**PCT** ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

**(51) Classification internationale des brevets** 6 : **H01L 31/115** — **A1**

**(11) Numéro de publication internationale:** **WO 97/08758**

**(43) Date de publication internationale:** 6 mars 1997 (06.03.97)

**(21) Numéro de la demande internationale:** PCT/FR96/01313

**(22) Date de dépôt international:** 23 août 1996 (23.08.96)

**(30) Données relatives à la priorité:**
95/10046 24 août 1995 (24.08.95) FR

**(71) Déposants** *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75015 Paris (FR). SOCIETE SOFRADIR [FR/FR]; 43-47, rue Camille-Pelletan, F-92290 Châtenay Malabry (FR).

**(72) Inventeurs; et**
**(75) Inventeurs/Déposants** *(US seulement)*: VERGER, Loïck [FR/FR]; 24, rue Amédée-Morel, F-38000 Grenoble (FR). GLASSER, Francis [FR/FR]; 20, rue René-Cassin, F-38320 Eybens (FR). MIGUET, Thierry [FR/FR]; Impasse du Trou-Bauvoir, F-38380 Entre-deux-Guiers (FR).

**(74) Mandataire:** BREVATOME; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).

**(81) Etats désignés:** CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

**Publiée**
*Avec rapport de recherche internationale.*

**(54) Title:** SEMICONDUCTOR X RAY DETECTOR

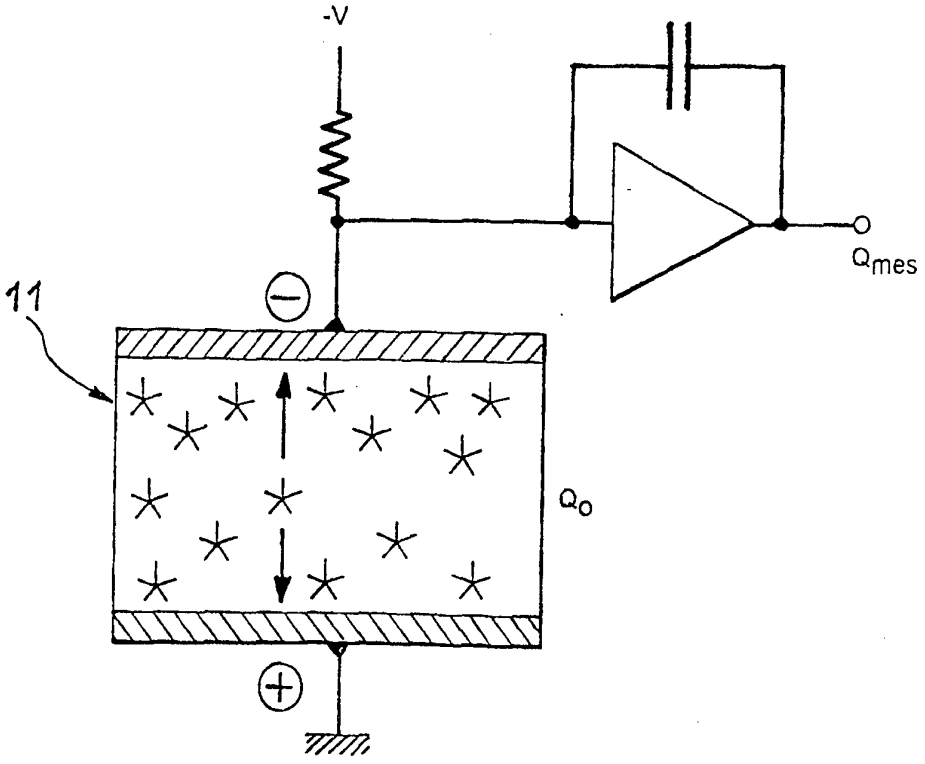
**(54) Titre:** DISPOSITIF DE DETECTION DE RAYONS X A BASE DE SEMI-CONDUCTEURS

**(57) Abstract**

The invention provides an X ray detector comprising at least one high resistivity, type II-VI semiconductor material on which are arranged two or more electrical contacts, at least one of which is selected from the group of blocking contacts.

**(57) Abrégé**

La présente invention concerne un dispositif de détection de rayons X constitué d'au moins un matériau semi-conducteur de haute résistivité de type II-VI sur lequel sont disposés au moins deux contacts électriques, dont au moins l'un d'entre eux étant pris dans la famille de contacts bloquants.



*UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION*

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **AT** | Arménie | **GB** | Royaume-Uni | **MW** | Malawi |
| **AT** | Autriche | **GE** | Géorgie | **MX** | Mexique |
| **AU** | Australie | **GN** | Guinée | **NE** | Niger |
| **BB** | Barbade | **GR** | Grèce | **NL** | Pays-Bas |
| **BE** | Belgique | **HU** | Hongrie | **NO** | Norvège |
| **BF** | Burkina Faso | **IE** | Irlande | **NZ** | Nouvelle-Zélande |
| **BG** | Bulgarie | **IT** | Italie | **PL** | Pologne |
| **BJ** | Bénin | **JP** | Japon | **PT** | Portugal |
| **BR** | Brésil | **KE** | Kenya | **RO** | Roumanie |
| **BY** | Bélarus | **KG** | Kirghizistan | **RU** | Fédération de Russie |
| **CA** | Canada | **KP** | République populaire démocratique de Corée | **SD** | Soudan |
| **CF** | République centrafricaine | | | **SE** | Suède |
| **CG** | Congo | **KR** | République de Corée | **SG** | Singapour |
| **CH** | Suisse | **KZ** | Kazakhstan | **SI** | Slovénie |
| **CI** | Côte d'Ivoire | **LI** | Liechtenstein | **SK** | Slovaquie |
| **CM** | Cameroun | **LK** | Sri Lanka | **SN** | Sénégal |
| **CN** | Chine | **LR** | Libéria | **SZ** | Swaziland |
| **CS** | Tchécoslovaquie | **LT** | Lituanie | **TD** | Tchad |
| **CZ** | République tchèque | **LU** | Luxembourg | **TG** | Togo |
| **DE** | Allemagne | **LV** | Lettonie | **TJ** | Tadjikistan |
| **DK** | Danemark | **MC** | Monaco | **TT** | Trinité-et-Tobago |
| **EE** | Estonie | **MD** | République de Moldova | **UA** | Ukraine |
| **ES** | Espagne | **MG** | Madagascar | **UG** | Ouganda |
| **FI** | Finlande | **ML** | Mali | **US** | Etats-Unis d'Amérique |
| **FR** | France | **MN** | Mongolie | **UZ** | Ouzbékistan |
| **GA** | Gabon | **MR** | Mauritanie | **VN** | Viet Nam |

# DISPOSITIF DE DETECTION DE RAYONS X A BASE DE SEMI-CONDUCTEURS

## DESCRIPTION

### Domaine Technique

La présente invention concerne un dispositif de détection de rayons X à base de semi-conducteurs.

### Etat de la technique antérieure

De nombreux types de détecteurs ont été imaginés pour la détection de rayonnements X ou γ. Si la nature du milieu détecteur est très variée, solide, liquide ou gazeuse, les principes de détection, pour leur part, sont en général fondés sur les mêmes processus d'ionisation ou d'excitation du milieu détecteur par le passage de particules chargées. Néanmoins, le nombre de particules chargées créé dans le détecteur ainsi que les moyens de mesurer le signal qui en découle sont très différents selon qu'il s'agit de détecter un rayonnement X ou un rayonnement γ. (voir référence [1]).

L'emploi de détecteurs solides à base de semi-conducteurs a été le principal apport de ces trente dernières années aux techniques de détection du rayonnement X ou γ qui utilisent majoritairement les détecteurs à gaz ou à scintillation.

Les détecteurs à base de semi-conducteurs réalisent directement la conversion en énergie du rayonnement X ou γ dans la matière sans passer par des étapes intermédiaires telles qu'une émission de photons

visibles dans le cas des scintillateurs. On s'affranchit ainsi des problèmes du couplage synonymes de perte de rendement. L'énergie nécessaire pour créer une paire électron-trou dans un semi-conducteur est beaucoup plus faible que dans un gaz ou dans un scintillateur (environ 4eV dans les semi-conducteurs contre 30eV dans les gaz et 300eV dans un système scintillateur photomultiplicateur). En conséquence, le nombre de charges libres créées par photon détecté est plus important, ce qui permet d'obtenir des gains élevés avec un faible bruit. De plus, leur numéro atomique et leur densité élevés permet d'utiliser des volumes de détection nettement inférieurs à ceux des gaz ou des scintillateurs, tout en conservant la même efficacité quantique de détection (voir référence [2]).

L'ensemble de ces avantages a permis d'utiliser les détecteurs à base de semi-conducteurs dans les trois domaines d'application suivants, qui sont donnés dans l'ordre chronologique de leur étude :

- la détection nucléaire dont l'objectif est de mesurer l'énergie déposée par un photon $\gamma$ issu d'une source de rayonnement nucléaire,
- l'instrumentation scientifique, dès lors qu'il faut détecter des impulsions de rayonnement X brèves et en mesurer l'évolution temporelle et l'intensité,
- la détection de rayonnement X dont l'objectif est de réaliser l'image radiologique d'un objet irradié par un générateur à rayons X.

Ce dernier domaine d'application de la détection du rayonnement X par des détecteurs à base de semi-conducteurs est très récent et par conséquent beaucoup moins étudié que celui de la détection du rayonnement $\gamma$, qui a débuté dans les années 60.

Parmi les matériaux semi-conducteurs, le tellurure de Cadmium (CdTe) constitue le meilleur choix eu égard à ses propriétés électroniques (voir référence [3]).

Cependant, d'autres détecteurs, notamment à base de semi-conducteurs de type IV (Si, Ge, ...), II-VI (ZnS,...), III-V (GaAs, InP...), ou II-VII (HgI2,...), peuvent être utilisés aussi bien dans le domaine X que dans le domaine des rayons γ.

L'utilisation de ces matériaux semi-conducteurs comme détecteurs de rayonnement X implique le dépôt de deux contacts électriques à la surface du matériau, aux bornes desquelles une tension de polarisation est appliquée. Les porteurs de charges, c'est-à-dire les paires électron-trou créées par l'interaction du photon X avec le matériau, se séparent sous l'action du champ électrique, les électrons migrant vers l'électrode positive et les trous vers l'électrode négative. L'aptitude de ces porteurs de charge à migrer vers les électrodes sans se faire piéger par les défauts présents dans le matériau semi-conducteur conditionne la valeur du signal mesuré. Cette aptitude appelée également "propriété de transport" des porteurs de charge est d'autant plus élevée que le champ électrique appliqué sur toute l'épaisseur du détecteur est fort, car il limite leur temps de transit dans le détecteur.

Ces propriétés de transport des porteurs de charge ainsi que la résistivité du matériau, qui imposent le courant dit d'obscurité (courant détecteur en l'absence de rayonnement), et la zone utile de détection dépendent de la pureté du matériau, c'est-à-dire de la présence de défauts actifs dans la bande interdite. Ces défauts actifs apparaissent systématiquement durant la cristallogenèse du matériau

et ce, quelle que soit la méthode de tirage utilisée (THM ("Travelling Heater Method" ou méthode à radiateur mobile), HPBM ("High Pressure Brigman Method" ou méthode Brigman haute pression) ou BM ("Brigman Method" ou méthode Brigman) pour CdTe). La bibliographie concernant l'étude de ces défauts selon la méthode de tirage est abondante et les dernières évolutions montrent qu'il n'a pas été possible de les supprimer (voir référence [4]).

Le choix de la nature du contact métallique déposé sur le matériau semi-conducteur est dicté par la nécessité de limiter le courant d'obscurité, de limiter la résistance de contact et d'imposer le champ électrique sur toute l'épaisseur du détecteur, ce qui permet d'assurer une zone utile de détection élevée. Là encore la littérature concernant les différentes structures de détections possibles comme les structures ohmiques (dépôt métallique), les jonctions (implantations, diffusions), les structures diodes (hétérojonctions...) est abondante (voir référence [5]).

Mais en plus du choix du matériau détecteur selon sa pureté, et de la nature du contact afin de rendre optimales les performances du détecteur, la structure de détection (contact - semi-conducteur - contact) ainsi formée doit répondre à un cahier des charges commun à la détection de rayonnement X et $\gamma$, à savoir l'obtention d'un signal élevé avec un minimum de bruit qui soit constant durant le temps de son acquisition.

Or, si ces structures de détection optimales de type jonctions, diodes permettent d'obtenir un signal élevé avec un minimum de bruit,

elles présentent malheureusement un effet de polarisation qui consiste en une évolution dans le temps de la répartition spatiale du champ électrique appliqué entre les deux électrodes (voir référence [6]).

Là encore de nombreuses publications portent sur le fonctionnement de ces structures idéales, mais celles-ci sont utilisées exclusivement à la détection du rayonnement γ. Ces publications montrent que l'effet de polarisation est lié à la présence de défauts actifs dans le matériau semi-conducteur (par exemple CdTe:Cl), que les structures optimales (type jonctions, diodes) mettaient en évidence. Aujourd'hui, seule l'utilisation d'une structure de détection spécifique, contact dit "electroless" déposé sur une surface préalablement polie chimiquement, dite "ohmique" permet de rendre le signal mesuré constant dans le temps. En contrepartie, le courant d'obscurité est élevé (bruit important), ce qui limite le champ électrique appliqué et donc les propriétés de transport des porteurs de charge (rendement faible) (voir référence [7]).

Une telle structure de détection non optimale est la seule utilisée pour la détection du rayonnement γ. L'interprétation de l'effet de polarisation (évolution dans le temps de la répartition spatiale du champ électrique appliqué) a conduit les nouveaux utilisateurs de systèmes de détection du rayonnement X à utiliser de telles structures.

La présente invention a pour objet un dispositif de détection de rayons X permettant de pallier ces différents inconvénients.

Exposé de l'invention

La présente invention concerne un détecteur de rayonnement X constitué d'un matériau semi-conducteur de haute résistivité du type II-VI sur lequel sont disposés au moins deux contacts électriques, au moins un de ceux-ci étant pris dans la famille des contacts bloquants.

La nature et le principe de détection du rayonnement X, différents de ceux de la détection de rayonnement $\gamma$, permettent ainsi d'utiliser des structures de détection optimales (type diodes Pin, jonction pn.... à base de CdTe pour la détection X, alors qu'elles ne fonctionnent pas en détection $\gamma$. L'effet de polarisation responsable de l'abandon des structures optimales en détection $\gamma$ peut être supprimé dans certaines conditions en détection X.

Une telle structure autorise l'application d'un fort champ électrique tout en limitant le courant d'obscurité par un facteur 3 à 10 et supprimant l'effet de polarisation propre au matériau CdTe.

Une telle structure, pour laquelle il y a absence d'empilement et de traînée, rend celle-ci adaptée à la réalisation d'imagerie de rayonnement X.

Avantageusement, une structure de détection de type diodes tête-bêche bloquant/CdTe/bloquant peut être déposée sur n'importe quel matériau CdTe.

La détection du rayonnement X à température ambiante à l'aide de structures optimales à base de CdTe permet donc de :

- limiter le courant d'obscurité,
- autoriser un champ électrique élevé et donc un signal élevé et un faible effet mémoire ;
- obtenir un signal constant dans le temps.

En ce qui concerne les contacts bloquants (comme par exemple l'aluminium, l'indium, l'argent), la présente invention va à l'encontre de ce qui se faisait dans l'art antérieur.

En effet, de tels contacts bloquants qui sont stables dans le temps pour un rayonnement X, permettent d'améliorer grandement la qualité de la détection X. De plus, ces contacts bloquants (comme par exemple l'aluminium, l'argent, l'indium) ont été très vite abandonnés en détection Gamma parce qu'ils n'étaient pas stables dans le temps. La détection X s'étant développée sur les bases de la détection Gamma, l'homme de l'art utilise donc des contacts ohmiques.

Brève description des dessins

- Les figures 1A, 1B et 1C illustrent un dispositif de détection $\gamma$,
- les figures 2A et 2B illustrent un dispositif de détection X selon l'invention,
- les figures 3A, 3B et 3C illustrent des caractéristiques courant-tension pour différentes structures selon l'invention,
- les figures 4A, 4B et 4C illustrent des courbes de détection du rayonnement $\gamma$,
- les figures 5A, 5B et 5C illustrent des courbes de détection du rayonnement X,
- les figures 6A, 6B et 6C illustrent une caractérisation par temps de vol du dispositif de l'invention avec une source de rayonnement $\gamma$,
- les figures 7A à 7C illustrent une caractérisation par temps de vol du dispositif de l'invention avec une source de rayonnement X.

Exposé détaillé de modes de réalisation

Pour mieux comprendre l'invention, il est nécessaire d'expliquer les différences entre les rayonnements X et γ, les différences dans le principe de détection des rayonnements X et γ ainsi que les différents critères physiques exigés aux détecteurs X et γ.

Les rayonnements X et γ sont tous les deux constitués de photons dont les énergies sont à peu près du même ordre de grandeur. Les différences se situent au niveau des sources d'émission et de leur contrôle.

Le rayonnement γ est issu de sources radioactives dont l'émission de photons est aléatoire, donc non contrôlable. L'énergie de chaque photon est quantifiée, car le photon est issu de désintégrations du noyau atomique. L'activité (nombre de désintégrations par seconde) est variable, mais en général peu élevée.

Le rayonnement X est issu d'un générateur dont l'émission de photons est contrôlable. On obtient un spectre énergétique de photons dont on peut contrôler l'énergie maximum (par la haute tension du tube) et le nombre de photons par unité de temps (par l'intensité du tube). Le débit de photons est en général assez élevé. L'émission des photons X peut être continue ou hachée sous forme d'impulsions répétitives avec l'utilisation d'un hacheur.

Le rayonnement γ est principalement utilisé en médecine nucléaire. L'objectif est de réaliser une spectrométrie γ des photons issus de traceurs qui ont été injectés dans le patient. Cette spectrométrie γ consiste à détecter tous les photons émis et à mesurer leur énergie.

Le rayonnement X est principalement utilisé en radiographie. L'objectif est de réaliser l'image d'un objet en le soumettant à un spectre de photons, en mesurant le signal issu des photons transmis n'ayant pas interagi avec l'objet durant le temps d'acquisition.

Contrairement à la spectrométrie γ, on ne mesure pas l'énergie de chaque photon, mais le signal résultant de l'interaction des photons transmis durant le temps d'acquisition dans le détecteur.

La mesure de l'énergie de chaque photon réalisé en spectrométrie γ est très différente et plus contraignante que celle du signal issu d'un ensemble de photons interagissant dans le détecteur réalisé en radiographie X.

La figure 1A illustre un dispositif de détection γ, avec une source de rayons γ 10. Les figures 1B et 1C représentent respectivement des courbes du courant intégré Q en fonction du temps et du nombre de coups en fonction de la valeur mesurée $Q_{mes}$.

La figure 2A illustre un dispositif de détection X, avec un générateur de rayons X 11. La figure 2B illustre le courant mesuré I en fonction du temps, avec des valeurs de courant intégré Q.

La détection du rayonnement γ par un semi-conducteur de type CdTe a commencé dès les années 60. De nombreuses études ont été menées, afin d'optimiser la structure de détection pour une meilleure spectrométrie. Aujourd'hui, seule la structure ohmique avec dépôt de deux contacts electroless (Or ou Platine) sur une surface préalablement décapée chimiquement permet d'obtenir une spectrométrie acceptable (mais non optimale) avec un signal constant dans le temps. Les autres structures de

détection (type jonction, diodes...) affichent de bien meilleurs performances en terme de résolution en énergie, mais cela seulement dans les quelques premières secondes ou minutes de l'acquisition au bout desquelles plus aucun signal n'est observé. Cet effet dit de polarisation est dû à la présence de défauts dans le matériau que les progrès de la cristallogenèse n'ont pas encore permis de supprimer.

La détection du rayonnement X par un semi-conducteur de type CdTe a commencé dans les années 90 et donc beaucoup plus tard que celle du rayonnement $\gamma$. Ceci explique les raisons qui ont poussé les nombreux utilisateurs du CdTe en détection X d'utiliser la seule structure fonctionnant en détection $\gamma$. L'effet de polarisation qui provoque une évolution de la distribution spatiale du champ électrique dans le détecteur jusqu'à son extension dans les quelques secondes après son application, est mise en évidence en détection $\gamma$ et devait de la même façon être observée en détection X.

La présente invention a pour objet de démontrer qu'une certaine structure de détection optimale fonctionne en détection X, alors qu'elle ne fonctionne pas en détection $\gamma$.

Le dispositif de détection de l'invention est constitué d'un matériau semi-conducteur de haute résistivité de type II-VI : CdTe à Cl, $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $CdTe_{1-x}Se_x$, $Cd_{1-x}Zn_xTe$:Cl, $CdTe_{1-x}Se_x$:Cl, GaAs, HgIn sur lequel est déposé un contact bloquant par déplacement de cations en solution conférant ainsi au contact Métal/Semi-conducteur des propriétés électriques remarquables. Le contact bloquant peut être déposé sur une seule face, mais mieux encore sur les deux faces.

Une telle structure avec deux contact bloquants déposés sur les faces opposées d'un détecteur CdTe présente une résistivité 3 à 10 fois supérieure environ à celle que présente ce même matériau muni de contacts électrodes or ou platine (structure dite ohmique). En conséquence, cette structure bloquant/CdTe/bloquant est le siège d'un courant d'obscurité environ 3 à 10 fois plus faible pour une même polarisation. Elle se comporte comme une structure diode tête-bêche.

Les figures 3A, 3B et 3C illustrent les caractéristiques courant-tension respectivement :

- pour une structure ohmique/CdTe/ohmique
- pour une structure bloquant/CdTe/bloquant
- pour une structure bloquant/CdTe/ohmique.

Les contacts se répartissent, en effet, en deux familles : les contacts bloquants (comme par exemple l'aluminium, l'indium, l'argent) et les contacts ohmiques (comme par exemple l'or ou le platine).

Pour la première structure (figure 3A), on obtient une résistivité du matériau de $10^9\Omega$-cm ; pour la seconde (figure 3B), on obtient une résistivité apparente de $10^{11}\Omega$-cm.

De plus, la résistance de contact s'avère très faible par rapport à celle du CdTe, ce qui permet au champ électrique de s'appliquer sur tout le volume du détecteur CdTe et non pas de se consommer sous les électrodes bloquantes.

De telles structures ont déjà été étudiées en détection $\gamma$ (référence [8]), mais rien n'a été publié sur leur utilisation en détection X, car les raisons de leur abandon en détection $\gamma$ ne s'appliquent pas en détection X.

Les structures de détection à base de CdTe de haute résistivité utilisées en détection γ sont couramment appelées "structures ohmiques". Les figures 4A à 4C présentent des résultats de détection de rayonnements γ obtenus avec le semi-conducteur CdTe de haute résistivité muni de contacts ohmiques et de contacts diodes. La source de rayonnement γ est une source radioactive au cobalt 57 pour laquelle les photons émis ont les énergies suivantes : 14 keV (9,1 % des cas), 122 keV (85,7 % des cas), 136 keV (10,7 % des cas).

La figure 4A présente le spectre théorique idéal incident au détecteur CdTe.

La structure ohmique Au/CdTe/Au (avec un détecteur 3x3x3 $mm^3$, une polarisation 150 volts, un courant d'obscurité-$10^{-7}$A) permet d'obtenir une spectrométrie γ aux performances moyennes comme représenté sur la figure 4B, car la résolution en énergie mesurée (entre 5 et 8 %) est loin de la résolution théorique (2 %). La structure ohmique n'autorise pas l'application d'un fort champ électrique qui permettrait certes aux porteurs de charge créés dans le volume du détecteur CdTe de migrer vers les électrodes sans se faire piéger par les défauts actifs du matériau, mais qui engendrerait un courant d'obscurité trop élevé. C'est ainsi que champ électrique élevé et courant d'obscurité faibles sont incompatibles avec une structure ohmique. Les contacts ohmiques font que le courant d'obscurité n'est pas limité, mais imposé par la résistivité du matériau. Grâce à ce courant d'obscurité, la structure de détection ohmique ne polarise pas, c'est-à-dire le spectre mesuré reste stable durant le temps de son acquisition (quelques minutes).

La structure bloquante diode bloquant/CdTe/bloquant (avec un détecteur 3x3x3 $mm^3$, une polarisation 300Volts, un courant d'obscurité $10^{-9}$A) ne permet pas d'obtenir une spectrométrie γ, comme représenté sur la figure 4C, aucun signal n'étant détecté. Le courant d'obscurité étant 3 à 10 fois inférieur à celui de la précédente structure pour une même tension de polarisation, une tension de polarisation plus élevée peut être appliquée. Or, l'absence de spectre montre que le champ électrique n'est pas appliqué sur tout le volume du détecteur et que, soumis à une tension de polarisation continue, le détecteur bloquant/CdTe/bloquant polarise.

Aucune structure de détection combinant l'application d'un fort champ électrique, un très faible courant d'obscurité et un signal constant dans le temps n'a été proposée pour la détection du rayonnement γ à base de CdTe à température ambiante.

Le rayonnement X est le plus souvent constitué d'un train d'impulsions de quelques millisecondes à la fréquence de quelques dizaines d'Hertz. La haute tension du générateur X varie entre 20 et 160 kV, l'intensité entre 2 et 40 mA. Sur la figure 5A, on a un train d'impulsions de durée 2ms, de fréquence 50Hz, avec une tension 120kV/20mA.

La structure ohmique Au/CdTe/Au (avec un détecteur 10x10x1$mm^3$, une polarisation 50Volts, un courant d'obscurité $10^{-7}$A) affiche une bonne sensibilité, mais la présence d'une traînée 20 qui apparaît dès la fin de chaque impulsion X, comme illustré sur la figure 5B, provoque un empilement du signal mesuré. Cette traînée est liée au dépiégeage des porteurs de charge qui se sont piégés durant

l'impulsion X du fait de la présence des défauts du CdTe et du faible champ électrique appliqué.

La structure diode bloquant/CdTe/bloquant (avec un détecteur 10 x 10x 1mm$^3$, une polarisation 150Volts, un courant d'obscurité $10^{-9}$A) affiche une sensibilité équivalente à la structure ohmique Au/CdTe/Au et cela sans présenter l'effet de polarisation (voir figure 5C). Cette constatation inattendue est remarquable, car elle ouvre la voie à l'utilisation de structure autorisant l'application d'un fort champ électrique pour un faible courant d'obscurité. L'application d'un fort champ électrique permet de limiter le piégeage/dépiégeage des porteurs de charge et ainsi de limiter la traînée et par conséquent de supprimer l'empilement. Ces structures diodes bloquant/Cd/Te/bloquant semblent suivre parfaitement l'évolution temporelle théorique du train d'impulsion X avec une dynamique d'atténuation à la coupure du rayonnement proche de quatre décades.

Pour mieux comprendre ces phénomènes, on étudie ces structures en utilisant une manipulation de caractérisation appelée "temps de vol" (ou "Time of flight" en anglais). Elle permet par l'utilisation d'un laser ultraviolet très rapide (impulsions 500ps) et répétitif (30Hz max.), comme représenté sur les figures 6A et 7A., d'observer l'évolution temporelle de la répartition spatiale du champ électrique (voir figure 6B).

En détection $\gamma$ , comme représenté sur la figure 6A avec une source radioactive Cobalt 57, tout se passe comme si le détecteur était constamment dans l'obscurité puisque le photon $\gamma$ incident au détecteur ne crée que très peu de porteurs de charge et dans un espace infiniment plus petit que le volume du

détecteur. L'expérimentation du temps de vol confirme la présence d'un champ électrique constant dans le temps, plus élevé côté cathode pour la structure Au/CdTe/Au (avec un détecteur $10x10x1mm^3$, une polarisation 54V, un courant d'obscurité $10^{-6}A$) (voir figure 6C, les courbes 30 et 31 correspondant à une utilisation avec et sans filtre. Elle confirme également l'absence de champ électrique pour la structure bloquant/Cd/Te/bloquant (avec un détecteur 10 X 10 X $1mm^3$, une polarisation 90V, un courant d'obscurité $10^{-9}A$). Il y a disparition du signal 100ms après la mise sous tension.

En détection X, (voir figure 7A) avec un générateur 120kV, 20mA, une des faces du détecteur est irradiée par le laser ultra-violet, l'autre face est irradiée par les photons X issus du générateur; Cette fois, les structures de détection sont soumises à un flux de photons bien plus important qu'en détection $\gamma$, les photons X sont absorbés dans tout le volume et de nombreux porteurs de charge sont créés. Les résultats du temps de vol montrent que le champ électrique de la structure Au/CdTe/Au (avec un détecteur $10x10x1mm^3$, une polarisation 90V, un courant d'obscurité $10^{-6}A$) est peu modifié sauf si le débit de photons incidents est trop élevé, auquel cas le champ électrique devient plus élevé vers l'électrode opposée à celle qui est irradiée par le générateur X (voir figure 7B). Les résultats concernant la structure bloquant/CdTe/bloquant (détecteur $10x10x1mm^3$, polarisation 72V, courant d'obscurité $10^{-9}A$) montrent la présence d'un champ électrique qui, sous la présence de nombreux porteurs de charge créés, s'est régénéré alors qu'il devrait être absent (voir figure 7C). La présence de ces nombreux porteurs de charge, par leur piégeage, semble

pouvoir compenser l'effet des défauts responsables de l'effet de polarisation.

REFERENCES

[1] "Cadmium telluride and related materials as X and gamma-ray detectors. A review of recent progress" de P. Siffert (SPIE, volume 2305 pages 98 à 109, 1994)

[2] "CdTe in photoconductive applications. Fast detector for metrology and X-ray imaging" de Marc Cuzin (Nuclear Instruments and methods in physic research, section A, pages 341 à 351, 1992)

[3] "CdTe detectors responses to pulsed X-rays ; Comparison of different materials" de L. Verger, M. Cuzin, F. Glasser, J. Lajzerowicz, F. Mathy et J. Rustique (Materials Research Society Symp. Proc., volume 302, 1993, pages 169 à 181)

[4] "Structural defects in high resistivity cadmium telluride" de M. Samimi, B. Biglari, M. Hage-Ali, J.M. Koebel et P. Siffert (Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A283 (1989) p. 243-248)

[5] "A review of ohmic and rectifying contacts on cadmium telluride" de J.P. Ponpon (Solid State Electronics vol. 28, numéro 7, pages 689 à 706, 1987)

[6] Polarization in cadmium telluride nuclear radiation detectors" de P. Siffert, J. Berger, C. Scharager, A. Cornet, R. Stuck, R.O. Bell, H.B. Serreze, F.V. Wald (IEE transactions on nuclear science, volume NS-23, numéro 1, Février 1976, pages 159 à 170)

[7] "Polarization-free semi-insulating chlorine doped cadmium telluride" de M. Hage-Ali, C. Scharager, J.M. Koebel et P. Siffert (Nuclear Instruments and Methods , 176, 1980, pages 499 à 502)

[8] G.-A-1 511 410.

REVENDICATIONS

1. Dispositif de détection de rayons X à base de semi-conducteurs caractérisé en ce qu'il est constitué d'un matériau semi-conducteur de haute résistivité sur lequel sont disposés au moins deux contacts électriques dont au moins un est pris dans la famille des contacts bloquants.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit matériau semi-conducteur est de type II-VI.

3. Dispositif selon la revendiction 1, caractérisé en ce que le matériau est choisi parmi les matériaux suivants : CdTe : Cl, $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $CdTe_{1-x}Se_x$, $Cd_{1-x}Zn_xTe$:Cl, $CdTe_{1-x}Se_x$:Cl, GaAs, HgIn.

4. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte deux contacts métalliques positionnés sur deux côtés opposés des moyens de détection.

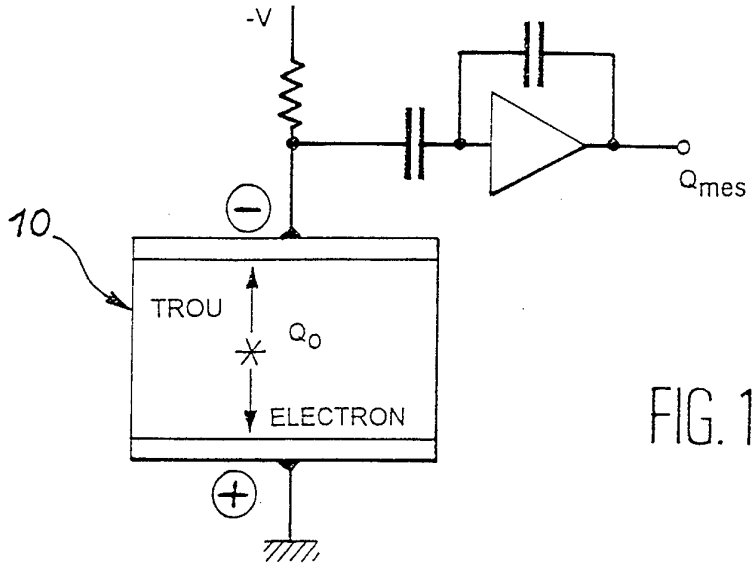



FIG. 1A

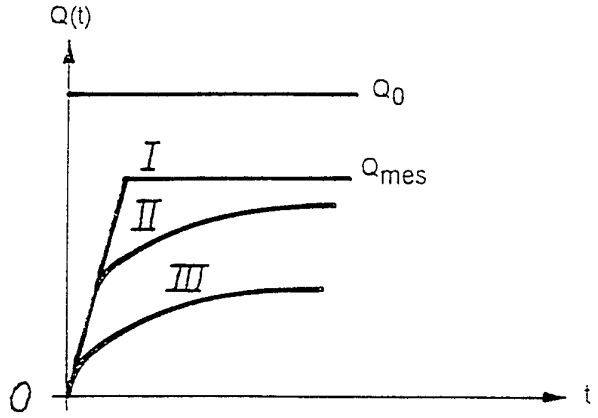



FIG. 1B

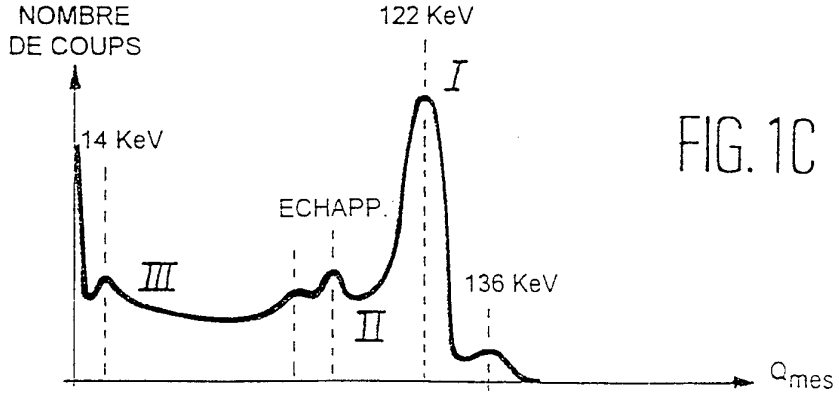



FIG. 1C

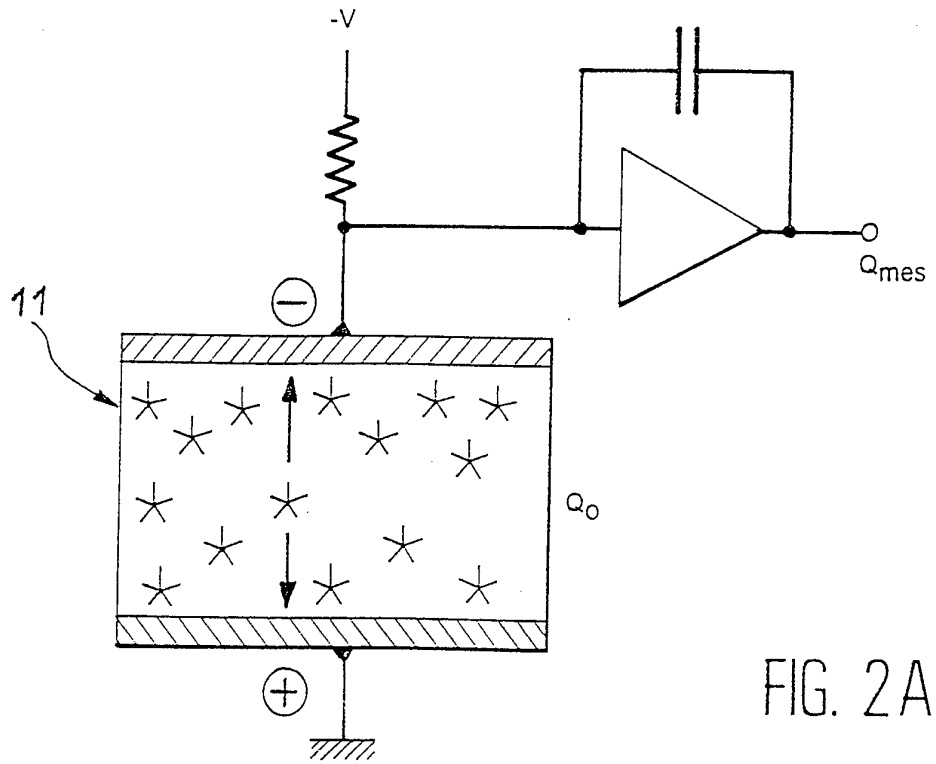



FIG. 2A

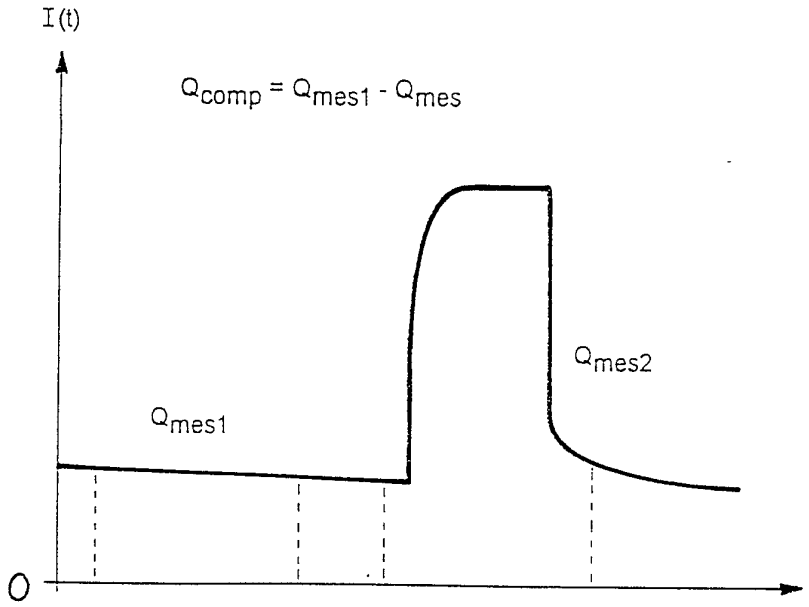



FIG. 2B

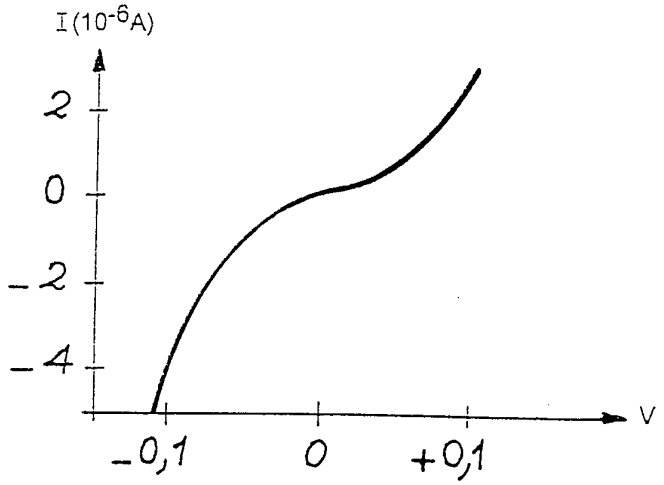



FIG. 3A

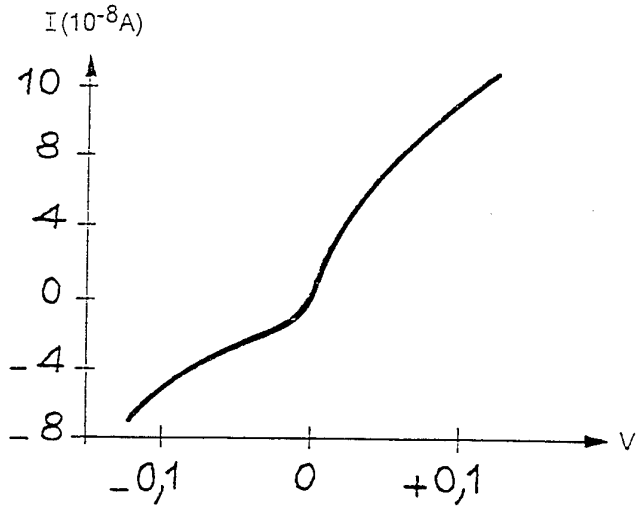



FIG. 3B

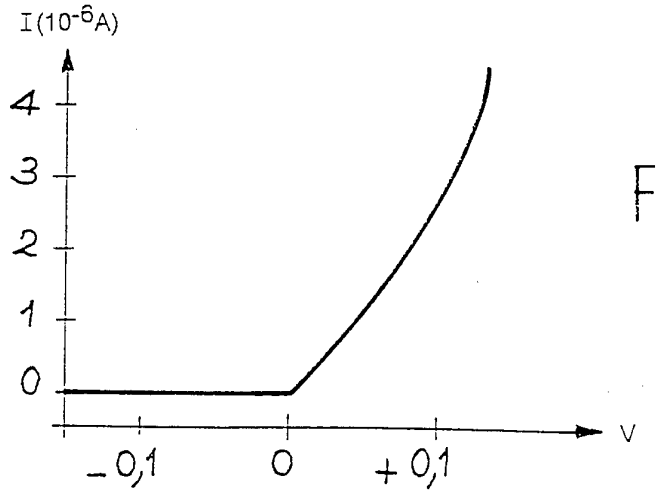



FIG. 3C

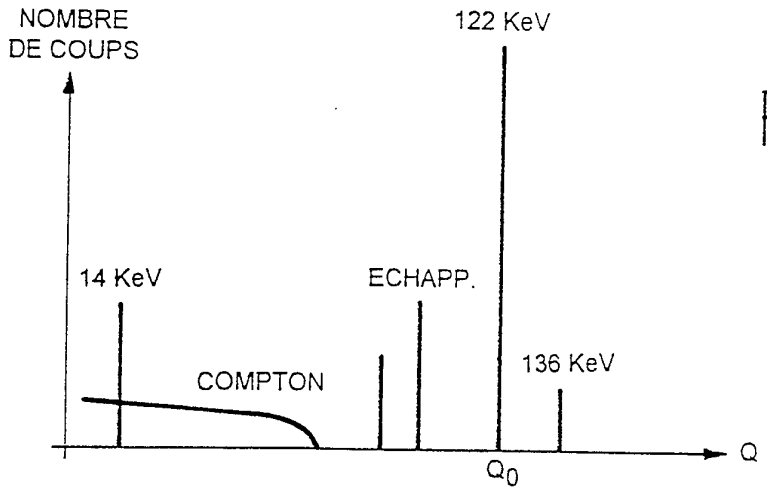



FIG. 4A

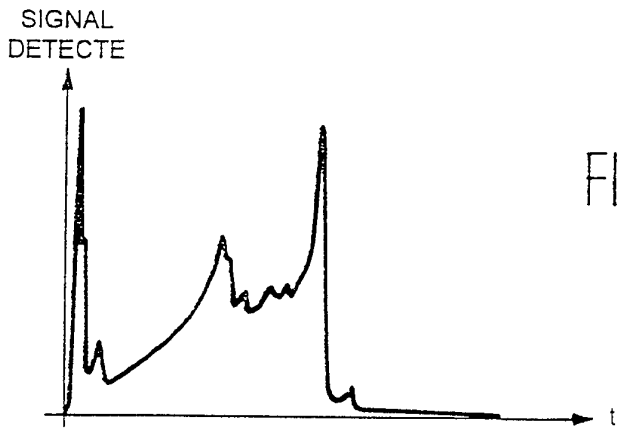



FIG. 4B

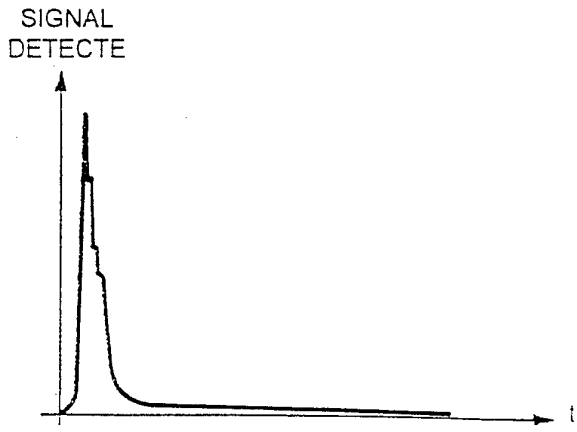



FIG. 4C

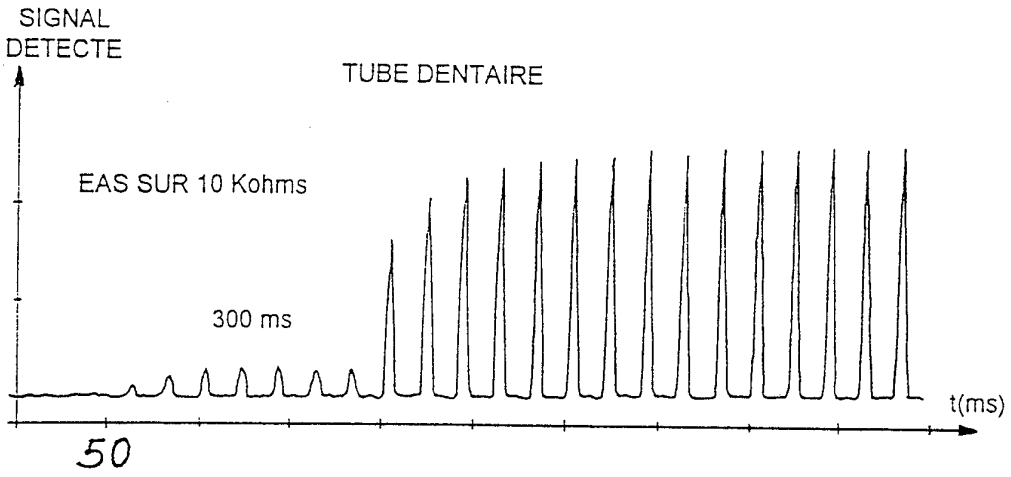



FIG. 5A

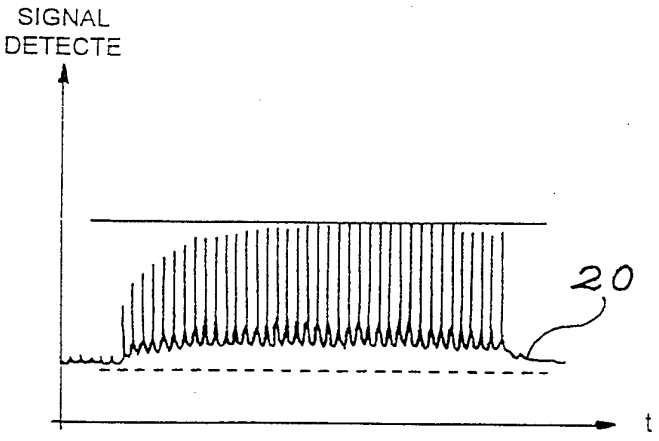



FIG. 5B

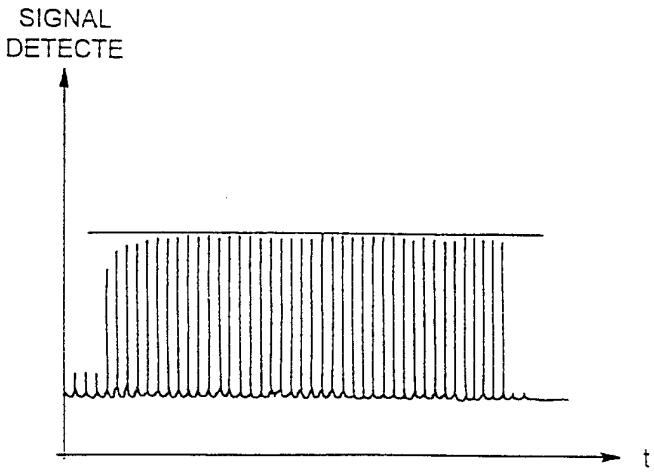



FIG. 5C

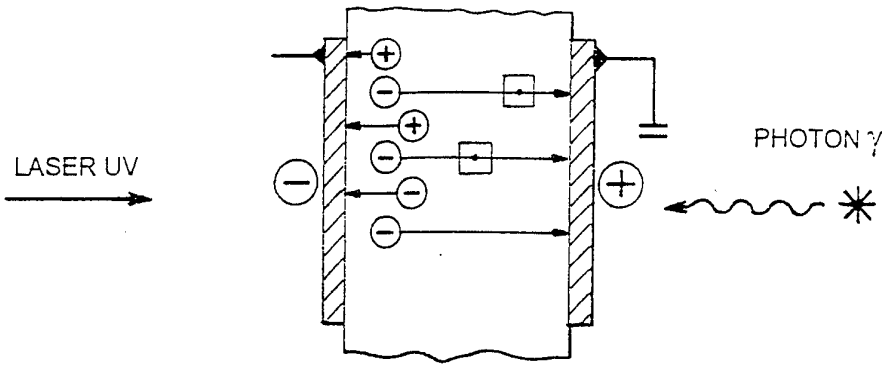



FIG. 6A

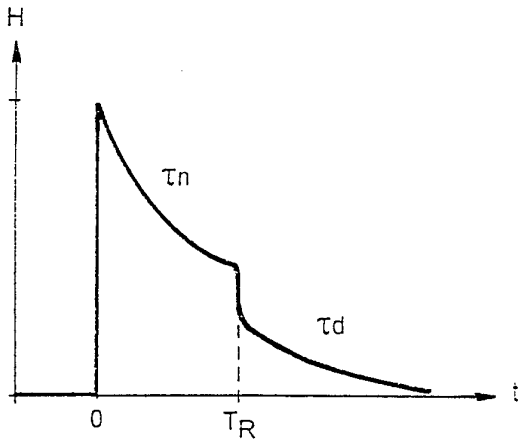



FIG. 6B

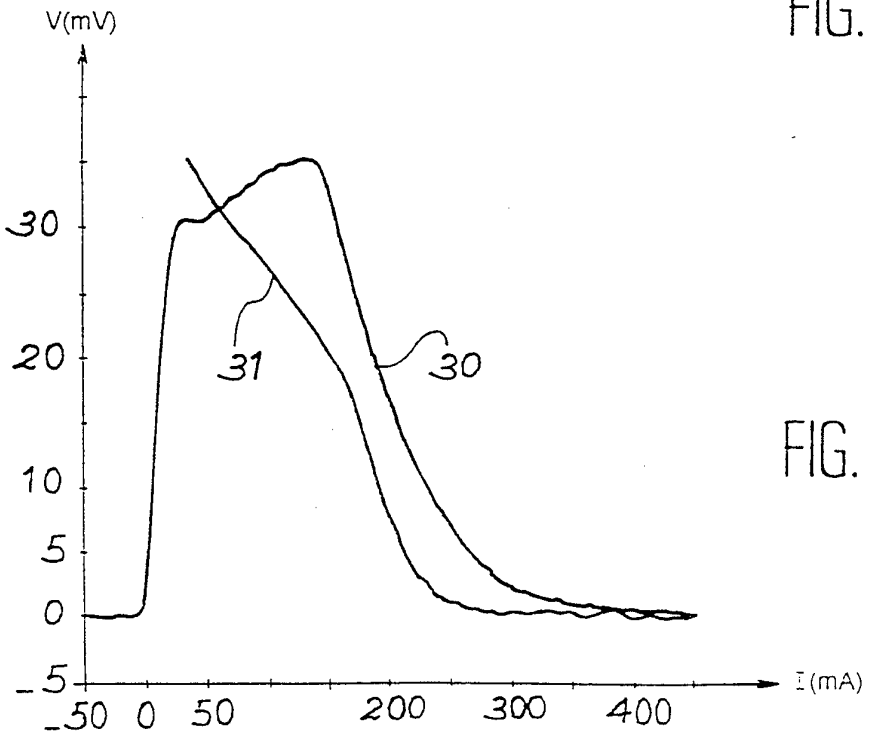



FIG. 6C

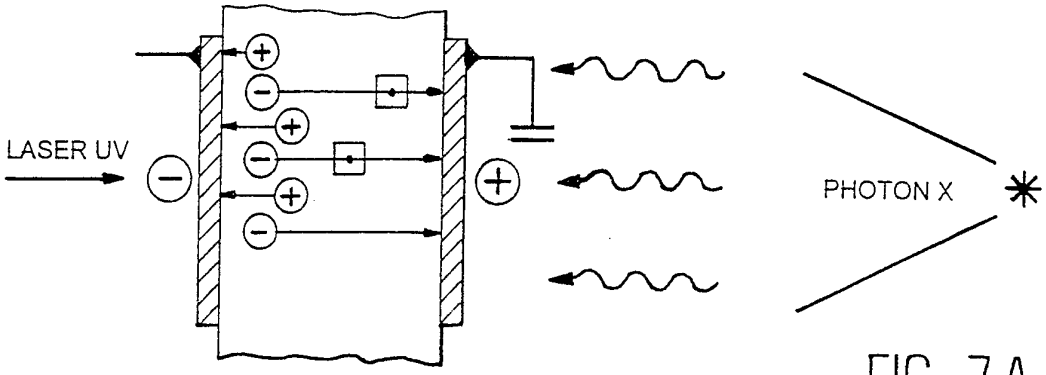



FIG. 7A

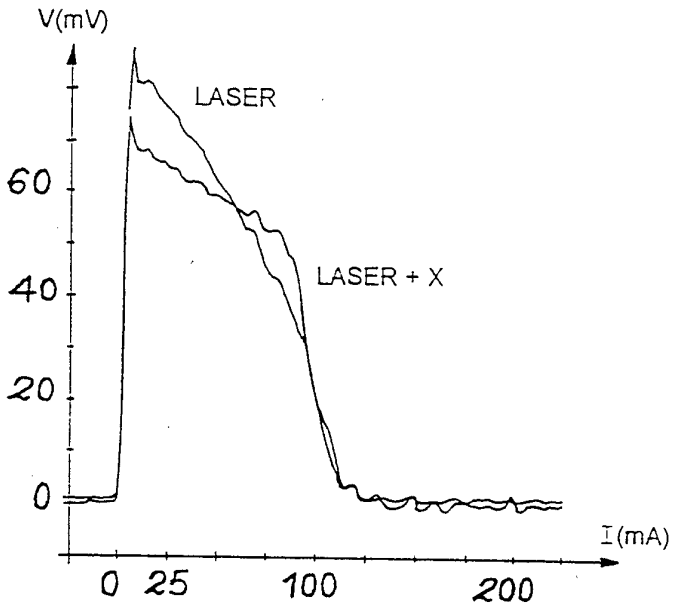



FIG. 7B

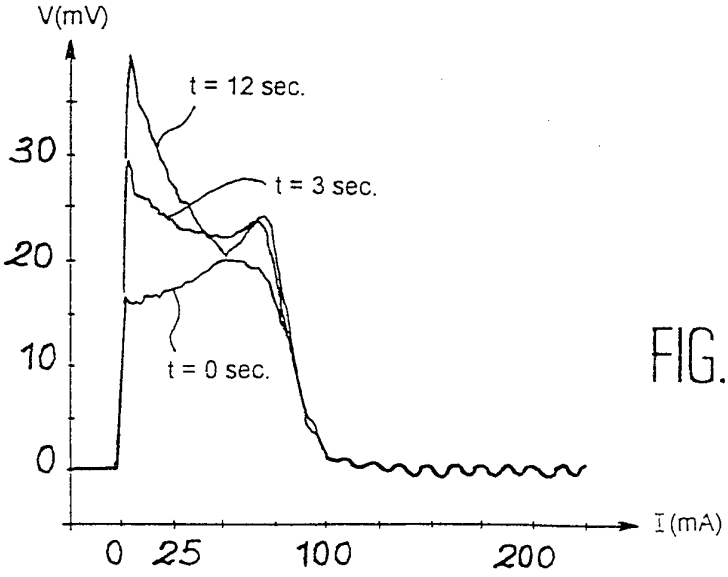



FIG. 7C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No
PCT/FR 96/01313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01L31/115

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 3 999 071 A (SIFFERT PAUL M ET AL) 21 December 1976<br>see column 4, line 65 - column 5, line 17<br>--- | 1-3 |
| X | GB 1 511 410 A (INST PHYS TVARDOTO TYALO) 17 May 1978<br>cited in the application<br>see claims<br>--- | 1-3 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 017, no. 570 (E-1448), 15 October 1993<br>& JP 05 167057 A (HAMAMATSU PHOTONICS KK), 2 July 1993,<br>see abstract<br>---<br>-/-- | 1-3 |

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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

1

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 20 November 1996 | 10. 12. 96 |

| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Lina, F |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCI/FR 96/01313

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | 22ND NUCLEAR SCIENCE SYMPOSIUM AND 7TH NUCLEAR POWER SYSTEMS SYMPOSIUM, SAN FRANCISCO, CA, USA, 19-21 NOV. 1975, vol. ns-23, no. 1, ISSN 0018-9499, IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE, FEB. 1976, USA, pages 159-170, XP002002832 SIFFERT P ET AL: "Polarization in cadmium telluride nuclear radiation detectors" cited in the application see the whole document --- | 1 |
| A | NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION A (ACCELERATORS, SPECTROMETERS, DETECTORS AND ASSOCIATED EQUIPMENT), 1 NOV. 1989, NETHERLANDS, vol. A283, no. 2, ISSN 0168-9002, pages 243-248, XP002002833 SAMIMI M ET AL: "Structural defects in high resistivity cadmium telluride" cited in the application see the whole document --- | 1 |
| A | NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS, 15 OCT. 1980, NETHERLANDS, vol. 176, no. 3, ISSN 0029-554X, pages 499-502, XP002002834 HAGE-ALI M ET AL: "Polarization-free semi-insulating chlorine doped cadmium telluride" cited in the application see the whole document --- | 1 |
| A | SEVENTH INTERNATIONAL WORKSHOP ON ROOM TEMPERATURE SEMICONDUCTOR X- AND GAMMA-RAY DETECTORS AND ASSOCIATED ELECTRONICS, RAVELLO, ITALY, 23-28 SEPT. 1991, vol. A322, no. 3, ISSN 0168-9002, NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION A (ACCELERATORS, SPECTROMETERS, DETECTORS AND ASSOCIATED EQUIPMENT), 15 NOV. 1992, NETHERLANDS, pages 341-351, XP002002835 CUZIN M: "CdTe in photoconductive applications. Fast detector for metrology and X-ray imaging" cited in the application see the whole document --- | 1 |
| | -/-- | |

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCI/FR 96/01313

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | GAMMA-RAY DETECTOR PHYSICS AND APPLICATIONS, SAN DIEGO, CA, USA, 29 JULY 1994, vol. 2305, ISSN 0277-786X, PROCEEDINGS OF THE SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, 1994, USA, pages 98-109, XP002002836 SIFFERT P: "Cadmium telluride and related materials as X- and gamma-ray detectors: a review of recent progress" cited in the application see the whole document --- | 1 |
| X,P | WO 96 05521 A (HELFGOTT & KARAS P C ;URIGAL TECHNOLOGIES LTD (IL); EL HANANY URI) 22 February 1996 see claims ----- | 1-3 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In' ional Application No
PCT/FR 96/01313

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| US-A-3999071 | 21-12-76 | NONE | |
| GB-A-1511410 | 17-05-78 | CA-A- 1080372 | 24-06-80 |
| | | FR-A- 2337435 | 29-07-77 |
| | | JP-A- 52092577 | 04-08-77 |
| WO-A-9605521 | 22-02-96 | AU-A- 3404395 | 07-03-96 |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der[illegible]e Internationale No
PCT/FR 96/01313

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 H01L31/115

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|---|---|---|
| X | US 3 999 071 A (SIFFERT PAUL M ET AL) 21 Décembre 1976<br>voir colonne 4, ligne 65 - colonne 5, ligne 17<br>--- | 1-3 |
| X | GB 1 511 410 A (INST PHYS TVARDOTO TYALO) 17 Mai 1978<br>cité dans la demande<br>voir revendications<br>--- | 1-3 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 017, no. 570 (E-1448), 15 Octobre 1993<br>& JP 05 167057 A (HAMAMATSU PHOTONICS KK), 2 Juillet 1993,<br>voir abrégé<br>---<br>-/-- | 1-3 |

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

1

| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale |
|---|---|
| 20 Novembre 1996 | 10. 12. 96 |

| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale | Fonctionnaire autorisé |
|---|---|
| Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Lina, F |

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der : Internationale No
PCT/FR 96/01313

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|---|---|---|
| A | 22ND NUCLEAR SCIENCE SYMPOSIUM AND 7TH NUCLEAR POWER SYSTEMS SYMPOSIUM, SAN FRANCISCO, CA, USA, 19-21 NOV. 1975, vol. ns-23, no. 1, ISSN 0018-9499, IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE, FEB. 1976, USA, pages 159-170, XP002002832 SIFFERT P ET AL: "Polarization in cadmium telluride nuclear radiation detectors" cité dans la demande voir le document en entier | 1 |
| A | NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION A (ACCELERATORS, SPECTROMETERS, DETECTORS AND ASSOCIATED EQUIPMENT), 1 NOV. 1989, NETHERLANDS, vol. A283, no. 2, ISSN 0168-9002, pages 243-248, XP002002833 SAMIMI M ET AL: "Structural defects in high resistivity cadmium telluride" cité dans la demande voir le document en entier | 1 |
| A | NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS, 15 OCT. 1980, NETHERLANDS, vol. 176, no. 3, ISSN 0029-554X, pages 499-502, XP002002834 HAGE-ALI M ET AL: "Polarization-free semi-insulating chlorine doped cadmium telluride" cité dans la demande voir le document en entier | 1 |
| A | SEVENTH INTERNATIONAL WORKSHOP ON ROOM TEMPERATURE SEMICONDUCTOR X- AND GAMMA-RAY DETECTORS AND ASSOCIATED ELECTRONICS, RAVELLO, ITALY, 23-28 SEPT. 1991, vol. A322, no. 3, ISSN 0168-9002, NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION A (ACCELERATORS, SPECTROMETERS, DETECTORS AND ASSOCIATED EQUIPMENT), 15 NOV. 1992, NETHERLANDS, pages 341-351, XP002002835 CUZIN M: "CdTe in photoconductive applications. Fast detector for metrology and X-ray imaging" cité dans la demande voir le document en entier | 1 |

-/--

1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De 'e Internationale No
PCT/FR 96/01313

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|---|---|---|
| A | GAMMA-RAY DETECTOR PHYSICS AND APPLICATIONS, SAN DIEGO, CA, USA, 29 JULY 1994, vol. 2305, ISSN 0277-786X, PROCEEDINGS OF THE SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, 1994, USA, pages 98-109, XP002002836 SIFFERT P: "Cadmium telluride and related materials as X- and gamma-ray detectors: a review of recent progress" cité dans la demande voir le document en entier --- | 1 |
| X,P | WO 96 05521 A (HELFGOTT & KARAS P C ;URIGAL TECHNOLOGIES LTD (IL); EL HANANY URI) 22 Février 1996 voir revendications ----- | 1-3 |

1

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au.. .iembres de familles de brevets

Der : Internationale No
PCT/FR 96/01313

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|---|---|
| US-A-3999071 | 21-12-76 | AUCUN | |
| GB-A-1511410 | 17-05-78 | CA-A- 1080372 | 24-06-80 |
| | | FR-A- 2337435 | 29-07-77 |
| | | JP-A- 52092577 | 04-08-77 |
| WO-A-9605521 | 22-02-96 | AU-A- 3404395 | 07-03-96 |