

炭/炭复合材料微观结构对热电性能的影响

胡 钢, 曾燮榕, 马 俊, 邹继兆, 彭彪林

(深圳大学 材料学院, 深圳市特种功能材料重点实验室, 深圳市陶瓷先进技术工程实验室, 深圳 518060)

摘 要: 采用微波化学气相渗透工艺, 以炭毡为预制体, 甲烷为前驱气体, 氮气为载气, 制备了具有不同微观组织结构的炭/炭复合材料。通过偏光显微镜、场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X射线衍射仪和拉曼光谱仪表征了复合材料的结构, 通过热电性能测试仪和激光热导仪测试了其热电性能。结果表明, 炭/炭复合材料具有正的热电效应, 且复合材料的热电性能与热解炭的取向性有很大的关系: 从各向同性、低织构、中织构到高织构, 其Seebeck系数、电导率和热导率逐渐增加, 同时织构化的增强对载流子的影响大于对声子的影响, 进而使热电优值 ZT 随着织构化的增强逐渐增大。

关 键 词: C/C 复合材料; 热电性能; 织构; 取向性

中图分类号: TB33 文献标识码: A

Dependence of the Texture on the Thermoelectric Properties of C/C Composites

HU Gang, ZENG Xie-Rong, MA Jun, ZOU Ji-Zhao, PENG Biao-Lin

(Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen Laboratory of Ceramic Technology and Engineering, College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: C/C composites with different microstructures were fabricated by microwave chemical vapor infiltration (MCVI) using carbon felt as fiber preform, CH_4 as precursor gas and N_2 as diluent gas. The different microstructures of C/C composites were characterized by polarizing microscope (PLM), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD) and Raman spectra. Thermoelectric properties were systematically investigated via thermoelectric performance testing instrument (ZEM-2) and laser thermal conductivity instrument (TC-9000H). The results reveal that positive Seebeck coefficient is obtained from C/C composites with different microstructures and an important relationship is existed between thermoelectric property and orientation of pyrocarbon. Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity are increased gradually with the texture of pyrocarbon evolved from isotropy, low texture and middle texture to high texture. With the texture being reinforced, it has a more important influence on carriers than on phonons. As a result, the merit ZT is increased with the reinforce of the texture.

Key words: C/C composites; thermoelectric properties; texture; preferred orientation

基于碳原子独特的电子排布和类石墨结构以及良好的生物相容性等特点, 炭/炭复合材料成为一种

理想的导电导热、高温复合结构、功能和生物材料。近年来, 人们研究和探索了具有特殊输运特性材料

收稿日期: 2014-06-26; 收到修改稿日期: 2014-08-25

基金项目: 国家自然科学基金(51272161, 51202150); 深圳市科技计划项目(CXB201005240010A); 深圳市战略新兴产业发展专项资金知识创新计划(JCYJ20130326113728218)

National Natural Science Foundation(51272161, 51202150); Shenzhen Science and Technology Plan (CXB201005-240010A); Shenzhen Strategic Emerging Industry Development Special Fund of Knowledge Innovation Program (JCYJ20130326113728218)

作者简介: 胡 钢(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: hugangshijie@163.com

通讯作者: 曾燮榕, 教授. E-mail: zengxier@szu.edu.cn

的热电性能,如 NaCo_2O_4 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$ 等^[1-4]。这类具有层状结构的氧化物表现出方向性较强的输运特性,其载流子输运主要通过层与层之间或者格点间的跳跃进行^[5-6]。此外,量子点、石墨烯、碳纳米线、碳纳米管与量子阱等低维材料,以其独特的电性能和新颖的物理机制,吸引很多人对其热电性能进行深入研究。Yan 等^[7]通过紧束缚模型研究了石墨烯量子点的热电性能,发现量子点之间的耦合作用使其热导大幅度降低,但仍能保持较高的功率因子。Tan 等^[8]研究了碳纳米线的热电性能,碳纳米线由于低维效应与界面效应,表现出较高的功率因子。Yang^[9]和 Kim^[10]等研究了碳纳米管的热电性能,发现随着温度的升高,碳纳米管 Seebeck 系数增大,并分析了碳纳米管结构对载流子传输和声子散射的影响。由此可见,炭材料的微观结构对其热电性能具有很大的影响。

本工作通过微波化学气相渗透工艺(MCVI)制备了各向同性(ISO)、低织构(LT)、中织构(MT)和高织构(HT)四种织构的 C/C 复合材料,进而研究织构对 C/C 复合材料热电性能的影响。

1 实验方法

1.1 样品的制备

采用微波化学气相渗透工艺(MCVI),以炭毡(12 mm×20 mm×30 mm)为预制体,甲烷为前驱气体,氮气为载气,在 1200℃和 20 kPa 的反应条件下,通过控制气体的滞留时间(τ),制备具有不同微观组织结构的 C/C 复合材料,密度分别为 1.60、1.59、1.61 和 1.60 g/cm³,气体的滞留时间可以通过式(1)求得:

$$\tau = \frac{VT_0P}{QTP_0} \quad (1)$$

其中, τ 为滞留时间(s); V 为自由空间体积(cm³); T_0 为室温(298 K); P 为炉膛压强(kPa); Q 为气体流量(sccm); T 为温度(K); P_0 为标准大气压(101.25 kPa)。具体工艺参数如表 1 所示。

表 1 C/C 复合材料的 MCVI 工艺参数

Table 1 MCVI process parameters of C/C composites

Sample	N ₂ :CH ₄	Pressure/kPa	Temperature/℃	Residence time/s
ISO	4:1	20	1200	0.02
LT	4:1	20	1200	0.04
MT	4:1	20	1200	0.06
HT	4:1	20	1200	0.08

1.2 物理性能测试与表征

采用 DM2700P 偏光显微镜(德国 Leica)观察热解炭的微观结构。采用 S-4700 场发射扫描电镜(日本 Hitachi)进一步表征所沉积热解炭的微观组织形貌。采用 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(德国 Bruker)分析样品的晶面间距和石墨化度(g), $\text{CuK}\alpha$ 辐射,波长为 0.154056 nm,步长为 0.02°/step,扫描速度为 0.1s/step, 2θ 扫描范围为 20°~80°。采用 Invia Reflex 显微拉曼光谱仪(英国 Renishaw)对样品进行微区分析,激光波长为 514 nm,样品表面激光直径为 2 μm 。采用 ZEM-2 热电性能测试仪(日本 ULVAC-RIKO)测量不同样品的 Seebeck 系数和电导率,测试样品大小为 4 mm×4 mm×16 mm。采用 TC-9000H 激光热导仪(日本 ULVAC-RIKO)测量样品的热导率,样品大小为 $\phi 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 组织结构表征

烃类气体在受热分解时发生气相化学反应,生成了芳香化合物或聚合芳香化合物。随着复杂的表面反应进行,生成物相对分子质量逐渐增大,最终形成固体碳颗粒。在整个沉积过程中,反应气体分子的滞留时间是调制热解炭微观结构的关键因素^[11]。随着气体滞留时间的延长,热解炭在炭毡预制体中的沉积经历了从各向同性→低织构→中织构→高织构的演变,其消光角从 0°逐渐增大到约 22°,如图 1 所示。对应的微观组织形貌如图 1 插图所示,各向同性的热解炭呈颗粒状分布,没有明显的取向性;低织构和中织构热解炭断口粗糙,片层结构具有一定的取向性;高织构热解炭断口则呈蚌壳状平滑断口,与微观尺度上原子晶格排列密切相关。

图 2(a)为低织构热解炭的选区电子衍射花样和高分辨透射电镜照片,选区电子衍射花样是由一组衍射环和相对连续分布的衍射斑点构成,说明低织构的热解炭为多晶,且晶粒较为细小^[12];对应区域的高分辨透射电镜图像(HRTEM)清楚地显示原子层面排列不规则,热解炭原子层面杂乱分布,甚至有扭曲和交错的现象。相比而言,如图 2(b)所示,高织构热解炭的衍射花样由不连续的细小衍射斑点和弧组成,表明高织构热解炭由于晶粒的择优取向形成了织构,且晶粒较为粗大,从对应区域的高分辨透射电镜图像可以清楚地看到一定区域内原子晶格较为平直和有序。

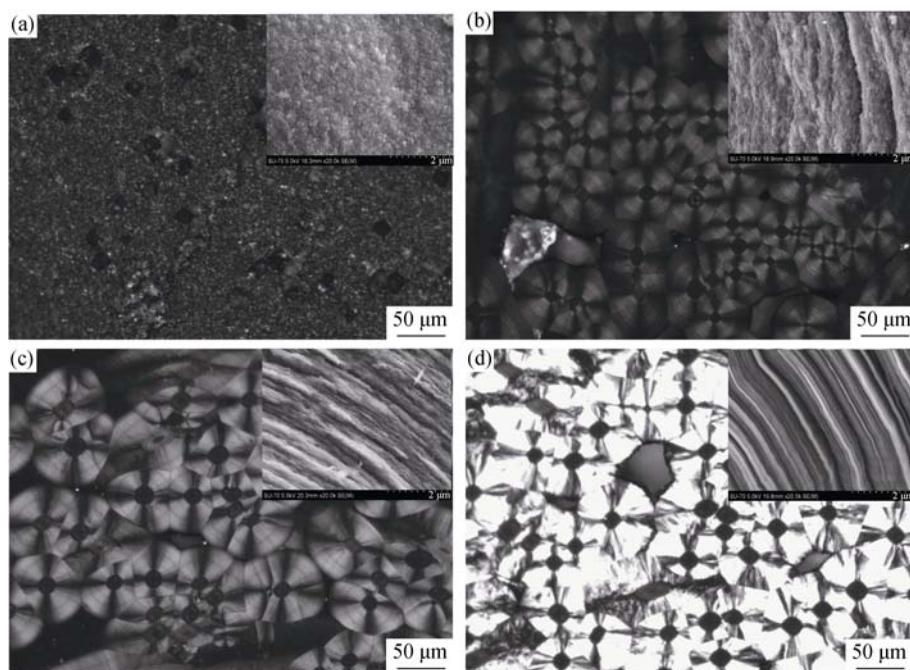


图1 不同组织结构的 C/C 复合材料偏光显微和扫描电镜照片

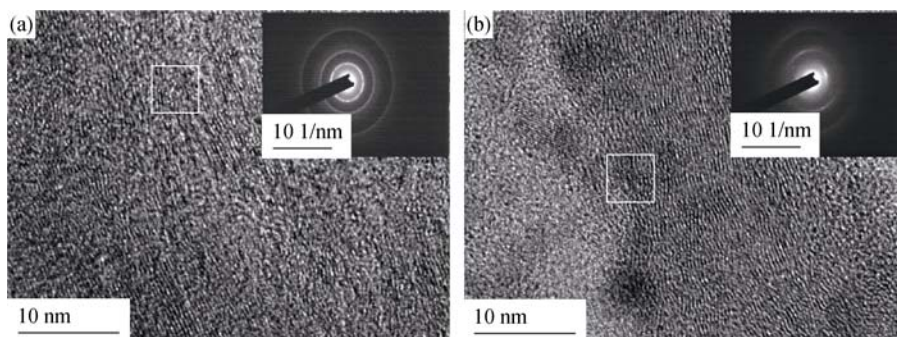
Fig. 1 PLM and SEM images of C/C composites with various microstructures
(a) ISO; (b) LT; (c) MT; (d) HT

图2 不同微观结构的 C/C 复合材料高分辨透射电镜照片和选区电子衍射图

Fig. 2 HRTEM images and selected area electron diffraction of C/C composites
(a) LT; (b) HT

图3 为不同微观结构的 C/C 复合材料块体的 XRD 图谱。样品的衍射图谱均与六方相石墨的特征衍射峰一一对应。此外, 由 ISO 结构演变为 HT 结构, 样品的衍射峰强度不断增强, 尤其是(002)峰; 半高宽变窄, 说明样品的结晶度提高, 微晶尺寸 L_c 增大^[13]。基于炭/炭复合材料导电、导热性能与材料本身石墨化度的相关性^[14], 可以通过层间距 d_{002} 来计算炭材料的石墨化度(g)^[15]: $g = (0.3440 - d_{002}) / (0.3440 - 0.3354)$ 。为了准确求得(002)面的晶面间距, 需要对图谱进行修正^[16], 即根据硅粉的标准衍射峰 ($2\theta = 28.443^\circ$) 准确标定(002)峰的峰位, 再根据修正因子($FCT = LPaf_c^2$, L 为洛伦兹因子, P 为极化因子, A 为吸收因子, f_c 为原子散射因子)对衍射峰强度进行

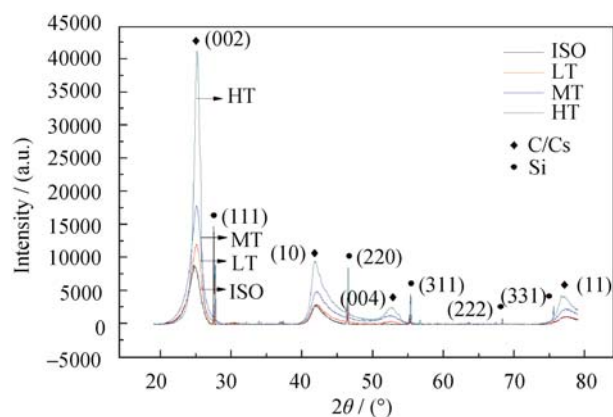


图3 不同微观结构的 C/C 复合材料 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of C/C composites with different microstructures

修正。从修正后的衍射谱可以得到晶格参数和石墨化度,如表 2 所示。从表 2 可以看出,随着织构化程度的加强,晶面间距逐渐变小,晶粒尺寸 L_c 逐渐变大,石墨化度逐渐增大。

图 4 为不同组织结构 C/C 复合材料的拉曼光谱图,从图中可以看出,所有样品均具有 D 峰(1350 cm^{-1})、G 峰(1580 cm^{-1})和 D' 峰(1620 cm^{-1})。G 峰代表完整的单晶石墨振动峰,D 峰和 D' 峰代表材料中非石墨化边界数量的多少,也就是缺陷峰^[16]。通常情况下可以用 D 峰强度和 G 峰的强度比值 R ^[17]($R = I_D / I_G$)来表征材料中非石墨化边界数量的多少,即炭材料的石墨化度。 R 值越小,石墨化度越高。样品 R 值的变化规律如图 4 插图所示,随着热解炭取向性的增加, R 值逐渐减低,说明材料的石墨化度逐渐增强,这与 XRD 分析结果一致。此外, R 值与芳香碳平面大小 L_a 的倒数成线性关系:

$$R = (a + b \cdot \lambda) / L_a \quad (2)$$

其中 a 、 b 和 λ 分别为常数以及激光的波长。因此,从 ISO 结构演变为 HT 结构,材料的石墨化度逐渐增高,石墨微晶片层的直径 L_a 逐渐越大。在具有乱层结构的炭材料中, L_a 与炭材料的声子平均自由程有关。当炭材料的石墨化度较低时,声子在炭材

料中的平均自由程将取决于声子在乱层结构组织边界的散射,即 L_a 。

综上所述,随着 C/C 复合材料微观组织织构化的增强,层间结合更为紧密,晶面间距逐渐减小,芳香碳平面逐渐变大。

2.2 C/C 复合材料热电效应分析

随着温度的升高,所有样品的 Seebeck 系数逐渐增大,如图 5(a)所示。723 K 时,高织构的 C/C 复合材料具有最高的 Seebeck 系数,约为 $25.5\mu\text{V/K}$,是各向同性材料($11.7\mu\text{V/K}$)的两倍多。

根据 Mrozowski 的理论可知^[18],石墨化热处理以前,炭材料晶粒尺寸较小, π 电子易被石墨微晶外围存在的大量活性位捕获,产生大量的空穴。因此对于热解炭来说,载流子将以空穴传导为主。因为 C/C 复合材料的主体为热解炭(含量约为 80%),可以认为材料热电效应的变化主要是由热解炭所控制的^[19],因而 C/C 复合材料中 Seebeck 系数表现为正值。

C/C 复合材料 Seebeck 系数随着热解炭取向性的增强而逐渐增大。一方面,可能是由于随着热解炭取向性的增强,石墨微晶平面逐渐变大,活性位数量逐渐减少,捕获的 π 电子数量逐渐降低,空穴的数量随之减少(如图 6 示意),致使载流子浓度降低;另一方面,由于热解炭取向性的提高和材料缺陷的减少增加了载流子的迁移率,载流子和声子的相互作用增强,使 Seebeck 系数有所增大^[20]。该结果与 Takashir 等^[21]的报道一致。

C/C 复合材料的电导率随温度的变化曲线如图 5(b)所示,从图中可以看出,随着温度的升高,C/C 复合材料的电导率逐渐增大,表现出半导体的性质,并且 C/C 复合材料的电导率随着热解炭取向性的增强逐渐增大。根据电导率的公式

$$\sigma = ne\mu \quad (3)$$

式中, n 为载流子浓度, μ 为载流子迁移率。从各向同性到高织构,载流子浓度可能有所降低。但是,C/C 复合材料从无序变为有序将更有利于载流子的传输^[22]。另外,界面的减少有利于载流子迁移率的改善,有利于减弱载流子的散射,从而增加了材料的电导率^[21]。723K 时,高织构的 C/C 复合材料电导率最高,达到 $4.9 \times 10^4\text{ S/m}$ 。

C/C 复合材料的热导率主要包含载流子热导率和晶格(声子)热导率两部分,即:

$$k = k_e + k_L \quad (4)$$

式中: k_e 和 k_L 分别是载流子热导率和晶格热导率,且

$$k_e = LT\sigma \quad (5)$$

表 2 炭/炭复合材料特征衍射峰参数

Table 2 Diffraction parameters of C/C composites

Sample	$2\theta/^\circ$	d_{002}/nm	L_c/nm	g
ISO	25.847	0.3444	4.59	-4.8%
LT	25.924	0.3434	4.85	6.8%
MT	25.947	0.3431	4.92	10.3%
HT	25.962	0.3429	7.56	12.6%

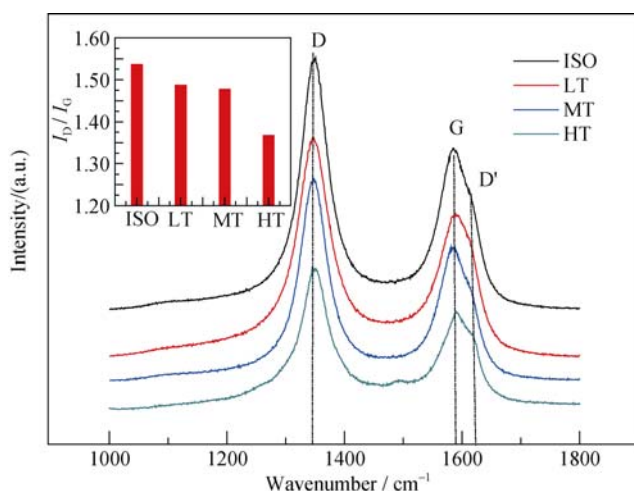


图 4 不同微观结构的 C/C 复合材料拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of C/C composites with different microstructures

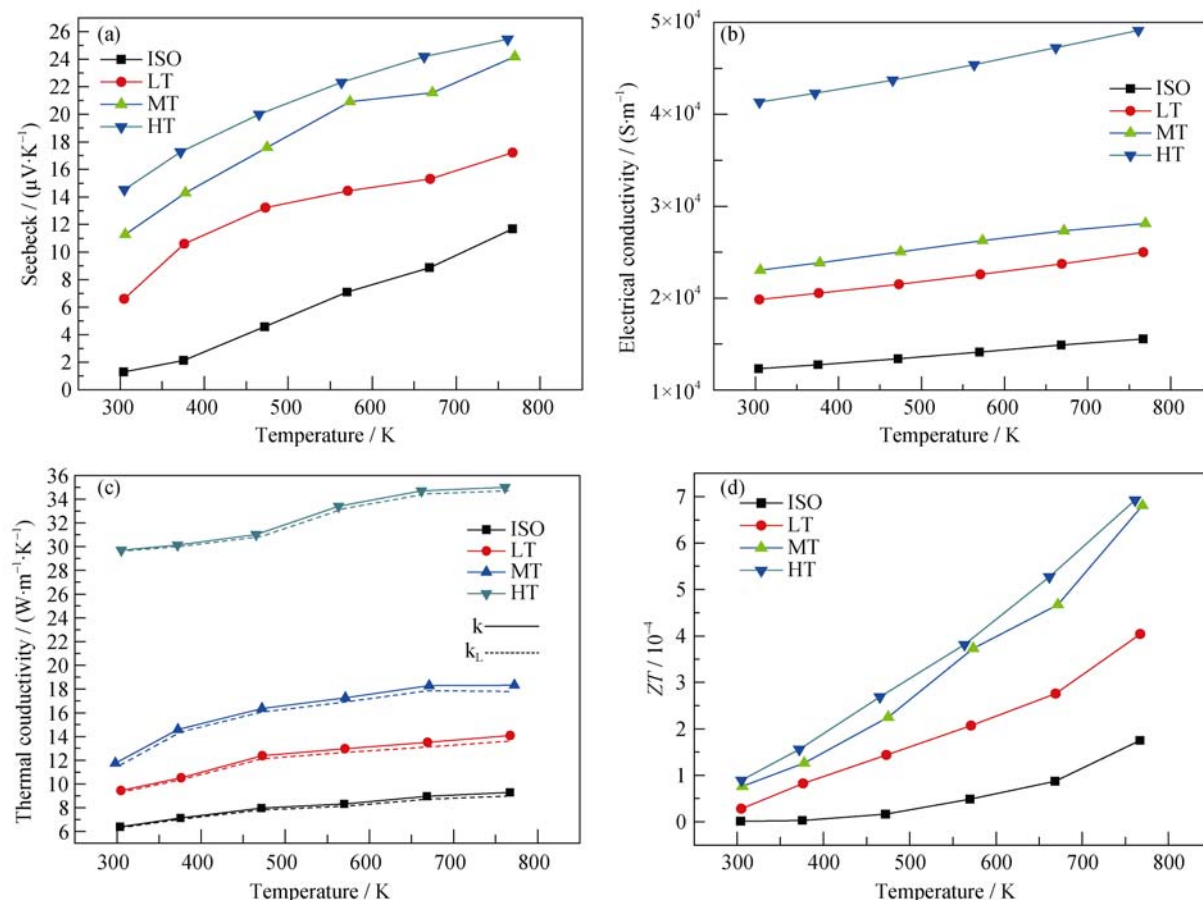


图5 C/C复合材料微观结构对热电性能参数的影响

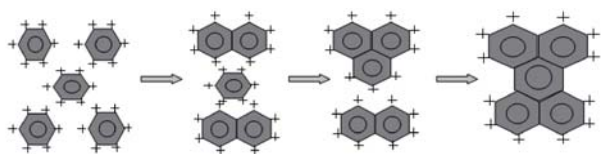
Fig. 5 Influence of microstructure of C/C composites on thermoelectric parameters
(a) Seebeck coefficient; (b) Electrical conductivity; (c) Thermal conductivity; (d) ZT

图6 活性位随芳香碳平面的变化

Fig. 6 Evolution of active sites with the change of aromatic-carbon (+indicates peripheral sites)

式中: L 为洛伦兹常数($=2.44 \times 10^{-8} \text{ u}^2/\text{K}^2$); T 为温度; σ 为电导率。

图 5(c) 为 C/C 复合材料热导率随着温度变化的关系曲线。从图中可以看出, C/C 复合材料的热导率随芳香碳平面趋向性的提高而增大, 晶格热导率在 C/C 复合材料整体热导率中起主导作用。由于 C/C 复合材料中载流子热导远远小于晶格热导, 只有在低温时载流子导热的贡献才比较明显, 而室温以上载流子的导热可以忽略不计。因此 C/C 复合材料的导热机制主要是晶格导热^[23], 晶格导热热导率可以定义为:

$$k_L = \frac{1}{3} \sum_s \int_{\omega_0}^{\omega} c_s(\omega) \mu_s(\omega) l_s(\omega) d\omega \quad (6)$$

式中: ω 是振动频率, $c_s(\omega)$ 是单位体积物质的比热容; $\mu_s(\omega)$ 是声子的平均速率; $l_s(\omega)$ 是声子的平均自由程。

对于 C/C 复合材料而言, 比热容随温度的升高而增加, 其平均速率基本恒定^[23], 因此热导率正比于声子的平均自由程, 声子在炭材料中的平均自由程取决于声子在乱层结构组织边界的散射以及声子之间的相互干涉^[24]:

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_p} + \frac{1}{l_d} \quad (7)$$

式中: l_p 为声子与声子之间干涉的平均自由程; l_d 是声子经过边界和缺陷散射后的平均自由程。

对于石墨化度较低的热解炭, 内部存在大量缺陷, 声子与声子之间的干涉很弱, $l_d \ll l_p$ 。声子经过边界和缺陷散射后的平均自由程, 就相当于乱层结构组织在 ab 方向上的大小 L_a , 即芳香碳平面的大小, 声子的平均自由程为:

$$l \approx l_d \approx L_a \quad (8)$$

因此, 热导率主要由比热容和 l_d 的变化决定。比热容随着温度的升高而增大, 使热导率随着温度的升高而上升。根据拉曼光谱可以得知, 从 ISO 到 HT 结构, L_a 逐渐在变大, 即声子的平均自由程在逐渐变大, 因此热导率逐渐变大。在 723 K 时, 高织构的 C/C 复合材料热导率达到 35.0 W/(m·K)。

结合 Seebeck 系数、电导率和热导率的变化情况, 根据公式 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ 可以计算出材料的 ZT 值, 其变化曲线如图 5(d) 所示。虽然热导率的增加会降低材料的 ZT 值, 但从结果可以看出, 材料的 ZT 值基本上随着取向度的增加而逐渐增大, 说明热解炭晶粒尺寸的增大、取向性的提高、石墨化度的增强, 更有利于载流子的运输。

3 结论

利用微波化学气相渗透工艺, 制备出了各向同性、低等织构、中等织构以及高等织构 C/C 复合材料, 在多尺度上表征了沉积热解炭的取向性、晶面间距、石墨化度、晶粒尺寸(L_c)和微晶平面大小(L_a), 分析了不同织构热解炭对 C/C 复合材料 Seebeck 系数、电导率以及热导率的影响, 得出以下结论:

1) 热解炭以碳纤维为核心进行沉积, 且随着反应气体滞留时间的延长, 其存在形式由各向同性逐渐演变为高织构。同时, 热解炭晶面间距减小, 石墨化度增强, 晶粒尺寸(L_c)和微晶平面大小(L_a)也逐渐变大。

2) 沉积态的热解炭载流子以空穴为主, Seebeck 系数表现为正值。随着织构的加强, 结晶度提高, 热解炭微晶平面增大, Seebeck 系数逐渐增大, 电导率和热导率提高。

3) 随着热解炭织构加强、石墨化度的增强, C/C 复合材料 ZT 值呈现出增大的趋势。

参考文献:

- [1] SOTELO A, RASEKH S, CONSTANTINESCU G, *et al.* Improvement of textured $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$ thermoelectric performances by metallic Ag additions. *Ceramics International*, 2013, **39**(2): 1597–1602.
- [2] KENFAUI D, CHATEIGNER D, GOMINA M, *et al.* Texture, mechanical and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **490**(1/2): 472–479.
- [3] TAKEUCHI T, KITA T, KONDO T, *et al.* Electronic Structure and Its Contribution to the Thermoelectric Power of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and Na_xCoO_2 Layered Cobalt Oxides. ICT: 2005 24th International Conference on Thermoelectrics. Clemson, South Carolina, 2005: 476–479.
- [4] YAMADA Y F, OHTOMO A, KAWASAKI M. Parallel syntheses and thermoelectric properties of Ce-doped SrTiO_3 thin films. *Applied Surface Science*, 2007, **254**(3): 768–771.
- [5] ZHU C H, AN H P, GE W W, *et al.* Enhancing the thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films by Nb ion injection. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **567**: 122–126.
- [6] MADRE M A, TORRES M A, RASEKH S, *et al.* Improvement of thermoelectric performances of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_x$ textured materials by Pb addition using a polymer solution method. *Materials Letters*, 2012, **76**: 5–7.
- [7] YAN Y H, LIANG Q F, ZHAO H, *et al.* Thermoelectric properties of hexagonal graphene quantum dots. *Physics Letters A*, 2012, **376**(12/13): 1154–1158.
- [8] TAN X J, LIU H J, WEI J, *et al.* Thermoelectric properties of small diameter carbon nanowires. *Carbon*, 2013, **53**: 286–291.
- [9] YANG K Q, HE J, SU Z, *et al.* Inter-tube bonding, graphene formation and anisotropic transport properties in spark plasma sintered multi-wall carbon nanotube arrays. *Carbon*, 2010, **48**(3): 756–762.
- [10] KIM P, SHI L, MAJUMDAR A, *et al.* Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical Review Letters*, 2001, **87**(21): 1–4.
- [11] DELHAES P. Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials. *Carbon*, 2002, **40**(5): 641–657.
- [12] WANG SHU-JUN. Analysis of the microstructure of carbons derived from organic macromolecule resin by X-ray diffract method. *Carbon Techniques*, 2000, **6**: 8–12.
- [13] GRIDDALE R O. The formation of black carbon. *Journal of Applied Physics*, 1953, **24**(9): 1082–1091.
- [14] ZHANG FU-QIN, HUANG QI-ZHONG, HUANG BO-YUN, *et al.* Effects of graphitization degree on the electrical conductivity of C/C composites. *New Carbon Materials*, 2001, **16**(2): 45–48.
- [15] ZHANG FU-QIN, HUANG QI-ZHONG, HUANG BO-YUN, *et al.* The study of graphitization degree of C/C composites-recent advances. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2000, **20**(4): 10–13.
- [16] IWASHITA N, PARK C R, FUJIMOTO H, *et al.* Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. *Carbon*, 2004, **42**(10): 701–714.
- [17] TUINSTRAL F K J L. Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics*, 1970, **53**(3): 1126–1130.
- [18] MROZOWSKI S. Semiconductivity and diamagnetism of polycrystalline graphite and condensed ring systems. *Physical Review*, 1952, **85**(4): 609–620.
- [19] GRANOFF B, PIERSON H O, SCHUSTER D M. Carbon-felt, carbon-matrix composites - dependence of thermal and mechanical properties on fiber volume percent. *Journal of Composite Materials*, 1973, **7**(1): 36–52.
- [20] SHI XUN, XI LI-LI, YONG JIONG, *et al.* Basic physics in thermoelectrics. *Physics*, 2011, **40**(11): 710–718.
- [21] TAKASHIRI M, MIYAZAKI K, TSUKAMOTO H. Structural and thermoelectric properties of fine-grained $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ thin films with preferred orientation deposited by flash evaporation method. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(18): 6336–6343.
- [22] YANG GUO-BO, SUN XIAO-BO, WU YING, *et al.* Carriers transporting materials containing oxadiazole liquid crystalline groups. *Chinese Journal of Luminescence*, 2004, **25**(1): 39–43.
- [23] 张伟刚. 化学气相沉积-从烃类气体到固体碳. 北京: 科学出版社, 2007: 230–240.
- [24] LAVIN J G, BOYINGTON D R, LAHIJANI J, *et al.* The correlation of thermal conductivity with electrical resistivity in mesophase pitch-based carbon fiber. *Carbon*, 1993, **31**(6): 1001–1002.