

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200416.002

电极与介电层褶皱接触对压电式柔性电子皮肤性能的影响

张锦桐, 周刚, 陈桂婷, 徐从康*, 王江涌*
(汕头大学 物理系, 汕头 515063)

摘 要: 提出了一种基于压电效应制备柔性电子皮肤的简单方法。为了研究纳米改性对柔性电子皮肤各层性能的影响, 首先以纳米 SiO₂ 粒子作为改性体, 以聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 作为基体, 制备出 SiO₂/PDMS 复合柔性衬底, 解决了在 PDMS 上磁控溅射沉积电极材料产生裂纹的现象, 成功获得能够稳定工作的柔性电极。然后用钛酸钡/碳纳米管/聚二甲基硅氧烷 (BaTiO₃/CNTs/PDMS) 复合材料作为功能层, 制备出一种五层结构的高灵敏性柔性电子皮肤, 并找到一种通过改变基板粗糙度的简单方法构建电极与介电层的褶皱接触, 进而提升柔性电极的电导率与柔性电子皮肤的压电响应信号。

关键词: 磁控溅射; 纳米 SiO₂; 柔性电子皮肤; 压电响应; 柔性传感器

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2020)12-3194-07

Effect of folded contact between electrode and dielectric layer on the performance of piezoelectric flexible electronic skin

ZHANG Jintong, ZHOU Gang, CHEN Guiting, XU Congkang*, WANG Jiangyong*
(Department of Physics, Shantou University, Shantou 515063, China)

Abstract: A simple method for fabricating flexible electronic skin based on piezoelectric effect was presented. In order to study the effect of nano modification on the performance of flexible electronic skin, SiO₂/polydimethylsiloxane (PDMS) composite flexible substrate was prepared by using nano-SiO₂ particles as modifiers and PDMS as matrix. The flexible and stable electrodes were prepared and the crack problem of electrode material on flexible PDMS substrate by magnetron sputtering was successfully solved. The functional layer of barium titanium trioxide/carbon nanotubes/PDMS (BaTiO₃/CNTs/PDMS) was implanted in the five-layer structure of the flexible electronic skin that was designed based on the piezoelectric effect. A simple method by varying the substrate roughness was proposed to make a folded contact between the electrode and the dielectric layer. This method improves the conductivity and piezoelectric response of the prepared flexible electronic skin.

Keywords: magnetron sputtering; nano-SiO₂; flexible electronic skin; piezoelectric response; flexible sensor

柔性电子指的是电路和相应的电子原器件在弯曲时仍能保持其性能, 因其独特优势如可折叠性、可拉伸等成为近些年的学术界热点研究领域。和刚性基材制备的薄膜相比, 在柔性基材如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚碳酸酯 (PC) 上制备的柔性功能薄膜除了具有传统的性能外, 还具有

柔软性和可延伸性, 是制备柔性薄膜太阳能、显示屏、光子晶体等的重要组成部分。柔性电子行业是一个新兴行业, 增速快, 发展前景巨大, 其应用领域包括医疗保健^[1]、人工智能^[2]、电子皮肤^[3]等。人体包括大脑、神经系统和感觉系统等是由无数电路和传感器构成, 其中最明显的是感觉系

收稿日期: 2020-02-10; 录用日期: 2020-04-16; 网络首发时间: 2020-04-17 10:52:43
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200416.002>
基金项目: 汕头大学靶材与柔性电子薄膜启动项目资金 (NTF18021); 广东省教育厅团队创新项目资金 (2018KCXTD011)
通信作者: 徐从康, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为柔性电子器件 E-mail: ckxu@stu.edu.cn;
王江涌, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为柔性电子器件 E-mail: wangjy@stu.edu.cn

引用格式: 张锦桐, 周刚, 陈桂婷, 等. 电极与介电层褶皱接触对压电式柔性电子皮肤性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(12): 3194-3200.
ZHANG Jintong, ZHOU Gang, CHEN Guiting, et al. Effect of folded contact between electrode and dielectric layer on the performance of piezoelectric flexible electronic skin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(12): 3194-3200(in Chinese).

统中的人体皮肤。电子皮肤就是模拟人体皮肤将外界的物理刺激信号通过传感器转化为电信号，实现在人造生物假肢、仿生机器人和人机交互^[4-6]领域有广阔的应用。电子皮肤制备在功能器件如有机发光器件、晶体管、光电探测器、生物应变传感器和电池领域已经引起了广泛的兴趣^[7-8]，特别是对疾病的提前预防和人体动态监测至关重要。

在工业生产中，利用机械手臂或初级机器人代替人重复简单的机械工作已经成为趋势。但是为了满足更广泛更精细的工业制造需求，能够让机器人从事更加高端复杂的生产活动，迫切需要制备具有人类感知特性的多功能电子皮肤。这些由多种传感模块构成的人工智能电子皮肤可以同时识别来自复杂外部环境的各种物理刺激如应变、扭转、温度和湿度等；值得一提的是，具有自我修复或自供电设备的下一代多功能电子皮肤^[9]有着更为广泛的诱人应用前景。最近，超薄、柔性、多用途的高密度集成电路传感器和其他化学或物理传感器陆续被开发出来，用于机器人、健康监测和医疗植入服务^[10]。

目前，从压力、应变、剪切力和扭矩变形方面制备柔性传感器受到广泛的关注^[11-14]。传统传感机制大致可分为压阻式^[15-18]、电容式^[19-20]和压电式三种类型，但随着新技术的发展，研究人员提出了光学、电磁^[2]等新的传感机制。

本文重点研究压电式柔性传感器。压电式柔性传感器是利用压电材料在应力作用下产生极化电场，从而产生电压和电流信号。其具有耐久性好而且力学稳定性强的优点，特别是可以实现自我供电不需要外接电源，并在多种传感器的集成化中为其他传感原件配备电能^[21]。压电材料通常分为两大类：压电陶瓷与压电聚合物。传统压电陶瓷如钛酸铅 PbTiO_3 具有很大的压电系数 d_{33} ，但是由于铅的生物毒性，很少使用。 BaTiO_3 和 SrTiO_3 ^[21] 生物兼容，但压电系数较小，导致压电传感器在小载荷下反应不灵敏。尽管如此，可通过在介电层中加入一些功能增强填料如石墨烯、碳纳米管 (CNTs) 或其它纳米杆阵列增强其导电性^[22] 或调控多种压电陶瓷粉末配比来改善性能^[23]。Cao 等^[24] 研究表明，石墨烯的引入不仅能提高柔性电子器件的灵敏度，而且可能屏蔽电磁干扰。不过功能增强填料分散不均匀会导致器件的可控性下降。使用压电聚合物如聚偏氟乙烯 (PVDF) 制备柔性传感器具有工艺简单、生物兼容性好等优点，

但产生的电流信号强度低^[25]。

柔性电子产品需要在不同的机械压力下保持稳定的电学性能，作为电子行业发展的基础环节是在柔性衬底上沉积不同金属材料作为电极，电极的稳定性极为关键^[26]。聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 因具有稳定的化学特性、便捷的制备来源和优良的透明性、热稳定性和较小杨氏模量 (约 600 kPa) 而成为高分子薄膜的最佳选择；另一方面，由于 PDMS 的热膨胀系数大，弹性模量小导致热和机械稳定性差限制其应用范围^[27]。Ryspayeva 等^[28] 通过镀一层过渡层或利用复杂、成本高的光刻蚀图案弥补 PDMS 较大的热膨胀系数 310 ppm/°C^[29]。迄今为止，国内外文献报导过许多仅仅形貌对柔性电极性能的影响，但还没有公开报导过形貌、电极与介电层之间的不同接触方式对柔性电子皮肤性能的影响。本文通过在 PDMS 基体中添加纳米 SiO_2 粉末制备出改性柔性衬底。通过在 PDMS 基体中添加 CNTs 与纳米 BaTiO_3 制备复合介电层材料，最终采用磨砂玻璃作为模板制备出具有粗糙褶皱接触方式的压电式柔性传感器，并探讨褶皱及电极与介电层接触对压电式柔性电子皮肤性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 电子皮肤的结构设计

基于实际应用的需求，柔性电子皮肤在设计时，要求导电薄膜具有优异的导电性、柔韧性和可拉伸性。本文所设计的电子皮肤的结构如图 1 所示，包括钛酸钡/碳纳米管/聚二甲基硅氧烷 ($\text{BaTiO}_3/\text{CNTs}/\text{PDMS}$) 压电薄膜，其中上下电极都为 Cu 电极，尺寸为 5 cm×5 cm，和人体有较好的生物兼容性。本实验选用压电陶瓷纳米 BaTiO_3 颗粒制备高灵敏柔性电子皮肤。

1.2 原材料

PDMS 和固化剂，美国道康宁 184 提供；纳米 SiO_2 ，粒径为 4~70 nm，阿拉丁试剂上海有限公司提供；CNTs，内径为 5~15 nm，外径约为 50 nm，长度为 10~20 μm，阿拉丁试剂上海有限公司提供； BaTiO_3 粉末，粒径约为 4 μm，阿拉丁试剂上海有限公司提供。

1.3 样品制备

(1) 柔性电极制备：先将 PDMS 胶体和纳米 SiO_2 粉末混合，磁力搅拌 1 h，加入固化剂并浇注到特定模具中，在 60℃ 烘箱下固化 2 h 形成 PDMS

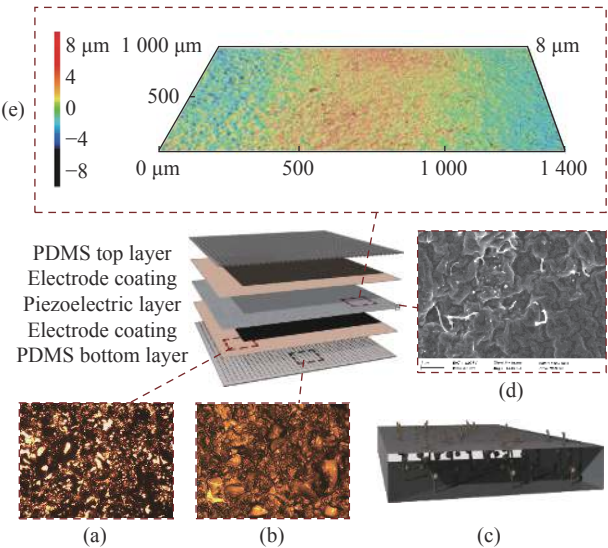


图1 高灵敏度柔性电子皮肤结构示意图
((a) 褶皱电极在光学显微镜下单位面积 (1 148 μm×856 μm); (b) 粗糙聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 在光学显微镜下单位面积 (1 148 μm×856 μm); (c) 介电层中 BaTiO₃ 与碳纳米管 (CNTs) 分布示意图; (d) 扫描电镜下介电层表层形貌; (e) 激光显微镜下介电层粗糙表面三维图像)

Fig. 1 Layered structure of high sensitivity flexible electronic skin
(a) Foldable electrode images of the thin film per unit area (1 148 μm×856 μm) under light microscope; (b) Rough polydimethylsiloxane (PDMS) images of the thin film per unit area (1 148 μm×856 μm) under light microscope; (c) Distribution diagram of BaTiO₃ and carbon nanotubes (CNTs) in dielectric layer; (d) Surface morphology of dielectric layer under scanning electron microscope; (e) Three-dimensional image of rough surface of dielectric layer under laser microscope)

薄膜；将制备好的 PDMS 薄膜放置于三室互联磁控溅射系统 (中国科学院沈阳科学仪器 B18-026) 的真空腔体内，抽真空 10⁻⁴ Pa，通入标准状态 2 mL/min 的 Ar，调节工作气压至 0.6 Pa，利用 Cu 平面靶材 (纯度：99.999%) 分别在 60 W、80 W、100 W、120 W 功率下溅射 35 min、30 min、25 min、20 min，沉积 200 nm 左右的铜薄膜作为电极。

(2) 介电层制备：介电层制备工艺过程如图 2 所示。首先，用电子天平称取 2 g 的 CNTs 加入到 10 mL 无水乙醇里，通过超声震荡分散 2 h，得到 CNTs 悬浮液；然后取 10 g 的 PDMS 胶体加入 6 g 的纳米 BaTiO₃ 颗粒和 0.5 g CNTs 悬浮液磁力搅拌 2 h 形成均匀的混合物，最后将它们混合放置在通风橱内挥发；待乙醇挥发完毕，加入 PDMS 固化剂，浇注后置入真空干燥箱内在 60℃ 固化 2 h。在介电层与电极封装处理后，进行电信号测试。材料成分含量如表 1 所示。

1.4 测试方法与性能表征

采用蔡司公司的 Gemini SEM 300 场发射扫描

表 1 介电层实验材料及比例
Table 1 Dielectric layer experimental material and proportion

Material	Quality/g	Source of materials
PDMS	10.0	Dow corning
BaTiO ₃	6.0	Aladdin
CNTs/C ₂ H ₆ O	0.5	Aladdin

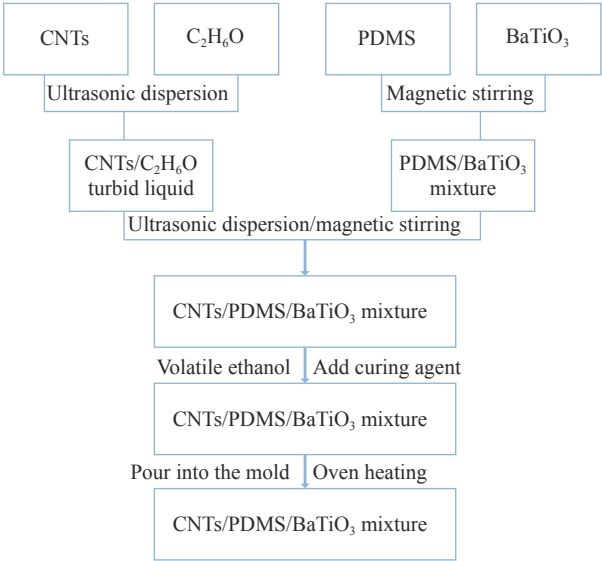


图 2 介电层的制备过程

Fig. 2 Preparation process of dielectric layer

电子显微镜进行介电层表面形貌测定。采用基恩士公司的 3D 轮廓测量仪 VR-5000 测定样品表面粗糙度。为了研究粗糙度对薄膜压电性能的影响，采用电化学工作站与电动击打装置相结合，对柔性电子皮肤进行了压电信号测试。该装置由一个 24 V 的直流电机、调速器、固定装置与电化学工作站构成。装置的工作示意图如图 3 所示，电化学工作站选用上海华辰仪器有限公司 CHI600E 系列电化学工作站进行压电信号的测试，在压力计给予压力时电脑自动记录产生的电压，并给出电压-时间曲线。

2 实验结果与讨论

2.1 柔性电极性能表征

由于热膨胀系数差异较大，直接在 PDMS 薄膜上通过磁控溅射沉积金属电极易产生裂痕，且平整的表面在使用过程中容易受拉伸弯曲而开裂。如图 4 所示，在光学显微镜下可以看到未掺杂的 PDMS 薄膜镀铜表面明显产生裂纹，薄膜完全失效，失去导电效果。在 PDMS 中分别加入不同质

量分数 (1wt%、3wt%、5wt%) 的纳米 SiO₂ 粉末，可以看出随着加入粉末质量分数的提高，磁控溅射沉积铜薄膜裂纹数随之下降直到完全消失。随着溅射功率的提高，衬底温度升高，进而诱导镀层的开裂。除此之外，不同导热性能的载物台对裂纹变化也有着直接的影响，考虑到掺杂效果和镀膜功率的平衡，实验表明：以 Si 片作为载物台，添加 5wt% 纳米 SiO₂ 颗粒，在 80 W 功率溅射条件下镀膜效果最佳 (见 图 4)。随后如 图 5(b) 所示，将电极与 LED 串联在一个 3 V 的电源上形成一个

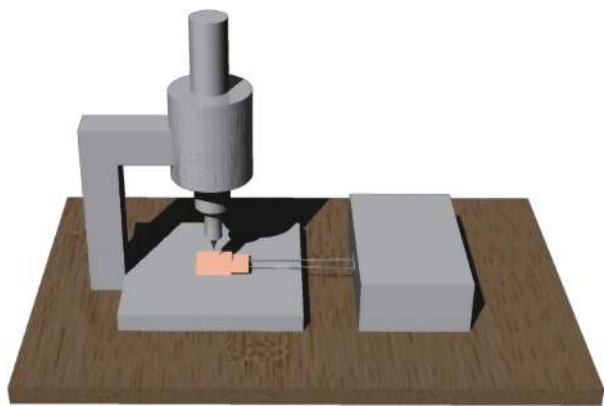


图 3 压电信号测试系统示意图

Fig. 3 Schematic diagram of electrical signal testing system

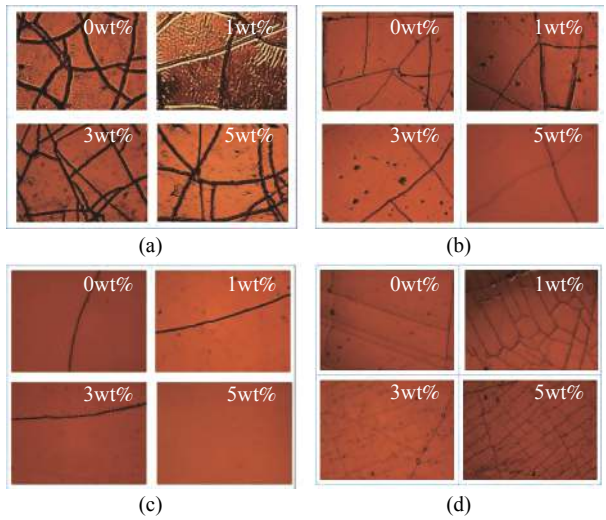


图 4 分别在 120 W、100 W、80 W、60 W 功率下溅射沉积在 PDMS 上的铜薄膜在光学显微镜下单位面积 (1 148 μm × 856 μm) 的裂纹情况 (图片右上角标注的是 PDMS 衬底中纳米 SiO₂ 的质量分数，(a)、(b)、(c) 载物台为硅片，(d) 载物台为 Cu 片)

Fig. 4 Crack images of the copper thin film on PDMS per unit area (1 148 μm × 856 μm) under light microscope, respectively, for the magnetron sputtering power of 120 W, 100 W, 80 W and 60 W (At the top right of the picture is the mass fraction of nano SiO₂ in PDMS substrate, (a), (b), (c) silicon platform, and (d) Cu platform)

简单的电路测试装置，对制备好的柔性电极进行电路测试。我们发现平整样品随着弯曲次数的增加薄膜的电阻从开始出现两个数量级的增长，且无法点亮灯泡。这要求找到合适的方式改善电极的力学性能。传统的平面结构易在弯曲拉伸时产生拉应力导致电极失效，而褶皱形貌的三维结构可以在传感器受到外力作用时，减少或避免拉应力直接作用在脆弱的金属镀层上，使电极抵抗应变的能力显著提高。如图 5(a) 所示，通过在 PDMS 固化时增加磨砂玻璃作为模板形成具备褶皱形貌的 PDMS 柔性电极衬底，进而制备出具有褶皱形貌的柔性电极。改进后的电极在光学显微镜下的形貌图如电子皮肤结构设计中 图 1(a) 和 图 1(b) 所示。在 1 000 次弯曲循环测试后依旧能保持稳定点亮 LED (图 5(c))，表明利用褶皱表面的 PDMS 作为电极衬底，可提高柔性电极的耐弯曲性能。如图 5(d) 所示，在将电极单向拉伸至 37.5% 后仍能很好地点亮 LED，表明利用褶皱表面的 PDMS 作为电极衬底，可提高柔性电极的耐拉伸性能。

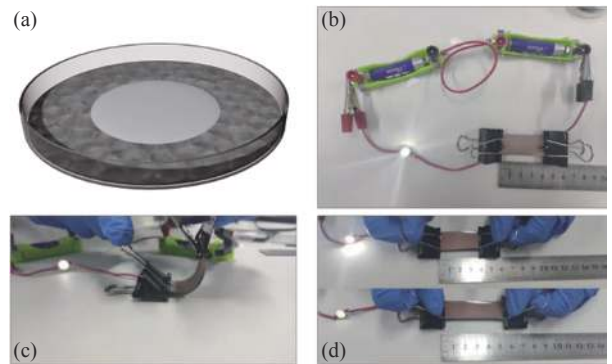


图 5 利用磨砂玻璃制备柔性衬底示意图 (a)、测试电路示意图 (b)、柔性电极弯曲稳定性检测 (c) 和柔性电极拉伸检测 (d)

Fig. 5 Schematic diagram of a flexible substrate prepared from frosted glass (a), test circuit diagram (b), bend stability test of flexible electrode (c) and tension test of flexible electrode (d)

2.2 器件性能表征

介电层制备工艺过程如图 2 所示，详细信息在样品制备部分与表 1 中有描述。如图 1(d) 所示场发射扫描电子显微镜进行的介电层表面形貌测定结果，可以看到 CNTs 与纳米 BaTiO₃ 颗粒在 PDMS 基体中分布良好，没有出现明显的团聚。纳米 BaTiO₃ 在外力作用下产生压电电势作为能量来源。CNTs 在介电层中作为压力增强填料和导电功能填料。CNTs 所占质量分数极小，因此不会对介电层的整体介电性能产生影响。

实验设计了三种不同粗糙度的介电层，以探究粗糙度对压电信号的影响。通过改变磨砂玻璃的粗糙度，进而改变 PDMS 与介电层的表面粗糙度。采用基恩士公司的 3D 轮廓测量仪 VR-5000 测定样品表面粗糙度。图 6 为利用轮廓测量仪测量得到的未处理、小粗糙度与大粗糙度三个样品的表面形貌，相应的表面算术平均高度 S_a 分别为 1.180 μm 、2.403 μm 与 4.718 μm 。

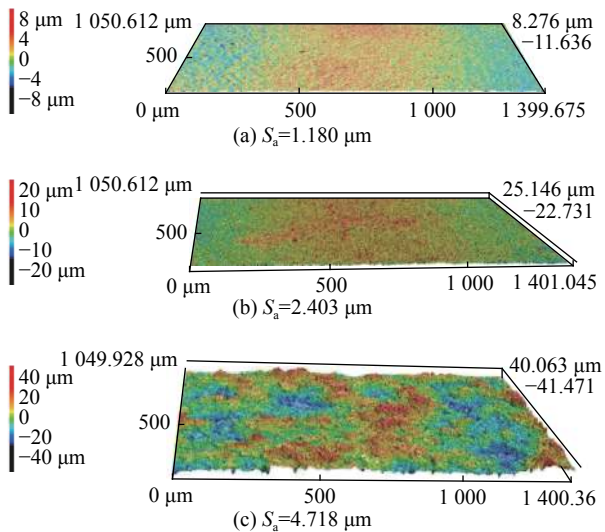


图 6 轮廓测量仪下不同粗糙度介电层的表面形貌

Fig. 6 Surface topography of the dielectric layer on with different roughness values under profilometer

图 7 为从诸多压电测量信号中任选出的三个电压-时间曲线。明显看出，测量信号具有非常好的重复性。同时可以看出，经过表面粗糙化处理的介电层样品所产生的压电响应均强于未经过粗糙处理的样品，其中 $S_a=2.403\ \mu\text{m}$ 的样品提升效果最为明显。未经粗糙化处理的介电层压电响应峰值为 5.246 V，而粗糙度 $S_a=2.403\ \mu\text{m}$ 的介电层薄膜压电响应峰值为 10.082 V，相较未处理样品提高了 92.18%；粗糙度 $S_a=4.718\ \mu\text{m}$ 的介电层薄膜压电响应峰值为 9.721 V，相较未处理样品提高了 85.3%。三个样品的粗糙度、电阻及压电信号响应峰值在图 8 中表示。可以看出，褶皱形貌的引入，使柔性电极的电阻从 25.4 Ω 下降到 1.4 Ω ，这是由于褶皱形貌的三维结构相较平滑的二维结构减少了磁控溅射铜电极过程中形变产生的拉应力，进而减少了电极中缺陷的产生，提高了柔性电极的电导率。同时还可以看出，相比于 $S_a=2.403\ \mu\text{m}$ 的样品， $S_a=4.718\ \mu\text{m}$ 的样品电阻有所降低，同时压电响应也出现了降低。这有可能是由于当粗糙度

过大时，导致电荷的移动距离增大，影响了压电信号的输出效率，进而使得压电响应降低。

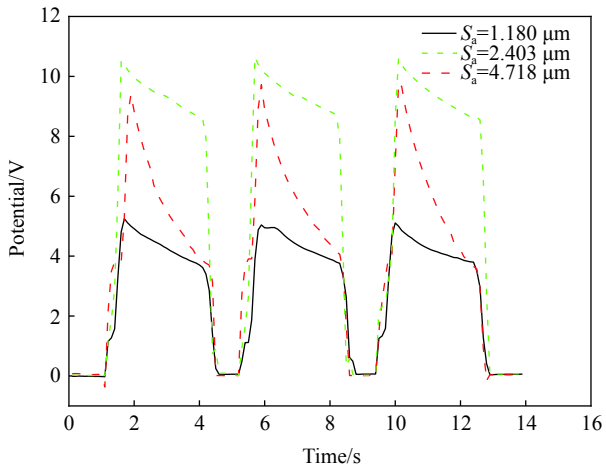


图 7 介电层与电极间不同粗糙度的柔性电子器件的时间-压电信号

Fig. 7 Time-piezoelectric signal curves of different roughness between flexible electronic skin electrode and dielectric layer

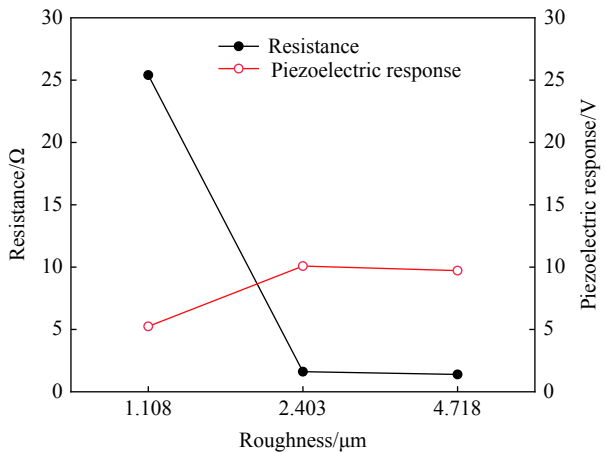


图 8 柔性电子皮肤介电层与电极间粗糙度对电阻率与最大压电响应的影响

Fig. 8 Effect of roughness between dielectric layer of flexible electronic skin and electrode on resistivity and maximum piezoelectric response

3 结论

(1) 通过添加一定质量分数的纳米 SiO_2 粉末，可以有效地降低聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的热膨胀系数，并调控磁控溅射参数制备出能够稳定工作的柔性电极。

(2) 为了提升柔性电极耐弯曲耐拉伸，以磨砂玻璃作为模板，制备出具有褶皱形貌的电极衬底。利用磁控溅射制备出耐弯曲的柔性电极，即使经过 1 000 次弯曲循环依旧能保持稳定，且单向拉伸至 37.5% 依然能正常工作。相较采取光刻技术刻蚀图案方案更为简易，且成本较低，更易应用于

实际生产。

(3) 通过电化学工作站测试对比发现,适当地增加介电层和电极之间的粗糙度,能有效地提高电子皮肤的压电响应,但过大的粗糙度会导致电荷的移动距离增大,影响压电信号的导出效率。

参考文献:

- [1] XUE Xinyu, QU Zhi, FU Yongming, et al. Self-powered electronic-skin for detecting glucose level in body fluid basing on piezo-enzymatic-reaction coupling process[J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 148-156.
- [2] CAI Shuyi, CHANG Chenghan, LIN Hungi, et al. Ultrahigh sensitive and flexible magnetoelectronics with magnetic nanocomposites: Toward an additional perception of artificial intelligence[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 17393-17400.
- [3] WANG Xiandi, DONG Lin, ZHANG Hanlu, et al. Recent progress in electronic skin[J]. *Advanced Science*, 2015, 2(10): 1500169.
- [4] LOPES P F A, HUGO P, ANIBAL T D, et al. Hydroprinted electronics: ultrathin stretchable Ag-In-Ga e-Skin for bioelectronics & human-machine interaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 38760-38768.
- [5] ZHU Hongfei, WANG Xuwen, LIANG Jia, et al. Versatile electronic skins for motion detection of joints enabled by aligned few-walled carbon nanotubes in flexible polymer composites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(21): 1606604.
- [6] HINES L, PETERSEN K, LUM G Z, et al. Soft actuators for small-scale robotics[J]. *Advanced Materials*, 2016, 29(13): 1603483.
- [7] HAMMOCK M L, CHORTOS A, TEE B C K, et al. 25th anniversary article: The evolution of electronic skin (e-skin): A brief history, design considerations, and recent progress[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(42): 5997-6038.
- [8] LEE M Y, Lee H R, PARK C H, et al. Organic transistor-based chemical sensors for wearable bioelectronics[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(11): 2829-2838.
- [9] LIU Bingcheng, WANG Ying, MIAO Yong, et al. Hydrogen bonds autonomously powered gelatin methacrylate hydrogels with super-elasticity, self-heal and underwater self-adhesion for sutureless skin and stomach surgery and E-skin[J]. *Biomaterials*, 2018, 171: 83-96.
- [10] KALTENBRUNNER M, SEKITANI T, REEDER J, et al. An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics[J]. *Nature*, 2013, 499(7459): 458-463.
- [11] YAO Shanshan, SWETHA P, ZHU yong. Nanomaterial-enabled wearable sensors for healthcare[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2017, 7(1): 1700889.
- [12] HILL M, HOENA B, KILIAN W, et al. Wearable, modular and intelligent sensor laboratory[J]. *Procedia Engineering*, 2016, 147: 671-676.
- [13] BARIYA M, NYEIN H Y Y, JAVE A. Wearable sweat sensors[J]. *Nature Electronics*, 2018, 1: 160-171.
- [14] KIM J, ALAN S C, WANG J. Wearable non-invasive epidermal glucose sensors: A review[J]. *Talanta*, 2018, 177: 163-170.
- [15] SOMEYA T, SEKITANI T, IBA S, et al. A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004, 101(27): 9966-9970.
- [16] ZHANG Liang, LIU Xianchun, WANG Yuanhong, et al. Controllable silver embedding into polypyrrole[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 709: 431-437.
- [17] PARK J, KIM J, HONG J, et al. Tailoring force sensitivity and selectivity by microstructure engineering of multidirectional electronic skins[J]. *NPG Asia Materials*, 2018, 10: 163-176.
- [18] LOU Zheng, CHEN Shuai, WANG Lili. Ultrasensitive and ultraflexible e-skins with dual functionalities for wearable electronics[J]. *Nano Energy*, 2017, 38: 28-35.
- [19] CHAN H, NA, YUN K S. Capacitive force sensor with wide dynamic range using wrinkled micro structures as dielectric layer[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2019, 19: 6662-6667.
- [20] ZENG Xiangwen, WANG Zhixuan, ZHANG Heng, et al. Tunable, ultrasensitive, and flexible pressure sensors based on wrinkled microstructures for electronic skins[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(23): 21218-21226.
- [21] PARK K I, XU S, LIU Y, et al. Piezoelectric BaTiO₃ thin film nanogenerator on plastic substrates[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(12): 4939-4943.
- [22] PARK K, LEE M, LIU Y, et al. Flexible nanocomposite generator made of BaTiO₃ nanoparticles and graphitic carbons[J]. *Advanced Materials*, 2001, 24: 3599-3564.
- [23] VIVEKANANTHAN V, CHANDRASEKHAR A, RAO ALLURI N, et al. A flexible piezoelectric composite nanogenerator based on doping enhanced lead-free nanoparticles[J]. *Materials Letters*, 2019, 249: 73-76.
- [24] CAO Maosheng, WANG Xixi, ZHANG min, et al. Variable-

- p>temperature electron transport and dipole polarization turning flexible multifunctional microsensor beyond electrical and optical energy[J].
- Advanced Materials*
- , 2020, 32(10): 2-8.
- [25] AI Y F, LOUA Z, CHENET S, et al. All rGO-on-PVDF-nanofibers based self-powered electronic skins[J]. *Nano Energy*, 2017, 35: 121-127.
- [26] JANG K I, JUNG H N, LEE J W, et al. Ferromagnetic, folded electrode composite as a soft interface to the skin for long-term electrophysiological recording[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(40): 7281-7290.
- [27] WU K, YUAN H Z, LI S J, et al. Two-stage wrinkling of Al films deposited on polymer substrates[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 162: 456-459.
- [28] RYSPAYEVA A, JONES T D A, ESFAHANI M N, et al. A rapid technique for the direct metallization of PDMS substrates for flexible and stretchable electronics applications[J]. *Microelectronic Engineering*, 2019, 209: 35-40.
- [29] CHICHE A, Stafford C M, Cabral J T, et al. Complex micro-patterning of periodic structures on elastomeric surfaces[J]. *Soft Matter*, 2008, 4(12): 2360-2364.