或近红外光,进一步通过商用硅基探测器吸收并检测这些发射光,从而实现对日盲紫外光的间接高效探测。目前,Lumogen有机发光材料作为光谱转换层已成功用于增强商用CCD的紫外响应,能够将商业CCD在日盲紫外波段的外量子效率提升至20%。但是Lumogen其在紫外辐射下易分解且量子产率较低的问题,这促使研究者们探索有效的解决方案和开发新型光谱转换材料。因为光谱转换材料的量子产率、荧光寿命、发射波段等关键特性直接决定着间接探测

器对日盲紫外光的探测性能。

基于此,本文结合日盲紫外光探测技术的实际需求,首先对成像探测和光通信探测对光谱转换材料的不同需求进行阐述,然后综述了当前光谱转换技术的发展现状,重点分析了有机材料、离子掺杂材料及量子点材料等不同类型光谱转换材料的特性及其在实际探测系统中的应用表现,最后对光谱转换材料未来的发展方向进行展望,为实现高效、稳定的日盲紫外光探测技术提供理论支持和技术参考。

## 2 光谱转换日盲紫外光探测器的分类

不同于图1(a)中利用宽禁带半导体材料直接将日盲紫外光转换为电信号的直接探测方式,基于光谱转换的探测结构如图1(b)所示。光谱转换材料吸收日盲紫外辐射后,以一定效率发射可见光子。这些激发的可见光子在材料中传输和反射,部分光子被材料吸收或逃逸到空气中,而大多数可见光子最终到达探测器。根据不同应用领域需求对日盲紫外光探测器参数要求的差异,可将其分为成像(高灵敏)和光通信(快响应)两类日盲紫外探测器,其对应的成像和光通信系统结构如图1(c,d)所示。

### 2.1 高灵敏日盲紫外探测

自20世纪90年代起,日盲紫外成像技术进入实质性研究和应用开发阶段,并在多个领域取得了重要突破。例如,在复杂电磁环境中,采用日盲紫外成像技术避开外界干扰,精准定位电晕放电源,提高电力行业的故障诊断效率<sup>[14]</sup>。利用日盲紫外光成像技术,对穿透大气层的短波紫外光探测并定位,实现臭氧空洞的精确识别<sup>[15]</sup>。通过捕捉导弹尾焰释放的日盲紫外辐射,可精准追踪导弹轨迹,延长预警时间<sup>[16]</sup>。此外,利用日盲紫外成像的背景干净、搜索范围大、昼夜兼用的优势,可大幅提升战场搜索救援行动的效率<sup>[8]</sup>。作为成像系统的核心器件,电荷耦合器件(CCD)和互补金属氧化物半导体(CMOS)成像器件因其高分辨率、低噪声和成熟的制造工艺,成为日盲紫外成像技术的关键组件。为了增强CCD和CMOS在紫外波段的响应能力,所用光谱转换材料需要满足发射波长与探测器灵敏波段匹配的要求。衡量成像探测器性能的核心指标是成像质量,而成像质量通常与探测器的分辨率、

动态范围、灵敏度以及噪声水平直接相关。由于日盲紫外光信号比较微弱,通过提升探测器外量子效率的方法可以确保更多的日盲紫外光子能被有效利用并转化为信号电流,从而显著增强探测器的探测灵敏度。根据以下公式,可以计算出有光谱转换材料探测器的外量子效率:

$$\eta_a(\lambda) = (1 - R_f(\lambda)) \cdot (1 - T_f(\lambda)) \cdot (1 - S_f(\lambda)) \cdot \eta_f(\lambda) \cdot C_{fd}(\lambda) \cdot \eta_{dpl}(\lambda) + T_f(\lambda) \cdot \eta_b(\lambda) \quad (1)$$

式中,  $\eta_a$  为探测器有光谱转换材料的外量子效率,  $R_f$  为光谱转换材料反射率,  $T_f$  为荧光转换材料透过率,  $S_f$  为荧光转换材料的散射,  $\eta_f$  为荧光转换材料的荧光量子产率,  $C_{fd}$  为光谱转换材料与探测器耦合的极限效率,  $\eta_{dpl}$  是探测器在荧光转换材料发光光谱范围内的平均量子效率,  $\eta_b$  探测器无光谱转换材料的量子效率。

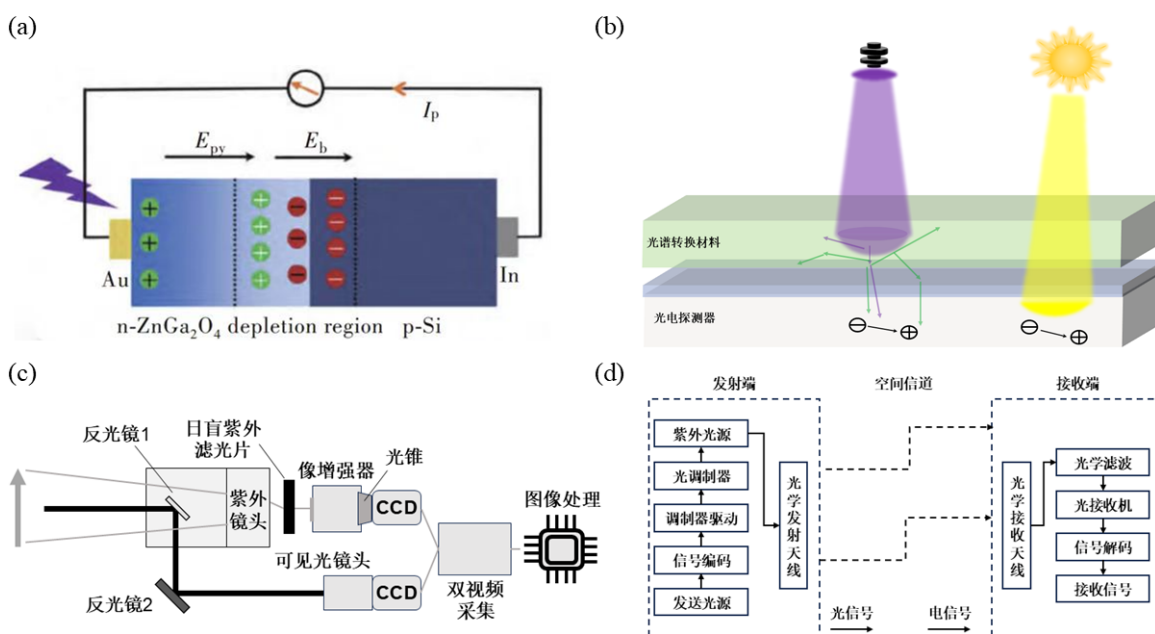


图1 (a) 直接探测结构示意图<sup>[17]</sup>; (b) 基于光谱转换的间接探测结构示意图; (c) 日盲型双通道全景式紫外相机结构<sup>[18]</sup>; (d) 紫外光通信系统结构示意图<sup>[19]</sup>

Fig.1 (a) Schematic diagram of the direct detection structure<sup>[17]</sup>; (b) Schematic diagram of the spectral conversion-based indirect detection structure; (c) Schematic diagram of a solar-blind dual-channel panoramic UV camera structure<sup>[18]</sup>; (d) Schematic diagram of a UV communication system structure<sup>[19]</sup>.

通过式 1 我们可以得知光谱转换材料的荧光量子产率与探测器的外量子效率呈正相关,当光谱转换材料的折射率为 1.5 且荧光量子产率为 100% 时,基于光谱转换材料的日盲紫外探测器的理论最大外量子效率为 85%。并且当光谱转换材料的荧光量子产率超过 100% 后,在理论上可以让探测器的外量子效率提升到 100% 以上<sup>[20]</sup>。因此,为了实现高灵敏度的成像,光谱转换材料需具备较高的量子产率。

## 2.2 快响应日盲紫外探测

由于大气对紫外光的强吸收效应和极低的背景噪声,日盲紫外光通信具有良好的局域保密性<sup>[21]</sup>。此外,在复杂地形环境中,紫外光通信系统通过大气中的瑞利散射和米氏散射效应,可在非

视距条件下实现高效通信<sup>[22]</sup>。这些特点使得日盲紫外光通信能够有效避免射频通信的干扰问题,提供更高的安全性和可靠性。目前,美国已成功将其应用于空间飞行器与卫星之间的加密通信,以及战舰与舰载机之间的通信等关键场景<sup>[23]</sup>。日盲紫外光通信系统的关键在于高速数据传输能力,而实现这一能力的核心因素是探测器的响应速度。作为主流的光通信探测器,硅光电二极管(Si-PD)和硅雪崩光电二极管(Si-APD)的响应速度通常小于 1 ns,能够满足大部分高速通信需求。然而,这些探测器对日盲紫外波段的直接响应能力有限,在日盲紫外通信系统中需借助光谱转换材料将高能紫外光转换为可见光或近红外光,以提高探测效率。在这一过程中,光谱转换材料的



荧光寿命是决定系统响应速度的关键因素。荧光寿命越短,光信号的响应速度越快,从而直接提升系统的通信带宽和数据传输能力。

因此,我们可以根据光谱转换材料荧光寿命的长短来判断其是否可被用在日盲紫外光通信系统中。目前,日盲紫外光通信主要用于军事通信方面,在现代战场中传输的军事信息不仅仅是音频或图像的单一形式,而是它们的混合体。为了完整传输语音信号,通信系统所需的最低截止带宽需超过 3.4 kHz,而视频信号的截止带宽通常为 6 MHz<sup>[24,25]</sup>。常用的信号频率调制方法包括幅度调制(AM)、频率调制(FM)、相位调制(PM)和正交振幅调制(QAM)。其中,幅度调制方法实现最为简单,对调制带宽的要求最低,调制带宽为截止带宽的两倍。为了满足实际应用需求,采用幅度调制进行语音通信的调制带宽约为 8 kHz。此外,由于荧光材料的荧光寿命与其调制带宽(光学带宽)直接相关<sup>[26]</sup>,调制带宽(光学带宽)的计算公式如下:

$$B = \frac{\sqrt{3}}{2\pi\tau} \quad (2)$$

其中, $B$ 为调制带宽(光学带宽), $\tau$ 为荧光寿命。根据公式计算,为确保通信系统具备足够的带宽,日盲紫外光通信所用光谱转换材料的荧光寿命必须低于 34  $\mu\text{s}$ ,以确保调制带宽满足通信系统的需求。

基于上述需求,本文结合日盲紫外光探测的特点,对现有光谱转换材料进行了系统分析,深入探讨其在成像及光通信领域的应用表现及发展方向,以期为实现高效率的日盲紫外光探测提供理论预测和实验指导。

表 1 用于成像和光通信探测器性能对比

Table 1 Performance Comparison of Detectors for Imaging and Optical Communication

探测器件	灵敏度	噪声	响应速度
CCD	$\sim 10^{-12} \text{ W/cm}^2$	$2\sim 5 e^-$	1~10 FPS
COMS	$\sim 10^{-11} \text{ W/cm}^2$	$3\sim 10 e^-$	30~1000 FPS
Si PD	$\sim 10^{-13} \text{ W/cm}^2$	$1\sim 10 e^-$	<1 ns(GHz)
Si APD	$\sim 10^{-15} \text{ W/cm}^2$	50~200 $e^-$	<1 ns(GHz)

### 3 成像用日盲紫外光谱转换器

用于日盲紫外成像探测的光谱转换材料对荧光寿命的要求较低,因此其主要的发展方向集中在提升材料的量子产率,以实现高灵敏度的探测。基于这一需求,荧光寿命通常处于毫秒量级的晕

苯、Lumogen 及离子掺杂发光材料受到了广泛关注和研究。Lumogen 等有机发光材料可以通过缩合反应或偶联反应进行制备,而离子掺杂发光材料则可采用水热法、共沉淀法和高温熔融法等方法合成。这些材料在增强探测器的紫外响应能力方面展现出巨大的潜力,为日盲紫外成像应用提供了重要支持。

#### 3.1 有机发光材料

自 20 世纪末以来,利用有机发光材料增强探测器紫外响应已成为科研人员广泛研究的课题。其中,晕苯(Coronene,  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ )和 Lumogen( $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ )作为紫外荧光效果较好的有机材料受到了人们的推崇,晕苯的晶体结构和吸收光谱如图 2(a,b)所示。1979 年,Blouke 等将 160 nm 厚的晕苯涂敷在  $800\times 800$  像元的 CCD 上,将紫外区域转换效率整体提升 10%。此后,对于晕苯和 Lumogen 薄膜在增强探测器紫外响应的研究开始飞速发展<sup>[27]</sup>。为了能够提高探测器的灵敏度,研究人员从改变薄膜制备工艺以及薄膜厚度的方面入手。1980 年,Blouke 进一步的研究,采用物理气相沉积法(PVD)制备了晕苯薄膜,获得了紫外波段约为  $9\% @ 253.7 \text{ nm}$  的量子效率,还将短波方向的紫外光谱响应延伸至 58.4 nm<sup>[28]</sup>。同年,Cowens<sup>[29]</sup>等分别在二极管上涂敷 160~200 nm 的晕苯和 360 nm 的 Lumogen,用于研究晕苯和 Lumogen 对二极管的紫外增强效果。实验发现晕苯和 Lumogen 都能让其在日盲紫外波段的外量子效率超过 25%。后来,Viehmann 等报道了荧光量子产率分别为 60% 和 50% 的晕苯和 Lumogen,对硅二极管的日盲紫外波段外量子效率的提升都超过了 20%<sup>[30]</sup>。

由于国外在紫外探测领域的技术积累,多年之前美国的哈勃望远镜的第二代广域相机搭载的紫外探测器便是基于 Lumogen 增强的 CCD 探测器。为了打破国外对有机共轭材料增强 CCD 紫外光谱响应的封锁,国内清华大学、上海理工大学和长春光机所等机构对该领域进行了深入的研究。2010 年,张大伟课题组研究了 Lumogen 薄膜的发光原理与光学常数,结果表明该薄膜折射率在 1.3 左右,具有良好的增透效果。同时,发现 Lumogen 薄膜在紫外光激发下会产生 240~490 nm 的宽激发光谱且峰值为 523 nm 的黄绿光<sup>[31]</sup>。同年,Du<sup>[32]</sup>等研究了晕苯对 CCD 紫外响应的增强效

果, 研究表明, 在 253.6 nm 的紫外光激发下, 镀晕苯的 CCD 信号响应强度提高了 10 倍以上。在 2014 年, Jiang<sup>[33]</sup> 等使用工艺更简单的旋涂法代替热蒸发法制备出 Lumogen 薄膜, 该方法得到的薄膜不仅在可见光波段具有高透过率和对紫外波段具有强吸收, 而且解决了真空镀膜存在的热损伤等问题。在 2017 年, Feng<sup>[34]</sup> 等对 Lumogen 薄膜的旋涂工艺进行改进, 让薄膜在 313 nm 的紫外波段的探测灵敏度提升 1.6 倍。同年, Liu<sup>[35]</sup> 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, 使器件外量子效率提高 10%。

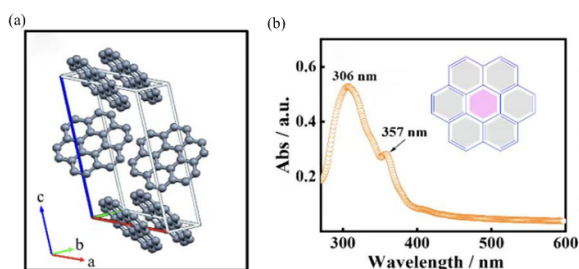


图 2 (a) 晕苯晶体结构<sup>[36]</sup>; (b) 晕苯薄膜吸收光谱<sup>[36]</sup>

Fig.2 (a) Crystal structure of coronene<sup>[36]</sup>; (b) Absorption spectrum of coronene thin film<sup>[36]</sup>.

在 2021 年, Gu<sup>[37]</sup> 等研究发现, 当 Lumogen 薄膜受到远高于其分子结构中 -OH 键能 (326 kJ/mol) 的紫外辐射时, 其发光特性随辐照时间呈指数下降趋势, 并且这一过程具有不可逆性。为提升 Lumogen 薄膜的稳定性, 在 2023 年, Jiang<sup>[38]</sup> 等开展了对 MgF<sub>2</sub>/Lumogen 复合薄膜抗辐照损伤特性的研究。研究结果显示, 在功率为 3 W 的 278 nm 激光以 30 mm/min 扫描速率照射下, 单一 Lumogen 薄膜的荧光强度衰减达 15%, 而 MgF<sub>2</sub>/Lumogen 复合薄膜的荧光强度仅衰减 5%。此外, MgF<sub>2</sub> 薄膜的整平效应有效减少了漫反射损耗, 从而提升了 Lumogen 薄膜在日盲紫外激发下的荧光强度; 同时, MgF<sub>2</sub> 薄膜出色的水汽隔绝性能显著延长了 Lumogen 薄膜的使用寿命<sup>[39]</sup>。

基于这些研究成果, 已证实有机共轭发光材料能够显著增强 CCD、CMOS 及其他紫外探测器的响应, 并且通过改进工艺、薄膜厚度等手段实现了对量子产率的提升。目前 Lumogen 有机发光材料已成功用于增强商业 CCD 的紫外响应, 能够将商业 CCD 在日盲紫外波段的外量子效率提升至 20%。然而, 这类材料存在荧光量子产率较低

且在紫外辐射下易分解的问题, 尚未得到有效解决。因此, 当前的有机材料更适用于对探测器耐高温、耐辐射要求较低的日盲紫外成像, 如刑事侦查领域。未来的改进方向可以通过分子设计、化学改性、开发有机-无机杂化材料等方法来提升有机发光材料的性能和稳定性。

### 3.2 单离子掺杂发光材料

离子掺杂发光材料以其高量子产率和优异稳定性, 在提升成像探测器对紫外波段的响应能力方面展现出巨大潜力。与其他发光材料相比, 离子掺杂材料通过控制掺杂浓度和基质环境等手段, 可显著提高光谱转换效率。例如, Franks 等使用一种无机磷光粉涂料代替有机共轭发光材料来增强 CCD 紫外响应, 在 265 nm 的日盲紫外光照射下器件的外量子效率达到 12%<sup>[40]</sup>。该研究为离子掺杂材料在紫外探测领域的应用奠定了基础。

根据离子掺杂的种类, 离子掺杂发光材料可分为稀土掺杂发光材料和非稀土掺杂发光材料两类。在非稀土掺杂发光材料中, Liu<sup>[41]</sup>、Katsuma<sup>[42]</sup> 等研究了 Cr、Ti 和 Mn 离子掺杂发光材料对硅基探测器紫外探测性能的增强效果。研究表明, 过渡金属离子的 d-d 跃迁难以直接被日盲紫外光激发。这类荧光粉材料的激发主要依赖于基质材料与过渡金属离子之间的电荷转移跃迁, 这使得这类材料的荧光发射较弱, 导致其在增强硅基探测器紫外响应度方面的效果有限。所以大家主要将目光放在具有丰富的电子能级结构, 可有效吸收日盲紫外光并发射可见光的稀土离子掺杂材料上。稀土离子掺杂材料的光谱转换效率与掺杂浓度及基质环境密切相关, 研究者们近年来针对其量子产率提升和工艺改进进行了大量探索。

Eu<sup>3+</sup> 在众多稀土离子中具有很高的荧光量子产率且能在 200~400 nm 范围内被激发, 这使得其非常适合于在日盲紫外成像领域的应用。Xing<sup>[43]</sup> 等设计了硅基紫外增强二极管阵列, 采用分散在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中的 Eu 络合物 (EuDH) 薄膜, 大幅增强了硅基探测器的紫外响应能力。探测器结构如图 3(a) 所示, 上下两层 Au 膜的镜面反射确保了在 EuDH 吸收的光谱区域之外的波长的入射光不会到达硅基探测器。被 EuDH 掺杂 PMMA 层中被转换的光通过波导横向传输, 最终被 Si-PD 吸收并检测。如图 3(b) 所示, 该薄膜在 337 nm 激发光下的量子产率达到 77%。在

300~360 nm 波段内,探测器的光响应强度是 400 nm 以上波段的  $10^2\sim 10^3$  倍。该工作为光谱转换探测器阵列的紫外响应增强提供了一种新的研究思路。

洛阳师范学院的贾红团队对  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的发光材料以及提升其量子产率方面进行了大量的研究。在 2018 年,贾红团队<sup>[44]</sup>通过自旋涂敷法在石英玻璃片上制备出具有高透明度的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉复合薄膜,该薄膜的量子产率最高为 12%。为了进一步提升荧光粉薄膜的量子产率,贾红团队<sup>[45]</sup>采用  $\text{Li}^+$  离子对  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉进行掺杂,通过  $\text{Li}^+$  离子的加入改变材料主体的局部晶体场对称性,从而增强了  $\text{Eu}^{3+}$  离子的 4f-4f 电子跃迁几率,使的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的量子产率从 12% 提升到了 50.7%。对两类荧光粉薄膜与硅基光敏电阻(Si-BPR)结合后的性能进行测试,测

试结果表明,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉薄膜与 Si-BPR 结合后使其在日盲紫外光照射下的光电压提升至 70 mV,采用  $\text{Li}^+$  掺杂的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉薄膜与 Si-BPR 结合后的提升效果更加显著,能得到 1.2 V 的光电压,是未掺杂材料的 17 倍以上。这两种荧光粉在紫外光照射下的实物图如图 3(c)所示。针对不同的基质材料,贾红团队进一步研究了  $\text{AlO}(\text{OH}):\text{Eu}^{3+}$ <sup>[46]</sup> 和  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ <sup>[47]</sup> 荧光粉增强探测器紫外响应进行研究,利用图 3(d)所示的差压法进行检测,这两种荧光粉制备的薄膜使 Si-BPR 在日盲紫外光的激发下产生的光电压都超过了 1.5 V,相较于  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉有着明显的提升。其中  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉增强效果最好,这是因为  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  对 Eu 的溶解度更高以及  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  与 PMMA 具有相似的折射率能有效的减少薄膜中的光散射。

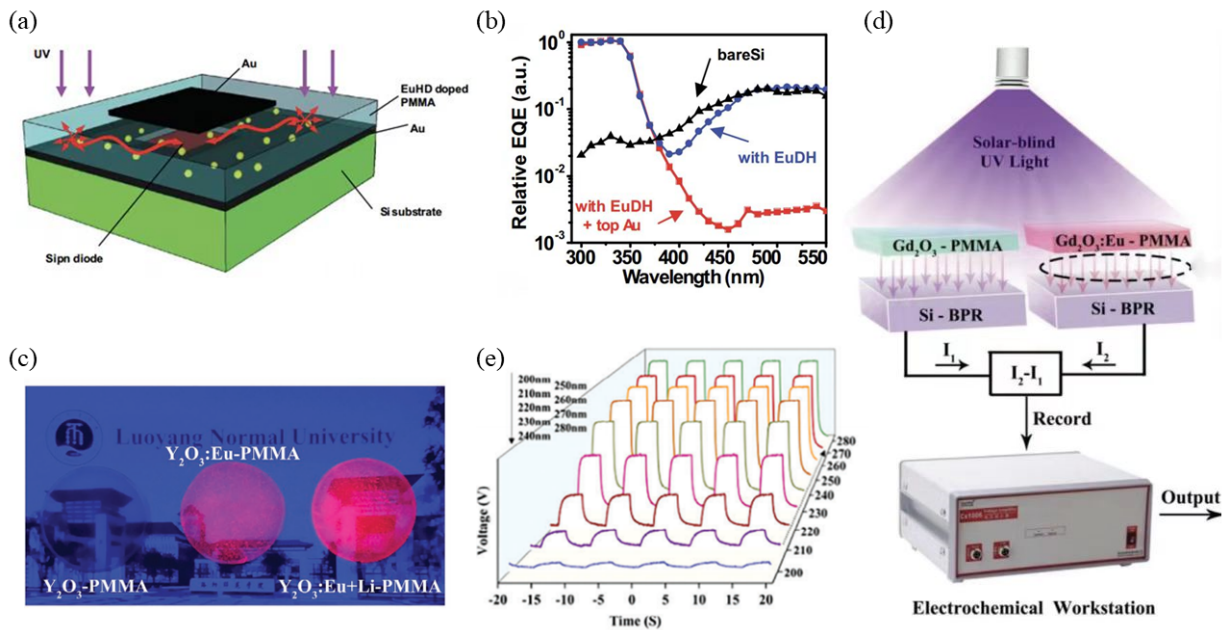


图 3 (a) EuDH 结合硅基探测器结构图<sup>[43]</sup>; (b) 不同探测器的 EQE 光谱<sup>[43]</sup>; (c) 紫外光辐射下复合膜的状态<sup>[47]</sup>; (d)  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂氟氧玻璃陶瓷与探测器集成后在日盲紫外光照射下的电压响应<sup>[48]</sup>; (e) 差压法测试原理图<sup>[45]</sup>;

Fig.3 (a) Structure diagram of EuDH combined with silicon-based detectors<sup>[43]</sup>; (b) EQE spectra of different detectors<sup>[43]</sup>; (c) Schematic diagram of differential pressure testing principle<sup>[47]</sup>; (d) Voltage response of  $\text{Tb}^{3+}$ -doped fluoroxy glass-ceramics integrated with detectors under solar-blind ultraviolet irradiation<sup>[48]</sup>; (e) State of composite films under ultraviolet radiation<sup>[45]</sup>.

此外,  $\text{Tb}^{3+}$  在  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  的跃迁下发出的绿光与 CCD 的敏感波长相匹配,所以  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂的材料在 X 射线成像、紫外探测等方面具显著的优势<sup>[49-51]</sup>。Li<sup>[52]</sup> 等便对  $\text{LiCaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  荧光粉在日盲紫外激发下的特性进行研究,实验结果表明该荧光粉能很

好的吸收日盲紫外光并发出绿光,能够用于增强 CCD 的紫外响应。他们还发现引入电荷补偿剂 ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ ) 后材料的发射性能会发生明显的变化,其中  $\text{K}^+$  较大的半径易引起晶格畸变,对材料发光强度的提高最明显。由于非晶态的玻璃作为



基质材料能够为发光中心提供更加稳定的保护, 贾红团队<sup>[48]</sup>将  $Tb^{3+}$  掺杂到氟氧玻璃陶瓷中, 成功制备出在 188~400 nm 紫外光激发下能高效发出可见光的光学玻璃。在研究过程中, 发现样品中析出了  $KTb_2F_7$  纳米晶, 该纳米晶具有低声子能, 有效抑制了非辐射跃迁, 使  $Tb^{3+}$  掺杂的光学玻璃实现了高达 70% 的量子产率。通过差压法测试结果如图 3(e) 所示, 随着日盲紫外光激发波长的增加,  $Tb^{3+}$  掺杂荧光玻璃对 Si-BPR 的紫外响应显著提升, 光电压从 0.2 V 提升至 3 V, 相较于上述  $Eu^{3+}$  掺杂荧光粉薄膜对探测器性能的提升更加显著。这一成果展示了  $Tb^{3+}$  掺杂氟氧玻璃在高效紫外光探测领域的巨大潜力。

同有机发光材料相比, 单离子掺杂发光材料的量子产率更高, 具有低毒、抗潮解、高温稳定等优异性能。但是其吸收系数低、发射带宽较窄难以匹配探测器灵敏探测波段、能级结构复杂等问题使其仍处于实验室研究阶段。

### 3.3 多离子共掺发光材料

由式(1)我们得知当光谱转换材料的荧光量子产率超过 100% 后, 在理论上可以让探测器的外量子效率提升到 100% 以上, 可以通过发光离子之间的量子裁剪机理可以实现这一目标。例如,  $Ce^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$  和  $Pr^{3+}$  等稀土离子及  $CsPbCl_3$  量子点在日盲紫外区具有高吸收系数, 可以作为优秀的敏化剂实现量子裁剪<sup>[53]</sup>。

作为稀土元素中活性最强的元素之一,  $Ce$  在含  $Ce$  的发光材料中通常以  $Ce^{3+}$  和  $Ce^{4+}$  两种氧化态共存。Fu<sup>[54]</sup> 等研究发现  $Ce^{3+}$  对  $Tb^{3+}$  有增敏化作用, 而  $Ce^{4+}$  会与  $Tb^{3+}$  竞争吸收激发能量, 导致  $Tb^{3+}$  的发光猝灭。为了让  $Ce^{3+}$  稳定存在, 通常会在制备时向炉内通入  $CO$  或  $H_2/N_2$  混合气体进行气氛保护, 或采用其他还原性物质对原料进行保护, 采用 (HGTC) 和未采用 (GTC) 还原气体的样品的发射光谱如图 4(a) 所示。相比之下,  $Gd^{3+}$  的稳定性更高, 且能够通过无辐射共振能量传递高效敏化  $Tb^{3+}$  的发光。Xiao<sup>[55]</sup> 等研究发现,  $Gd^{3+}$  敏化的  $Ba_2SiO_4: Tb^{3+}$  荧光粉在 275 nm 和 244 nm 激发下均可产生 544 nm 的  $Tb^{3+}$  特征发光。在 275 nm 激发时,  $Gd^{3+}$  通过能量传递显著增强了  $Tb^{3+}$  的发光强度; 而在 244 nm 激发时, 如图 4(b) 所示,  $Gd^{3+}$  的引入促进了  $Tb^{3+}$  的交叉驰豫过程, 最高能使其发光强度提高了 128%。此外,  $Pr^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  的共掺杂在

日盲紫外光激发下也表现出卓越的量子裁剪性能。Zhang<sup>[56]</sup> 等将  $Pr^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  共掺杂到  $CaGdAlO_4$  基质中, 实现了从日盲紫外到近红外的量子裁剪, 如图 4(c) 所示, 发光强度显著提升。当  $Yb^{3+}$  掺杂浓度为 6% 时, 量子产率最高达到了 168%。

在 2017 年, Song 等<sup>[60]</sup> 组首次在国际上报道了  $CsPb(Cl_xBr_{1-x})_3: RE^{3+}$  ( $RE = Ce, Tb, Eu, Pr, Er, Tm, Yb$ ) 纳米晶的研究, 这些稀土离子掺杂后均能获得实际量子产率高于 100% 的量子裁剪发光, 其中  $Yb^{3+}$  掺杂在紫外光激发下产生了 980 nm 左右的近红外量子裁剪发射, 其光致发光量子产率能达到 143%。随后, He<sup>[57]</sup> 等研究了  $CsPbCl_2Br: Yb^{3+}$  纳米晶与硼硅酸盐玻璃复合材料的应用, 发现其在 320 nm 激发下, 总量子产率提升到了 67.5%。此外, 该复合材料在 80°C 高温和水中浸泡 60 天后仍保持优异稳定性。如图 4(d) 所示, 将该光学玻璃作为光谱转换层使 Si-PD 在 200-400 nm 范围内的紫外响应度得到明显提高。采用多掺杂体系则进一步提升了量子裁剪性能。Yang<sup>[61]</sup> 等研究了  $Yb^{3+}$  和  $La^{3+}$  共掺杂的  $CsPbCl_3$  量子点薄膜。制备出的薄膜在日盲紫外光激发下表现出高达 153% 的量子产率, 并且在存储 80 天后仍然具有 80% 以上的发射强度。将其与硅基光电探测器集成后能有效的提高器件在 250~300 nm 波段内的响应度。Ding<sup>[58]</sup> 等在将  $Cr^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$ 、 $Ce^{3+}$  三掺杂到  $CsPbCl_3$  量子点中, 利用  $Ce^{3+}$  提供的能级匹配  $CsPbCl_3$  量子点与  $Yb^{3+}$  之间的能隙, 实现高效的能量转移。并且  $Ce^{3+}$  与  $CsPbCl_3$  量子点的 5d 能态耦合能有效地提高  $CsPbCl_3$  量子点在 200~320 nm 的吸收。如图 4(e) 所示, 在三种离子的共同作用下, 所制备的薄膜量子产率达到 188%, 且在 250 天存储后发射强度仅下降 3%。在与硅基探测器集成后, 该薄膜在 240 nm 激发下实现了  $130 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$  的响应率和 70% 的外量子效率。此外, Ding<sup>[59]</sup> 等还进一步制备了  $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$  和  $Ce^{3+}$  三掺杂  $CsPbCl_3$  量子点薄膜。该薄膜的发射强度如图 4(f) 所示, 将该量子点薄膜制成的聚光波导器作为光谱转换层与使用  $CsPbI_3: Er^{3+}$  量子点薄膜吸收可见光的有机异质结 (BHJ) 集成后, 在 260 nm 的日盲紫外光的激发下能够得到  $439.8 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$  的响应度和 91.8% 的外量子产率。同时保持优异的环境稳定性, 在 30% 湿度的环境中长时间存放或在紫外光长时间的照射下仍然能得到 70% 以上的光电流。

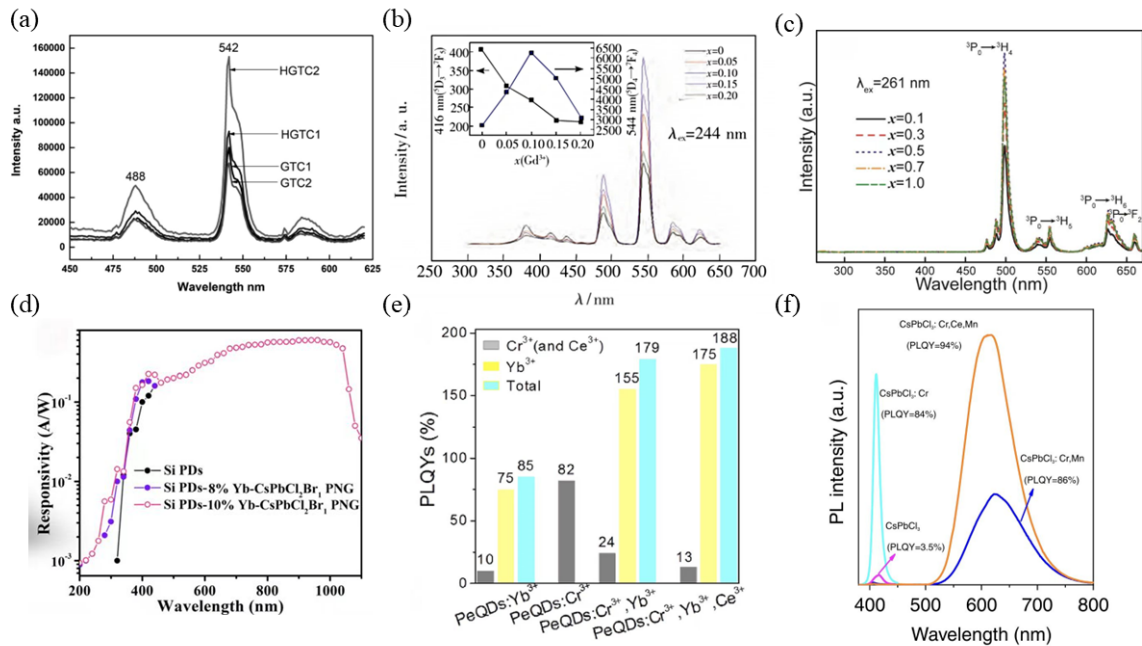


图4 (a) 在还原氛围中制备的不同Ce掺杂浓度样品(HGTC)与在氧气氛围中制备的不同Ce掺杂浓度样品(GTC)的发射光谱<sup>[54]</sup>; (b) 在244 nm激发下  $\text{Ba}_{1.95-x}\text{SiO}_4: x\text{Gd}^{3+}, 0.05\text{Tb}^{3+}$  的发射光谱<sup>[55]</sup>; (c) 在261 nm激发下  $\text{CaGdAlO}_4: x\text{Pr}^{3+}, 6\text{Yb}^{3+}$  的发射光谱<sup>[56]</sup>; (d)  $\text{CsPbCl}_2\text{Br}: \text{Yb}^{3+}$  薄膜与Si-PD集成后的响应度<sup>[57]</sup>; (e)  $\text{CsPbCl}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$  量子点薄膜的量子产率<sup>[58]</sup>; (f)  $\text{CsPbCl}_3: \text{Mn}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$  量子点薄膜的发射光谱<sup>[59]</sup>。

Fig.4 (a) The emission spectra of samples with different Ce doping concentrations prepared in a reducing atmosphere (HGTC) and in an oxygen atmosphere (GTC)<sup>[54]</sup>; (b) The emission spectra of  $\text{Ba}_{1.95-x}\text{SiO}_4: x\text{Gd}^{3+}, 0.05\text{Tb}^{3+}$  under 244 nm excitation<sup>[55]</sup>; (c) The emission spectra of  $\text{CaGdAlO}_4: x\text{Pr}^{3+}, 6\text{Yb}^{3+}$  under 261 nm excitation<sup>[56]</sup>; (d) Responsivity of  $\text{CsPbCl}_2\text{Br}: \text{Yb}^{3+}$  Thin Films Integrated with Silicon-Based Detectors<sup>[57]</sup>; (e) Quantum Yield of  $\text{CsPbCl}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$  Quantum Dot Thin Films<sup>[58]</sup>; (f) The Emission Spectra of  $\text{CsPbCl}_3: \text{Mn}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$  Quantum Dot Thin Films<sup>[59]</sup>。

表2 用于日盲紫外光成像材料性能比较

Table 2 Performance Comparison of Materials for Daylight-Blind Ultraviolet Imaging

材料和结构	荧光寿命	量子产率	外量子效率	参考文献
Lumogen 薄膜/CCD	1-10 ms	60%	20%	[30]
EuDH 薄膜/CCD	0.75 ms	77%	-	[43]
$\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉/Si BPR	1.21 ms	13.8%	-	[44]
$\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{K}^{+}$ 荧光粉/Si BPR	-	50.7%	-	[45]
$\text{Tb}^{3+}$ 掺杂氟氧玻璃/Si BPR	2.40 ms	70%	-	[46]
$\text{CaGdAlO}_4: \text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 荧光粉/Si PD	95.9 us	166%	-	[56]
$\text{CsPbCl}_2\text{Br}: \text{Yb}^{3+}$ 量子点玻璃/Si PD	-	67.5%	5.51%	[58]
$\text{CsPbCl}_3: \text{Cr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 量子点薄膜/BHJ	-	93.5%	89.13%	[61]

多离子共掺杂发光材料在日盲紫外激发下能够实现超过100%的量子产率,但其复杂的制备工艺及对基体材料稳定性的影响,限制了其商业化应用。目前,这类材料仍处于实验室研究阶段。未来的研究可以通过深入探索更稳定的基体材料,提升掺杂离子的兼容性,以及优化多掺杂的协同效应与能量传递机制,从而实现高效且稳定的多离子掺杂发光材料。此外,基于量子剪裁机理的发光材料由于敏化剂与激活剂之间的能量传递

过程显著延长了荧光寿命,因此不适用于日盲紫外光通信领域。

#### 4 通信用日盲紫外光谱转换器

用于实现日盲紫外光通信的光谱转换材料必须具备极短的荧光寿命,主要研究方向在于如何提升材料的响应速度以满足高速通信的需求。部分荧光寿命处于1-10  $\mu\text{s}$  的  $\text{ns}^2$  型离子掺杂发光材料可被用于实现日盲紫外光通信。而荧光寿命普



遍处于纳秒量级的量子点发光材料凭借出色的光学性能,也成为实现日盲紫外光通信的重要候选材料。量子点发光材料主要通过水热法、热注入法和配体辅助再沉淀法等制备方法获得。这些材料在提升通信效率方面展现出巨大的潜力,为高频日盲紫外光通信应用提供了技术支持。

#### 4.1 过渡金属掺杂发光材料

由于实现日盲紫外光通信的光谱转换材料必须具备低于  $34 \mu\text{s}$  的荧光寿命,而  $ns^2$  型离子的  $s^2 \rightarrow sp$  跃迁不仅对日盲紫外光有强烈的吸收而且具有微秒级的荧光寿命使该类型离子发光材料能被用于日盲紫外光通信。Masai<sup>[62]</sup>等通过高温熔融法制备了  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$  和  $\text{Te}^{4+}$  掺杂的硼酸锌玻璃,并研究了在硼酸锌玻璃中这些离子的光致发光特性。研究表明,这些光学玻璃在日盲紫外激发下均可发射可见光,其中,  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂玻璃量子产率高达 60%,且荧光寿命为  $5.5 \mu\text{s}$ 。在 2020 年,本课题组通过熔融淬火法成功制备出了  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂的氟硅酸盐玻璃<sup>[63]</sup>。如图 5(a,b)所示,该光学玻璃能够将 278 nm 的日盲紫外光高效转化为覆盖整个可见光谱的光发射,其量子产率高达 85%,并且具有  $5.65 \mu\text{s}$  的荧光寿命。将其与 PIN 光电二极管结合后得到的接收器如图 5(c)所示,采用该接收器组成的光通信系统结构如图 5(d)所示。测试结果显示,该系统具有  $0.27 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$  的响应度和 50 kHz 的探测频率,并且能够实现图像信息的传递,如图 5(e)所示。

然而,  $ns^2$  型离子种类有限且荧光寿命对其所处配位环境高度灵敏,寻找合适的掺杂基质成为其适用于日盲紫外光通信器件的关键。由于玻璃组分及结构连续可调谐的特性,  $ns^2$  型离子掺杂的光学玻璃是日盲紫外光通信领域光谱转换器的重要发展方向。

#### 4.2 传统量子点发光材料

量子点凭借其高荧光量子产率、优异的紫外吸收能力、可调谐的激发与发射光谱以及极短的荧光寿命等特点,在日盲紫外光通信领域展现出巨大的应用潜力。

Bawendi<sup>[64]</sup>等将核壳结构的  $\text{PbS}/\text{CdS}$  量子点嵌入到 PMMA 中,作为光谱转换层以改善  $\text{InGaAs}$  二极管在紫外波段的响应能力。结果表明,该器件在日盲紫外波段的外量子效率从 1% 左右提升到 21%,光学带宽达到了 150 kHz。量子点发光材料

已经成为近年来实现日盲紫外光通信的研究热点。Xiao<sup>[65]</sup>等研究了  $\text{CdSe}/\text{CdZnS}/\text{ZnS}$  量子点薄膜在日盲紫外光通信中的应用。采用  $\text{CdZnS}$  作为中间层,有效缓冲  $\text{CdSe}$  核心与  $\text{ZnS}$  外壳之间的晶格失配,使得该量子点薄膜在 280 nm 日盲紫外光激发下的量子产率提升至 57%。构成的光通信系统如图 6(a)所示,该光通信系统利用通断键控(OOK)调制方案成功实现了 24 Mbps 的数据传输速率和 1.5 m 的传输距离。

量子点发光材料极短的荧光寿命使其在日盲紫外光通信中大放异彩,但是无机量子点制备的薄膜会面临团聚、散射及荧光猝灭问题,这些问题显著影响其发光效率,进而降低探测器在紫外波段的响应能力。Jiang<sup>[66]</sup>等采用在  $\text{CdSe}/\text{ZnS}$  量子点薄膜下加入 PEDOT:PSS 和 poly-TPD 薄膜的方法用于削弱散射以增强量子点的荧光发射。Ninkov<sup>[67]</sup>等利用 Optomec 气溶胶喷射快速成型系统制备了分散均匀的  $\text{CdSe}/\text{ZnS}$  量子点薄膜,实现在 190~300 nm 范围内紫外辐射响应能力的增强。为避免自吸收引起量子产率降低,研究者通过离子掺杂方法改变量子点的带隙宽度。Zhang<sup>[68]</sup>等提出了  $\text{ZnCdS}:\text{Mn}/\text{ZnS}$  核壳量子点薄膜用于转换日盲紫外光,该薄膜的荧光量子产率最高可达 63.7%,能够使硅基探测器在 250~400 nm 的外量子效率提升至 15% 以上。由于 PMMA 等作为成膜剂的许多聚合物在日盲紫外波段具有不可忽略的吸收,为了避免这一影响,Zhang<sup>[69]</sup>采用  $\text{SiO}_2$  溶胶取代聚合物和作为  $\text{ZnS}/\text{ZnCdS}/\text{ZnS}:\text{Mn}$  核壳量子点薄膜的成膜剂,使薄膜的量子产率最高能达到 82.79%,同时显著提高了量子点的稳定性。并且该薄膜制成的紫外探测器在 250 nm 的外量子效率达到了 18.26%。进一步研究表明,Saha<sup>[70]</sup>等通过控制  $\text{Mg}^{2+}$  掺杂比例,有效调控了  $\text{ZnMgO}$  量子点的带隙,使其在 260 nm 处实现了高达 95% 的量子产率。将  $\text{ZnMgO}$  胶体量子点薄膜作为光谱转换层与 Si-PD 结合,能使 Si-PD 的响应度从原来的  $0.83 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$  提高到了  $7.5 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

#### 4.3 钙钛矿量子点发光材料

与传统的 II-VI 族、III-V 族、IV-VI 族量子点相比,钙钛矿量子点具有窄半峰全宽、合成可行性高、短荧光寿命及发射光谱可调等优点,在日盲紫外光通信的应用中展现出更大的潜力。其结构如图 6(b)所示。

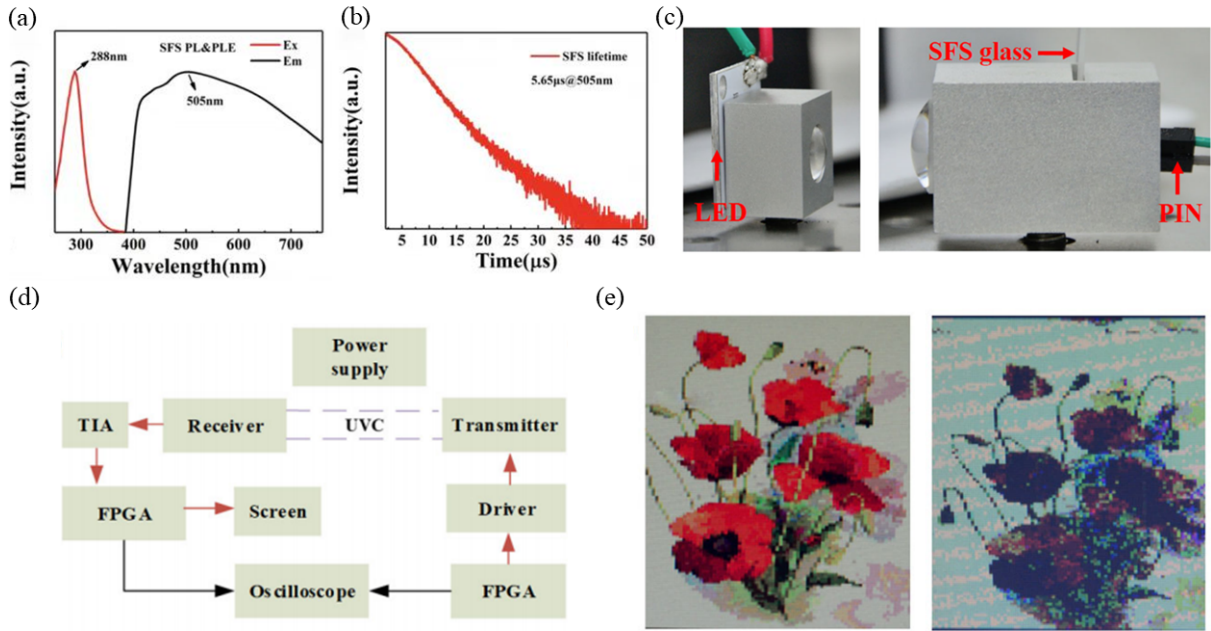


图5 (a)  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂的氟硅酸盐玻璃的激发光谱; (b)  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂的氟硅酸盐玻璃的荧光衰减寿命; (c)  $\text{Sn}^{2+}$  掺杂的氟硅酸盐玻璃组成的接收器结构; (d) 光通信系统结构示意图; (e) 该光通信系统将接收到的光信号处理成图像: 加入光学玻璃后图像被成功恢复(左图), 未加入光学玻璃得到失真的图像(右图)转载经<sup>[63]</sup>©美国光学学会

Fig 5 (a) Excitation spectrum of  $\text{Sn}^{2+}$ -doped fluorosilicate glass; (b) Fluorescence decay lifetime of  $\text{Sn}^{2+}$ -doped fluorosilicate glass; (c) Receiver structure composed of  $\text{Sn}^{2+}$ -doped fluorosilicate glass; (d) Schematic diagram of the optical communication structure; (e) This optical communication system processes the received optical signal into an image: with fluorescent glass, the image is successfully restored (left image), whereas without fluorescent glass, a distorted image is obtained (right image) Reprinted with permission from<sup>[63]</sup> © Optical Society of America.

自 2011 年第一篇甲胺氯化铅 ( $\text{MAPbCl}_3$ ) 胶体量子点被报道以来, 钙钛矿量子点引起了大量研究者的兴趣<sup>[75]</sup>。Zhong<sup>[76]</sup>等人利用胶体量子点强紫外吸收、高发光效率和易于溶液处理的特点, 原位制备出  $\text{MAPbBr}_3$  与 PVDF 组成的复合薄膜, 该薄膜在 520 nm 处表现出强烈发射光, 半峰全宽为 26 nm。将复合薄膜作为光谱转换层自旋涂敷在 Si-PD 上, 在 290 nm 激发下的外量子产率从 0% 提升到 50.6%, 但是  $\text{MAPbBr}_3$  钙钛矿材料的环境稳定性较低, 对水氧的极度敏感极大的限制了它在实际当中的应用。

为克服这一问题, 近年来研究者们通过材料改性和结构设计显著提升了  $\text{MAPbBr}_3$  钙钛矿材料的稳定性。例如, Tang<sup>[77]</sup>等人通过引入 ZIF-67 或 ZIF-8 金属有机框架 (MOF) 材料, 成功制备了具有  $\text{PbBr}(\text{OH})$  保护层的  $\text{MAPbBr}_3@ \text{PbBr}(\text{OH})$  复合材料。结果表明, 该复合材料在极性溶剂、紫外线照射和潮湿环境下表现出卓越的稳定性, 量子效率最高达到 90.6%。同年, Chen<sup>[78]</sup>等人开发了一种

基于  $\text{MAPbBr}_3@ \text{PbBr}(\text{OH})$  纳米晶的水性荧光墨水, 将其与水性聚合物 (如 PVP 和 PVA) 结合, 这种水性体系避免了有机溶剂的使用, 同时通过  $\text{PbBr}(\text{OH})$  保护层和聚合物基体的双重保护, 显著提升了材料在水中的稳定性, 使其在环保应用中具有广阔的前景。此外, Wang<sup>[79]</sup>等人采用甲基胺乙酸 (MAAC) 溶剂, 在空气环境下成功制备了高质量的  $\text{MAPbBr}_3$  薄膜。这种薄膜具有无针孔、平整的表面结构, 并在高湿度 (95%) 和长时间 (6000 小时) 暴露条件下仍保持优异的光学性能。

此外, 全无机钙钛矿量子点  $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 自从 Loredana Protesescu<sup>[80]</sup>等通过热注入法成功的合成之后, 因为其较好的稳定性以及合适的光学带隙让它深受研究人员的喜爱。在 2017 年, Lu<sup>[72]</sup>等首次报道了将  $\text{CsPbX}_3$  钙钛矿量子点涂敷于硅纳米线径向结 (RJ) 上的混合结构如图 6(c) 所示。该混合结构能够增强探测器对光捕获和吸收的能力, 将该结构与 Si-PD 结合后, 可以有效的将 270 nm 日盲紫外光激发下具有  $32 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$  的响应

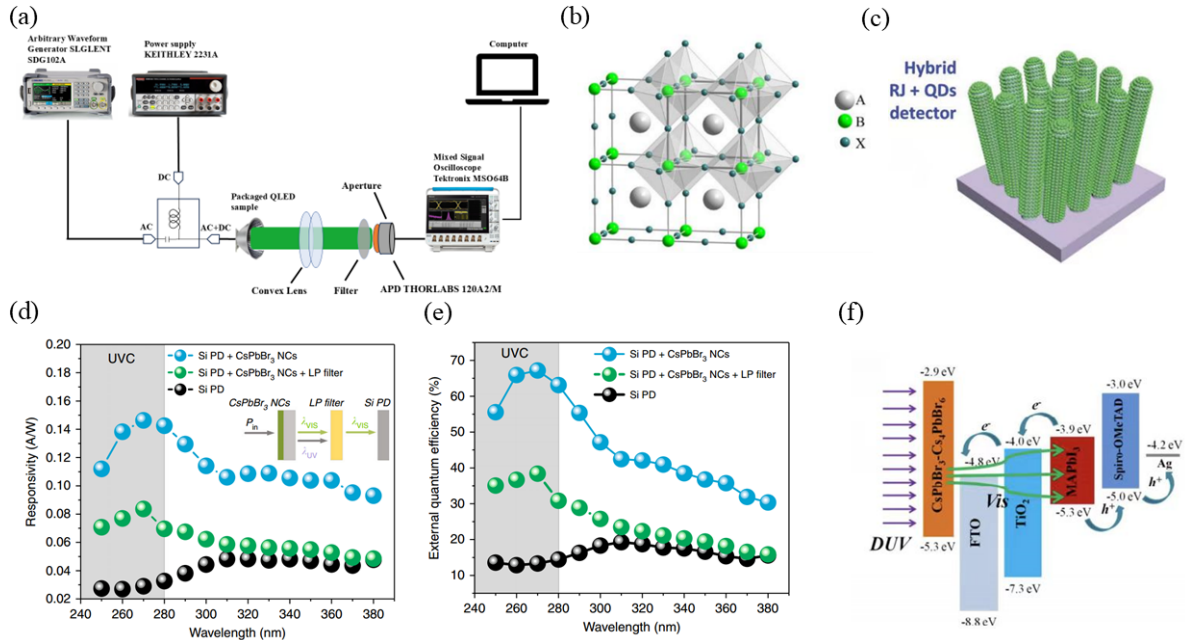


图6 (a) CdSe量子点组成的日盲紫外光通信系统<sup>[65]</sup>; (b) 钙钛矿结构示意图<sup>[71]</sup>; (c) 硅纳米线径向结结构示意图<sup>[72]</sup>; (d) CsPbBr<sub>3</sub>量子点薄膜与探测器结合后的响应度光谱<sup>[73]</sup>; (e) CsPbBr<sub>3</sub>量子点薄膜与探测器结合后的外量子效率光谱<sup>[73]</sup>; (f) 采用CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>量子点薄膜制备的探测器示意图<sup>[74]</sup>

Fig 6 (a) Solar-blind ultraviolet communication system composed of CdSe quantum dots<sup>[65]</sup>; (b) Schematic diagram of the perovskite structure<sup>[71]</sup>; (c) Schematic diagram of the radial junction structure of silicon nanowires<sup>[72]</sup>; (d) Responsivity spectrum of CsPbBr<sub>3</sub> quantum dot thin films combined with a detector<sup>[73]</sup>; (e) External quantum efficiency spectrum of CsPbBr<sub>3</sub> quantum dot thin films combined with a detector<sup>[73]</sup>; (f) Schematic Diagram of a Detector Fabricated Using CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> Quantum Dot Films<sup>[74]</sup>.

度,并且该探测器在25℃空气环境下暴露30天后仍保持70%的峰值响应。虽然全无机钙钛矿量子点的荧光寿命处于纳秒量级,但是该器件的寄

生电阻电容效应将其探测频率限制在1 kHz,不过该研究向大家证明了全无机钙钛矿量子点材料在日盲紫外光通信中应用的潜力。

表3 用于日盲紫外光通信材料性能比较

Table 3 Performance Comparison of Materials for Day-Blind Ultraviolet Communication

材料和结构	荧光寿命	光学带宽	量子产率	外量子效率	响应度	参考文献
Sn <sup>2+</sup> 掺杂玻璃/Si PIN	5.65 μs	50 kHz	85%	-	0.26 mA·W <sup>-1</sup>	[63]
PbS/CdS量子点薄膜/InGaAs PD	1.84 μs	150 kHz	24%	21%	-	[64]
CdSe/CdZnS/ZnS量子点薄膜/Si APD	37 ns	7.45 MHz	57%	-	-	[65]
ZnMgO量子点薄膜/Si PD	10 μs	27.5 kHz	68%	-	7.5 mA·W <sup>-1</sup>	[70]
MAPbBr <sub>3</sub> 量子点薄膜/Si PD	28 ns	9.8 MHz	94%	50.6%	-	[76]
CsPbBr <sub>3</sub> 量子点薄膜/Si PD	4.5 ns	61.29 MHz	73%	40%	84 mA·W <sup>-1</sup>	[73]
CsPbBr <sub>3</sub> /Cs <sub>4</sub> PbBr <sub>6</sub> 量子点薄膜/Si PD	0.92 μs	300 kHz	-	-	49.4 mA·W <sup>-1</sup>	[74]

为了进一步提高钙钛矿量子点的稳定性, Kang<sup>[73]</sup>等人进一步研究了CsPbBr<sub>3</sub>量子点薄膜。研究表明,该薄膜具有出色的光电特性,其量子产率高达73%,在日盲紫外光照射下,能够保持长达12小时的光稳定性。这种特性为CsPbBr<sub>3</sub>量子点薄膜在日盲紫外光通信领域中的应用提供了强有力的支持。为了验证该薄膜在实际应用中的效果,研究团队将CsPbBr<sub>3</sub>量子点薄膜与Si-PD

结合后性能如图6(d,e)所示,在278 nm激发下,集成CsPbBr<sub>3</sub>量子点薄膜的探测器实现了84 mA·W<sup>-1</sup>的响应度,比未集成薄膜的探测器提升了约三倍。同时,该系统的外量子效率也达到了40%,表现出优异的光子转换效率。这种改进主要归功于CsPbBr<sub>3</sub>量子点薄膜高达73%的量子产率。在数据传输方面,该探测器表现出了卓越的性能。在OOK调制模式下,该探测器成功实现了34 Mb/s



s的高速数据传输。此外,Tong<sup>[74]</sup>等使用气相沉积法制备出CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>量子点薄膜作为光谱转换层,Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>的存在不仅能增强对日盲紫外光的捕获与转换,还能有效的钝化CsPbBr<sub>3</sub>表面提高稳定性。组成的探测器的探测原理如图6(f)所示,经过测试该探测器在254 nm激发下具有49.4 mA·W<sup>-1</sup>的响应度和300 kHz的光学带宽,并且在空气中暴露30天后仍保持90%的峰值响应。

上述研究展示出量子点发光材料,尤其是铊铟量子点优异的光电性能。但量子点稳定性较差,尤其在高功率日盲紫外光照射条件下性能显著下降,是其仍处于实验室研究阶段的主要原因之一。此外,部分量子点材料(如CdSe、PbS)含有有毒重金属元素,限制了其大规模应用及环保方面的接受度。针对这些问题,研究者们可以通过包覆、表面修饰和复合结构等方法提升量子点材料的光稳定性和热稳定性,并开发新型无毒量子点(如碳量子点、硅量子点或无毒金属卤化物量子点)以取代传统重金属基量子点材料,从而进一步提高基于光谱转换的紫外光通信系统的可靠性和实用性。

## 5 结论与展望

光谱转换技术为日盲紫外光探测提供了一种经济高效且实用的解决方案,在日盲紫外光探测领域展示出巨大的潜力。本文系统总结了成像和光通信两类日盲紫外光探测器对光谱转换器的需求及应用进展。具体来说,成像探测强调高灵敏度,其核心在于提升光谱转换材料的量子产率,以实现精准探测;而光通信探测则强调快速响应与高频传输,以满足现代通信系统对高带宽、低延迟的需求。然而,当前光谱转换技术在实际应用中仍面临诸多挑战,未来光谱转换技术需要重点研究以下几个方向:

(1)光谱转换材料的稳定性亟需提升。目前,以有机聚合物为基体的光谱转换材料在长期高强

度紫外辐射下容易发生光衰减和热退化,影响器件的使用寿命。引入无机的非晶态玻璃作为基体是改善光谱转换材料的抗光热衰减能力的一种有效途径。光学玻璃不仅具有高透明度,能有效减少光散射损失,还具备加工工艺简单、易于制备大尺寸器件和玻璃光纤的优势。此外,光学玻璃的组分与结构可灵活调控,有利于进一步优化光谱转换性能。

(2)量子产率仍需进一步提升。目前,大多数光谱转换材料的量子产率较低,难以满足日盲紫外成像系统对高灵敏度成像探测的实际应用需求。尽管多离子共掺杂体系能够有效提高发光材料的量子产率,但在实际应用中存在诸多不足。例如,多离子共掺杂使材料制备过程更加复杂,高浓度掺杂容易导致离子聚集,难以确定最佳掺杂浓度,同时,多离子共掺杂可能破坏宿主材料的晶体结构,降低材料的稳定性。因此,亟需开发高量子产率的新型光谱转换材料,并深入研究多掺杂协同效应与能量传递机制,以实现高灵敏日盲紫外成像探测。

(3)短荧光寿命材料需求迫切。随着现代通信技术的发展,数据传输频率要求不断提高,高频率探测能够有效降低信号失真,提高通信系统的准确性与稳定性。尽管具有极短荧光寿命的量子点发光材料可以胜任这一需求,但现有的量子点发光材料中含有Pb、Cd等有毒元素,且稳定性较差。因此,开发具有短荧光寿命、绿色无毒且高稳定性的量子点发光材料,对于提升日盲紫外光通信系统性能至关重要。

(4)探索高性能带外截止技术。由于硅基探测器具有宽光谱响应特性,带外光的干扰容易降低探测器的信噪比。在日盲紫外探测系统中,开发高性能的带外截止光学系统和滤光片是提高探测系统的准确性的重要手段。

本文(补充文件及)专家审稿意见和作者回复内容下载地址:.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Guo L, Guo Y, Yang J, *et al.* 275 nm Deep Ultraviolet AlGaIn-Based Micro-LED Arrays for Ultraviolet Communication [J]. *IEEE Photonics J.*, 2022, 14: 1-5.
- [ 2 ] 郝丽婷,古丽孜热·艾尼外,杨兴雨,等. 日盲紫外导弹预警技术现状的研究与分析 [J]. *激光杂志*, 2018, 39: 1-5.  
HAO L T, GULIZIRE A, YANG X Y, *et al.* The status research and analysis of the solar-blind UV missile approaching warning system [J]. *J. Laser. Appl.*, 2018, 39: 1-5. (in Chinese)

- [ 3 ] Frącz P. System for monitoring partial discharges occurring in overhead power transmission line insulators based on ultraviolet radiation registration [J]. *Insight*, 2016,58:360-366.
- [ 4 ] Musiolková M, Huszár P, Navrátil M, *et al.* Impact of season, cloud cover, and air pollution on different spectral regions of ultraviolet and visible incident solar radiation at the surface [J]. *Q J R Meteorol Soc*, 2021,147:2834-2849.
- [ 5 ] Park Y H, Sokolik I N, Hall S R. The Impact of Smoke on the Ultraviolet and Visible Radiative Forcing Under Different Fire Regimes [J]. *Air Soil Water Res*, 2018,11:1-10.
- [ 6 ] 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, 2015,8:926-932.  
ZHOU Y, LOU H W, ZHOU Y, *et al.* Automatic real-time detection method of faint solar-blind ultraviolet corona [J]. *Chin. Opt.*, 2015,8:926-932. (in Chinese)
- [ 7 ] 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, 2012,33:39-44.  
ZHOU F, ZHENG G X, YAN F, *et al.* Development Status and Thoughts of Space-based UV Warning Technology [J]. *Spacecr. Recovery Remote Sens.*, 2012,33:39-44. (in Chinese)
- [ 8 ] 鲜勇, 赖水清. 日盲紫外探测技术的军事应用 [J]. 直升机技术, 2016,67-72.  
XIAN Y, LAI S Q. Military Applications of the Blind Ultraviolet Detection Technology [J]. *Helicopter Technique*, 2016,67-72. (in Chinese)
- [ 9 ] 陈星, 程祯, 刘可为, 等. 镓基氧化物薄膜日盲紫外探测器研究进展 [J]. 发光学报, 2023,44:1167-1185.  
CHEN X, CHENG Z, LIU K W, *et al.* Research Progress in Gallium Based Oxide Thin Film Solar-blind Ultraviolet Photodetectors [J]. *J. Lumin*, 2023,44:1167-1185. (in Chinese)
- [ 10 ] 陈星, 周畅, 刘可为, 等. 基于宽禁带半导体氧化物微纳材料的紫外探测器研究进展 [J]. 中国光学, 2022,15:912-928.  
CHEN X, ZHOU C, LIU K W, *et al.* Review of ultraviolet photodetectors based on micro/nano-structured wide bandgap semiconductor oxide [J]. *Chin. Opt.*, 2022,15:912-928. (in Chinese)
- [ 11 ] 沈乐昀, 张涛, 刘云泽, 等. 宽禁带半导体 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基日盲紫外探测器的研究进展 [J]. 材料工程, 2023,51:13-26.  
SHEN L Y, ZHANG T, LIU Y Z, *et al.* Research progress in solar-blind UV detectors based on wide-band semiconductor Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *J. Mater. Eng.*, 2023,51:13-26. (in Chinese)
- [ 12 ] 韩冬阳. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基日盲紫外光电探测器的研究 [D]. 吉林: 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 2021.  
HAN D Y. *The study of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> based solar-blind ultraviolet photodetectors* [D]. JiLin: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, 2021. (in Chinese)
- [ 13 ] Rekha S M, Neelamana H V, Bhat S V. Recent Advances in Solution-Processed Zinc Oxide Thin Films for Ultraviolet Photodetectors [J]. *CS Appl. Electron. Mater.*, 2023,5:4051-4066.
- [ 14 ] 宿志一, 李庆峰. 我国电网防污闪措施的回顾和总结 [J]. 电网技术, 2010,34:124-130.  
YZSU Z, LI Q F. Historical Review and Summary on Measures Against Pollution Flashover Occurred in Power Grids in China [J]. *Power Syst. Technol.*, 2010,34:124-130. (in Chinese)
- [ 15 ] 黄昱凌. 基于铜基卤化物 CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 的日盲光电探测器的研究 [D]. 南京: 南京信息工程大学, 2023.  
HUANG Y L. *Research on Solar-Blind Photodetectors Based on Copper Halide CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>* [D]. NanJing: Nanjing University of Information Science and Technology, 2023. (in Chinese)
- [ 16 ] 罗建明, 杨建军. 反辐射导弹告警技术研究 [J]. 飞航导弹, 2007,38-43+47.  
LUO J M, YANG J J. Research on anti-radiation missile warning technology [J]. *Aerospace Technology*, 2007,38-43+47. (in Chinese)
- [ 17 ] Han D Y, Liu K W, Chen X, *et al.* Performance enhancement of a self-powered solar-blind UV photodetector based on ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Si heterojunction via interface pyroelectric effect [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2021,118:251101.
- [ 18 ] 吴礼刚, 何文荣, 胡晋菽, 等. 日间电晕紫外照相机的研究 [J]. 半导体光电, 2010,31:443-446+450.  
WU L G, HE W R, HU J S, *et al.* Study on Daytime Camera for Corona Discharge Detection [J]. *Semicond. Optoelectron.*, 2010,31:443-446+450. (in Chinese)
- [ 19 ] 郑锐林. 日盲紫外光通信创新实验的探索及教学研究 [J]. 电子科技, 2019,32:43-47.  
ZHENG R L. Exploration and Teaching Research of Innovation Experiment of Solar Blind Ultraviolet Communication [J]. *J. Electron. Sci. Technol.*, 2019,32:43-47. (in Chinese)
- [ 20 ] 张猛蛟, 蔡毅, 江峰, 等. 紫外增强硅基成像探测器进展 [J]. 中国光学, 2019,12:19-37.

- ZHANG M J, CAI Y, JIANG F, *et al.* Silicon-based ultraviolet photodetection: progress and prospects [J]. *Chin. Opt.*, 2019,12:19-37. (in Chinese)
- [21] 张海良. 紫外光通信系统传输特性研究 [D]. 湖南:国防科学技术大学,2012.  
ZHANG H L. *Study on the characteristics of propagation of ultraviolet communication system* [D]. HuNan: Graduate School of National University of Defense Technology, 2012. (in Chinese)
- [22] 彭木根,袁仁智,王志峰,等. 紫外光通信:原理、技术与展望 [J]. 北京邮电大学学报, 2022,45:13-18.  
PENG M G, YUAN R Z, WANG Z F, *et al.* Ultraviolet Communication: Principle, Techniques, and Prospects [J]. *J. Beijing Univ. Posts Telecommun.*, 2022,45:13-18. (in Chinese)
- [23] 刘菊,贾红辉,尹红伟. 军用紫外光学技术的发展 [J]. 光学与光电技术, 2006,4:60-64.  
LIU J, JIA H H, YIN H W. The Development of Military Ultraviolet Optical Technology [J]. *Optics & Optoelectronic Technology*,2006,4:60-64. (in Chinese)
- [24] 吴忠良,梁菁,任杰,等. 紫外光通信系统现状及发展趋势分析 [J]. 电子科技, 2011,24:119-123.  
WU Z L, LIANG Q, REN J, *et al.* Analysis of Current Status and Future Trend of UV Communication System [J]. *J. Electron. Sci. Technol.*, 2011,24:119-123. (in Chinese)
- [25] Laurand N, Guilhabert B, McKendry J, *et al.* Colloidal quantum dot nanocomposites for visible wavelength conversion of modulated optical signals [J]. *Opt Mater Express*, 2012,2:250-260.
- [26] Leitao M F, Santos J M M, Guilhabert B, *et al.* Gb/s Visible Light Communications With Colloidal Quantum Dot Color Converters [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2017,23:1-10.
- [27] BLOUKE M M, COWENS M W, HALL J E, *et al.* A UV sensitive CCD detector [C]. *Electron Devices Meeting*, 1979, 141-143
- [28] BLOUKE M M, COWENS M W, HALL J E, *et al.* Ultraviolet downconverting phosphor for use with silicon CCD imagers [J]. *Appl. Opt.*, 1980,19(19):3318-3321.
- [29] BLOUKE M M, COWENS M W, HALL J E, *et al.* Coronene and lumogen as VUV sensitive coatings for Si CCD imagers: a comparison [J]. *Appl. Opt.*, 1980,19(22):3727-3728.
- [30] VIEHMANN A W, BUTNER C L, COWENS M W. Ultraviolet/UV-sensitive phosphors for silicon imaging detectors [J]. *Proc. SPIE*, 1981,279(12):146-152.
- [31] 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, 2010,30:1171-1174.  
ZHANG D W, TIAN X, HUANG Y S, *et al.* Preparation and Spectral Characterization of Lumogen Coatings for UV-Responsive CCD Image Sensors [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2010,30:1171-1174. (in Chinese)
- [32] 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, 2010,36:753-757.  
DU C G, SUN L Q, DING Z T. Experiment study of enhancing CCD ultraviolet response using coronene [J]. *Optical Technique*, 2010,36:753-757. (in Chinese)
- [33] 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, 2013,33:468-470.  
JIANG L, ZHANG D W, TAO C X, *et al.* Preparation by Spin-Coating Technology and Characterization of UV-Enhanced Lumogen Film [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2013,33:468-470. (in Chinese)
- [34] 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, 2017,37:2826-2831.  
FENG Y X, MENG Y X, ZHANG G Y, *et al.* Process Optimization of CCD UV-Responsive Sensitivity Enhancement by Spin-Coating [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2017,37:2826-2831. (in Chinese)
- [35] 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, 2017,46:231-236.  
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*, 2017,46:231-236. (in Chinese)
- [36] 罗磊,宋立媛,唐利斌,等. 晕苯增强 CMOS 图像传感器 [J]. 红外与毫米波学报, 2023,42:932-937.  
LUO L, SONG L Y, SONG L B, *et al.* Coronene enhanced CMOS image sensor [J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2023, 42:932-937. (in Chinese)
- [37] 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, 2021,43:



- 82-87.
- GU Y N, QIAN X C, LV Y L, *et al.* Effect of vacuum UV radiation on Lumogen film damage and optical properties [J]. *Opt. Instrum.*, 2021, 43: 82-87. (in Chinese)
- [38] 蒋睿斌, 吕燕磊, 刘世杰, 等. MgF<sub>2</sub>/Lumogen 复合薄膜抗辐照损伤效应研究 [J]. 光学仪器, 2024, 46: 88-94.
- JIANG R C, LV Y L, LIU S J, *et al.* Study on anti-radiation damage effect of MgF<sub>2</sub>/Lumogen composite films [J]. *Opt. Instrum.*, 2024, 46: 88-94. (in Chinese)
- [39] 卢忠荣, 倪争技, 陶春先, 等. MgF<sub>2</sub> 薄膜对荧光薄膜紫外响应灵敏度的增强特性研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34: 709-712.
- LU Z R, N Z Z, T C X, *et al.* Study on the Enhanced Characteristics of UV Responsiveness Sensitivity of Fluorescent Thin Films with MgF<sub>2</sub> Coating [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2014, 34: 709-712. (in Chinese)
- [40] Franks W A R, Kiik M J, Nathan A. UV-responsive CCD image sensors with enhanced inorganic phosphor coatings [J]. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2003, 50: 352-358.
- [41] 黄然, 李筠, 刘猛, 等. 基于 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 的紫外探测薄膜的研制 [J]. 激光杂志, 2009, 30: 18-19.
- HUANG R, LI J, LIU M, *et al.* Investigation in UV-detect coatings based on Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Mn for image sensors [J]. *J. Laser. Appl.*, 2009, 30: 18-19. (in Chinese)
- [42] Katsumata T, Hitomi A, Narita R, *et al.* Fluorescence-enhanced Si photodiodes for ultraviolet C rays (UVC) measurements [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2022, 93: 085005-085014.
- [43] Sheng X, Yu C, Malyarchuk V, *et al.* Silicon-Based Visible-Blind Ultraviolet Detection and Imaging Using Down-Shifted Luminophores [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2014, 2: 314-319.
- [44] Jia H, Chen J, Li Q, *et al.* Solar Blind UV Light Induced Photo-Voltage from Transparent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu-PMMA Nanocomposite Film [J]. *Phys. Status Solidi A*, 2018, 216: 1800572.
- [45] Jia H, Li X, An X, *et al.* Enhanced Capture of Broadband Solar-Blind UV Light via Introducing Alkali-Metal Ions (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, and K<sup>+</sup>) into DC Spectral Converter [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 9: 2001703.
- [46] Jia H, Zheng H, Li C, *et al.* Eu<sup>3+</sup>-doped AlO(OH) as a spectral converter for broadband solar-blind UV photodetection [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2020, 205: 110242.
- [47] Jia H, Li X, Fan Y, *et al.* Highly Efficient Broadband Solar-Blind UV Photodetector Based on Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>-PMMA Composite Film [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2020, 7: 2000570.
- [48] Jia H, Zhang R, Niu X, *et al.* Enabling Broadband Solar-Blind UV Photodetection by a Rare-Earth Doped Oxyfluoride Transparent Glass-Ceramic [J]. *Adv. Sci.*, 2024, 11: 2309433.
- [49] He D B, Yu C L, Cheng J M, *et al.* Effect of Tb concentration and sensitization of Ce on luminescence properties of terbium doped phosphate scintillating glass [J]. *J. Alloys Compd.*, 2011, 509: 1906-1909.
- [50] Thulasiramudu A, Buddhudu S. Optical characterization of Eu and Tb ions doped zinc lead borate glasses [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2007, 66: 323-328.
- [51] Qiao Y P. Luminescence, energy transfer and tunable white emitting of borosilicate glass doubly doped with Tb/Sm or triply doped with Ce/Tb/Sm for white LEDs [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2022, 276: 115565.
- [52] 李盼来, 郭树青, 王志军, 等. LiCaPO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> 材料的制备及其发光特性 [J]. 人工晶体学报, 2010, 39: 06.
- LI P L, GUO S Q, WANG Z J, *et al.* Preparation and Luminescent Characteristics of LiCaPO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> Phosphor [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2010, 39: 06. (in Chinese)
- [53] Li D, Zhu G. Quantum Cutting in Ultraviolet B-Excited KY(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Tb<sup>3+</sup> Phosphors [J]. *Materials*, 2022, 15: 6160.
- [54] Fu Z, Xu P, Yang Y, *et al.* Study on luminescent properties of Ce<sup>3+</sup> sensitized Tb<sup>3+</sup> doped gadolinium borosilicate scintillating glass [J]. *J. Lumin.*, 2018, 196: 368-372.
- [55] 肖林久, 耿艳丽, 谢颖, 等. 紫外激发 Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 的发光性能 [J]. 发光学报, 2016, 37: 644-649.
- XIAO L J, GENG Y L, XIE Y, *et al.* Luminescence Properties of Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> Under UV Excitation [J]. *J. Lumin.*, 2016, 37: 644-649. (in Chinese)
- [56] Zhang X, Liu Y, Zhang M, *et al.* Efficient deep ultraviolet to near infrared quantum cutting in Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped CaGdAlO<sub>4</sub> phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 740: 595-602.
- [57] He Z, Zhou Y, Wang Y, *et al.* Enhancing the ultraviolet response of silicon photodetectors using Yb<sup>3+</sup>-doped CsPbCl<sub>2</sub>Br nanocrystals glass with self-crystallization inhibited by ZnO [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2021, 119: 141905.

- [ 58 ] Ding N, Xu W, Zhou D, *et al.* Extremely efficient quantum-cutting  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ tridoped perovskite quantum dots for highly enhancing the ultraviolet response of Silicon photodetectors with external quantum efficiency exceeding 70% [J]. *Nano Energy*, 2020,78:105278.
- [ 59 ] Ding N, Wu Y, Xu W, *et al.* A novel approach for designing efficient broadband photodetectors expanding from deep ultraviolet to near infrared [J]. *Light Sci Appl*, 2022,11:91.
- [ 60 ] Pan G, Bai X, Yang D, *et al.* Doping Lanthanide into Perovskite Nanocrystals: Highly Improved and Expanded Optical Properties [J]. *Nano Lett.*, 2017,17:8005-8011.
- [ 61 ] Yang G, Zheng C, Zhu Y, *et al.* Efficient quantum cutting of lanthanum and ytterbium ions co-doped perovskite quantum dots towards improving the ultraviolet response of silicon-based photodetectors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 921:166097.
- [ 62 ] Masai H, Yanagida T. Photoluminescence of  $\text{ns}^2$ -type center-containing zinc borate glasses [J]. *J. Non Cryst. Solids*, 2016,431:83-87.
- [ 63 ] Zheng R, Xu K, Ding J, *et al.* Efficient solar-blind ultraviolet detection based on a  $\text{Sn}^{2+}$  ion-activated fluosilicate glass [J]. *Opt. Lett.*, 2020,45:2140.
- [ 64 ] 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*, 5:5566-5571.
- [ 65 ] Xiao H, Zhang K, Xu B, *et al.* High-brightness green CdSe/ZnS quantum dots stimulated by solar-blind deep-ultraviolet light in optical wireless communications [J]. *Opt. Lett.*, 2024,49:3596.
- [ 66 ] Jiang L, Sun H, Xu B, *et al.* The Spectrum of Quantum Dots Film for UV CCD [J]. *Journal of Spectroscopy*, 2013, 2013:1-5.
- [ 67 ] Siegmund O H, Robinson R, Ninkov Z, *et al.* First report on quantum dot coated CMOS CID arrays for the UV and VUV [J]. 2013,8859:88590.
- [ 68 ] 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*, 2019,30:075501.
- [ 69 ] Xiang W, Yuan Y, Yang H, *et al.* UV-C-Sensitive Single-Channel Panoramic Detector via Mn-Doped Quantum Dots Encapsulated in  $\text{SiO}_2$  Film [J]. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2022,69:567-574.
- [ 70 ] Saha A, Kumar G, Pradhan S, *et al.* Visible-Blind ZnMgO Colloidal Quantum Dot Downconverters Expand Silicon CMOS Sensors Spectral Coverage into Ultraviolet and Enable UV-Band Discrimination [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34:2109498.
- [ 71 ] 宋宏伟,周东磊,白雪,等. 稀土掺杂铅卤钙钛矿发光、光电材料与器件研究进展 [J]. *发光学报*, 2023,44:387-412.
- SONG H W, ZHOU D L, BAI X, *et al.* Advances in Rare Earth Doped Lead Halide Perovskite Luminescence, Optoelectronic Materials and Devices [J]. *J. Lumin*, 2023,44:387-412. (in Chinese)
- [ 72 ] Lu J, Sheng X, Tong G, *et al.* Ultrafast Solar-Blind Ultraviolet Detection by Inorganic Perovskite  $\text{CsPbX}_3$  Quantum Dots Radial Junction Architecture [J]. *Adv. Mater.*, 2017,29:1700400.
- [ 73 ] Kang C H, Dursun I, Liu G, *et al.* High-speed colour-converting photodetector with all-inorganic  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite nanocrystals for ultraviolet light communication [J]. *Light Sci. Appl.*, 2019,8:94.
- [ 74 ] Tong G, Li H, Zhu Z, *et al.* Enhancing Hybrid Perovskite Detectability in the Deep Ultraviolet Region with Down-Conversion Dual-Phase ( $\text{CsPbBr}_3$ - $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ ) Films [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018,9:1592-1599.
- [ 75 ] Im J-H, Lee C-R, Lee J-W, *et al.* 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell [J]. *Nanoscale*, 2011,3:4088.
- [ 76 ] Zhang M, Wang L, Meng L, *et al.* Perovskite Quantum Dots Embedded Composite Films Enhancing UV Response of Silicon Photodetectors for Broadband and Solar-Blind Light Detection [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018,6:
- [ 77 ] Tang Y, Wang P, Wang R, *et al.* Stable  $\text{MAPbBr}_3$ @ $\text{PbBr}(\text{OH})$  composites with high photoluminescence quantum yield: Synthesis, optical properties, formation mechanism, and catalytic application [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2023,616:156442.
- [ 78 ] Chen M, Zhang X, Luo C, *et al.* Highly Stable Waterborne Luminescent Inks Based on  $\text{MAPbBr}_3$ @ $\text{PbBr}(\text{OH})$  Nanocrystals for LEDs and Anticounterfeit Applications [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021,13:20622-20632.
- [ 79 ] Wang Z, Luo M, Liu Y, *et al.* Air-Processed  $\text{MAPbBr}_3$  Perovskite Thin Film with Ultrastability and Enhanced Amplified

Spontaneous Emission [J]. *Small*, 2021, 17:2101107.

- [ 80 ] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, *et al.* Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15: 3692-3696.



付丽丽(1985—),女,辽宁锦州人,博士,讲师,2014年于西安交通大学获得博士学位,主要从事光学玻璃材料、玻璃材料性能预测等方面的研究。

E-mail: fulili@njupt.edu.cn



郑锐林(1988—),男,江苏徐州人,博士,教授,2018年于南京邮电大学获得博士学位,主要从事光学玻璃及器件的研究。

E-mail: ruilinzheng@hotmail.com