

织构 (Ba, Ca)(Zr, Ti)O₃ 陶瓷全矩阵机电性能及超声换能器应用*

刘迎春¹⁾ 朱元博²⁾ 张洪军^{2)†} 刘海顺¹⁾ 曹文武^{3)‡}

1) (中国矿业大学材料与物理学院, 徐州 221116)

2) (哈尔滨工业大学仪器科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

3) (南京大学功能材料与智能制造研究院声功能材料与应用中心, 苏州 215163)

(2025 年 6 月 25 日收到; 2025 年 7 月 15 日收到修改稿)

织构 (Ba, Ca)(Zr, Ti)O₃ (BCZT) 陶瓷兼具高压电、高声速和低介电, 十分契合超声换能器高灵敏度和大带宽的发展需求. 然而织构陶瓷普遍缺乏器件设计所需的介电 ϵ_{ij} 、压电 d_{ij} 及弹性常数 s_{ij} 等全矩阵机电参数, 而且现有机电耦合系数 k 的计算公式仅适用于极端长径比的理想情况, 难以精确描述 k 随有限长径比的演变规律, 这制约了陶瓷的实际应用. 本工作通过模板籽晶生长法成功制备出沿 [001]_C 高度取向 (织构度 $f_{001} \sim 98\%$) 的织构 BCZT 陶瓷, 通过谐振-反谐振法结合脉冲回波超声测量技术首次建立了完整的全矩阵参数数据库. 织构 BCZT 陶瓷呈现强各向异性泊松比, 压电系数 d_{33} (605 pC/N)、机电耦合系数 k_{33} (0.73) 接近于 PZT-5H 陶瓷, 压电电压常数 g_{33} ($23.6 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) 较 PZT-5H 提升 20%. 基于压电本构方程构建出 k 关于任意长径比的理论模型, 据此设计制备的 1-3 型 BCZT 复合材料换能器具有高灵敏度和宽频带, 其插入损耗为 -33.0 dB, 在 ~ 3.0 MHz 中心频率处 -6 dB 带宽高达 107.1%, 优于文献报道的 PZT-5H 超声换能器. 本研究不仅为无铅压电材料的器件化应用提供了完整的机电参数, 且为高性能绿色超声诊断设备的发展奠定了理论与技术基础.

关键词: 织构陶瓷, 无铅压电, 全矩阵机电参数, 超声换能器**PACS:** 77.65.-j, 77.84.Cg, 43.38.Fx**DOI:** 10.7498/aps.74.20250835**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250835

1 引言

超声诊断技术与 X 射线、计算机断层成像 (computed tomography, CT) 和磁共振成像 (magnetic resonance imaging, MRI), 共被称为四大医学成像技术. 超声诊断技术更是凭借高效、高安全性、无损伤及成本效益显著等优势, 在现代医学影像技术中占据不可或缺的地位, 在心血管疾病监测、眼科精准诊断及介入治疗等领域展现出独特应用价值^[1-3].

超声换能器作为超声成像系统的核心组件, 其性能直接影响图像分辨率的高低, 其中压电材料作为实现声能-电能相互转换的关键材料, 其压电、机电性能对换能器灵敏度与带宽具有决定性影响.

目前商用锆钛酸铅 (Pb(Zr, Ti)O₃, PZT) 基压电陶瓷具有优异的压电性能和机电性能, 但其铅质量分数高达 60% 以上, 在材料制备、服役及废弃处理过程中产生的毒性会给人类健康及生态环境造成严重危害^[4-6]. 鉴于全球环保法 (如中国《电器电子产品有害物质限制使用管理办法》) 对含铅材料

* 国家自然科学基金 (批准号: 52202131) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhanghj@hit.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wcao@nju.edu.cn

使用的限制日趋严格,迫切需要开发高性能无铅压电材料. 无铅压电体系众多,如钛酸钡 (BaTiO_3 , BT)、铌酸钾钠 ($\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$, KNN) 及钛酸铋钠 ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, BNT) 等^[7-11]. 其中, BT 基压电陶瓷最先获得应用,是有潜力取代铅基陶瓷的压电体系之一^[12]. 然而,传统 BT 陶瓷的压电性能相对较差 ($d_{33} \approx 190$ pC/N), 难以满足高端超声换能器的性能要求. 近年来,研究人员采用模板籽晶生长法 (template grain growth, TGG) 制备出沿 $[001]_C$ 择优取向的 $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (BCZT) 织构陶瓷^[13,14], 其织构度 $f_{001} > 98\%$, 压电系数 $d_{33} > 750$ pC/N, 可以媲美于高端 PZT 陶瓷, 同时兼容了 BT 基无铅压电单晶的高声速和低阻抗特性, 展现出优异的医学超声适配性.

尽管织构 BCZT 陶瓷的压电性能已取得长足进步, 其综合机电性能也十分契合超声换能器高分辨率、高灵敏度和大带宽的发展需求. 现有研究仍存在两个关键问题: 1) 目前文献仅报道了压电材料的纵向压电系数 (d_{33})、纵向机电耦合系数 (k_{33}) 及介电常数 ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) 等几个基础参数, 尚未涵盖介电 (ϵ_{ij})、压电 (d_{ij}) 及弹性常数 (s_{ij}) 等矩阵参数, 而一套完整且自洽的宏观全矩阵材料机电参数体系是开展压电器件有限元模拟与结构优化的必要前提; 2) 压电材料常用的振动方式之一是沿极化方向的共振, 压电振子的几何形貌对其机电耦合系数具有显著影响. 以 PZT 陶瓷为例, 当长径比 G 趋近于 0 (薄片) 时, 沿厚度方向振动的机电耦合系数 $k_t = 0.51$; 当 G 趋近于 ∞ (长棒) 时, 沿纵向振动的机电耦合系数 $k_{33} = 0.75$. 值得注意的是, 在 1-3 型压电复合材料设计中, 尺寸效应尤为显著. 传统单阵元超声换能器多采用薄圆片压电振子, 其带宽受限于 k_t 振动模式; 而将其制备成 1-3 型压电相/聚合物复合材料, 可显著提升机电耦合系数, 进而拓展换能器带宽. 需要指出的是, 现有机电耦合系数计算模型仅适用于长径比差距较大 ($G < 0.2$ 或者 $G > 5$) 的情况^[15], 而实际器件中却广泛存在长径比较为接近的情形, 导致现有计算模型难以精确描述有效机电耦合系数 k_{eff} 随长径比 G 的演变规律, 严重限制了超声换能器的优化设计能力.

针对上述问题, 本文基于沿 $[001]_C$ 高度择优取向的织构 BCZT 陶瓷 (织构度 $f_{001} \sim 98\%$), 采用谐振-反谐振法 (共振法) 结合脉冲回波超声测量技术, 首次构建了包含介电常数、压电常数、弹性常

数和机电耦合系数等在内的织构 BCZT 陶瓷全矩阵机电参数数据库. 随后, 基于压电本构方程建立了 k 关于长径比 G 的理论模型, 阐明几何形貌对机电耦合系数的影响规律. 最终基于此模型设计并制备 1-3 型 BCZT/环氧树脂复合材料换能器, 并与 1-3 型 PZT-5H 换能器进行对比. 结果表明, 织构 BCZT 超声换能器在中心频率 (~ 3 MHz) 附近的 -6 dB 带宽提升至 107.1%, 远优于文献报道的 PZT-5H 超声换能器. 本研究为无铅压电材料的器件化应用提供了完整的参数体系与可靠的材料支撑, 对推动绿色超声诊断技术发展具有重要意义.

2 实验与理论计算

2.1 实验部分

2.1.1 织构 BCZT 基压电陶瓷的制备及性能测试

本文采用拓扑化学微晶转化法合成片状 BT 模板籽晶, 按照化学计量比 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.96}\text{Zr}_{0.04})$ 称量 BaCO_3 , CaCO_3 , TiO_2 和 ZrO_2 原料粉末, 经行星球磨混合后, 于马弗炉中 1100°C 预烧 1 h 合成钙钛矿结构的基体细粉. 片状 BT 模板籽晶、陶瓷基体细粉、CuO 烧结助剂、溶剂 (1:1 质量比的二甲苯-乙醇混合溶液)、分散剂 (熔鲱鱼油)、黏合剂 (聚乙烯醇缩丁醛) 和塑化剂 (邻苯二甲酸酯、聚乙烯乙二醇) 经球磨均匀混合, 制得流延浆料. 利用流延成型技术获得模板定向排列在基体细粉中的素坯膜片, 经叠压、热水匀压、激光切割、排胶、冷等静压后, 制备成陶瓷生坯, 在 1450°C 烧结 4 h 得到织构 BCZT 陶瓷. 阿基米德法测量织构陶瓷样品的密度为 5.79 g/cm^3 .

利用 X 射线衍射技术 (XRD, Empyrean, PANalytical, Almelo, Netherlands) 分析压电陶瓷的物相结构, 并计算陶瓷的织构度 f_{001} . 通过扫描电子显微镜 (FE-SEM, Quanta 200, FEI, Hillsboro, OR, USA) 观测陶瓷样品的微观结构和形貌, 并进行电子背散射衍射成像 (electron backscatter diffraction, EBSD) 测试. 使用阻抗分析仪 (Agilent E4294A, USA) 测量极化后压电样品的谐振频率 f_r 、反谐振频率 f_a 、介电常数等相关参数. 采用 15 MHz 纵波换能器和 20 MHz 剪切波换能器分别测量压电样品的纵波声速和横波声速.

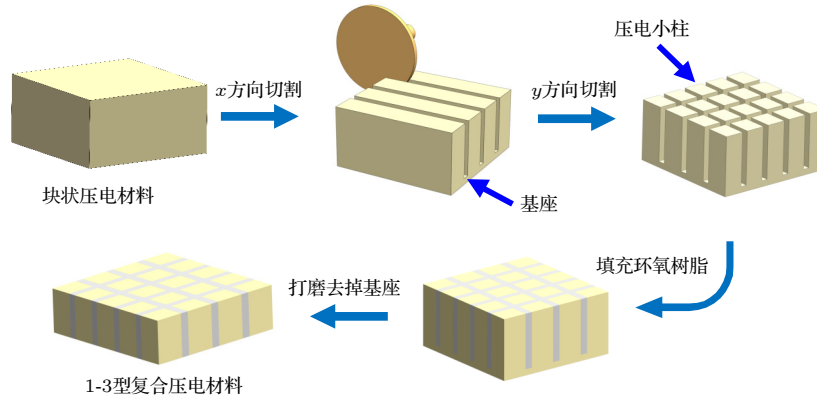


图 1 1-3 型压电复合材料的制备流程图

Fig. 1. Fabrication procedures of 1-3 piezoelectric composites.

2.1.2 基于织构 BCZT 陶瓷的 1-3 型超声换能器制备及表征

使用精密划片切割机 (DS616, 沈阳和研科技有限公司) 对块状压电材料沿 x 方向进行阵列切割, 保留基座厚度 0.2 mm, 灌注 Al_2O_3 颗粒改性 E51 环氧树脂并固化后, 沿与 x 方向垂直的 y 方向进行二次切割, 再次灌注 Al_2O_3 粉改性 E51 环氧树脂并固化后, 打磨去掉基座, 漏出压电小柱, 获得 1-3 型压电复合材料. 复合材料的压电相体积分数会影响机电耦合系数^[16], 通过有限元仿真确定压电相体积分数约为 0.55 时, 机电耦合系数达到最优值. 对 1-3 型压电复合材料上下表面打磨抛光, 随后上下表面进行喷金处理, 具体步骤如图 1 所示.

匹配层设计依据 Krimholtz-Leedom-Matthaei (KLM) 等效电路模型, 采用 Al_2O_3 粉 (粒径为 200 nm 与 5 μm 原料按照质量比 1:1 混合) 填充的环氧树脂复合材料, 均匀混合并常温固化后制得. 采用脉冲回波法测得匹配层密度为 1600 kg/m³, 声速为 2900 m/s. 背衬材料选用 5 μm 粒径钨粉填充的环氧树脂体系, 经离心脱泡、固化后成型. 测得背衬材料声衰减系数为 12.3 dB/cm. 使用导电银胶粘接压电材料与导线将压电层上下电极引出, 采用 AB 环氧胶依次背衬材料、匹配层与压电复合材料黏接固化, 制得 BCZT 织构压电陶瓷换能器样件. 采用脉冲回波响应装置测试换能器的中心频率、带宽和插入损耗等参数.

2.2 全矩阵机电参数的理论计算

压电陶瓷的宏观机电性能受其晶体对称性的

约束. 当极化方向为 z 轴 (3 轴) 时, 在 z 轴垂直的 x - y 平面内, 极化后的陶瓷呈现 ∞m 点群对称性 (即横向各向同性), 其本构方程能够由 10 个独立物理参数全面描述: 包括 5 个弹性常数、3 个压电系数以及 2 个介电常数. 基于 IEEE 测量标准^[15], 本研究设计了四类压电振子实现全矩阵参数的实验测定, 包括电场沿厚度方向的长度伸缩振动 (length thickness extensional, LTE)、电场沿长度方向的长度伸缩振动 (length extensional, LE)、厚度方向剪切振动 (thickness shear extensional, TSE) 及厚度方向伸缩振动 (thickness extensional, TE). 4 种压电振子的形状示意图如图 2 所示, 具体机电参数对应关系如表 1 所列. 测试过程中, 介电常数 ϵ_{ij} 通过平行板电容器法测得, 机电耦合系数 k 与弹性柔顺常数 s_{ij} 采用阻抗分析仪结合谐振-反谐振法获取. 特别地, LTE 与 TE 振子测得的 ϵ_{33}^T , ϵ_{33}^S 可进行交叉验证, 以此确保数据可靠性.

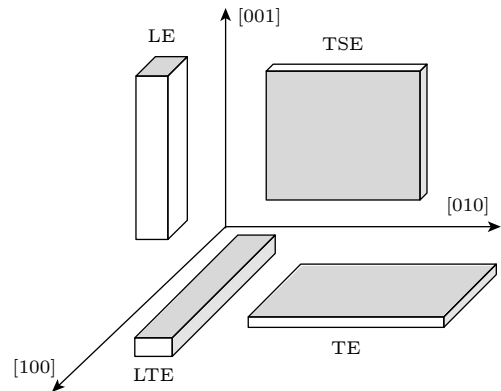


图 2 测定全矩阵参数的织构 BCZT 陶瓷的振子类型

Fig. 2. Samples for full matrix constant determination of BCZT textured ceramics.

表 1 压电振子的机电参数对应关系

Table 1. Corresponding electromechanical parameters of piezoelectric vibrators.

压电振子类型	尺寸/mm	测量参数	计算参数
LTE	12.01×2.46×0.32	$s_{11}^E, k_{31}, \varepsilon_{33}^T, \varepsilon_{33}^S$	d_{31}
LE	0.39×0.40×2.17	s_{33}^D, k_{33}	s_{33}^E, d_{33}
TSE	0.32×2.19×5.43	$c_{44}^D, k_{15}, \varepsilon_{11}^T, \varepsilon_{11}^S$	d_{15}, c_{44}^E
TE	0.62×6.52×6.50	$c_{33}^D, k_t, \varepsilon_{33}^S, \varepsilon_{33}^T$	c_{33}^E

压电材料的弹性刚度常数 c_{ij} 、声速 V 和密度 ρ 之间存在关系式 $c_{ij} = \rho V^2$ ，此关系式为利用声速测定材料弹性常数提供了理论基础。实验中，采用标准脉冲回波法分别沿 [001] 和 [100] 晶向测量了纵波声速 V_l 与横波 V_s 声速，测试样品为经过精密加工的 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 陶瓷块体。表 2 系统展示了该压电陶瓷在不同晶向上的声速及其对应的弹性刚度常数。测量过程中，脉冲发射接收仪被用来驱动压电换能器产生超声波信号，示波器实时捕获试样表面反射的超声回波信号。通过精确测量相邻两次回波信号的时间间隔，并结合测厚仪测得的试样厚度，超声波在材料中的传播速度可被计算得出。

表 2 陶瓷样品声速和弹性常数之间的关系

Table 2. Ultrasonic velocities and elastic stiffness constants of ceramic samples.

波传播方向	[001]	[001]	[100]	[100]	[100]
声速	$V_l^{[001]}$	$V_s^{[001]}$	$V_l^{[100]}$	$V_{s\perp}^{[100]}$	$V_{s//}^{[100]}$
弹性刚度常数	c_{33}^D	c_{44}^E	c_{11}^E	c_{66}^E	c_{44}^D

基于超声测量和共振测量获得的机电参数中存在重复参量，例如 $c_{44}^D, c_{44}^E, \varepsilon_{33}^T, \varepsilon_{33}^S$ 等。这些重复参量能够用于互相交叉验证，提高数据的可靠性。经参数去重处理后，最终可获得 20 个机电参数。鉴于压电陶瓷完全相互独立的机电参数仅有 10 个，利用全矩阵计算公式可从 20 个参数完整地推导出 48 个全矩阵机电参数。全矩阵机电参数具有自洽性，即各个参数可以通过压电方程式相互推导出来，并且通过不同关系式推导的同一参数数值应当保持一致。将全矩阵计算公式编入计算机软件程序，输入验证后的核心参数，进行整套参数的计算分析，最终输出一套完整且自洽的全矩阵参数。具体公式如下：

$$s^E c^E = s^D c^D = 1, \quad (1)$$

$$\varepsilon^T - \varepsilon^S = d e^t = e d^t = d c^E d^t = e s^E e^t, \quad (2)$$

$$\beta^S - \beta^T = g h^t = h g^t = g c^D g^t = h s^D h^t, \quad (3)$$

$$s^E - s^D = d^t g = g^t d = d^t \beta^T d = g^t \varepsilon^T g, \quad (4)$$

$$c^D - c^E = e^t h = h^t e = \varepsilon^t \beta^S e = h^t \varepsilon^S h, \quad (5)$$

$$d = e s^E = \varepsilon^T g, \quad (6)$$

$$e = d c^E = \varepsilon^S h, \quad (7)$$

$$g = h s^D = \beta^T d, \quad (8)$$

$$h = g c^D = \beta^S e, \quad (9)$$

式中， s^E 和 s^D 分别为恒电场和恒电位移弹性柔顺常数， c^E 和 c^D 分别为恒电场和恒电位移弹性刚度常数， ε^T 和 ε^S 分别为自由和受夹介电常数， β^T 和 β^S 分别为自由和受夹介电隔离率， d 为压电应变常数， e 为压电应力常数， g 为压电电压常数， h 为压电刚度常数， t 为代表矩阵的转置。

为了验证自洽全矩阵参数的正确性，采用三重验证方法：首先，超声测量和共振测量均能测定弹性常数。由于超声测量在非共振条件下进行，通常比共振法更为精确，对比了这两种方法得到的弹性常数，以提升原始数据测量精度。其次，共振法实测的机电耦合系数 ($k_{33} = 0.733, k_{15} = 0.504$) 与自洽全矩阵推导值 ($k_{33} = 0.732, k_{15} = 0.504$) 进行比较，发现最大相对偏差 $< 0.2\%$ ，证实了自洽全矩阵数据的可靠性。具体计算公式 [17,18] 如下：

$$k_{33}^2 = \frac{\pi f_{re}}{2 f_{an}} \tan\left(\frac{\pi \Delta f_{re}}{2 f_{an}}\right), \quad k_{33}^2 = 1 - \frac{\varepsilon_{33}^S}{\varepsilon_{33}^T},$$

$$k_{15}^2 = \frac{\pi f_{re}}{2 f_{an}} \cot\left(\frac{\pi f_{re}}{2 f_{an}}\right), \quad k_{15}^2 = 1 - \frac{c_{44}^E}{c_{44}^D}, \quad (10)$$

式中， f_{re} 为谐振频率， f_{an} 为反谐振频率， $\Delta f = f_{an} - f_{re}$ 。此外， k_{33} 值还可以通过平面机电耦合系数 k_p 和 k_t 利用 (11) 式进行估算，估算结果 0.72，与自洽矩阵提供的数据相比，差值小于 2%，这进一步验证了数据的准确性：

$$k_{33}^2 = k_p^2 + k_t^2 - k_p^2 \times k_t^2. \quad (11)$$

3 结果与讨论

3.1 织构 BCZT 陶瓷的微观结构和形貌

图 3(a) 所示为无取向 BCZT 陶瓷及织构

BCZT 陶瓷的 XRD 图. 从图 3 可以看出, 无取向和织构陶瓷均为纯相的钙钛矿型结构, 在 XRD 检测精度内没有发现第 2 相. 无取向 BCZT 陶瓷 XRD 谱的最强衍射峰为 $(110)_c$ 峰, 而织构陶瓷则表现出显著的 $(001)_c$ 择优取向特征, 其 $(001)_c$ 和 $(002)_c$ 衍射峰较强, 非 $\{001\}_c$ 峰很弱. 采用 Lotgering 因子法^[19] 计算织构度 f_{00l} 为 98%, 表明织构晶粒沿 $[001]_c$ 方向高度定向排列. 图 3(b) 所示为织构陶瓷的微观形貌. 织构陶瓷内部晶粒排布较为致密, ImageJ 软件计算其平均晶粒尺寸约为 $11\ \mu\text{m}$. 织构晶粒内部没有观测到 BT 模板的存在, 这与织构生长过程中 BT 模板的逐渐消融有关. 该现象与文献^[14] 报道的模板诱导织构化的形成机制一致.

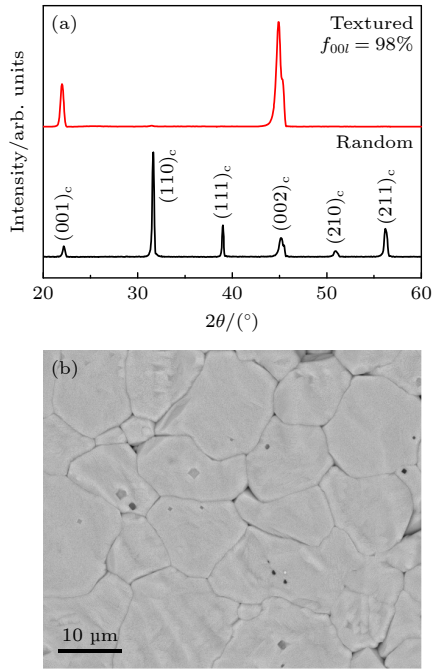


图 3 (a) 无取向陶瓷和织构陶瓷的 XRD 图; (b) 织构陶瓷的断面 SEM 图

Fig. 3. (a) XRD patterns of random and textured ceramics; (b) cross-sectional SEM image of textured ceramics.

Lotgering 因子法计算的织构度 f_{00l} 本质上是计算织构晶粒占总体晶粒的体积分数, 但其对各晶粒偏离择优取向的程度并不敏感, 特别是在高取向度时, 所得取向度结果较为粗略. 为此, 采用 EBSD 技术对织构 BCZT 陶瓷表面进行微区晶体学分析. 图 4(a) 的 EBSD 图显示颜色分布以红色为主, 大部分晶粒沿 $[001]_c$ 方向择优取向. 对应的 (001) 极图 (图 4(b)) 和反极图 (图 4(c)) 来自 EBSD 取向数据的立体投影, 织构陶瓷晶粒仅富集在 (001) 处.

通过取向分布函数分析, 可知织构陶瓷的半峰宽 (full width at half maximum, FWHM) 约为 3.4° , 该值显著低于文献报道织构压电陶瓷 FWHM 的 $7^\circ\text{--}9^\circ$ ^[20–22]. 这说明织构 BCZT 陶瓷晶粒沿 $[001]_c$ 方向的取向分布较窄, 晶粒偏离 $[001]_c$ 方向的角度较小, 具有更为优异的晶粒取向集中性.

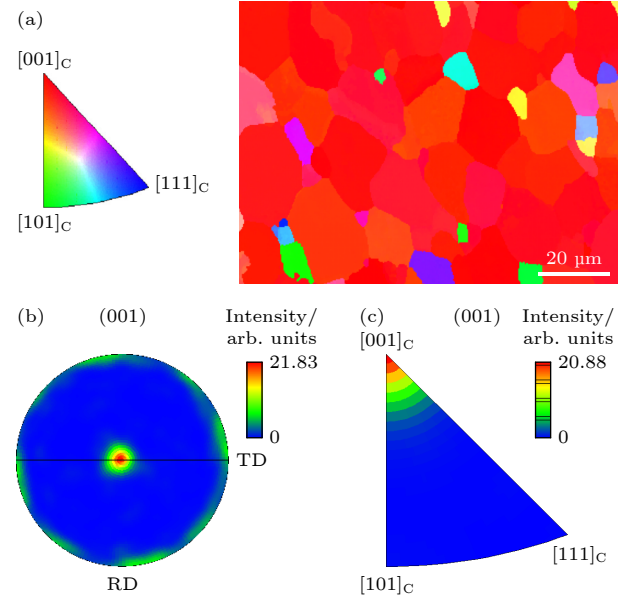


图 4 织构 BCZT 陶瓷的 (a) EBSD 图、(b) (001) 极图和 (c) (001) 反极图

Fig. 4. (a) EBSD map, (b) (001) pole figure, and (c) (001) inverse pole figure of the textured BCZT ceramic.

3.2 织构 BCZT 陶瓷的全矩阵机电参数

表 3 对比了 $[001]_c$ 织构 BCZT 陶瓷的弹性常数, 并与 PZT-5H 压电陶瓷 (Comsol 数据库和参考文献^[17]) 进行对比. 织构 BCZT 陶瓷沿极化轴方向的弹性刚度系数 c_{33}^E 为 $11.0 \times 10^{10}\ \text{N/m}^2$, 略低于 PZT-5H 的 $11.7 \times 10^{10}\ \text{N/m}^2$, 表明 BCZT 在纵向刚度上稍显柔软, 从而更易产生较大应变. 相应地, 织构 BCZT 陶瓷的弹性柔顺常数 s_{33}^E 为 $26.7 \times 10^{-12}\ \text{m}^2/\text{N}$, 高于 PZT-5H 的 $20.7 \times 10^{-12}\ \text{m}^2/\text{N}$, 进一步证实了织构陶瓷弹性形变更容易, 有利于压电性能优化的特点. 值得注意的是, 织构 BCZT 陶瓷泊松比表现出显著的各向异性特征, x - y 平面的横向收缩应变比 $\sigma_{xy} = -s_{12}^E/s_{11}^E$, 仅为 0.01, 说明在该平面内几乎无横向变形; 而 x - z 平面的横向收缩应变比 $\sigma_{xz} = -s_{13}^E/s_{11}^E$ 高达 0.79, 说明在该平面内存在显著收缩效应. Poterala 等^[23] 在织构 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{N}_{2/3})\text{Ti}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) 陶瓷中也发现了类似现象,

无掺杂及 Mn 掺杂织构 PMN-PT 陶瓷的泊松比 σ_{xy} 分别为 -0.01 和 0.04, 这进一步佐证了织构材料泊松比的各向异性. 传统无取向陶瓷由于晶粒随机分布, 其宏观弹性柔顺响应近似各向同性, 泊松比理论值集中在 0.3 左右 (如 PZT-5H 陶瓷为 0.3), 而织构 BCZT 陶瓷的晶粒沿 $[001]_C$ 方向择优排列, 导致弹性柔顺响应呈现强各向异性特征, s_{12}^E 值极小, s_{13}^E 值显著增大, 进而泊松比偏离 ~ 0.3 . 织构陶瓷的强烈各向异性泊松比为高频超声换能器设计提供了新思路, 通过调控材料的振动耦合特性, 可有效抑制非期望振动模式, 提升器件的工作频率稳定性与信号分辨率.

表 3 织构 BCZT 陶瓷与 PZT-5H 陶瓷 (来自 Comsol 数据库和参考文献 [17]) 的弹性常数

Table 3. Elastic constants of textured BCZT ceramic compared to the PZT-5H ceramic (from the Comsol library and Ref. [17]).

		BCZT	PZT-5H
弹性 刚度 常数	$c_{11}^E/(10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2})$	13.9	12.7
	$c_{12}^E/(10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2})$	6.9	8.0
	$c_{13}^E/(10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2})$	8.7	8.5
	$c_{33}^E/(10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2})$	11.0	11.7
	$c_{44}^E/(10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2})$	4.7	2.3
	$c_{66}^E/(10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2})$	2.9	2.3
	$c_{11}^D/(10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2})$	14.2	13.0
	$c_{12}^D/(10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2})$	7.2	8.3
	$c_{13}^D/(10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2})$	7.8	7.2
	$c_{33}^D/(10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2})$	13.7	15.7
	$c_{44}^D/(10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2})$	6.3	4.2
	$c_{66}^D/(10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2})$	2.9	2.4
弹性 柔顺 常数	$s_{11}^E/(10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{N}^{-1})$	14.2	16.5
	$s_{12}^E/(10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{N}^{-1})$	-0.1	-4.8
	$s_{13}^E/(10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{N}^{-1})$	-11.2	-8.5
	$s_{33}^E/(10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{N}^{-1})$	26.7	20.7
	$s_{44}^E/(10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{N}^{-1})$	21.4	43.5
	$s_{66}^E/(10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{N}^{-1})$	34.1	42.6
	$s_{11}^D/(10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{N}^{-1})$	11.1	14.0
	$s_{12}^D/(10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{N}^{-1})$	-3.1	-7.3
	$s_{13}^D/(10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{N}^{-1})$	-4.5	-3.1
	$s_{33}^D/(10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{N}^{-1})$	12.4	9.0
	$s_{44}^D/(10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{N}^{-1})$	16.0	23.7
	$s_{66}^D/(10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{N}^{-1})$	34.1	42.6

表 4 对比了织构 BCZT 陶瓷与商用 PZT-5H 陶瓷的压电常数和介电常数. 织构 BCZT 陶瓷表现出显著的压电性能, 其纵向压电系数 d_{33} 为 605 pC/N, 高于 PZT-5H 陶瓷的 593 pC/N, 而且压电

电压常数 g_{33} 为 $23.6 \times 10^{-3} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$, 较 PZT-5H 陶瓷 $19.7 \times 10^{-3} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ 提升 20%, 这意味着采用织构 BCZT 陶瓷的压电超声换能器在接收灵敏度方面可能超越 PZT-5H. 这里需要注意的是, 表 4 中压电系数是采用共振法测得, 其数值通常略小于准静态 d_{33} 测量仪测得数据, 主要原因是准静态法使用近似表达的公式 $d_{33} = D_3 A / (T_3 A) = Q / F$, 其精确的理论表达式应为 $d_{33} = (D_3 A - \varepsilon_{33}^T E_3 A) / (T_3 A) = (Q - \varepsilon_{33}^T E_3 A) / F$, 式中 A 为面积, D_3 为电位移, T_3 为应力, Q 为电荷, F 为力. 实际操作中, 因为电场强度 E_3 难以测量且数值相对很小, 所以忽略了含 E_3 的微扰项, 导致准静态法测试压电系数值偏高. 在介电性能方面, 织构 BCZT 陶瓷的自由介电常数 ε_{33}^S 为 1341, 较 PZT-5H ($\varepsilon_{33}^S \sim 1434$) 降低 6%, 较低的介电常数有助于减小电容, 加快驱动信号响

表 4 织构 BCZT 与 PZT-5H 陶瓷 (来自 Comsol 数据库和参考文献 [17]) 的压电和介电常数

Table 4. Piezoelectric and dielectric constants of textured BCZT ceramic compared to the PZT-5H ceramic (from the Comsol library and Ref. [17]).

		BCZT	PZT-5H
压电 常数	$e_{15}/(\text{C}\cdot\text{m}^{-2})$	16.2	17.0
	$e_{31}/(\text{C}\cdot\text{m}^{-2})$	-5.8	-6.6
	$e_{33}/(\text{C}\cdot\text{m}^{-2})$	17.8	23.3
	$d_{15}/(10^{-12} \text{ C}\cdot\text{N}^{-1})$	347	741
	$d_{31}/(10^{-12} \text{ C}\cdot\text{N}^{-1})$	-281	-274
	$d_{33}/(10^{-12} \text{ C}\cdot\text{N}^{-1})$	605	593
	$g_{15}/(10^{-3} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$	15.6	26.8
	$g_{31}/(10^{-3} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$	-11.0	-9.1
	$g_{33}/(10^{-3} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$	23.6	19.7
	$h_{15}/(10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1})$	9.8	11.3
机电 耦合 系数	$h_{31}/(10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1})$	-4.9	-5.1
	$h_{33}/(10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1})$	15.0	18.0
	k_{15}	0.50	0.51
	k_{31}	0.47	0.39
	k_{33}	0.73	0.75
	k_t	0.44	0.51
	k_p	0.63	0.65
介电 常数	$\varepsilon_{11}^S/\varepsilon_0$	1871	1704
	$\varepsilon_{33}^S/\varepsilon_0$	1341	1434
	$\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$	2507	3130
	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	2892	3400
	$\beta_{11}^S/(10^{-4}\varepsilon_0)$	5.3	5.9*
	$\beta_{33}^S/(10^{-4}\varepsilon_0)$	7.5	7.0*
	$\beta_{11}^T/(10^{-4}\varepsilon_0)$	4.0	3.2*
	$\beta_{33}^T/(10^{-4}\varepsilon_0)$	3.5	2.9*

*基于表格中 PZT-5H 的数据, 根据公式 $\beta_{ij} = 1/\varepsilon_{ij}$ 计算得出.

应速度, 这意味着织构 BCZT 陶瓷在高频换能器应用中的损耗将更小, 其较低的介电常数有助于减小电容, 加快响应速度. 在机电耦合性能方面, 织构 BCZT 陶瓷厚度振动模式耦合系数 k_t 为 0.44, 较 PZT-5H 降低 16%, 但其纵向耦合系数 k_{33} 为 0.73, 与 PZT-5H 的 0.75 基本持平, 表明织构 BCZT 陶瓷在纵向振动模式下具有优异机电转换效率. 综上, 织构 BCZT 陶瓷展现出的压电性能可比拟于 PZT-5H, 同时实现介电常数、压电电压常数优化. 其高 g_{33} 、低 ϵ_{33}^S 特性在宽频带、高灵敏度超声换能器的设计中展现出独特优势, 具有替代铅基陶瓷的巨大潜力.

3.3 织构 BCZT 陶瓷机电耦合系数的解析解

压电陶瓷的机电耦合特性呈现显著的几何尺寸依赖性. 为克服传统机电耦合系数计算公式的尺寸限制, 本文参考文献 [24], 构建了适用于任意长径比的织构陶瓷机电耦合系数解析模型. 以沿 $[001]_C$ 方向 (x_3 方向) 极化的圆柱形压电振子为研究对象, 定义长径比 $G = H/R$, 其中 H 为沿极化轴方向的轴向长度, R 为圆柱体径向横截面的半径, 如图 5 所示.

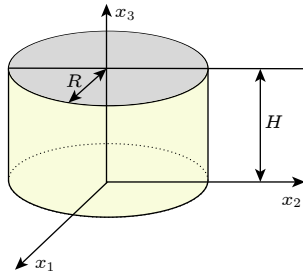


图 5 圆柱型压电振子的示意图

Fig. 5. Schematic plot of the cylindrical piezoelectric resonator.

方便起见, 本文使用笛卡尔坐标系表述本构方程, 边界约束条件为

$$D_x = D_y = 0, E_x = E_y = 0, \quad (12)$$

式中 D_x 和 D_y 为电位移矢量的 x 和 y 方向分量,

E_x 和 E_y 为电场强度的 x 和 y 方向分量.

若 x_1, x_2 方向的应变和应力均相等, 即 $S_1 = S_2, T_1 = T_2$. 忽略剪切振动, 本构关系表述为

$$S_1 = s_{11}^E T_1 + s_{12}^E T_1 + s_{13}^E T_3 + d_{z1} E_z, \quad (13)$$

$$S_3 = 2s_{13}^E T_1 + s_{33}^E T_3 + d_{z3} E_z, \quad (14)$$

$$D_z = 2d_{z1} T_1 + d_{z3} T_3 + \epsilon_{zz}^T E_z. \quad (15)$$

对于大长宽比的振子, $G \rightarrow \infty$, 横向应力分量 $T_1 = T_2 \sim 0$, (13) 式可简化为

$$S_1^\infty = s_{13}^E T_3 + d_{z1} E_z. \quad (16)$$

对于小长宽比的振子, 应变与纵向/径向频率比密切相关, 引入与长径比 G 有关的函数 $\kappa(G)$, S_1 表达式如下:

$$S_1 = (s_{13}^E T_3 + d_{z1} E_z) \kappa(G) \frac{f_1}{f_2}. \quad (17)$$

这里 f_1, f_2 为考虑了纵向和径向耦合效应的振动频率, 可通过求解以下方程得出:

$$\begin{aligned} & \left\{ (fH)^2 - (f_r H)^2 \right\} \left\{ (fH)^2 - (f_t H)^2 \right\} \\ & = \Gamma^2 (f_r H)^2 (f_t H)^2, \end{aligned} \quad (18)$$

式中 Γ 模态耦合常数, 其值范围在 $[0, 1)$ 之间,

$$\Gamma = \sqrt{1 - \left(\frac{\eta_1}{\zeta} \right)^2 \frac{1}{c_{11}^E (s_{11}^E + s_{12}^E)}}, \quad (19)$$

其中 η_1, ζ 分别为贝塞尔方程 $\eta J_0(\eta) = (1 - \sigma) J_1(\eta)$, $\zeta J_0(\zeta) = \left(1 - \frac{c_{12}^E}{c_{11}^E} \right) J_1(\zeta)$ 的特征根. f_r 和 f_t 分别表示无模态耦合情况下, 径向和厚度方向的谐振频率:

$$f_t = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{c_{33}^D}{\rho}} \frac{X_t}{\pi}, \quad (20)$$

$$f_r = \frac{1}{2R} \frac{\zeta}{\pi} \sqrt{\frac{c_{11}^E}{\rho}}, \quad (21)$$

式中 X_t 是超越方程的根:

$$1 - k_t^2 \frac{\tan X}{X} = 0.$$

求解 (18) 式可知 $f_1/f_2, f_1$ 和 f_2 表达式如下:

$$\begin{aligned} f_1 H &= \sqrt{\frac{1}{8\pi^2 \rho}} \sqrt{4c_{33}^D X_t^2 + c_{11}^E \zeta^2 G^2 - \sqrt{16(c_{33}^D)^2 X_t^4 - 8c_{11}^E c_{33}^D X_t^2 \zeta^2 (1 - 2\Gamma^2) G^2 + (c_{11}^E)^2 \zeta^4 G^4}}, \\ f_2 H &= \sqrt{\frac{1}{8\pi^2 \rho}} \sqrt{4c_{33}^D X_t^2 + c_{11}^E \zeta^2 G^2 + \sqrt{16(c_{33}^D)^2 X_t^4 - 8c_{11}^E c_{33}^D X_t^2 \zeta^2 (1 - 2\Gamma^2) G^2 + (c_{11}^E)^2 \zeta^4 G^4}}, \end{aligned} \quad (22)$$

式中 ρ 是材料的密度. 当 $G \rightarrow \infty$ 时, $S_1 = S_1^\infty$, 根据 (16) 式、(17) 式可知:

$$\lim_{G \rightarrow \infty} \kappa \frac{f_1}{f_2} = \lim_{G \rightarrow \infty} \frac{2X_t \kappa(G)}{G\zeta} \sqrt{\frac{c_{33}^D}{c_{11}^E}} \sqrt{(1 - \Gamma^2)} = 1. \quad (23)$$

则 $\kappa(G)$ 表达式如下:

$$\kappa(G) = \frac{G\zeta}{2X_t} \sqrt{\frac{c_{11}^E}{c_{33}^D (1 - \Gamma^2)}}.$$

S_1 可表示为

$$S_1 = \frac{G\zeta}{2X_t} \sqrt{\frac{c_{11}^E}{c_{33}^D (1 - \Gamma^2)}} \frac{f_1}{f_2} (s_{13}^E T_3 + d_{z1} E_z). \quad (24)$$

定义 $g(G)$ 为

$$g(G) = \frac{G\zeta}{2X_t} \sqrt{\frac{c_{11}^E}{c_{33}^D (1 - \Gamma^2)}} \frac{f_1}{f_2}.$$

内能表达式和机电耦合系数定义如下:

$$U = \frac{1}{2} S_1 T_1 + \frac{1}{2} S_2 T_2 + \frac{1}{2} S_3 T_3 + \frac{1}{2} D_z E_z \\ = U_e + 2U_m + U_d, \quad (25)$$

$$k = \frac{U_m}{\sqrt{U_e U_d}}, \quad (26)$$

式中 U_m , U_e 和 U_d 分别为相互作用能、弹性能和介电能. (13) 式、(14) 式、(15) 式、(24) 式代入 (25) 式, 根据 (26) 式, 求得机电耦合系数 k 的表达式如下:

$$k = \frac{d_{z3} + \frac{2d_{z1}s_{13}^E}{s_{11}^E + s_{12}^E} (g^2(G) - 1)}{\sqrt{\left[s_{33}^E + \frac{2(s_{13}^E)^2}{s_{11}^E + s_{12}^E} (g^2(G) - 1) \right] \left[\varepsilon_{ZZ}^T + \frac{2d_{z1}^2}{s_{11}^E + s_{12}^E} [g^2(G) - 1] \right]}}. \quad (27)$$

基于上述理论模型及材料参数, 通过数值计算绘制了织构 BCTZ 及 PZT-5H 陶瓷有效机电耦合系数 k_{eff} 随长径比 G ($0.1 < G < 10$) 的变化曲线 (图 6). 两种材料全矩阵参数采用表 3 和表 4 数据. 结果表明, 当 $G \sim 0.1$, 织构 BCTZ 和 PZT-5H 压电振子的有效机电耦合系数 k_{eff} 均达到最小, 对应的 k_t 值分别为 0.44 (BCTZ) 和 0.51 (PZT-5H). 随着长径比 G 的增大, 两种材料的 k_{eff} 呈现单调递增趋势, 最终趋于饱和状态, 对应的 k_{33} 值分别为 0.73 (BCTZ) 和 0.75 (PZT-5H), 此结果验证了机

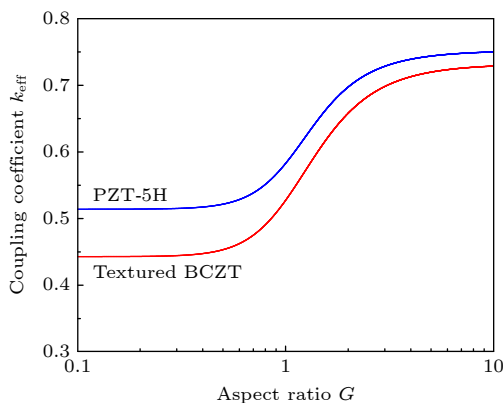


图 6 织构 BCZT 陶瓷与 PZT-5H 陶瓷有效机电耦合系数 k_{eff} 对长径比 G 的依赖性

Fig. 6. Comparison of G dependence of electromechanical coupling coefficient k_{eff} between textured BCZT and PZT-5H ceramics.

电耦合系数计算模型的可靠性. 值得注意的是, 当 G 增大到 4 时, 两种材料的有效机电耦合系数 k_{eff} 分别为 0.71 (BCTZ) 和 0.74 (PZT-5H), 基本趋近于 k_{33} , 且相对于 k_{33} 值均小于 3%.

3.4 基于织构 BCZT 陶瓷的压电超声换能器

本文选择以 1-3 型压电复合材料作为压电超声换能器的核心发声材料, 其结构特性源于压电相与聚合物基体形成的 1-3 连通方式. 1-3 型压电复合材料的纵向机电耦合系数由原来的厚度振动模式 k_t 主导 (薄片状) 表现为纵向振动模式 k_{33} 主导 (柱状). 为优化 1-3 型复合材料的压电相几何参数, 假设圆柱与四棱柱具有等效横截面积, 即 $\pi R^2 = a^2$, R 是圆柱半径, a 是四棱柱边长, 则 $H/a = H/(\sqrt{\pi}R) = G/\sqrt{\pi}$. 基于前期建立的机电耦合系数模型, 当 $G > 4$ 时, 织构 BCTZ 和 PZT-5H 压电振子有效机电耦合系数 k_{eff} 基本趋近于 k_{33} . 因此, 当压电小柱的长度与边长比 $H/a > 2.3$ 时, 1-3 型复合材料能够实现更高的机电耦合系数, 这一结论为后续 1-3 型压电复合材料的设计提供了理论依据.

图 7 为 1-3 型织构 BCZT 和 PZT-5H 压电复合材料的机电耦合系数和阻抗对比, 压电小柱长为 ~ 0.53 mm, 宽为 ~ 220 μm , 压电小柱的 H/a 值为 2.4. 1-3 型织构 BCZT 复合材料的机电耦合系

数 k_t 为 0.6, 较织构 BCZT 陶瓷的 k_t (~ 0.44) 提升 36.4%, 验证了 1-3 型结构对机电转换效率的增强效应; 但低于理论预测值 (~ 0.72) 约 16.7%, 该差异可能源于聚合物基体对压电柱产生的三维约束应力, 导致纵向振动模式受到横向力学夹持效应的影响. 1-3 型织构 BCZT 压电复合材料的声阻抗为 12.36 MRayl, 较 PZT-5H 降低了 4.79 MRayl, 其阻抗值更易于匹配水和生物组织等低声阻抗 (~ 1.5 MRayl) 介质^[25], 有望使用织构 BCZT 压电复合材料获得大带宽的超声换能器.

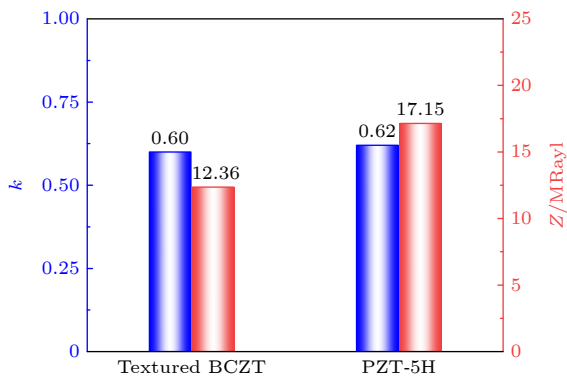


图 7 1-3 型织构 BCZT 和 PZT-5H 压电复合材料的性能参数对比

Fig. 7. Property comparison between 1-3 textured BCZT and PZT-5H piezoelectric composites.

采用 1-3 型织构 BCZT 压电复合材料制备了超声换能器, 将其性能与 1-3 型 PZT-5H 压电超声换能器进行对比分析, 结果如图 8 所示 (超声换能器回波时频域图), 并与其他基于 1-3 铅基复合材料的换能器性能参数进行比较, 结果如表 5 所列. 织构 BCZT 压电超声换能器的插入损耗为 -33.0 dB, 与文献报道的 PZT-5H 压电超声换能器接近 (-33.0 dB), 但展现出超宽频带特性, 其 -6 dB 带宽高达 107.1%, 明显优于 PZT-5H 压电超声换能器的 74.5%^[26], 甚至可媲美于频率、尺寸相似的 1-3 型 PMN-PT, PIN-PMN-PT 单晶压电超声换能器^[27-29].

这种优异声学性能源于织构 BCZT 材料的多尺度综合调控: 首先, 1-3 型织构 BCZT 压电复合材料的低声阻抗与水的阻抗差异更小, 阻抗匹配更优; 其次, 织构 BCZT 凭借低介电常数, 有效降低了并联电容, 使压电超声换能器谐振频率附近的阻抗变化更平缓, 从而扩展了有效带宽. 另外, 织构 BCZT 陶瓷的弹性柔顺常数 s_{33}^E 较大, 厚度方向应变更易释放, 可以有效拓宽频谱, 提高带宽. 织构 BCZT 陶瓷具有类单晶的各向异性, 沿 $[001]_C$ 方向

极化时形成 4 个对称等效的 $(110)_C$ 自发极化状态, 为 4 mm 宏观对称性结构, 呈现 4 个正交畴 (4O) 的工程畴构型. 4O 工程畴显著降低了畴壁运动能垒、提升了电畴翻转活性, 从而展现出高压电系数与压电电压常数, 这是其具有优异插入损耗的原因. 1-3 型织构 BCZT 压电超声换能器成功实现了宽频带和高灵敏度的协同调控, 在医学超声成像和水下声呐探测等领域展现出重要应用前景.

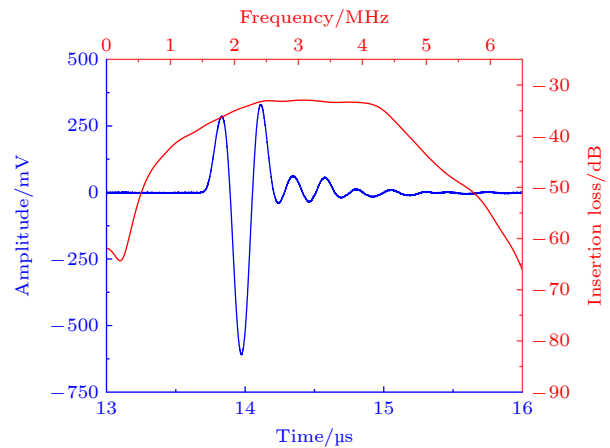


图 8 织构 BCTZ 超声换能器时域谱与频域谱

Fig. 8. Pulse-echo waveform and frequency spectrum of textured BCTZ ultrasonic transducers.

表 5 基于织构 BCZT 与其他材料的超声换能器性能对比

Table 5. Performance comparison of ultrasonic transducers based on textured BCZT and other materials.

类型	中心频率 / MHz	-6 dB 带宽 / %	插入损耗 / dB
织构 BCZT	3.0	107.1	-33.0
PZT-5H ^[25]	3.26	74.5	-32.9
PMN-PT 单晶 ^[26]	2.52	56.35	-35.78
PMN-PT 单晶 ^[27]	6.9	102	-32.3
PIN-PMN-PT 单晶 ^[28]	1.95	94.6	-21.1

4 结 论

本研究通过 TGG 法成功制备织构 BCZT 陶瓷, 其晶粒沿 $[001]_C$ 方向高度择优取向, 织构度 $f_{001} \sim 98\%$, FWHM $\sim 3.4^\circ$. 采用共振法结合超声测量技术测量了一套完整且自洽的全矩阵机电参数. 结果表明, 强织构诱导的横向应变抑制效应使得织构 BCZT 陶瓷呈现出强各向异性泊松比的异常力学行为. 织构 BCZT 陶瓷的压电性能 d_{33} (605 pC/N) 及机电耦合性能 k_{33} (0.73) 与 PZT-5H

($d_{33} \sim 593$ pC/N, $k_{33} \sim 0.75$) 相当, 但其压电电压常数 g_{33} (23.6×10^{-3} V·m⁻¹·Pa⁻¹) 较 PZT-5H 提升 20%, 同时自由介电常数 ε_{33}^S (1341) 降低 6%, 这有利于开发出兼顾高灵敏度和大带宽的压电超声换能器. 基于压电本构方程建立的机电耦合系数统一模型, 突破了传统 k_{33} 或 k_t 模态对长径比的严格限制, 实现了任意几何形状振子机电转换效率的计算. 基于此模型设计的 1-3 型结构 BCZT 复合压电超声换能器在 3.0 MHz 中心频率处实现了 107.1% 的 -6 dB 带宽, 远优于文献报道的基于 PZT-5H 的压电换能器; 其插入损耗 (-33.0 dB) 与 PZT-5H 压电换能器相当, 可媲美同频段 PMN-PT 单晶压电换能器. 结构 BCZT 陶瓷有望实现无铅压电材料在宽频带、高灵敏度换能器领域的应用. 目前全矩阵机电参数的温度稳定性尚未明确, 因此未来有必要建立变温数据库, 进一步拓展其在温度敏感超声成像领域的应用.

参考文献

- [1] Rathod V T 2020 *Sensors* **20** 4051
- [2] Zheng H R, Qiu W B, Wang C Z, Niu L L, Yan F, Cai F Y, Zou C, Long X J, Qiao Y Z, Xiao Y 2020 *Sci. Sin. Vitae* **50** 1256 (in Chinese) [郑海荣, 邱维宝, 王丛知, 牛丽丽, 严飞, 蔡飞燕, 邹超, 隆晓菁, 乔阳紫, 肖杨 2020 *中国科学: 生命科学* **50** 1256]
- [3] Ho Y J, Huang C C, Fan C H, Liu H L, Yeh C K 2021 *Cell. Mol. Life Sci.* **78** 6119
- [4] Chen X M, Wang M Y, Karaki T, Li G R 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 197701 (in Chinese) [陈小明, 王明焱, 唐木智明, 李国荣 2021 *物理学报* **70** 197701]
- [5] Scheidemann C, Bornmann P, Littmann W, Hemsell T 2025 *Actuators* **14** 55
- [6] Xu Z, Lou L Y, Zhao C L, Tang H Z, Liu Y X, Li Z, Qi X M, Zhang B P, Li J F, Gong W, Wang K 2022 *Acta Phys. Sin.* **69** 127705 (in Chinese) [徐泽, 娄路遥, 赵纯林, 汤浩正, 刘亦轩, 李昭, 齐晓梅, 张波萍, 李敬锋, 龚文, 王轲 2022 *物理学报* **69** 127705]
- [7] Panda P K, Sahoo B, Thejas T S, Krishna M 2022 *J. Electron. Mater.* **51** 938
- [8] Zou J Z, Wei T X, Song M, Zeng S R, Zhou K C, Zhang Y, Zhang S J, Zhang D 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2425080
- [9] Xu M H, Hua K H, Di B, Zheng Y, Zeng Q, Gao P H, Xi X 2024 *Ceram. Int.* **50** 54557
- [10] Yang D Y, Wu X J, Lv X, Wen L J, Yin J, Wu J G 2025 *J. Eur. Ceram. Soc.* **45** 117240
- [11] Qiu X Y, Wu C, Tan D Q, Liang R H, Liu C, Ma Y C, Zhang X X, Wei S Y, Zhang J W, Tan Z, Wang Z P, Lv X, Wu J G 2025 *Nat. Commun.* **16** 2894
- [12] Safari A, Zhou Q, Zeng Y, Leber J D 2023 *Jpn. J. Appl. Phys.* **62** SJ0801
- [13] Liu Y C, Chang Y F, Li F, Yang B, Sun Y, Wu J, Zhang S T, Wang R X, Cao W W 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 29863
- [14] Liu Y C, Zhang H J, Shi W M, Wang Q, Jiang G C, Yang B, Cao W W, Tan J B 2022 *J. Mater. Sci. Technol.* **117** 207
- [15] American National Standards Institute 1988 *IEEE Standard on Piezoelectricity* (New York: IEEE) pp176–1987
- [16] Chen W G, Wen F, Wan Y, Li L L, Li Y, Zhou Y 2024 *J. Adv. Dielect.* **14** 2350031
- [17] Yang S, Qiao L, Wang J, Wang M W, Gao X Y, Wu J, Li J L, Xu Z, Li F 2022 *J. Appl. Phys.* **131** 124104
- [18] Xiao A L, Tang L G, Sun S S, Wu S J, Wu X Y, Luo W Y 2023 *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **72** 6007915
- [19] Lotgering F K 1959 *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9** 113
- [20] Kou Q W, Yang B, Lei H B, Yang S, Zhang Z R, Liu L J, Xie H, Sun Y, Chang Y F, Li F 2023 *ACS Appl. Mater. Inter.* **15** 37706
- [21] Li J L, Qu W B, Daniels J, Wu H J, Liu L J, Wu J, Wang M W, Checchia S, Yang S, Lei H B, Lv R, Zhang Y, Wang D Y, Li X X, Ding X D, Sun J, Xu Z, Chang Y F, Zhang S J, Li F 2023 *Science* **380** 87
- [22] Amorín H, Chateigner D, Holc J, Kosec M, Alguero M, Ricote J 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 2965
- [23] Poterala S F, Trolrier-McKinstry S, Meyer R J, Messing G L 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 014105
- [24] Kim M, Kim J, Cao W W 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 132901
- [25] Zhou Q F, Lam K H, Zheng H R, Qiu W B, Shung K K 2014 *Prog. Mater. Sci.* **66** 87
- [26] Xu Y B, Zhu K, Sun E W, Ma J P, Li Y L, Zheng H S, Zhang R, Yang B, Cao W W 2024 *Sens. Actuators A Phys.* **369** 115196
- [27] Hang H, Jiang X, Lin D, Wang F, Wang X, Luo H 2023 *Curr. Appl. Phys.* **47** 1
- [28] Zhou D, Cheung K F, Chen Y, Lau S T, Zhou Q F, Shung K K, Luo H S, Dai J, Chan H L W 2011 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* **58** 477
- [29] Wang W, Or S W, Yue Q W, Zhang Y Y, Jiao J, Leung C M, Zhao X Y, Luo H S 2013 *Sens. Actuators A Phys.* **196** 70

Full matrix electromechanical properties and applications to ultrasonic transducer of textured (Ba, Ca)(Zr, Ti)O₃ ceramics*

LIU Yingchun¹⁾ ZHU Yuanbo²⁾ ZHANG Hongjun^{2)†}

LIU Haishun¹⁾ CAO Wenwu^{3)‡}

1) (School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

2) (School of Instrumentation Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

3) (Center of Acoustic Functional Materials and Applications, School of Materials Science and Intelligent Engineering, Nanjing University, Suzhou 215163, China)

(Received 25 June 2025; revised manuscript received 15 July 2025)

Abstract

Ultrasound diagnostic technology demonstrates unique clinical value in cardiovascular monitoring, precise ophthalmic diagnosis, and interventional therapy, and possesses the advantages of high efficiency, safety, non-invasiveness, and significant cost-effectiveness. The performance of transducer that is a core component of ultrasound imaging systems directly determines the image resolution. Piezoelectric materials, essential for the acoustic-to-electric energy conversion, exhibit piezoelectric and electromechanical properties that obviously affect the transducer sensitivity and bandwidth. Although commercial Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) ceramics offer excellent properties, the toxicity of the lead element in the entire material preparation, service life, and disposal process pose significant risks to human health and ecosystems.

The [001]_C-textured lead-free (Ba,Ca)(Zr,Ti)O₃ (BCZT) ceramics are fabricated by the template grain growth (TGG) method. The materials demonstrate high piezoelectricity, elevated sound velocity, and low dielectric constant, making them highly suitable for developing high-sensitivity and large-bandwidth ultrasonic transducers. However, critical limitations are also existent: 1) the absence of full-matrix electromechanical properties such as dielectric constant ε_{ij} , piezoelectric coefficient d_{ij} , and elastic constant s_{ij} essential for device design, and 2) the restriction of electromechanical coupling coefficient k calculations to extreme aspect ratios. The failure to accurately simulate the evolution of k under finite aspect ratio severely limits the practical applications.

To overcome such challenges, highly [001]_C-oriented textured BCZT ceramics (texture degree $f_{001} \sim 98\%$) are synthesized via TGG. By combining resonance-antiresonance spectroscopy with pulse-echo ultrasonic measurements, the dataset of complete full-matrix electromechanical property is established for the first time. The textured BCZT ceramics exhibit strong anisotropic Poisson's ratios. Their piezoelectric coefficient d_{33} (605 pC/N) and electromechanical coupling coefficient k_{33} (0.73) are comparable to those of PZT-5H ceramics, while the piezoelectric voltage constant g_{33} ($23.6 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) is 20 % higher than that of PZT-5H.

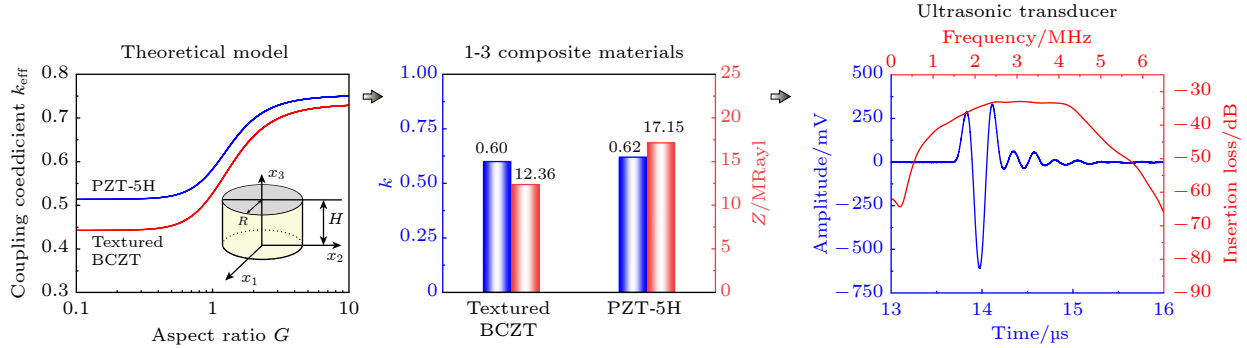
By using the piezoelectric constitutive equations, a theoretical model is developed to predict k at an arbitrary aspect ratio. Based on this model developed, the 1-3 type BCZT composite transducer with high sensitivity and wide frequency band is designed and fabricated, exhibiting a center frequency of ~ 3.0 MHz. The

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52202131).

† Corresponding author. E-mail: zhanghj@hit.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wcao@nju.edu.cn

BCZT transducer achieves an insertion loss of -33.0 dB. The -6 dB bandwidth is as high as 107.1%, which is superior to the ultrasonic transducer made of PZT-5H composite reported in the literature. This work not only provides complete electromechanical parameters for lead-free piezoelectric device applications but also lays a theoretical and technical foundation for developing high-performance, eco-friendly ultrasonic diagnostic equipments.



Keywords: textured ceramics, lead-free piezoelectricity, full matrix electromechanical parameters, ultrasonic transducer

PACS: 77.65.-j, 77.84.Cg, 43.38.Fx

DOI: 10.7498/aps.74.20250835

CSTR: 32037.14.aps.74.20250835