



高熵合金与非晶合金柔性材料

黄浩 张勇

High-entropy alloy and metallic glass flexible materials

HAUNG Hao, ZHANG Yong

引用本文:

黄浩, 张勇. 高熵合金与非晶合金柔性材料[J]. 工程科学学报, 2021, 43(1): 119–128. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.08.31.003

HAUNG Hao, ZHANG Yong. High-entropy alloy and metallic glass flexible materials[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(1): 119–128. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.08.31.003

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.08.31.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

粉末冶金在高熵材料中的应用

Applications of powder metallurgy technology in high-entropy materials

工程科学学报. 2019, 41(12): 1501 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.04.035>

应变调控柔性电子器件磁电性质的研究进展

Effect of strain on the magnetoelectric property of flexible electronics devices

工程科学学报. 2017, 39(12): 1775 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.12.001>

高饱和磁化强度铁基非晶纳米晶软磁合金发展概况

Development of Fe-based amorphous and nanocrystalline alloys with high saturation flux density

工程科学学报. 2018, 40(10): 1158 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.10.002>

铁基非晶合金的辐照性能

Irradiation properties of Fe-based amorphous alloys

工程科学学报. 2017, 39(9): 1372 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.09.010>

高磷硅锰合金还原脱磷实验研究

Experimental research on the dephosphorization of high phosphorus Si–Mn alloy

工程科学学报. 2018, 40(8): 931 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.08.006>

Zr–Cu薄膜生长及力学性能的分子动力学模拟

Molecular dynamic simulations of the growth and mechanical properties of Zr–Cu films

工程科学学报. 2019, 41(4): 497 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.04.010>

高熵合金与非晶合金柔性材料

黄浩¹⁾, 张勇^{1,2,3)}✉

1) 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083 2) 青海大学青海省高性能轻金属合金及深加工工程技术研究中心, 青海省新型轻合金重点实验室, 西宁 810016 3) 北京科技大学顺德研究生院, 佛山 528399

✉通信作者, E-mail: drzhangy@ustb.edu.cn

摘要 高熵合金与非晶合金作为新一代金属材料, 具备许多优异的物理、化学及力学性能, 在柔性电子领域展现出巨大的应用潜力。传统的块体高熵合金与非晶合金虽然性能优异, 但由于材料本身的刚性特点无法满足可变形电子设备的柔性需求, 因此需要通过一定方式如降低维度、设计微结构等赋予其柔性特征。在简述高熵合金柔性纤维的力学性能特点的基础上, 介绍了高熵合金薄膜作为潜在柔性材料的制备方式与结构性能特点, 总结了非晶合金薄膜应用于电子皮肤、柔性电极、微结构制作等柔性电子领域中的最新进展, 最后讨论了现有工作的不足之处并对未来柔性电子的发展前景进行了展望。

关键词 高熵合金纤维; 高熵合金薄膜; 非晶合金; 柔性材料; 柔性电子学

分类号 TG139

High-entropy alloy and metallic glass flexible materials

HAUNG Hao¹⁾, ZHANG Yong^{1,2,3)}✉

1) State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Qinghai Provincial Key Laboratory of New Light Alloys, Qinghai Provincial Engineering Research Center of High Performance Light Metal Alloys and Forming, Qinghai University, Xining 810016, China

3) Shunde Graduate School, University of Science and Technology Beijing, Foshan 528399, China

✉ Corresponding author, E-mail: drzhangy@ustb.edu.cn

ABSTRACT In recent years, smart watches and folding-screen phones have become increasingly popular in the electronic market. This trend signifies that consumers nowadays not only pursue high performance of electronic devices but also demand higher comfort from electronic devices. With the improvement of material properties and progress in microelectronics technology, flexible materials and electronic devices have developed rapidly in recent years, forming a research hotspot in the electronics industry. Flexible electronic devices can achieve different deformation states owing to their small size, deformability, and portability. Unlike traditional electronic devices integrated with rigid materials such as silicon, flexible electronic devices can also undergo various mechanical deformations such as stretching, torsion, bending, and folding during usage, which meets the people's requirements for portable, lightweight, and deformable electronic devices. The unique characteristics of flexible electronic devices and materials will promote the innovative development of electronic skin, smart robots, artificial prostheses, implantable medical diagnosis, flexible displays, and the Internet of Things, which will eventually result in tremendous changes in our daily lives. As a new generation of metal materials, high-entropy alloys and metallic glasses have exhibited excellent physical, chemical, and mechanical properties owing to their unique structural characteristics, which show great potential in flexible electronics applications. However, the rigidity of the material itself cannot meet the requirements of deformable electronic devices. Therefore, it is necessary to realize the desired flexibility in these materials by reducing dimensions and designing microstructures. This paper briefly described the mechanical properties and preparation methods of high-

收稿日期: 2020–08–31

基金项目: 区域联合基金资助项目(2019B1515120020)

entropy fibers and introduced the preparation methods, structural characteristics, and unique properties of high-entropy films as potential flexible materials. Applications of metallic glass in electronic skin, flexible electrodes, and microstructure designing were then summarized. Finally, the shortcomings of the existing work were discussed and the prospects for the development of flexible electronics in the future were presented.

KEY WORDS high-entropy fibers; high-entropy films; metallic glass; flexible materials; flexible electronics

近年来, 折叠屏手机、智能手环等电子设备的横空出世, 代表着未来电子行业的发展将转移至便携化、智能化、柔性化的方向上. 与绝大多数利用刚性材料集成的传统电子器件不同, 柔性电子器件在使用过程中还可进行拉伸、弯折、扭转、折叠等多种机械变形, 而不对设备本身性能造成影响, 满足了消费者在不同状态下的使用需求, 这种独特的性能优势将推动电子皮肤、智能机器人、人造假肢、植入式医疗、柔性显示和物联网等产业的创新发展^[1-3], 并有望于在未来为我们的日常生活带来巨大变革. 然而, 传统的刚性材料由于自身机械性质的限制, 当应变超过弹性极限时会不可避免地产生塑性变形甚至发生不可逆破坏, 无法满足柔性电子设备的使用要求. 因此, 开发新型柔性材料、实现刚性材料的柔性化将会是柔性电子未来的发展重点之一. 目前已有多种材料应用于柔性电子设备的制造中, 如碳纳米管^[4]、石墨烯^[5]、金属纳米线^[6]和聚合物材料^[7], 但这些材料都因可能存在的工艺路线复杂、制造成本高或者性能不足等缺点而限制了实际应用.

高熵合金与非晶合金作为材料领域的研究热点, 因自身复杂的成分组成与独特的结构特点, 展现出优于传统材料的物理、化学、力学性能, 此外, 还可通过一定工艺将高熵合金与非晶合金制成纤维、薄膜等小尺寸、低维度材料, 在柔性电子领域展现出巨大的应用潜力. 本文首先介绍了拉拔法制备高熵合金纤维的基本工艺以及高熵合金纤维的结构与力学性能特点, 并概述了近年来高熵合金纤维的研究成果; 其次针对高熵合金薄膜阐述了其性能与组织相结构的关系等; 然后对非晶合金应用于柔性电子领域的研究成果进行了总结; 最后对高熵合金与非晶合金柔性材料研究的发展趋势进行了展望.

1 高熵合金与非晶合金简介

自 2004 年 Yeh 等^[8]和 Cantor 等^[9]分别提出了高熵合金和多主元合金的概念起, 这种具有独特设计理念的材料就吸引了学者们的广泛关注, 相

较于以一种或两种元素为主要组元的传统合金, 高熵合金通常由四种或四种以上元素以等原子比或非等原子比组成, 具有高的混合熵值, 基于极其复杂的成分组成, 高熵合金表现出远优于传统材料的综合性能, 如高强度、高硬度、高断裂韧性和优异的耐腐蚀性、热稳定性、抗辐照性能等^[10]. 高熵合金倾向于形成简单的无序固溶体结构, 如面心立方(FCC)、体心立方(BCC)及密排六方(HCP)结构, 避免了脆性金属间化合物的形成, 因此高熵合金也具有良好的塑性变形能力, 其中以 CoCrFeNiMn^[11]、Al_{0.3}CoCrFeNi^[12]为代表的部分面心立方结构高熵合金的室温塑性甚至超过 50%. Li 与 Zhang^[13]制备的 Al_{0.3}CoCrFeNi 合金, 在热锻工艺处理后其断裂延伸率可提升至 60% 以上. 因此, 基于高熵合金自身优异的塑性变形能力, 通过一定的成形工艺如轧制、挤压、拉拔等方式将高熵合金制备成薄板、纤维、箔带等, 能大幅降低材料的维度, 使高熵合金在改善性能的同时获得一定的机械柔性. 另一方面, 将高熵合金制成薄膜材料也是降低块体高熵合金维度的一个重要途径, 目前已有多种成熟的制膜工艺可用于制备高质量高熵合金薄膜, 在延续块体高熵合金的优异性能的同时还具有低维度下的尺寸效应与成本优势.

非晶合金是一种原子排布呈长程无序、短程有序的特殊金属材料, 由于在凝固过程中冷速极快, 原子扩散困难, 晶核的长大受到抑制, 最终呈现出玻璃的特性, 因此也称金属玻璃 (Metallic glass). 20 世纪 60 年代, 加州理工学院的 Duwez 团队^[14]采用快速凝固技术制得了第一块真正意义上的非晶合金 (Au₇₅Si₂₅), 此后便掀起了学者们对非晶合金的研究热潮. 随着制备工艺的完善与理论体系研究的不断深入, 目前已开发出多种不同体系的非晶合金, 如 Pd 基、Mg 基、Al 基、Fe 基、Zr 基、La 基、Ti 基、Cu 基等. 通过对非晶合金合理地调控成分、提高凝固时的冷却速度等实现了厘米级块体非晶合金的制备, 在航空航天、生物医疗、微机电系统 (MEMS) 等领域均展现出广泛的应用潜力. 而相较于传统的晶态合金, 由于不存在

位错、晶界等晶体缺陷,非晶合金不仅具有极高的比强度、优异的耐磨、耐腐蚀性以及抗疲劳性能,还表现出良好的电学与磁学性能^[15]。并且由于保留了液态时的无序原子结构,非晶合金的弹性极限可达 2% 以上^[16],远高于绝大多数的晶态合金,使得非晶合金在一定变形范围内具有良好的弹性回复能力,大幅降低了非晶合金在应变状态下产生破坏的可能,在电子皮肤、可拉伸电极等柔性电子器件应用中具有独特的优势。

2 高熵合金纤维

高熵合金纤维的常用制备方法是拉拔法,即将铸态高熵合金经热锻、热旋锻等工艺制成棒状材料,随后再借助拉拔机将棒材通过不同孔径的硬质模具,经多道次的拉拔后直至获得所需尺寸的纤维材料,图 1 给出了拉拔法工艺的示意图,其中 d_0 为棒材拉拔前的初始直径。拉拔法制备的高熵合金纤维通常有着较好的表面质量及尺寸精度,并且由于在拔丝过程中经历了多次变形及退火处理,高熵合金纤维晶粒细化程度较高、位错密度大并且还有纳米级析出相产生,因此高熵合金纤维通常具有较高的机械强度,表 1 列出了近年来文献中报道的高熵合金纤维力学性能研究成果。

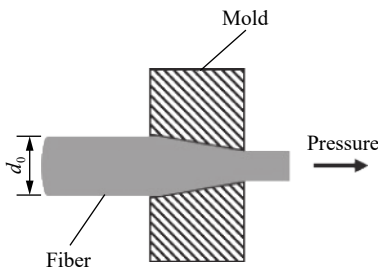


图 1 拉拔法制备纤维示意图

Fig.1 Schematic of fiber preparation by drawing methods

北京科技大学的张勇课题组^[17]采用热旋锻与热拉拔的方法制备了直径从 1 mm 至 3.15 mm 的 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金纤维,相结构分析发现该

高熵合金纤维基体仍主要为 FCC 结构,但由于在加工过程中经历了反复退火处理,晶界处析出了大量富 Al-Ni 的纳米级 B2 相,因此在室温下 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金纤维的屈服强度(σ_s)可达 1136 MPa,抗拉强度(σ_b)可达 1207 MPa,断裂延伸率为 7.8%。当服役环境温度降低时,高熵合金纤维变形机制由室温下的位错滑移转变为形变诱导纳米孪晶,导致纤维强度和塑性进一步提高,在液氮温度(77 K)时其抗拉强度和断裂延伸率分别提高至 1600 MPa 和 17.5%。从图 2(a)中可发现,相较于铸态以及单晶态的 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金,纤维态 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金具有更高的抗拉强度,超过了大多数的块体 FCC 与 HCP 结构高熵合金,甚至优于部分 BCC 结构高熵合金。此外,横向尺寸的骤减还使高熵合金纤维具有很好的柔韧性,如图 2(b)所示,经多次拉拔后制得的毫米级 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金纤维可以轻易地弯折成卷而不发生任何的机械破坏。Liu 等^[19]同样采用热拉拔工艺制备了一种直径为 2 mm 的 CoCrNi 中熵合金丝,在液氮温度下丝材的屈服强度、抗拉强度以及断裂伸长率分别可达到 1.5 GPa、1.8 GPa 和 37.4%,具备优异的加工硬化能力,与传统的珠光体钢丝相比,CoCrNi 中熵合金丝具有更强的工程应用潜力。Cho 等^[22]采用冷拉拔加工工艺制备了具有不同压下比的毫米级 $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{10}\text{Ni}_{30}\text{V}_{10}$ 高熵合金纤维,当压下比为 96% 时,制得的高熵合金纤维直径减小至 1 mm,相较于直径为 4.75 mm 的合金纤维,通过多次拉拔获得的 1 mm 纤维的强度提高至 1.6 GPa,背散射电子衍射 (EBSD) 和透射电镜 (TEM) 分析测试结果表明纤维力学性能的改善主要源于大量纳米孪晶的产生。Kwon 等^[20]采用低温管径轧制法 (CTCR) 研制了一种高强度 CoCrFeMnNi 高熵合金线材,平均抗拉强度可达 1.7 GPa,由于晶格严重畸变导致氢原子扩散缓慢以及缺乏马氏体转变等因素,CoCrFeMnNi 高熵合

表 1 高熵合金纤维力学性能

Table 1 Mechanical properties of high-entropy alloy fiber

Composition	Diameter/mm	σ_s /MPa	σ_b /MPa	Fracture elongation/%	Preparation method	Reference
$\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$	1	1136	1207	7.9	Hot rotary forging + Hot drawing	[17]
CoCrFeNi	1	1100	1100	12.6	Hot forging + Cold drawing	[18]
CoCrNi	2	1100	1220	24.5	Hot rotary forging + Hot drawing	[19]
CoCrFeMnNi	2.5	1540	1710	10	Hot forging + CTCR	[20]
CoCrFeMnNi	8	1300	1300	6	Cold drawing	[21]
$\text{Co}_{10}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{10}\text{Ni}_{30}\text{V}_{10}$	1	1600	1600	2.4	Cold drawing	[22]

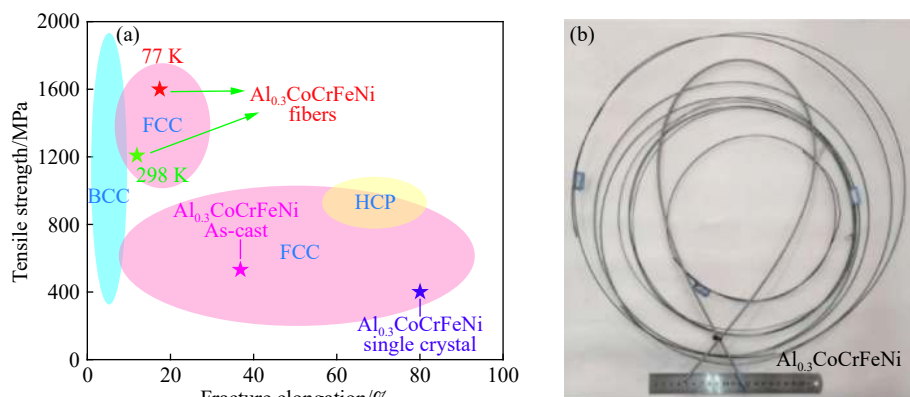


图2 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金纤维。(a)力学性能; (b)宏观视图^[17]

Fig.2 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy fibers: (a) tensile strength and ductility; (b) macroscopic views^[17]

金丝材还表现出良好的抗氢脆能力。

3 高熵合金薄膜

作为高熵合金发展的一个重要分支,高熵合金薄膜在降低维度的同时延续了块体高熵合金的特点,表现出了优于传统合金薄膜的综合性能,如高硬度、优异的耐磨与耐腐蚀性、良好的热稳定性等,在太阳能光热转化、刀具耐磨涂层、耐腐蚀防护以及扩散阻挡层等领域展现了深远的发展前景。

3.1 工艺参数与相结构

随着学者们对高熵合金薄膜研究的不断深入,目前已有多种成膜技术被证明可用于制备高质量的高熵合金薄膜或涂层,包括磁控溅射法^[23-24]、激光熔覆法^[25-26]、热喷涂法^[27]和电化学沉积法^[28]等。其中磁控溅射法因沉积速度快、成膜质量高、膜厚易于控制且可在沉积过程中加入反应活性气体(如 N_2 、 O_2)等优势成为了高熵合金薄膜制备最常用的方式之一。

块体高熵合金在凝固时通常形成单相固溶体结构,而对于高熵合金薄膜而言,除了形成简单的固溶体结构外,还倾向于形成非晶态结构。这种非晶态结构的形成与合金体系的高混合熵以及组成元素间大的原子尺寸差有关,高的混合熵增强了薄膜中各元素之间的互溶,而大的原子尺寸差导致了严重的晶格畸变,有利于非晶相结构的形成。另一方面,溅射过程中靶材内各元素在高速 Ar 等离子体的轰击下被激发成粒子态,在外加电场作用下飞向基底直接由粒子态转变为固态,整个转变过程中冷速非常快(约 $10^9 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$),因此沉积粒子在尚未结成晶粒时便达到了最终状态,基于这种“快淬效应”,高熵合金薄膜也易形成非晶态结构。

Xing 等^[29]将 Cr , Fe , V 元素与 Ta , W 元素分别制备成两个独立的靶材,采用双靶共溅射的技术制备了伪二元的高熵合金薄膜,当 Ta , W 两种元素含量较低的时候,薄膜呈现非晶态结构,而随着 Ta , W 两种元素含量的增加,薄膜相结构逐渐由非晶态结构向 BCC 结构转变,计算结果表明 Ta , W 两种元素含量的增加将使体系原子半径差 δ 不断增大。Braeckman 与 Depla^[30]研究了 Nb 含量变化对 $\text{Nb}_x\text{CoCrCuFeNi}$ 薄膜的相结构的影响,如图 3 所示,图中的 a-SiO_2 是指 Si 基片表面形成的二氧化硅产生的非晶衍射峰。随着 Nb 含量的增加,薄膜从 FCC 结构向非晶态结构转变,这种变化可能与组成元素中 Nb 的原子半径最大有关。

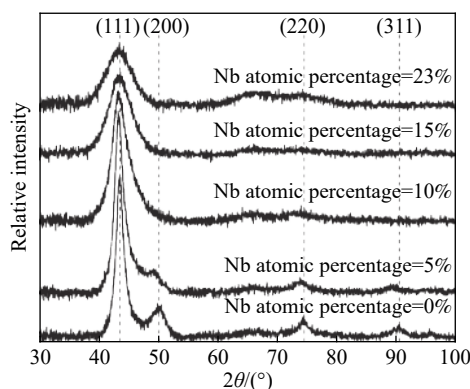


图3 不同 Nb 含量 $\text{Nb}_x\text{CoCrCuFeNi}$ 薄膜的 XRD 图谱^[30]

Fig.3 XRD patterns of the $\text{Nb}_x\text{CoCrCuFeNi}$ films with different Nb atomic percentages^[30]

沉积时的工艺参数对高熵合金薄膜相结构形成也会产生重要的影响。闫薛卉与张勇^[31]在综述文章中详细介绍了工作气氛、基底偏压、衬底温度等因素对磁控溅射制备高熵合金薄膜相结构的影响。例如,溅射时 N_2 流量的增加会促进金属元素与氮元素在沉积时的结合倾向,在薄膜内形成

大量 FCC 结构的二元氮化物(如 TiN、VN、CrN、ZrN、HfN 等), 导致高熵合金薄膜由非晶态结构向固溶体结构转变, 并且氮原子在一定程度上也会影响合金元素的扩散以及晶粒的长大; 基底偏压主要影响薄膜最终的质量, 通过在等离子体与基底间设置一定大小的偏置电压, 使部分离子在电场作用下冲击基底, 进而提高沉积原子的扩散能力, 以改善薄膜的致密度与成膜质量, 而低的基底偏压则使高熵合金薄膜倾向于形成非晶相结构; 升高基底温度能够提高原子对基底的吸附能力以及原子间的扩散速率, 促进沉积薄膜的晶粒长大. 通过合理的控制工艺参数, 利用磁控溅射等薄膜沉积技术获得的高熵合金薄膜甚至可达到纳米级厚度, 低维度的特点使得薄膜材料能够在有限的空间内发挥自己的性能, 在薄、轻、便携式电子设备乃至精度要求更高的微电子领域中的应用成为可能, 并且相较于块体材料, 小尺寸的薄膜材料在制造成本上也具有很大优势.

3.2 性能特点

维度降低激活的尺寸效应使高熵合金薄膜在某些性能上优于块体高熵合金. 除了由于厚度减小导致薄膜内形成大量纳米级晶粒外, 部分体系高熵合金在沉积过程中因冷却速度快还易于形成非晶态结构, 因此高熵合金薄膜也表现出远超传统薄膜的高硬度与弹性模量. Cai 等^[32] 制备了一种具有 FCC/BCC 双相结构的高熵合金薄膜, 薄膜由均匀细小的等轴晶组成, 晶粒平均尺寸约为 40 nm, 薄膜硬度高达 10.4 GPa, 相较于单相 FCC 高熵合金薄膜, 双相高熵合金薄膜具有更高的硬度. Fang 等^[33] 采用共溅射的方法制备了 CoCrFeMnNiV_x 高熵合金薄膜, 研究了 V 含量的变化对 CoCrFeMnNiV_x 高熵合金薄膜力学性能的影响, 结果表明随着 V 含量的增加, 薄膜相结构由 FCC 结构向非晶相结构转变, 薄膜的硬度也由 6.8 GPa 提升至 8.7 GPa. 此外, 在某些高熵合金薄膜体系中, 随着氮元素的加入形成高熵合金氮化膜, 还可使硬度进一步提升, Cui 等^[34] 采用反应磁控溅射制备了 AlCrTiZrHf 高熵合金薄膜, 在无氮气环境下薄膜呈非晶态结构, 硬度和弹性模量分别为 17.9 GPa 和 262.3 GPa, 随氮气流量的增加使得高熵合金氮化膜由非晶态结构向 FCC 结构转变, 由于氮化物的形成以及各元素的固溶强化效果, $(\text{AlCrTiZrHf})\text{N}$ 薄膜的硬度与弹性模量明显提高, 当 $\text{N}_2 : \text{Ar}$ 流量比为 5 : 4 时, 高熵合金氮化膜的硬度和弹性模量分别提升至 33.1 GPa 和 347.3 GPa.

由于高熵合金自身的“高熵效应”和沉积过程中“快速淬火效应”的共同作用, 高熵合金薄膜倾向于形成单一的固溶体相或非晶相, 减少了晶界的数量, 因此具有比传统合金薄膜更均匀的微观结构, 在腐蚀介质中能更稳定的存在, 并且部分组成元素如 Co、Cr、Ni、Cu 的加入还可以在薄膜表面形成一层致密保护膜, 防止了腐蚀液对基体的直接侵蚀, 因此高熵合金薄膜表现出优异的耐蚀性, 甚至超过了传统的不锈钢. Ye 等^[35] 研究了 CrMnFeCoNi 涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液与浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液中的腐蚀行为, 结果表明该涂层耐蚀性优于 A36 钢基体, 极化电流甚至低于 304 不锈钢, EIS 图与拟合参数结合表明 CrMnFeCoNi 涂层在浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中形成了自发保护膜. Qiu^[36] 采用激光熔覆法在 Q235 钢表面制备了 $\text{Al}_2\text{CoCrCuFeNiTi}_x$ 高熵合金涂层, 与 Q235 钢相比, $\text{Al}_2\text{CoCrCuFeNiTi}_x$ 高熵合金涂层在浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中的腐蚀电流密度明显下降, 极化测试表明涂层在浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液和质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中均未出现点蚀现象.

高熵合金组成组元数多, 体系混合熵值高, 元素扩散缓慢, 使得高熵合金薄膜具有优异的耐高温性能, 特别是对于组成中含有难熔元素(如 W、Mo、Nb、V)的高熵合金而言, 即便在较高温度下也能保持良好的相结构稳定性以及力学性能. Chen 等^[37] 采用磁控溅射工艺在 304 不锈钢基体上沉积了 VNbMoTaW 高熵合金薄膜, 并研究了其在不同温度下的氧化行为与电导率变化, 如图 4 所示, 薄膜在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化 1 h 后仍保持了 BCC 相结构, 仅部分转变为非晶态, 当氧化温度超过 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 薄膜表面转化为难熔金属氧化物, 薄膜电阻率也随氧化温度的升高而增大. Feng 等^[38] 对 TaNbTiW 薄膜在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行了 90 min 的真空退火处理, XRD 衍射图谱表明高温处理后薄膜的相结构没有发生明显改变, 保持了初始状态的 BCC 结构, 当退火温度升高至 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 后, 仅有部分的氧化物形成.

高熵合金还具有良好的抗辐照能力, 在一定的辐照条件下能保持良好的相稳定性与低的辐照肿胀率, 将高熵合金薄膜与核反应堆包壳相结合, 能有效地降低核燃料对包壳层的辐照损伤, 提高核反应堆包壳的服役寿命, 可作为未来先进核反应堆结构材料的良好候选之一. Pu 等^[39] 研究了超细纳米晶 $\text{Al}_{1.5}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金薄膜在 He^+ 辐照

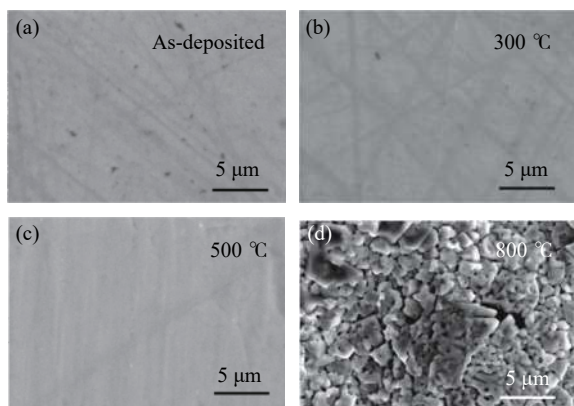


图4 VNbMoTaW 高熵合金薄膜在不同温度氧化 1 h 后的表面形貌。(a)初始沉积状态; (b)300 °C; (c)500 °C; (d)800 °C^[37]

Fig.4 Surface micrographs of VNbMoTaW HEA films after oxidation at different temperatures for 1 h: (a) As-deposited; (b) 300 °C; (c) 500 °C; (d) 800 °C^[37]

下的缺陷演化行为,结果表明在 60 keV 的 He^+ 辐照条件下,由于缺陷下沉效应,He 团簇优先聚集在纳米晶晶界处,当 He 团簇的原子百分比达到 8.50% 的峰值时,薄膜内部未发现有气泡形成,通过抑制辐照损伤的积累,部分晶粒保持了自身的稳定性和完整性,并且薄膜中形成的超细纳米晶结构减小了 He 团簇的尺寸,也进一步提高了高熵合金薄膜的抗辐照肿胀能力. El-Atwani 等^[40] 采用磁控溅射技术制备了四元系 WTaCrV 高熵合金薄膜,并对辐照前后高熵合金薄膜的相结构进行了表征,初始状态的薄膜呈现单相 BCC 结构,约 70% 的晶粒尺寸为纳米级 (≤ 100 nm),在室温和 1073 K 的温度条件下对 WTaCrV 高熵合金薄膜进行 1 MeV 原位 Kr^{+2} 离子辐照试验,微结构分析显示薄膜内并没有辐照引起的位错环产生,具有良好的结构稳定性.

4 非晶合金柔性电子学

由于独特的无序原子结构,非晶合金具有许多特殊的性能,如超高的弹性极限、低的电阻温度系数和良好的压阻特性,其中高的弹性极限使非晶合金在承受一定变形后发生可逆的动态回复,低的电阻温度系数能有效地消除材料由于环境温度变化带来的热漂移现象,获得一个较宽的工作温度区间,而压阻效应使非晶合金的电阻随应变大小呈线性变化,这些特点契合柔性材料的性能要求,因此非晶合金在柔性电子器件中展现了初步的应用潜力.

4.1 传感器 (电子皮肤)

皮肤是人体最大的器官,由无数细微的传感

神经组成,并通过这些传感神经将感受到的各种外界刺激传递给大脑.可穿戴的传感器在使用时与皮肤表面保持共形接触,在不影响日常活动的情况下可对人体的脉搏、心跳、血压、呼吸速率等生理信号进行跟踪监测,不仅能让人们实时地了解自身的身体健康状况,对于医学上实现疾病的预防与诊断也具有重要意义^[41].目前常见的非晶电子皮肤主要利用材料的压阻效应^[42],以几何敏感参数电阻 R 的变化来衡量外加应变的大小,灵敏度系数 GF (Gauge factor) 是一个用以描述传感器对外界应变敏感程度的参数.压阻式传感器具有灵敏度高、结构简单、数据收集容易等优点,也是目前研究最多的一种应变传感器类型.

Xian 等^[43] 在聚碳酸酯衬底上制备的 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 非晶合金电子皮肤具有很高的弹性极限,能够对手指不同程度的弯折进行测量,如图 5(a) 所示,图中 R_0 为薄膜的初始电阻, ΔR 为薄膜在变形过程中电阻的变化量, $\Delta R/R_0$ 代表了薄膜电阻的相对变化率,该数值越大说明手指弯折程度越大,图 5(b) 显示了该电子皮肤的光学照片,从图中可以看出非晶电子皮肤能够很容易地发生弯折而不产生明显破坏.此外,通过改变沉积参数降低非晶薄膜的厚度,电子皮肤的透明度不断提高,当膜厚降低至 10 nm 时,电子皮肤几乎变得完全透明,从某种意义上而言更加接近“皮肤”的概念. Jung 等^[44] 在柔性聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 衬底上制备了 $\text{Fe}_{33}\text{Zr}_{67}$ 非晶薄膜并制作了一种可伸缩的多功能电子皮肤传感器,可用于对压力、温度、声音等多种物理信号进行检测,即便在拉伸或弯曲等外力作用下传感器也能保持性能的稳定,这种多功能传感器可应用于穿戴式的医疗设备或电子皮肤中,对人体的多种生理信号进行实时监控. Cho 等^[45] 采用直流磁控溅射技术将非晶薄膜沉积在聚酰亚胺 (PI) 衬底上,制备了一种基于 Zr 基非晶薄膜的应变传感器,在外加的弯曲应变下传感器电阻呈线性变化的趋势,灵敏度系数 GF 为 1.1,在循环弯折 100 次后传感器的电阻变化率保持恒定值,表现出长期使用的稳定性与可靠性. Toan 等^[46] 还报道了一种 Pd 基非晶薄膜的微型压力传感器,采用磁控溅射制备的 $\text{Pd}_{66}\text{Cu}_4\text{Si}_{30}$ 非晶薄膜厚度约为 50 nm,具有极低的电阻温度系数 ($9.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$),低的电阻温度系数使传感器在不同温度下均可保持测量的稳定性.

磁致伸缩是指材料在外加磁场的作用下产生弹性应变,从而引起尺寸变化的特殊物理现象,这

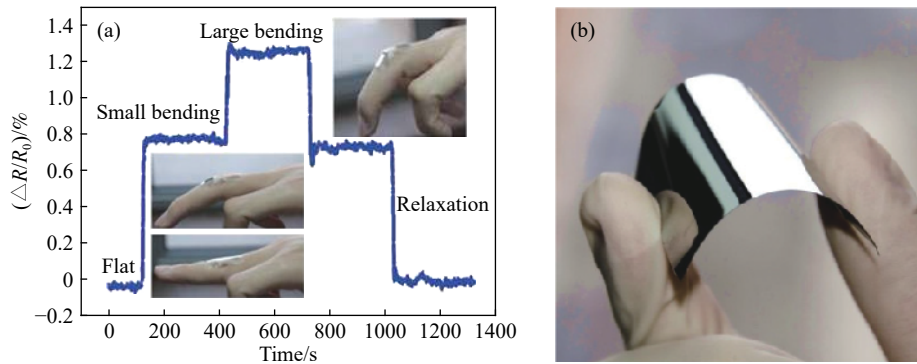


图5 Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ 非晶合金电子皮肤。(a)监测手指弯曲;(b)电子皮肤照片^[43]

Fig.5 Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ metallic-glass electronic skin: (a) monitor movements of bending of fingers; (b) image of the electronic skin^[43]

种特殊现象可用于构建谐振平台,作为传感器的基础部件。Li等^[47]采用电化学沉积方法制备了Fe₈₀B₂₀非晶合金薄膜并设计了一种可用于检测病原体的生物传感器,该生物传感器主要由非晶谐振器以及包覆在谐振器表面的可与病原体特异性结合的生物分子识别元件构成,在交变磁场作用下谐振器发生相应的形状变化,从而产生具有特定谐振频率的机械振动,传感器一旦接触到目标病原体,生物分子识别元件会与目标病原体结合,使谐振器质量增加,从而导致传感器谐振频率降低。因此,可以通过监测传感器共振频率的变化来判断目标病原体的存在,对液体中沙门氏菌的检测结果表明该生物传感器的检出限高于每毫升50菌落形成单位,可用于检测食品中的病原体。

4.2 柔性电极

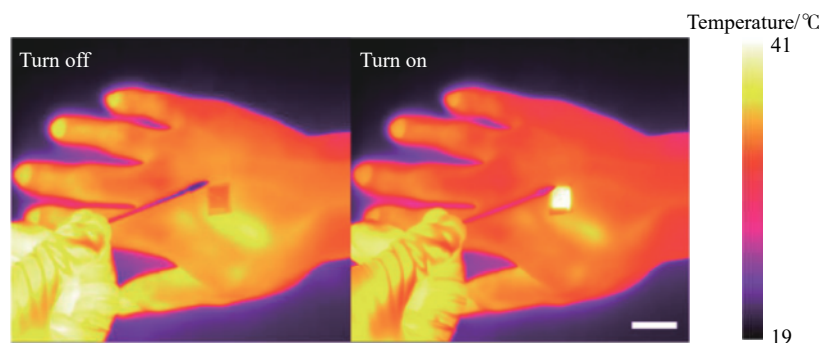
电极是大多数电子设备的基本组成元件之一,起着连接功能元件、构建导电通路的重要作用,因此开发可拉伸电极材料是实现电子器件柔性化的关键。氧化铟锡(ITO)是一种广泛应用于光电领域的电极材料,具有优异的光学与电学性能,采用常规直流磁控溅射在玻璃基板上沉积的ITO薄膜透光率超过了90%,平均板电阻约为15 Ω·sq⁻¹,是液晶显示器中最常用的透明电极之一^[48]。但ITO电极的机械强度不高,在弯曲、拉伸等变形状态下易产生微裂纹,导致电导率骤降,这个缺点使ITO透明电极难以适应未来的柔性电子产品的发展。非晶合金薄膜具有优异的弹性变形能力与疲劳性能,在多次变形后仍能保持结构与性能的完整性,因此将非晶合金薄膜应用于柔性电极的构建,用以承受外部载荷,可保证电极结构的完整性与性能的稳定。

Lin等^[49]将二元ZrCu非晶薄膜引入聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/ITO电极制备了一种多层

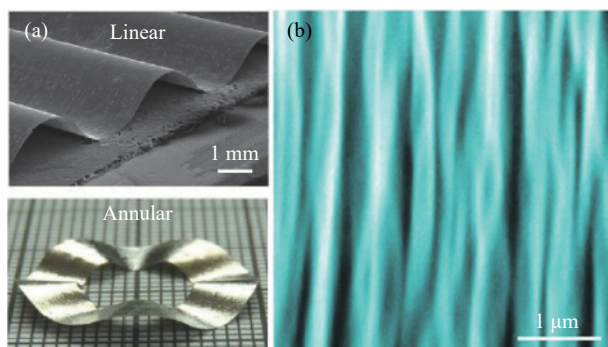
PET/ZrCu/ITO电极,纳米级厚度的ZrCu非晶薄膜在复合电极中起着过渡层的作用,保证了电极的连续性与平整性,显著减少了长期服役下微裂纹的形成。疲劳测试结果表明该非晶复合电极在多次弯曲变形后电阻变化率小于0.4,优于的传统的ITO电极。Lee等^[50]还展示了一种由具有纳米结构的CuZr非晶薄膜与银纳米线复合而成的可伸缩透明电极,低的板电阻(3 Ω·sq⁻¹)以及可见光区内高的透光率(91.1%)使其适用于可穿戴的电子设备中,其中非晶薄膜为电极提供了良好的机械稳定性,能够有效地减少肢体活动对可穿戴电子设备造成的损伤。随后作者利用该透明电极制备了一种新型的透明超级电容器,可通过无线传输的方式进行充电,而储存的能量又可借由天线以热量的形式释放出来,这种极薄且具有一定柔性的透明超级电容器可贴附在皮肤上,作为穿戴式的热疗贴片用以测量血液流动及皮肤含水量(如图6)。Qin等^[51]通过对Ni₄₀Zr₂₀Ti₄₀非晶箔带去合金化制备了一种具有三明治结构的柔性非晶复合电极,并将其应用于超级电容器的制备,由该复合电极组装而成的绳状柔性超级电容器在电流密度为1 A·cm⁻³时体积电容量为778 F·cm⁻³,表现出高的电容量,并且在承受0°~180°弯曲后电容量不发生显著变化,其中具有高延展性与高弹性的非晶箔带作为支撑保证了复合电极优异的灵活性。

4.3 微结构设计

在微机电系统中通常存在着许多具有特殊三维结构或者表面结构的微纳米零部件,对系统的功能实现起着至关重要的作用,传统的半导体材料加工需借助光刻或者化学刻蚀等方法,这类方法通常比较繁琐,且制造成本非常昂贵,因此开发工艺简单、成本低的非晶薄膜微结构设计方法势在必行。

图 6 热贴片在打开/关闭时的红外图像^[50]Fig.6 IR image of the heat patch with the switch turned on/off^[50]

Panagiotopoulos 等^[52]采用热弹性加工(TEP)的方法将 20 μm 厚的 Fe 基非晶箔带制备成两种不同形状的非晶波形弹簧(图 7(a)),在一定载荷下可以发生可逆的变形与回复,并且具有数千次的抗疲劳性能,可逆的弹性主要来自于非晶合金本身高弹性极限以及波形结构的变化.通过改变非晶箔带的几何形状,可在提高非晶箔带承载能力的同时避免其脆性断裂,相较于传统的以晶态金属材料制成的弹簧,非晶波形弹簧的体积减小了 1~2 个数量级且具有更轻的质量,因此在微电子系统的某些部件如传感器、执行器中有着巨大的应用潜力.

图 7 非晶合金的微结构设计。(a)非晶弹簧^[52];(b)褶皱结构^[53]Fig.7 Microstructure design of metallic glass: (a) wave springs^[52]; (b) wrinkle structure^[53]

Xian 等^[53]在非晶薄膜表面设计出呈褶皱状的结构,如图 7(b)所示,这种特殊结构赋予非晶薄膜优异的可变形能力,甚至可拉伸至 100% 应

变,通过控制薄膜厚度及预应变大小等参数,制备的褶皱结构特征长度从几微米至几百纳米不等,且具有高度的可控性,表面微结构的变化同时还使薄膜的部分物理性质如透光率、表面润湿性发生了改变.薄膜表面的褶皱结构可以通过一种简单的衬底预应变方法来实现,这种方法具有广泛的兼容性,已经在包括无机半导体^[54]、金属薄膜^[55]和石墨烯^[56]等刚性材料的柔性化中得到了应用.衬底预应变方法的具体步骤如图 8 所示,首先准备一块可拉伸变形的弹性衬底(如 PDMS),在外力的作用下对弹性衬底预先施加一定的单轴拉伸应变,使原长为 L_0 的弹性沉积拉伸至长度为 L ,随后在保持拉伸状态的衬底上沉积薄膜,当薄膜沉积结束后再释放预应变,此时弹性衬底将自发回弹带动薄膜收缩形成有序的褶皱结构.褶皱结构主要通过改变自身的波长与振幅来适应不同程度的应变,利用结构形态的变化以避免材料本身的直接变形.

5 结论与展望

伴随着制造水平的进步与消费水平的提高,人们对日常使用的电子设备提出了更高的要求,柔性电子设备在满足常规电子设备使用性能的基础上还具有便携化、智能化、柔性化的特点,符合未来大众的消费观念,因此柔性电子产业势必会成为未来一个极具发展潜力的市场.而材料作为电子设备发展的基础框架,决定了电子设备的性能

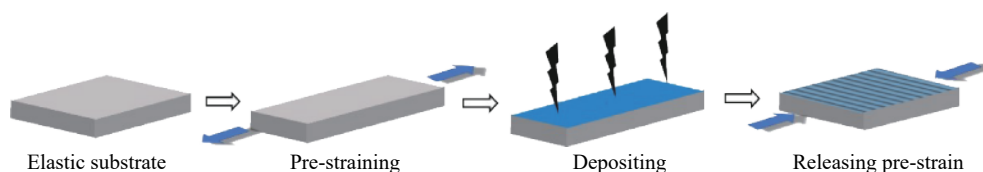


图 8 褶皱结构制备示意图

Fig.8 Schematic of wrinkle structure fabrication

优劣, 因此要实现柔性电子设备的实际应用关键之一在于新型柔性材料的研发上。高熵合金一直是材料领域研究的热点, 传统方法获得的块体高熵合金虽然具有独特的综合性能优势, 但却无法满足作为柔性材料的可变形要求, 通过一定的工艺技术制备的高熵合金纤维或高熵合金薄膜已被证明表现出不亚于块体高熵合金的性能, 并能够有效降低材料尺寸, 赋予材料良好的机械灵活性, 是潜在的柔性电子候选材料。非晶合金具有高的弹性极限、优异的力学及物理性能, 因此也被应用于柔性电子器件的构建中, 在可穿戴式的电子皮肤传感器、柔性导电电极、柔性超级电容器等方面已有出色表现, 还可通过一定的几何结构设计如弹簧结构、褶皱结构等进一步改善其机械柔性。

虽然高熵合金与非晶合金均展现出在柔性电子领域的巨大应用前景, 但目前关于高熵合金和非晶合金柔性材料的研究仍处在初级阶段, 研究成果相对较少, 仍需针对柔性电子领域的需求对高熵合金与非晶合金应用于柔性材料做进一步研究。柔性电子产业涉及物理、化学、微电子学、材料学及计算机科学等学科领域, 离不开多学科综合的努力, 尽管存在诸多挑战, 但仍亟待学者对高熵合金与非晶合金在柔性电子领域的应用做更加系统的研究。

参 考 文 献

- [1] Almuslem A S, Shaikh S F, Hussain M M. Flexible and stretchable electronics for harsh-environmental applications. *Adv Mater Technol*, 2019, 4(9): 1900145
- [2] Wang S H, Xu J, Wang W C, et al. Skin electronics from scalable fabrication of an intrinsically stretchable transistor array. *Nature*, 2018, 555(7694): 83
- [3] Quintero A V, Verplancke R, De Smet H, et al. Stretchable electronic platform for soft and smart contact lens applications. *Adv Mater Technol*, 2017, 2(8): 1700073
- [4] Cai L, Song L, Luan P S, et al. Super-stretchable, transparent carbon nanotube-based capacitive strain sensors for human motion detection. *Sci Rep*, 2013, 3: 3048
- [5] Jang H, Park Y J, Chen X, et al. Graphene-based flexible and stretchable electronics. *Adv Mater*, 2016, 28(22): 4184
- [6] Kumar D, Stoichkov V, Brousseau E, et al. High performing AgNW transparent conducting electrodes with a sheet resistance of 2.5- Ω Sq⁻¹ based upon a roll-to-roll compatible post-processing technique. *Nanoscale*, 2019, 11(12): 5760
- [7] Fan X, Nie W Y, Tsai H, et al. PEDOT: PSS for flexible and stretchable electronics: modifications, strategies, and applications. *Adv Sci*, 2019, 6(19): 1900813
- [8] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv Eng Mater*, 2004, 6(5): 299
- [9] Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater Sci Eng A*, 2004, 375-377: 213
- [10] Zhang W R, Liaw P K, Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys. *Sci China-Mater*, 2018, 61(1): 2
- [11] Salishchev G A, Tikhonovsky M A, Shaysultanov D G, et al. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system. *J Alloys Compd*, 2014, 591: 11
- [12] Ma S G, Zhang S F, Qiao J W, et al. Superior high tensile elongation of a single-crystal CoCrFeNiAl_{0.3} high-entropy alloy by Bridgman solidification. *Intermetallics*, 2014, 54: 104
- [13] Li D Y, Zhang Y. The ultrahigh charpy impact toughness of forged Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures. *Intermetallics*, 2016, 70: 24
- [14] Klement W, Willens R H, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature*, 1960, 187(4740): 869
- [15] Hui X D, Lv K, Si J J, et al. Development of Fe-based amorphous and nanocrystalline alloys with high saturation flux density. *Chin J Eng*, 2018, 40(10): 1158
(惠希东, 吕旷, 斯佳佳, 等. 高饱和磁化强度铁基非晶纳米晶软磁合金发展概况. 工程科学学报, 2018, 40(10): 1158)
- [16] Tian L, Cheng Y Q, Shan Z W, et al. Approaching the ideal elastic limit of metallic glasses. *Nat Commun*, 2012, 3: 609
- [17] Li D Y, Li C X, Feng T, et al. High-entropy Al_{0.3}CoCrFeNi alloy fibers with high tensile strength and ductility at ambient and cryogenic temperatures. *Acta Mater*, 2017, 123: 285
- [18] Huo W Y, Fang F, Zhou H, et al. Remarkable strength of CoCrFeNi high-entropy alloy wires at cryogenic and elevated temperatures. *Scripta Mater*, 2017, 141: 125
- [19] Liu J P, Chen J X, Liu T W, et al. Superior strength-ductility CoCrNi medium-entropy alloy wire. *Scripta Mater*, 2020, 181: 19
- [20] Kwon Y J, Won J W, Park S H, et al. Ultrahigh-strength CoCrFeMnNi high-entropy alloy wire rod with excellent resistance to hydrogen embrittlement. *Mater Sci Eng A*, 2018, 732: 105
- [21] Ma X G, Chen J, Wang X H, et al. Microstructure and mechanical properties of cold drawing CoCrFeMnNi high entropy alloy. *J Alloys Compd*, 2019, 795: 45
- [22] Cho H S, Bae S J, Na Y S, et al. Influence of reduction ratio on the microstructural evolution and subsequent mechanical properties of cold-drawn Co₁₀Cr₁₅Fe₂₅Mn₁₀Ni₃₀V₁₀ high entropy alloy wires. *J Alloys Compd*, 2020, 821: 153526
- [23] Braeckman B R, Boydens F, Hidalgo H, et al. High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets. *Thin Solid Films*, 2015, 580: 71
- [24] Liao W B, Zhang H T, Liu Z Y, et al. High strength and deformation mechanisms of Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy thin films fabricated by magnetron sputtering. *Entropy*, 2019, 21(2):

- 146
- [25] Zhang M N, Zhou X L, Yu X N, et al. Synthesis and characterization of refractory TiZrNbWMo high-entropy alloy coating by laser cladding. *Surf Coat Technol*, 2017, 311: 321
- [26] Yue T M, Xie H, Lin X, et al. Solidification behaviour in laser cladding of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy on magnesium substrates. *J Alloys Compd*, 2014, 587: 588
- [27] Hsu W L, Yang Y C, Chen C Y, et al. Thermal sprayed high-entropy NiCo_{0.6}Fe_{0.2}Cr_{1.5}SiAlTi_{0.2} coating with improved mechanical properties and oxidation resistance. *Intermetallics*, 2017, 89: 105
- [28] Soare V, Burada M, Constantin I, et al. Electrochemical deposition and microstructural characterization of AlCrFeMnNi and AlCrCuFeMnNi high entropy alloy thin films. *Appl Surf Sci*, 2015, 358: 533
- [29] Xing Q W, Ma J, Wang C, et al. High-throughput screening solar-thermal conversion films in a pseudobinary (Cr, Fe, V)-(Ta, W) system. *ACS Comb Sci*, 2018, 20(11): 602
- [30] Braeckman B R, Depla D. Structure formation and properties of sputter deposited Nb_x-CoCrCuFeNi high entropy alloy thin films. *J Alloys Compd*, 2015, 646: 810
- [31] Yan X H, Zhang Y. High-entropy films and compositional gradient materials. *Surf Technol*, 2019, 48(6): 98
(闫薛卉, 张勇. 高熵薄膜和成分梯度材料. 表面技术, 2019, 48(6): 98)
- [32] Cai Y P, Wang G J, Ma Y J, et al. High hardness dual-phase high entropy alloy thin films produced by interface alloying. *Scripta Mater*, 2019, 162: 281
- [33] Fang S, Wang C, Li C L, et al. Microstructures and mechanical properties of CoCrFeMnNiV_x high entropy alloy films. *J Alloys Compd*, 2020, 820: 153388
- [34] Cui P P, Li W, Liu P, et al. Effects of nitrogen content on microstructures and mechanical properties of (AlCrTiZrHf)N high-entropy alloy nitride films. *J Alloys Compd*, 2020, 834: 155063
- [35] Ye Q F, Feng K, Li Z G, et al. Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating. *Appl Surf Sci*, 2017, 396: 1420
- [36] Qiu X W. Microstructure, hardness and corrosion resistance of Al₂CoCrCuFeNiTi_x high-entropy alloy coatings prepared by rapid solidification. *J Alloys Compd*, 2018, 735: 359
- [37] Chen Y Y, Hung S B, Wang C J, et al. High temperature electrical properties and oxidation resistance of V-Nb-Mo-Ta-W high entropy alloy thin films. *Surf Coat Technol*, 2019, 375: 854
- [38] Feng X G, Tang G Z, Gu L, et al. Preparation and characterization of TaNbTiW multi-element alloy films. *Appl Surf Sci*, 2012, 261: 447
- [39] Pu G, Lin L W, Ang R, et al. Outstanding radiation tolerance and mechanical behavior in ultra-fine nanocrystalline Al_{1.5}CoCrFeNi high entropy alloy films under He ion irradiation. *Appl Surf Sci*, 2020, 516: 146129
- [40] El-Atwani O, Li N, Li M, et al. Outstanding radiation resistance of tungsten-based high-entropy alloys. *Sci Adv*, 2019, 5(3): eaav2002
- [41] Amjadi M, Kyung K U, Park I, et al. Stretchable, skin-mountable, and wearable strain sensors and their potential applications: a review. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(11): 1678
- [42] Yi J, Bai H Y, Zhao D Q, et al. Piezoresistance effect of metallic glassy fibers. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(24): 241917
- [43] Xian H J, Cao C R, Shi J A, et al. Flexible strain sensors with high performance based on metallic glass thin film. *Appl Phys Lett*, 2017, 111(12): 121906
- [44] Jung M, Lee E, Kim D, et al. Amorphous FeZr metal for multi-functional sensor in electronic skin. *npj Flexible Electron*, 2019, 3: 8
- [45] Cho J S, Jang W, Park K H, et al. Metallic amorphous alloy for long-term stable electrodes in organic sensors and photovoltaics. *Org Electron*, 2020, 84: 105811
- [46] Van Toan N, Tuoi T T K, Tsai Y C, et al. Micro-fabricated pressure sensor using 50 nm-thick of Pd-based metallic glass freestanding membrane. *Sci Rep*, 2020, 10: 10108
- [47] Li S Q, Horikawa S, Park M K, et al. Amorphous metallic glass biosensors. *Intermetallics*, 2012, 30: 80
- [48] Betz U, Olsson M K, Marthy J, et al. Thin films engineering of indium tin oxide: large area flat panel displays application. *Surf Coat Technol*, 2006, 200(20-21): 5751
- [49] Lin H K, Chiu S M, Cho T P, et al. Improved bending fatigue behavior of flexible PET/ITO film with thin metallic glass interlayer. *Mater Lett*, 2013, 113: 182
- [50] Lee S, Kim S W, Ghidelli M, et al. Integration of transparent supercapacitors and electrodes using nanostructured metallic glass films for wirelessly rechargeable, skin heat patches. *Nano Lett*, 2020, 20(7): 4872
- [51] Qin C L, Zheng D H, Hu Q F, et al. Flexible integrated metallic glass-based sandwich electrodes for high-performance wearable all-solid-state supercapacitors. *Appl Mater Today*, 2020, 19: 100539
- [52] Panagiotopoulos N T, Georganakis K, Jorge Jr A M, et al. Advanced ultra-light multifunctional metallic-glass wave springs. *Mater Des*, 2020, 192: 108770
- [53] Xian H J, Liu M, Wang X C, et al. Flexible and stretchable metallic glass micro-and nano-structures of tunable properties. *Nanotechnology*, 2018, 30(8): 085705
- [54] Khang D Y, Jiang H Q, Huang Y, et al. A stretchable form of single-crystal silicon for high-performance electronics on rubber substrates. *Science*, 2006, 311(5758): 208
- [55] Tang J, Guo H, Zhao M M, et al. Highly stretchable electrodes on wrinkled polydimethylsiloxane substrates. *Sci Rep*, 2015, 5: 16527
- [56] Xu J S, Chen J, Zhang M, et al. Highly conductive stretchable electrodes prepared by in situ reduction of wavy graphene oxide films coated on elastic tapes. *Adv Electron Mater*, 2016, 2(6): 1600022