

文章编号: 1672-8785(2024)05-0001-17

非制冷 PbSe 中红外光导探测器的 研究现状与发展趋势

张国栋[#] 朱庆帅[#] 薛奔驰 李彦臻 石康昊 邱继军^{*}

(大连理工大学集成电路学院, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 从类型来看, PbSe 属于窄禁带直接带隙半导体材料。在室温条件下, 其探测性能类似于制冷型光子红外探测材料。然而, 目前 PbSe 探测器的两种标准制造工艺仍存在技术瓶颈, 难以制备出大面积、高性能的 PbSe 光敏薄膜, 导致大面阵、高性能 PbSe 红外成像系统尚未实现商业化生产。此外, 诱发和提升 PbSe 薄膜红外探测能力的敏化机制和光电探测机理仍未明确, 无法对晶圆级 PbSe 薄膜的敏化过程提供精确、量化的指导。这样也就对进一步优化与提升 PbSe 红外探测器的性能形成了制约。基于 PbSe 红外探测器的发展历程, 归纳与总结了 PbSe 红外探测器的器件结构、制备工艺、探测机理等方面的研究成果, 并预测了 PbSe 红外探测器未来的发展趋势。

关键词: 硒化铅; 非制冷; 红外探测器; 敏化过程

中图分类号: TN36 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2024.05.001

Research Status and Development Trend of Uncooled PbSe Mid-Infrared Photo-Conductive Detectors

ZHANG Guo-dong[#], ZHU Qing-shuai[#], XUE Ben-chi, LI Yan-zhen, SHI Kang-hao, QIU Ji-jun^{*}

(School of Integrated Circuits, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: From the type point of view, PbSe belongs to narrow gap direct band gap semiconductor materials. At room temperature, its detection performance is similar to that of cooled photonic infrared detection materials. However, at present, there are still technical bottlenecks in the two standard manufacturing processes of PbSe detectors, and it is difficult to prepare large-area, high-performance PbSe photosensitive films. Therefore large array, high-performance PbSe infrared imaging systems have not been commercialized. In addition, the sensitization mechanism and photoelectric detection mechanism that induce and improve the infrared detection ability of PbSe thin films are still unclear, and the accurate and quantified guidance for the sensitization process of wafer-level PbSe thin films cannot be provided. This restricts the further optimization and improvement of the performance of the PbSe infrared detector. Based on the development history of PbSe infrared detector, the

收稿日期: 2024-01-20

基金项目: 大连市科技创新基金项目(2020JJ26GX022); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(DUT19RC(3)032)

作者简介: 张国栋(1998-), 男, 山东临朐人, 博士研究生, 主要从事铅盐红外焦平面探测器研发工作。

[#]第一作者: E-mail: 32041003@mail.dlut.cn; 1152814316@qq.com

^{*}通讯作者: E-mail: jjqiu@dlut.edu.cn

research results of device structure, preparation technology and detection mechanism of PbSe infrared detector are summarized, and the future development trend of PbSe infrared detector is predicted.

Key words: PbSe; uncooled; infrared detector; sensitization process

0 引言

我国已将红外探测器的自主研制确立为一项国家级重大战略性任务,用以满足未来国家安全、科学技术和社会经济高质量发展的战略需求。近年来,人工智能、大数据、智慧城市等领域对红外探测智能感知技术提出了“战术泛在化、战略高性能和全局集智化”的多场景应用技术要求^[1-2]。在这一方向的指引下,如何实现低成本、轻量化、全波段、近室温、高灵敏度探测感知是下一代红外焦平面探测器多场景发展亟待解决的基础核心问题。

硒化铅(PbSe)红外探测器由于具备优异的性能,近年来重新进入人们的视野。本文对PbSe红外探测器的发展历程进行了总结归纳,并介绍了其器件结构、制备工艺、探测机理等方面的研究成果,最后预测了未来的发展趋势。

1 红外探测器简介

红外探测器是将入射的红外辐射转变为可视信号的转换器。在该产品的研发过程之中,实现了电子科学与技术、材料学、光学工程、凝聚态物理等多门学科的跨学科交融。经过近百年的发展,目前的红外探测器已经从最简单的单像元器件发展到了具有智能化信息处理功能的第四代焦平面凝视成像系统(见图1)^[3]。

根据探测机理的不同,红外探测器大致可分为热探测器和光子探测器两种类型^[4]。与之相对应的探测材料及其主要特点详见表1。从运作机理角度来进行分析,基于光电效应的光子探测器的优势集中表现在高灵敏度、快速响应、高量子效率等方面,可进行超远距离快速精确探测^[5]。因此,光子探测器也就在实践中被大量地应用于军事、遥感、航天等高精度领域。

目前主流的光子型红外探测器主要涵盖了量子阱(QWIPs)、碲镉汞(HgCdTe)、II类超晶

格(II-SLs)等几种类型^[6]。然而大多数光子探测器只能在较低温度下工作,因此需要配置制冷系统,进而大幅增加了器件体积和成本,限制了其在商业、民用等领域的应用。

基于热电效应的热敏型红外探测器无需配置低温制冷系统,因此大幅降低了器件制造难度。该探测器具有小型化、低成本、高可靠性的优点,并拥有极大的发展潜力。目前主流的热敏型红外探测器主要包括热电堆、热电偶、热释电、微测辐射热计等类型。然而,受探测机理的限制,大多数热探测器响应速度较慢且探测率低,无法对高速运动的目标进行快速精确的探测、识别和跟踪^[7]。这就限制了其在对探测速度有高要求的领域中的应用。此外,大部分热探测器的工作波段是8~12 μm 的远红外辐射波段,且波段难以调控,短时间内很难满足未来对双色及多色探测器的发展需求。因此,寻找可在室温下工作的光子型红外探测器是目前红外探测器发展的重要方向之一。

与HgCdTe、多晶硅、氧化钒、二维红外光电材料相比,铅盐材料的主要优势包括简单的制作流程与工艺、快速响应、高吸收系数、低俄歇复合系数、易于调控和扩展响应波段等。因此它成为制造室温光子探测器的首选材料^[8-9]。

2 PbSe 探测器简介

追根溯源,铅盐探测器首创于二战期间。德国于1942年成功研制了响应波段处在1~3 μm 区间的硫化铅(PbS)探测器,并将其应用在预测来袭炮弹方面。在此之后,美国也研发了中红外波段(3~5 μm)的PbSe红外探测器,主要将其用于制导空空导弹。而这也意味着开启了军用光电技术研发的序幕。

经过二十余年发展到 1970 年, 由于受制于铅盐薄膜制备技术、敏化技术等, 再加上来自于包括锑化铟(InSb)、HgCdTe、室温硅基和砷基热探测器等在内的新型产品的极大冲击, 铅盐探测器的研发停滞不前。20 世纪 90 年代, 由于 PbSe 探测器具有极高性价比以及极快的光电响应速度, 美国国防部对其给予了高度的关注与重视, 并成功研发了第二代非制冷光子型成像系统。

2.1 PbSe 材料特性

作为一种窄禁带直接带隙半导体材料, PbSe 在结构上呈现为面心立方型, 其禁带宽度与温度的关系可用 Varshi 的理论来描述, 即

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

式中, α 、 β 是材料常数; T 是热力学温度; $E_g(0)$ 是 $T=0$ K 时的禁带宽度, 为 0.17 eV。当处在室温条件下时, 材料的禁带宽度为 0.27 eV^[10]。鉴于此, 在 1~5 μm 中红外波段, 该材料有着明显的吸收与响应^[11]。此外, 掺杂 Sn 后形成的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 材料的禁带宽度可随着 x 的增大而逐渐降至 0 eV^[12], 即可实现全波段红外探测。

与窄禁带半导体材料相比, PbSe 材料所具有的俄歇复合系数要低 1~2 个数量级^[13] (见图 2), 且有着相对较大的激子玻尔半径 (约为 46 nm), 也就使得自身具备了较低电子-空穴复合率, 从而大幅减小了暗电流噪声, 使其能在室温下工作。

除此之外, PbSe 材料在结构上呈现出直接带隙型, 使得该材料自身的光吸收系数与量子效率得以显著提升。只需较薄的材料即可完全吸收红外辐射。表 2 列出了 PbSe、HgCdTe、Si 的材料特性。由于 PbSe 材料在半导体性能上的优秀表现, 研发的 PbSe 红外探测器也就成为为数不多的可在室温条件下维持较高探测率和灵敏度的一种红外探测器。现阶段, PbSe 红外探测器已经被广泛应用在军事和民用领域。

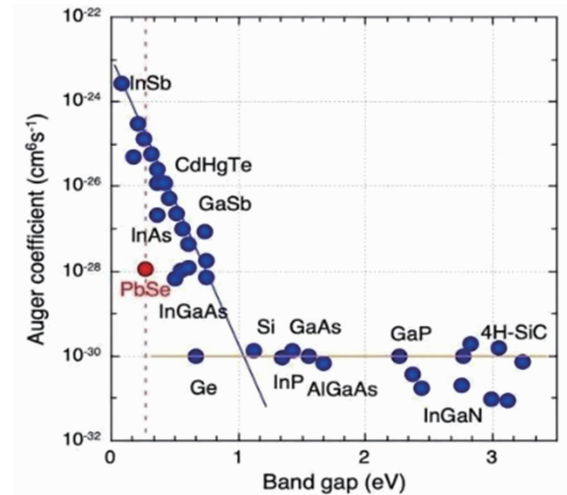


图 2 红外探测材料的俄歇系数与禁带宽度^[13]

表 2 PbSe、HgCdTe、Si 的材料特性

材料	禁带宽度/ eV	俄歇系数/ $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	响应波段/ μm
PbSe	0~0.27	10^{-28}	1~10
HgCdTe	0~1.5	10^{-26}	1~14
Si	1.12	10^{-30}	1.3~1.6

2.2 PbSe 探测器研究现状

目前美国、西班牙两国在铅盐红外探测成像领域中处于领先地位, 并且已经成功研发与制备了第二代非制冷光导型成像系统 (性能见表 3)。其中, 美国的 BAE 公司与 NPG 公司采用化学浴沉积法 (Chemical Bath Deposition, CBD) 成功制备出了像元间距为 30 μm 的 320×240 元 PbSe 焦平面阵列, 使得其探测率可提升至 $1 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 的水平, 噪声等效温差达到 26 mK。该探测器主要用于对来袭导弹、火箭弹的尾焰等方面进行预测与探测^[14]。而西班牙的 NIT 公司则在引进与应用新型真空相沉积 (Vapour Phase Deposition, VPD) 技术的基础上, 也成功制备出 PbSe 红外探测成像系统。现阶段, 该公司最先进的 PbSe 成像芯片由像元间距为 50 μm 的 128×128 元阵列组成。然而, 其主要的不足就在于较低的室温峰值比探测率 D^* (仅有 $3 \times 10^9 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 的水平)。由此研发的器件主要用于安防监控、工业检测等民用领域。这些探测器的外观及成像效果如图 3 与图 4 所示。

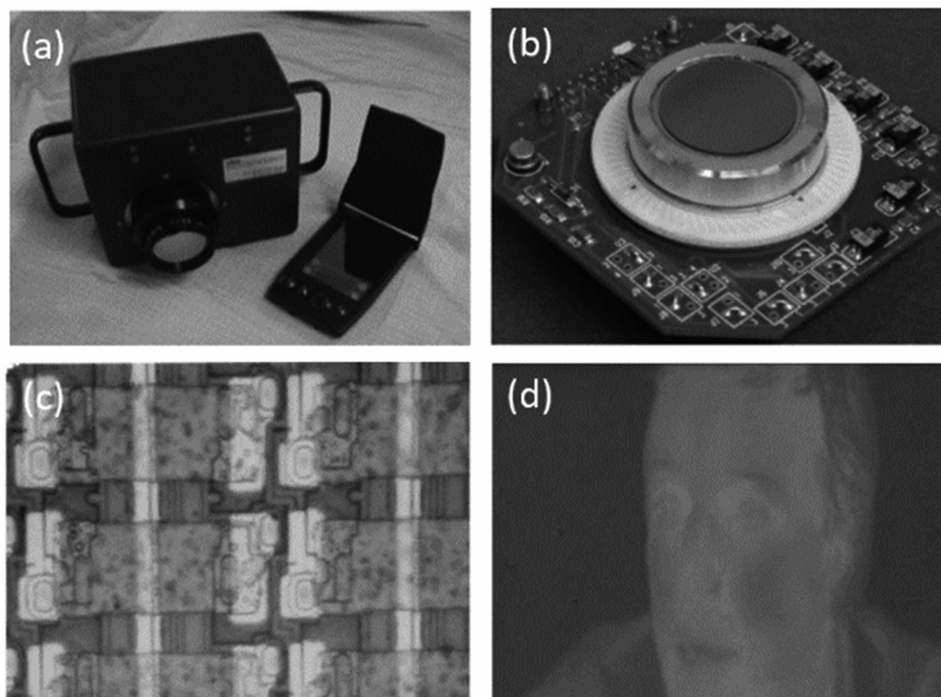


图 3 (a) NPG 公司研制的 CBD-PbSe 红外相机; (b) PbSe 红外探测器芯片; (c) PbSe 显微结构; (d) 成像图效果

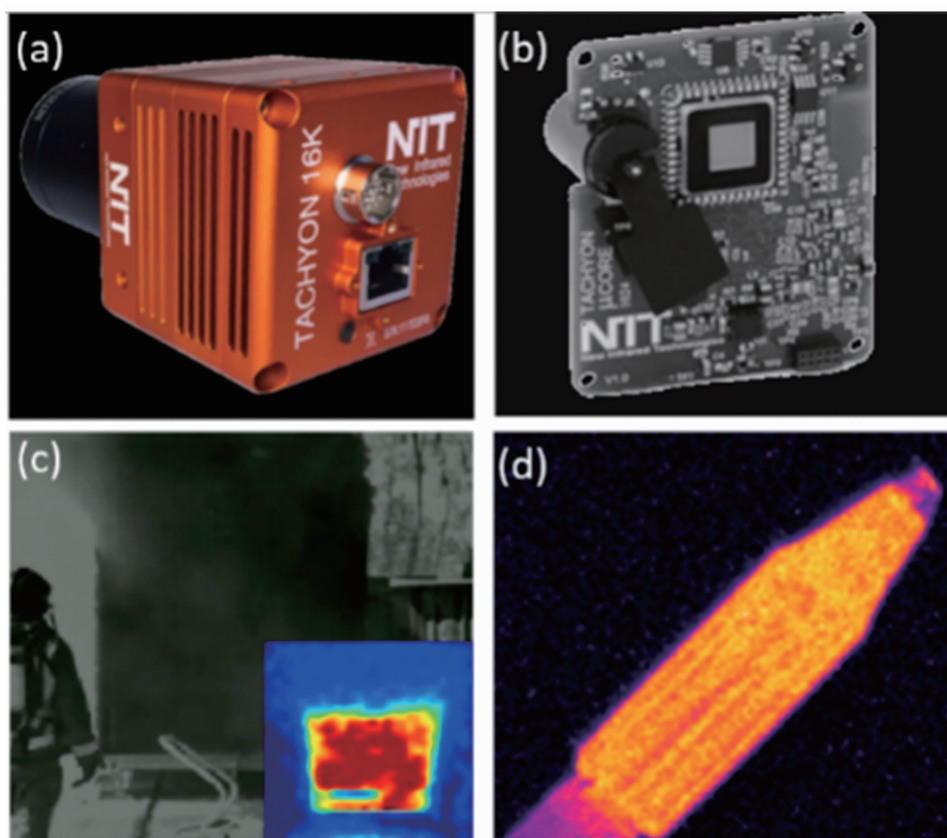


图 4 (a) NIT 公司研发的 VPD-PbSe 红外相机; (b) PbSe 红外探测器芯片; (c) 成像示意图①; (d) 成像示意图②

表 3 PbSe 探测器生产厂商与探测器性能

生产厂商	$D^*/\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$	应用领域
NPG	1×10^{10}	军事
BAE	1×10^{10}	军事
St Johns Optical Systems	1×10^{11}	工业
NIT	3×10^9	工业

2.3 PbSe 探测器的器件结构

为了进一步提高 PbSe 探测器的探测能力, 目前该领域的研究方向主要集中在读出电路、器件结构、制备方法、敏化机理等方面。

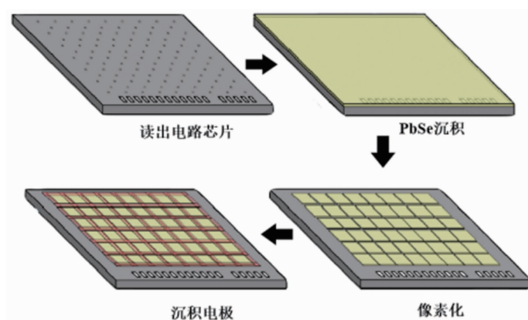
初始的 PbSe 探测器为单像元探测器, 无法同时满足大视场与低信噪比的需求, 因此多像元探测器应运而生。第一代多元 PbSe 探测器采用前照式线列结构, 探测器阵列由分立的单像元拼接而成。各元件的探测信号均由两条引线传输。随着线性阵列的像元数增多, 相应的信号引线也会增加, 从而增大加工难度。鉴于此, 一般需要将线性阵列的像元数设置在低于 200 的水平。

随着微电子集成工艺不断优化与革新, 人们已经成功研制出集成了探测器阵列和读出电路的焦平面阵列结构, 其突出的优势在于低功耗、高像元集成度、高成像质量等。因此, 该结构得以迅速推广, 且已经发展为红外探测器的主流结构。根据探测器阵列和读出电路所采取的差异性的结合方式, 可以将 PbSe 红外探测器的器件结构按照单片器件和混成器件两种类型进行划分。

对于单片结构而言, 可以将红外辐射探测阵列与读出电路在同一个芯片上集成^[15]。图 5 所示为典型的单片式 PbSe 探测器的具体结构。进一步分析其制备过程, 可以表述如下: 在读出电路上沉积 PbSe, 再经过像素化、沉积金属电极等工艺, 制备得到 PbSe 探测器^[16]。从实践应用层面的角度进行分析, 主要将该结构类型应用在制备高密度阵列探测器方面。但是考虑到早期制备 PbSe 一般采用 CBD 法, 在兼容性上存在与读出电路之间不相容的现实问

题, 再加上敏化过程之中所必需的高温环境, 也对读出电路提出了较高的要求。因此, PbSe 探测器的革新以及应用领域的扩张受到了极大的制约^[17]。

基于这一实际情况, 为了进一步优化上述的兼容性问题, 西班牙国防部实验室 (Spanish MoD laboratories, CIDA) 围绕该优化方向, 研制出了可兼容读出电路的 VPD 技术。具体来说, 也就是借助于物理方法, 实现了直接把 PbSe 沉积于读出电路之上的目标。此外, 开始沉积操作前, 在衬底结构中集中所有的金属接触, 以避免 PbSe 层接触不良甚至出现损坏等情况^[18]。2007 年, 他们成功制备了第一个阵列规模为 16×16 的单片 PbSe 器件。此后, 涌现出了一些器件结构与制备工艺的优化方案。比如, 在堆叠金属层的顶层进行金触点的制备, 显著地改善了 PbSe 与电路材料之间的亲和力; 大大降低了敏化过程所需要的温度并缩短了时间, 有助于减少高温高热环境对读出电路的损坏与腐蚀^[19]。

图 5 单片式 PbSe 探测器的主要制备流程示意图^[16]

对于混成器件, 简而言之就是分别设计与制造红外辐射探测阵列和读出电路, 再借助互连技术将其连接。而且基于所采取的差异化的连接方式, 还可以将混成器件的结构按照倒装键合、环孔键合、Z 型键合等类型进行区分。然而, 必须指出的一点就是, 受制于已有的制备工艺, 现阶段 PbSe 探测器的主流结构为倒装键合。

图 6 所示为倒装键合式 PbSe 探测器的结构。可将其制备流程概括如下: 将 PbSe 沉积

于台面之上, 再对其进行钝化处理; 然后打开窗口, 由此成型欧姆接触, 再借助热蒸发在每个探测元及其对应的读出电路上分别沉积钢柱; 利用键合机翻转探测阵列, 对齐读出电路; 接着开展钢柱的融合操作, 最终键合探测阵列和读出电路。考虑到二者可以分别进行优化设计, 器件设计的难度显著下降。

现阶段, NPG 公司已经基于混成器件结构, 成功制备出阵列规模为 320×240 、像元大小为 $30 \mu\text{m}$ 的探测成像系统, 并将其应用于对来袭导弹以及火箭弹的尾焰进行探测等方面。近些年来, 与集成工艺的不断优化与深化等趋势相伴随, 越来越多的信号处理功能被集成在读出电路芯片上, 为制备出具有更高性能的红外探测器奠定了坚实基础^[20]。

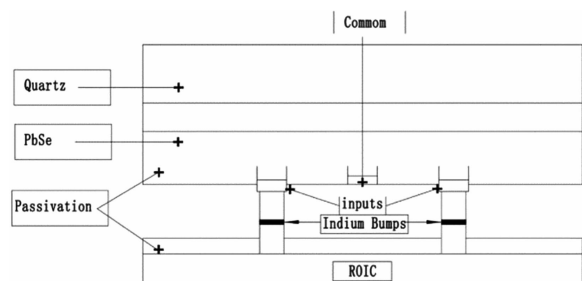


图 6 倒装键合式 PbSe 探测器的结构^[20]

2.4 PbSe 探测器的读出电路

读出电路(见图 7)是红外焦平面探测器的重要组成部分, 其主要功能是为探测器提供偏压, 并对探测器发出的信号进行积分与放大处理, 再依照时序进行信号输出。以传统的模拟读出电路为例, 其组成部分可以细分为输入级电路、信号预处理电路、多路传输和输出电路。与红外焦平面技术近些年来迅猛发展与革新等趋势相关联, 读出电路逐渐开始数字化转型。因此, 数字化红外焦平面信号处理的核心也就在于片上集成模数转换器(Analog-to-Digital Convertor, ADC)。

根据读出方式的不同, 红外探测器的读出电路可分为扫描型与凝视型两种。大多数扫描型读出电路采用时间延迟积分技术, 以串行方式对电信号进行读取。图 8 所示为一种 x - y 寻

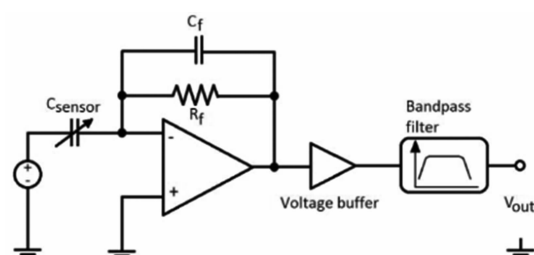


图 7 读出电路的工作原理图^[21]

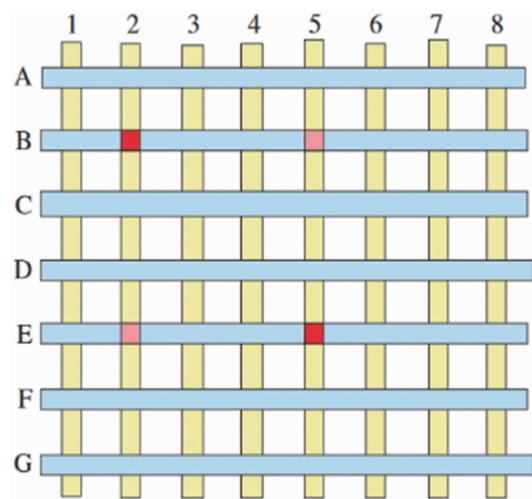


图 8 x - y 寻址读出电路的工作原理图^[22]

址扫描型读出电路。它由机电继电器执行测量行的选择, 通过缓冲器将探测器隔离。阴影像元是待测像元, 缓冲器在所有其它行引脚中的探测像元和负载电阻器之间施加电压, 从而使同一列的其它探测像元保持无偏压状态。该方法适用于任何 $N \times M$ 像元阵列, 但高密度阵列很难在合理的时间内进行全面测试。

凝视型读出电路采用并行方式来读取信号, 由此成型一张图像。这一过程无需延迟积分(见图 9)。凝视型成像方式具有更快的成像速度, 在高速成像领域具有巨大的优势。但其需要更复杂的电路设计, 因此制造成本较高^[23]。早期的凝视型 PbSe 探测器的噪声主要来源于 $1/f$ 噪声, 因此需要通过斩波器对信号进行调制, 并在相关双采样的过程中提取信号, 以提高探测器的灵敏度。该类型凝视型读出电路的工作原理如下: 通过斩波器的调制使入射辐射周期性变化, 读出电路对变化的信号进行采样, 将暗信号作为参照信号, 在入射信

号中减去。各探测单元的信号在汇总、储存后被转换为视频信号输出。随着读出电路制造技术的进步,目前的凝视型 PbSe 探测器已经不需要斩波器对 $1/f$ 噪声进行抑制。NPG 公司设计出了一种通过控制偏压来降低噪声的读出电路^[16],并制造出了阵列规模为 320×240 、像元间距为 $60 \mu\text{m}$ 的凝视型探测器。

此外,PbSe 探测器的高信噪比、大寄生电容等特性也对读出电路的设计带来了挑战。为了减小读出电路运行时给堆叠在顶部的 PbSe 探测器带来的热影响,读出电路的运行功率受到了很大限制^[25]。这就对 PbSe 读出电路的背景抑制能力、响应速度、编程集成时间、数据处理速度与实时算法等特性提出了更多要求。

2.5 PbSe 薄膜制备技术

在提升探测器光电探测性能方面,关键环节就在于提升 PbSe 薄膜质量,而高质量 PbSe 薄膜的生长基础在于制备技术。现阶段,主要采用 CBD^[26-28]、VPD^[29]、磁控溅射法^[30]、分子束外延法^[31]等方法来进行 PbSe 薄膜的制

备。其中,CBD 与 VPD 法的发展较为成熟,在商业生产中已经得到了广泛应用。

2.5.1 CBD 法

从实践角度分析,应用极为广泛的 PbSe 薄膜制备方法主要为 CBD 法。因此,该方法也被界定为“标准”方法。其优势在于制备流程简单、反应易于控制且制造成本低。同时,该方法在应用中所形成的随机取向多晶结构,关系到后续处理环节中的敏化处理。因此,采用该方法制备的 PbSe 薄膜往往有着更为优秀的光电探测性能^[32]。

NPG、St Johns Optical Systems、AGILTRON、Teledyne 等公司均采用 CBD 法制备 PbSe 薄膜。图 10 所示为部分以该方法制备的 PbSe 薄膜为核心的中红外光导单像元探测器。这些探测器均具有较高的探测率^[33]。但由于工艺的限制,采用 CBD 法无法制备出大面积的 PbSe 薄膜,薄膜均匀性及可重复性较差。因此,大阵列 PbSe 红外探测器的进一步发展

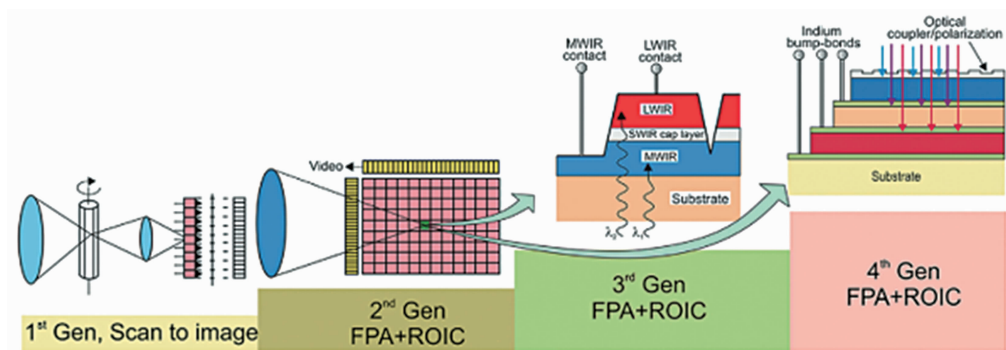


图 9 凝视型读出电路的工作原理图^[24]

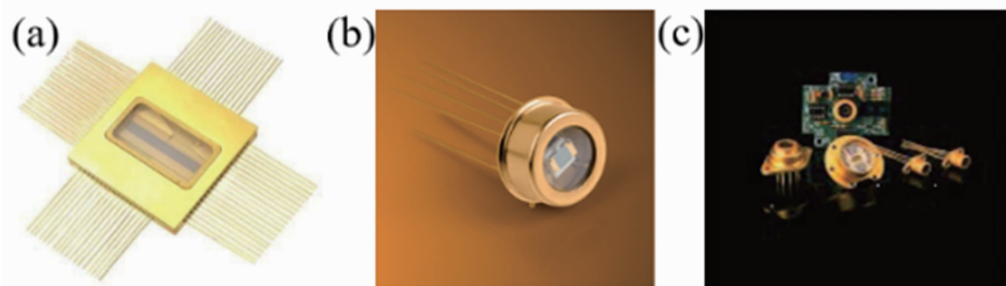


图 10 (a) AGILTRON 公司的 ACP 型探测器; (b) Laser Components 公司的 PB-45 型探测器; (c) Teledyne 公司的 J14 型红外探测器

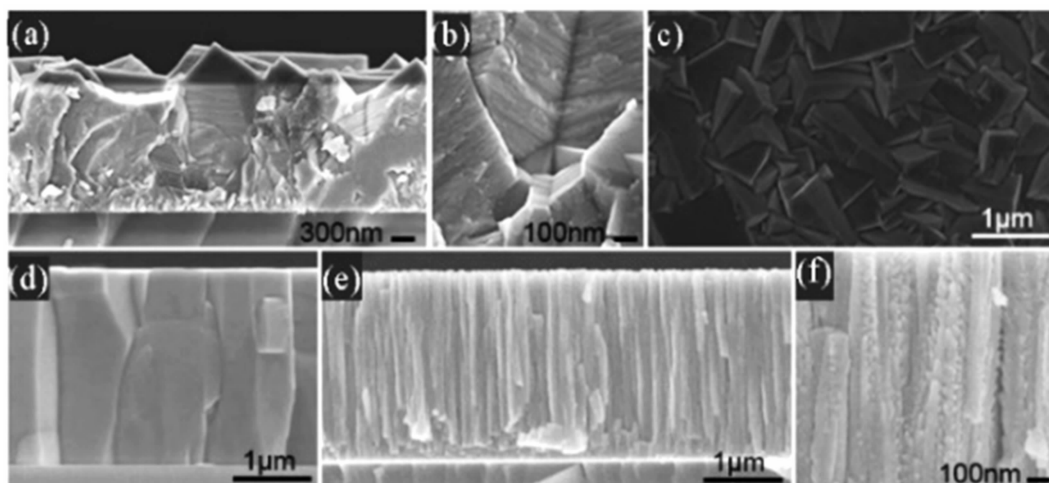


图 11 (a) CBD-PbSe 薄膜的低倍率侧视图; (b) CBD-PbSe 薄膜的高倍率侧视图; (c) CBD-PbSe 薄膜的顶视 FESEM 图; (d)传统 VPD-PbSe 薄膜的低倍侧视 FESEM 图; (e)改性 VPD-PbSe 薄膜的低分辨率侧视 FESEM 图; (f) 改性 VPD-PbSe 薄膜的高分辨率侧视 FESEM 图^[44]

CBD 法所用硒源的典型代表包括硒脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{Se}$)和硒代硫酸钠(Na_2SeSO_3)。司俊杰等人将硒源分别确定为硒脲、硒粉,选取联氨、碘化钾作为缓冲剂,且设定了差异化的生长环境。他们制备出了数组 PbSe 薄膜,并就反应原料、溶液成分、生长温度等条件因素对其光电性能产生的具体影响进行了实证分析。研究表明,小颗粒 PbSe 薄膜还呈现出了一定的红外吸收蓝移现象^[34-36]。进一步分析用硒脲制备得到的 PbSe 薄膜后发现,其颗粒度较小($0.3\text{ }\mu\text{m}$)。但是硒脲稳定性较差,易被氧化为其他产物且价格高昂,对后续反应的推进以及保存有不利影响。

鉴于此,Maskaeva L N 等人采用将还原剂添加进溶液的方法来制备 PbSe 薄膜。相应实验结果表明,通过添加 SnCl_2 或者 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 制备得到的 PbSe 薄膜,在较低温度条件下的响应率与商用产品相当^[37-38]。硒代硫酸钠的优势在于易于制备、易于保存、价格低廉,因此该原材料也就在实践中得以广泛推广与应用。Qiu J J 等人将硒代硫酸钠作为硒源,由此制备得到的 PbSe 薄膜的探测率达到了 $2.8 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 的水平^[39]。

除此之外,沉积衬底还与 CBD 薄膜的形貌、结构、结晶取向、薄膜附着力等特征有极

为紧密的关联。一般来说,应用的沉积衬底主要为 Si 或 SiO_2 。刘军林等人将 SiO_2 衬底被 HF 的处理时间确定为研究对象,并就这一因素对 PbSe 薄膜的形貌、厚度等产生的具体影响进行了探究^[40]。其研究结果明确表明,经过 HF 处理的 SiO_2 有利于晶粒生长,且可促进薄膜厚度的增长。而 Shandalov M 等人则选取了数种衬底,就衬底类型的差异性对沉积 PbSe 薄膜的微观结构、形貌等产生的影响开展了对比实验与分析^[41-42]。设定相同的条件,采用 CBD 法分别在 GaAs(100)衬底与 GaAs(111)衬底上进行 PbSe 薄膜的制备,并将由此制得的成品与应用 Si(100)衬底所制备的 PbSe 薄膜进行对比分析。结果表明,以 Si(100)为衬底所制备的 PbSe 薄膜有着缓慢的生长速度,且得到的 PbSe 薄膜存在断续,也未显露出择优取向;而基于 GaAs 衬底所制备的 PbSe 薄膜具有致密性和定向性,表明 GaAs 衬底对 PbSe 有着更为优异的浸润性表现。

2.5.2 VPD 法

VPD 法也是制备 PbSe 薄膜的主要工业化规模生产方法。该方法的开发者为 CIDA,且于 2007 年制得了与 CMOS 工艺之间具有兼容性的器件。2008 年,CIDA 将该方法转让给 NIT 公司。与 CBD 法相比,VPD 法将热蒸发

沉积生长与后续的热处理过程相结合,因此该方法的突出优势就在于较低的制备成本、较高的可重复性以及易于工业化量产等。此外,该方法与 CMOS 工艺相兼容的特性使得在 Si 衬底上制备大面积 PbSe 器件成为可能^[43]。

然而,VPD 器件的光敏探测性能比 CBD 器件低一个量级,仅为 $1 \times 10^9 \sim 3 \times 10^9 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。这是该技术向第三代百万像素级探测器推进的最大技术壁垒。目前,NIT 公司已经生产出像元大小为 $50 \mu\text{m}$ 、阵列规模为 128×128 的 TACHYON 16K 型红外成像系统,并将其应用于工业监测、安全防护等领域。该产品代表着 VPD 技术的最高应用水平。

针对 VPD 器件存在的较低探测性能这一不足,2021 年邱继军等人采取差异化的 PbSe 制备方法,对制备器件的微观结构开展了对比分析。结果表明,来自于 CBD-PbSe 之中的自组装纳米微晶结构是确保 PbSe 薄膜具有较高性能的关键。他们此后着手改进和优化传统的 VPD 方法,制备出与高性能 CBD-PbSe 微观结构相似的 VPD-PbSe 薄膜(见图 11)。经优化敏

化工艺处理后,VPD-PbSe 的峰值探测率达到了 $1.6 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 的水平,与 CBD-PbSe 最佳性能之间的差距极小(见图 12)。因此,也就有希望突破 VPD-PbSe 探测器的制造技术所面临的技术壁垒^[44],为百万像素级非制冷铅盐焦平面红外成像系统的制备提供技术方案。

2.6 PbSe 薄膜的敏化机理

无论采用什么方法沉积得到的铅盐薄膜,都未能具备红外光敏特性。主要原因就是必须要在氧或(和)碘气氛之下,经由高温热处理之后才会具备红外辐射敏感性。这一处理过程也就是敏化过程。但是,现阶段关于关键敏化剂的研究尚未达成共识。因此,不同的团队均基于自身的实验结果,对与之相对应的光电敏化运行机制进行理论层面的探讨,也就衍生出了多元化的光电输运模型,据此对光电探测机制进行阐述。与此同时,由于光电敏化机理和光电探测机制具有的不确定性,基于上述机理所构建的物理模型难以对制备工艺与敏化工艺参数提供量化指导,最终造成的结果就是未能有

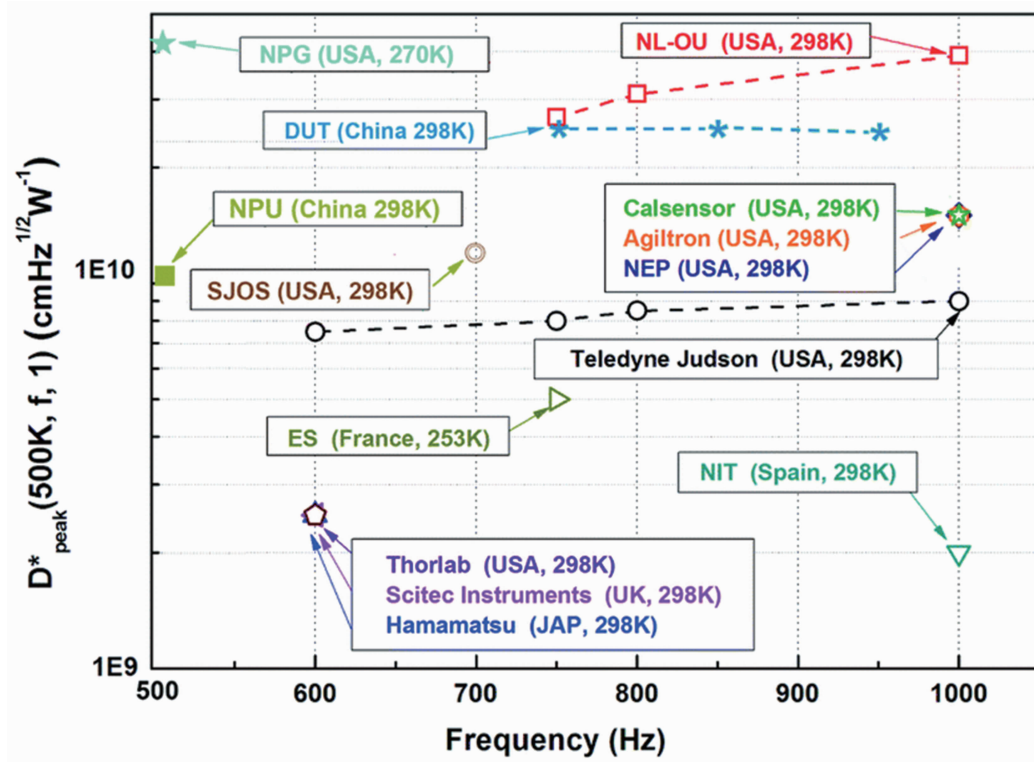


图 12 各机构所报道的探测率值^[44]

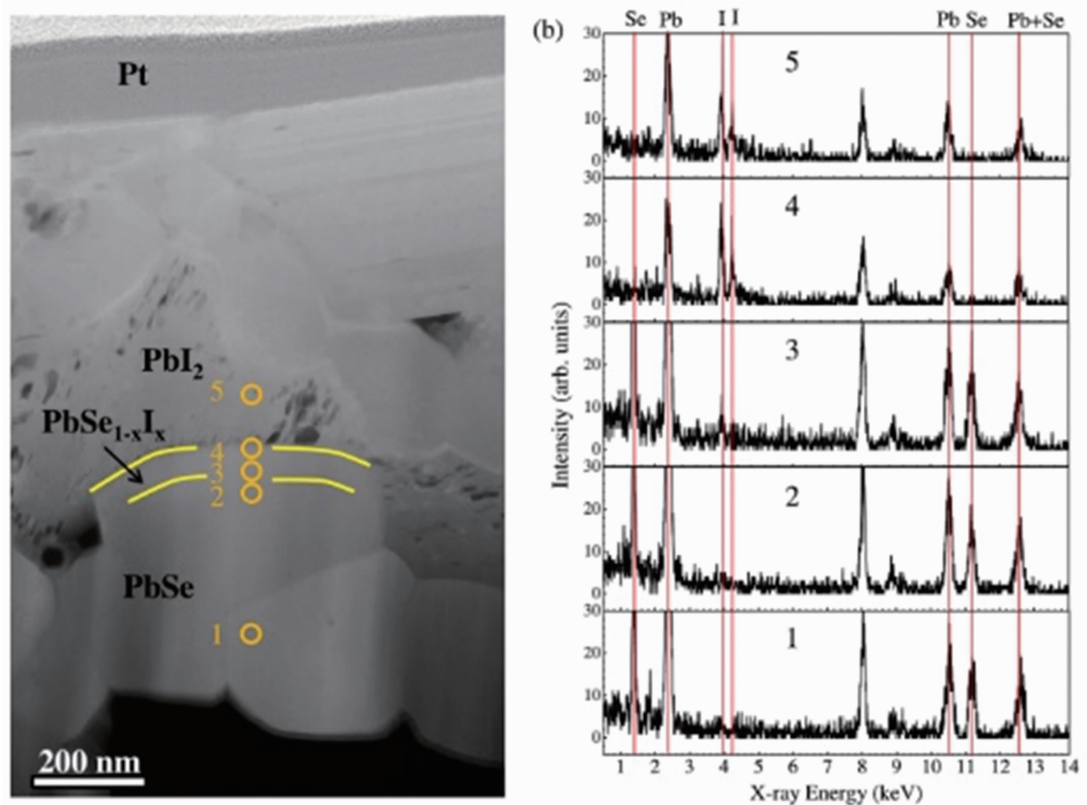


图 13 (a)敏化 PbSe 的横截面 TEM 图像; (b)每个编号点对应的 EDX 光谱^[59]

效地发挥出铅盐材料在红外探测领域的效能与潜力^[45]。

2.6.1 敏化元素

现阶段,关于敏化元素的争议点主要聚焦于关键元素是氧元素还是碘元素。在早期阶段,理论界普遍认为,敏化过程的关键元素为氧,因此一般是在氧气环境或者大气环境之中进行 PbSe 薄膜的敏化处理。而围绕着对氧敏化强化机制进行澄清的目的,2009 年 Zhao F H 等人通过实证分析了氧在 PbSe 敏化过程之中的具体作用。结果表明,PbSe 薄膜的迁移率与荧光强度随着氧化时间和氧化温度的增加而呈现出不同程度的提升^[46]。鉴于此,其结果证实了氧元素确实在 PbSe 敏化过程中具有钝化 PbSe 微晶、弥补界面缺陷的作用,并且还一定程度上使得存在于 PbSe 光敏薄膜之中的少数载流子的寿命得到一定程度的延长,从而提升了红外探测能力^[45]。

在此之后,Shi K H 等人将实验条件设定为无氧环境,开展敏化工艺。结果表明,氧元

素并非是 PbSe 敏化诱发红外光电探测的关键元素。郑建邦等人则于 2016 年采用 VPD 法进行了 p 型 PbSe 薄膜的制备,并将其置于氧气条件下进行敏化。结果表明,PbSe 敏化过程的最终结果仅为减小了 PbSe 薄膜的晶体间隙与提升了电学性能两方面,而并未相应地提升红外探测性能^[47]。此后,他们还分别将 n 型 PbSe 薄膜和 p 型 PbSe 薄膜在氧气气氛之中进行敏化处理。结果表明,仅有 n-PbSe 薄膜有着较高的红外响应^[48]。

近些年来,人们的研究重心转向于碘元素的关键作用。Golubchenko N V 等人于 2011 年开展的研究结果表明,碘元素充当了低温催化剂,在敏化过程之中,对 PbSe 和 PbSeO₃ 的固态烧结与重结晶过程具有一定的催化作用^[49-52]。此后开展的大量研究结果则指出,氧、碘间具有共生的作用。同时,氧-碘敏化的最终结果都助推了碘、氧元素向着 PbSe 晶格内部进行扩散,且在 PbSe 薄膜表层成型为氧化层 PbSe_xO_{1-x}、碘化层 PbI₂^[53-55]、碘氧混

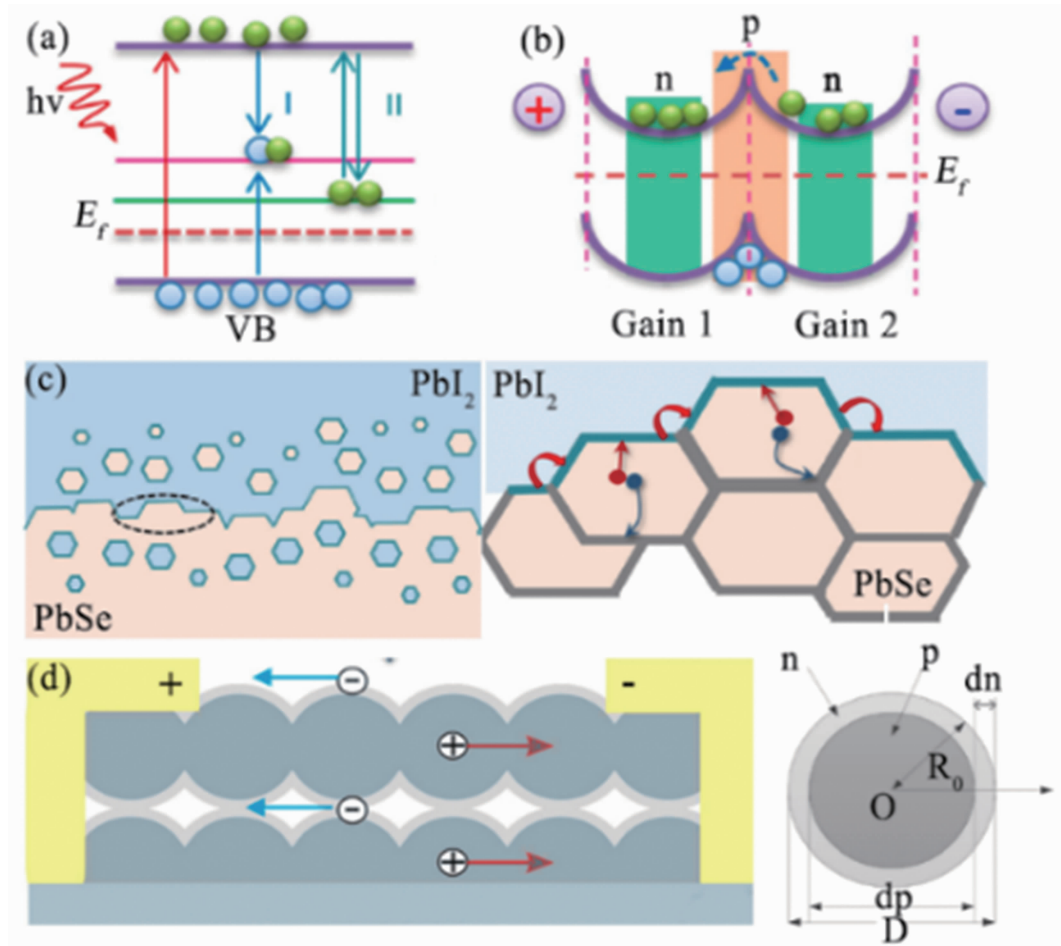
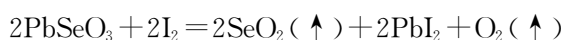
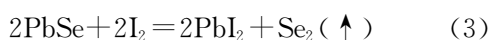


图 14 (a)少数载流子陷阱；(b)势垒模型；(c)堆叠 p-n 结电荷分离模型；(d)核-壳结构电荷分离模型^[63-65]

合层 $\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_x\text{I}_y\text{O}_z$ ^[56-58]。在碘化与氧化过程中，发生的化学反应如下：



2013 年，Qiu J J 等人将用 CBD 法制成的 p-PbSe 薄膜依次置于氮/氧/碘单质或者混合气氛之中，并开展敏化对照实验。在不含 O_2 的 N_2/I_2 气氛中敏化的 PbSe 薄膜，实现了 $1.0 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 的高探测率^[39]。在其看来，诱发 p-PbSe 光敏特性的关键元素就是碘元素，而氧元素所发挥的作用是钝化缺陷以及助敏增强剂，以促使碘掺入到 PbSe 晶格之中。

在此之后，Eibl、Gupta 团队进一步探究了碘元素在碘化过程之中的具体作用以及相伴随的物相变化，并且在敏化后的 PbSe 的 TEM

图中发现了碘化层 PbI_2 与 PbSe_{x-1-x} (见图 13)。其研究结果还验证了碘元素确实在提高 PbSe 薄膜的电阻、诱发 PbSe 红外光电响应性能等方面具有关键性作用^[56-57,59]。

2.6.2 光电探测机制模型

目前，科研人员已经提出了势垒模型^[60]、少数载流子陷阱模型^[61]、广义模型^[62]、电荷分离模型^[63-64]等，据此对敏化之后的 PbSe 薄膜的光导型光电探测机理进行阐述。各模型的示意图如图 14 所示。其中的势垒模型由 Slater J C 于 1956 年首创。在该模型的视域之下，敏化过程中会将 n-p-n 型势垒引入到 PbSe 晶粒之间，由此提升了敏化之后 PbSe 薄膜的电阻。而 PbSe 薄膜受辐射之后所产生的光生载流子，则会使得势垒下降，导致薄膜的电导率显著提升^[59]。Petritz R L 于 1956 年提出了少数载流子陷阱模型，明确指出在敏化过程之中会将电

子陷阱引进到 PbSe 晶体内, 通过对光生电子的捕获-释放过程提高光生载流子的寿命, 从而提高薄膜的探测率^[61]。

基于 Petritz R L 提出的广义模型, 可将多晶 PbSe 膜的电导率界定为每个 PbSe 微晶的电导率之和, 晶界势垒的变化会影响载流子的迁移率, 从而改变 PbSe 薄膜的电导率^[61]。这些模型均能在一定程度上解释敏化工艺后光电探测性能增强的现象, 但也存在一些诸如与实验数据不匹配、未有直接实验数据证明等问题^[65]。

电荷分离模型目前已被广泛接受, 但在实现电荷分离的具体结构上仍存在争议。具体来看, 在 Shi 课题组于 2014 年提出的核壳 p-n 电荷分离模型之中, 如果 PbSe 薄膜处于高温敏化进程, 那么其中的 PbSe 微晶之间会随机连接形成导电通道, 氧、碘敏化会形成 n 型电子

沟道; 相应地, PbSe 微晶之间会形成 p 型沟道, 通过外加偏压, 分离了光生载流子^[63]。基于这一理论成果, Gupta 课题组于 2019 年推出了 PbI₂-PbSe 叠层电荷分离模型。在该模型中, 敏化后的 PbSe 薄膜的组件为堆叠的 PbI₂ 与 PbSe 层。将光生空穴吸引至表面 PbI₂ 层, 且在偏压之下进行传输; 与此同时, 将光生电子吸引和束缚于 PbSe 晶体内, 由此分离了载流子^[45,64]。

最近, 邱继军等人提出了疏松 PbI₂ 3D 网络电荷分离模型来解释敏化后 PbSe 的光电子输运机制(见图 15)。经过优化的敏化条件处理后, 在 PbSe 颗粒的边缘形成了连续的、疏松的 n-PbI₂ 3D 网络结构。它与相互连接的 p-PbSe 晶粒分别作为光生电子、空穴的导电通道, 并且在外加偏压下快速地分离光生载流子, 从而提高 PbSe 的探测率^[66]。

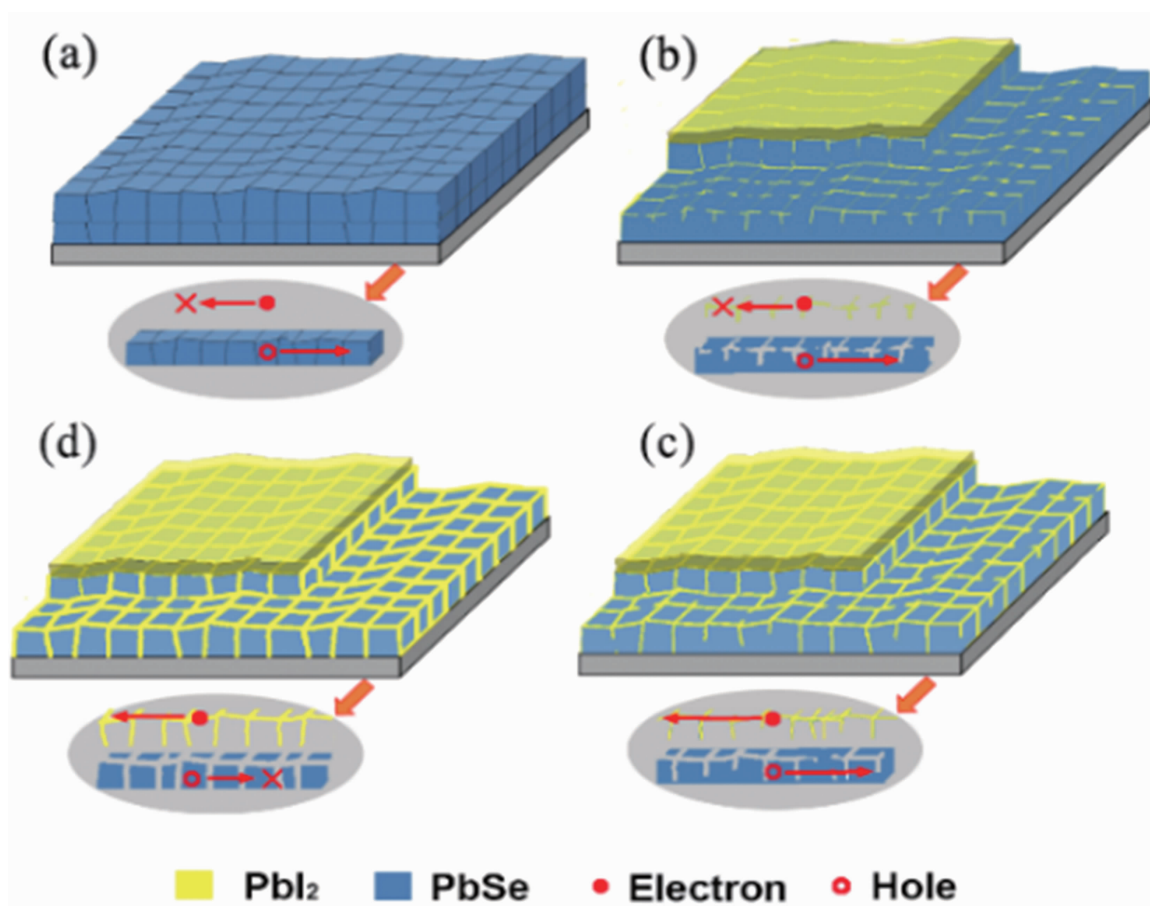


图 15 不同敏化时间的 N₂/I₂ 敏化过程示意图: (a)未敏化; (b)初始敏化; (c)适当敏化; (d)过敏化^[66]

3 结论与展望

由于具有俄歇复合系数低、吸收系数高、响应速度快、响应波段易于扩展与调控、制作工艺简单等优点, PbSe 材料成为制造室温光子探测器的首选材料。然而, 现阶段的 PbSe 探测器仍存在敏化机理不明确以及高性能、大面积光敏薄膜制备困难等问题, 极大地制约了 PbSe 材料在红外探测领域的广泛应用。因此, 未来 PbSe 红外探测器的发展主要集中在以下几个方面:

(1) 深入研究铅盐敏化机理及其光电导探测机制。初始制备的 PbSe 薄膜只有经过敏化处理后才能对红外辐射敏感。因此, 敏化机理及其工艺对 PbSe 光敏薄膜的探测性能起着决定性作用。这就需要对 PbSe 的敏化工艺进行更为深入与细致的研究, 利用先进的微纳表征技术(如扫描电容显微镜、二次离子质谱、开尔文探针力显微镜、紫外光电子能谱、表面电势成像方法以及深能级瞬态谱等), 进一步澄清光电敏化机制与光电探测机制, 从而对制备和敏化工艺进行量化指导, 提升大面积 PbSe 光敏薄膜的探测能力。

(2) 开发大规模、高集成度 PbSe 探测成像系统。目前, 红外探测器技术已经发展至第三代, 面阵规模(分辨率)已超过百万量级。HgCdTe 探测器的阵列规模已经达到了 $4\text{k} \times 4\text{k}$, VO_x 热探测器的阵列规模也达到 $2\text{k} \times 2\text{k}$, 而目前采用传统方法制备的 PbSe 探测器的最大阵列规模只有 320×240 。为此, 美国已斥资 2000 万美元开展了大规模、晶圆级铅盐红外探测器的研发, 旨在制备出像元尺寸为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、阵列规模为 $2\text{k} \times 1\text{k}$ 、制作成本低于 800 美元的成像系统^[67]。邱继军课题组的物理低温掺杂可控生长技术, 在工业化制备大面积 PbSe 膜的同时, 解决了 VPD 技术制备薄膜探测率低的问题, 有望突破铅盐探测芯片制造技术壁垒, 并为实现第三代百万像素级阵列芯片提供可行技术方案。

(3) 发展双色、光伏等新型结构器件。对

于第四代红外探测器而言, 其中的一个突出特点就在于双色探测和多色探测。由于 PbSe 材料具有能带易调控的特点, 通过能级工程可将 PbSe 的禁带宽度降至 0 eV, 从而将 PbSe 的光谱响应范围拓宽至多波段。这样无需繁琐的双色探测器制造工艺即可实现双色和多色探测, 满足未来第四代红外探测器的需求。立足于整体层面进行分析, 光伏型探测器的优点包括探测性能高、响应时间短、制备成本低等, 为制造第三代非制冷成像系统提供了技术可行性, 能够成为引领行业发展的关键技术。Shi 课题组在 PbSe 异质光伏器件领域也作了诸多尝试, 成功制备出 n-CdSe/p-PbSe、CdS/PbSe 等光伏器件, 并研究了室温下 PbSe $\text{n}^+\text{-p}$ 器件的探测率极限^[68-71]。

参考文献

- [1] 陈胜哲, 陈彪. 红外技术在军事上的应用 [J]. 光学技术, 2006, 32(Z1): 4-6.
- [2] 张敏, 韩芳, 康键, 等. 红外热成像技术在民用领域的应用 [J]. 红外, 2019, 40(6): 9-11.
- [3] Rogalski A, Kopytko M, Martyniuk P, et al. Comparison of performance limits of HOT HgCdTe photodiodes with 2D material infrared photodetectors [J]. Opto-Electronics Review, 2020, 28(23): 82-92.
- [4] 李维, 武腾飞, 王宇. 焦平面红外探测器研究进展 [J]. 计测技术, 2016, 36(1): 5-9.
- [5] 袁继俊. 红外探测器发展述评 [J]. 激光与红外, 2006, 36(12): 1099-1102.
- [6] 张雪, 梁晓庚. 红外探测器发展需求 [J]. 光电与控制, 2013, 20(2): 5-11.
- [7] 谢天, 叶新辉, 夏辉, 等. 室温半导体红外光电探测器研究进展 [J]. 红外与毫米波学报, 2020, 39(5): 12-18.
- [8] Rogalski A. Next decade in infrared detectors [C]. SPIE, 2017, 10433: 104330L.
- [9] 赵跃智, 陈长乐, 金克新, 等. 半导体 PbSe 薄膜的研究进展 [J]. 材料导报, 2005, 19(7): 4-9.
- [10] 张宇. 胶质 PbSe 半导体纳米晶的光学性质研究

- [D]. 长春: 吉林大学, 2010.
- [11] Maskaeva L N, Yurk V M, Markov V F, et al. Structure and photoelectric properties of PbSe films deposited in the presence of ascorbic acid [J]. *Surfaces, Interfaces and Thin Films*, 2020, **54**(10): 1004–1010.
- [12] Dziawa P, Kowalski B J, Dybko K, et al. Topological crystalline insulator states in $\text{Pb}(1-x)\text{Sn}(x)\text{-Se}$ [J]. *Nature Materials*, 2012, **11**(12): 1023–1027.
- [13] Boberl M, Heiss W, Schwarzl T, et al. Midinfrared continuous-wave photoluminescence of lead-salt structures up to temperatures of 190°C [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **82**(23): 4065–4067.
- [14] Beysstrum T, Himoto R, Jacksen N, et al. Low Cost PbSalt FPA's [C]. *SPIE*, 2004, **10433**: 287–294.
- [15] Vergara G, Gutierrez R, Jgonmez L, et al. Fast uncooled low density FPA of VPD PbSe [C]. *SPIE*, 2009, **7298**: 729829.
- [16] Green K, Yoo S S, Kauffman C. Lead salt TE-cooled imaging sensor development [C]. *SPIE*, 2014, **9070**: 90701G.
- [17] Vergara G, Linares-Herrero R, Gutierrez-Alvarez R, et al. VPD PbSe technology fills the existing gap in uncooled low-cost and fast IR imagers [C]. *SPIE*, 2011, **8012**: 80121Q.
- [18] Vergara G, Montojo M T, Torquemada M C, et al. Polycrystalline lead selenide: the resurgence of an old infrared detector [J]. *Opto-Electronics Review*, 2007, **15**(2): 110–117.
- [19] Vergara G, Gomez L J, Villamayor V, et al. Monolithic uncooled IR detectors of polycrystalline PbSe. A real alternative [C]. *SPIE*, 2007, **6542**: 654220.
- [20] Xie C Z. A novel monolithic focal plane array for mid-IR imaging [D]. Glasgow: University of Glasgow, 2017.
- [21] Zhang Y, Ralf B, Jackson J C, et al. A low-frequency dual-band operational microphone mimicking the hearing property of ormia ochracea [J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2018, **27**(4): 667–676.
- [22] Hilsum C. Flat-panel electronic displays: a triumph of physics, chemistry and engineering [J]. *Philosophical Transaction of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2010, **368**(1914): 1027–1082.
- [23] 蔡毅, 王岭雪. 红外成像技术中的 9 个问题 [J]. *红外技术*, 2013, **35**(11): 12–21.
- [24] Gupta M C, Harrison J T, Islam M T. Photoconductive PbSe thin films for infrared imaging [J]. *Materials Advances*, 2021, **2**(10): 3133–3160.
- [25] Margarit J M, Vergara G, Villamayor V, et al. A 2 kfps Sub- μW /Pix Uncooled-PbSe Digital Imager With 10 Bit DR Adjustment and FPN Correction for High-Speed and Low-Cost MWIR Applications [J]. *Journal of Solid-State Circuits*, 2015, **50**(10): 2394–2405.
- [26] Sarkar S K, Kababya S, Vega S, et al. Effects of solution pH and surface chemistry on the post deposition growth of chemical bath deposited PbSe nanocrystal line films [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, **19**: 879–888.
- [27] Min H S, Kassim A, Abdullah A H, et al. XRD, AFM and UV-Vis optical studies of PbSe thin films produced by chemical bath deposition method [J]. *Scientia Iranica*, 2010, **17**: 139–143.
- [28] Templeman T, Biton M, Safrani T, et al. Chemically deposited PbSe thin films: Factors deterring reproducibility in the early stages of growth [J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, **16**: 10553–10559.
- [29] Vergara G, Linares H R, Gutierrez A R, et al. VPD PbSe technology fills the existing gap in uncooled low-cost and fast IR imagers [C]. *SPIE*, 2011, **8012**: 80121Q.
- [30] 孙喜桂, 佟占勇, 高克玮, 等. In 和 Te 掺杂 PbSe 薄膜制备及其对薄膜光电性能的影响机制 [J]. *红外*, 2016, **37**(2): 12–21.
- [31] Qiu J J, Weng B B, McDowell L L, et al. Low-cost uncooled MWIR PbSe quantum dots photodiodes [J]. *RSC Advances*, 2019, **9**(72): 42516–42523.

- [32] Gupta M C, Harrison J T, Islam M T. Photoconductive PbSe thin films for infrared imaging [J]. *Advanced Materials*, 2021, **2**: 3133–3160.
- [33] Weng B B, Qiu J J, Zhao L H, et al. Recent development on the uncooled mid-infrared PbSe detectors with high detectivity [C]. *SPIE*, 2015, **8993**: 899311.
- [34] 姚官生, 司俊杰, 陈凤金, 等. 短波红外纳米 PbSe 薄膜制备及光电性能研究 [J]. *航空兵器*, 2011, **47**(3): 17–19.
- [35] 姚官生, 司俊杰, 陈凤金. 化学沉淀法制备硒化铅薄膜 [J]. *低温与超导*, 2009, **37**(9): 73–76.
- [36] 陈凤金, 司俊杰, 姚官生, 等. 化学浴沉积 PbSe 多晶薄膜及其光电性能初探 [J]. *红外技术*, 2009, **31**(10): 610–613.
- [37] Maskaeva L N, Yurk V M, Markov V F, et al. Structure and photoelectric properties of PbSe films deposited in the presence of ascorbic acid [J]. *Surfaces, Interfaces and Thin Films*, 2020, **54**(10): 1004–1010.
- [38] Maskaeva L N, Yurk V M, Markov V F, et al. Composition, structure and functional properties of nanostructured PbSe films deposited using different antioxidants [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, **108**: 104867.
- [39] Qiu J J, Weng B B, Yuan Z J, et al. Study of sensitization process on mid-infrared uncooled PbSe photoconductive detectors leads to high detectivity [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**: 103102.
- [40] Zhu Y, Zhang X, Liu G, et al. P-type PbSe nanocrystalline films fabricated using high concentration of ammonia as complexing agent [J]. *Materials Letters*, 2020, **281**: 128261.
- [41] Shandalov M, Golan Y. Microstructure and morphology evolution in chemical solution deposited semiconductor films: 3. PbSe on GaAs vs. Si substrate [J]. *The European Physical Journal - Applied Physics*, 2005, **31**: 27–30.
- [42] Shandalov M, Golan Y. Microstructure and morphology evolution in chemical solution deposited PbSe films on GaAs(100) [J]. *The European Physical Journal - Applied Physics*, 2003, **24**: 13–20.
- [43] 孙喜桂, 高克玮, 庞晓露, 等. 红外探测器用 PbSe 薄膜的研究现状 [J]. *红外技术*, 2016, **38**(12): 1015–1019.
- [44] Qiu J J, Yun L, Zhang G D, et al. Modified vapor phase deposition technology for high-performance uncooled MIR PbSe detectors [J]. *RSC Advances*, 2021, **11**: 34908–34914.
- [45] 石康昊. PbSe 光敏薄膜的敏化机理研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2022.
- [46] Zhao F H, Ma J G, Li D H, et al. Influence of oxygen post-growth annealing on optical and electrical properties of PbSe thin films [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, **38**(8): 1661–1665.
- [47] 郑尚喆, 程建荣, 郑建邦. 氧敏化对多晶 PbSe 薄膜结构和电学性能的影响 [J]. *半导体光电*, 2016, **37**(2): 223–228.
- [48] Yang H, Chen L, Zheng J B, et al. Influence of as-deposited conductive type on sensitization process of PbSe films [J]. *Applied Physics A*, 2016, **122**: 710.
- [49] Suh Y, Suh S H. Effect of iodine pressure in the sensitization treatment on the structural and electrical properties of PbSe films [C]. *SPIE*, 2016, **9974**: 997405.
- [50] Suh Y, Suh S H. Effect of iodine doping in the deposition solution and iodine vapor pressure in the sensitization treatment on the properties of PbSe films [J]. *Optical Engineering*, 2017, **56**(9): 091607.
- [51] Golubchenko N V, Moshnikov V A, Chesnokova D B, et al. Doping effect on the kinetics and mechanism of thermal oxidation of polycrystalline PbSe layers [J]. *Inorganic Materials*, 2006, **42**: 942–950.
- [52] Golubchenko N V, Moshnikov V A, Chesnokova D B. Investigation into the microstructure and phase composition of polycrystalline lead selenide films in the course of thermal oxidation [J]. *Glass Physics and Chemistry*, 2006, **32**: 337–345.

- [53] Jang M H, Yoo S S, Kramer M T, et al. Electrical transport properties of sensitized PbSe thin films for IR imaging sensors [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2019, **34**(6): 065009.
- [54] Jang M H, Yoo S S, Kramer M T, et al. Properties of chemical bath deposited and sensitized PbSe thin films for IR detection [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2019, **34**(11): 115010.
- [55] Jang M H, Litwin P M, Yoo S S, et al. Mid-wavelength infrared photo response and band alignment for sensitized PbSe thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, **126**(10): 105701.
- [56] Kumar P, Pfeffer M, Schwwda O, et al. PbSe mid-IR photoconductive thin films (part I): Phase analysis of the functional layer [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **724**: 316–326.
- [57] Kumar P, Pfeffer M, Berthold C, et al. PbSe mid-IR photoconductive thin films (part-II): Structural analysis of the functional [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **735**: 1654–1661.
- [58] Suh Y, Suh S, Lee S Y, et al. Morphological and microstructural evolution of PbSe films grown on thermally oxidized Si(111) substrates by chemical bath deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2017, **628**: 148–157.
- [59] Jang M, Hoglund E, Litwin P, et al. Photoconductive mechanism of IR sensitive iodized PbSe thin films via strong hole-phonon interaction and minority carrier diffusion [J]. *Applied Optics*, 2020, **59**: 10228–10235.
- [60] Slater J C. Barrier theory of the photoconductivity of lead sulfide [J]. *Physical Review*, 1956, **103**(6): 1631–1644.
- [61] Humphrey J N, Petritz R L. Photoconductivity of lead selenide: theory of the mechanism of sensitization [J]. *Physical Review*, 1957, **105**(6): 1736–1740.
- [62] Petritz R L. Theory of Photoconductivity in Semiconductor Films [J]. *Physical Review*, 1956, **104**: 1508–1516.
- [63] Zhao L H, Qiu J J, Weng B B, et al. Understanding sensitization behavior of lead selenide photoconductive detectors by charge separation model [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, **115**(8): 084502.
- [64] Ganguly S, Jang M H, Tan Y H, et al. A multiscale materials-to-systems modeling of polycrystalline PbSe photodetectors [J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, **126**: 143103.
- [65] Yang H, Li X J, Wang G D, et al. Lead Selenide Polycrystalline Coatings Sensitized Using Diffusion and Ion Beam Methods for Uncooled Mid-Infrared Photodetection [J]. *Coatings*, 2018, **8**: 444.
- [66] Shi K H, Liu Y, Luo Y M, et al. PbI₂ 3D network transporting model for the charge separation mechanism of PbSe detectors [J]. *RSC Advances*, 2021, **11**: 36895–36900.
- [67] Keller J. DARPA launches WIRED program for affordable wafer-scale IR sensors [J]. *Military & Aerospace Electronics*, 2015, **26**(10): 26–27.
- [68] Luo Y, McDowell L, Su L, et al. Enhanced performance in uncooled n-CdSe/p-PbSe photovoltaic detectors by high-temperature chloride passivation [J]. *RSC Advances*, 2022, **12**(14): 8423–8428.
- [69] Qiu J J, Liu Y, Cai Z H, et al. CdSe: In Mid-infrared transparent conductive films prospering uncooled PbSe/CdSe heterojunction photovoltaic detectors [J]. *Materials Advances*, 2022, **3**(2): 1079–1086.
- [70] Weng B B, Qiu J J, Ge W Y, et al. Numerical analysis of CdS/PbSe room temperature mid-infrared heterojunction photovoltaic detectors [C]. *SPIE*, 2015, **9451**: 945116.
- [71] Shi X H, Phan Q, Weng B B, et al. Study on the Theoretical Limitation of the Mid-Infrared PbSe N⁺-P Junction Detectors at High Operating Temperature [J]. *Detection*, 2018, **6**(1): 16.