



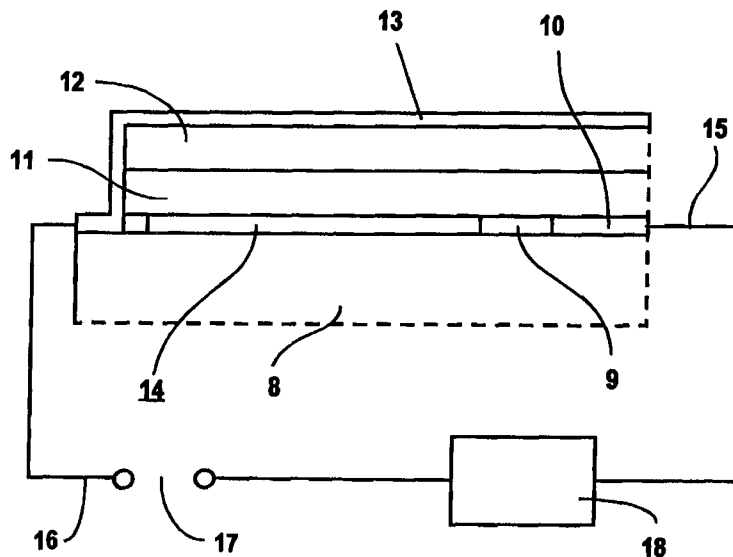
<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01L 31/115, 31/032</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/28800 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Juli 1998 (02.07.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE97/02967 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Dezember 1997 (19.12.97) (30) Prioritätsdaten: 196 53 534.4 20. Dezember 1996 (20.12.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOHEISEL, Martin [DE/DE]; Spitzwegstrasse 10, D-91056 Erlangen (DE). DITTRICH, Herbert [DE/DE]; Holzstrasse 4, D-73650 Winterbach (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: DE, US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: X-RAY DETECTOR WITH DIRECT QUANTUM TRANSFORMATION

(54) Bezeichnung: RÖNTGENDETEKTOR MIT DIREKTER QUANTENWANDLUNG

(57) Abstract

The invention relates to an X-ray detector (5) comprising at least one semiconductor layer (1, 12) to generate electrical signals by X-ray absorption, excitation of electrical charge carriers and extraction of the same. Said detector exhibits a first conductive layer as electrode (14) to which at least one semiconductor layer (11, 12) has been applied, comprising at least one second conductive layer as electrode (13), wherein the electrodes (13, 14) are connected to a voltage source (17) by means of supply lines (15, 16), so that an electric field is generated on the semiconductor layer, which separates the electrical charge carriers, groups them in the electrodes (13, 14) and conducts them to a recording device (18) via the supply lines (15, 16). The semiconductor is separated using thin-layer technology and the semiconductor layers (11, 12) contain at least one metal element with an atomic number $Z \geq 42$, which is bound to at least one element of the sixth group of the periodic table of the elements.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen Röntgendetektor (5) mit wenigstens einer Halbleiterschicht (11, 12) zur Erzeugung von elektrischen Signalen durch Absorption von Röntgenstrahlen, Anregung von elektrischen Ladungsträgern und Extraktion derselben, der eine erste leitfähige Schicht als Elektrode (14) aufweist, auf der wenigstens eine Halbleiterschicht (11, 12) aufgebracht ist, auf der sich eine zweite leitfähige Schicht als Elektrode (13) befindet, wobei die Elektroden (13, 14) über Zuleitungen (15, 16) mit einer Spannungsquelle (17) verbunden sind, so daß in der Halbleiterschicht ein elektrisches Feld erzeugt wird, das die elektrischen Ladungsträger trennt, in den Elektroden (13, 14) sammelt und über die Zuleitungen (15, 16) einer Registriereinrichtung (18) zuführt. Der Halbleiter wird in Dünnschicht-Technologie abgeschieden und die Halbleiterschichten (11, 12) enthalten wenigstens ein metallisches Element mit einer Ordnungszahl $Z \geq 42$, das mit wenigstens einem Element aus der sechsten Gruppe des Periodensystems verbunden ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Röntgendetektor mit direkter Quantenwandlung

5 Die Erfindung betrifft einen Röntgendetektor mit direkter
Quantenwandlung mit wenigstens einer Halbleiterschicht zur
Erzeugung von elektrischen Signalen durch Absorption von
Röntgenstrahlen, Anregung von elektrischen Ladungsträgern und
Extraktion derselben, der eine erste leitfähige Schicht als
10 Elektrode aufweist, auf der wenigstens eine Halbleiterschicht
aufgebracht ist, auf der sich eine zweite leitfähige Schicht
als Elektrode befindet, wobei die Elektroden über Zuleitungen
mit einer Spannungsquelle verbunden sind, so daß in der Halb-
leiterschicht ein elektrisches Feld erzeugt wird, das die
15 elektrischen Ladungsträger trennt, in den Elektroden sammelt
und über die Zuleitungen einer Registriereinrichtung zuführt.
Ein derartiger Röntgendetektor kann folglich zur direkten Um-
wandlung von Röntgenstrahlen in elektrische Signale dienen.

20 Bei herkömmlichen Röntgendetektoren wird die einfallende
Röntgenstrahlung zunächst mit Hilfe eines Szintillators in
Licht umgewandelt. Das Licht wird anschließend in elektrische
Ladungen umgewandelt. Je nach Art des Detektors werden diese
Ladungen anschließend wie beim Festkörper-Matrixdetektor aus-
25 gelesen, wie in der US-5,523,554 beschrieben, oder wie beim
allgemein bekannten Röntgenbildverstärker beschleunigt, auf
einen weiteren Szintillator abgebildet. Das dort erzeugte
Licht wird mit einer Kamera erfaßt. Bei diesen Umwandlungs-
prozessen treten naturgemäß Verluste auf, die die maximal er-
30 reichbare Quanteneffizienz (DQE) begrenzen.

Es gibt nur wenige Halbleitermaterialien, die Röntgenstrah-
lung gut absorbieren und direkt in elektrische Ladungen um-
wandeln können. Die bislang bekannten direkt wandelnden Halb-
35 leitermaterialien wie Selen (Se) oder Cadmiumtellurid (CdTe)
haben entweder im Falle von Se eine schlechte Röntgenabsorp-
tion oder sind wie bei CdTe noch nicht hinreichend zur Pro-

duktionsreife entwickelt. Auch bei der Herstellung von Bleijodid (PbI_2) und Quecksilberjodid (HgI_2) treten ungelöste technologische Probleme auf.

5 Andere Halbleitermaterialien mit hoher Röntgenabsorption weisen meist eine kleine Bandlücke und somit eine sehr hohe Dunkelleitfähigkeit auf, so daß sie als Detektormaterialien für die Medizintechnik zum Betrieb bei Raumtemperatur nicht in Frage kommen.

10 Die Unzulänglichkeiten der obengenannten Systeme wurden bisher in Kauf genommen. Selen wird nur in einigen speziellen Anwendungen eingesetzt, wo es vor allem auf extrem gute Ortsauflösung ankommt.

15 Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, einen Röntgendetektor der eingangs genannten Art mit direkt wandelnden Halbleitermaterialien zu schaffen, der eine hohe Röntgenabsorption bei guter Ortsauflösung aufweist.

20 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Halbleiter in Dünnschicht-Technologie abgeschieden wird und die Halbleiterschichten wenigstens ein metallisches Element mit einer Ordnungszahl $Z \geq 42$ enthalten, das mit wenigstens
25 einem anderen Element aus der sechsten Gruppe des Periodensystems verbunden ist. Durch die Wahl der Elemente mit einer hohen Ordnungszahl ist eine ausgezeichnete Röntgenabsorption gewährleistet.

30 Als Elemente mit einer Ordnungszahl $Z \geq 42$ können erfindungsgemäß Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, W, Hg, Tl, Pb und/oder Bi und als Element aus der sechsten Gruppe des Periodensystems S, Se und/oder Te verwendet werden.

35 Weitere erfindungsgemäße Merkmale sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Die Erfindung ist nachfolgend anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es zeigen:

5 FIG 1 eine Röntgendiagnostikeinrichtung nach dem Stand der Technik und

FIG 2 den Aufbau eines erfindungsgemäßen Röntgenbildwandlers zum Einsatz als Röntgendetektor in der Röntgendiagnostikeinrichtung gemäß Figur 1.
10

In der Figur 1 ist eine Röntgendiagnostikeinrichtung mit einer Röntgenröhre 1 dargestellt, die von einem Hochspannungsgenerator 2 betrieben wird. Die Röntgenröhre 1 sendet ein Röntgenstrahlenbündel 3 aus, das einen Patienten 4 durchdringt und auf einen Röntgendetektor 5 entsprechend der Transparenz des Patienten 4 geschwächt als Röntgenstrahlenbild fällt.
15

Der Röntgendetektor 5 wandelt das Röntgenstrahlenbild in elektrische Signale um, die in einem daran angeschlossenen Bildsystem 6 verarbeitet und einem Monitor 7 zur Wiedergabe des Röntgenstrahlenbildes zugeführt werden. Das Bildsystem 6 kann in bekannter Weise eine Verarbeitungsschaltung, Wandler, Differenzstufen und Bildspeicher aufweisen.
20
25

Zum Aufbau eines derartigen erfindungsgemäßen Röntgendetektors 5 wird auf einem Substrat eine Metallelektrode aufgebracht. Darauf wird eine Diode aus einem der erfindungsgemäßen Halbleiter abgeschieden. Dabei kann eine pn-Diode, eine pin-Diode, eine Schottky-Diode, eine MIS-Diode unter Verwendung weiterer Blockierschichten oder ein Heterokontakt hergestellt werden. Den Abschluß bildet eine weitere Metallelektrode.
30

Um einen Zeilen- oder Flächen-Detektor zu realisieren, sind die Dioden in einer Matrix angeordnet und mit Schaltern an
35

Zeilen- und Spaltenleitungen verbunden. Diese Schalter können als Dioden ausgeführt sein oder aus Dünnfilm-Transistoren (TFT) bestehen.

- 5 In Figur 2 ist eine derartige Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Röntgendetektors 5 beispielsweise beschrieben. Auf einem Glassubstrat 8 werden in bekannter Weise Elektroden 14 und eine TFT-Matrix 9 aus amorphem Silizium (a-Si) und Siliziumnitrid (Si_3N_4) mit den dazugehörigen Zuleitungen 10
10 aufgebracht. Darüber werden jeweils eine erste Halbleiterschicht 11 aus Zinckenit ($\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$) und eine zweite Halbleiterschicht 12 aus Bournonit (CuPbSbS_3) mit einer Gesamtdicke von 250 mg/cm^2 aufgebracht. Dies kann beispielsweise durch Elektronenstrahl-Verdampfung oder durch ein anderes, weiter
15 unten noch genanntes Verfahren erfolgen. Diese Halbleiterschichten 11 und 12 werden photolithographisch strukturiert. Anschließend werden obere Elektroden 13 aus einem Metall, beispielsweise Aluminium, Titan oder Chrom aufgesputtert. Die beiden Halbleiterschichten 11 und 12 bilden einen Heterokontakt, der im Betrieb in Sperrichtung durch eine an den Elektroden 13 und 14 über Zuleitungen 15 und 16 angeschlossene
20 Spannungsquelle 17 vorgespannt wird. Dadurch wird in den Halbleiterschichten ein elektrisches Feld erzeugt, das die elektrischen Ladungsträger trennt, in den Elektroden 13 und
25 14 sammelt und über die Zuleitungen 15 und 16 einer Registriereinrichtung 18 zuführt. Die Ansteuerung und Auslesung erfolgt wie bei bekannten Röntgendetektoren aus amorphem Silizium.
- 30 Es werden erfindungsgemäß insbesondere Halbleiter aus einer oder mehreren der folgenden Gruppen eingesetzt. Diese Stoffe kommen in der Natur vor, so z.B. das Mineral Boulangerit ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$).
- 35 Molybdänit-Gruppe: Stoffe wie Mo_2S , Mo_2Se , W_2S oder W_2Se .

Antimonit-Gruppe: Stoffe der Zusammensetzung A_2X_3 , wobei A für ein Element der Gruppe Sb, Bi, Sn und X ein Element der Gruppe S, Se bedeutet.

5 Argyrodit-Gruppe: Stoffe der Zusammensetzung A_8BX_6 , wobei A für ein Element der Gruppe Ag, Cu, B ein Element der Gruppe Ge, Sn und X ein Element der Gruppe S, Se bedeutet.

10 Fahlerz-Gruppe: Stoffe der Zusammensetzung $A_{10}B_2C_4X_{13}$, wobei A für ein Element der Gruppe Cu, Ag, B ein Element der Gruppe Cu, Fe, Zn, Cd, Pb, Hg, C ein Element der Gruppe As, Sb, Bi, Te und X ein Element der Gruppe S, Se bedeutet.

15 Sulfosalz-Gruppe: Stoffe der Zusammensetzung $A_xB_yX_z$, wobei A für ein Element der Gruppe Pb, Cu, Ag, Hg, Tl, Fe, Mn, Sn, B ein Element der Gruppe As, Sb, Bi und X ein Element der Gruppe S, Se, Te bedeutet.

20 Der Vorteil dieser Materialien liegt darin, daß sie Elemente hoher Ordnungszahl enthalten, so daß eine ausgezeichnete Röntgenabsorption gewährleistet ist. So weist z.B. eine Schicht aus Boulangerit mit einer Belegung von nur 250 mg/cm^2 bei einem Röntgenspektrum DN5 nach DIN6872 eine Röntgenabsorption von 73,5% auf. Die Röntgenabsorption von Boulangerit
25 liegt bei höheren Röntgenenergien knapp unterhalb der von CsI, übertrifft sie aber bei niedrigen Energien, so daß das Material besonders geeignet für Anwendungen in der Mammographie ist.

30 Darüber hinaus reicht die Bandlücke der obengenannten Halbleiter bis zu Energien von 2,2 eV. Diese Tatsache bietet Gewähr dafür, daß Dioden mit niedrigen Dunkelströmen bei einer Vorspannung in Sperrichtung hergestellt werden können. Das ist aber notwendig für den Betrieb als Detektor.

35 Die Beweglichkeiten der Ladungsträger in den obengenannten Halbleiter wurden mit bis zu $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt. Dadurch ist

es möglich, die erzeugten Ladungsträger schnell aus dem Halbleiter zu extrahieren.

Die obengenannten Halbleiter liegen in der Natur als kristalline Materialien vor. Es ist aber möglich, diese durch gängige Dünnschicht-Technologien abzuscheiden. Dadurch sind großflächige Halbleiterschichten darstellbar, was für die Machbarkeit eines für medizinische Diagnostik anwendbaren Röntgendetektors unabdingbar ist.

Es sind aber auch Einzeldetektoren denkbar, wie sie für einige Anwendungen wie beispielsweise bei der Computer-Tomographie oder Nuklear-Medizin eingesetzt werden.

Allgemein sind solche Detektoren für Röntgenstrahlung, minimal ionisierende Strahlung (γ , e^- , β^+), ionisierende Teilchen (α , p^+ , Schwerionen) und sichtbares Licht einsetzbar.

Die obengenannten Materialgruppen werden erst seit kurzem für Anwendungen in der Photovoltaik untersucht, wie dies beispielsweise dem Bericht der 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, "Result on new photovoltaic materials from systematic mineralogy", von H.Dittrich, et. al., Nice, France, 23.-27. Oktober 1995. zu entnehmen ist.

Daher stehen gute Halbleitereigenschaften wie beispielsweise Bandlücke, Steilheit des Bandverlaufs, Beweglichkeit und Lebensdauer der Ladungsträger im Vordergrund. Die optimale Bandlücke für Solarzellen liegt bei 1,3 bis 1,8 eV. Die Halbleiter in den aufgezählten Materialgruppen, die eine größere Bandlücke aufweisen, sind deshalb für Solarzellen weniger geeignet, sind aber gerade deshalb für Detektoranwendungen besonders vorteilhaft.

Neu ist die Erkenntnis, daß sich diese Materialien aufgrund ihrer hohen Röntgenabsorption auch für direkt absorbierende Detektoren eignen können. Dazu kommt noch die gute Ortsauflösung, die mit diesen Materialien bei direkter Absorption er-

reicht werden kann. Die Ortsauflösung wird dabei durch den Halbleiter nicht verschlechtert, so daß man praktisch den theoretischen Grenzwert erreichen kann, der nur durch die Auslesung bestimmt wird.

5

Vorteilhaft ist darüber hinaus die preiswerte Herstellungsmöglichkeit durch die gängigen Dünnschicht-Abscheidungsverfahren.

10 Alternativ zu obengenanntem Aufbau kann die Halbleiterschicht auch direkt auf das Substrat aufgebracht und mit koplanaren Kontakten versehen werden. Dabei wirkt die Halbleiterschicht als strahlungsempfindlicher Halbleiterwiderstand. Durch die Anordnung einer zusätzlichen Feldelektrode ist auch eine Feldeffekt-Transistor-Anordnung möglich.

15

Der Halbleiterkörper kann als kristalline oder als amorphe Schicht ausgebildet sein. Polykristalline Schichten werden entweder bei höheren Temperaturen abgeschieden oder dadurch hergestellt, daß die zuvor abgeschiedenen amorphen Schichten durch eine thermische Temperbehandlung oder einen Laserprozeß kristallisiert werden.

20

Als Herstellverfahren bieten sich physikalische Verfahren an, wobei der Vorteil der thermischen Verdampfung in einer resistiv oder durch Elektronenstrahl beheizten Aufdampfanlage in der hohen möglichen Aufdampftrate liegt. Es konnten Wachstumsraten von 800 $\mu\text{m}/\text{h}$ erzielt werden.

25

30 Ebenfalls hohe Wachstumsraten sind mit Kathodenzerstäuben (Sputtern) möglich, wobei dieser Prozeß in einer Gleichstromanlage, einer Hochfrequenzanlage oder einer Magnetronanlage erfolgen kann. Durch Zumischen von gasförmigen Stoffen zum Sputtergas kann die Schichtzusammensetzung modifiziert werden.

35

Hohe Abscheideraten ermöglicht auch die Close Space Sublimation, die von der CdTe-Solarzellenherstellung her bekannt ist.

- 5 Besonders für dickere Schichten ist das Siebdruckverfahren geeignet, wobei die Komponenten der zu bildenden Halbleiterschicht als Paste aufgebracht werden, die anschließend durch eine Temperbehandlung homogenisiert wird.
- 10 Weitere mögliche Herstellverfahren sind die Laserablation sowie pulverkeramische Verfahren (Heißpressen, isostatisches Pressen).

15 Daneben bieten sich chemische Verfahren zu Schichtdeposition an. Besonders vorteilhaft ist die Sulfurisierung oder Selenisierung. Bei diesen Mehrschrittverfahren werden metallische Vorläuferschichten aufgebracht (sog. Precursor), die anschließend durch eine Behandlung mit S oder Se beispielsweise in der Form von H_2S oder H_2Se in die gewünschten Schichten
20 umgewandelt werden.

Auch mit Hilfe der Sprühpyrolyse können die gewünschten Halbleiterschichten hergestellt werden. Daneben kommen Sol-Gel-Verfahren oder elektrochemische Verfahren sowie die galvanische Abscheidung in Frage.
25

Bei allen genannten Verfahren ist es vorteilhaft, die Halbleiterschicht in einem ersten Prozeßschritt in der gewünschten Dicke abzuscheiden um sie anschließend chemisch bzw. physikalisch so zu modifizieren, daß sie die optimalen elektronischen Eigenschaften erhält. Die kann z.B. durch thermische Verfahren (Tempern, Rapid Thermal Processing) erfolgen, wobei die Schichten von einer geeigneten Atmosphäre zu umgeben sind (z.B. Formiergas).
30

35 Vorteilhaft kann es auch sein, Schichten derart abzuscheiden, daß sich ihre Eigenschaften räumlich ändern. So kann die

Halbleiterschicht aus mehreren Einzelschichten bestehen. Ebenso ist es denkbar, daß die chemische Zusammensetzung über die Schichtdicke variiert wird.

- 5 Um einen Zeilen- oder Flächen-Detektor zu realisieren, müssen die Dioden in einer Matrix angeordnet und mit Schaltern an Zeilen- und Spaltenleitungen verbunden sein. Diese Schalter können als Dioden ausgeführt sein oder aus Dünnfilm-Transistoren (TFT) bestehen.

Patentansprüche

1. Röntgendetektor (5) mit wenigstens einer Halbleiterschicht (11, 12) zur Erzeugung von elektrischen Signalen durch Absorption von Röntgenstrahlen, Anregung von elektrischen Ladungsträgern und Extraktion derselben, der eine erste leitfähige Schicht als Elektrode (14) aufweist, auf der wenigstens eine Halbleiterschicht (11, 12) aufgebracht ist, auf der sich eine zweite leitfähige Schicht als Elektrode (13) befindet, wobei die Elektroden (13, 14) über Zuleitungen (15, 16) mit einer Spannungsquelle (17) verbunden sind, so daß in der Halbleiterschicht ein elektrisches Feld erzeugt wird, das die elektrischen Ladungsträger trennt, in den Elektroden (13, 14) sammelt und über die Zuleitungen (15, 16) einer Registriereinrichtung (18) zuführt, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, daß der Halbleiter in Dünnschicht-Technologie abgeschieden wird und daß die Halbleiterschichten (11, 12) wenigstens ein metallisches Element mit einer Ordnungszahl $Z \geq 42$ enthalten, das mit wenigstens einem Element aus der sechsten Gruppe des Periodensystems verbunden ist.
2. Röntgendetektor (5) nach Anspruch 1, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, daß als Element mit einer Ordnungszahl $Z \geq 42$ Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, W, Hg, Tl, Pb und/oder Bi verwendet werden.
3. Röntgendetektor (5) nach Anspruch 1 oder 2, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, daß als Element aus der sechsten Gruppe des Periodensystems S, Se und/oder Te verwendet werden.
4. Röntgendetektor (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, daß ein Halbleiter mit einer elektronischen Bandlücke verwendet wird, die größer als 1,7 eV ist.

5. Röntgendetektor (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Halbleiter Stoffe der Molybdänit-Gruppe wie Mo_2S , Mo_2Se , W_2S und/oder W_2Se verwendet werden.
- 5
6. Röntgendetektor (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Halbleiter Stoffe der Antimonit-Gruppe mit der Zusammensetzung A_2X_3 verwendet werden, wobei A wenigstens ein Element aus der Gruppe Sb, Bi und Sn und X wenigstens ein Element aus der Gruppe S und Se bedeutet.
- 10
7. Röntgendetektor (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Halbleiter Stoffe der Argyrodit-Gruppe mit der Zusammensetzung A_8BX_6 verwendet werden, wobei A wenigstens ein Element aus der Gruppe Ag und Cu, B wenigstens ein Element aus der Gruppe Ge und Sn und X wenigstens ein Element aus der Gruppe S und Se bedeutet.
- 15
8. Röntgendetektor (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Halbleiter Stoffe der Fahlerz-Gruppe mit der Zusammensetzung $\text{A}_{10}\text{B}_2\text{C}_4\text{X}_{13}$ verwendet werden, wobei A wenigstens ein Element aus der Gruppe Cu und Ag, B wenigstens ein Element aus der Gruppe Cu, Fe, Zn, Cd, Pb und Hg, C wenigstens ein Element aus der Gruppe As, Sb, Bi und Te und X wenigstens ein Element aus der Gruppe S und Se bedeutet.
- 20
9. Röntgendetektor (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Halbleiter Stoffe der Sulfosalz-Gruppe mit der Zusammensetzung $\text{A}_x\text{B}_y\text{X}_z$ verwendet werden, wobei A wenigstens ein Element aus der Gruppe Pb, Cu, Ag, Hg, Tl, Fe, Mn und Sn, B wenigstens ein Element aus der Gruppe As, Sb und Bi und X wenigstens ein Element aus der Gruppe S, Se und Te bedeutet.
- 25
- 30
- 35

10. Röntgendetektor (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß als
Halbleiter das Mineral Boulangerit ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$) verwendet
5 wird.
11. Röntgendetektor (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, daß auf
einem Substrat eine Metallelektrode aufgebracht ist, auf
10 der eine röntgenempfindliche Halbleiter-Diode aufgebracht
wird, auf der eine weitere Metallelektrode aufgebracht
wird, und daß die Dioden mit elektrischen Zuleitungen ver-
bunden sind.
12. Röntgendetektor (5) nach Anspruch 11, dadurch
15 gekennzeichnet, daß die Halbleiter-Dioden
einen p-n-Übergang aufweisen.
13. Röntgendetektor (5) nach Anspruch 11, dadurch
20 gekennzeichnet, daß die Halbleiter-Dioden
eine p-i-n-Struktur aufweisen.
14. Röntgendetektor (5) nach Anspruch 11, dadurch
25 gekennzeichnet, daß die Halbleiter-Dioden
Schottky-Dioden sind.
15. Röntgendetektor (5) nach Anspruch 11, dadurch
30 gekennzeichnet, daß die Halbleiter-Dioden
MIS-Dioden sind, die mindestens eine Blockierschicht auf-
weisen.
16. Röntgendetektor (5) nach Anspruch 11, dadurch
35 gekennzeichnet, daß die Halbleiter-Dioden
einen Übergang zwischen zwei verschiedenen Halbleitermate-
rialien (Heterokontakt) aufweisen.

17. Röntgendetektor (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, daß auf
einem Substrat eine Metallelektrode aufgebracht ist, auf
der eine röntgenempfindliche Halbleiter-Diode aufgebracht
5 wird, auf der eine weitere Metallelektrode aufgebracht
wird, und daß die Dioden über Schalter an Zeilen- und
Spaltenleitungen angeschlossen sind.
18. Röntgendetektor (5) nach einem der Ansprüche 17, da -
10 durch gekennzeichnet, daß die
Schalter als Dioden ausgeführt sind.
19. Röntgendetektor (5) nach einem der Ansprüche 17, da -
15 durch gekennzeichnet, daß die
Schalter aus Dünnschicht-Transistoren (TFT) bestehen.
20. Röntgendetektor (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, daß der
Röntgendetektor (5) ein Glassubstrat (8) aufweist, auf das
20 eine TFT-Matrix (9) aus amorphem Silizium und Siliziumni-
trid sowie deren Zuleitungen (10) aufgebracht werden, daß
eine erste Halbleiterschicht (11) und eine zweite Halblei-
terschicht (12) aufgetragen werden, die anschließend
strukturiert werden, und daß auf die zweite Halbleiter-
25 schicht (12) Elektroden (13) aus Metall aufgesputtert wer-
den.
21. Röntgendetektor (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, daß der
30 Röntgendetektor (5) ein Glassubstrat (8) aufweist, daß ei-
ne erste Halbleiterschicht (11) und eine zweite Halblei-
terschicht (12) aufgetragen werden, die anschließend
strukturiert werden, und daß auf die zweite Halbleiter-
schicht (12) Elektroden (13) aus Metall aufgesputtert wer-
35 den, auf die eine TFT-Matrix aus amorphem Silizium und Si-
liziumnitrid sowie deren Zuleitungen aufgebracht werden.

22. Röntgendetektor (5) nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Halbleiterschicht (11) aus Zinckenit ($\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$) besteht.

5

23. Röntgendetektor (5) nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Halbleiterschicht (12) aus Bournonit (CuPbSbS_3) besteht.

10

24. Röntgendetektor (5) nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Belegung der beiden Halbleiterschichten (11, 12) eine Gesamtdicke von 250 mg/cm^2 aufweist

15

25. Röntgendetektor (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden (13) aus Aluminium, Titan und/oder Chrom bestehen.

20

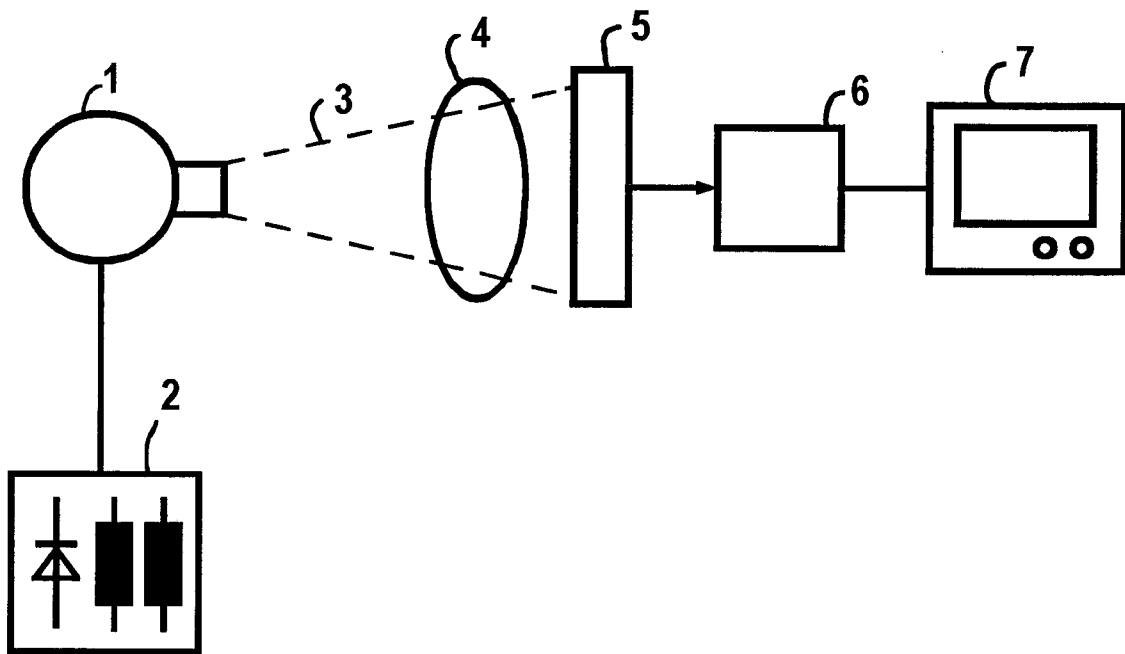


FIG 1

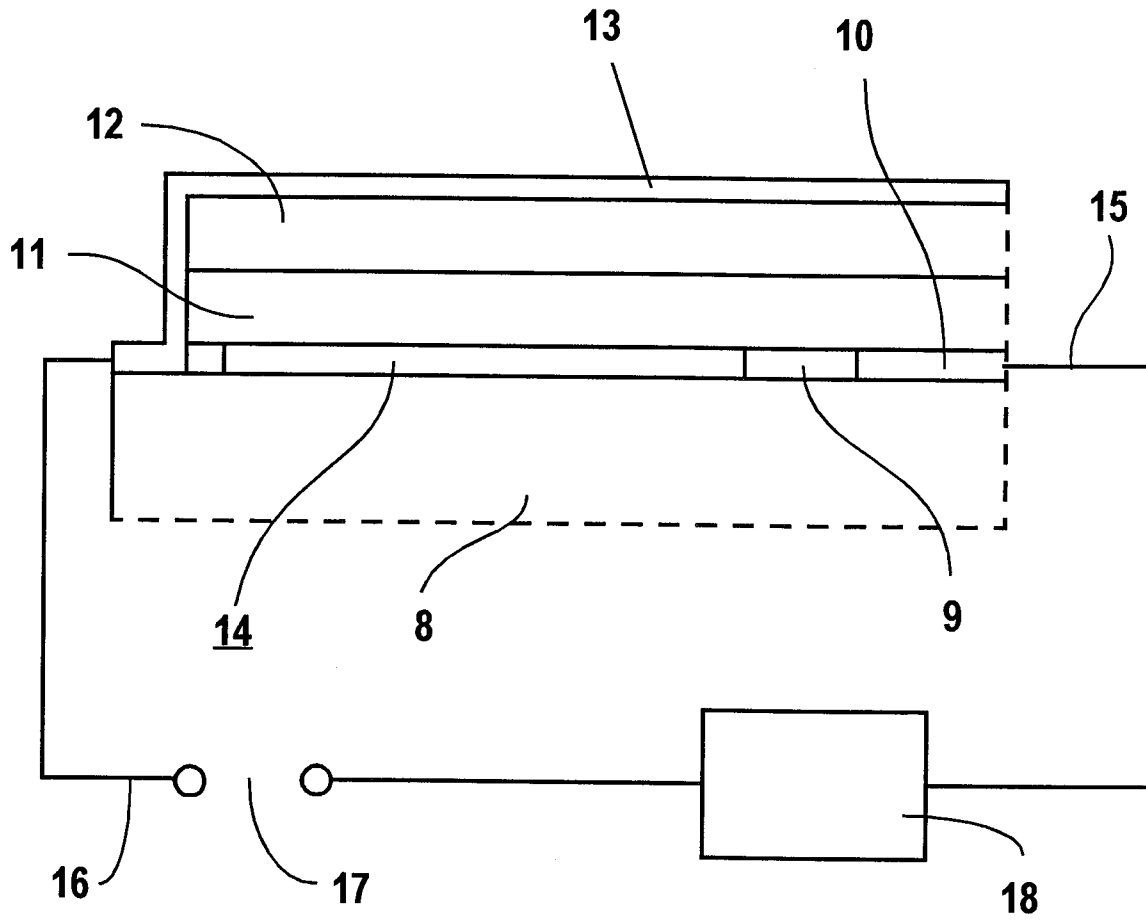


FIG 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 97/02967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01L31/115 H01L31/032

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 510 644 A (HARRIS KARL A ET AL) 23 April 1996 see abstract; figures 1,2 see column 2, line 10 - line 40 see column 3, line 50 - column 4, line 33	1-3
Y	---	11-14, 17, 19-21,24
Y	WO 93 14418 A (UNIV MICHIGAN ;XEROX CORP (US)) 22 July 1993 see page 16, line 21 - line 27 see figures 1-3 see page 21, line 25 - page 22, line 19 see page 17, line 9 - line 19 ---	11-14, 17, 19-21,24
	--- -/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 1998

Date of mailing of the international search report

25/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Visscher, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 97/02967

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DITTRICH H ET AL.: "RESULTS ON NEW PHOTOVOLTAIC MATERIALS FROM SYSTEMATIC MINERALOGY" 13TH EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE, vol. 2, 23 - 27 October 1995, NICE, FRANCE, pages 1299-1302, XP002063601 cited in the application see abstract; table 1 see page 1299, column 2, line 14 - line 24 see paragraph 3</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1-10, 22, 23</p>
A	<p>EP 0 437 041 A (XEROX CORP) 17 July 1991</p> <p>see figures 1,5 see column 2, line 6 - line 23 see column 2, line 49 - column 3, line 45 see column 4, line 7 - line 51</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1-3, 11-14, 17, 19-21, 24</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/DE 97/02967

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5510644 A	23-04-96	NONE	
WO 9314418 A	22-07-93	US 5262649 A CA 2127453 A EP 0724729 A JP 7502865 T	16-11-93 22-07-93 07-08-96 23-03-95
EP 0437041 A	17-07-91	US 5017989 A DE 69029464 D DE 69029464 T JP 1991410 C JP 3185865 A JP 7007831 B	21-05-91 30-01-97 26-06-97 22-11-95 13-08-91 30-01-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02967

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 H01L31/115 H01L31/032

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 510 644 A (HARRIS KARL A ET AL) 23. April 1996 siehe Zusammenfassung; Abbildungen 1,2 siehe Spalte 2, Zeile 10 - Zeile 40 siehe Spalte 3, Zeile 50 - Spalte 4, Zeile 33	1-3
Y	---	11-14, 17, 19-21,24
Y	WO 93 14418 A (UNIV MICHIGAN ;XEROX CORP (US)) 22. Juli 1993 siehe Seite 16, Zeile 21 - Zeile 27 siehe Abbildungen 1-3 siehe Seite 21, Zeile 25 - Seite 22, Zeile 19 siehe Seite 17, Zeile 9 - Zeile 19 ---	11-14, 17, 19-21,24
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

² Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. April 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/05/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Visscher, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DITTRICH H ET AL.: "RESULTS ON NEW PHOTOVOLTAIC MATERIALS FROM SYSTEMATIC MINERALOGY" 13TH EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE, Bd. 2, 23. - 27. Oktober 1995, NICE, FRANCE, Seiten 1299-1302, XP002063601 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Tabelle 1 siehe Seite 1299, Spalte 2, Zeile 14 - Zeile 24 siehe Absatz 3 ----	1-10, 22, 23
A	EP 0 437 041 A (XEROX CORP) 17. Juli 1991 siehe Abbildungen 1,5 siehe Spalte 2, Zeile 6 - Zeile 23 siehe Spalte 2, Zeile 49 - Spalte 3, Zeile 45 siehe Spalte 4, Zeile 7 - Zeile 51 -----	1-3, 11-14, 17, 19-21, 24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 97/02967

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5510644 A	23-04-96	KEINE	
WO 9314418 A	22-07-93	US 5262649 A CA 2127453 A EP 0724729 A JP 7502865 T	16-11-93 22-07-93 07-08-96 23-03-95
EP 0437041 A	17-07-91	US 5017989 A DE 69029464 D DE 69029464 T JP 1991410 C JP 3185865 A JP 7007831 B	21-05-91 30-01-97 26-06-97 22-11-95 13-08-91 30-01-95