国家用标准(讨论稿)

编制说明

 项目名称： 锗单晶位错腐蚀坑密度测量方法

 计划编号： 20173473-T-610

 主要起草单位： 有研光电新材料有限责任公司

2018 年 4 月

一、工作简况

 1、立项目的和意义

低位错锗单晶是光电子与微电子的基础性材料，广泛应用于空间太阳能电池，地面太阳能电池（CPV）、高亮度LED和各种半导体产品。以锗片为衬底的砷化镓类电池转换效率高达30%，远远大于硅太阳电池，取代了硅太阳电池在空间的应用，目前，超过90%的空间电源都是锗基太阳能电池，使得其成为卫星电池及现代国防建设的基础材料。

而太阳能电池使用的锗单晶要求直径100mm以上，位错密度低于1000/cm2，高效电池甚至要求单晶位错密度低于300/cm2，当单晶的位错密度低到这种状态时，对位错密度测量精度提出更高的要求，原来GB/T 5252标准中的九点测量方法获得的数据相对于整个断面上的平均值最大偏差高达40%。而位错密度过高或不均匀将严重影响太阳能电池光电转换效率和寿命，位错密度测量的不准确可能直接影响到电池产品的质量，这样容易引起供需双方的矛盾，给产品的销售带来影响。

另外，直拉法由于存在单晶和坩埚的相对旋转，因此，单晶轴对称性较好，九点测量法得到的位错密度数据和实际均值相差不是很大。随着单晶生长工艺的发展，垂直温度梯度法（VGF）已经成为一种重要的大直径低位错锗单晶制备方法，该方法由于晶体没有旋转，晶体轴对称性由热场结构决定，比较容易存在非轴对称性，九点法测量是否还能满足要求还需要大量数据进行验证。因此，需要对该标准进行修订，以便更好满足不同工艺生长的单晶以及不同直径单晶位错测量的要求。

 该标准的修订将有利于精确测量各种工艺生长的锗单晶位错密度，得到准确的测量结果，满足产品销售的要求，为锗产业的发展提供技术保障。目前，4寸低位错锗片每年需求大约100万片，产值4亿元，其中国内需求约20万片，随着地面能源的枯竭，以锗片为衬底的太阳电池将得到更大范围的应用，因此，该标准的修订有着很好的经济效益和社会效益。

 2、任务来源

根据《国家标准委关于下达2017年第四批国家标准制修订计划的通知》（国标委综合[2017]128号）的要求，由有研光电新材料有限责任公司等单位负责修订《锗单晶位错腐蚀坑密度测量方法》，计划编号20173473-T-610，要求完成时间2018年。

3、标准修订主编单位概况

有研光电新材料有限责任公司是北京有色金属研究总院控股的先进光电材料生产企业，由北京国晶辉红外光学科技有限公司和国瑞电子材料有限责任公司在2010年合并组建。北京国晶辉红外光学科技有限公司的前身是有研总院锗研究室，成立于1955年的锗研究室为国内锗材料的发展和进步做出重大的贡献，在1956年研制出国内第一颗金属锗，1964年建成第一条锗生产线，研制出国内各种用途的锗单晶，制定了第一批锗材料标准，目前公司拥有国内最大的红外锗单晶生产线，年产能力达20吨，承担了多项国家科研项目，在红外锗单晶和太阳电池用低位错锗单晶研制和生产方面都取得重要成果，填补多项国内空白，并多次获得国家级和省部级科技奖项。

公司拥有一批高素质的科研、生产和管理专业人才，有教授3人，高级工程师2人，有完整的红外锗和低位错锗测量设备和仪器，多年来凭借公司自身的技术和市场优势，为国内外客户提供了大量的优质产品和良好的服务。

修订单位雄厚的技术实力和扎实的基础将为完成本标准的修订工作提供足够的技术保障。

4、主要工作过程

立项之后，我们成立了标准修订小组，落实制样、检测、和参与单位沟通等工作。期间对云南临沧鑫圆锗业股份有限公司、南京中锗科技有限公司、中电集团第四十六研究所等7家单位发送标准修订意见征集表进行意见征集，未得到意见反馈。此外，向云南临沧鑫圆锗业股份有限公司副主编单位征求修订内容实验分析，并于2018年4月份形成了讨论稿。

1. 标准编制原则

1、标准的编写格式按国家标准GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》的统一规定和要求进行编写。

2、细化样片制作要求，降低供需双方样片测量差异。

3、细化试验温度、时间条件，保证测量精确度。

4、提高位错密度测试点位置表单晶直径范围，满足国内生产企业的生产现状及技术发展趋势。

5、细化不同位错密度范围测量精密度大小，明确测量误差，适应用户当前使用要求。

1. 标准主要内容的确定依据

本标准修订内容主要有8项。下面逐一进行说明。

1. 关于修改原标准名称的说明：在标准的试验中，用单位面积上的腐蚀坑数目即“位错腐蚀坑密度”来表示“位错密度”。而目前，在锗行业中习惯用“位错密度”表征锗材料中线缺陷的大小，因此，将原标准名称改为“锗单晶位错密度的测试方法”。
2. 关于删除原标准中2.1-2.8定义部分内容，增加规范性引用文件GB/T 14264、GB/T 8756的说明：原标准中给出的2.1-2.8术语和定义部分内容在GB/T 14264 半导体材料术语、GB/T 8756 锗晶体缺陷图谱中都有说明，在原标准中列出略显赘余，因此将原标准中2.1-2.8术语和定义部分内容删除，将GB/T 14264、GB/T 8756作为规范性引用文件在标准中说明。
3. 关于细化样片制作要求，确保切断面和正晶向偏离小于3°的说明：原标准中，晶向偏离要求小于6°，在生产及科研试验中，多次对不同偏离角度的测试片进行位错密度测试实验，积累大量数据。并从数据中得出当切断面和正晶向偏离大于3°时，位错密度测量值同正晶向测量值偏差大于20%，偏离小于2°时，位错密度测量值同正晶向测量值偏差不大于18%，随着生产加工工艺的进步及检测技术的革新，和正晶向偏离角度小于3°的测试片加工简单易行。因此将原标准中晶向偏离要求由“小于6°”改为“小于3°”
4. 关于修改化学试剂“体积分数”为“质量分数”说明：原标准中所采用的化学试剂纯度都是用体积分数表示。经查证各试剂所对应国家标准中，此标准中用到的化学试剂都应是质量分数，并向化学试剂生产厂商求证属实。因此将化学试剂“体积分数”改为“质量分数”。
5. 关于增加抛光液温度和抛光时间要求的说明：抛光液的温度及抛光时间直接关系到测试片抛光面的光洁度及粗糙度，不恰当的抛光液温度及抛光时间不能很好的去除因研磨带来的机械损伤层，影响测试片镜面效果，导致最终出现与晶体内部缺陷无关的腐蚀坑。通过以往大量实验积累，增加抛光液温度50℃～60℃，抛光时间30S。
6. 关于增加腐蚀液温度和修改腐蚀时间要求的说明：腐蚀液的温度及腐蚀时间直接关系到腐蚀速率，影响择优腐蚀效果、位错衬底形貌、位错腐蚀坑显现程度。原标准中未规定腐蚀温度具体范围，只规定了腐蚀时间，腐蚀液温度的高或低可造成相邻位错叠加及位错未完全显现的结果，造成位错测量偏差。因此，经过多次实验论证在原来标准中将(100)晶面和(113)晶面的腐蚀增加腐蚀液温度范围为10℃～15℃，修改腐蚀时间为5min～7 min，增加(111)晶面腐蚀温度范围70℃～80℃。
7. 关于位错密度测试点位置表单晶直径增加到150mm的说明：随着锗生产工艺的不断进步，美国AXT、Umicore公司、云南中科鑫圆等国内外低位错锗生产厂家6英寸低位错锗单晶的生产已趋于成熟，因此将原标准中的读取位置表单晶直径增加到150mm。
8. 关于细化测试结果精密度的说明：原标准中指出九点法测得的平均密度相对于整个断面上的平均值，允许误差不大于40%。此误差值是从有限个实验样本中得出的九点法单次测量平均值与断面平均值的最大偏差值，未考虑到误差值之间的标准偏差，因此此处宜用3δ原则进行测试误差分析。并且制定该标准时，国内还没有研制出位错密度低于1000/cm2的大直径单晶，当时的拉晶方法只有直拉法，直拉法由于单晶轴对称性较好，九点测量法得到的位错密度数据和实际均值相差不是很大。目前，随着单晶生长工艺的发展，垂直温度梯度法（VGF）已经成为一种重要的大直径低位错锗单晶制备方法，该方法由于晶体没有旋转，晶体轴对称性由热场结构决定，比较容易存在非轴对称性，所以有必要细化直拉法及VGF法位错在＜500/cm2、500-1000/cm2、＞1000/cm2测量结果的精密度。

四、标准水平分析

本标准为第二次修订，为推荐性国家标准，达到国内先进水平。

1. 与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本标准是对GB/T 5252-2006《锗单晶位错腐蚀坑密度测量方法》的修订和补充，仅修订试验技术内容和格式，与现行的法律、法规及国家标准、国家军用标准、行业标准没有冲突。

1. 重大分歧意见的处理经过和依据

在本标准（讨论稿）修订过程中，主编单位内部以及主编单位和其他单位没有出现重大分歧意见。

1. 贯彻标准的要求和措施建议

本标准将作为推荐性国家标准实施。

1. 废止现行有关标准的建议

本标准颁布后，将代替GB/T 5252-2006《锗单晶位错腐蚀坑密度测量方法》，原标准停止使用。

1. 其他应予说明的事项

本标准作为推荐性国家标准供大家使用，若对结果有疑义，以供需双方商议的测试方法为准。