

先驱体转化致密碳化硅纳米复合材料的制备及其热电性能*

韩笑祎^{1,2}, 邢欣¹, 王军¹, 程海峰¹

(1. 国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料国家重点实验室, 湖南 长沙 410073;

2. 南京军区工程设计院, 江苏 南京 210016)

摘要:以聚碳硅烷和锑改性聚硅烷为先驱体,利用先驱体转化 SiC 材料的富余自由碳高温石墨化的微观结构演变特点,采用热压烧结、先驱体浸渍-裂解法以及退火工艺制备出先驱体转化 SiC 纳米复合材料。采用 SEM、TEM、XRD 和 Raman 等测试手段表征和分析了相组成和微观结构,讨论了样品的热导率、电导率和塞贝克系数等热电参数随温度变化关系。研究表明,所得致密 SiC 纳米复合材料为 n 型热电材料。由于纳米石墨的作用,材料热导率抑制在 4~8W/(m·K) 范围。1600℃ 退火处理能够降低热导率,同时提高电导率和塞贝克系数绝对值,使先驱体转化法得到的 SiC 纳米复合材料无量纲热电优值 ZT 达到 0.0028(650℃),高于其他已报道的致密 SiC/C 复合材料和纳米复合材料体系。

关键词:碳化硅;热电性能;先驱体转化法;纳米复合材料

中图分类号:TB34 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-2486(2014)05-149-06

Preparation and thermoelectric properties of polymer-derived dense SiC nanocomposites

HAN Xiaoyi^{1,2}, XING Xin¹, WANG Jun¹, CHENG Haifeng¹

(1. National Key Laboratory of New Ceramic Fibres and Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. Engineering Design Institution of Nanjing Command, Nanjing 210016, China)

Abstract: Taking polycarbosilane and antimony-modified polysilane for precursors and drawing lessons from the transformation process of high temperature graphitization of spare free carbon in SiC materials, the polymer-derived SiC nanocomposites were prepared by employing hot-press sintering, precursor infiltrating-cracking methods and annealing. The phases and microstructures were characterized and analyzed by using SEM, TEM, XRD and Raman test methods. The thermoelectric parameters of samples, such as thermal conductivity, electrical conductivity and Seebeck coefficient, were studied. Results show that the dense SiC nanocomposites acquired are n-type thermoelectric materials. The thermal conductivity is suppressed at the range of 4~8W/(m·K) due to the function of nano-graphite. At the annealing temperature of 1600°C, the thermal conductivity reduces while both the electrical conductivity and the Seebeck coefficient increase, and ZT value of SiC nanocomposites derived from precursor reaches to 0.0028(650°C), which is higher than that of SiC/C composites or nanocomposites ever reported.

Key words: silicon carbide; thermoelectric properties; polymer-derived method; nanocomposites

热电材料可以实现热能和电能直接转换。它安全、可靠并且对环境友好,在制冷、温差发电等方面具有巨大潜力。近年来,高温热电材料体系逐渐引起人们的关注,例如部分填充式方钴矿型化合物^[1]、热电氧化物^[2]等。航空航天、核反应堆、工业高温窑炉等工作环境通常可以提供大量富余热量,但是既具有良好的高温热电性能,又满足力学、耐辐射、抗氧化和抗腐蚀等其他性能要求的热电材料体系为数不多。SiC 陶瓷材料是一种性能优异的结构承载材料,兼具耐强酸强碱腐

蚀、耐辐射^[3]、耐高温^[4]、抗氧化等特性,同时具有良好的高温热电性能^[5],是少数能够适应严苛环境的高温热电材料之一。但是由于热导率较高, SiC 的无量纲热电优值 ZT 值较低($10^{-4} \sim 10^{-7}$),限制了它在热电技术领域的研究、发展和应用。

目前,降低 SiC 热导率主要采用提高孔隙率^[6]的方式,但是孔隙增多会降低材料整体的力学性能。近些年来的研究表明^[7],通过纳米结构可以增加对声子的散射实现热导率降低,依靠纳

* 收稿日期:2014-03-21

基金项目:湖南省高等院校科技创新研究团队支持援助计划资助项目;国防科技大学创新集团援助计划资助项目

作者简介:韩笑祎(1981—),女,江苏徐州人,博士研究生,E-mail:hanxiaoyi@nudt.edu.cn;

王军(通信作者),男,教授,博士,博士生导师,E-mail:wangjun_cfc@nudt.edu.cn

米结构设计甚至能够同时提高电导率和塞贝克系数,实现热导率和电导率、电导率和塞贝克系数的协同调制,极大地提高了热电性能。具有纳米结构的块体材料(或称为纳米复合材料^[8]),适于采用传统块体材料加工工艺,材料荷载性能较好,因而成为热电材料性能改善的有效手段之一。这其中也包括 SiC 材料。例如,嵌入碳纳米颗粒的 SiC 纳米复合材料在 2227℃ 放电等离子法烧结的致密样品,其热导率降低至 3 ~ 7W/(m·K)^[9],而采用相同烧结方法的 SiC/C 复合材料在 1800℃ 烧结得到的致密样品的热导率达到 20W/(m·K) 以上,并且随着烧结温度的提高,材料热导率增大^[10]。前者的 ZT 值较后者显著提高。

当前 SiC 纳米复合材料的制备普遍采用“自下而上”的工艺路线,即先制备出纳米粉体再烧结得到致密 SiC 纳米复合材料。这种工艺路线通常烧结温度较高,且不利于复杂构件成型。另外,纳米颗粒容易团聚,若分散不均匀反而降低热电性能。因此,迫切需要既能使纳米颗粒分散均匀又符合材料成型工艺特点的制备方法,实现 SiC 材料在高温热电转换领域的广泛应用,为高温等特殊环境下的热电转换应用提供更多有效的技术方案。

先驱体转化法是耐高温结构^[11]、微波吸收^[12]、核反应堆^[13]以及微电子^[14]等用途的硅基高性能陶瓷基复合材料的主要制备方法之一。最近,先驱体转化法在纳米复合材料制备方面的运用备受关注^[15]。通过先驱体分子设计可以调整纳米第二相的结构和尺寸,实现纳米结构可控^[16]。同时,异质元素与先驱体聚合物可以在分子级均匀混合,实现陶瓷纳米第二相分散均匀。本研究以聚碳硅烷(PCS)为主要先驱体,锑改性聚硅烷(A-PMS)为浸渍先驱体,采用热压烧结(HP)、先驱体浸渍-裂解法(PIP)以及退火处理(HT)等工艺制备出 3 组致密 SiC 纳米复合材料样品,分析了微观结构演变随工艺条件变化的趋势,讨论了 SiC 纳米复合材料热电性能的主要影响因素。

1 材料与方法

1.1 材料制备方法

PCS 和 A-PMS 由本实验室生产。软化点 T_m 数均分子量 M_n 、C/Si 原子数量比和异质元素(Sb)含量等产品参数见表 1。使用 A-PMS 避免额外增加自由碳,便于讨论自由碳的微观结构演变。由于 Sb 原子半径较大,A-PMS 在常温下为液态,化学性质较稳定,具有操作安全、浸渍坯体充分、陶瓷收率高等优点。

表 1 PCS^[17]和 A-PMS^[18]产品性能参数

Tab. 1 Parameters of PCS^[17] and A-PMS^[18]

先驱体	$T_m/^\circ\text{C}$	M_n	C/Si 原子比	Sb 含量/%
PCS	180	2000	~1.8	0
A-PMS	< RT	2400	~0.9	3.5

HP 样品的粉体原料由 PCS 裂解制备。PCS 以 10℃/min 升温到 1000℃,保温 2h。所得裂解产物经球磨(48h,300r/min)制备成粉体备用。采用热压烧结系统(High Multi 5000,富士电波,日本)直接压制烧结成块体样品。烧结时单向轴压为 25MPa,烧结温度 1600℃,烧结时间分别为 20min,30min,40min,烧结后样品随炉冷却至室温。对 HP 样品反复浸渍-裂解 2~3 个周期进一步致密化得到 PIP 样品。浸渍先驱体 A-PMS 裂解温度为 1200℃,保温 60min,随炉冷却至室温。所得 PIP 样品在 99.999% 纯氩气保护下以 10℃/min 加热至 1600℃,保温 60min,进行再结晶退火,得到 HT 样品。各样品编号和处理工艺见表 2。

表 2 样品编号及处理工艺

Tab. 2 Samples numbers and conditions

编号	热压烧结时间 /min	热压温度 /°C	PIP 裂解温度 /°C	退火温度 /°C	退火保温时间 /min
HP-20	20				
HP-30	30				
HP-40	40				
PIP-20	20				
PIP-30	30	1600	1200		
PIP-40	40				
HT-20	20				
HT-30	30		1200	1600	60
HT-40	40				

1.2 测试表征手段

采用扫描电子显微镜(SEM, S4800 HITACHI, 日本)、台式电子显微镜(Phenom, FEI, 美国)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 JEOL, 日本)观察微观形貌。利用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D8advance, 布鲁克, 德国)和激光拉曼分析仪(Raman, Senterra, 布鲁克, 德国)分析物相组成和相结构。根据阿基米德排水法测量开口孔隙率和密度。使用激光导热分析仪(LFA457, 耐驰, 德国)测量热导率。采用热电性能分析系统(ZEM-3, 真空理工, 日本)测试得到电导率和塞贝克系数,衡量材料热电性能的无量纲热电优值 ZT 依据式(1)计算:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1)$$

其中, Z 表示热电品质因子 ($1/K$), T 为绝对温度 (K), S , σ 和 κ 分别为塞贝克系数 (V/K)、电导率 (S/m) 和热导率 ($W/(m \cdot K)$)。

2 材料微观结构

2.1 微观形貌分析

图1为各样品横截面经过抛光、强酸腐蚀后

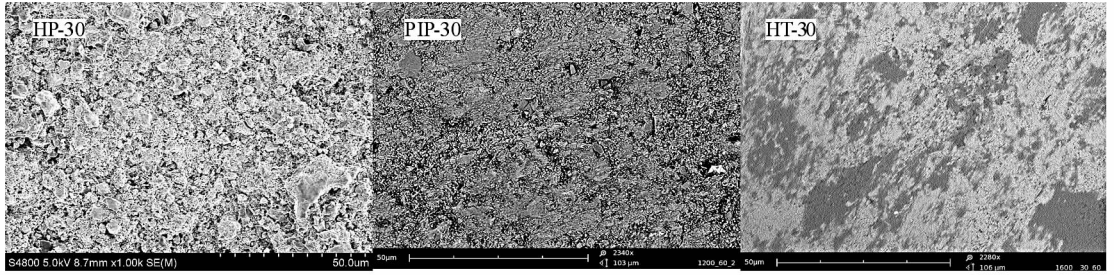


图1 样品横截面显微形貌(HP-30、PIP-30和HT-30)

Fig.1 Morphology of samples cross-sections(HP-30, PIP-30 and HT-30)

采用 TEM 观察和分析样品微观结构, 见图2。图2(a)和(b)分别展示了 HP-20 和 HT-20 的微观结构形貌。如图所示, HP-20 和 HT-20 为多晶材料, 前者 SiC 晶粒尺寸较接近, 约为 20nm, 后者 SiC 晶粒尺寸相差较大, 晶粒最大尺寸方向上长达 200nm 左右, 而较小 SiC 晶粒平均晶粒尺寸在 5~10nm。HT-20 中晶粒尺寸的差别是由不同先驱体裂解产物的析晶程度不同造成的。图2(c)和(d)分别为图2(b)所示区域对应的 EDS 能谱和 SAED 谱。EDS 能谱中 8.00keV 处峰对应铜栅, 3.60keV 处峰表明该区域含有微量 Sb 元素, 即包含 A-PMS 裂解产物。从 SAED 谱看, HT-20 的主要结晶相为 β -SiC, 低角度区光晕表明样品中包含非晶结构, 即无定形态。

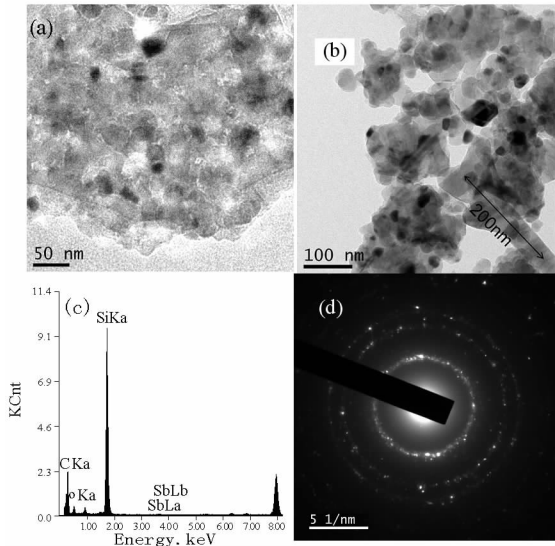


图2 TEM、EDS 和 SAED 谱图

Fig.2 Images of TEM, EDS and SAED

的显微形貌。HP-30 内部存在较多孔隙。热压烧结主要通过颗粒表面液相烧结使陶瓷粉体烧结, 所以颗粒轮廓形貌可见。经 PIP 致密化后, A-PMS 裂解产物充分填补孔隙, 因而 PIP-30 中难以观察到原颗粒形貌, 致密度提高。经 1600°C 退火, HT-30 中大孔洞几乎不可见, 仅有少量孔径极其微小的气孔, 材料整体更为致密。

2.2 相组成和相结构分析

图3是样品的 XRD 谱图。HP 样品的结晶相为 β -SiC (ICDD: 29-1131); PIP 和 HT 样品包含 β -SiC 和少量 α -SiC (ICDD: 29-1129), α -SiC 来源于 A-PMS^[19]。根据谢乐公式^[20] 计算样品中 β -SiC 的平均晶粒尺寸 $D_{\beta-SiC}$ (见图中标注)。随着烧结时间的延长, HP 和 PIP 样品的 $D_{\beta-SiC}$ 随烧结时间延长先增大后减小, 而 HT 样品的 $D_{\beta-SiC}$ 随烧结时间的延长而增大。相同烧结时间, $D_{\beta-SiC}$ 由 HP→PIP→HT 依次递增。由于 PIP 裂解温度较低, 对 $D_{\beta-SiC}$ 的影响较小, 所以 PIP 样品的 $D_{\beta-SiC}$ 仅略高于 HP 样品, 而 1600°C 退火促进 β -SiC 晶粒长大使 HT 样品 $D_{\beta-SiC}$ 明显增大。

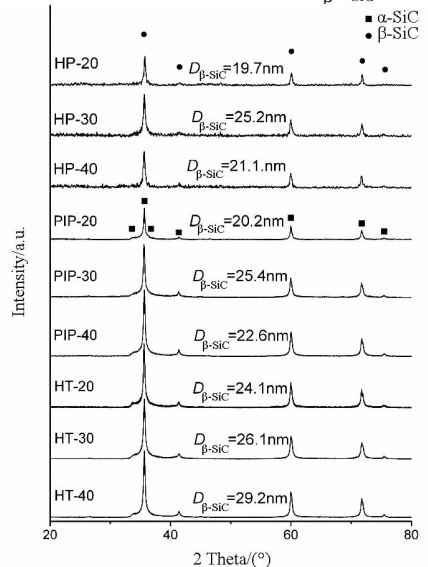


图3 SiC 纳米复合材料的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of SiC nanocomposites

图 4 为样品拉曼谱图。793cm⁻¹和 965cm⁻¹处散射峰分别对应 SiC 晶体的 TO 振动模、LO 振动模^[21]。1350cm⁻¹和 1580cm⁻¹处散射峰分别是碳单质的 D 峰(sp³无序结构)、G 峰(sp²石墨结构);1620cm⁻¹和 2700cm⁻¹处散射峰分别被称为 D'峰(G 峰的肩峰)、D* 峰(D 峰的二次散射峰,或称作 2D 峰,往往出现在石墨结晶较好材料中)^[22]。通常以 D 峰和 G 峰的强度比(I_D/I_G)来表示自由碳的结构有序度,I_D/I_G越大,有序度越低。HP、PIP 样品的 I_D/I_G在 2.0 左右,表明自由碳主要以纳米石墨结构存在^[23]。PIP 样品的 I_D/I_G略低于 HP 样品,表明 PIP 样品中处于纳米石墨结构的 C 原子增多。HT-40 中 G 峰的强度高于 D 峰,说明开始形成乱层石墨结构,此时自由碳有序度较高。通过 I_D/I_G 计算样品中石墨结构的平均平面晶粒尺寸 L_a,如式(2)所示。^[23]

$$I_D/I_G = C'(\lambda)L_a^2 \quad (2)$$

其中,C'(λ)为激光波长的函数。样品的 L_a在 2~5nm 之间。PIP 样品的 L_a明显大于 HP 样品,这说明 PIP 样品自由碳的结构有序度增加主要是纳米石墨尺寸变大所造成的。而 HT-20、HT-30 的 L_a略低于 PIP 样品是由于 1600℃退火促进 SiC 析晶。SiC 形核、长大的同时析出的富余自由碳的 L_a较小。HT-40 含乱层石墨结构,所以 L_a较大,为 4.53nm。

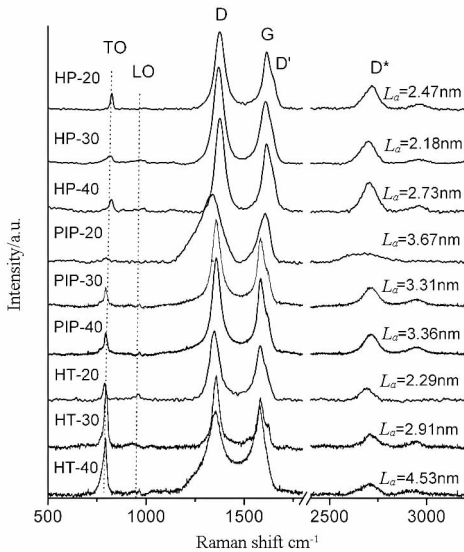


图 4 SiC 纳米复合材料的拉曼谱图

Fig. 4 Raman spectra of SiC nanocomposites

3 材料热电性能

图 5 为样品热导率 κ 随温度的变化。随温度升高,κ 呈现出半导体热导率随温度变化的特点,先升高后降低(拐点在 100℃左右)。致密度是 SiC

材料热导率的重要影响因素。由于样品致密,孔隙对热导率影响较小。在测试温度范围内,该 SiC 纳米复合材料的热导率约为 4~8W/(m·K),与具有相近纳米石墨晶粒尺寸的 SiC 纳米复合材料热电性能研究^[10]所报道的热导率(3~7W/(m·K))相接近。这说明先驱体转化 SiC 陶瓷的纳米石墨 L_a在 2~5nm 之间可以有效增加声子散射,降低 SiC 材料的热导率。

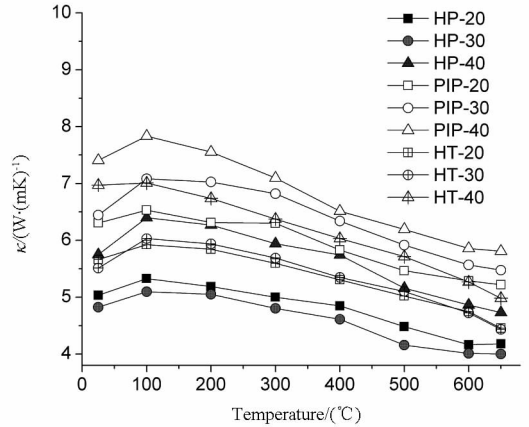


图 5 热导率 κ 随温度变化关系

Fig. 5 Thermal conductivity versus temperature

图 6 为样品电导率 σ 随温度变化关系。该 SiC 纳米复合材料的 σ 随温度的升高而升高。σ 最高为 270S/m (HT-40, 650℃),最低仅为 20S/m (HP-20, 25℃),两者相差 10 倍以上。这是由于 1600℃退火处理使 HT 样品无定形态减少,结晶度增加。HT-40 结晶度较高,D_{β-SiC}和 L_a较大,所以 σ 较高。相反,PIP 样品虽然致密度有所提高,但是由于 1200℃的裂解温度对 SiC 析晶影响较小,所以 σ 值较 HP 样品没有明显提高。值得注意的是,HT 样品与 PIP 样品相比,σ 相对升高而 κ 相对降低,这表明 1600℃退火处理对提高材料热电性能起到积极作用。一方面,退火促进 SiC 析晶和自由碳石墨化,提高了材料导电性能;另一方面,纳米石墨的增多增加了对声子的散射,降低了热导率。

图 7 为塞贝克系数 S 随温度变化关系。S 值为负,即样品为 n 型半导体。除了少数样品,S 绝对值随温度升高而增大,最大绝对值为 250μV/K (HP-30, 650℃),最小绝对值为 95μV/K (室温)。HP 样品和 HT 样品的自由碳含量不同而 S 值相近,而 PIP 样品的自由碳含量接近 HP 样品,但 S 绝对值较低,这说明碳含量并非 SiC 纳米复合材料 S 值的决定因素。注意到 PIP 样品 L_a较大,这有可能是纳米石墨尺寸增大降低了 S 绝对值。HT 样品较之 PIP 样品,S 绝对值和 σ 同时提

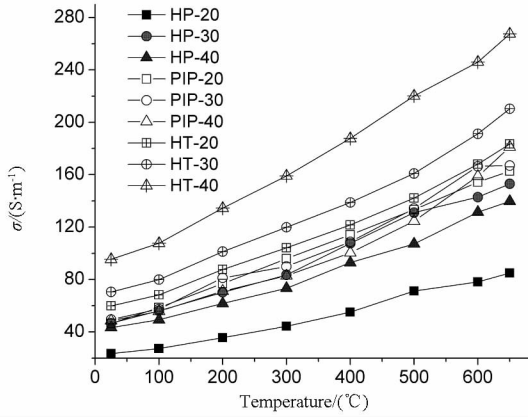


图6 电导率 σ 随温度变化关系

Fig.6 Electrical conductivity versus temperature

高。对这一现象较合理的解释是 1600°C 无定形态进一步分解和晶粒长大不仅提高了 σ , 而且新生成的纳米石墨具有“能量过滤”作用^[8], 过滤掉了能态较低的载流子, 使 S 绝对值提高。

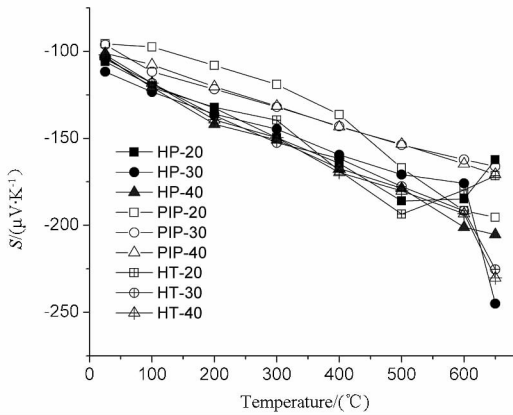


图7 塞贝克系数 S 随温度变化关系

Fig.7 Seebeck coefficient versus temperature

由式(1)计算得到的 ZT 值随温度变化关系, 绘制图8。如图8所示, 从 25°C 到 650°C 各样品 ZT 值在 10^{-4} 以上, ZT 值随温度的升高而升高, 呈现出良好的高温热电性能。HP-20 的 ZT 值较低, 在 650°C 为 0.0005。PIP 工艺提高了致密度, 但不能提高 ZT 值。对 PIP 样品进行 1600°C 热处理后, 所得 HT 样品 ZT 值达到 0.0028 (HT-30, 650°C), 在目前已报道的致密 SiC/C 复合材料和纳米复合材料 ZT 值中较高。先驱体转化法加工温度较低, 成型工艺成熟, 在 SiC 纳米复合热电材料制备方面潜力巨大。

通过比较纳米石墨颗粒和 SiC 晶粒尺寸发现, ZT 值随温度变化趋势与比值 $L_a/D_{\beta-\text{SiC}}$ 有关, 见表3。在 500°C 以下, $L_a/D_{\beta-\text{SiC}}$ 相近的样品 ZT 值随温度变化趋势基本一致, 对其深入剖析有利于揭示纳米复合材料热电性能影响机制。

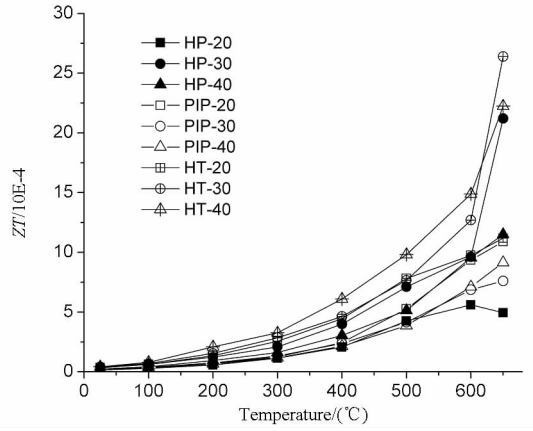


图8 ZT 值随温度变化关系

Fig.8 ZT value versus temperature

表3 晶粒尺寸比 $L_a/D_{\beta-\text{SiC}}$

Tab.3 Ratios of L_a to $D_{\beta-\text{SiC}}$

样品编号	$L_a/D_{\beta-\text{SiC}}$
HP-20	0.13
HP-30	0.09
HP-40	0.13
PIP-20	0.18
PIP-30	0.13
PIP-40	0.15
HT-20	0.10
HT-30	0.11
HT-40	0.15

4 结论

采用先驱体转化法, 以 PCS 和 A-PMS 为先驱体, 通过热压烧结法、PIP 法和退火工艺得到了原位形成纳米石墨的致密 SiC 纳米复合材料, 通过对样品相组成、主要相结构演变等的分析和比较, 探讨了微观结构对热电性能随温度变化关系的影响规律, 得到以下主要结论:

1) 采用先驱体转化法, 原位析出自由碳高温转变为纳米石墨, 避免了“自下而上”工艺路线纳米颗粒易团聚、难分散的问题;

2) 热导率随温度升高而降低, 纳米石墨 ($L_a = 2 \sim 5\text{nm}$) 有利于降低 SiC 纳米复合材料的热导率, 控制热导率在 $4 \sim 8\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 范围内;

3) PIP 工艺对热电性能没有明显改善作用, 而 1600°C 退火处理能够降低热导率、提高电导率和塞贝克系数, 使 ZT 值从 0.0007 提高至 0.0028;

4) L_a 为热电性能的重要影响因素, 在 500°C 以下, $L_a/D_{\beta-\text{SiC}}$ 值相近的样品 ZT 值较接近, 对这一趋势的深刻揭示将有助于指导 SiC 纳米复合材料的纳米结构设计。

参考文献 (References)

- [1] Qiu P F, Yang J, Liu R H, et al. High-temperature electrical and thermal transport properties of fully filled skutterudites RFe_4Sb_{12} ($R = Ca, Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Eu,$ and Yb)[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(6):063713.
- [2] 韩笑祎, 王军, 程海峰, 等. 热电氧化物材料研究现状[C]//第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集(第2分册), 2010, 1-3:1-7.
HAN Xiaoyi, WANG Jun, CHENG Haifeng, et al. Research progress in thermoelectric oxides materials[C]//Proceedings of the 7th National Conference on Chinese Functional Materials and Applications, 2010, 1-3: 1-7. (in Chinese)
- [3] Jones R H, Henager C H Jr. Fusion reactor application issues for low activation SiC/SiC composites[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1995, 219: 55-62.
- [4] 赵丹, 张长瑞, 胡海峰, 等. 3 维 C/SiC-ZrC 复合材料的制备及其性能研究[J]. *国防科技大学学报*, 2011, 33(6): 129-133.
ZHAO Dan, ZHANG Changrui, HU Haifeng, et al. Preparation and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced SiC-ZrC composites[J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 2011, 33(6):129-133. (in Chinese)
- [5] Kim J G, Choi Y Y, Choi D J, et al. Study on the thermoelectric properties of CVD SiC deposited with inert gases[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, 40(5): 840-844.
- [6] Takeda S, Pai C H, Seo W S, et al. Thermoelectric properties of porous-SiC fabricated from rice hull ash[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1993, 101:814-818.
- [7] Hicks L D, Harman T C, Sun X, et al. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit[J]. *Physical Review B*, 1996, 53(16): R10493.
- [8] Lan Y C, Minnich A J, Chen G, et al. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(3): 357-376.
- [9] Gruen D M, Bruno P, Arenal R, et al. Thermoelectric power factors of nanocarbon ensembles as a function of temperature[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(7): 073710-10.
- [10] Fujisawa M, Hata T, Bronsveld P, et al. Thermoelectric properties of SiC/C composites from wood charcoal by pulse current sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(12): 2735-2738.
- [11] Li W, Xiang Y, Wang S, et al. Ablation behavior of three-dimensional braided C/SiC composites by oxyacetylene torch under different environments[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(1): 463-468.
- [12] Liu H, Cheng H, Tian H. Design, preparation and microwave absorbing properties of resin matrix composites reinforced by SiC fibers with different electrical properties[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2014, 179: 17-24.
- [13] Zhou X G, Yu H J, Chao Y B, et al. Status and critical issues of SiC/SiC composites for fusion applications[C]//Proceedings of Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications - 9th International Symposium on Ceramic Materials for Energy and Environmental Applications and the 4th Laser Ceramics Symposium, 2008.
- [14] Fang Q, Li X, Tuan A P, et al. Direct pattern transfer using an inorganic polymer-derived silicate etch mask[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(12): 4657-4662.
- [15] Han Y H, Mukherjee A K. Nanostructured bulk ceramics. Part IV: polymer precursor derived nanoceramics[J]. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2010, 47(3):205-209.
- [16] Mera G, Riedel R, Poli F, et al. Carbon-rich SiCN ceramics derived from phenyl-containing poly(silylcarbodiimides)[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(13): 2873-2883.
- [17] 程祥珍, 谢征芳, 宋永才, 等. 聚碳硅烷的高温高压生成机理研究[J]. *高分子学报*, 2007(1): 1-7.
CHENG Xiangzhen, XIE Zhengfang, SONG Yongcai, et al. Synthesis mechanism of polycarbosilane at high temperature under high pressure[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2007(1): 1-7. (in Chinese)
- [18] 刘琳, 邢欣, 李效东, 等. 液态 SiC 先驱体锑掺杂聚硅烷的合成与性质[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(A01): 367-370.
LIU Lin, XING Xin, LI Xiaodong, et al. Synthesis and properties of a novel liquid precursor for SiC: antimony-substituted polysilane (APS)[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(A01):367-370. (in Chinese)
- [19] 邢欣, 刘琳, 李效东, 等. 侧链含锑聚硅烷的合成与性能研究[J]. *国防科技大学学报*, 2008, 30(3): 15-20.
XING Xin, LIU Lin, LI Xiaodong, et al. Synthesis and characterization of polysilanes with antimony side groups[J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 2008, 30(3): 15-20. (in Chinese)
- [20] 杨星, 崔红, 闫联生, 等. 高温处理对 PCS 裂解 SiC 基体的微晶形态及 C/C-SiC 材料性能的影响[J]. *固体火箭技术*, 2012, 35(1): 127-132.
YANG Xing, CUI Hong, YAN Liansheng, et al. Effects of high temperature treatment on crystallite morphology of SiC matrix pyrolyzed from PCS and properties of C/C-SiC composites[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35(1):127-132. (in Chinese)
- [21] Kim R, Qin W, Wei G, et al. Synthesis of large-scale SiC-SiO₂ nanowires decorated with amorphous carbon nanoparticles and Raman and PL properties[J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 475(1-3): 86-90.
- [22] Ferrari A C, Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2004, 362(1824):2477-2512.
- [23] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. *Physical Review B*, 2000, 61: 14095-14107.