

同步辐射碳化硅反射镜

马 天 驰

摘要：碳化硅具有的一系列优异特性使得它成为制备同步辐射镜子的理想材料。本文详细地介绍了碳化硅的特性，并描述了各种形态的碳化硅材料的制备工艺以及它们作为同步辐射镜子的应用情况。

一、前 言

作同步辐射用的镜子要经受非常苛刻的使用条件，V. Rehn和V. O. Jones^[1]认为，用作同步辐射镜子的材料必需具备如下的一些基本特性：

1. 具有超高真空的适应性

镜子在 10^{-10} Torr超高真空下不应有挥发物析出，污染同步辐射真空系统。

2. 能经受强x射线辐射而不损坏表面

同步辐射光束线能量密度可高达 $10\text{kW}/\text{cm}^2$ 。

3. 在热负荷下能保持面型

在温升达 800°C 下镜子仍保持良好的热稳定性。

4. 能加工成超光滑表面

要求镜子表面的RMS粗糙度达到小于 1nm 的超光滑程度以保证获得高的反射率。

光学玻璃、尤其是熔融石英，在非同步辐射使用条件下具有优异的特性：低残余应力、低热膨胀系数和良好的抗化学腐蚀性。然而，在同步辐射条件下，即使是熔融石英，其热稳定性也会变坏。A. Franks等人^[2]曾用应力双折射测量法观察到同步辐射会引起石英镜子表面层逐渐收缩，反射面的凹面曲率逐渐增加而导致镜子的面型发生改变的现象。在严重情况下，表面层与心部应变的不匹配会逐步引起镜子表面开裂。对结晶材料（例如金属铜或铝）辐射损伤会引起空位、间隙等点阵畸变而导致体积膨胀，而无定形材料（例如熔融石英）在辐射条件下，有从亚稳态向稳定的平衡态转变的趋向，从而引起体积的收缩。

七十年代中期，W. J. Choyke和V. Rehn^[3]首先提出用碳化硅陶瓷作为高功率、恶劣环境下的反射镜材料，并为此进行了初步的研究。但其后几年，这方面的进展很慢。主要因为：

(1) 根据工艺条件的不同，碳化硅可以形成不同的结构形态，并不是所有的结构形态都可以加工成超光滑表面；

(2) 大多数光学厂家对这种硬质材料都缺乏超光滑加工的经验。进入八十年代以后，由于以上两方面的研究均取得重要进展，英国、美国、日本等国家先后将碳化硅反射镜在同步辐射光束线中应用。

注：本文作者1984年9—10月赴英短期工作后写成的。

二、碳化硅的基本特性

碳化硅用作同步辐射反射镜具有如下九个方面的优良特性:

1. 良好的热稳定性

材料的热稳定性用热稳定性品质因素 K/α 来表征, 其中 α —材料的线热膨胀系数, K —材料的热传导系数。表1给出了各种反射镜材料的热稳定性品质因素^[5]。碳化硅具有中等的热膨胀系数及良好的导热性这样的综合性能, 使得它的热稳定性好于其它材料。例如, 与铝相比, 其导热系数相近, 而热膨胀系数只有铝的1/6, 故其热稳定性品质因素为铝的5倍。有些材料, 例如殷钢和 α -二氧化硅; 虽然热膨胀系数很小, 但由于其导热性能很差, 故 K/α 值还是很低。

表1 各种反射镜材料的热稳定性品质因素

材 料	K (W/cm, °K)	α ($10^{-6}/^{\circ}\text{K}$)	K/α ($10^6\text{W}/\text{cm}$)
金刚石	6.0	1.5	40.0
碳化硅	2.0	4.3	4.7
钨	1.7	4.6	3.7
殷 钢	0.12	0.36	3.3
钼	1.4	5.1	2.7
硅	1.0	4.0	2.5
铜	4.0	16.0	2.5
铟	1.6	6.7	2.4
银	4.3	19.5	2.2
金	3.1	14.5	2.1
钨	0.86	4.8	1.8
铍	2.1	12.7	1.7
铬	0.9	7.0	1.3
铝	2.4	24.0	1.0
α -二氧化硅	0.014	0.55	0.25

2. 熔点高 ($\sim 2800^{\circ}\text{C}$), 在高密度X射线辐射下表面不容易烧伤

R. Zietz等人^[6]曾对不同的材料如CVD-SiC、Kanigen镍、铜、铜上镀镍、铜上镀镍和金、镀青铜、Suprasil石英以及 Suprasil 上镀铂等镜子样品放到DORIS同步辐射光束线中进行烧伤试验, 样品距光源4米, 线束功率密度约 $52\text{W}/\text{cm}^2$, 波长 $\lambda_c = 0.24\text{nm}$, 入射角 $\alpha = 45^{\circ}$, 镜子无水冷。热电偶测量样品试验时的温升为 600°C 。用Nomarski显微镜检查试验结果表明, 只有CVD-SiC样品完好无损。表明这种材料在高压同步辐射的苛刻环境中能经受得住考验。

3. 结构致密, 具有良好的超高真空适应性

P. Z. Takacs^[7]曾对两种不同制备工艺的碳化硅材料作过超高真空适应性试验。它们是: 无压烧结的 α -SiC (密度为96~98%), 再结晶的SiC (密度只有82%)。样品经清洗去油后放入超高真空试验罩内, 加热到 50°C , 罩内真空度达 10^{-10}Torr 。结果均未发现有气体析出现象。

对反应烧结的碳化硅，由于材料内部含有大约10%的游离硅，对其在超高真空下的挥发问题曾引起过耽心。但热力学数据表明，在25℃下硅的饱和蒸汽压小到可以忽略不计；在400℃时是 10^{-27} ；在1000℃下是 10^{-11} 。

因此可以认为，各种工艺条件形成的碳化硅均具有同步辐射条件下良好的超高真空适应性。

4. 能抛光成超光滑表面

各种反射镜材料经光学加工后表面粗糙度的测量值比较，如图1所示^[5]，其中两端的数字表示最大和最小粗糙度，中间的数字表示测量的平均值。

由此可看出，CVD-SiC的可抛光性至少与优质的熔融石英相当，而大大优于所有其它的材料。

5. 在真空紫外和X波段具有比其它材料高的反射率

同步辐射反射镜须要在一个宽阔的光谱范围内具有高的反射率。图2表明，在12~24eV范围内，CVD-SiC的反射率高于Au和Pt，即在这个光谱范围内，CVD-SiC具有最高的反射率。在光子能量更高的范围，为了获得高反射率必需采用掠入射方法。图3是SiC与Au、Pt在掠入射时反射率的比较，可以看出，这时SiC仍保持着较高的反射率。

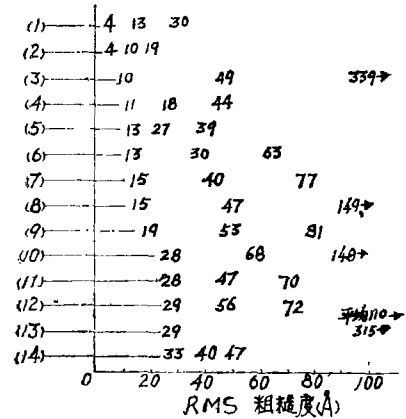


图1 各种材料的光学加工表面粗糙度

- 1—熔融石英
- 2—碳化硅
- 3—铜 (金刚车)
- 4—镍磷合金
- 5—钛
- 6—铜
- 7—TZM
- 8—钼
- 9—铝
- 10—铍青铜
- 11—因瓦
- 12—MONEL
- 13—氯化钾
- 14—不锈钢

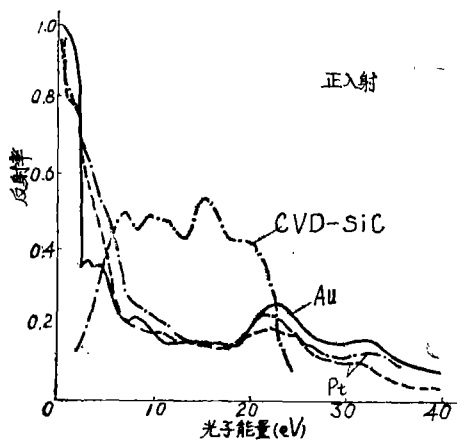


图2

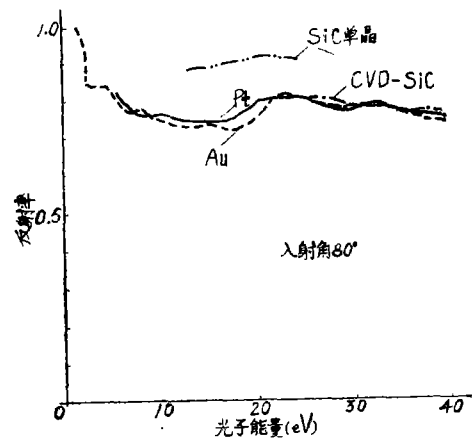


图3

J. B. West等人^[8]曾对不同工艺方法形成的碳化硅的反射率与玻璃镀金进行了比较，反射率的测定是用1米的Seya-Namioka单色仪对接到Bonn大学物理研究所的2.5GeV同步辐射装置上进行的，测定结果如表2所列。表明各种形态的碳化硅的反射率均高于金，尤以CVD-SiC为最高。扫描电镜照片表明该样品表面最为光滑。

6. 硬度高 (HK₁₀₀ ≈ 3000)

碳化硅是除了金刚石以外最硬的一种材料。高硬度可以避免镜子在加工、装配等过程中

表2 在60nm, 45°入射角下各种碳化硅与金的反射率比较

试 样	$R_{\text{平均}}/R_{\text{平均, 金}}$
玻璃上镀金	1
热压烧结SiC	1.89
反应烧结SiC	1.38
CVD-SiC	2.07

被划伤，或者允许用机械方法清除表面的污染物或其它镀膜层。本文作者在英国国家物理实验室（NPL）短期工作期间曾与R. Morrell合作用反应烧结的碳化硅（REFEL）作过标准的颗粒磨损试验并与其它优质工程陶瓷作了比较，结果表明碳化硅的耐磨性能优于其它工程陶瓷。

7. 化学稳定性好

为保证镜子对同步辐射储存环及光束线超高真空系统无污染，最有效的方法是用强酸对镜子表面进行彻底的化学清洗。CVD-SiC能经受得住包括氢氟酸在内的所有强酸的侵蚀，但强碱则能使它产生缓慢的浸蚀作用。对含有游离硅的反应烧结碳化硅（REFEL），混合的强酸，例如HNO₃/HF，能使之产生逐渐的氧化。

8. 良好的导电性

绝缘材料在强X射线辐射下，由于内部光电子激发产生电荷积累会导致材料逐渐开裂。据认为，当材料的电阻率小于10⁶~10⁷Ω·cm，则这种情况可以避免。碳化硅的电阻率小于10³Ω·cm，这种良好的导电性也使得它适宜于作同步辐射镜子的材料。

9. 重量轻、比刚度高

表3列出了碳化硅及若干种常用镜子材料的密度和比刚度值。比刚度为材料的弹性模量与密度之比。可以看出，碳化硅的比刚度大大优于其它材料，这使得镜子在加工、装配和使用中带来很多好处。

表3 各种反射镜基板材料的特性比较

项 目	SiC	Cu	Mo	Al
密度(g/cm ³)	3.2	8.9	10.2	2.7
弹性模量(×10 ⁸ kg/mm ²)	49.3	12.0	33.0	7.0
比刚度(×10 ⁸ cm)	15.4	1.35	3.23	2.6

三、碳化硅反射镜的制备工艺

自然界只有在陨石里才能找得到天然的碳化硅，原因是硅与氧有很强的亲和力。工业上用作磨料的碳化硅颗粒是通过石英砂和焦炭混合锻烧而制成的。对反射镜的应用来说需要制备高密度的碳化硅材料。目前已有好几种获得优质碳化硅材料的制备工艺：

1. 反应烧结法

用一定比例的 α -SiC和石墨粉，再添加小量的有机增塑剂，经充分混合后进行真空干燥，然后用挤压或等静压等方法成型，之后将胚料放入感应加热的石墨坩埚内进行反应烧结（硅化处理）。石墨坩埚内预先放入一定量的硅。烧结时反应室抽真空或通以保护气体。加热到1410℃时，熔化了了的硅与胚料中的石墨发生反应而生成 β -SiC。烧结温度一般取1600—1700℃左右。这样形成的碳化硅内，包含有原有的 α -SiC和新形成的 β -SiC，后者就起到一种键合的作用，而使整个材料变得致密而强化。此外，材料内部尚含有约10%左右的游离硅，它们是在高温通过扩散填充了胚料中的气孔而形成的。

碳化硅的反应烧结法，最早是由英国陶瓷研究公司（BCRA）研制成功的，现在已由英国核燃料公司（BNFL）大量生产，商业牌号为REFEL。英国 Daresbury 同步辐射实验室已采用REFEL—SiC作同步辐射镜子的基板。目前用挤压成型方法可以制取尺寸为711×40×15mm³的REFEL—SiC镜子。

2. 热压烧结法

这是制取碳化硅反射镜基板的一种优质方法。其工艺过程为：用粒度为0.1~10 μ m的 α -SiC微粉、添加大约1%的固化剂充分混合后放入石墨模中进行高温加压烧结。温度一般为2150℃，压力约20MPa/m²，保温时间约60分钟。为避免胚料与模子的粘结，在石墨模内壁先涂上一层氮化硼。

热压烧结法可以获得零孔隙率的碳化硅材料，但所需设备比较复杂，而且尺寸也受到限制。英国BCRA公司为Daresbury实验室研制的热压烧结碳化硅镜子尺寸只有直径150mm，再大就有困难了。

3. 无压烧结法

碳化硅的无压烧结一直是工程陶瓷界的一个重要难题，原因是碳化硅价键的共价性使得它难于用一般的烧结方法达到致密化。1973年S. Prochazka^[9]发现，在碳化硅微粉中添加少量的硼和碳，在接近2000℃的惰性气氛中碳化硅也可以烧结到高致密度。目前高密度无压烧结碳化硅，以西德的ESK公司的产品为上乘。

由于无压烧结与其它工艺方法相比具有较高的孔隙率，目前还没有找到用无压烧结碳化硅作基板制备同步辐射镜子的先例。

4. 化学汽相沉积法（CVD）

气态物质经化学反应（例如热解）形成固态物质沉积在基板上的方法叫化学汽相沉积法，简称CVD。

制取CVD—SiC所用的气态物质以及反应的温度和压力范围如表4所示。

表4 SiC的CVD法所用的反应气体及反应参数

反 应 剂	温 度	压 力
SiCl ₄ + C _x H _y + H ₂ SiH ₄ + C _x H _y + H ₂ (CH ₃) ₂ SiCl ₂ + H ₂ CH ₃ SiCl ₃ + H ₂	1100~1800℃	1—10 ⁻³ (大气压)

但是目前用得最多的反应剂是一甲基三氯硅烷(MTS—CH₃SiCl₃)。下面简要介绍英国

BCRA公司的CVD装置 (参看图4):

SiC是通过一甲基三氯硅烷(MTS)在加热到1400℃的石墨基板上产生热解而形成的。MTS的温度保持在24—26℃,用高纯H₂携带进入石英玻璃反应室。反应室用机械泵抽真空保持压强略低于一个大气压。工作时基板以每分钟10转速度旋转,同时用Al₂O₃陶瓷管做成喷咀使气流朝基板方向喷射。石英玻璃反应管直径12in,高频线圈装在反应室里面。SiC膜的沉积速率大约0.015in/h。

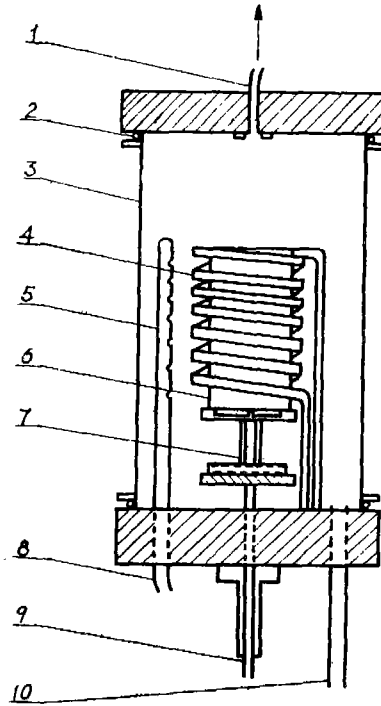


图4

- | | | | |
|---------------------------|----------|---------|------|
| 1—尾气出口 | 2—“O”型密封 | 3—石英玻璃壳 | 4—线圈 |
| 5—氧化铝喷管、喷嘴对着线圈间隙 | 6—石墨基板 | 7—支撑杆 | |
| 8—H ₂ /MTS混气进口 | 9—驱动轴 | 10—真空接头 | |

CVD看来原理很简单,但过程很复杂,影响的因素很多。工艺因素不同会形成不同的结构状态,而并不是所有的CVD—SiC都能加工成超光滑表面。所以CVD—SiC的制备工艺被认为是一项高技术、难度大的研究课题。虽然CVD—SiC被认为是制备同步辐射镜子的最理想材料,但由于沉积速率低,难于形成足够厚的板材,合理的方案是用其它烧结方法制备镜子的基板,然后在表面沉积一定厚度的CVD—SiC膜,制成复合式的镜板材料。目前英、美、日等国都是采用这种方法制备同步辐射镜子的。其中日本光子工厂用的镜子是以高纯石墨作基板,尺寸可以做到400×170×40mm³。

表5列出了上面介绍的各种碳化硅形成工艺的比较。

可以看出,不同的工艺方法各有其自身的特点。例如,反应烧结可以制备大尺寸的材料,结构也比较致密,但有大约10%左右的游离硅存在,这对超光滑加工性、反射率等的影响有待进一步研究;无压烧结尺寸和形状也小有限制,但致密度较差,不加镀层直接抛光应用

三三九七

表5 各种碳化硅工艺的比较

形成工艺	工艺 温度	气孔率%	第二相	晶粒度 μm	尺寸限制 m		厂家和产品牌号
					长度	厚度	
反应烧结	1500~2000	<0.5	Si	10—50	~0.7	0.02	REFEL(BNFL) KT(Carborumdum)
无压烧结	2100~2250	3—5	—	1—20	?	?	ESK (西德) G.E. (美)
热压烧结	1900~2200	~0	Al_2O_3	<2	<0.3	<0.1	BCRA (英) Norton (美)
CVD法	1100~1400	<1	—	0.5—10	?	<0.005	BCRA (英) Raytheon (美)

是有困难的；热压烧结致密度、强度都很高，但大尺寸的基板制备受到设备的限制，而且成本也高；CVD—SiC被认为是质量最优的材料，作为镀膜层目前已成功地应用于同步辐射镜子的制备上。

参 考 文 献

- [1] V.Rehn and V.O.Jones; VUV and Soft X-Ray Mirrors for Synchrotron Radiation, Opt. Engr., 1978, 17, 504.
- [2] A.Franks, K.Lindsey, P.R.Stuart and R.Morrell; Effects of Synchrotron Radiation on Uncoated and Gold-Coated Elastically Bent Silica Mirrors, Proc. Workshop on X-Ray Instrumentation for Synchrotron Radiation Research, SSRL Report No. 78/04, 1978, (VII)117—127.
- [3] W.J. Choyke, R. F. Farich and R. A. Hoffman; SiC, a New Material for Mirrors, Appl. Opt., 1976, 15, 2006—2007.
- [4] V.Rehn, J.L.Stanford, A.D.Baer, V. O. Jones and W. J. Choyke; Total Integrated Optical Scattering in the Vacuum Ultra-Violet; Polished SiC, Appl. Opt., 1977, 16, 1111.
- [5] R. E. Engdahl; Chemical Vapor Deposited(CVD) Silicon Carbide Mirror Technology, SPIE, 1981, 315, 123—129.
- [6] R.Zietz, V.Saile and R-P.Haelbich; Test of Mirrors for Synchrotron Radiation from High Energy, High Current Storage Rings Proc. With Int. Conf on Vacuum Ultra-violet Radiation Physics, University of Virginia, Charlottesville, 1980, 111, 111—42.
- [7] P. Z. Takacs; Evaluation of CVD-SiC for Synchrotron Radiation Mirror, Nucl. Inst. and Meth., 1982, 195, 259—266.
- [8] M.M.Kelly, J.B.West and D.E.Lloyd; Reflectance of Silicon Carbide in the Vacuum Ultraviolet, J. Phys. D; Appl. Pnys., 1981, 14, 401—404.
- [9] S.Prochazka; in Ceramics for High-Performance Applications, Edited by J.J. Burke et al., Brook Hill Publ. Co. Mass. 1974, 239.

Silicon Carbide Mirrors for Synchrotron Radiation

Ma Tienchi

Abstract

A series of excellent properties of Silicon Carbide make it an ideal mirror material for synchrotron radiation applications. The characteristics, fabrication of different forms of the material and the application for synchrotron radiation mirrors are introduced in detail in this paper.