

金属玻璃薄膜的研究进展

刘林根¹, 董闯^{1,2}, 吴爱民¹, 林国强¹, 万鹏³

(1.大连理工大学, 辽宁 大连 116024; 2.大连交通大学, 辽宁 大连 116024;
3.佛山市顺德区美的电热电器制造有限公司, 广东 佛山 528300)

摘要: 金属玻璃因具有良好的软磁特性、塑性好、耐磨损、耐腐蚀、表面光滑等特点, 近几十年来受到广泛关注。块体金属玻璃在室温下具有宏观脆性和加工性能差的缺点, 限制了其应用, 而薄膜态金属玻璃易于实现, 并且可以克服块体玻璃本身的脆性缺陷, 因而成为研究热点。综述了近十年来金属玻璃薄膜的研究成果, 介绍了金属玻璃薄膜的制备方法, 包括已经在工业中投入使用的物理气相沉积技术和电镀法, 其中磁控溅射方法和电弧离子镀应用较多。阐述了金属玻璃薄膜的不粘性、抗疲劳性、耐腐蚀性、生物相容性、耐磨性、光学性能和催化性能以及相关影响因素, 发现 Zr 基 MGTF 能够同时表现出多种性能, 综合性能最佳, 薄膜的不粘性值得特殊关注。表述了金属玻璃薄膜在改善合金性能、生物医疗领域和半导体领域的应用, 在生物医用材料上镀膜可提高生物医用材料的不粘性和抗菌性, 加速伤口愈合, 具有很大潜力。最后, 通过总结金属玻璃薄膜投入使用可能会面临的挑战和需要解决的问题, 对今后的研究趋势进行了展望。

关键词: 金属玻璃薄膜; 磁控溅射法; 不粘性; 抗疲劳性; 生物医用材料

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)05-0011-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.05.002

Advances in Thin-film Metallic Glasses

LIU Lin-gen¹, DONG Chuang^{1,2}, WU Ai-min¹, LIN Guo-qiang¹, WAN Peng³

(1.Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2.Dalian Jiaotong University, Dalian 116024, China;
3.Foshan Shunde Midea Electro-thermal Appliances Manufacturing Co., Ltd, Foshan 528300, China)

ABSTRACT: Metallic glasses are widely used due to its good soft magnetic properties, good plasticity, wear resistance, corrosion resistance, surface smooth and other characteristics. Bulk metallic glass has the disadvantages of macro brittleness and poor processing performance at room temperature, which limits its application, while thin-film metallic glass is easy to be manufactured and can overcome the brittleness defects of bulk glass, thus becoming a research hotspot. The research achievements of thin-film metallic glass in recent ten years were summarized, the preparation methods were introduced, including physical vapor deposition and electroplating which have been used in industry, among which magnetron sputtering

收稿日期: 2019-10-25; 修订日期: 2019-12-30

Received: 2019-10-25; Revised: 2019-12-30

基金项目: 顺德区科技计划项目 (201911220001); 国家自然科学基金项目 (51761010); 国家重点研发计划项目 (2016YFB0101206)

Fund: Shunde District Science and Technology Project (201911220001), National Natural Science Foundation of China (51761010) and National Key Research and Development Program (2016YFB0101206)

作者简介: 刘林根 (1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为 PVD 非晶薄膜。

Biography: LIU Lin-gen (1997—), Female, Master, Research focus: PVD amorphous thin films.

通讯作者: 董闯 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料设计。邮箱: dong@dlut.edu.cn

Corresponding author: DONG Chuang (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: materials design. E-mail: dong@dlut.edu.cn

引文格式: 刘林根, 董闯, 吴爱民, 等. 金属玻璃薄膜的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 11-18.

LIU Lin-gen, DONG Chuang, WU Ai-min, et al. Advances in thin-film metallic glasses[J]. Surface technology, 2020, 49(5): 11-18.

and arc ion plating are widely used. The properties of non-adhesion, fatigue resistance, corrosion resistance, biocompatibility, wear resistance, optical performance, catalytic performance and related influencing factors were elaborated. It is found that Z-MGTF can show many kinds of performance at the same time, and the comprehensive performance is the best, the film non-adhesion deserves special attention. The application of metallic glass film in improving alloy properties, biomedical and semiconductor fields is described, coating on biomedical materials can improve the non-viscosity and antibacterial properties of biomedical materials and accelerate wound healing, which has great potential. Finally, the future research trends in this field were prospected by summarizing the challenges and problems to be solved in the application of metallic glass thin film.

KEY WORDS: metallic glass thin film; magnetron sputtering; non-adhesion; fatigue resistance; biomedical materials

金属玻璃具有独特的非晶结构, 均匀且各向同性, 这种结构避免了各种晶格缺陷, 使得金属玻璃相比于晶态合金具有一些更优良的特性。金属玻璃的形成需要较高的玻璃形成能力以及较大的冷却速率, 至今制得的金属玻璃尺寸有限^[1], 另外, 金属玻璃本身具有极大的脆性, 难以直接作为结构部件使用, 因此研究者们把金属玻璃制成薄膜态。薄膜态的金属玻璃通过熔体极冷和气相沉积^[2]两种途径制得, 亚稳态比较容易实现。其中, 气相沉积方法直接把气态变成固态, 尤其适用玻璃形成能力不强的体系, 且工艺上更容易实现, 正如后面提到的, 最早的金属玻璃就是薄膜态。除此之外, 薄膜态的金属玻璃能够克服块体玻璃的本征脆性, 便于加工。通过气相沉积方法获得的金属玻璃薄膜往往呈现与液体极冷的金属玻璃不一样的原子结构, 具有超高的结构稳定性, 称为超稳态玻璃, 相当于退火上百万年的普通玻璃, 具备普通制备方法无法得到的低能量状态^[3]。

1950年, Brenner首次利用电沉积法得到Ni-P非晶态薄膜^[4]。之后, Buckel和Hilsch等^[5]通过蒸发沉积至冷基底上的方法制得Ga、Bi、Sn以及Sn-Cu金属玻璃薄膜。1960年, Duwez等人^[6]用快速冷凝的方法在Au-Si合金系中成功制备出了组分为Au₇₀Si₃₀的非晶合金带材, 开启了液态快速冷却制备金属玻璃的新时代。1974年, Chen等^[7]采用水淬金属熔体法, 在冷却速率较低条件下顺利制得直径为1~3 mm的Pb-Cu-Si金属玻璃, 金属玻璃进入块体尺寸的时代。在20世纪80、90年代, Inoue研究组^[8-9]利用金属模浇铸法评估制备金属玻璃的临界冷却速率, 发现一些不含贵金属元素的合金体系也可以在较低冷却速率下成功制备出块体金属玻璃。之后, 研究者们陆续发现了很多具有高玻璃形成能力, 临界尺寸达厘米级别的金属玻璃体系, 金属玻璃的许多特性逐步揭示出来, 如软磁性、高比强度、大弹性极限(~2%)和高抗腐蚀磨损性能^[10-11]。2003年, 董闯课题组^[12]发现准晶可以合成非晶, 通过分析块状非晶与稳定准晶结构上的异同点, 选择两种稳定准晶(二十面体准晶和十次准晶)相互混合, 在保持准晶二十面体基本结构单元的基础上, 增加元素组成的混乱度, 再向合金中添加有利于形成高配位多面体的Zr, 用急冷方法制

备出非晶合金, 该非晶形成能力和稳定性可与Inoue制备的非晶相较。之后, 董闯课题组^[13]提出团簇加连接原子模型, 发现大块金属玻璃特殊的成分组成规律, 之后对这个模型进行了改进, 并最终设计出许多具有大块玻璃形成能力的金属玻璃^[14]。

虽然随着金属玻璃的发展, 很多具有高玻璃形成能力的玻璃体系被开发出来, 但总体而言, 块体金属玻璃具有本征脆性, 且受非晶形成能力限制, 难以做成无缺陷的块体部件, 而薄膜态金属玻璃能够很好地避免这些缺点, 这是为什么人们始终重视非晶薄膜的根本原因^[15]。

1 金属玻璃薄膜的制备方法

目前, 制备非晶薄膜的方法主要有化学镀、电镀、液态急冷法、气相沉积法等, 气相沉积法和电镀法已经在工业中投入使用。

1.1 气相沉积法

物理气相沉积技术是在真空条件下采用物理方法在基体表面沉积具有某种特殊功能的薄膜的技术。比较成熟的物理气相沉积技术主要有磁控溅射、电弧离子镀、蒸镀、固态非晶化反应等。磁控溅射法主要适用于制备对成分控制要求较高的金属玻璃薄膜, 具有设备简单, 易于控制, 镀膜面积大和附着力强等特点。Obeydavi^[16]等采用直流磁控溅射的方法, 在不同的溅射电流下制备了Fe-Cr-Mo-Co-C-B-Si薄膜金属玻璃。蒸镀是指在真空条件下, 用高熔点材料制成蒸发源, 将沉积材料加热、蒸发、沉淀于基片上的工艺。蒸发源包括电阻加热蒸发源、电子束加热蒸发源、激光蒸发源等。蒸镀具有成膜效率高、速度快等特点, 但容易存在分馏问题, 由于各元素饱和蒸汽压不同, 饱和蒸汽压高的元素先蒸发, 组分偏高, 制得的薄膜组分偏离原材料的组分。为解决材料组分分馏的问题, 可以选择基片温度, 使之有利于凝聚而不是分聚, 还可以考虑多源蒸发来减少分馏现象。胡青卓^[17]等采用电子束与电阻复合热蒸发的方法, 在衬底盘无冷却水的条件下成功制备了Cu-Ti二元金属玻璃薄膜, 通过调节电阻蒸发源电流和电子束蒸发源束流的大小,

使得金属铜颗粒和金属钛锭子同时受热蒸发, 并沉积在单晶硅片、银箔和石英玻片 3 种衬底上, 形成二元合金薄膜, 成功减少了分馏现象。固态非晶化反应是通过合金固体中固态反应时的界面运动, 将固态晶体转变为非晶相的过程。M. Sherif^[18]等通过球磨 $\text{Nb}_{50}\text{Zr}_{10}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}$ 粉末, 驱动固态非晶化反应, 成功制备了 $\text{Nb}_{50}\text{Zr}_{10}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}$ 非晶薄膜。Stiphout^[19]等研究了离子注入氮对 35 nm 镍薄膜与硅的固相非晶化反应的影响, 发现氮的加入有利于非晶态镍硅合金的形成。

在通过物理气相沉积技术制备金属玻璃薄膜中, 使用最多的是磁控溅射法和电弧离子镀。磁控溅射法沉积速度快, 容易实现, 且所得薄膜与基片结合较好, 能够精确控制镀层厚度, 但薄膜致密度不高。电弧离子镀制备的薄膜致密性好, 且具有极好的膜基结合力, 但容易出现大颗粒, 并且难以精确控制多元成分, 一直未被用于制备多元金属玻璃薄膜。可以预期, 随着大弧源技术的推广, 多弧离子镀的颗粒问题将得到有效解决, 该镀膜技术在金属玻璃薄膜领域有着巨大的潜力。

1.2 电镀法

电镀法主要是利用电解原理, 在基体上镀一层金属或者合金, 该方法工艺简单, 操作条件易于控制, 不仅可以保证薄膜的均匀性, 还能使薄膜与基底良好地结合。用电镀方法制备的非晶态合金镀层主要有两类^[20]: 一类是铁族金属与过渡族金属形成的非晶态合金, 另一类是铁族金属与难溶金属形成的非晶态合金。张远声等^[21]通过正交试验法获得了外观质量良好, 硬度介于 Fe-P、Fe-W 非晶态镀层之间的 Fe-W-P 非晶镀层。电镀法制备非晶镀层的影响因素包括镀液、温度、平均电流密度、电镀时间等。Ma 等^[22]利用电镀法制备了 Ni-P 非晶镀层, 探索了镀液中含磷化合物浓度对 Ni-P 镀层的影响, 发现较高的磷含量是镀层非晶态结构形成的前提, 而磷含量过高则会破坏镀层的非晶结构。他们还检测了温度与 Ni-P 镀层的关系, 结果表明镀层中磷含量随温度的增加, 先增大后减小, 在 50 °C 时达到最大值。温度过高会降低电极的界面张力, 加速气态反应中间产物离开电极表面, 从而降低镀层中的磷含量。为探究平均电流密度对非晶镀层的影响, 黄德华等人^[23]利用双脉冲电镀法制备出非晶态 Ni-P 镀层, 发现随着平均电流密度的提高, 镀层的沉积速率增加, 腐蚀电位越来越负, 表面由平整致密变得有气孔和凸起, 甚至起皮。Kattareeya 等人^[24]通过电镀工艺, 在 SS304 不锈钢上镀了一层 Mn-Co-Ni 涂层。以上实例均表明, 镀液中较高的磷含量是非晶镀层形成的前提, 但镀液中的磷含量会随温度的变化而变化。此外, 平均电流密度和电镀时间对镀层也有影响。

1.3 小结

本节对金属玻璃薄膜的制备方法进行了总结, 通过对比物理气相沉积技术和电镀法, 发现磁控溅射法由于可重复性高, 能精确控制镀层厚度, 而被广泛应用。此外, 随着大弧源技术的推广, 电弧离子镀大颗粒问题将得到有效解决。通过对电镀工艺的深入研究, 调控镀液中的磷含量、平均电流密度和镀膜时间可进一步改善镀膜工艺。以上说明电弧离子镀和电镀法制膜的潜力很大。

2 金属玻璃薄膜材料的性能

针对金属玻璃薄膜的性能, 研究人员主要围绕不粘性、耐磨性、抗疲劳性能、耐腐蚀性能和生物相容性等展开研究。

2.1 不粘性

在金属玻璃中, 当玻璃表面在过冷液相区 ΔT 内加热时, 足够低的粘度使玻璃表面的划痕往往在没有结晶的情况下消失。在金属玻璃薄膜中, 在 ΔT 范围内诱导的非晶化和低粘度都被认为会导致轻微划痕的恢复, 从而可以获得光滑的表面^[25]。2012 年, Tsai 等^[26]通过对 $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{35.3}\text{Al}_8\text{Ag}_8\text{Si}_{0.7}$ 非晶态刀片、涂层刀片以及 Ti 薄膜缓冲层进行对比, 发现基体刀片和涂层刀片均比商用刀片具有更光滑的表面和更低的粗糙度。为验证光滑表面与不粘性的关系, Chu 等^[27]采用磁控溅射法在 304L 针头上沉积金属玻璃涂层, 并就器件的表面特性与传统的晶体金属涂层、纯钛和 TiN 陶瓷涂层进行了比较, 发现金属玻璃涂层的针表面最光滑, 摩擦力最小, 效果最好, 肌肉组织在回缩时没有明显的隆起, 说明表面越光滑, 粘度越低。在此基础上, 2019 年该团队对不同材料金属玻璃薄膜的不粘性进行了比较, 采用溅射沉积的方法将 Zr 基和 Fe 基 TFMG 在刀片上沉积到 234~255 nm 的厚度^[28], 以提高刀片的不粘性和耐磨性能。结果表明, 手术切除无毛皮肤使涂有 Z-TFMG 和 F-TFMG 的刀片表面粗糙度分别提高了 8.6% 和 14.8%, 手术切除毛状皮肤使涂有 Z-TFMG 和 F-TFMG 的刀片表面粗糙度分别提高了 21% 和 23.3%, 说明 Z-TFMG 的效果更好, 可能原因是表面能比较低^[29]。

综上所述, 一些金属玻璃薄膜具有光滑的表面和低表面能, 其中 Zr 基 TFMG 不粘性效果更佳, 有望应用于医疗器械上。

2.2 疲劳性能

一般来说, 由于金属玻璃薄膜属于非晶材料, 没有晶界, 因此具有良好的抗疲劳性能, 本小节从两方面综述了金属玻璃薄膜对金属基片疲劳性能的有益影响。

对于不同成分的金属玻璃薄膜在钢铁上的疲劳性能, 研究者的研究范围包括 Zr 基、Cu 基、Fe 基 MGTF 等。Liu 等^[30]研究了 Zr 基 MGTF 在 316L 上的疲劳性能, 发现两种厚度 (0.2 μm 和 1 μm) 的金属玻璃薄膜均能提高不锈钢的抗疲劳性能, 而 1 μm 厚的薄膜在疲劳寿命和强度方面均有较好的改善。同理, 在 316L 上镀一层 Cu 基 MGTF, 与以上进行对比, Cu 基 MGTF 也可以提高钢基体的疲劳寿命和疲劳极限。这是因为薄膜在基底中导致了均匀的滑移分布, 这是基底抗疲劳的一个有利因素, 防止了滑移带内的高度局部化变形^[31]。Chu 等^[32]研究了 Fe 基 MGTF 在 316L 上的疲劳性能, 发现 Fe 基 MGTF 不会提高基底的疲劳寿命或疲劳极限, 这可能是由于薄膜/基底附着力差或薄膜延展性低^[33]。因此, 在循环加载过程中, 薄膜必须具有良好的附着力, 因为良好的膜/基结合力与膜力学性能之间的平衡对于提高金属玻璃薄膜覆盖的材料疲劳性能至关重要^[34]。

由于上述 Zr 基金属玻璃薄膜抗疲劳性最佳, 因此选用 Zr 基金属玻璃作为研究对象, 研究相同成分的金属玻璃薄膜在不同基体上的疲劳性能, 基体包括 Ti 合金、Ni 基合金和 Al 基合金。Lee 等^[35]将商用 Ti-6Al-4V 合金试样进行了四点疲劳试验, 再用磁控溅射方法将 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{27}\text{Al}_{16}\text{Ni}_7$ TFMG、TiN 和 TFMG/Ti 涂层沉积在 Ti-6Al-4V 合金试样上。通过研究发现, 在高应力水平下, 合金的疲劳寿命可提高 17 倍。Yu 等^[36]研究了 Zr 基金属玻璃薄膜在 Ni 基合金上的疲劳性能, 发现在低应力水平下, 金属玻璃薄膜对镍基合金疲劳寿命的改善更加显著。Tsai 等^[37]对 Zr 基 MGTF 在 AA7505 铝合金上的疲劳性能进行了研究, 发现在较低的应力水平下 (250 MPa), 200 nm 厚的 Zr 基 MGTF 涂层使合金的疲劳寿命提高了 27 倍。

通过对不同成分金属玻璃薄膜疲劳性能研究对比发现, Zr 基 MGTF 的抗疲劳性能最好。把 Zr 基 MGTF 沉积在不同基体材料上, 通过以上测试出来的结果比较不同基体, 可以得出 Zr 基 MGTF 对中强度基体的疲劳性能影响最大, 对低强度和高强度材料的影响较小。

2.3 抗菌性 (耐腐蚀性) 和生物相容性

金属玻璃薄膜可具有良好的抗菌性能。Michels 等^[38]发现铜合金以及含铜材料在室内环境下表现出很高的抗菌性能, 因此, 可以通过添加一层坚硬、光滑的含铜薄膜来改善不锈钢的表面状态, 从而提高抗菌性能。Chen 等^[39]采用直流磁控溅射方法在抛光的 SUS304 不锈钢和硅晶片上沉积了厚度为 200 nm 的 ZrCuAlAg 金属玻璃薄膜, 与抛光不锈钢基体相比, 表面光滑的 ZrCuAlAg 金属玻璃薄膜具有良好的抗菌活性。此外, 银的加入使得金属玻璃薄膜对微生物的抑制作用更加明显^[40]。表面粗糙度对生物膜的形成起着

关键的作用, 因为致密的表面特征能有效地阻止微生物与表面接触时初始阶段的粘附和附着。经上述研究发现, 金属玻璃薄膜因包含 Cu 和 Ag, 具有良好的抗菌性能, 在生物医疗领域, 可适当添加这两种元素来提高其抗菌性能。

由于金属玻璃薄膜具有良好的抗菌性能, 因此可以作为生物医用材料应用到医疗领域中, 而生物医用材料的前提是必须要有良好的生物相容性。Ketov 等^[41]采用磁控溅射法制备了具有纳米结构的 Zr-Pd 非晶薄膜, 研究了其生物相容性。选择成骨细胞进行生物相容性试验, 将这些细胞沉积在以纯 Ti 板为基底的 Zr-Pd 纳米玻璃膜上, 并与纯 Ti 板进行比较, 14 d 后发现金属玻璃薄膜样品上的活细胞数量明显增加了 14%, 说明金属玻璃薄膜具有较好的生物相容性。Fan 等^[42]采用非晶材料, 制作水不溶性支架, 使支架获得了更加柔软的机械性质, 在 MS 和 TS 支架上培养细胞 12 d, 发现两种支架的细胞数量都增加了, 证实了非晶材料具有良好的生物相容性。

2.4 耐磨性

金属玻璃的粗糙度远低于晶体的粗糙度, 因为薄膜生长过程中缺少柱状微结构和与 TFMGs 的非晶态性质相关的无晶界微结构, 因此表面可以非常光滑。Tsai 等^[26]对金属玻璃薄膜的耐磨性进行了研究, 通过对比商用刀片、 ZrCuAlAgSi 金属玻璃刀片和金属玻璃涂层刀片的 BSI 值, 发现涂层刀片具有良好的耐磨性。合金表面形貌是金属玻璃薄膜耐磨性影响因素之一。Liu 等^[43]研究了 7075-T6 铝合金不同形貌上金属玻璃薄膜对摩擦学性能的影响。他们将 7075-T6 铝合金抛光至镜面, 在其表面分别用 800#砂纸制作人工垂直纹理和交叉纹理, 采用射频磁控溅射系统, 选用 Ti 基和 Zr 基合金靶, 在铝合金衬底上沉积 200 nm 和 400 nm 厚的金属玻璃薄膜。结果发现, 具有交叉织构的 Ti 基 TFMG 比垂直织构具有更好的磨损性能^[44], 因为交叉织构上的应力集中效应较弱。此外, 金属玻璃薄膜的摩擦学性能还与薄膜厚度有关, 200 nm 金属玻璃薄膜的性能优于 400 nm 薄膜。

通过上述两个实例发现, Zr 基 TFMG 具有良好的耐磨性。由于合金表面形貌和薄膜厚度可以影响金属玻璃薄膜的耐磨性, 为提高薄膜性能, 可将合金表面形貌制作成交叉纹理, 并使沉积的薄膜厚度尽量小。

2.5 光学性能

当前, 关于金属玻璃薄膜光学性能这方面的研究还比较少, 大部分研究都是关于医学和半导体领域。董闯课题组^[45]为解决大口径非晶金属第一镜的实现难题, 在研究块体金属玻璃 $\text{Co}_{61.2}\text{B}_{26.2}\text{Si}_{7.8}\text{Ta}_{4.8}$ 材料基础上, 将金属玻璃块体材料制作拼接成溅射靶材, 实

现了非晶金属薄膜第一镜。通过镀 Cr 膜可以提高薄膜第一镜在可见波段的光谱反射率, 光谱反射更加均匀化。在此基础上, 该课题组对块体金属玻璃作为聚变堆第一镜材料的表面特性进行了研究^[46], 发现第一镜试样的表面粗糙度越小, 镜面反射率越高。

金属玻璃表面光滑, 合金表面光的吸收和漫散射较少, 镜面反射率较高, 具有良好的光学性能, 可以应用到手术室中。例如, Pan 等^[47]研究了金属玻璃薄膜对手术灯阴影稀释度的影响(手术灯采用的光源为 CREE CXA1816 LED), 结果发现, 可以用 Ag 基金属玻璃薄膜涂层反射式手术无影灯来代替投影式手术无影灯, 不仅可以减少阴影, 而且可以减少汞污染和热辐射^[48]。此外, 金属玻璃还可以应用在日常生活中。Jia 等^[49]成功制作了一个持久的吸收体 CuZrAl 金属玻璃薄膜, 这个吸收体的厚度为 230 nm, 从可见光到近红外波段光的平均吸收率为 90%。这为金属玻璃薄膜在光伏里的潜在应用提供了基础。

2.6 催化性能

金属玻璃薄膜也表现出良好的催化性能, 在催化反应中, 采用高速机械球磨活化的 $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ 金属玻璃颗粒具有良好的催化性能^[50]。因为高能机械球磨有提高金属玻璃颗粒催化活性的作用, 且水溶液中的催化反应过程中没有任何有害副产物, 因此金属玻璃薄膜具有良好的耐腐蚀性能。金属玻璃的催化性能受多种因素影响, 比如弹性模量、比表面积等。Yang 等^[51]等探究了弹性应变对 Pd-Zr 金属玻璃上 Pt 和 Pd 薄膜催化响应的影响。实验采用一种新的三层试样, 该试样由一层 10 nm 厚的 Pt 或 Pd 表面膜和一层 20 nm 厚的 $\text{Pd}_{70}\text{Zr}_{30}$ 金属玻璃膜组成, 该玻璃膜首先沉积在聚合物衬底上。通过实验结果发现了压缩弹性应变提高 Pd 和 Pt 的催化活性, 而拉伸弹性应变抑制 Pd 和 Pt 的催化活性的总趋势。

比表面积在催化性能中起着重要作用, 通过脱合金处理方法, Zhang 等^[52]获得了纳米多孔结构。结果表明, 纳米多孔材料具有很高的苯酚降解活性和大的比表面积, 催化活性明显优于未脱合金的样品, 孔径较大的纳米多孔铜比孔径较小的纳米多孔铜具有更高的催化效率。在此基础上, 可以在硫酸中把 $\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{50}\text{P}_{20}$ 金属玻璃制备成纳米多孔 Pb 钎, 并选择性地溶解了基体合金中的镍、磷等非贵金属成分, 而贵金属留在合金中形成纳米多孔骨架^[53]。结果发现, 脱合金样品对甲酸氧化的催化活性高于商业样品。

综上所述, 金属玻璃薄膜具有良好的催化性能, 且催化性能受弹性模量和比表面积影响。压缩弹性模量可提高薄膜催化活性, 而拉伸弹性模量抑制催化活性, 比表面积越大, 材料的催化活性越好。因此, 可通过调整镀膜工艺来制备催化性能更好的薄膜。

2.7 小结

本节总结了金属玻璃薄膜的不粘性、耐磨性、抗疲劳性能、耐腐蚀性能、生物相容性、光学性能和催化性能, 发现 Zr 基 MGTf 能够同时表现出多种性能, 综合性能最佳。Cu 和 Ag 元素的添加能提高合金的抗菌性能, 这为开发性能优异的金属玻璃体系提供了思路。

3 金属玻璃薄膜的应用

由于金属玻璃薄膜具有很多优异的性能, 其在生物医疗领域、半导体器件等方面都有应用。

3.1 改善合金性能

合金容易产生疲劳, 疲劳裂纹由表面缺陷和粗糙度引起, TFMGs 能显著降低合金基体的表面粗糙度, 抑制裂纹萌生。为提高 ZK60 镁合金的疲劳性能, Chang 等^[54]在 ZK60 镁合金试样表面沉积了 Z-TFMG, 将其疲劳性能提高 250 倍以上。很多合金的耐腐蚀性也较弱, 使用寿命较短, 为提高合金的耐蚀性, Lou 等^[55]在不锈钢和 Si 基片上制备了不同含量的 Fe-Zr-Nb 金属玻璃薄膜, 使不锈钢的耐蚀性提高了 12~65 倍。

3.2 生物医疗领域的应用

生物医用材料一直是人们关注的热点之一, 一般生物医学材料包括纯金属钛、铌、氮化钛等。金属玻璃薄膜由于良好的不粘性和抗菌性, 成为生物医用器件涂层的首选材料。此外, 与普通生物医学材料相比, TFMG 涂层材料具有更光滑的表面和更低的粗糙度, 因此任何具有尖端特征的医疗设备都可以镀上 TFMG 来提高其不粘性和抗菌性。例如, Chu 等^[25]在注射器针头上镀了一层锆基金属玻璃涂层, 使得在注射过程中不会对周围组织造成损伤, 从而加速伤口愈合。与肿瘤组织接触的器械容易发生癌细胞粘附, 容易导致癌细胞扩散到正常组织, 在其表面镀上一层金属玻璃薄膜后, 明显减少了癌细胞的附着^[56]。TFMG 涂层表面也抑制了血小板和纤维蛋白原的吸附, 因此在某些类型的手术中, TFMG 涂层可能有助于防止血管阻塞。

3.3 半导体领域的应用

金属玻璃薄膜在半导体领域的应用相对较多, 李晓娜等^[57]对导电性较好的非晶薄膜进行了设计, 采用 MEVVA 源离子注入合成 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜, 调整注入能量和剂量可以得到厚度不同的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 表面层和埋入层, 在注入能量增加到 60 kV 后会导致非晶的形成, 该非晶具有良好的光吸收性能。但由于 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜不可避免地存在膜基界面失配的问题, 因此按照团簇加链接原子模型^[13]设计出 $\text{Fe}_3\text{Si}_8\text{M}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{B}$) 型合金薄膜, 溅射态薄膜均为非晶态, 添加 Cr 的非晶薄膜导电性最好^[58]。此外, 在 Ti-Zr-Hf-Cu-Ni

高熵非晶合金薄膜材料中掺入氧,可以诱导其在低温下显示出异常的电输运行为,在低温下可实现对该材料低温导电性能的调控,为控制低温运输提供了一种新方法^[59]。

薄膜金属玻璃由于晶界的缺失,还可用作扩散屏障。Yu 等^[60]采用溅射沉积法制备了以 Cu/TFMG/PbTe 和 Cu/Ti/PbTe 为结构的反应偶,发现 Ti 基 TFMG 与 PbTe 键合时具有较高的热稳定性和较低的接触电阻率,说明 Ti 基 TFMG 在替代中温 PbTe 基热电组件的扩散阻挡层方面具有很大潜力。

3.4 小结

金属玻璃虽然在改善合金性能、生物医疗领域、半导体器件等方面具有很大的应用潜力,特别是医疗领域,通过在手术刀和注射针头上镀膜可加速伤口愈合,减少手术风险,但是由于对金属玻璃薄膜在实际应用中可能遇到的一些问题还未进行全面研究,因此目前投入使用的薄膜材料还比较少。

4 总结与展望

虽然金属玻璃薄膜具有一些优于块体金属玻璃的性能,但是目前尚未得到广泛应用,所面临的挑战和需要解决的问题总结如下:

1) 成分体系的拓展。金属玻璃薄膜的性能与其合金体系直接相关,例如若干 Zr 基金属玻璃薄膜具有低的粘附性,因此发展适合于给定性能目标的成分体系有重要意义。从这个角度,基于团簇加连接原子结构模型的金属玻璃成分设计方法值得关注,这是目前唯一能够实现定量成分设计的方法^[14]。

2) 薄膜制备的技术难题。各种薄膜制备方法都有不足之处,如磁控溅射法很容易控制成分,但薄膜致密度不足,沉积速率太低;而电弧离子镀可沉积致密薄膜,但是容易形成大颗粒,且难以精确控制成分。希望有薄膜技术专家介入金属玻璃薄膜的研究,发展适用于高品质金属玻璃薄膜的制备方法。

3) 低表面能和不粘性薄膜值得特殊关注。这个应用充分发挥了金属玻璃的特点,在生物医用领域有重要推广价值。由于不是所有体系的金属玻璃均具有该种特性,需要关注适用于该方向的金属玻璃体系开发与相应薄膜技术研发。

4) 金属玻璃薄膜的服役行为。目前的研究主要局限在实验室规模,而薄膜材料的实际服役行为(尤其是长时间、变温、载荷等复杂服役环境)尚未得到全面研究。

参考文献:

[1] 李彦灼,汪卫华. 无序材料中的待解之谜——金属玻璃

研究进展[J]. 自然杂志, 2013, 35(3): 157-166.

LI Yan-zhuo, WANG Wei-hua. Unsolved mysteries in disordered materials—Advances in metallic glass research[J]. Chinese journal of nature, 2013, 35(3): 157-166.

[2] 汪卫华. 金属玻璃研究简史[J]. 物理, 2011, 40(11): 101-109.

WANG Wei-hua. A brief history of metallic glass research[J]. Physics, 2011, 40(11): 101-109.

[3] 于海滨, 杨群. 超稳态玻璃[J]. 物理学报, 2017(17): 114-128.

YU Hai-bin, YANG Qun. Ultrastable glass[J]. Acta physica sinica, 2017(17): 114-128.

[4] 王一禾, 杨膺善. 非晶态合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 45-52.

WANG Yi-he, YANG Ying-shan. Amorphous alloy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989: 45-52.

[5] BUCKEL W, HILSCH R. Einfluß der kondensation bei tiefen temperaturen auf den elektrischen widerstand und die supraleitung für verschiedene metalle[J]. Zeitschrift für physik, 1954, 138(2): 109-120.

[6] KLEMENT W, WILLIENS R, DUWEZ P. Metallurgy non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys[J]. Nature, 1960, 187(4740): 869-870.

[7] CHEN H S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses[J]. Acta metal lurgica, 1974, 22(12): 1505-1511.

[8] INOUE A. Stabilization of metallic super-cooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. ACT material, 2000, 48(1): 279-306.

[9] INOUE A, AKIHISA. High-strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates[J]. Materials transactions, 1995, 36(7): 866-875.

[10] SHEN B L, INOUE A, CHEN C T, et al. Superhigh strength and good soft-magnetic properties of (Fe,Co)-B-Si-Nb bulk glassy alloys with high glass-forming ability[J]. Applied physics letters, 2004, 85(21): 4911-4913.

[11] LI C L, CHANG J C, LOU B S, et al. Fabrication of W-Zr-Si thin film metallic glasses and the influence of post-annealing treatment[J]. Journal of non-crystalline solids, 2018, 482: 170-176.

[12] 雷奕, 黑祖昆, 董闯, 等. Zr-二十面体准晶-十次准晶伪三元系中非晶的形成[J]. 金属学报, 2003(6): 573-578.

LEI Yi, HEI Zu-kun, DONG Chuang, et al. Formation of non-crystal in quasi-ternary system of ten quasi-ternary[J]. Acta metallurgica sinica, 2003(6): 573-578.

[13] DONG C, WANG Q, QIANG J B, et al. From clusters to phase diagrams: composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses[J]. Journal of physics D—Applied physics, 2007, 40(15): 273-291.

[14] DONG C, WANG Z J, ZHANG S, et al. Review of struc-

- tural models for the compositional interpretation of metallic glasses[J]. *International materials reviews*, 2019, 7: 1-11.
- [15] 姜清奎. 新型金属玻璃及薄膜的制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- JIANG Qing-kui. Preparation and properties of new metallic glass and thin films[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [16] OBEYDAVI A, SHAFYEI A, REZAEIAN A, et al. Microstructure, mechanical properties and corrosion performance of $\text{Fe}_{44}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Co}_7\text{C}_{10}\text{B}_5\text{Si}_5$ thin film metallic glass deposited by DC magnetron sputtering[J]. *Journal of non-crystalline solids*, 2020, 527: 119718.
- [17] 胡青卓, 张进军. 电子束与电阻复合蒸发制备 Cu-Ti 金属玻璃薄膜及性能测试[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2019, 42(12): 1620-1624.
- HU Qing-zhuo, ZHANG Jin-jun. Preparation of Cu-Ti metal glass thin film by combined evaporation of electron beam and resistance and performance test[J]. *Journal of He-fei University of Technology(Natural science)*, 2019, 42(12): 1620-1624.
- [18] SHERIF M, MATSUSHITA M, INOUE A. Mechanically driven solid state amorphization reaction of ball-milled $\text{Nb}_{50}\text{Zr}_{10}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}$ powders and the effect of annealing[J]. *Journal of non-crystalline solids*, 2002, 312: 234-241.
- [19] VAN STIPHOUT K, GEENEN F A, SANTOS N M, et al. Impurity-enhanced solid-state amorphization: the Ni-Si thin film reaction altered by nitrogen[J]. *Journal of physics D: Applied physics*, 2019, 52(14): 145301.
- [20] 侯婷, 周海红, 郭志德, 等. 电流密度对电镀铁-钨非晶合金镀层的影响[J]. *表面技术*, 2010, 39(5): 15-18.
- HOU Ting, ZHOU Hai-hong, GUO Zhi-de, et al. Effect of current density on electroplating Fe-W amorphous alloy coatings[J]. *Surface technology*, 2010, 39(5): 15-18.
- [21] 张远声, 龚敏, 王明炯. 电镀非晶态 Fe-W-P 合金工艺研究[J]. *电镀与精饰*, 1998(1): 9-12.
- ZHANG Yuan-sheng, GONG Min, WANG Ming-jiong. Study on amorphous Fe-W-P alloy electroplating process[J]. *Electroplating and finishing*, 1998(1): 9-12.
- [22] MA C B, CAO F H. Electrodeposition of amorphous Ni-P coatings on to Nd-Fe-B permanent magnet substrates[J]. *Applied surface science*, 2006, 253: 2251-2256.
- [23] 黄德华, 郭永, 胡双启, 等. 双脉冲电镀非晶态 Ni-P 工艺对镀层性能的影响[J]. *材料保护*, 2010, 43(3): 38-40.
- HUANG De-hua, GUO Yong, HU Shuang-qi, et al. Effect of amorphous Ni-P process on coating properties of double pulse electroplating[J]. *Materials protection*, 2010, 43(3): 38-40.
- [24] KATTAREEYA T, SIRIRAT K, KONGKWAN C, et al. Fabrication of Mn-Co-Ni-coated layer on AISI 304 stainless steel for protection of Cr evaporation by electroplating process[J]. *Corrosion methods and materials*, 2019, 66(5): 1-10.
- [25] KUMAR G, SCHROERS J. Write and erase mechanisms for bulk metallic glass[J]. *Applied physics letter*, 2008, 92(3): 031901.
- [26] TSAI P H, LIN Y Z, LI J B, et al. Sharpness improvement of surgical blade by means of ZrCuAlAgSi metallic glass and metallic glass thin film coating[J]. *Intermetallics*, 2012, 31: 127-131.
- [27] CHU J P, YU C C, LIN S Y, et al. Non-stick syringe needles: Beneficial effects of thin film metallic glass coating[J]. *Scientific reports*, 2016, 6: 31847.
- [28] CHU J P, WAHYU D, LIU Y K, et al. Coating cutting blades with thin-film metallic glass to enhance sharpness[J]. *Scientific reports*, 2019, 9(1): 1-11.
- [29] CHANG C H. Beneficial effects of thin film metallic glass coating in reducing adhesion of platelet and cancer cells: clinical testing[J]. *Surface and coatings technology*, 2018, 344: 312-321.
- [30] LIU F X, LIAW P K, JIANG W H, et al. Fabrication and characterizations of thin film metallic glasses: antibacterial property and durability study for medical application[J]. *Science engineering*, 2007, 246: 468-470.
- [31] FAN Y B, YANG S W, XU L K, et al. Real-time monitoring instrument designed for the deformation and sliding period of colluvial landslides[J]. *Bulletin of engineering geology and the environment*, 2017, 76(3): 829-838.
- [32] CHU J, LIU T Y, LI C L, et al. Fabrication and characterizations of thin film metallic glasses: antibacterial property and durability study for medical application[J]. *Thin solid films*, 2014, 561: 102-107.
- [33] ROMADENKINE S B, SVERCHKOV A A, ZEMLYAKOV A Y, et al. Effect of shale adhesion agents on the physico-chemical properties and performance characteristics of bitumen emulsions[J]. *Thin solid films*, 2017, 51(2): 131-133.
- [34] YAKUPOV S N. Experimental-theoretical approach to determining the film-substrate adhesion[J]. *Mechanics of solids*, 2017, 52(5): 587-593.
- [35] LEE C M, CHU J P, CHANG W Z, et al. Fatigue property improvements of Ti-6Al-4V by thin film coatings of metallic glass and TiN: A comparison study[J]. *Thin solid films*, 2014, 56(1): 263-268.
- [36] YU C, JIN P C, JIA H L, et al. Influence of thin-film metallic glass coating on fatigue behavior of bulk metallic glass: Experiments and finite element modeling[J]. *Material science and engineering*, 2017, 692: 146-155.
- [37] TSAI P H, LI T H, KSU K T, et al. Coating thickness effect of metallic glass thin film on the fatigue-properties improvement of 7075 aluminum alloy[J]. *Elsevier*, 2019, 677: 68-72.

- [38] MICHELS H T, NOYCE J O, KEEVIL C W, et al. Effects of temperature and humidity on the efficacy of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* challenged antimicrobial materials containing silver and copper[J]. *Letters in applied microbiology*, 2009, 49(2): 191-195.
- [39] CHEN J K, HSIEN W, KAI C, et al. Antimicrobial properties of Zr-Cu-Al-Ag thin film metallic glass[J]. *Thin solid films*, 2014, 245: 98-101.
- [40] 蒋百聪. 金属玻璃薄膜的抗菌机制[D]. 高雄: 义守大学, 2013.
- JIANG Bai-cong. Antibacterial mechanism of metallic glass film[J]. Gaoxiong: I-Shou University, 2013.
- [41] KETOV S V, SHI X T, XIE G Q, et al. Nanostructured Zr-Pd metallic glass thin film for biochemical applications[J]. *Science letter*, 2015, 5: 7799.
- [42] FAN Z H, XIAO L Y, LU G Z, et al. Water-insoluble amorphous silk fibroin scaffolds from aqueous solutions[J]. *Journal of biomedical materials research*, 2019, 6: 1-10.
- [43] LIU Y C, CHENG T W, LIN C L, et al. Surface pattern effect on tribological behaviors with different thin film metallic glass coatings of 7075-T6 aluminum alloy[J]. *IEEE-ICASI*, 2017: 1492-1495.
- [44] LIU F X. Micro-scratch study of a magnetron-sputtered Zr-based metallic-glass film[J]. *Surface and coatings technology*, 2009, 203(22): 3480-3484.
- [45] 公发全, 文静, 谭彦楠, 等. 用于第一镜表面的金属玻璃薄膜研究[J]. *强激光与粒子束*, 2014, 26(10): 234-237.
- GONG Fa-quan, WEN Jing, TAN Yan-nan, et al. Study on metallic glass thin film on the surface of the first mirror[J]. *Intense laser and particle beam*, 2014, 26(10): 234-237.
- [46] 文静. 块体金属玻璃作为聚变堆第一镜材料的表面特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- WEN Jing. Study on the surface characteristics of block metal glass as the first mirror material of convergent reactor[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [47] PAN C T, CHEN Y C, YANG T L, et al. Study of reflection-typed LED surgical shadow-less lamp with thin film Ag-based metallic glass[J]. *Article in press*, 2016, 127(4): 2193-2196.
- [48] LIU Y C, KNAREW P H. Particular requirements for basic safety and essential performance of surgical luminaires and luminaires for diagnosis[J]. *International electrotechnical commission*, 2009, 60: 2-11.
- [49] JIA H, JIANG C, WU Q, et al. Broadband optical absorber based on nano-patterned metallic glass thin films[J]. *The journal of physical chemistry letters*, 2019, 10(20): 6055-6060.
- [50] SANTANU D, VENUGOPAL, HARPREET S A, et al. Synergistic catalytic effect of iron metallic glass particles in direct blue dye degradation[J]. *Journal of materials research*, 2015, 30(8): 21-28.
- [51] YANG Y Y, KUMAR K S. Elastic strain effects on the catalytic response of Pt and Pd thin films deposited on Pd-Zr metallic glass[J]. *Material research*, 2017, 32(14): 2690-2699.
- [52] ZHANG X H, DONG X Z, YANG C L, et al. Multicomponent nanoporous palladium with enhanced catalytic activity prepared by dealloying metallic glass[J]. *Journal of functional materials*, 2013, 11(2): 11-18.
- [53] ZEN Y Q, DONG X Z, YANG C L, et al. Pd-based multicomponent nanoporous metals with enhanced electrocatalytic performance prepared by dealloying metallic glass[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2015, 44(1): 54-57.
- [54] CHANG C H, LEE C M, CHU J P, et al. Fatigue property improvements of ZK60 magnesium alloy: effects of thin film metallic glass[J]. *Thin solid films*, 2016, 616: 431-436.
- [55] LOU B S, LIN T Y, CHEN W T, et al. Corrosion property and biocompatibility evaluation of Fe-Zr-Nb thin film metallic glasses[J]. *Thin solid films*, 2019, 691: 137-145.
- [56] CHANG C H, LI C L, YU C C, et al. Beneficial effects of thin film metallic glass coating in reducing adhesion of platelet and cancer cells: clinical testing[J]. *Surface coating technology*, 2018(344): 312-321.
- [57] 李晓娜, 聂冬, 董闯, 等. 离子注入合成 Jl-FeSi : 薄膜的显微结构[J]. *物理学报*, 2002, 5(1): 1-10.
- LI Xiao-na, NIE Dong, DONG Chuang, et al. Ion implantation synthesis of Jl-FeSi : microstructure of thin films[J]. *Acta physica sinica*, 2002, 5(1): 1-10.
- [58] 李晓娜, 郑月红, 李胜斌, 等. 磁控溅射法制备 β 型 $\text{Fe}_3\text{Si}_8\text{M}$ 系三元薄膜[J]. *物理学报*, 2012, 61(24): 247801-247806.
- LI Xiao-na, ZHENG Yue-hong, LI Sheng-bin, et al. Preparation of $\text{Fe}_3\text{Si}_8\text{M}$ ternary films by magnetron sputtering[J]. *Acta physica sinica*, 2012, 61(24): 247801-247806.
- [59] ZHAO Shao-fan, WANG Peng-fei, CHENG Xiang, et al. Anomalous low-temperature transport property of oxygen containing high-entropy Ti-Zr-Hf-Cu-Ni metallic glass thin films[J]. *Science china materials*, 2019, 62(6): 907-912.
- [60] YU C C, WU H J, AGNE M T, et al. Titanium-based thin film metallic glass as diffusion barrier layer for PbTe-based thermoelectric modules[J]. *APL materials*, 2019(7): 101-107.