

# 0.5Ba(Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub>-0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> 压电薄膜的摩擦、磨损性能\*

张艳<sup>1)</sup> 王增梅<sup>2)3)†</sup> 陈云飞<sup>1)‡</sup> 郭新立<sup>2)</sup> 孙伟<sup>2)</sup> 袁国亮<sup>4)</sup>  
殷江<sup>5)</sup> 刘治国<sup>5)</sup>

1) (东南大学, 江苏省微纳生物医疗器械设计与制造重点实验室, 南京 211189)

2) (东南大学材料科学与工程学院, 江苏省土木工程材料重点实验室, 南京 211189)

3) (山东大学, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

4) (南京理工大学材料科学与工程学院, 南京 210094)

5) (南京大学材料科学与工程系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2012年6月12日收到; 2012年11月5日收到修改稿)

具有准同型相界组分的 0.5Ba(Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub>-0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> (BZT-0.5BCT) 陶瓷, 表现出优异的铁电、压电性能, 作为一种具有潜在应用前景的无铅压电材料得到广泛关注. 本文采用溶胶-凝胶方法在 Si(100) 基底上制备了 BZT-0.5BCT 压电薄膜. 使用原子力显微镜和扫描电子显微镜测量得到样品的形貌图, 形貌图表明该方法制备的无铅压电薄膜表面光滑, 晶粒大小均匀、呈半球形, 直径为 80—100 nm, 厚度为 1.7 μm, 膜的内部有气孔. 摩擦力实验表明, 压电薄膜样品与硅针尖之间存在静电力的作用, 导致其摩擦力远大于硅针尖与 SiO<sub>2</sub> 之间的摩擦力, 但是两者的摩擦系数基本相同. 划痕实验表明, BZT-0.5BCT 薄膜具有很强的法向承载能力, 但是切向抗磨损能力差, 样品的平均弹性模量为 23.64 GPa ± 5 GPa, 其硬度为 2.7—4 GPa, 两者均略低于压电陶瓷 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> 材料的体态值.

关键词: BZT-BCT 薄膜, 纳米摩擦力, 纳米压痕, 纳米划痕

PACS: 68.35.Af, 62.20.Qp, 62.25.Mn, 62.20.F—

DOI: 10.7498/aps.62.066802

## 1 引言

压电现象是 100 多年前居里兄弟 P. Curie 与 J. Curie 在研究焦电现象与晶体对称性关系的时候发现的. 压电效应是指当压电晶体受到外力而发生形变时, 在晶体的某些表面上出现电荷积累; 反之, 当晶体受到外电场  $E$  的作用时, 晶体产生机械应变, 这种现象也叫做逆压电效应. 但是, 在居里兄弟发现压电现象后半个或多个世纪中, 关于压电效应的理论或者应用研究都进展缓慢, 直到 20 世纪 50 年代初, 美国 Jaffe 等<sup>[1]</sup> 公布了 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> (即 PZT) 压

电陶瓷的研究报告, 发现 PZT 具有优良和稳定的压电效应, 揭开了压电材料史上崭新的一页. 目前以 PZT 陶瓷和 PZNT 单晶为基的压电材料广泛应用于微机电系统 (MEMS) 中的微型执行器、传感器、微型马达等. 但是这种材料成分中含 60% 甚至更多的铅元素, 对环境造成极大的危害<sup>[2-6]</sup>. 因此, 基于环境保护和生物兼容性的原因, 迫切需要研究高性能的无铅压电材料替代 PZT 材料<sup>[7-9]</sup>. 无铅压电材料体系主要有五类: 钛酸钡基无铅压电陶瓷、钛酸铋钠基无铅压电陶瓷、铋层状结构无铅压电陶瓷、铋酸盐基无铅压电陶瓷和钨青铜结构无铅

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB619401)、国家自然科学基金 (批准号: 51002029, 11134004)、教育部博士点科研专项基金 (批准号: 20100092120039) 和晶体材料国家重点实验室开放课题 (批准号: KF1107) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zmwangster@gmail.com

‡ 通讯作者. E-mail: yunfeichen@hotmail.com

压电陶瓷. 这些无铅压电陶瓷由于其成分和结构的不同, 在压电性能上各有其特点. 然而, 所有的无铅压电材料的压电性能与 PZT 基材料相比, 都相差很多. 例如 (K, Na)NbO<sub>3</sub> 基压电陶瓷压电常数  $d_{33}$  约为 250 pC/N<sup>-1</sup>, (Bi, Na)TiO<sub>3</sub> 基  $d_{33}$  约为 200 pC/N<sup>-1</sup>, BaTiO<sub>3</sub> 基  $d_{33}$  约为 150 pC/N<sup>-1</sup> [7,10,11], 而且最高性能的无铅压电陶瓷  $d_{33}$  也只能达到 300 pC/N<sup>-1</sup> [9], 但是, 高性能的 PZT 基压电陶瓷  $d_{33}$  则高达 600 pC/N<sup>-1</sup>. 因此, 寻找高性能的无铅压电材料一直是学术界和工业界所关注的焦点. 2009 年, Liu 和 Ren<sup>[12]</sup> 提出了“基于三重临界点的准同型相界”的新理论, 并依据该理论成功制备出了一种高性能无铅陶瓷 Ba(Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>)O<sub>3-x</sub>(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub>(简称 BZT-xBCT), 这为研制高性能的无铅压电材料提供了一种新思路.

在 MEMS 领域, 广泛采用无铅压电薄膜材料制作其执行器、致动器等机械运动部分. 因而, 材料的摩擦磨损性能直接关系到运动部件的使用寿命和可靠性. 非常遗憾的是, 最近几年来研究人员对于无铅压电材料的研究主要集中在制备和电学性能表征上, 而对于器件的运动部件之间的摩擦、磨损性能研究非常少, 几乎是空白. 另外, 薄膜材料的特征尺寸一般在微/纳米尺度下, 由于尺寸效应和表面效应的作用, 力学性能与宏观材料相比有显著的差异, 这就要求必须研究薄膜在微/纳米尺度下的力学性能. 为此, 本文采用溶胶-凝胶方法在 Si(100) 基底上制备了 BZT-0.5BCT 薄膜, 并使用原子力显微镜和扫描电镜对样品的形貌进行表征, 系统地研究了 BZT-0.5BCT 薄膜的机械力学和摩擦学性能. 研究表明, 所制备的 BZT-0.5BCT 薄膜具有很好的法向承载能力, 但是抗剪切能力较差, 在剪切力作用下, 容易磨损. 压痕实验表明, 该类薄膜的平均弹性模量为 23.64 GPa ± 5 GPa, 硬度值为 2.7—4 GPa, 这两个值略低于其体块材料.

## 2 实验方法

### 2.1 压电薄膜的制备

根据化学计量比, 分别称取一定量的乙酸钡和乙酸钙溶于冰乙酸和去离子水中, 室温下搅拌形成 Ba, Ca 前驱溶液 A; 将适量的钛酸丁酯和硝酸氧锆溶于冰乙酸和无水乙醇中形成 Ti, Zr 前驱溶液 B; 待 A, B 两溶液搅拌澄清后, 将 A 溶液倒入 B 中室

温搅拌 2 h, 最后在水浴 50 °C 下搅拌 0.5 h 形成稳定透明的溶胶.

在 Pt(111)/SiO<sub>2</sub>/Si 基片上均匀点滴溶胶, 利用匀胶机 (kw-4A 型, 中科院微电子所) 先以 800 r/min 匀胶 9 s, 再以 3000 r/min 匀胶 30 s 形成 BZT-0.5BCT 湿膜. 考虑到湿膜中有机物的挥发和分解, 每一层湿膜经 120 °C 干燥 10 min, 再放入马弗炉中 450 °C 热解 15 min. 重复上述过程以得到所需厚度的 BZT-0.5BCT 薄膜, 最后对薄膜样进行退火处理, 在空气气氛下 950 °C 保温 1 h, 然后随炉冷却.

### 2.2 性能表征

压电薄膜的摩擦和磨损特性实验使用原子力显微镜 (AFM, Asylum Research, MFP 3D) 进行测试. 摩擦和划痕实验使用的探针型号是 AC240TS, 为 Olympus 公司的不导电探针, 其铝涂层的 Si 悬臂梁的共振频率  $f = 70$  kHz, 弹簧常数  $k = 2$  N/m, 针尖 (tip) 半径  $R = 13$  nm, 针尖高度  $h = 14$  μm. 压痕实验使用的探针型号是 HA200WS, 为 Olympus 公司的带有铝涂层的 SiN 悬臂梁, 其共振频率  $f = 160$  kHz, 弹簧常数  $k = 15$  N/m, spike 半径  $R = 20$  nm, spike 的高度  $h = 12$  μm. 悬臂梁的法向弹簧常数通过力-位移 (force-distance) 曲线和热校正法 (thermal calibration) [13] 确定, 同时, 也可计算出法向灵敏度. 用法向灵敏度乘以实验设置的法向电压值, 即可确定法向载荷的大小. 使用光栅校正法 [14], 测得探针的侧向灵敏度, 用侧向灵敏度乘以实验获得的摩擦力电压信号, 可确定摩擦力的值. 在进行压痕实验时, 悬臂梁的弹簧常数是一个非常重要的参数, 如果基底非常硬, 悬臂梁的偏转比样本的压痕深, 那么就会产生一个人为的误差源. 为了避免这种情况发生, 在压痕实验前, 先使探针压到一个无限硬的基底 (如玻璃、刚劈开的云母等) 上, 得到力-位移 (force-distance) 的曲线, 校正悬臂梁的法向弹簧常数.

通过测量压痕确定样品的弹性模量和硬度时, 我们考虑弹-塑性的接触机制, 认为加载过程中变形包含弹性和塑性变形; 而卸载时, 假设只有弹性位移恢复, 卸载的力-压痕深度曲线是弹性的. 实验中假设样本为各向同性材料, 几何尺寸远大于压入深度, 表面为无摩擦的平面; 不存在与时间相关的变形, 即无蠕变和黏弹性; 接触深度小于压入深度. 由卸载的力-压痕深度曲线可获得以下参数: 接触刚度  $S$ , 最大载荷  $P_{\max}$ , 最大压痕深度  $h_{\max}$ , 残余压

痕深度  $h_f$ . 通过 Oliver 和 Pharra<sup>[15]</sup> 的方法来定义压痕上有效的区域, 用下式可计算实际的接触面积:

$$A = \sum_{n=0}^{n=8} C_n (h_c)^{2-n} = C_0 h^2 + C_1 h^{1/2} + C_2 h^{1/4} + \dots + C_8 h^{1/128}, \quad (1)$$

其中  $C_0, C_1, \dots, C_8$ , 是曲线拟合确定的常数. 然后再用下式计算样品的弹性模量,

$$E_{\text{eff}} = \left[ \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} \right) + \left( \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \right]^{-1}, \quad (2)$$

在这里,  $\nu_1, \nu_2$  指探针和样品的泊松比, 分别为 0.33 和 0.3;  $E_1, E_2$  指探针和样品的弹性模量;  $E_{\text{eff}}$  指有效的弹性模量.

$$E_{\text{eff}} = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta A} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta A} \left( \frac{dP}{dh} \right), \quad (3)$$

所有的实验都是在空气中进行, 室温 25 °C, 相对湿度为 15%.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 表面形貌分析

对制备好的薄膜, 利用 X-射线衍射 (XRD) 确定了单一的钙钛矿的结构. 利用 X-射线光电子能谱 (XPS) 确定薄膜的成分为理想的化学计量比. 采用原子力显微镜 (AFM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 表征了样品的表面形貌、晶粒尺寸和表面粗糙度. 图 1(a) 是 AFM 测得的样品表面高度形貌图和线性轮廓高度图, 可以看出样品的晶粒为半球形状, 晶

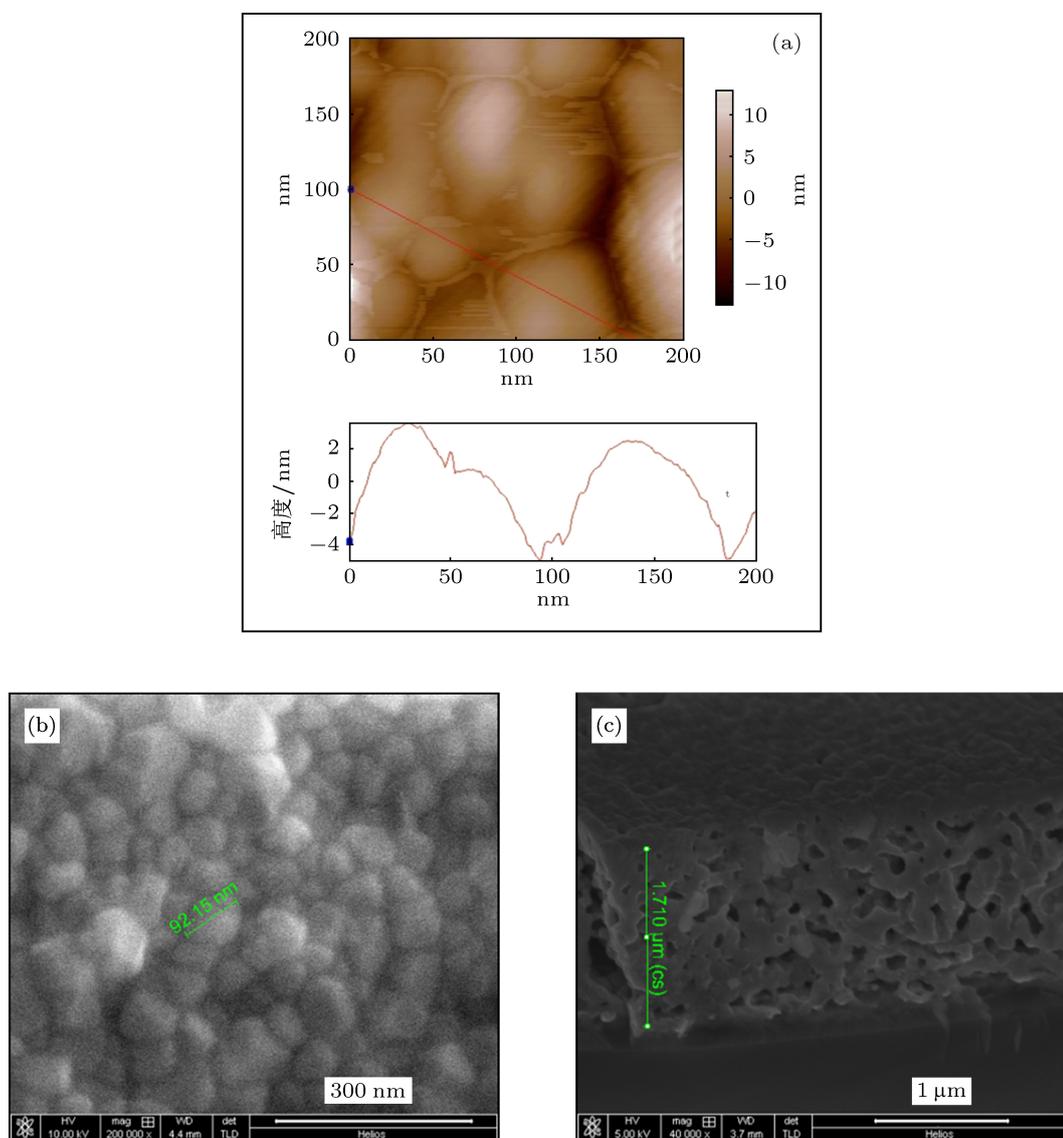


图 1 (a) 样品表面高度形貌图 (上方), 扫描面积为 200 nm × 200 nm, 图中红线位置的高度图 (下方); (b) 用 SEM 测得的样品的表面形貌图; (c) 用 SEM 测得的样品的横断面的形貌图

粒尺寸为 80—100 nm, 表面均方根粗糙度为 4.25 nm. 图 1 (b) 是用 SEM 测得的样品表面形貌图, 图像表明样品表面无裂纹和气孔, 颗粒比较均匀、表面光滑. 用绿色线标示的晶粒尺寸为 92.15 nm. 图 1 (c) 用 SEM 测得样品的横截面形貌, 样品的横断面层次清楚, 薄膜厚度均匀, 但是膜的内部气孔较多, 膜厚大概为 1.7  $\mu\text{m}$ .

### 3.2 压电薄膜的摩擦、磨损性能

图 2(a) 是法向载荷为零时, 测得的样品表面的摩擦力图. 从该图可以看出, 样品表面的晶粒清楚. 图 2(b) 是由图 2(a) 中的红色线处的侧向力图. 图中红线表示探针从左到右扫描时的侧向力, 黑线表示探针从右到左扫描的侧向力, 向左和向右扫描的侧向力信号所围成的面积就是平均摩擦力. 该图与 1987 年 Mate 等<sup>[16]</sup> 首次使用摩擦力显微镜 (FFM)

测得原子尺度黏滑的曲线一致, 反映了探针的黏滑运动. 根据对原子黏滑过程的分析, 我们发现产生黏滑的周期性, 与样品表面原子的周期排布相同. 我们的样品表面也是由晶粒紧密排列的, 利用这个周期性, 我们粗略估计出晶粒直径在 80—100 nm, 这与图 1 关于压电薄膜表面形貌的研究结论一致. 图 2 (c) 表示样品和带有自然氧化物的硅表面上的平均摩擦力对法向载荷图. 从图中直观地看出样品表面的摩擦力远远大于  $\text{SiO}_2$  表面的摩擦力, 在法向载荷  $-3\text{—}20\text{ nN}$  作用下, 两种材料的摩擦力都随法向载荷线性增加, 即

$$F_L = F_{\text{off}} + \mu F_N, \quad (4)$$

式中  $F_L$  为探针和样本之间的摩擦力,  $F_N$  为探针施加在样本上的法向载荷,  $\mu$  为探针和样本之间的摩擦系数,  $F_{\text{off}}$  是由探针和样本之间的黏附力或其他的作用力引起的摩擦力.

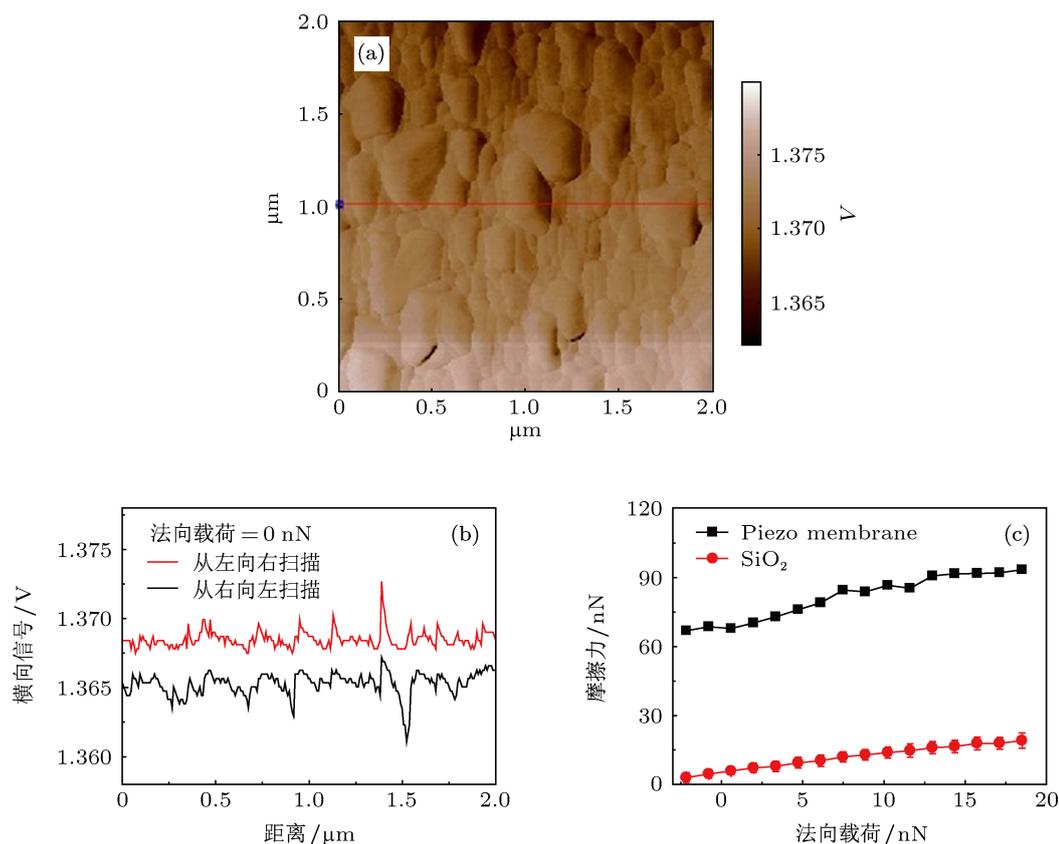


图 2 (a) 摩擦力图, 扫描面积为  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ , 法向载荷为 0 nN; (b) 法向载荷为零时, 侧向力图红色线表示从左向右扫描, 黑线表示从右向左扫描; (c) 摩擦力与法向载荷关系图

压电薄膜材料样本上的摩擦力比  $\text{SiO}_2$  基底上的摩擦力几乎高了近一个数量级. 在法向载荷为零时, 摩擦力是非零的, 这是由于界面黏附力的存在, 界面黏附力包括范德华力、毛细力、静电力和化

学结合力. 考虑实验条件和样品的性质, 我们认为探针和样本之间出现化学结合力的可能性比较低. 由于实验是在空气中进行, 故黏附力可能是范德华力、毛细力和静电力. 黏附力的一种测量方法是通

过力-距离曲线获得, 该方法是将探针匀速地压向样本表面, 当探针作用在表面的力达到给定的值后, 将探针慢慢抬起, 就获得了探针作用在样本表面上的力与探针相对于样本的距离的关系, 探针和样本分离时的作用力便是黏附力. 另外一种测量黏附力的方法是采用摩擦力-法向载荷曲线进行拟合. 针对 SiO<sub>2</sub> 基底, 我们采用力-距离曲线获得的黏附力与摩擦力-法向载荷曲线拟合的黏附力值基本相同, 误差在 3% 内. 对于大多数材料而言, 这两种方法获得的黏附力值的差是应该在误差允许范围内. 然而, 我们在压电薄膜材料样本上通过做力-距离曲线获得的黏附力为 1.33 nN, 而由图 2(c) 中压电薄膜材料样本的摩擦力-法向载荷曲线拟合得到的黏附力为 47.14 nN, 这两个值相差 30 多倍. 我们认为黏附力的巨大差异是由于样品是压电材料, 具有压电效应, 受压后会放电, 样本表面的电场诱导非导电针尖表面分布极化电荷. 因此, 探针和样品表面之间产生长程静电力作用.

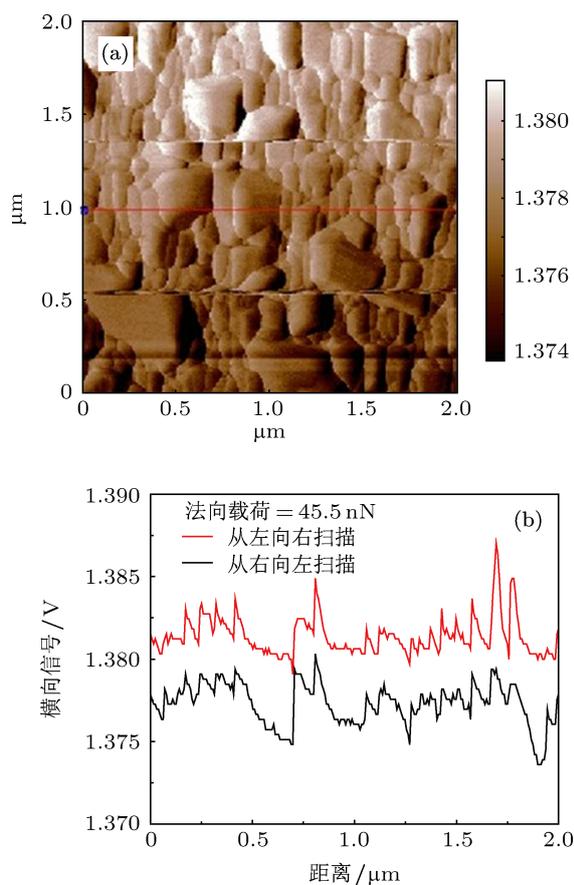


图 3 (a) 摩擦力图, 扫描面积为  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ , 法向载荷为  $45.5\ \text{nN}$ ; (b) 法向载荷为  $45.5\ \text{nN}$  时, 侧向力图; 红色线表示从左向右扫描, 黑线表示从右向左扫描, 扫描位置与图 (2) 相同

图 3(a) 表示法向载荷为  $45.5\ \text{nN}$  时样品表面摩擦力图. 与图 2 (a) 比较发现, 由于法向载荷度增

大, 样本表面的摩擦值增大, 并且直观地看到晶粒变形. 图 3 (b) 表示图 3 (a) 中红色线位置的侧向力. 比较图 3 与图 2 发现: 当探针滑过最初的 7—8 个晶粒时, 图 3 (b) 晶粒先变形, 静摩擦力 (黏滑运动中“黏”的部分顶点的力) 增加, 平均摩擦力 (摩擦环的面积) 线性增加. 随着滑动距离增加, 晶粒变形不明显, 但是晶粒整个向滑动方向偏移, 静摩擦力比最初的滑动有显著增加, 平均摩擦力趋于稳定.

为了了解样品在摩擦过程中的变形和磨损, 我们做了划痕实验. 图 4 显示了样品在划痕前/后的高度形貌图. 沿图 4 (a) 中红色线中间部分从左到右滑动  $1\ \mu\text{m}$ , 施加的法向载荷从  $0.455\ \mu\text{N}$  线性增加到  $1.137\ \mu\text{N}$ . 从图 4(b) 发现随着法向载荷的增加, 划痕深度也在增加, 划痕周围出现了一个比较深的凹坑. 由于样品内部有气孔, 存在着势能空位, 而在滑动过程中, 由外加力产生剪切力, 这个剪切力提供了克服势垒的能量, 因此样品内部沿滑移面产生位错运动. 这种位错运动又扩展成裂纹, 形成塑性形变, 从图 4(b) 中可以看出样品的断裂形式主要是沿晶断裂, 没有发现穿晶断裂.

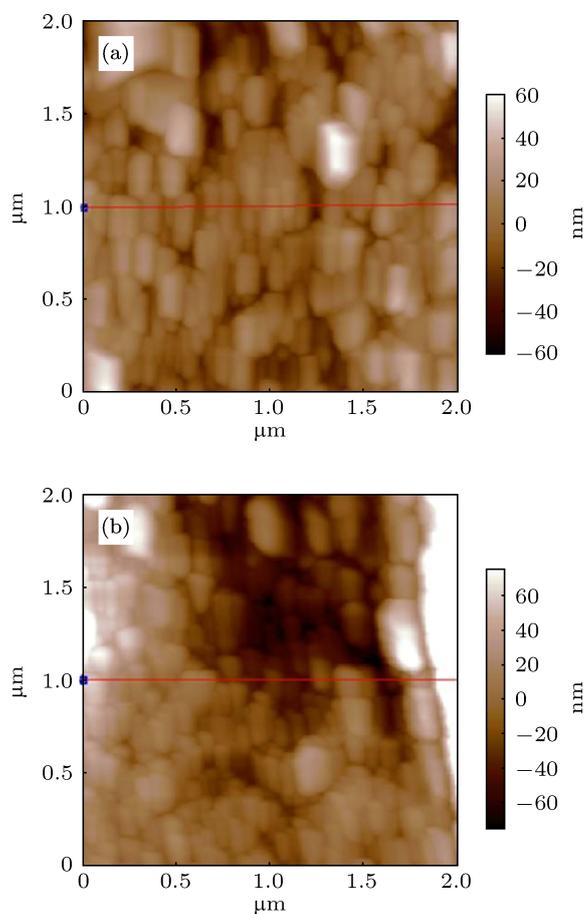


图 4 划痕前 (a) 和划痕后 (b) 的高度形貌图; 使用线性法向载荷, 从  $0.455\ \mu\text{N}$  到  $1.137\ \mu\text{N}$ , 扫描面积为  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$

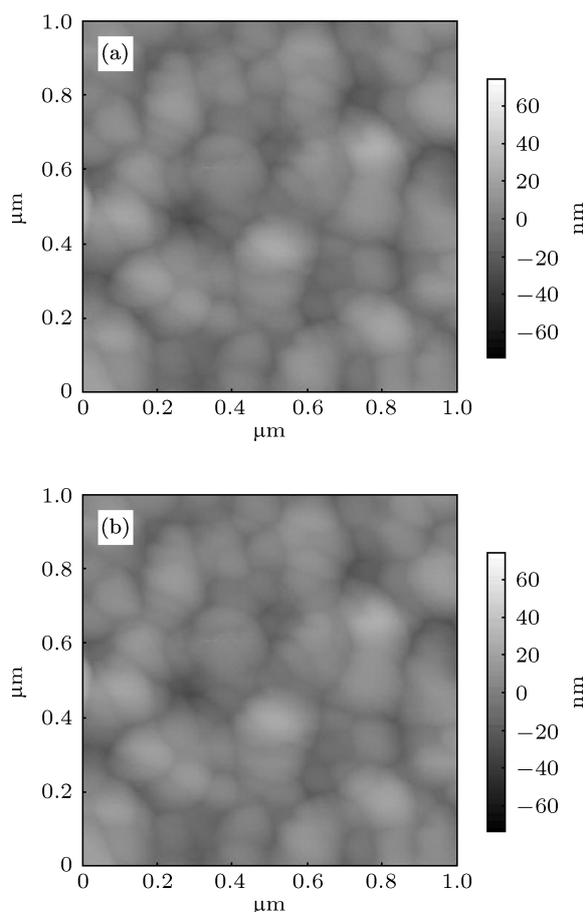


图5 压痕前 (a)/后 (b) 的高度形貌图, 扫描面积为  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$

弹性模量是一个重要的材料常数, 反映了材料抵抗弹性变形的能力. 为测量该种材料的弹性模量, 我们做了纳米压痕实验. 在如图 5(a) 中  $1\ \mu\text{m}$  扫描区域内, 做了  $10 \times 10$  个点的压痕试验, 得知样品的平均弹性模量为  $23.64\ \text{GPa} \pm 5\ \text{GPa}$ , 硬度为  $2.7\text{—}4\ \text{GPa}$ <sup>[11]</sup>. 而压电陶瓷 (PZT) 体块状材料的弹性模量约为  $60\text{—}130\ \text{GPa}$ <sup>[17]</sup>, 硬度为  $9\ \text{GPa}$ , 比我们实验测得 BZT-0.5BCT 薄膜的值高了  $3\text{—}6$  倍, 硬度高了  $2\text{—}3$  倍. 这主要是由于压电类材料的弹性模量不仅与结合键有关, 还与陶瓷结构和气孔率有关, 我们的样品 BZT-0.5BCT 薄膜内部含有气孔, 导致弹性模量的降低. 如图 6 (a) 所示, 加载和卸载的压痕曲线基本重合, 说明样品本身蠕变较小、恢复性良好,

最大压痕深度为  $204.6\ \text{nm}$ , 该压痕深度达到样品厚度的  $10\%$ , 实验有效.

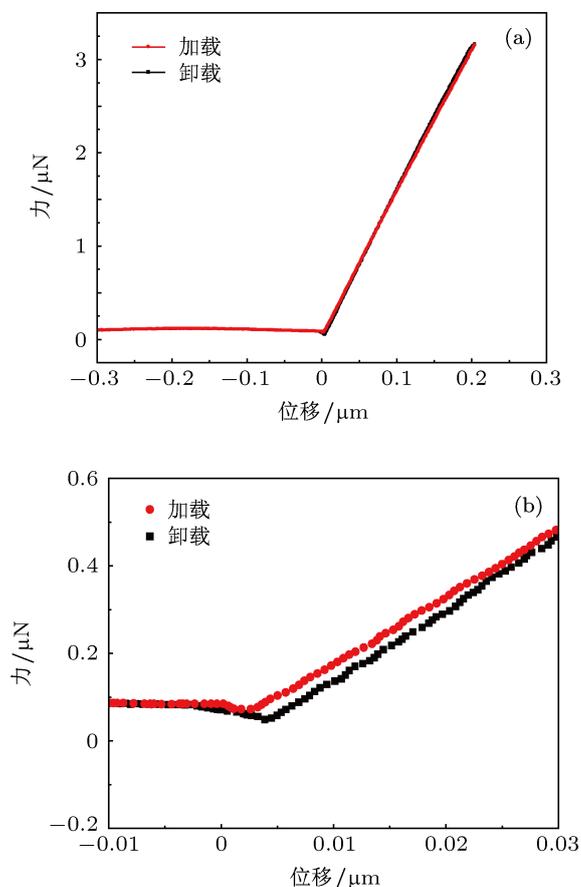


图6 (a) 纳米压痕曲线; (b) 为图 (a) 在探针与样品表面接触/分离部分的放大图; 图中红色线 (点) 表示加载, 黑色的线 (点) 表示卸载, 最大载荷  $F_{\text{max}} = 3.35\ \mu\text{N}$

## 4 结论

本文使用溶胶 - 凝胶方法在 Si(100) 基底上制备了 BZT-0.5BCT 薄膜. 摩擦实验表明样品与探针之间静电力作用较强, 导致高摩擦力; 在滑动方向上, 样品抵抗切应力的能力较差, 断裂形式是沿晶断裂; 压痕试验表明 BZT-0.5BCT 薄膜在法向上表现为弹性材料, 抵抗正应力的能力较强, 不易断裂. 计算得到样品的平均弹性模量为  $23.64\ \text{GPa} \pm 5\ \text{GPa}$  和硬度为  $2.7\text{—}4\ \text{GPa}$ , 低于体态压电陶瓷材料.

[1] Jaffe B, Cook W, Jaffe H 1971 *Piezoelectric Ceramics* (New York: Academic Press) p92  
 [2] Cross E 2004 *Nature* **432** 24  
 [3] Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya

T, Nakamura M 2004 *Nature* **432** 84  
 [4] He C, Fu X, Xu F, Wang J, Zhu K, Du C, Liu Y 2012 *Chin. Phys. B* **21** 054207  
 [5] He C, Xu F, Wang J, Du C, Zhu K, Liu Y 2011 *J. Appl. Phys.* **110**

- 083513
- [6] He C, Chen H, Sun L, Wang J, Xu F, Du C, Zhu K, Liu Y 2012 *Cryst. Res. Tech.* **47** 610
- [7] Takenaka T, Nagata H 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 2693
- [8] Ren X B 2004 *Nat. Mater.* **3** 91
- [9] Zhang S J, Xia R, Shrout T R, Zang G Z, Wang J F 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 104108
- [10] Bao H X, Zhou C, Xue D Z, Gao J H, Ren X B 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 465401
- [11] Shrout T R, Zhang S J 2007 *J. Electroceram.* **19** 111
- [12] Liu W F, Ren X B 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 257602
- [13] Hutter J L, Bechhoefer J 1993 *Rev. Sci. Instrum.* **64** 1868
- [14] Ogletree D F, Carpick R W, Salmeron M 1996 *Rev. Sci. Instrum.* **67** 3298
- [15] Oliver W C, Pharra G M 2004 *J. Mater. Res.* **19** 3
- [16] Mate C, McClelland G, Erlandsson R, Chiang S 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 1942
- [17] Bahr D F, Robach J S, Wring J S, Francis L F, Gerberich W W 1999 *Mater. Sci. Eng. A* **259** 126

# Friction and wear performance of the $0.5\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3\text{-}0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ piezoelectric film\*

Zhang Yan<sup>1)</sup> Wang Zeng-Mei<sup>2)3)†</sup> Chen Yun-Fei<sup>1)‡</sup> Guo Xin-Li<sup>2)</sup>  
Sun Wei<sup>2)</sup> Yuan Guo-Liang<sup>4)</sup> Yin Jiang<sup>5)</sup> Liu Zhi-Guo<sup>5)</sup>

1) (School of Mechanical Engineering, Jiangsu Key Laboratory for Design, Manufacture of Micro-Nano Biomedical Instruments, Southeast University, Nanjing 210096, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, Southeast University, Nanjing 211189 China)

3) (State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

4) (School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

5) (Department of Materials Science and Engineering, National Laboratory of Solid State Microstructure, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 12 June 2012; revised manuscript received 5 November 2012)

## Abstract

As a lead-free piezoelectric material with potential application,  $0.5\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3\text{-}0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  (BZT-0.5BCT) ceramics, which has a morphotropic phase boundary composition, deserves much attention due to its excellent ferroelectric and piezoelectric properties. BZT-0.5BCT lead-free piezoelectric film has been synthesized on a Si (100) substrate by Sol-Gel process. The topography of the film measured using an atomic force microscope and a scanning electron microscope shows that the surface of the prepared film is smooth, and the grain is in the shape of hemisphere with a diameter of 80–100 nm. The film is 1.7  $\mu\text{m}$  in thickness, with pores inside. Friction experiments show that the friction between the tip and the piezoelectric film is much larger than that between the tip and the  $\text{SiO}_2$  substrate, because of the existence of electrostatic force between the film and the silicon tip. However, the friction coefficients obtained are approximately equal. Nano-scratch experiments show that the BZT-0.5BCT film has a high normal carrying capacity, but a poor tangential wear resistance. The average elastic modulus of the film is  $23.64 \text{ GPa} \pm 5 \text{ GPa}$ , and its hardness is 2.7–4 GPa, both being slightly lower than those of the bulk value in PZT ceramics.

**Keywords:** BZT-BCT film, nano-friction, nanoindentation, nano scratch tester

**PACS:** 68.35.Af, 62.20.Qp, 62.25.Mn, 62.20.F–

**DOI:** 10.7498/aps.62.066802

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB619401), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51002029, 11134004), the Ph. D. Programs Foundation of Ministry of Education of China (Grant No. 20100092120039), and the Opening Project for State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, China (Grant No. KF1107).

† Corresponding author. E-mail: zmwangster@gmail.com

‡ Corresponding author. E-mail: yunfeichen@hotmail.com