

## 激光与光电子学进展

AlGaIn 基深紫外 LED 新型透明电极芯片  
及阵列器件消毒效率研究林泽锋<sup>1</sup>, 余路成<sup>1</sup>, 周其程<sup>1</sup>, 蔡叶杭<sup>1</sup>, 苏法文<sup>3</sup>, 黄生荣<sup>3</sup>, 许飞雅<sup>1</sup>, 陈小红<sup>1</sup>, 李凌<sup>2</sup>, 蔡端俊<sup>1\*</sup><sup>1</sup>厦门大学物理科学与技术学院福建省半导体材料与应用重点实验室, 福建 厦门 361005;<sup>2</sup>厦门大学海洋与地球学院近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建 厦门 361102;<sup>3</sup>厦门瑶光半导体科技有限公司, 福建 厦门 361006

**摘要** 2019 年新冠疫情席卷全球, 给人类社会带来了巨大的影响和经济损失。AlGaIn 基深紫外发光二极管 (DUV-LED) 作为新型高效消杀器件, 引起了学术界广泛的研究, 其中, 深紫外透明电极对提升深紫外 LED 的光电性能至关重要。采用一种新型的高透明度 (>90%) 铜基核壳结构金属纳米丝 (Cu@metal NSs) 电极, 实现深紫外 LED 光输出功率近一倍的提升。基于深紫外 LED 的阵列排布及配光优化, 集成制造了 180 mW 深紫外 LED 消毒灯模组, 经生物实验验证, 对大肠杆菌及金黄色葡萄球菌的灭活率大于 99.99%。更重要的是, 高功率消毒器械对新型冠状病毒表现出大于 99.9% 的灭活性能。本工作有望推动未来新型结构的深紫外发光器件制造及其高效消杀应用。

**关键词** 深紫外发光二极管; 透明电极; 金属纳米丝; 杀菌消毒效率

中图分类号 O439

文献标志码 A

DOI: 10.3788/L0P230904

AlGaIn-Based Deep-UV LED with Novel Transparent Electrodes and  
Integrated Array Device for Efficient DisinfectionLin Zefeng<sup>1</sup>, Yu Lucheng<sup>1</sup>, Zhou Qicheng<sup>1</sup>, Cai Yehang<sup>1</sup>, Su Fawen<sup>3</sup>, Huang Shengrong<sup>3</sup>,  
Xu Feiya<sup>1</sup>, Chen Xiaohong<sup>1</sup>, Li Ling<sup>2</sup>, Cai Duanjun<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Fujian Key Laboratory of Semiconductor Materials and Applications, College of Physical Science and  
Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;<sup>2</sup>State Key Laboratory of Marine Environmental Science, College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen  
University, Xiamen 361102, Fujian, China;<sup>3</sup>Xiamen Yaoguang Semiconductor Technology Co. Ltd., Xiamen 361006, Fujian, China

**Abstract** The COVID-19 pandemic since 2019 has brought huge impacts and economic losses to the world. AlGaIn-based deep-ultraviolet light emitting diode (DUV-LED) as a new and efficient sterilization device has attracted broad research attentions. The transparent electrode covering deep-UV band plays an important role in improving the performance of deep-UV LEDs. Here, we propose a novel core-shell structure Cu@metal nanosilks (Cu@metal NSs) network electrode with high transparency (>90%) to enhance the output power of deep-UV LED. In addition, based on the optimized design of integrated array module of deep-UV LEDs, a 180 mW DUV-LED sterilization device is fabricated. The device shows high inactivation performance for Escherichia coli and Staphylococcus aureus (>99.99%) and for COVID-19 virus (>99.9%). This work provides a novel method for improving the performance of deep-UV LEDs and pushing forward the efficient sterilization applications.

**Key words** deep-ultraviolet light emitting diode; transparent electrode; metal nanosilks; sterilization efficiency

收稿日期: 2023-03-20; 修回日期: 2023-04-10; 录用日期: 2023-04-27; 网络首发日期: 2023-05-07

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3604904)、国家自然科学基金(62074133, 61974124, 61974125, 11804115)、福建省科技计划项目(2022H0058)

通信作者: \*dcai@xmu.edu.cn

## 1 引言

2019 年以来,新型冠状病毒(COVID-19)病毒在全球范围内肆意传播,极大地影响了人类的基本生活 and 经济发展,这也进一步引起了人们对于卫生安全的重视<sup>[1-3]</sup>。紫外线(UV)灭活技术是利用紫外线的辐射来破坏细菌、病毒和真菌等微生物的核酸(DNA/RNA)分子结构,从而使其失去生物活性的一种消杀方法<sup>[4-5]</sup>。相比于其他传统消杀技术,深紫外(DUV)LED 由于具有高效、安全环保、不产生耐药性、高效穿透辐照特性等优势,一直是学术界及工业界的研究焦点<sup>[6-9]</sup>。AlGaIn 体系是固态紫外 LED 最主要的材料,随着发光波长的降低,要实现深紫外波段的出光,材料体系中需要较高的 Al 组分<sup>[10-15]</sup>。但是,由于 p-AlGaIn 层的高空穴浓度,在传统金属电极和 p 型 AlGaIn 层之间如果既要实现高紫外透过,又要实现良好的欧姆接触,这是非常困难的。常见的方案是在 p-AlGaIn 与电极之间引入 p-GaN 接触层,然而因为 p-GaN 层对紫外光的强烈吸收,这显然是无奈的妥协之举。为了在深紫外 LED 中实现更好的光提取效率,长期以来人们一直希望开发一种新型的透明导电电极材料,以满足与 p-AlGaIn 的直接欧姆接触和高透过率的双重要求<sup>[16-18]</sup>。

常见的透明电极材料包括氧化铟锡(ITO)、碳纳米管、石墨烯、导电聚合物等<sup>[19-21]</sup>。虽然其中大部分能够实现高导电特性,但它们仍无法避免在 360 nm 以下波长的强烈光吸收<sup>[22]</sup>。铜纳米丝、银纳米丝等金属纳米丝被认为是下一代新型电极材料,但是由于功函数的不匹配性,纳米丝没有办法与 p-AlGaIn 直接形成低势垒的电子输运通道<sup>[23]</sup>。理论上可以通过引入一种包裹状的纳米丝网络(如 Cu@Pt NSs、Ag@Pt NSs)作为 AlGaIn 基深紫外 LED 的透明电极来解决该问题。其中,铜基纳米丝材料不仅相对于银纳米丝具有成本低廉的优势,它还具有从红外到深紫外波段的高透明度<sup>[24-28]</sup>。另外,由于深紫外 LED 芯片的发散角通常为 120°,这对于面向杀菌消毒的应用是不友好的,因此需要考虑深紫外 LED 的灯珠阵列模式,来帮助增强深紫外 LED 芯片所输出的非均匀光的均匀化程度以及辐照特性,从而实现高效消杀器械的制造。

本文制备了一种在深紫外波段高透过率的纳米丝网络结构薄膜电极,并成功应用于 AlGaIn 基深紫外 LED 芯片,其发光效率相比于传统电极实现了近一倍的提升。进一步地,研究了 LED 的阵列排布,并集成制造了高光效深紫外消毒模组。在细菌和病毒上的生物实验结果表明,该模组可实现对细菌及新冠病毒的高效灭活。

## 2 实验方法

### 2.1 铜基核壳结构金属纳米丝网络制备

首先将 0.8 mmol  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.4 mmol  $\text{Ni}(\text{acac})_2$

与 10 mL 油胺混合在 50 mL 的三颈烧瓶中,在高纯氩气流下 85 °C 搅拌加热 30 min。待前驱物完全溶解后,将溶液升温至 185 °C 并保持 4 h。基于以上过程,合成 Cu 纳米丝(Cu NSs),实现核层的构建。然后将乙酰丙酮金属盐[如  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ]加入溶液中,通过调控水热反应条件来实现 Cu NSs 的包裹工艺,其中,不同乙酰丙酮金属盐的包裹温度在 150~200 °C 范围内调控。例如基于  $\text{Ag}(\text{acac})$  的 Ag 包裹工艺,应使用较低的反应温度(160 °C),否则会产生表面粗糙化现象和严重的聚集现象。包裹厚度取决于壳层金属与铜的摩尔比以及反应时间,反应时间控制在 30 min 之内。反应完成后待溶液冷却至室温,将过量的正己烷分散剂加入其中,在 10000 r/min、8 min 的条件下反复离心以充分清洗溶液中的有机物杂质,通过以上实验步骤即可得到 Cu@shell NSs 油墨。接着通过真空抽滤器将 Cu@shell NSs 油墨均匀抽滤在滤膜上,形成 Cu@shell NSs 金属网络薄膜。将 Cu 基网络膜与目标基底充分接触,用船状印章均匀压印大约 10 s 后剥离滤膜,至此可在目标基底上形成 Cu@shell NSs 网络薄膜。以上过程可实现 Cu@shell NSs 网络在 p-AlGaIn 外延层等基底上的均匀分散,之后再进一步转移至 CVD 中进行退火以实现纳米丝网络的导电。

### 2.2 基于铜基新型电极的 AlGaIn 基深紫外 LED 制造

这里采用金属有机化学气相沉积法(MOCVD)生长 AlGaIn 基 DUV-LED 外延层。首先在蓝宝石 c 面衬底上分别外延 AlN 缓冲层、n-AlGaIn、 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}/\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  多量子阱有源层、10 nm 厚度的 p 型  $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$  电子阻挡层、100 nm 厚度的 p 型  $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$  层。另外,传统的 p-GaN LED 在这里用作对照组,在相同的条件下生长。晶体生长结束后,采用电感耦合等离子体(ICP)蚀刻工艺,以  $\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  源气体为蚀刻介质进行台面刻制直至 n 级。接着用 LPCVD 沉积 200 nm 厚的  $\text{SiO}_2$  作为保护层,再用 ICP 打开 p 级和 n 级。采用压印法将 Cu NSs 网络压印到制备好的 LED 晶圆上,然后通过丙酮浸泡 20 min 以去除多余的光刻胶,转移至 CVD 中进行高温退火,实现基于 Cu@shell NSs 透明电极的 DUV-LED 的制备。

### 2.3 深紫外 LED 阵列模组的光学模拟方法

这里采用 Light Tools 光学仿真软件对 DUV-LED 的灯珠位置进行阵列排布设计。首先建立 LED 模型,设置光源条件为面光源发散,发散角为 120°,单颗 DUV-LED 光源功率为 18 mW,光源波长峰为 278 nm。接着进行 DUV-LED 灯珠排布位置设置优化,并设置全局域球面接收器及不同辐照距离的矩形正面接收器,模拟光线数量设置为 20000 条,光线传输介质为空气。参数设置完成后,进行光线模拟以输出不同接收面的辐照功率分布模拟图并根据模拟结果对 DUV-LED 的阵列位置进行优化设计。

## 2.4 深紫外LED模组的生物消杀测试

本工作中涉及的杀菌测试采用稀释平板涂板法。首先,培养第4~8代的大肠杆菌(8099)及金黄色葡萄球菌悬液,使用浊度计调整菌液浓度,使含菌量约为 $1 \times 10^9$  CFU/mL。将灭菌处理过的滤纸载体片平铺于无菌平皿中,滴染菌液,将染菌载体置于 $37^\circ\text{C}$ 恒温箱内干燥20 min。之后对染菌载体进行DUV辐照消杀,将辐照后的染菌载体转移并用PBS对菌液进行稀释后,将菌液接种于LB培养基上。最后置于 $37^\circ\text{C}$ 恒温箱培养18 h后进行活菌培养计数。COVID-19病毒消杀率测试在P3实验室中完成。实验中所采用的新冠病毒样本取自新冠感染患者病例(hCoV-19, Fujian, 13, 2020, GISAID ID: EPI\_ISL\_411066)。首先将原始毒株室温解冻后与有机干扰物混合作为实验用病毒悬液。之后,选取 $10\ \mu\text{L}$ 的病毒悬液(病毒滴度为 $1.0 \times 10^5$  TCID<sub>50</sub>/100  $\mu\text{L}$ )均匀涂覆于 $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ 的染毒载体上,接着将载体放置于DUV-LED正下方,分别进行不同辐照时间的曝光消杀实验。消杀结束后将病毒混匀洗脱并用终点稀释法对病毒进行滴度测定,即用细胞维持液对待滴定样本做 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 100$ 系列稀释,吸取样液 $100\ \mu\text{L}$ 接种于单层细胞培养板上(Monolayer Vero-E6 cell)。在 $37^\circ\text{C}$ 条件下放置2 h后取出培养板,更换细胞维持液后继续在 $37^\circ\text{C}$ 、5%二氧化碳培养箱中培养4天。最后取出培养板,在显微镜下观察细胞生长状态,记录下细胞的病变情况

(CPE),并通过Reed-Muench两氏法计算半数细胞培养感染量(TCID<sub>50</sub>),即病毒滴度。为保证实验的准确性,每组实验都重复3次,最后计算病毒的平均滴度和DUV的消杀率。

## 3 实验结果与讨论

为了实现核壳结构的Cu NSs,首先采用水热法合成纯Cu NSs:液相体系中油胺作为结构导向剂及还原剂,Ni离子被还原为Ni原子并起到催化剂的作用,加速Cu的还原。Cu原子在体系中首先聚集成核,并在油胺的作用下沿着(110)晶面定向生长,形成细长的纳米丝核层。合成后的纯铜纳米丝直径约为19 nm,长度约为 $40\ \mu\text{m}$ ,长径比可达2000以上。接着基于油胺体系和独特的生长机制,引入乙酰丙酮金属盐来完成Cu基金属核壳结构纳米丝的制备。这里考虑包裹金属的稳定性、反应温度及功函数,最后选择Ni(acac)<sub>2</sub>、Zn(acac)<sub>2</sub>、TiO(acac)<sub>2</sub>、V(acac)<sub>2</sub>、Pt(acac)<sub>2</sub>作为壳层金属前驱物。当加入的乙酰丙酮金属盐与油胺反应时,会生成有机金属亚稳态络合物,金属离子通过络合物的热分解迅速还原为原子,并且在油胺的催化下在Cu NS侧壁,即铜的(100)晶面上成核,包裹生成Cu NS的金属壳层。

在 $180^\circ\text{C}$ 、20 min的包裹条件下实现了Cu@Ni NSs的合成,从图1(a)可以看出,Cu@Ni NSs保持良好的形貌,具有相对均匀的厚度和光滑度,没有颗粒

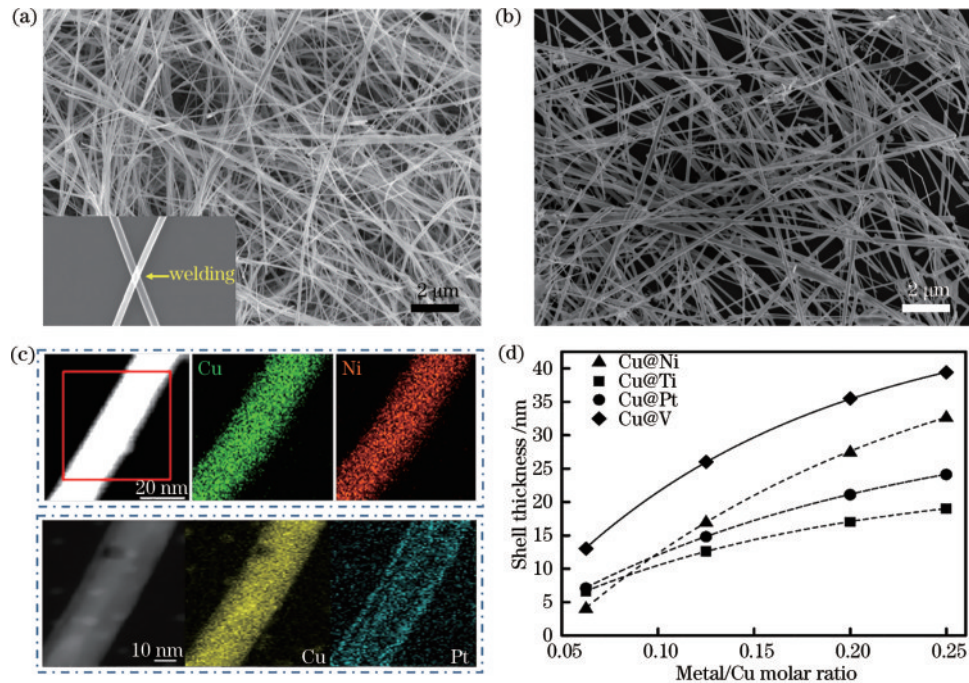


图1 铜基金属纳米丝的材料表征。(a) Cu@Ni NSs网络的SEM图像,插图展示了单根纳米丝之间形成的焊接节点;(b) Cu@Pt纳米丝网络的SEM图像;(c)单根铜纳米丝的SEM图像及单根纳米丝上Cu、Ni元素以及Cu、Pt元素的EDS mapping图像;(d)壳层金属/Cu金属的摩尔比与纳米丝壳层厚度之间的关系

Fig. 1 Material characterization of Cu@metal NSs. (a) SEM image of Cu@Ni NSs network, illustration shows welded junction between nanosilks; (b) SEM image of Cu@Pt NSs network; (c) SEM image of single nanosilk and EDS mapping images of Cu element, Ni element, and Pt element; (d) shell thickness as a function of metal/Cu molar ratio for representative shell metals

及团簇等有机物杂质。经过热退火后的纳米丝之间形成了良好的焊接节点,这促进了丝与丝之间的导电通路[图 1(a)中的插图]。接着在 160 °C、20 min 的包裹条件下实现了 Cu@Pt NSs 的合成,从图 1(b)可以看出纳米丝的光滑形貌。进一步地,通过 EDS 的表征发现,对于 Cu@Ni NSs 和 Cu@Pt NSs 样品,在沿着单颗纳米丝方向上分别探测到了明显的 Cu、Ni 信号及 Cu、Pt 信号,这表明 Cu@shell NSs 合成成功,如图 1(c)所示。从图 1(d)可以看出,通过调节壳层金属与 Cu 金属的摩尔比,可以进行壳层的合成调控,总体厚度在 2~40 nm 之间可控。

采用壳层金属/Cu 金属的摩尔比为 0.063 的前驱物比例合成核壳结构的 Cu@metal NSs 网络。接着通

过压印转移法将低浓度的超薄网络薄膜转移至石英衬底上。这里对包裹厚度约为 4 nm 的 Cu@Ni NSs 网络薄膜进行了光电测试,图 2(a)展示了 Cu@Ni NSs 网络在 280 nm 波段的透过率与电阻率之间的关系。可以看到,在  $60 \Omega/\square$  的方阻下,纳米丝在深紫外波段的透过率可达 91%,这表明 Cu@Ni NSs 薄膜具有优异光电性能。图 2(a)中的插图展示了均匀附着在石英衬底上的 Cu@Ni NSs 透明薄膜。进一步采用传输线模型(TLM)方法测量 Cu@Ni NSs/p-AlGaIn 的比接触电阻率,如图 2(b)所示,这里将电极棒之间的距离  $L_n$  分别设为 100  $\mu\text{m}$ 、200  $\mu\text{m}$ 、300  $\mu\text{m}$ 、500  $\mu\text{m}$ 。通过线性拟合,得到 Cu@Ni 的电阻率  $\rho_c$ ,约为  $2.6 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。类似地,Cu@Pt NSs 的  $\rho_c$  约为  $1.8 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

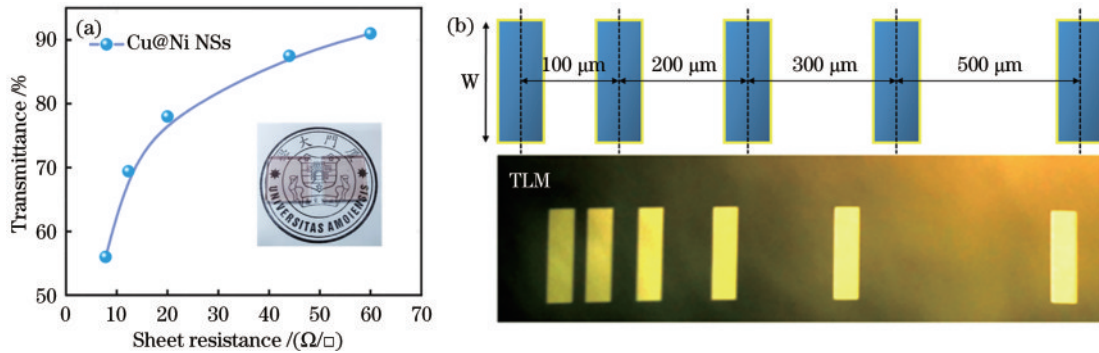


图 2 铜基纳米丝网络的光电特性。(a) Cu@Ni 纳米丝网络在 280 nm 波段下的透过率与薄膜电阻之间的关系,插图 Cu@Ni 纳米丝网络均匀附着在石英衬底上;(b) Cu@Ni 纳米丝的 TLM 模式接触电阻测试示意图及实拍图

Fig. 2 Photoelectric performance of Cu@shell NSs network. (a) The relationship between the transmittance of Cu@Ni NSs at 280 nm and the film resistance, illustration shows Cu@Ni nanosilks network on the quartz. (b) photograph and schematic diagram of Cu@Ni NSs specific contact resistivity measurement by TLM model

在优异的薄膜光电性能基础上,进行 DUV-LED 芯片的完整制造,外延层采用典型的 AlGaIn 基结构(不含 p-GaIn 接触层),实验步骤详见第 2.2 节。这里采用包裹条件为 160 °C、20 min 的 Cu@Pt NSs,包裹厚度约为 7 nm。图 3(a)展示了将 Cu@Pt NSs 转移至 DUV-LED 外延层上的效果图。完成 Cu@shell 电极基 DUV-LED 芯片的制作后,对其  $I$ - $V$  特性进行测试,如图 3(b)所示,芯片开启电压为 7.6 V,通过 EL 光谱图[图 3(b)中的插图]可知,LED 灯被成功点亮并在 278 nm 处有一个尖锐的发光峰,这表明 Cu@Pt NSs 电极成功与 p-AlGaIn 层实现欧姆接触并且具有良好的透过率。使用积分球光谱分析仪来比较 LED 的输出光功率,具体如图 3(c)所示。可以看到,相较于传统的非透明电极 p-GaIn LED 及 Ni/Au 电极 DUV-LED,由于铜纳米丝网络电极的紫外光高透过率以及去除了 p-GaIn 吸光层的影响,其光输出功率增强了近 1 倍。从图 3(d)可以看出,在 20 mA 的电流注入下,这种新型电极 DUV-LED 的墙插效率(WPE)达到 3%,提高了约 103%<sup>[10, 29-32]</sup>。

把两颗 20 mil $\times$ 20 mil(1 mil=25.4  $\mu\text{m}$ )的 DUV-LED 和一颗齐纳二极管并联,并采用倒装的封装技术

(flip-chip packaging)完成 DUV-LED 灯珠的制作,如图 4 所示。其中,齐纳二极管起到稳压的作用,以保护 DUV-LED 芯片不被静电作用所损坏。芯片完成后,采用 Light Tools 光学软件对 LED 灯珠的位置排布进行进一步的模拟设计,旨在保证器件散热性能的基础上改善辐照特性。这里 LED 灯珠的位置采用一种优化后的棋盘阵列式的“内 2 外 8”分布。LED 阵列光学模拟结果如图 5 所示。从图 5(a)~(d)可以看出,在距离光源基板 5 cm、10 cm、20 cm、30 cm 位置处,正中心的辐照功率密度模拟值可分别达 11.19  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 、5.37  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 、1.58  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 、0.81  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ,总体光功率呈中间高,并沿半径向外递减的趋势。但是,在距离光源基板 40 cm、50 cm、60 cm 的接收面处[图 5(e)~(g)],由于 DUV-LED 光功率在介质空气中的快速衰减,接收面上的辐照密度小且不规则分布,这对于面向辐照消杀的应用是十分不友好的。因此,在这种优化后的阵列排布方式下,DUV-LED 组合灯珠可以对于距离光源 30 cm 以内的接收面高强度且均匀辐照,这对于后续的器件设计有了进一步的指导意义。基于棋盘式阵列,将 10 颗 DUV-LED 灯珠集成,制成最大功率可达 180 mW(1 A 的总电流注入下)的 DUV 光源,

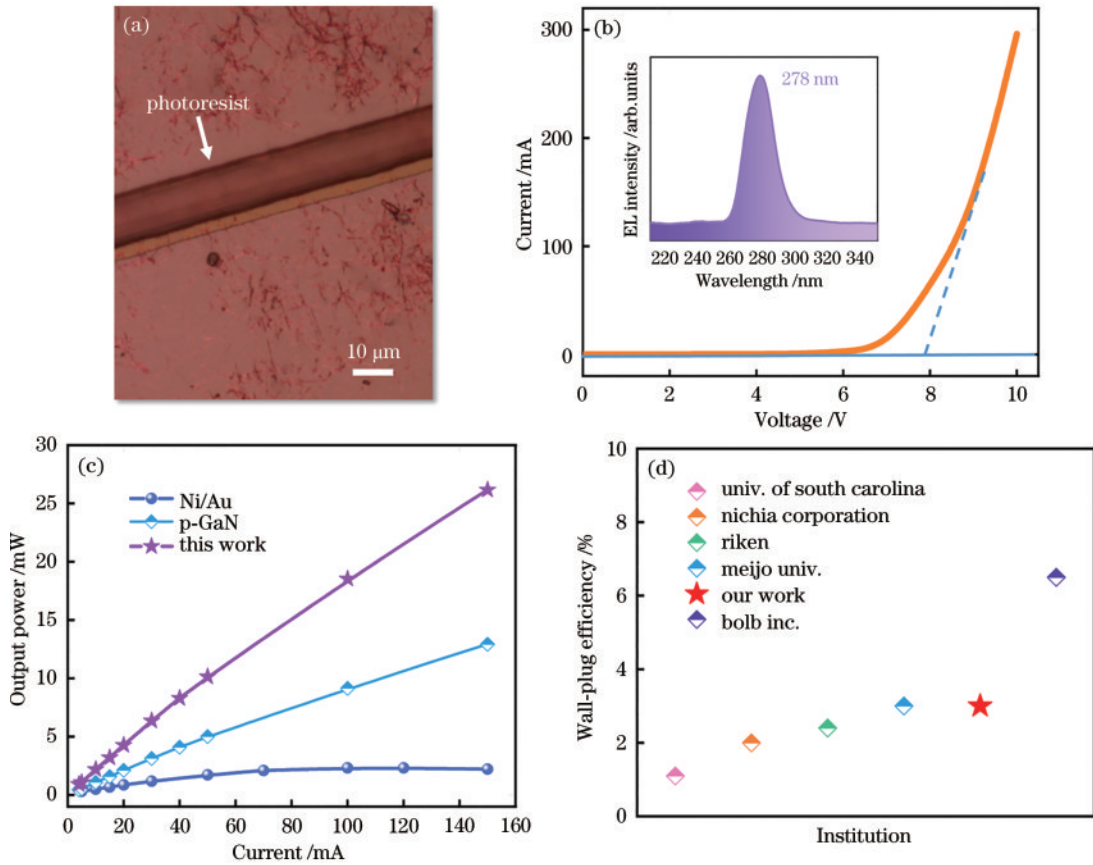


图 3 基于 Cu@Pt NSs 透明电极的 AlGaIn 基深紫外 LED 的光电特性。(a) Cu@Pt NSs 转移至外延层上时的实拍图; (b) AlGaIn 基深紫外 LED 的  $I$ - $V$  测试, 插图为 EL 发光图谱, 其中, 在 278 nm 波段处有明显的发光峰; (c) 对于不同电极结构的 LED, 注入电流与输出光功率之间的关系; (d) 在 20 mA 的电流注入下, 各研究团队所报道 DUV-LED 的 WPE 值对比图

Fig. 3 Photoelectric performance of DUV-LED based on Cu@Pt NSs transparent electrode. (a) Photograph of Cu@Pt NSs network in epitaxial layer; (b)  $I$ - $V$  test, the illustration shows EL result with an obvious peak at 278 nm; (c) the relationship between the injection current and the output optical power with different electrode structures; (d) comparison of WPE values of DUV-LED under 20 mA current reported by different institutions

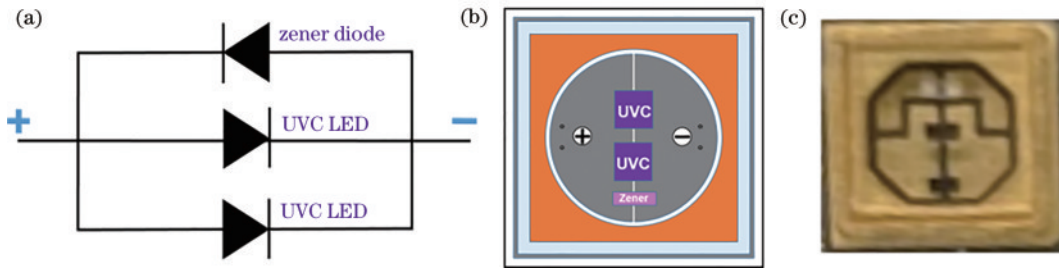


图 4 DUV-LED 芯片结构图。(a)(b) 单颗 DUV-LED 芯片结构示意图; (c) 单颗 DUV-LED 芯片实物图

Fig. 4 Images of DUV-LED chip structure. (a) (b) Schematic diagrams of single DUV-LED chip; (c) photograph of single DUV-LED chip

图 6(a) 展示了 LED 灯板的电路分布。进一步, 将 DUV-LED 灯珠集成在半径为 5.8 cm 的铝基散热电路板上, 在电路板的背面安装尺寸为 3.5 cm × 3.5 cm × 2.8 cm 的冷却风扇与配合密集散热片的冷却板组成的散热系统, 用于冷却 DUV-LED 芯片。图 6(b) 展示了 180 mW DUV-LED 模组的实物图, 在 6 h 不间断工作下, 器件的输出功率密度基本没有变化且工作温度稳定在 55 °C 以下。

为了研究 DUV-LED 光源的辐照性能, 测量了不同距离接收面下的辐照强度, 如图 7 所示。在 1 A 的总注入电流下, 距离器件 5 cm、10 cm、20 cm、30 cm 处接收面的功率密度分别达到了 1519  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、423  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、86  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、25.9  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ , 这样的辐照特性可满足大多数场景下的消杀需求。

集成高光效 DUV-LED 消杀模组后, 进一步对细菌和新冠病毒的辐照灭活特性进行研究。杀菌测试的

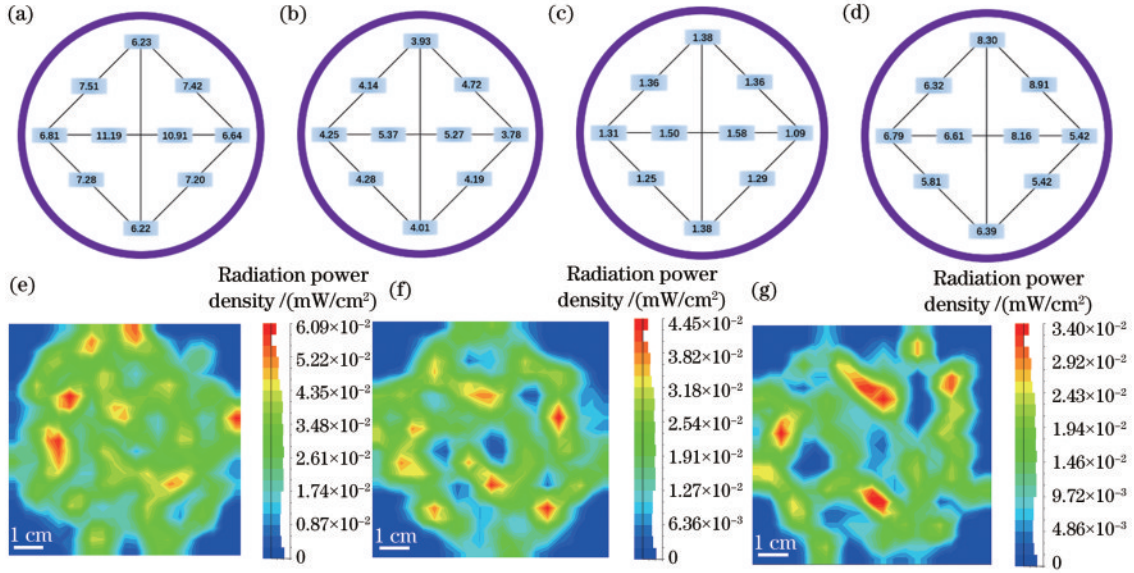


图 5 LED 阵列光学模拟结果。(a)~(d)距离光源 5 cm、10 cm、20 cm、30 cm (直径为 8 cm 的圆)处的辐照功率密度分布图；(e)~(g)距离光源 40 cm、50 cm、60 cm 处的辐照功率密度分布图  
 Fig. 5 LED array optical simulation results. (a)-(d)Radiation power density distribution diagrams at 5 cm, 10 cm, 20 cm, 30 cm away from the light source (circles with a diameter of 8 cm); (e)-(g) radiation power density distribution diagrams at 40 cm, 50 cm, 60 cm away from the light source

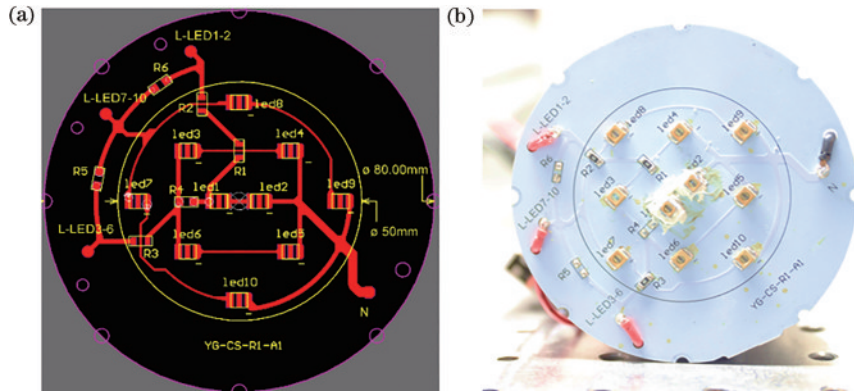


图 6 180 mW DUV-LED 消杀模组的示意图及实物图。(a) DUV-LED 模组灯板电路示意图；(b) 180 mW DUV-LED 器械实物图  
 Fig. 6 Photograph and schematic of 180 mW DUV-LED device. (a) The circuit structure of DUV-LED module; (b) photograph of DUV-LED device

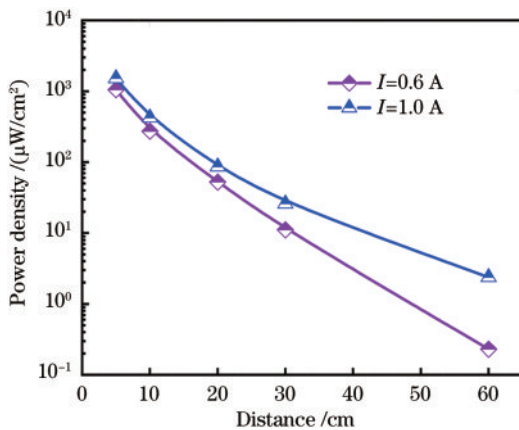


图 7 不同辐照距离下 180 mW DUV-LED 器械实测功率密度值  
 Fig. 7 Power density of 180 mW DUV-LED device under different irradiation distances

步骤详见第 2.4 节,这里将紫外线曝光(电流注入: 1 A;辐照距离: 10 cm;辐照时间: 15 s)后的细菌放置在阴暗处 12 h,之后放置在 LB 培养基中培养,与未曝光的细菌作为对比,稀释为原来的 1/4 后进行涂板,没有观察到任何菌落生长,如图 8 所示。即 DUV-LED 对于大肠杆菌(典型的革兰氏阴性菌)及金黄色葡萄球菌(典型的革兰氏阳性菌)具有大于 99.99% 的灭活率。

COVID-19 病毒测试部分工作与福建省疾病预防控制中心合作进行,测试样品为一批由于携带 COVID-19 病毒滞留在物流仓库中的货物,这些货物中检测出 2 例核酸阳性(PCR 检测),并最终经过便携式大功率 DUV-LED 消杀器械的曝光下成功实现核酸由阳转阴,如表 1 所示。进一步地,在 P3 实验室中进

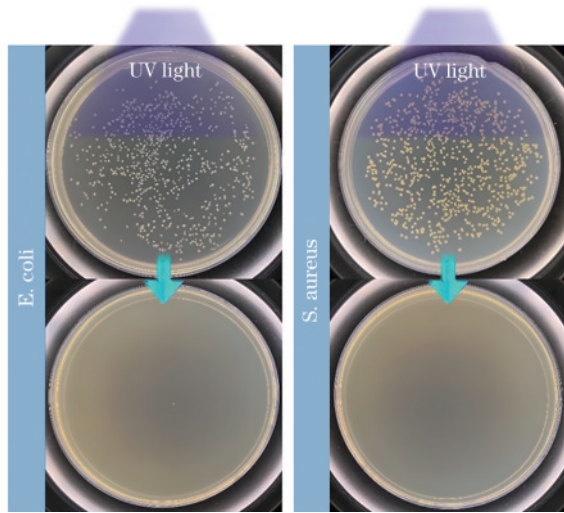


图8 在 DUV-LED 器械曝光前后大肠杆菌(左侧)及金黄色葡萄球菌(右侧)的菌落在培养基上的状态图

Fig. 8 Photograph of *E. coli* (left) and *S. aureus* (right) on LB medium that under DUV-LED expose

表2 在不同曝光时间下 DUV-LED 器械对 COVID-19 病毒的灭活对数值测试结果(辐照距离:30 cm;“—”表示无病毒单位被检测到;“<0”表示检出感染性病毒,但不足 1 个感染单位)

Table 2 Inactivation performance of COVID-19 virus by DUV-LED device (30 cm exposure). Note that “—” in table means no virus was detected, “<0” means that virus was detected but the infected unit is less than 1

Experiment	Viral titer ( $-\log$ TCID <sub>50</sub> /100 $\mu$ L)							Back titer ( $-\log$ TCID <sub>50</sub> /100 $\mu$ L)
	0 s	1.5 s	3 s	5 s	10 s	15 s	30 s	
1st	3.00	—	—	—	—	—	—	6.23
2nd	3.00	—	—	—	—	—	—	5.75
3rd	3.50	< 0	< 0	—	—	—	—	5.33
Average	3.17	—	—	—	—	—	—	5.77

## 4 结 论

基于包裹成核法,完成了核壳结构铜基纳米丝网络的均匀高透过性制备,并成功实现 AlGaN 基深紫外 LED 新型透明电极的制备,芯片在 278 nm 波段高效出光。相较于传统 p-GaN LED 及 Ni/Au 电极 DUV-LED,其光输出功率增强了近 1 倍。进一步地,这里优化设计了 LED 阵列的排布模式,并集成制造高光效深紫外 LED 消杀模组,该模组对大肠杆菌及金黄色葡萄球菌的灭活率均达到 99.99%。更重要的是,该模组表现出了对新型冠状病毒(COVID-19)病毒的优异灭活特性(>99.9%),这对于进一步将深紫外 LED 器件应用于病毒消杀领域具有重要的指导意义。

### 参 考 文 献

- [1] Arya R, Kumari S, Pandey B, et al. Structural insights into SARS-CoV-2 proteins[J]. *Journal of Molecular Biology*, 2021, 433(2): 166725.
- [2] Desai A N, Patel P. Stopping the spread of COVID-19 [J]. *JAMA*, 2020, 323(15): 1516.
- [3] Mariano G, Farthing R J, Lale-Farjat S L M, et al.

行病毒灭活率测试,将染毒载体置于距离 30 cm 的 DUV-LED 的辐照面正中心位置,分别曝光 1.5 s、3 s、5 s、10 s、30 s、60 s 后培养测定其 TCID<sub>50</sub>,结果如表 2 所示。可以看出,由大功率 DUV-LED 光源曝光 1.5 s、3 s 的病毒载体可检出感染性病毒,但不足 1 个感染单位,照射 5 s 及以上时间未检出感染性病毒,3 次重复试验平均灭活对数值大于 3.17(灭活率 >99.9%)。该结论证实了 DUV-LED 消杀器械对于新型冠状病毒的快速有效灭活作用。

表1 实际物流货物在 DUV-LED 器械曝光前及曝光后的 COVID-19 病毒核酸检测结果

Table 1 SARS-COV-2 PCR test of Goods NO.1 and Goods NO.2 by DUV-LED device exposure in actual logistics

	Test gene	Sample	Condition	Result
Goods No. 1	ORF 1ab	control	no exposure	P
		3 W	25 cm, 3 s	N
Goods No. 2	N	control	no exposure	P
		3 W	25 cm, 3 s	N

Structural characterization of SARS-CoV-2: where we are, and where we need to be[J]. *Frontiers in Molecular Biosciences*, 2020, 7: 605236.

- [4] Buonanno M, Welch D, Shuryak I, et al. Far-UVC light (222 nm) efficiently and safely inactivates airborne human coronaviruses[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 10285.
- [5] Rattanukul S, Oguma K. Inactivation kinetics and efficiencies of UV-LEDs against *Pseudomonas aeruginosa*, *Legionella pneumophila*, and surrogate microorganisms [J]. *Water Research*, 2018, 130: 31-37.
- [6] Chen J, Loeb S, Kim J H. LED revolution: fundamentals and prospects for UV disinfection applications[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2017, 3(2): 188-202.
- [7] Welch D, Buonanno M, Grilj V, et al. Far-UVC light: a new tool to control the spread of airborne-mediated microbial diseases[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 2752.
- [8] Wu M J, Wang Y J, Wu S C, et al. Graphene-insulator-semiconductor ultraviolet light-responsive nitride LEDs for multi-applications[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, 2(7): 2104-2112.
- [9] 赵志斌,程成,金映虹,等.全固态 228 nm 远紫外脉冲激光的灭菌效果[J]. *中国激光*, 2022, 49(15): 1515001.

- Zhao Z B, Cheng C, Jin Y H, et al. Sterilization effect of all-solid-state 228 nm far ultraviolet pulsed laser[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(15): 1515001.
- [10] Kneissl M, Seong T Y, Han J, et al. The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies[J]. Nature Photonics, 2019, 13(4): 233-244.
- [11] Mondal R K, Adhikari S, Chatterjee V, et al. Recent advances and challenges in AlGaIn-based ultra-violet light emitting diode technologies[J]. Materials Research Bulletin, 2021, 140: 111258.
- [12] Nagasawa Y, Hirano A. A review of AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes on sapphire[J]. Applied Sciences, 2018, 8(8): 1264.
- [13] Usman M, Malik S, Munsif M. AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diodes: challenges and opportunities[J]. Luminescence, 2021, 36(2): 294-305.
- [14] 赵智刚, 玄洪文, 王景冲, 等. 真空紫外 193 nm 波段固体激光器研究进展综述[J]. 光学学报, 2022, 42(11): 1134010.
- Zhao Z G, Xuan H W, Wang J C, et al. Review on the research progress of vacuum ultraviolet solid-state lasers in 193 nm band[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(11): 1134010.
- [15] 张傲翔, 任炳阳, 王芳, 等. 具有阶梯型超晶格电子阻挡层和楔形空穴阻挡层结构的 AlGaIn 基深紫外激光二极管性能优化[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(15): 1525001.
- Zhang A X, Ren B Y, Wang F, et al. Performance enhancement of AlGaIn-based deep ultraviolet laser diodes with step superlattice electron blocking layer and wedge-shaped hole blocking layer[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(15): 1525001.
- [16] Lee J W, Kim D Y, Park J H, et al. An elegant route to overcome fundamentally-limited light extraction in AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes: preferential outcoupling of strong in-plane emission[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 22537.
- [17] Maeda N, Hirayama H. Realization of high-efficiency deep-UV LEDs using transparent p-AlGaIn contact layer [J]. Physica Status Solidi C, 2013, 10(11): 1521-1524.
- [18] Song J O, Ha J S, Seong T Y. Ohmic-contact technology for GaN-based light-emitting diodes: role of P-type contact[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2010, 57(1): 42-59.
- [19] Ellmer K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2000, 33(4): R17-R32.
- [20] Bae S K, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes[J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(8): 574-578.
- [21] Formica N, Sundar Ghosh D, Chen T L, et al. Highly stable Ag-Ni based transparent electrodes on PET substrates for flexible organic solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 107: 63-68.
- [22] Min J H, Son M, Bae S Y, et al. Graphene interlayer for current spreading enhancement by engineering of barrier height in GaN-based light-emitting diodes[J]. Optics Express, 2014, 22(S4): A1040-A1050.
- [23] Wang J, Chen H, Zhao Y, et al. Programmed ultrafast scan welding of Cu nanowire networks with a pulsed ultraviolet laser beam for transparent conductive electrodes and flexible circuits[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(31): 35211-35221.
- [24] Liu G Z, Wang J, Ge Y H, et al. Cu nanowires passivated with hexagonal boron nitride: an ultrastable, selectively transparent conductor[J]. ACS Nano, 2020, 14(6): 6761-6773.
- [25] Ye S R, Rathmell A R, Chen Z F, et al. Metal nanowire networks: the next generation of transparent conductors [J]. Advanced Materials, 2014, 26(39): 6670-6687.
- [26] Cruz M A, Ye S R, Kim M J, et al. Multigram synthesis of Cu-Ag core-shell nanowires enables the production of a highly conductive polymer filament for 3D printing electronics[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2018, 35(5): 1700385.
- [27] Eom H, Lee J, Pichitpajongkit A, et al. Ag@Ni core-shell nanowire network for robust transparent electrodes against oxidation and sulfurization[J]. Small, 2014, 10(20): 4171-4181.
- [28] Lee H, Hong S, Lee J, et al. Highly stretchable and transparent supercapacitor by Ag-Au core-shell nanowire network with high electrochemical stability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(24): 15449-15458.
- [29] Fujioka A, Misaki T, Murayama T, et al. Improvement in output power of 280-nm deep ultraviolet light-emitting diode by using AlGaIn multi quantum wells[J]. Applied Physics Express, 2010, 3(4): 041001.
- [30] Pernot C, Kim M, Fukahori S, et al. Improved efficiency of 255 - 280 nm AlGaIn-based light-emitting diodes[J]. Applied Physics Express, 2010, 3(6): 061004.
- [31] Takano T, Mino T, Jun S K, et al. Deep-ultraviolet light-emitting diodes with external quantum efficiency higher than 20% at 275 nm achieved by improving light-extraction efficiency[J]. Applied Physics Express, 2017, 10(3): 031002.
- [32] Zhang J P, Gao Y, Zhou L, et al. Surface hole gas enabled transparent deep ultraviolet light-emitting diode [J]. Semiconductor Science and Technology, 2018, 33(7): 07LT01.