引用格式: SUN Lei, LIAO Yipeng, ZHU Kunhua, et al. Preparation of ZnO Patterned Array and Its Field Emission Performance[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(5):0525001

孙磊,廖一鹏,朱坤华,等.ZnO图形化阵列制备及其场致发射性能研究[J].光子学报,2022,51(5):0525001

# ZnO图形化阵列制备及其场致发射性能研究

孙磊<sup>1,2</sup>,廖一鹏<sup>3</sup>,朱坤华<sup>3</sup>,严欣<sup>3</sup>

(1福州大学至诚学院,福州 350002)(2中国福建光电信息科学与技术创新实验室,福州 350108)(3福州大学物理与信息工程学院,福州 350108)

摘 要:针对传统图形化工艺复杂且图形未经精细设计,导致电场分布不均匀的问题,通过ANSYS Maxwell 16.0 仿真软件研究电子运动轨迹规律,提出图形化发射体阵列有效发射尺寸和最佳阵列间距 阴极结构的新思路,改善场发射性能。仿真结果表明,当阵列间距为200 um时,图形化阵列中心区域的 电场分布平坦,阵列四周突变上升。这是由于阵列边缘部分相比于阵列中心区域部分更表现出针尖的 特性,当阵列间距越小时,单元阵列之间的边缘区域场强叠加,出现场强叠加区。当阵列间距逐渐增大 时,场强边缘叠加效应削弱,同时电场屏蔽效应也削弱。因此,阵列边长越大,为400 μm时,阴极表面场 强趋于平坦,场强边缘叠加效应和电场屏蔽效应达到平衡。而阵列间距增大到600μm时,会导致单元 阵列平面中心位置相对较远,单元阵列场发射相对独立,电子发射出现空档区域。因此,阵列间距选取 适中数值时,阵列边缘场强叠加效应削弱,四周电场也不会出现盲区,电场基本达到均匀分布。根据仿 真结果,通过喷墨打印图形化种子层实现图案化发射体阵列精准定位,再水热生长 ZnO纳米棒阴极阵 列。场致发射实验结果表明,随着间距的增加,开启场强 $E_{\rm on}$ 从200  $\mu$ m时的2.95 V/ $\mu$ m降低到400  $\mu$ m 时的 0.57 V/um,并进一步变为 600 um 时的 2.26 V/um;而场增强因子 β 随阵列间距从 200 um 增加到 600 um,先增大后减小。这与仿真结果吻合,即在ZnO 阴极阵列有效发射尺寸为 200 um情况下,当阵 列间距为400 um时,场发射性能最优,其开启场强为0.57 V/um,场发射增强因子为32179。通过调控 图形化阵列电子发射轨迹,从而减小场叠加和场屏蔽效应可以改善场发射性能。结合图形化设计和喷 墨打印的高效性,有望实现高性能场致发射电子源。

关键词:电子源;场致发射;喷墨打印;ZnO纳米棒;图形化阵列;水热生长

**中图分类号:**TN141 文献标识码:A

**doi**: 10.3788/gzxb20225105.0525001

## 0 引言

场致发射(Field Emission, FE)具有无时延、低功耗等优点,因此大面积可寻址场发射体阵列(Field Emission Arrays, FEA)在真空电子设备中具有重要应用,如X射线源、成像探测器、太赫兹、场发射显示器、平板光源和用于液晶显示器的大面积背光单元(Backlight Unit, BLU)等<sup>[1-3]</sup>。大面积FEA集成需以矩阵选址方式实现发射体材料图形化,传统技术有纳米压印<sup>[4]</sup>、纳米球刻蚀<sup>[5]</sup>、光刻<sup>[6]</sup>等,但高能耗、高污染与高成本是这些图形化技术继续发展的短板。近年来,纳米材料技术的成熟带动了印刷电子技术快速发展,而喷墨打印<sup>[7]</sup>由于其完全数据驱动和无掩模过程,从众多基于溶液加工的印刷技术中脱颖而出。通过喷墨打印进行图案化印刷可以应用于任何类型的基板并用于大批量生产或卷对卷加工,其在柔性电子领域引起广泛关注。

目前,已有一些关于图形化纳米阵列在场致发射电子源的报道。文献[8]和[9]分别在ITO和Cr电极上

http://www.photon.ac.cn

基金项目:国家自然科学基金(No. 61904031),中国福建光电信息科学与技术创新实验室主任基金(No. 2021ZR143)

**第一作者:**孙磊(1980—),女,教授,博士,主要研究方向为信息光电技术。Email: fannysun@163.com

**通讯作者:**廖一鹏(1982—),男,讲师,博士,主要研究方向为智能信息处理、机器视觉技术。Email:fzu\_lyp@163.com 收稿日期:2021-10-21;录用日期:2021-12-09

先通过纳米压印光刻图形化种子层,再水热生长ZnO纳米棒阵列,开启场强分别为8.5 V/μm<sup>[8]</sup>和10.4 V/μm。 文献[10]通过热蒸发工艺在不锈钢网状基底上生长具有不同形态的SnO<sub>2</sub>纳米结构阵列。文献[11]在光刻 图案化的硅衬底上生长的高场发射电流密度CNTs阵列。文献[12]利用多步模板复制工艺制造良好排列的 Si纳米线阵列,再将石墨烯转移到Si纳米线上形成复合结构图形化发射体阵列。然而,这些图形化发射体 阵列研究中发射体材料通常是全面覆盖在整个阴极表面,不仅浪费材料,而且由于图形化尺寸和布局未经 过精细设计,在电子发射过程中会出现电子束重叠区和盲区,导致电场分布不均匀。

本文利用ANSYS Maxwell 16.0研究电场分布和电子运动轨迹规律<sup>[13]</sup>,设计优化图形化发射体阵列结构,构建图形化发射体的阵列密度调控的图形化场发射阴极,改善场致发射电子源的阴极表面电场均匀性。同时,通过喷墨打印图形化ZnO种子层实现图案化发射体阵列精准定位,再水热生长ZnO纳米棒阴极阵列。借助喷墨打印技术实现图案化发射体阵列精确定位生长,为场致发射电子源制备提供一种绿色、经济、便捷的图形化沉积手段,对柔性电子源制造和大规模集成具有重要意义。

## 1 模型仿真与场发射调控机理分析

为了解释图形化阵列间距对场发射性能的调控机理,首先通过ANSYS模拟计算图形化发射体阵列的 电势分布和电子运动轨迹,寻找电子发射轨迹的边界条件。仿真模型采用ANSYS Maxwell 16.0软件执行 计算,采用以下模型对电子发射轨迹和电势分布进行仿真分析。具体设置参数如下:阳极为3 cm(长)× 2 cm(宽)的铜平板,加载的电压为10 V;图形化阴极阵列直径为200 μm,阵列间距分别为200 μm、400 μm 和 600 μm,加载 Ag材料,阴阳极板间距为500 μm。

电子轨迹示意如图 1,电子发射轨迹会出现重叠区(图 1(a))和盲区(图 1(c)),存在着相邻图形化发射体 阵列的电子发射轨迹恰好相切的临界状态(图 1(b))。图 2展示了模拟的阴极表面两阵列之间的电场分布曲 线,当阵列间距 d 为 200 μm 时,图形化阵列中心区域的电场分布平坦,阵列四周突变上升。这主要是由于 阵列边缘部分相比于阵列中心区域部分更表现出针尖的特性,当阵列间距越小时,单元阵列之间的边缘区 域场强叠加,出现场强叠加区。当阵列间距慢慢增大时,场强边缘叠加效应削弱,同时电场屏蔽效应也削 弱。因此,阵列边长越大,即为 400 μm 时,阴极表面场强趋于平坦,场强边缘叠加效应和电场屏蔽效应达到 平衡。然而随着阵列间距增大为 600 μm 时,会导致单元阵列平面中心位置相对较远,单元阵列场发射相对 独立,电子发射出现空档区域。仿真结果可见,阵列间距选取适中数值时,阵列边缘场强叠加效应削弱,而 四周电场也不会出现盲区,电场就基本达到均匀分布。









同时,阵列间距 d 越大,阵列密度越小,则阴极有效发射面积变小,而场增强因子增大;反之,阵列间距 d 越小,阵列密度越大,则阴极有效发射面积变大,而场增强因子减小。因此,结合以上对电场分布情况的分析,仿真结果建议选择阵列间距 d 不能太大或太小,单元阵列间距选取适中数值时,不仅电场分布最均匀, 而且场增强因子和阴极有效发射面积也达到最佳均衡。

## 2 实验与结果

### 2.1 图形化 ZnO 阵列的制备

通过将乙酸锌二水合物(Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)溶解在乙醇中制备浓度为 10 mmol/L 的溶胶-凝胶前体 墨水。超声处理 30 min后,将墨水通过 0.2 μL 注射器过滤器过滤,以确保墨水内部不存在 ZnO 纳米颗粒, 从而避免喷嘴堵塞的问题。利用与CAD系统集成的喷墨打印机,选择 30 pL 喷头,将所需图案的醋酸锌油 墨种子层打印在ITO基板上。随后,将样品置于马弗炉中 400℃下退火半小时。50 mmol/L 乙酸锌二水合 物和HMTA 的混合水溶液作为生长液,其摩尔比为1:1。将基板倒置浸入上述溶液中,将薄盖玻片放置在 具有 2 mm 间隔物的基板上,以控制和抑制自然对流以及未接种的相邻基板区域上的后续纳米棒的生长。 将反应液置于预热好的烘箱中,设定温度为90℃,生长时间为2 h。反应结束后,使用去离子水冲洗样品并 在加热平台上干燥。

#### 2.2 图形化 ZnO 阵列的表征方法

利用光学显微镜 Olympus BX51M 观察喷墨打印图案衬底形貌,使用场发射扫描电子显微镜 Hitachi S3000N、透射电子显微镜 TECNAI G2F20分布检测 FESEM 和 TEM 图像,研究图案化 ZnO 纳米棒形貌。使用 X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪,通过 XRD 测量分析 ZnO 纳米棒的晶体结构和取向。在高真空度 5.0×10<sup>-4</sup> Pa 中测试场发射性能,其中阴极是所制的 3 cm×2 cm 样品,涂有荧光粉的 ITO 玻璃作阳极,两者 之间间距为 0.5 cm,*I-V* 特性曲线由数字万用表(安捷伦)测得。场发射测试系统模型如图 3。



图 3 场发射测试系统示意图 Fig. 3 Schematic diagram of field emission test system

#### 2.3 实验结果与讨论

#### 2.3.1 形貌结构表征

图 4(a)为喷墨打印图案衬底形貌的光学显微镜图像,可见每个圆阵列的直径约 200 μm、阵列间距约 300 μm。通过 FESEM 测量评估了图案化 ZnO 纳米线形态,图 4(b)显示了喷墨打印图案化的基板上生长的 ZnO 纳米棒的 FESEM 图像。由图可知在整个基板表面上密集分布着垂直竖立的 ZnO 纳米棒阵列,生长的纳米棒长度和直径分别在(9.0±1.0) μm 和(150±50) nm 的范围内。



(a) Optical microscope image of inkjet-printed patterned substrate



(b) FESEM image of patterned ZnO nanorod array



(c) FESEM image of ZnO nanorods at magnification

图 4 图形化 ZnO 阵列的形貌表征图像 Fig. 4 Topography characterization images of patterned ZnO array

为了确定晶体结构,XRD采用Co靶辐射(λ<sub>c</sub>=0.1793nm)来表征产品,图5是XRD图。图中可观察到 的所有衍射反射与纯晶态ZnO的六方纤锌矿结构匹配良好,证实了制备的纳米棒晶态良好并具有ZnO的纤 锌矿六方相。在37.2°、40.3°、42.6°处观察到的ZnO纳米棒的(100)、(002)和(101)晶面衍射峰。纤锌矿 (JCPDS卡号80-75)的衍射峰和ZnO(002)的衍射峰远强于其他峰,这表明ZnO纳米棒优先沿C轴生长。图 中还有一些与ITO基底相关的小衍射峰。

为了进一步了解样品不同元素的化学状态,对样品进行了 XPS 分析,得到的 XPS 光谱如图 6。图中的宽



图 5 图形化 ZnO 纳米棒阵列的 XRD 图 Fig. 5 XRD spectra of patterned ZnO nanorod array

范围扫描光谱表明样品由Zn、O组成。高分辨率O1s光谱如图6中插图所示,这条线不是几何对称的,表明薄 膜表面应该含有不同的氧物种。高斯拟合结果表明,O1s线由两个子峰叠加形成,分别位于529.8 eV和531.0 eV。前者归因于氧离子与锌离子结合的信号,而后者被认为来自氧空位信号。Zn窄扫描图显示出在1021.3 和 1044.6 eV处两个强 Zn 信号峰,分别对应于Zn 2p3/2和Zn 2p1/2,这证实了Zn以+2价态存在<sup>[14]</sup>。



图 6 图形化 ZnO 纳米棒的 XPS 能谱 Fig. 6 XPS spectrum of patterned ZnO nanorods

#### 2.3.2 场发射性能分析

在较高的真空度下,场致发射可以用Fowler-Nordheim方程<sup>[15]</sup>来描述:

$$J = \frac{A\beta^2 E^2}{\varphi} \exp\left(-B\frac{\varphi^{3/2}}{\beta E}\right) \tag{1}$$

式中,*J*是场发射电流密度( $\mu$ A/cm<sup>2</sup>);*A*和*B*为功函数相关常量,*A*=1.54×10<sup>-6</sup>(A·eV/V<sup>2</sup>),*B*=-6.83×10<sup>3</sup> (V·eV<sup>-3/2</sup> $\mu$ m<sup>-1</sup>);*E*是阴极表面电场强度(V/ $\mu$ m),指*J*为10 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>时发射表面电场强度;ZnO的功函数 $\varphi$ 为 5.4 eV<sup>[16]</sup>,场增强因子用 $\beta$ 表示。

在 5.0×10<sup>-4</sup> Pa 的真空中测试了不同阵列间距的图形化 ZnO 米棒阵列场发射特性。图 7(a)是阵列直径 约为 200 μm,阵列间距递增的情况下 ZnO 阵列的 *J*-*E* 特性曲线,展示了阵列间距 *d* 分别为 200 μm、400 μm、 600 μm 的样品场发射性能,所有实验结果均为 5 次以上反复测试的平均值。观察发现,随着间距的增加,开启 场强 *E*<sub>on</sub>从 200 μm 时的 2.95 V/μm 降低到 400 μm 时的 0.57 V/μm,并进一步变为 600 μm 时的 2.26 V/μm。通 过测量数据的线性拟合 *F*-N曲线图 7(b)可以计算出场增强因子 β,其随着阵列间距从 200 μm 增加到 600 μm, 先增大后减小。从表1可以看出,当阵列间距 400 μm 时,场发射性能最优,获得最低开启场强约 0.57 V/μm 和最大场发射增强因子约 32 179。测试结果表明,开启场强随着阵列间距的增加而先减小后增大,场增强因



图 7 不同阵列间距的 ZnO 纳米棒的场致发射性能曲线 Fig. 7 The curves of field emission properties of ZnO nanorods with different array spacings

光子学报

表1 不同阵列间距 ZnO 纳米棒的场发射性能			
Table 1 Field emission performance of ZnO nanorods with different array spacings			
Array spacing/µm	Turn-on field/ $(V \cdot \mu m^{-1})$	Field enhancement factor	
200	2.95	8 123	
400	0.57	32 179	
600	2.26	11 128	

子则相反,阵列间距选取适中数值有利于场致发射性能达到最优。这是由于场发射性能主要由材料的形貌、密度、尺寸和结晶情况等因素决定,本文中引起ZnO场发射性能改变的主要因素是密度。当ZnO图形化单元阵列间距为200 µm时,ZnO纳米棒阵列分布太密集,导致场致发射屏蔽效应较大,削弱了场发射性能。同时单元阵列之间的边缘区域场强叠加效应也增大,出现阵列边缘场强特别大,引起场发射电场不均匀。而当阵列间距增大到600 µm,ZnO纳米棒阵列密度分布过于稀疏,导致发射体数量减少,因此样品的开启场强反而增大,场增强因子反而降低。同时,场强边缘叠加效应削弱,电子发射出现空档区,即电场为零的区域,这也引起了场发射电场不均匀。阵列间距选取适中数值400 µm时,电场屏蔽效应小,又有足够数量的发射体发射电子,同时电场叠加效应不明显,因此场发射性能最优。

## 3 结论

本文通过ANSYS模拟计算图形化发射体阵列的电势分布和电子运动轨迹,构建图形化发射体阵列的 有效发射尺寸和阵列密度综合调控模型,从而改善场致发射电子源的场致发射性能。然后,结合喷墨打印 和水热生长技术制备ZnO图形化阵列。场发射测试结果表明,在ZnO阴极阵列有效发射尺寸为200 µm 情 况下,当图形化单元阵列间距为400 µm 时,场发射性能最优,其开启场强为0.57 V /µm,场发射增强因子为 32 179。本方法的成功实施将为研制高性能场致发射电子源奠定技术和理论基础,对柔性电子源制造和大 规模集成具有重要意义,所提出的设计和优化图形化布局的新见解可以用于跨不同学科的印刷图案应用, 具有广泛应用前景。

#### 参考文献

- [1] ZHANG Chi, WU Dajun, TONG Xin, et al. Highly efficient field emission from ZnO nanorods and nanographene hybrids on a macroporous electric conductive network[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(36): 9296–9305.
- [2] YANG Yanning, ZHANG Zhiyong, YAN Junfeng, et al. Field emission characteristics of nanodiamond blended with nanosized zinc oxide[J]. Acta Photonica Sinica, 2015, 44(2): 0216001.
  - 杨延宁,张志勇,闫军锋,等.纳米金刚石掺混纳米氧化锌的场发射特性[J].光子学报,2015,44(2):0216001.
- [3] JACOBS L, BARROO C. Imaging chocolate at the nanoscale using field emission techniques[J]. Applied Surface Science, 2021, 535: 147747.
- [4] ABUBAKAR S, KHALID N, FATIMAH S, et al. Fabrication and characterization of nanostructured zinc oxide on printed microcontact Electrode for Piezoelectric Applications [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 15952–15961.
- [5] LIN Bocheng, KU Chingshun, LEE Hsinyi, et al. Epitaxial growth of ZnO nanorod arrays via a self-assembled microspheres lithography[J]. Applied Surface Science, 2017, 414: 212–217.
- [6] CHALANGAR E, NUR O, WILLANDER M, et al. Synthesis of vertically aligned ZnO nanorods using sol-gel seeding and colloidal lithography patterning[J]. Nanoscale Research Letters, 2021, 16: 46–54.
- [7] PENDYALA N K, MAGDASSI S, ETGAR L. Fabrication of perovskite solar cells with digital control of transparency by inkjet printing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(26): 30524–30532.
- [8] TSANGARIDES C P, MA H B, NATHAN A. ZnO nanowire array growth on precisely controlled patterns of inkjetprinted zinc acetate at low-temperatures[J]. Nanoscale, 2016, 8(22): 11760-11765.
- [9] SONG Jizhong, XUE Ning, ZENG Haibo. ZnO nanowire lines and bundles: Template-deformation-guided alignment for patterned field-electron emitters [J]. Current Applied Physics, 2015, 15(17): 1296–1302.
- [10] GUO Xin, LI Yali, DING Yongqiang, et al. Direct patterned growth of intrinsic/doped vertical graphene nanosheets on stainless steel via heating solid precursor films for field emission[J]. Materials & Design, 2019, 162(15): 293-299.
- [11] KHANEJA M, GHOSH S, GAUTAM S, et al. High field emission current density from patterned carbon nanotube field emitter arrays with random growth[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015,15(5): 3846-3851.
- [12] LV Shasha, LI Zhengcao, LIAO Jiecui, et al. Optimizing field emission properties of the hybrid structures of graphene stretched on patterned and size-controllable SiNWs[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 15035.

- [13] PAUL T, MAITI S, BESRA N, et al. Tailored CsPbX3 nanorods for electron-emission nanodevices[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2(9): 5942-5951.
- [14] CLOTAIRE C C, KOMLA N, ANNA R. Direct holographic patterning of ZnO[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(11): 1787-1792.
- [15] FOWLER R H, NORDHEIM L. Electron emission in intense electric fields [J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1928, 119(781): 173-181.
- [16] UMAR A, ALGARNI H, KIM S H, et al. Time dependent growth of ZnO nanoflowers with enhanced field emission properties[J]. Ceramics International, 2016, 42(11): 13215–13222.

#### **Preparation of ZnO Patterned Array and Its Field Emission Performance**

SUN Lei<sup>1,2</sup>, LIAO Yipeng<sup>3</sup>, ZHU Kunhua<sup>3</sup>, YAN Xin<sup>3</sup>

(1 Fuzhou University Zhicheng College, Fuzhou 350002, China)

(2 Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China,

Fuzhou 350108, China)

(3 School of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The field emission electron source has a wide range of application value in the field of vacuum electronics, and the realization of the uniformity and patterning of the in-situ growth of the emitter material is the key technology. The traditional patterning process is complicated and the pattern has not been carefully designed, resulting in uneven electric field distribution. This paper uses ANSYS Maxwell 16.0 simulation software to study the law of electron motion trajectory, and proposes a new idea of the effective emission size of the graphical emitter array and the cathode structure of the optimal array spacing to improve the field emission performance. The simulation results show that when the array spacing d is 200  $\mu$ m, the electric field distribution in the central area of the patterned array is flat, and the surrounding area of the array rises abruptly. This is mainly due to the fact that the edge part of the array exhibits the characteristics of a needle tip more than the central part of the array. When d is smaller, the field strength of the edge area between the unit arrays is superimposed, and a field strength superimposition area appears. When d slowly increases, the edge superposition effect of the field strength is weakened, and the electric field shielding effect is also weakened. Therefore, when d is larger (400  $\mu$ m), the field strength of the cathode surface tends to be flat, because the edge superposition effect of the field strength and the electric field shielding effect are balanced. However, as d increases to a certain extent, when the array spacing is  $600 \ \mu m$ , the center position of the cell array plane can be relatively far away, the field emission of the cell array is relatively independent, and the electron emission has a neutral area. It can be seen that when d is selected at a moderate value, the superposition effect of the field strength at the edge of the array is weakened, and there will be no blind areas in the surrounding electric field, and the electric field basically achieves a uniform distribution. Subsequently, according to the simulation results, the patterned seed layer is accurately positioned by inkjet printing, and then the ZnO nanorod array is hydrothermally grown. Field emission test results show that as d increases, the turn-on field strength  $E_{\rm on}$  decreases from 2.95 V/µm at 200  $\mu$ m to 0.57 V/ $\mu$ m at 400  $\mu$ m, and further changes to 2.26 V/ $\mu$ m at 600  $\mu$ m. The enhancement factor b increases first and then decreases as d increases from 200 µm to 600 µm. This is consistent with the simulation results, that is, when the effective emission size of the ZnO cathode array is 200  $\mu$ m, when d is 400  $\mu$ m, the field emission performance is optimal, and its turn-on field is 0.57 V/ $\mu$ m, and the field emission enhancement factor is 32 179. Combining the high efficiency of graphic design and inkjet printing, it is expected to realize a high-performance field emission electron source.

**Key words**: Electron source; Field emission; Inkjet printing; ZnO nanorods; Patterned array; Hydrothermal growth

OCIS Codes: 250.1500; 120.2040; 220.4241; 250.1500

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 61904031), the Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China (No. 2021ZR143)