

硅含量对 SiBCN 聚合物衍生陶瓷显微结构和电磁性能的影响

张 宇, 陈平安, 朱颖丽, 陈 浮, 乔梦珂, 吴 江, 罗港涛, 李享成

(武汉科技大学, 先进耐火材料全国重点实验室, 高温电磁材料与结构教育部重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: SiBCN 聚合物衍生陶瓷凭借其在非晶基体中原位生成高介电晶体的特性, 形成了独特的“透波-损耗”复合结构, 是极具潜力的耐高温电磁波衰减材料。然而, 如何精确调控其微观结构以实现最佳吸波性能仍是关键挑战。因此, 通过改变聚合物前驱体中 Si 原子含量, 制备不同组分的 SiBCN 陶瓷, 探究 Si 原子含量对 SiBCN 陶瓷的物相组成、微观形貌及电磁吸波性能的调控机制。结果表明, 高温处理诱导陶瓷内部生成了 Si_3N_4 、SiC 和石墨碳等晶体。Si 元素不仅促进了非晶碳向结晶碳的转化, 提高石墨化程度, 还有效降低了陶瓷内部的缺陷密度。随着 Si 含量增加, Si_3N_4 相生成量增多, 改善了材料的阻抗匹配特性。优化后 SiBCN 陶瓷表现出优异的吸波性能: 当厚度为 2.28 mm 时, 在 13.49 GHz 处达到最小反射损耗 -54.38 dB; 当厚度为 2.24 mm 时, 有效吸收带宽达 6.61 GHz。结果表明, 通过调控前驱体中 Si 含量可以优化 SiBCN 陶瓷的“透波-损耗”结构与阻抗匹配, 为该材料在高温吸波领域的实际应用提供了重要的理论依据和实验基础。

关键词: 硅硼碳氮陶瓷; 聚合物前驱体; 硅含量调控; 电磁波吸收性能

中图分类号: TQ174.7 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)09-3137-13

网络出版时间: 2026-08-18



随着 5G 通信和物联网技术的快速发展, 高性能电磁波吸收材料的研究成为材料科学领域的重要方向^[1-3]。这类材料通过减少电子设备周围电磁波的反射与散射来降低信号干扰, 显著提升设备运行的稳定性和可靠性^[4-7]。

电磁波吸收材料分为介电损耗型和磁损耗型两类^[8]。其中, 介电损耗型材料是将电能转化为热能的材料, 其核心在于具有较高的介电损耗角正切值, 这源于电导损耗、偶极子弛豫损耗、界面极化损耗等多种机制^[9-11]。常见的介电损耗型材料包括铁电体、金属氧化物及无机陶瓷等^[12], 这类材料的设计需要兼顾宽频阻抗匹配特性、介电损耗机制和轻质化, 以此制备宽频带、强吸收、薄层化电磁波吸收材料^[13-14]。其中, 聚合物衍生陶瓷(PDCs)是由聚合物前驱体经交联、热解和陶瓷化制得的一类陶瓷材料^[15-17]。与粉体机械混合路线相比, 前驱体法可在聚合物阶段就通过化学合成引入特定元素(如 B、Ti、Zr、Al 等), 从而在前驱体阶段调节元素组

成, 并影响后续陶瓷的相结构与性能, 获得多组分或掺杂的先进陶瓷。同时 PDCs 适用于复杂结构制造, 利用成熟的聚合物成型技术, 先制成复杂的结构形状, 再进行热解。陶瓷中低介电非晶相为透波基体, 确保电磁波入射与传输; 高介电晶体作为损耗相, 通过弛豫损耗机制和界面极化机制实现电磁能向热能的转化^[18-20]。PDCs 可调控的介电性能和多尺度结构设计能力使其成为理想的电磁波吸收材料^[21-22]。

Yuan 等^[23]以聚硅氮烷(PSZ)为原料, 经过不同气氛热处理后得到 $\text{HfC}/\text{HfB}_2/\text{SiC}$ (氩气中退火)和 $\text{HfN}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiBCN}$ (氮气中热处理)复合陶瓷材料。Li 等^[24]将 SiBCN 陶瓷引入到多孔 Si_3N_4 陶瓷中, 在 1700 °C 热处理后, 游离碳与 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 反应形成 SiC 晶粒, 增加了界面和高介电损耗相, 厚度为 2.31 mm 时, 最小反射损耗($\text{RL}_{\min}$)为 -15.78 dB。Chen 等^[6]通过调节前驱体中硼含量来调控 SiBCN 陶瓷的物相组成和电磁波吸收性能, 当硼含量为 5% 时,

收稿日期: 2025-11-02。 修订日期: 2025-11-22。

基金项目: 湖北省重大项目(功能性涂层材料, 2023BAA003); 国家自然科学基金(52304410 和 51972242); 湖北省青年拔尖人才培养计划。

第一作者: 张 宇(2000), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陈平安(1986), 男, 博士, 教授;

李享成(1978), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-11-02. Revised date: 2025-11-22.

First author: ZHANG Yu (2000-), male, Master candidate.

E-mail: YuZhang@wust.edu.cn

Correspondent authors: CHEN Ping'an (1986-), male, Ph.D, Professor.

LI Xiangcheng (1978-), male, Ph.D, Professor.

E-mail: pinganchen@wust.edu.cn; lixiangcheng@wust.edu.cn

SiBCN 陶瓷在厚度为 3.5 mm, 最小反射损耗在 8 GHz 达到-55.67 dB。Zhang 等^[25]研究表明, 在 SiBCN 陶瓷中, Si 有助于在四元体系中形成 α/β -SiC、SiCN 和 BN(C), 其中 BN(C)颗粒均匀地分布在纳米尺寸的 α/β -SiC/SiCN 颗粒周围, 形成胶囊状结构。

上述研究表明, 原子组分对 PDCs 的物相组成、显微结构和吸波性能有重要影响。因此, 本工作充分利用 PDCs 可控介电性能与多尺度结构设计, 在聚硼硅氮烷(PBSZ)合成阶段改变硅源添加量, 得到不同硅含量的 PBSZ。研究硅含量对 SiBCN 陶瓷显微结构和电磁性能的影响, 并分析 SiBCN 陶瓷的电磁波吸收机制。结果表明: 在 1600 °C 热处理后, 随着 Si 含量增加, SiBCN 陶瓷中硅能够促进 SiBCN 陶瓷中非晶碳向结晶碳转化, 降低陶瓷内部缺陷密度, 提高陶瓷的石墨化程度。SiBCN 陶瓷中 Si₃N₄ 生成量增加, 提高了陶瓷的阻抗匹配性能。陶瓷内部大量纳米电介质和异质界面的存在, 增强了陶瓷的电磁波吸收性能。SiBCN 陶瓷在厚度为 2.28 mm 时, RL_{min} 在 13.49 GHz 处为-54.38 dB; 在厚度为 2.24 mm 时, 有效吸收带宽(EAB)为 6.61 GHz。

1 实验

1.1 原料

正己烷(C₆H₁₄, AR, ≥99%)、四氢呋喃(THF, ≥99.9%)、二甲基二氯硅烷(DMDCS, 98.5%)、三氯化硼(BCl₃, 1 mol/L in Hexane)、硼烷二甲基硫醚络合物(Borane dimethyl sulfide complex, 2 mol/L in THF)、六甲基二硅氮烷(HMDZ, 分析纯)。

1.2 PBSZ 的合成过程

在冰浴条件下, 将 20 g 正己烷加入反应瓶中, 然后按照表 1 中原料摩尔比依次向反应瓶中加入二甲基二氯硅烷、三氯化硼、硼烷二甲基硫醚络合物和六甲基二硅氮烷。在 Ar 气氛下搅拌 24 h。随后升温至 100 °C 并保温 3 h, 除去正己烷及其他副产物。最后升温至 160 °C, 保温 3 h 后进行 3 次循环抽滤, 得到淡黄色树脂状的聚硼硅氮烷。通过改变二甲基二氯硅烷的添加量制备了一系列不同硅含量的聚硼硅氮烷。将合成 PBSZ 所用原料二甲基二氯硅烷与六甲基二硅氮烷摩尔比为 1:6、2:6 和 4:6 的样品分别命名为 S30、S38 和 S45, 硅含量(实测值)分别为 30%(质量分数)、38%和 45%。

1.3 热处理工艺

将前驱体样品(S30、S38 和 S45)固化处理, 固

表 1 不同硅含量 PBSZ 前驱体的原料摩尔配比

Table 1 Molar feed ratios used to synthesize PBSZ precursors with different silicon contents

Raw material	DMDCS	BCl ₃	Borane dimethyl sulfide complex	HMDZ
Molar ratio	1.0	1.0	0.5	6.0
	2.0	1.0	0.5	6.0
	4.0	1.0	0.5	6.0

DMDCS is dimethyldichlorosilane; HMDZ is hexamethyldisilazane.

化条件为: 在 N₂ 气氛下, 以 2 °C/min 的速率升至 280 °C, 保温 2 h。随后将固化后样品在 N₂ 气氛下, 以 5 °C/min 的速率升至 1000 °C, 保温 1 h, 再以 2 °C/min 的速率升至 1400 °C 或 1600 °C, 保温 2 h, 得到样品 S30-1400、样品 S38-1400、样品 S45-1400、样品 S30-1600、样品 S38-1600 和样品 S45-1600。

1.4 样品表征

使用 Bruker Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 通过红外光谱中吸收峰位置来识别样品中的化学键和官能团。使用 Rheometer, Anton Paar MCR301 型流变仪分析前驱体剪切黏度和剪切应力于剪切速率的变化关系。使用 NETZSCH STA 449 F3 型号的综合热分析系统对聚合物陶瓷前驱体的热分解流程展开研究。使用 Philips X'Pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪测试陶瓷样品的物相组成, Cu-K α 辐射源, 扫描角度范围为 10°~90°。使用 AXIS SUPRA+型 X 射线光电子能谱(XPS)分析 SiBCN 陶瓷表面的化学环境。使用 Renishaw InVia 型拉曼光谱仪观察 SiBCN 陶瓷中自由碳尺寸和分布情况。使用 Nova Nano SEM 400 型场发射扫描电子显微镜观察 SiBCN 陶瓷样品的微观结构, 并通过 INCA Energy 型能谱仪对样品进行微区元素组成分析。使用 JEM-F200 型透射电子显微镜表征样品的微观结构。使用 Keysight E5071C 型矢量网络分析仪测试样品的电磁参数, 使用测量的电磁参数计算反射损耗(RL)。

2 结果与讨论

2.1 硅含量对 PBSZ 结构和性能的影响

使用 FTIR 分析树脂前驱体 PBSZ 中的化学键和基团种类, 如图 1 所示。由图 1a 可见, 2955 cm⁻¹ 和 2894 cm⁻¹ 2 组特征峰分别属于甲基/亚甲基的不对称与对称伸缩振动; 1465 cm⁻¹ 与 1396 cm⁻¹ 的峰位表明分子链中存在 B—N 键; 913 cm⁻¹ 和 830 cm⁻¹ 附近峰分别与 Si—N—Si 及 Si—N—B 相关振动一致, 表明样品中存在相应键合结构。由图 1b 可见,

PBSZ(固化后)在 1171 cm^{-1} (N—H 弯曲振动)处的吸收峰强度显著降低,表明树脂交联过程中发生了 N—H 键的脱氢偶联反应^[26-27],在固化过程中 B—N

键发生聚合反应,实现单体聚合。综上所述,小分子经聚合反应形成的长链大分子以及随后构建的高度交联网络结构,有助于提高 PBSZ 的陶瓷产率。

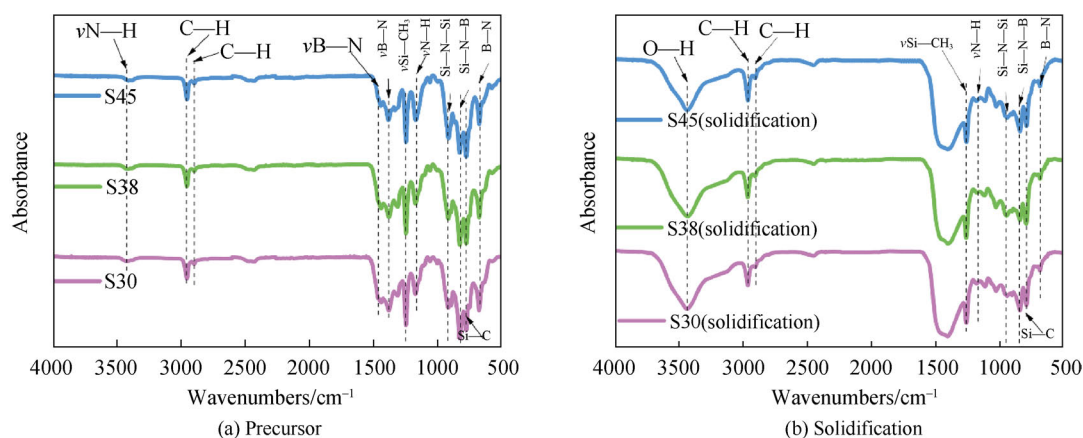


图 1 PBSZ 的 FTIR 光谱
Fig. 1 FTIR spectra of PBSZ

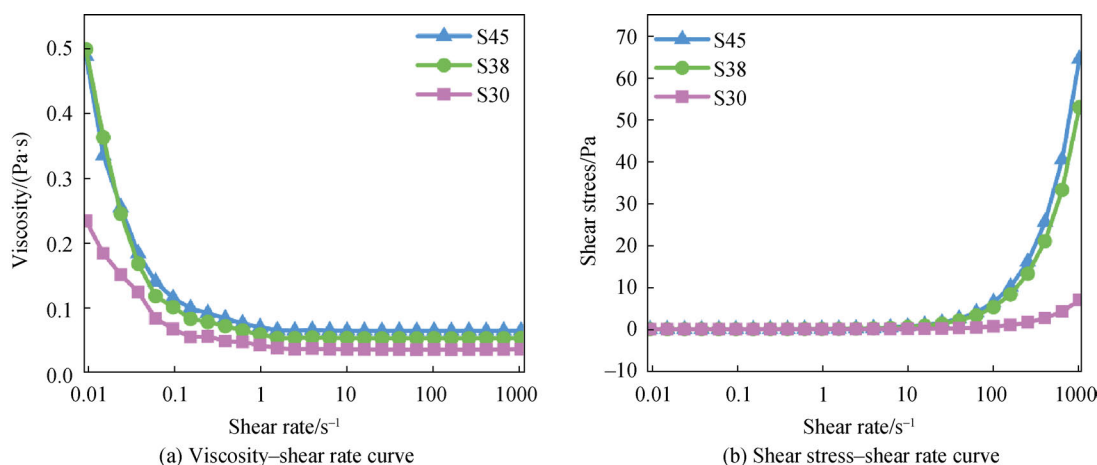
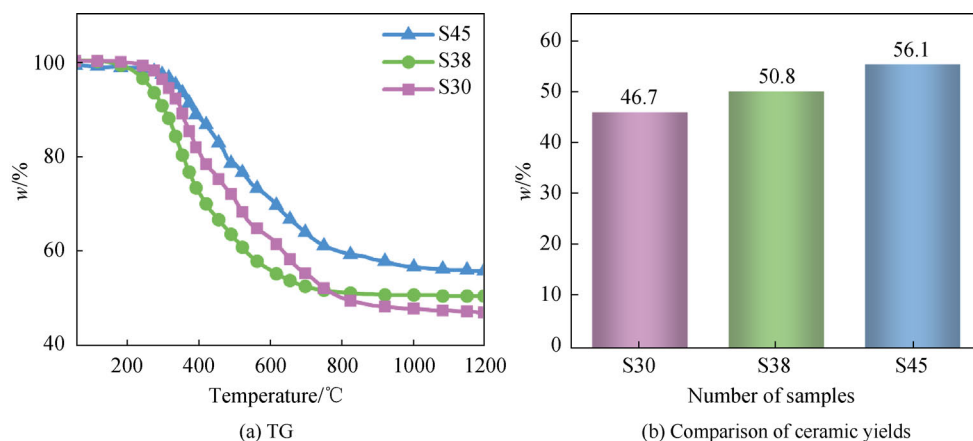


图 2 不同硅含量 PBSZ 的流变曲线
Fig. 2 Rheological curves of PBSZ with different silicon contents

不同硅含量 PBSZ 的黏度曲线如图 2 所示。由图 2a 可见,不同硅含量的 PBSZ 样品初始剪切黏度分别为 S30: $0.23\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、S38: $0.50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 和 S45: $0.49\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。随着剪切速率的增加,所有样品均表现出明显的剪切变稀行为,其黏度最终分别稳定在 0.036 、 $0.053\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 和 $0.065\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。由图 2b 可见, PBSZ 的剪切应力随剪切速率的增加呈现递增趋势。上述现象表明,在所测剪切速率范围内,各 PBSZ 样品均表现出剪切变稀行为,随着硅含量的增加, PBSZ 分子链的柔性变差,导致其对剪切速率的变化更为敏感。

图 3 为不同硅含量 PBSZ 前驱体的热重分析(TG)曲线及陶瓷产率。由图 3 可以看出,前驱体的热解质量损失主要集中在 $300\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$,特别是在 $400\sim$

$700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内质量损失最为显著,这一阶段是前驱体向无机陶瓷转化的剧烈反应期:升温过程中, PBSZ 中 N—H 键与 Si—H 键发生脱氢耦合反应,以及侧基 Si—CH₃ 的断裂分解,导致大量小分子气体(如 NH₃、H₂ 和 CH₄)逸出,从而引起质量急剧下降;当温度超过 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, TG 曲线趋于平缓,说明在该测试条件下主要质量损失过程已基本结束。从陶瓷化产率图中可以看出,当硅含量从 30%(质量分数)增加至 45%时, SiBCN 陶瓷的产率由 46.7%提升至 56.1%,这是由于,高硅含量增加了 PBSZ 前驱体的分子量,提高了前驱体的交联密度。并且,三维交联网络限制了热解过程中含碳/氮小分子的挥发,实现了陶瓷化产率的提升。



w—Mass fraction.

图3 不同硅含量 PBSZ 前驱体的热重分析(TG)曲线及陶瓷产率
Fig. 3 TG curves and ceramic yields of PBSZ precursors with different silicon contents

2.2 硅含量对 SiBCN 陶瓷物相组成和显微结构的影响

采用 X 射线衍射仪对 SiBCN 陶瓷粉末的物相组成进行测试,结果如图 4 所示。由图 4 可见,经 1400 °C 热处理后,各 SiBCN 陶瓷样品未见明显晶相衍射峰,表明其以 XRD 可检测的非晶结构为主。由图 4b 可以看出,样品 S30-1600 和样品 S38-1600 中出现了微弱的 SiC 和 Si₃N₄ 衍射峰,而样品 S45-1600 样品中则未观察到明显的衍射峰。结晶的驱动力来自非晶态与晶态之间的自由能差。由于高 Si 含量的非晶网络本身结合能很高,结构非常稳定,导致其与晶态产物(如 SiC, Si₃N₄)之间的自由能差相对较小。这表明系统需要更高的温度才能克

服势垒,发生从亚稳态非晶向稳态晶体的转变^[28]。X 射线衍射(XRD)谱分析结果在一方面表明,在 N₂ 气氛中,1600 °C 热处理相较于 1400 °C 更有利于 SiBCN 陶瓷中晶相的形成;在另一方面, Si 原子倾向于与 N 和 C 原子形成强共价键(Si—N 键能约 435 kJ/mol, Si—C 键能约 318 kJ/mol)。当 Si 含量过高时,体系中会形成大量的、高度交联的 SiN_xC_{4-x} 四面体结构,这种四面体结构构成了坚固的三维刚性网络,提高了非晶网络的热稳定性且抑制晶粒长大^[29–31],使样品 S45-1600 样品中无明显衍射峰。随着温度由 1400 °C 提升至 1600 °C, SiC 和 Si₃N₄ 的结晶程度有所提高,但过高的硅含量(45%)会抑制其结晶过程。

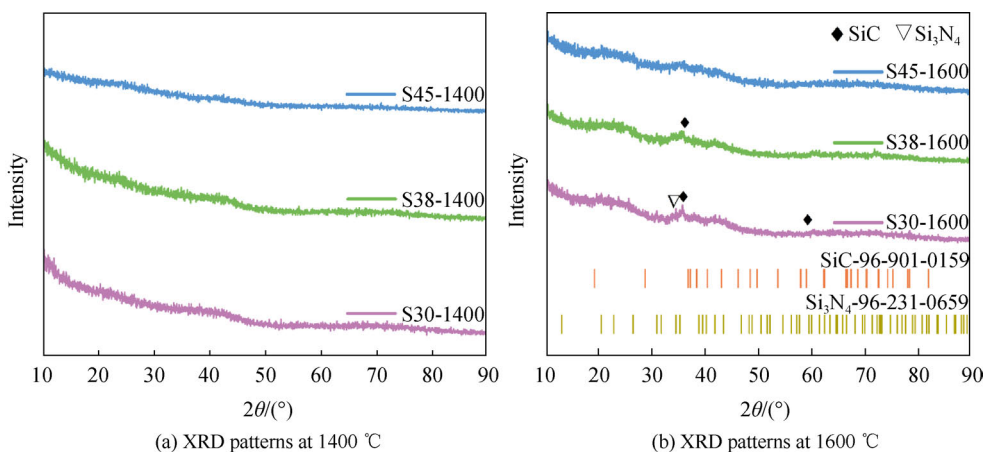


图4 不同温度热处理 SiBCN 陶瓷的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of the SiBCN ceramics heat-treated at different temperatures

不同硅含量 SiBCN 陶瓷的 XPS 谱如图 5 所示。由图 5a 可见,陶瓷中主要元素有 C 1s、Si 2p、N 1s、B 1s 和 O 1s。由图 5b 可见, Si 2p 图谱可以拟合为

Si—O、Si—N 和 Si—C 峰。由图 5c 可见, C 1s 图谱可以拟合为 C—O、C—N、C—C 和 C—Si 峰。由图 5d 可以看出, N 1s 图谱可以拟合为 N—B(399.2 eV)

和 N—Si(398.1 eV)峰。在图 5e 中, B 1s 图谱则对应 B—O 和 B—N 2 种键合状态。

结合表 2 数据可知,随着硅含量从 30%(质量分数)增至 45%,经 1600 °C 热处理后, Si—C 键的峰面积先减小后趋于稳定,而 Si—N 键的峰面积则呈现先增大后减小的趋势,这是由于随着硅含量的增加, PBSZ 中的 Si—N—Si 键交联网络程度增加,在热解过程中会生成更多 Si—N 共价键,最终形核生成 Si₃N₄ 结晶。当 SiBCN 陶瓷中 Si 含量一定时, Si—N 键增多则会降低 Si—C 键的含量。以上结果表明,硅含量对 SiBCN 陶瓷热处理后的化学键结构与物相组成具有显著调控作用。

在聚合物前驱体转化为陶瓷的过程中,非晶碳会进一步向石墨化碳转变。本工作采用激光共聚焦拉曼光谱对不同硅含量样品的石墨化程度进行了表征并计算了其 I_D/I_G 值,结果如图 6 所示。由图 6a 可见,所有样品在 1340 cm⁻¹(D 峰)和 1590 cm⁻¹(G 峰)附近出现明显的特征振动峰。D 峰对应碳材料的结构缺陷与无定形相, G 峰源于 sp² 杂化碳的石墨晶格振动。当硅含量由 30% 增加到 45%, I_D/I_G 从 2.34 降低至 1.80,表明硅的引入有效促进了非晶碳向有序石墨结构的转变。1600 °C 热处理后 SiBCN 陶瓷中碳微晶相邻点缺陷平均距离(L_d)通过下列公式计算得到^[26-27]:

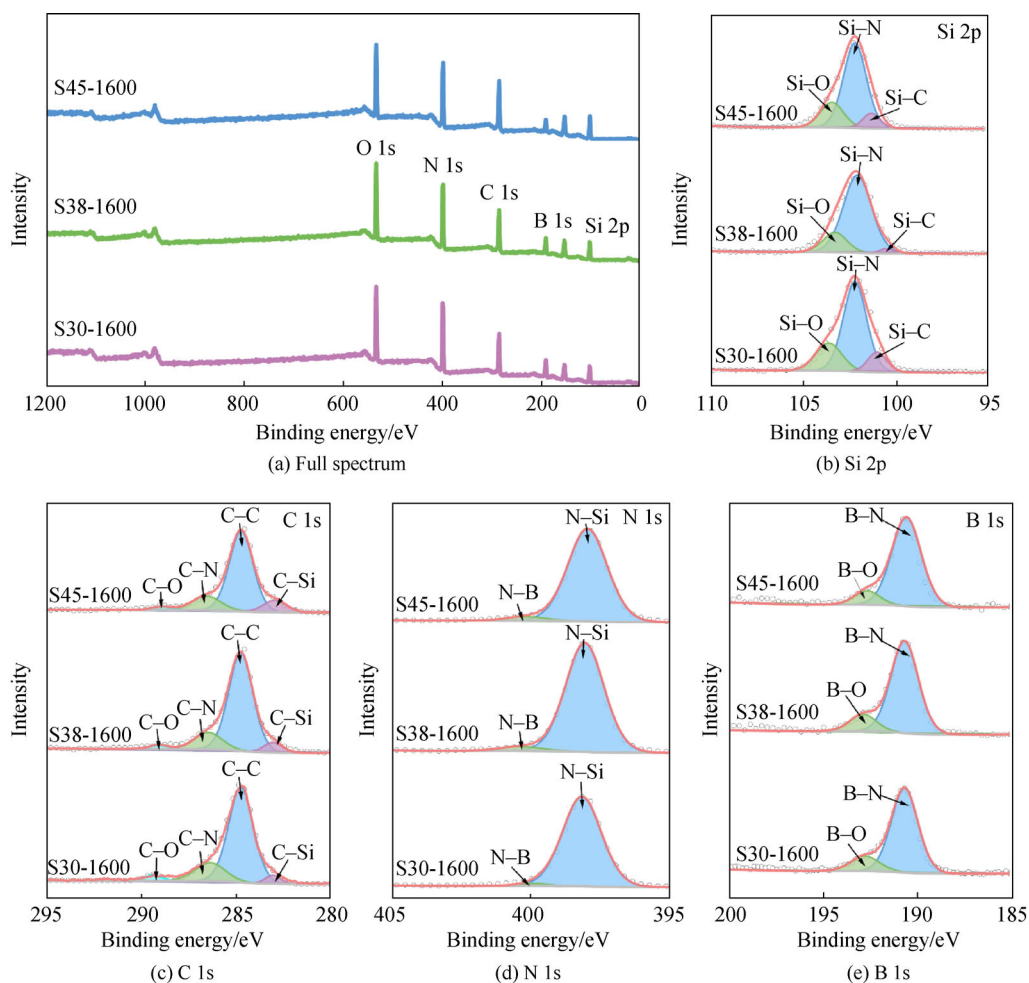


图 5 SiBCN 陶瓷的 XPS 谱
Fig. 5 XPS spectra of SiBCN ceramics

表 2 SiBCN 陶瓷 XPS 谱中各化学键占比

Sample No.	Si—N (Si 2p)	Si—C (Si 2p)	N—Si (N 1s)	N—B (N 1s)	C—Si (C 1s)
S30-1600	71.14	8.03	94.66	5.34	9.29
S38-1600	83.09	4.81	98.88	1.12	8.50
S45-1600	72.98	4.75	95.07	4.93	5.12

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C_{(\lambda)}}{L_a} \quad (1)$$

$$L_d(\text{nm}) = \sqrt{(1.8 \pm 0.5) \times 10^{-9} \lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}} \quad (2)$$

式中: $C_{(\lambda)}$ 为波长因子; λ 对应激光波长; L_a 为面内碳微晶尺寸; L_d 为相邻点缺陷平均距离(nm)。

根据式(1)和式(2)计算 3 组样品的相邻点缺陷平均距离如图 6b 所示, 随着硅含量由 30% 增

加到 45%, 相邻点缺陷平均距离从 7.85 nm 增大至 8.89 nm。因此, 硅能够促进 SiBCN 陶瓷中非晶碳向结晶碳转化, 降低陶瓷内部缺陷密度, 提高陶瓷的石墨化程度。

采用扫描电子显微镜观察了不同硅含量 SiBCN 陶瓷的显微结构, 结果如图 7 所示。由图 7 可见, 材料表面存在大量孔洞, 整体结构较为疏松, 并在部分孔洞中有少量 SiC 晶须生成。当硅含量提

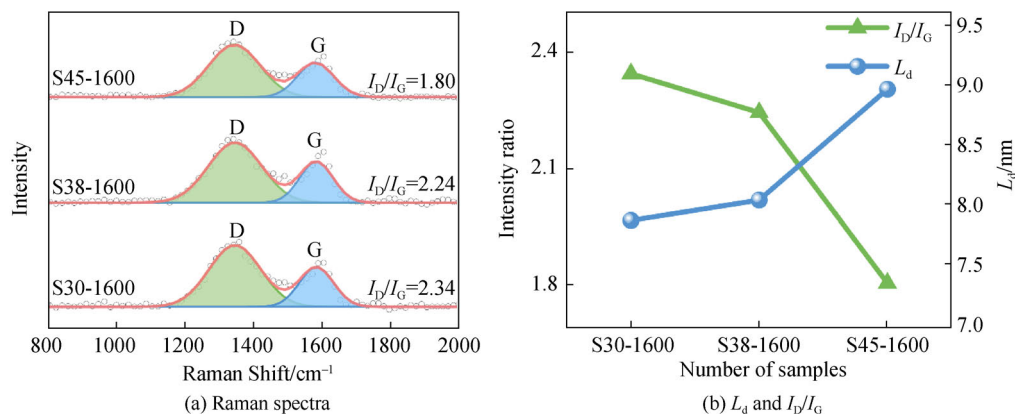


图 6 SiBCN 陶瓷热处理后的 Raman 光谱

Fig. 6 Raman spectra of SiBCN ceramics after heat treatment

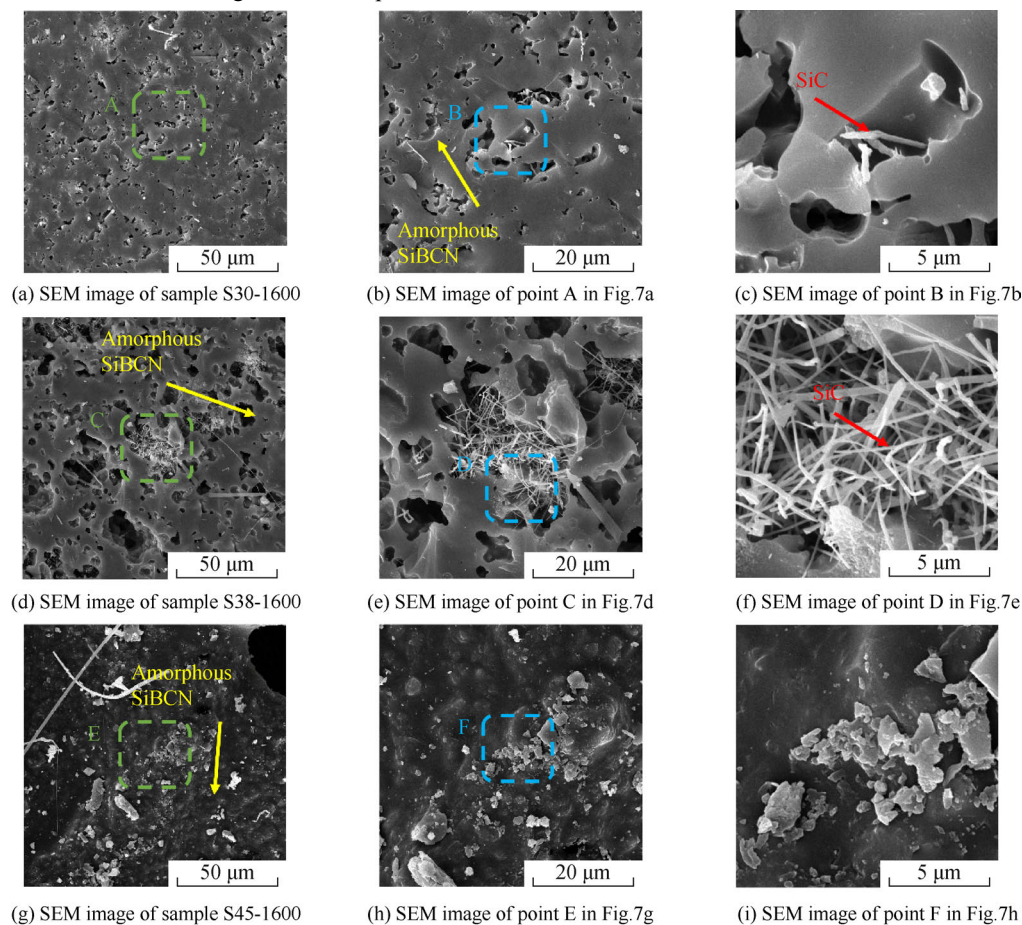


图 7 SiBCN 陶瓷的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of SiBCN ceramics

高至 38%, 样品表面孔洞尺寸显著增大且更为明显, 同时孔洞内出现大量 SiC 晶须。硅含量为 45% 的样品表面仍可见明显孔洞, 但陶瓷整体呈非晶态, 未观察到明显晶体形成。上述结果表明, 适量提高硅含量有助于促进 SiC 晶须的生成, 并形成较多晶体-非晶体界面, 增强 SiBCN 陶瓷的吸波性能。

为深入探究硅含量对 SiBCN 陶瓷微观结构演化的影响机制, 本工作采用透射电子显微镜对其晶界特征与物相分布进行了系统分析。如图 8 所示, 经 1600 °C 热处理后, 硅含量为 38% 的 SiBCN 陶瓷基体形成了大尺寸的晶粒。晶格条纹分析表明, 0.27 nm 的晶面间距对应于 Si₃N₄ 的(101)晶面,

0.25 nm 对应于 SiC 的(100)晶面, 而 0.34 nm 则与石墨碳的(002)晶面相匹配。TEM 结果证实, 在该热处理温度下, 陶瓷体系中同时存在 SiC、Si₃N₄ 和石墨碳三相, 这一现象与 XRD 谱(图 4)和图 6 结果一致, 三相共存的微观结构显著增加了晶体-晶体及晶体-非晶界面密度, 增强了材料的界面极化效应。研究还发现, 体系中 Si 有效抑制了 Si₃N₄ 与游离碳生成 SiC 的反应进程。在微观结构中观察到 SiC 与 Si₃N₄ 晶粒形成紧密堆叠结构, 并通过石墨碳连接成导电网络, 这种独特的导电网络显著改善了载流子的迁移效率, 进而提升材料的电导损耗性能。综上, 界面极化损耗与电导损耗的协同作用, 共同促使 SiBCN 陶瓷表现出优异的电磁波吸收性能。

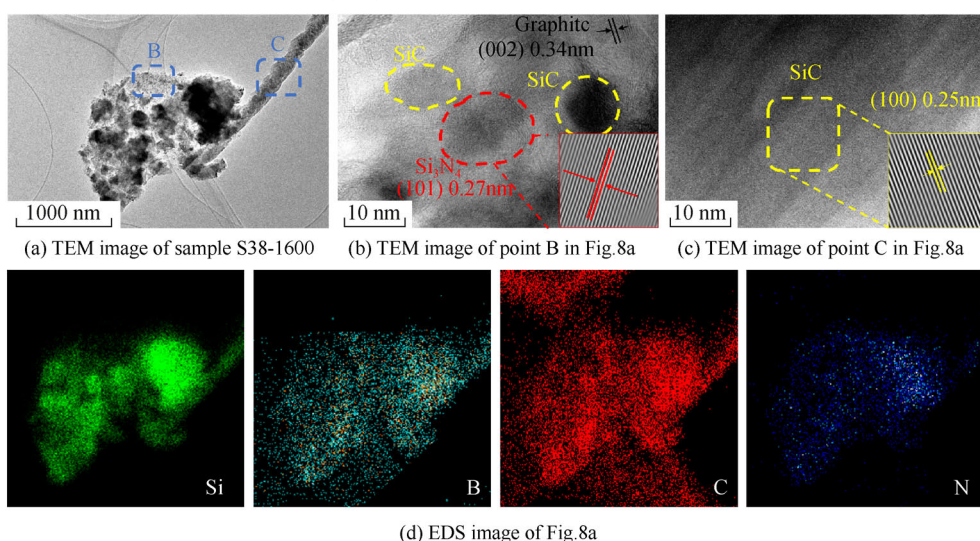


图 8 SiBCN 陶瓷的 TEM 照片和 EDS 能谱
Fig. 8 TEM and EDS images of SiBCN ceramics

2.3 硅含量对 SiBCN 陶瓷电磁性能的影响

理想的电磁波吸收材料需同时具备良好的阻抗匹配与强电磁波衰减能力, 即入射电磁波能够有效地进入材料内部, 并被其损耗组分最大限度地吸收和耗散。其中复介电常数 ϵ_r 是电磁波吸收材料的重要电磁参数^[32-33]。不同硅含量 SiBCN 陶瓷的介电常数如图 9 所示。

良好的阻抗匹配是电磁波能够有效进入材料内部的先决条件。当材料与自由空间之间的阻抗匹配达到最佳时, 电磁波可最大限度地透入材料, 进而通过多种损耗机制实现能量的高效耗散^[34-35]。根据传输线原理^[32-33]:

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (3)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (4)$$

式中: Z_{in} 为输入阻抗; Z_0 为自由空间阻抗; μ_r 为复相对磁导率; ϵ_r 为复相对介电常数; f 为电磁波频率; d 为吸波层厚度; c 为真空中光速; j 为虚数单位; $\tanh$ 为双曲正切函数。

由图 9d 可见, 硅含量为 38% 的样品的阻抗匹配系数最接近 1, 优于其他 2 组样品, 其阻抗匹配性能更好。因此, 适中硅含量有利于阻抗匹配并协同提升电磁波吸收能力。

由图 9a 和图 9b 还可以看出, 随着硅含量的增加, SiBCN 陶瓷的复介电常数实部(ϵ')和虚部(ϵ'')均呈现上升趋势。当硅含量为 30%、38% 和 45% 时, SiBCN 陶瓷的 ϵ' 分别在 5.07~7.31、6.45~8.27 和 7.65~9.09 范围内, ϵ'' 分别在 1.12~1.81、1.33~2.35 和 1.45~3.00 范围内, 这一变化趋势表明, 提高硅含量可有效提升材料的介电常数, 其主要原因在于, 陶瓷中形成了较多的介电损耗相, 包括晶体-晶体相

与晶体–非晶相之间的多重异质界面,这些界面增强了极化损耗,使材料具有较高的 ϵ'' 值,进而提升对电磁波的衰减能力。

损耗角正切值($\tan\delta=\epsilon''/\epsilon'$)作为吸波材料的重要

参数,反映了材料将电磁能转化为热能或其他形式能量的损耗效率^[34–35]。在图 9c 中, SiBCN 陶瓷的损耗角正切值 $\tan\delta>0.2$, 表明 SiBCN 陶瓷对电磁波具有一定的损耗能力。

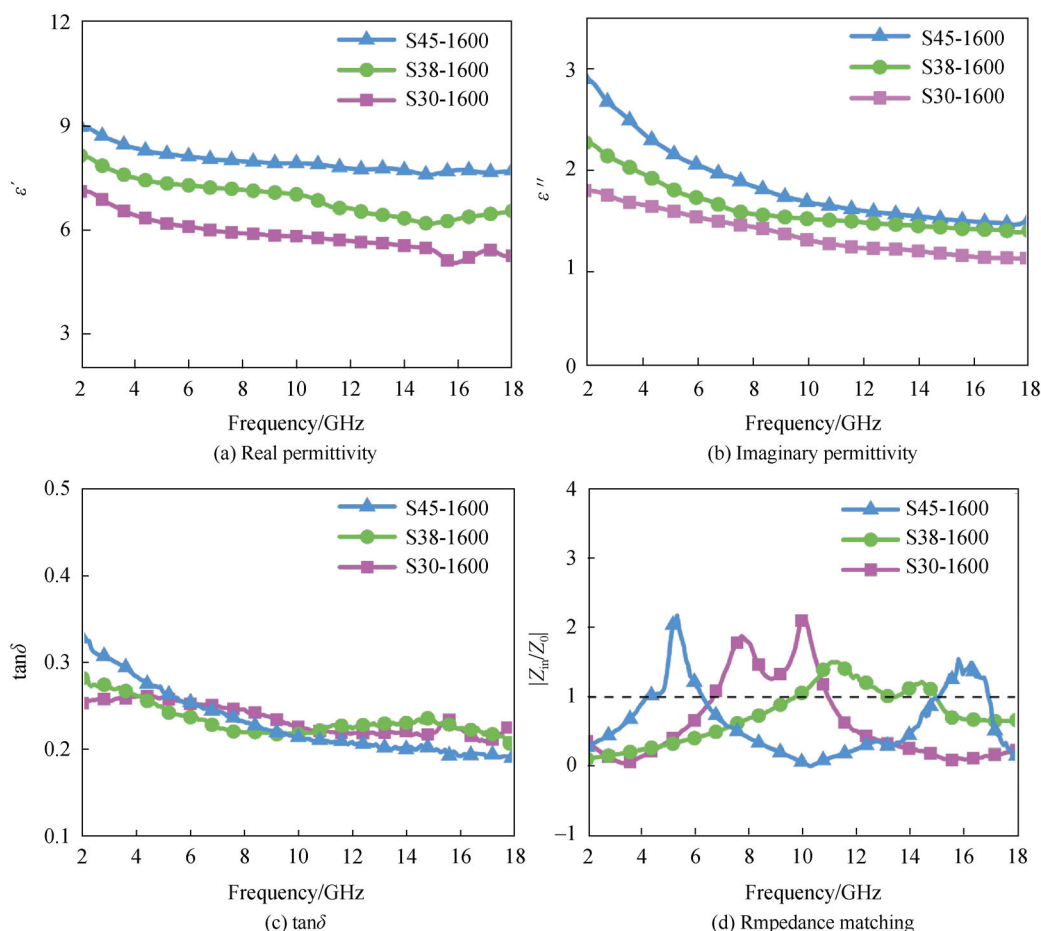


图9 SiBCN陶瓷的介电性能与阻抗匹配

Fig. 9 Dielectric properties and impedance matching of SiBCN ceramics

根据德拜弛豫模型, Cole–Cole 曲线通过半圆形特征反映复介电常数实部(ϵ')与虚部(ϵ'')的频率响应特性。明显的半圆代表极化弛豫损耗,其中包括(界面极化、偶极子极化)。出现多个半圆,说明体系中存在多种不同的弛豫机制(即存在多个不同的弛豫时间)。线性拖尾代表电导损耗,物理上对应传导损耗占主导地位^[38]。复介电常数频散特性可表述为^[36–37]:

$$(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2})^2 + (\epsilon'')^2 = (\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2})^2 \quad (5)$$

式中: ϵ_s 为静态介电常数; ϵ_∞ 为高频极限介电常数。

图 10 为不同硅含量 SiBCN 陶瓷的 Cole–Cole 曲线。由图 10 可以看出, 不同硅含量的 SiBCN 陶瓷在高频区均呈现出近似线性的特征, 说明该频段内的损耗机制以电导损耗为主。硅含量为 38% 的样

品的 Cole–Cole 曲线图相较于其他 2 个不同硅含量的样品曲线表现出更密集在半圆分布, 揭示其在交变电场中具有多重弛豫极化效应。在 SiBCN 陶瓷中, 非晶基体与纳米晶(SiC, Si₃N₄, C)之间存在大量异质界面, 电荷在界面处堆积产生的弛豫会形成半圆, 产生弛豫损耗。

从电磁波吸收性能评估角度, 反射损耗与有效吸收带宽是衡量材料吸波特性的关键指标。根据传输线理论, 当 RL 值低于 -10 dB 时, 表示材料可吸收 90% 以上的入射电磁波, 对应频段即为 EAB 范围^[39–41]。优化材料的吸波性能需同时兼顾阻抗匹配与介电损耗之间的协同作用: 良好的阻抗匹配有助于电磁波最大限度地进入材料内部, 而较强的介电损耗(主要包括界面极化损耗与电导损耗)则负责将进入的电磁能高效转化为热能^[42–44]。

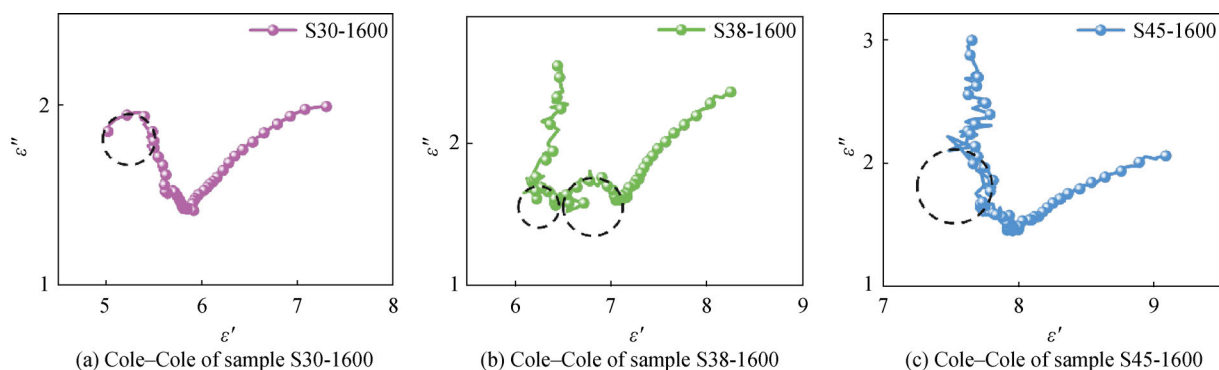


图 10 SiBCN 陶瓷的 Cole-Cole 曲线
Fig. 10 Cole-Cole curves of SiBCN ceramics

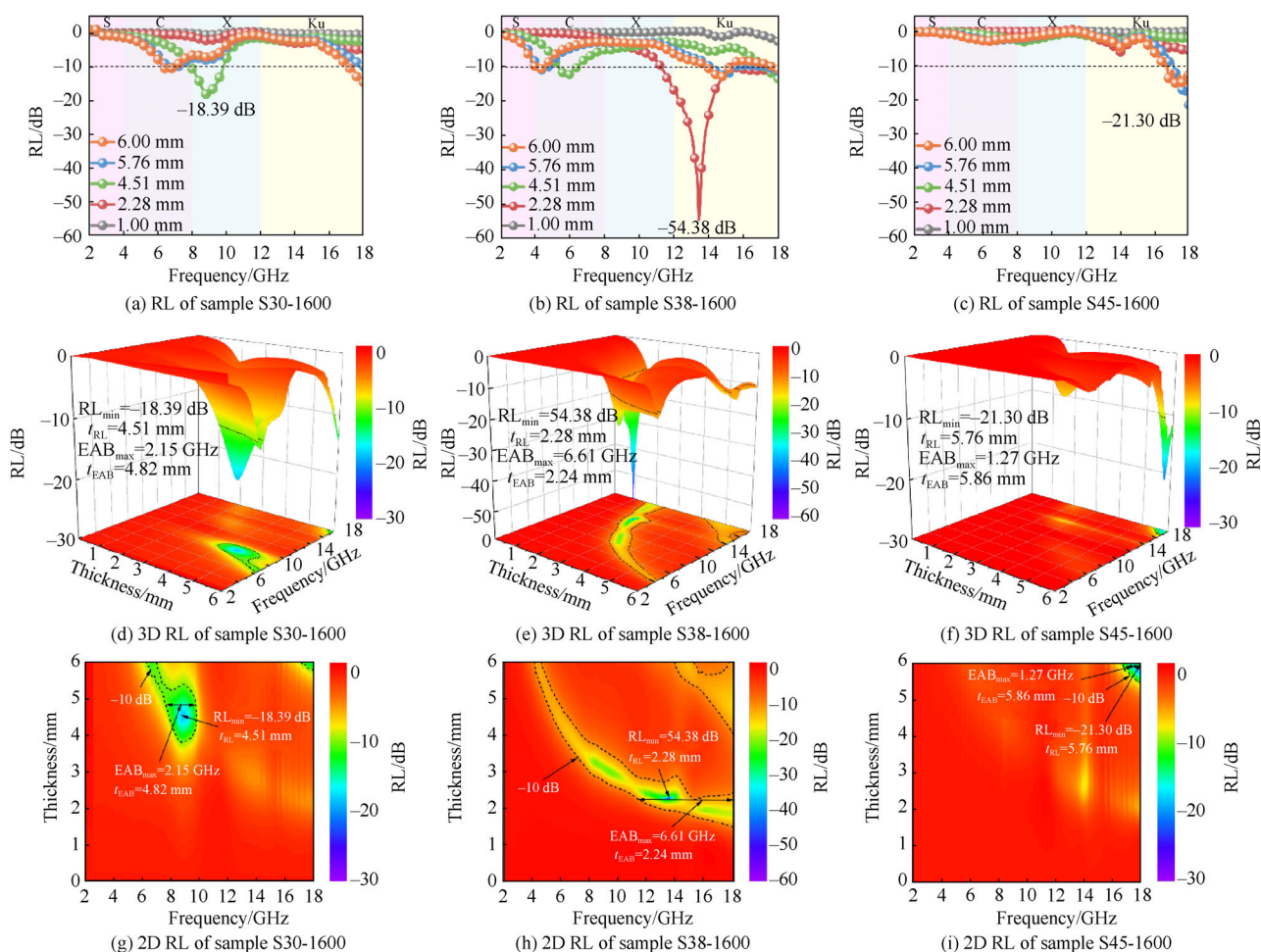


图 11 SiBCN 陶瓷的反射损耗与有效吸收带宽

Fig. 11 Reflection loss and effective absorption bandwidth of SiBCN ceramics

$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (6)$$

图 11 为不同硅含量 SiBCN 陶瓷在 1600 °C 热处理后的反射损耗曲线。由图 11 可见, 当硅含量为 30% 时, 在 4.51 mm 厚度条件下, 样品的 $RL_{\min}$ 在 8.84 GHz 处为 -18.39 dB, 在 4.82 mm 厚度条件下,

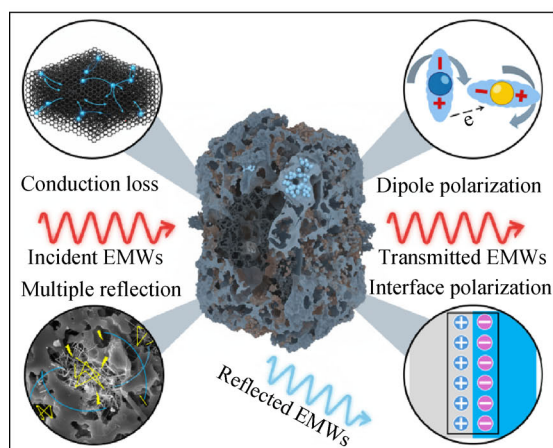
EAB 为 2.15 GHz; 随着硅含量增加至 38%, 样品表现出最优的吸波性能: 在 2.28 mm 厚度条件下, $RL_{\min}$ 在 13.49 GHz 处降至 -54.38 dB, 在 2.24 mm 厚度条件下, EAB 拓宽至 6.61 GHz; 然而, 当硅含量进一步增至 45% 时, 吸波性能降低, 在 5.76 mm 厚度条件下, $RL_{\min}$ 在 17.14 GHz 处仅为 -21.30 dB, 在 5.86 mm 厚

度条件下, EAB 减少至 1.27 GHz。

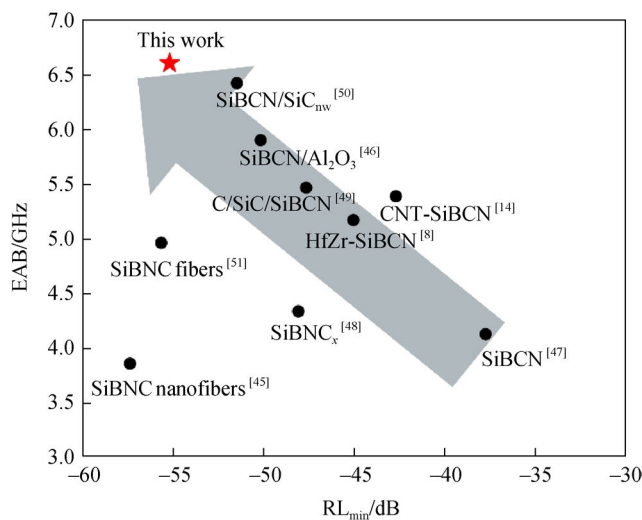
由此可见, 当硅含量为 38% 时, SiBCN 陶瓷在有效吸收带宽与反射损耗两方面的综合性能最佳。结合 XRD 与 XPS 分析结果可知, 适量硅的引入促进了陶瓷基体中 Si_3N_4 相的生成, 这一方面优化了材料与自由空间之间的阻抗匹配, 使电磁波更易进入材料内部; 另一方面, Si_3N_4 、SiC 等电介质晶体所诱发的极化损耗也得到增强, 从而显著提高了 SiBCN 陶瓷对电磁波的衰减能力。上述两方面因素的协同作用, 使得 38% 硅含量的样品表现出优异的电磁波吸收性能。

图 12 为 SiBCN 陶瓷吸波机理及性能比较^[14,45–51]。由图 12 可以看出, SiBCN 陶瓷优异的微波吸收性能归因于其独特的微观结构所赋予的良好阻抗匹配

与多重损耗机制的协同效应。首先, 通过前驱体组分调控原位生成的低介电相(Si_3N_4)有效调节了基体的复介电常数, 优化了阻抗匹配特性, 确保入射电磁波能最大限度地进入材料内部而非在表面发生反射; 其次, 进入材料后的电磁能量主要通过电导损耗和极化弛豫被高效耗散: 高温热处理诱导形成的石墨化碳网络构建了长程导电通路, 促进了电子的迁移与跃迁, 将电磁能转化为焦耳热; 同时, 非晶基体与纳米晶(SiC, Si_3N_4 , C)之间丰富的异质界面诱发了强烈的界面极化, 材料中的点缺陷及微量的极性官能团, 在电场作用下发生取向极化, 显著增强了材料的介电损耗能力; 此外, 材料内部的孔隙结构及复杂的相界引起了电磁波的多重反射与散射, 延长了传播路径, 最终实现了对电磁波的高效宽频吸收。



(a) Electromagnetic wave-absorbing mechanism of SiBCN ceramics



(b) Comparison of electromagnetic wave-absorbing properties of SiBCN ceramics

图 12 SiBCN 陶瓷吸波机理及性能比较

Fig. 12 Electromagnetic wave-absorbing mechanism and property comparison of SiBCN ceramics

3 结论

本工作研究了硅含量对 SiBCN 陶瓷的物相组成、显微结构及电磁波吸收性能的影响, 并讨论 SiBCN 陶瓷的电磁波损耗与阻抗匹配机制。

研究表明, 经 1600 °C 高温处理后, 聚硼硅氮烷前驱体转化为含有 Si_3N_4 、SiC 及石墨碳等晶相的陶瓷基体。随着硅含量的增加, Si_3N_4 和 SiC 晶体的生成量显著提高, 有效优化了陶瓷的阻抗匹配特性; 同时, 非晶碳的石墨化程度提升, 陶瓷内部缺陷密度降低。大量纳米介电晶粒与异质界面的形成, 通过增强界面极化与电导损耗, 显著提升了材料的电磁波吸收能力。

当硅含量为 38% 时, 样品表现出最佳的综合吸波性能: 在 2.28 mm 厚度下, $\text{RL}_{\min}$ 于 13.49 GHz 处达到 -54.38 dB; 在 2.24 mm 厚度下, EAB 达 6.61 GHz。因此, 通过调控前驱体中的硅原子含量, 可有效调控陶瓷的微观结构与物相组成, 获得具有优异吸波性能的 SiBCN 陶瓷材料。

参考文献:

- [1] 范冰冰, 邱洪辰, 李梦茹, 等. 高熵陶瓷吸波材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(12): 3204–3214.
FAN Bingbing, QIU Hongchen, LI Mengru, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(12): 3204–3214.
- [2] 马新超, 智清, 李威, 等. Fe_2AlB_2 的高温氧化机制及吸波性能研究[J]. 无机材料学报, 2026, 41(1): 45–54.
Ma Xinchao, Zhi Qing, Li Wei, et al. 2026, 41(1): 45–54.

- [3] 李阳, 高振良, 卿玉长, 等. $\text{Ti}_x\text{O}_{2-x}$ 基电磁波吸收剂的研究现状与设计展望[J]. 现代技术陶瓷, 2025, 46(3/4): 327–359.
- LI Yang, GAO Zhenliang, QING Yuchang, et al. Adv Ceram, 2025, 46(3-4): 327–359.
- [4] 吴金波, 杨国栋, 张竞哲, 等. 高熵电磁波吸收材料研究进展[J]. 陶瓷学报, 2025, 46(1): 1–17.
- WU Jinbo, YANG Guodong, ZHANG Jingzhe, et al. J Ceram, 2025, 46(1): 1–17.
- [5] NIU Z B, LI D X, JIA D C, et al. Heterogeneous oxidation behavior and kinetic mechanisms of SiBCN ceramic with structure of MA-SiBCN coated by PDCs-SiBCN[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(3): 1520–1533.
- [6] 陈平安, 洪思增, 李享成, 等. 硼含量对 SiBCN 陶瓷显微结构和电磁性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(3): 607–619.
- CHEN Pingan, HONG Sizeng, LI Xiangcheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(3): 607–619.
- [7] SUN H, CHE R C, YOU X, et al. Cross-stacking aligned carbon-nanotube films to tune microwave absorption frequencies and increase absorption intensities[J]. Adv Mater, 2014, 26(48): 8120–8125.
- [8] 胡书豪, 陈平安, 李享成, 等. Zr 对聚合物衍生硅硼碳氮陶瓷显微结构和电磁波吸收性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(6): 1942–1952.
- HU Shuhao, LI Xiangcheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(6): 1942–1952.
- [9] LI D X, WANG Y, DOU W H, et al. Ablation behavior of Csf/SiC-BN composites with polyborosilazane as sintering aids: High-temperature damage mechanism[J]. J Am Ceram Soc, 2024, 107(9): 5762–5772.
- [10] LI M X, CHENG L F, MO R, et al. $(\text{SiC}-\text{Si}_3\text{N}_4)_w/\text{SiBCN}$ composite ceramics with tunable electromagnetic properties[J]. J Alloys Compd, 2019, 798: 280–289.
- [11] LI Z L, WU Y, LIU F B, et al. Mechanical and ablation properties of $\text{C}_f/\text{SiBCN-ZrB}_2$ composites prepared by an *in situ* reaction: Effect of carbon source[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(3): 1482–1495.
- [12] 杨权, 李享成, 陈平安, 等. Sm 掺杂对 Si BCN 陶瓷显微结构及其微波衰减性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(6): 1969–1977.
- YANG Quan, LI Xiangcheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(6): 1969–1977.
- [13] LIANG B, JI S Y, PANG S Y, et al. A novel strategy to improve the corrosion resistance of SiC_f/SiC composites in high-temperature combustion environments by cooperation of self-healing SiBCN and high-stability $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [J]. Surf Coat Technol, 2024, 489: 131098.
- [14] LIU Y, YANG F C, GU H S, et al. Flexible CNT-based composite films with amorphous SiBCN-inhibited ultrafine SiC grains for high-temperature electromagnetic shielding[J]. Ceram Int, 2024, 50(21): 41057–41065.
- [15] YAJIMA S, HASEGAWA Y, OKAMURA K, et al. Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor[J]. Nature, 1978, 273: 525–527.
- [16] 唐云, 王军, 李效东, 等. 聚硼硅氮烷先驱体的合成及其目标陶瓷 SiBNC 的性能 [J]. 材料研究学报, 2008, 22(3): 291–296.
- TANG Yun, WANG Jun, et al. Chin J Mater Res, 2008, 22(3): 291–296.
- [17] YE F, ZHANG L T, YIN X W, et al. Dielectric and EMW absorbing properties of PDCs-SiBCN annealed at different temperatures[J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33(8): 1469–1477.
- [18] LIU C M, TONG Y C, LIU C, et al. Heterogeneous interface engineering of SiBCN/Ni fibers extends enhanced electromagnetic wave absorption properties[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2024, 695: 134234.
- [19] LUO C J, TANG Y S, JIAO T, et al. High-temperature stable and metal-free electromagnetic wave-absorbing SiBCN ceramics derived from carbon-rich hyperbranched polyborosilazanes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(33): 28051–28061.
- [20] LYU Y, CHENG Y, ZHAO G D, et al. Modification of SiBCN by Zr atom and its effect on ablative resistance of $\text{C}_f/\text{SiBCN}(\text{Zr})$ composites[J]. Compos Part B Eng, 2023, 253: 110511.
- [21] ZHANG B S, FENG Y, XIONG J, et al. Microwave-absorbing properties of de-aggregated flake-shaped carbonyl-iron particle composites at 2–18 GHz[J]. IEEE Trans Magn, 2006, 42(7): 1778–1781.
- [22] ZHAO J, WEI Y, ZHANG Y, et al. 3D flower-like hollow $\text{CuS}@\text{PANI}$ microspheres with superb X-band electromagnetic wave absorption[J]. J Mater Sci Technol, 2022, 126: 141–151.
- [23] YUAN J, HAPIS S, BREITZKE H, et al. Single-source-precursor synthesis of hafnium-containing ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites (UHTC-NCs)[J]. Inorg Chem, 2014, 53(19): 10443–10455.
- [24] LI J P, ZHAO M X, LIU Y S, et al. Microstructure and dielectric properties of LPCVD/CVI-SiBCN ceramics annealed at different temperatures[J]. Materials, 2017, 10(6): 655.
- [25] ZHANG C, YUAN W J, LI J, et al. Facile synthesis of SiBCN powders by a carbonitriding route[J]. Adv Powder Technol, 2020, 31(5): 1933–1939.
- [26] WANG C H, LIU Y S, ZHAO M X, et al. Three-dimensional graphene/SiBCN composites for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. Ceram Int, 2018, 44(18): 22830–22839.
- [27] WANG C H, LIU Y S, ZHAO M X, et al. Effects of upgrading temperature on electromagnetic shielding properties of three-dimensional graphene/SiBCN/SiC ceramic composites[J]. Ceram Int, 2019, 45(17): 21278–21285.
- [28] MICHELLE MORCOS R, MERA G, NAVROTSKY A, et al. Enthalpy of formation of carbon-rich polymer-derived amorphous SiCN ceramics[J/OL]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(10): 3349–3354.
- [29] WIDGEON S, MERA G, GAO Y, et al. Effect of Precursor on speciation and nanostructure of SiBCN polymer-derived ceramics[J/OL]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(5): 1651–1659.
- [30] COLOMBO P, MERA G, RIEDEL R, et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics[J/OL]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(7): 1805–1837.
- [31] SARKAR S, GAN Z, AN L, et al. Structural evolution of polymer-derived amorphous SiBCN ceramics at high temperature[J/OL]. J Phys Chem C, 2011, 115(50): 24993–25000.
- [32] YAN Q, CHEN S Y, SHI H F, et al. Novel anti-oxidation coating prepared by polymer-derived ceramic for harsh environments up to 1200 °C[J]. Surf Coat Technol, 2024, 494: 131420.
- [33] YAN Q, CHEN S Y, SHI H F, et al. Fabrication of polymer-derived SiBCN ceramic temperature sensor with excellent sensing performance[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(16): 7373–7380.
- [34] WANG T B, CHEN S A, ZHAO Z K, et al. Structural evolution and properties of SiC/SiBCN composites at elevated temperatures[J]. Ceram Int, 2023, 49(22): 34341–34347.
- [35] WANG T B, CHEN S A, ZHAO Z K, et al. Influence of interfacial microstructure on the mechanical properties of SiC/SiBCN composites[J]. J Mater Res Technol, 2023, 26: 6266–6274.
- [36] YUE W, LIU Y S, ZHAO M X, et al. Effect of heat treatment temperature on microstructure and electromagnetic shielding properties of graphene/SiBCN composites[J]. J Mater Sci Technol, 2019, 35(12): 2897–2905.

- [37] ZHANG X, YANG L Y, HAN S B, et al. Multifunctional mullite fiber reinforced SiBCN ceramic aerogel with excellent microwave absorption and thermal insulation performance[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(19): 35145–35153.
- [38] ZHU W X, XIA X H, ZHENG Y K, et al. Tailoring of carbon structure in lightweight GNS/SiBCN nanocomposites for enhanced electromagnetic interference shielding performance[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2025, 45(6): 117180.
- [39] XU G X, HU K T, ZHOU R, et al. DLP-printable hyperbranched polyborosilazane for microwave absorbing SiBCN(O) ceramic metastructure[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(1): 781–790.
- [40] XUE J M, TANG Z M, WANG C X, et al. Microstructure and EMW absorption properties of PDCs–SiCN(Ti) ceramics with adjustable SiC nanowires and TiC nanocrystallines[J]. *Mater Res Bull*, 2024, 176: 112804.
- [41] YANG Q, CHEN P G, LI X C, et al. Rational design of SiBCN ceramics with excellent attenuation to strong electromagnetic-wave-absorbing properties at low frequency[J]. *Compos Part B Eng*, 2024, 280: 111486.
- [42] YU Z, MA M W, LIU Z Y, et al. Hyperbranched polyborosilazanes derived SiBCN ceramic for high-temperature wave-transparent performance[J]. *J Mater Sci Technol*, 2024, 196: 162–170.
- [43] ZHAO Z K, MA Q S, WANG T B, et al. Microstructure and properties of SiBCN/SiBCN mini-composites prepared by the precursor infiltration and the pyrolysis process[J]. *J Am Ceram Soc*, 2024, 107(4): 2052–2057.
- [44] ZHOU R, WANG Y S, LIU Z Y, et al. Digital light processing 3D-printed ceramic metamaterials for electromagnetic wave absorption[J]. *Nanomicro Lett*, 2022, 14(1): 122.
- [45] CHEN Q, LI D, LIAO X, et al. Polymer-derived lightweight SiBCN ceramic nanofibers with high microwave absorption performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(29): 34889–34898.
- [46] JIANG J P, YAN L W, LI J T, et al. Lightweight, thermally insulating SiBCN/Al₂O₃ ceramic aerogel with enhanced high-temperature resistance and electromagnetic wave absorption performance[J]. *Chem Eng J*, 2024, 501: 157656.
- [47] LI W, LI X C, GONG W, et al. Construction of multiple heterogeneous interface and its effect on microwave absorption of SiBCN ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(6): 7823–7832.
- [48] SONG Y, LIU P, ZHOU R, et al. SiBNCx ceramics derived from single source polymeric precursor with controllable carbon structures for highly efficient electromagnetic wave absorption at high temperature[J]. *Carbon*, 2022, 188: 12–24.
- [49] JIANG J P, YAN L W, SONG M J, et al. Thermally insulated C/SiC/SiBCN composite ceramic aerogel with enhanced electromagnetic wave absorption performance[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(1): 17–24.
- [50] JIANG J P, YAN L W, XUE Y J, et al. Lightweight and thermally insulating polymer-derived SiBCN/SiCnw ceramic aerogel with enhanced electromagnetic wave absorbing performance[J]. *Chem Eng J*, 2024, 482: 148878.
- [51] LIU J, FENG Y R, LIU C M, et al. Novel SiBCN composite fibers with broadband and strong electromagnetic wave absorption performance[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 912: 165190.

作者贡献声明:

张 宇: 实验研究, 分析数据, 绘制图表, 撰写论文
陈平安: 提出研究方向和实验方案, 设计论文框架, 撰写论文
李享成: 完善论文框架, 监督指导, 审阅与修订
朱颖丽: 实验测试, 参与数据分析
陈 浮: 实验测试, 参与数据分析
乔梦珂: 实验测试, 参与数据分析
吴 江: 实验测试, 参与数据分析
罗港涛: 实验测试, 参与数据分析

Effect of Silicon Content on Microstructure and Electromagnetic Properties of SiBCN Polymer-Derived Ceramics

ZHANG Yu, CHEN Ping'an, ZHU Yingli, CHEN Fu, QIAO Mengke, WU Jiang, LUO Gangtao, LI Xiangcheng

(The State Key Laboratory of Advanced Refractories, Wuhan University of Science and Technology; Key Laboratory of High Temperature Electromagnetic Materials and Structure of MOE; Wuhan 430081, China)

Extended Abstract

Introduction SiBCN polymer-derived ceramics (PDCs) are highly promising for high-temperature electromagnetic wave attenuation due to their unique "wave-transmitting/lossy" composite structure, which arises from the *in-situ* formation of high-dielectric crystals within a low-dielectric amorphous matrix. A critical challenge, however, lies in precisely tailoring their microstructure to maximize absorption performance. To address this issue, SiBCN ceramics were synthesized with different compositions *via* modulating the silicon (Si) content in the polymer precursors to elucidate the regulatory mechanisms governing phase composition, morphology, and electromagnetic absorption properties. The results reveal that high-temperature treatment induces the crystallization of Si₃N₄, SiC, and graphitic carbon. The incorporation of Si can facilitate the graphitization of amorphous carbon and effectively reduce internal defect density. Furthermore, an increase in Si content promotes the formation of the Si₃N₄ phase, thereby enhancing impedance matching. The optimized SiBCN ceramics demonstrate superior microwave absorption capabilities, achieving a minimum reflection loss of –54.38 dB at 13.49 GHz (2.28 mm thickness) and a broad effective absorption bandwidth of 6.61 GHz (2.24 mm thickness). Consequently, this study confirms that tuning the precursor Si content effectively optimizes both the structural configuration and impedance matching of SiBCN ceramics, offering a robust theoretical and experimental foundation for their application in high-temperature environments.

Methods Under ice bath conditions, 20 g of n-hexane was added to a reaction flask, followed by the sequential addition of dimethyldichlorosilane, boron trichloride, borane dimethyl sulfide complex, and hexamethyldisilazane according to different molar ratios of the raw materials. The mixture was stirred in Ar atmosphere for 24 h. The temperature was then raised to 100 °C and maintained for 3 h to remove n-hexane and other by-products. Finally, the temperature increased to 160 °C and maintained for 3 h, followed by three cycles of vacuum filtration to obtain a pale yellow resin-like polyborosilazane. A series of polyborosilazanes with different silicon contents were prepared *via* varying the amount of dimethyldichlorosilane added. The samples with different dimethyldichlorosilane to hexamethyldisilazane molar ratios of 1:6, 2:6, and 4:6 were designated as S30, S38, and S45, with silicon contents of 30%, 38%, and 45%, respectively.

The precursor samples (S30, S38, and S45) were first cured under an N₂ atmosphere by heating to 280 °C at a rate of 2 °C/min and holding for 2 h. The cured samples were subsequently heated to 1000 °C under an N₂ atmosphere at a rate of 5 °C/min and held for 1 h. They were then further heated to either 1400 or 1600 °C at a rate of 2 °C/min and held for 2 h. The resulting ceramic samples were designated as S30-1400, S38-1400, S45-1400, S30-1600, S38-1600, and S45-1600, respectively.

Results and discussion The phase composition, microstructure, and electromagnetic properties of the resulting ceramics are regulated *via* controlling the silicon content in the polymer precursor. The results indicate that after heat treatment in N₂ atmosphere at 1600 °C, crystals such as Si₃N₄, SiC, and graphitic carbon are formed within the SiBCN ceramics. Silicon promotes the transformation of amorphous carbon into crystalline carbon in the SiBCN ceramics, reduces the defect density within the ceramics, and enhances the graphitization degree. The formation of Si₃N₄ in the SiBCN ceramics increases with increasing silicon content, improving the impedance matching performance of the ceramics. When the thickness of the SiBCN ceramics is 2.28 mm, the minimum reflection loss reaches -54.38 dB at 13.49 GHz. At a thickness of 2.24 mm, the effective absorption bandwidth is 6.61 GHz.

Conclusions This study systematically investigated the influence of silicon content on the phase composition, microstructure, and electromagnetic wave absorption properties of SiBCN ceramics, and thoroughly elucidated the underlying absorption mechanisms.

The results demonstrated that after heat treatment at 1600 °C, the polyborosilazane precursor transformed into a ceramic matrix containing crystalline phases such as Si₃N₄, SiC, and graphitic carbon. The formation of Si₃N₄ and SiC crystals significantly increased with increasing silicon content, effectively optimizing the impedance matching characteristics of the ceramics. Concurrently, the graphitization degree of amorphous carbon increased, while the defect density within the ceramic decreased. The formation of numerous nano-sized dielectric grains and heterogeneous interfaces markedly enhanced the electromagnetic wave absorption capacity *via* strengthening interfacial polarization and conductive loss.

The experimental results indicated that the sample with 38 wt.% silicon content exhibited the optimal comprehensive wave absorption performance: at a thickness of 2.28 mm, the minimum reflection loss (RL_{min}) reached -54.38 dB at 13.49 GHz. At a thickness of 2.24 mm, the effective absorption bandwidth (EAB) extended to 6.61 GHz. Therefore, the microstructure and phase composition of the ceramics could be effectively regulated *via* adjusting the silicon content in the precursor, leading to the development of SiBCN ceramic materials with excellent electromagnetic wave absorption properties.

Keywords silicon-boron-carbon-nitrogen ceramic; polymer precursor; silicon content regulation; electromagnetic wave absorption performance