

Direktes Wachstum von CdTe-Sensorschichten auf einer CMOS-basierten Ausleseelektronik



INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
Sebastian Schütt
aus Freiburg im Breisgau

2017

Vorsitzender des Promotionsausschusses:

Prof. Dr. Stefan Weber

Dekan:

Prof. Dr. Manfred Jung

Referent:

Prof. Dr. Harald Hillebrecht

Koreferent:

Prof. Dr. Michael Fiederle

Datum der mündlichen Prüfung:

5. Juli 2017

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung.....	iii
1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen der Strahlungsdetektion.....	4
2.1 Wechselwirkung von ionisierender Strahlung mit Materie	4
2.2 Ladungstransport	8
2.3 Kontaktbildung an Grenzflächen.....	10
2.3.1 Halbleiter-Metall Kontakt.....	11
2.3.2 Halbleiter-Halbleiter Kontakt	11
2.3.3 Oberflächen- und Grenzpotentiale	12
2.3.4 Schottky-Modell	13
2.3.5 Anderson-Modell.....	14
2.4 Stromtransport über Grenzflächen.....	15
2.5 Funktionsweise direktkonvertierender Halbleiterdetektoren	19
3. CdTe – Materialeigenschaften und Züchtungsmethoden.....	25
3.1 Materialeigenschaften	25
3.1.1 Kristallographische Eigenschaften	25
3.1.2 Physikalische Eigenschaften.....	26
3.1.3 Züchtungsrelevante Eigenschaften	27
3.2 Züchtungsmethoden	28
3.2.1 Volumenkristallzüchtung.....	29
3.2.2 Schichtwachstum	30
3.3 Kontaktierung.....	34
3.4 Kompensation und Dotierung	35
3.5 Polarisierung.....	37
4. Molekularstrahlepitaxie	39

4.1	Anlagenspezifische Grundlagen	39
4.2	Wachstumsmodi bei der Abscheidung dünner kristalliner Schichten.....	45
5.	Zusammenfassung der Grundlagen in Bezug auf die Direktabscheidung von CdTe	48
6.	Experimenteller Aufbau und Probenbeschreibung	50
6.1	Versuchsaufbau	50
6.2	Substrate.....	52
6.3	Präparation	55
7.	Züchtungsversuche mittels Molekularstrahlepitaxie	58
7.1	Wachstumsversuche auf Si-Blindsubstraten	60
7.2	Wachstumsversuche auf dem Medipix2	64
7.2.1	CdTe/Te/Sb ₂ Te ₃ -Struktur auf der gesamten Pixelmatrix.....	65
7.2.2	Te/CdTe/Te/Sb ₂ Te ₃ -Struktur auf der metallisierten Pixelmatrix.....	67
7.2.3	Te/CdTe/Te/Sb ₂ Te ₃ -Struktur auf freiliegenden Al-Pixelkontakten.....	72
8.	Charakterisierung und Detektormessungen	76
8.1	Untersuchung der Rückkontaktstruktur mittels PES.....	77
8.1.1	Bestimmung der Oberflächenkonzentrationen der Elemente mittels XPS.....	79
8.1.2	Untersuchung der Verbindungsbildung von Te im Rückkontakt.....	81
8.1.3	Bestimmung der Bandanpassung	82
8.2	Widerstand	86
8.3	Detektormessungen	88
8.3.1	Zählraten- und Dunkelstromverhalten in Abhängigkeit der Detektorspannung	88
8.3.2	Ladungsträgersammlung bei positiver und negativer Polarität	90
8.3.3	Abhängigkeit der Zählrate vom Röntgenphotonenfluss	93
8.3.4	Auflösungsvermögen.....	94
8.3.5	Bildgebung.....	97
9.	Zusammenfassung der Ergebnisse	99
10.	Schlussfolgerung und Ausblick	102
	Literatur- und Quellenverzeichnis.....	104
	Abbildungsverzeichnis.....	112
	Tabellenverzeichnis	118
	Danksagung	119

Eidesstattliche Erklärung

**Eidesstattliche Erklärung
gemäß § 8 Absatz 1 Satz 2 Nr. 7 der Promotionsordnung
der Universität Freiburg für die
Fakultät für Chemie und Pharmazie**

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Bestimmungen der Promotionsordnung der Fakultät für Chemie und Pharmazie sind mir bekannt. Insbesondere weiß ich, dass ich vor Aushändigung der Promotionsurkunde zur Führung des Dokortitels nicht berechtigt bin.

Ort, Datum

Unterschrift

1. Einleitung

Das Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) erhebt seit Anfang der neunziger Jahre Daten zur medizinischen Strahlenexposition der Bevölkerung durch ionisierende Strahlung und präsentiert deren Auswertung in den Jahresberichten über die „Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung“ [1]. In den Berichten werden die mittleren Werte der effektiven Dosis dargestellt, die sich in ihrer letzten Auswertung der 2016 veröffentlichten Version auf die Jahre 1996 bis 2012 beziehen und für das Jahr 2012 eine mittlere effektive Dosis von ca. 1,8 mSv pro Einwohner ermitteln. Ferner wird herausgestellt, dass die Häufigkeit der Röntgenuntersuchungen in Deutschland zwar rückläufig ist, spezielle Anwendungen wie Mammographie-Screenings und Computertomographie (CT) jedoch eine deutliche Zunahme verzeichnen. Für die kollektive effektive Dosis, die prozentual für einzelne Untersuchungsmethoden erfasst wurde, überwiegt der Anteil aus CT-Messungen mit 65 %. Mammographie-Screenings fallen mit 1 % zwar deutlich geringer aus, die effektive Dosis beträgt trotz der geringeren Röntgenenergien dennoch 0,5 mSv pro Screening-Untersuchung [1]. Die effektive Strahlendosis, der ein Patient während einer Untersuchung ausgesetzt ist, wird durch die benötigten Informationen bestimmt, die aus einer Messung gewonnen werden können. Die Effizienz und Sensitivität der Detektorsysteme ist dabei der entscheidendste Faktor, um den Informationsgehalt zu erhöhen und zusätzlich die benötigte Strahlendosis und Bestrahlungsdauer zu reduzieren.

Die Entwicklung von Detektionsmöglichkeiten hat seit der Entdeckung der Röntgenstrahlung 1895 durch Wilhelm Conrad Röntgen bedeutende Fortschritte gemacht und die anfangs von Röntgen verwendeten Fotoplatten wurden von fortschrittlicheren Detektoren verdrängt. In der heutigen Zeit werden in der Röntgendiagnostik zunehmend Bildspeicherfolien und Szintillationsdetektoren eingesetzt, welche die herkömmlichen Röntgenfilme ersetzen. Die Röntgenstrahlung wird dabei in mindestens zwei Konvertierungsschritte in ein Bild übersetzt, was jedoch mit einem Intensitäts- und Informationsverlust einhergeht.

Eine weitere Detektionsmöglichkeit bieten Detektoren, deren Sensorschicht aus einem Halbleitermaterial besteht. Diese sogenannten direktkonvertierenden Detektoren erzeugen bei der Absorption ionisierender Strahlung in ihrem Sensormaterial Ladungsträger, die von einer Ausleseelektronik direkt in Signale übersetzt und zur Bildgebung genutzt werden. Neben einer erhöhten Sensitivität der Detektorsysteme besteht ein großer Vorteil im Erhalt der energetischen Information der detektierten Strahlung. Während konventionelle Systeme ausschließlich die Intensität der gemessenen Strahlung darstellen, kann über die Anzahl der erzeugten Ladungsträger die im Sensor deponierte Energie der Strahlung ermittelt werden. Aus der Information über die Energie der absorbierten Strahlung kann eine Aussage über die Materialien des durchstrahlten Objekts getroffen werden, was als energieaufgelöste Messung bezeichnet wird. Die Herstellung der

Halbleiterdetektoren erfolgt zumeist über den Flip-Chip-Prozess, bei dem die metallisierte Halbleiterschicht über Lötkegeln mit einer Ausleseelektronik verbunden wird, weshalb dieser Detektortyp auch als Hybriddetektor bezeichnet wird.

Eine Einschränkung - bezogen auf die medizinische Röntgendiagnostik - erfährt die Anwendung direktkonvertierender Halbleiterdetektoren in der Größe der aktiven Fläche. Um orts aufgelöste Messungen durchführen zu können, sind die Ausleseelektroniken an ihrer Oberfläche mit einer äußerst feinen Pixelmatrix bestückt, was deren technische Komplexität deutlich erhöht. Im Fall des in dieser Arbeit verwendeten Medipix2 beträgt der Abstand zwischen den einzelnen Pixeln $55\ \mu\text{m}$ und resultiert in einer aktiven Fläche von $1,98\ \text{cm}^2$. Der Chip besitzt einseitig einen ca. $2 \times 1\ \text{mm}$ breiten Auslestreifen, der zur Kontaktierung benötigt wird und die theoretisch unendliche Ausdehnung der aktiven Fläche in einer Ebene verhindert. Zur Vergrößerung der aktiven Fläche gibt es einige Konzepte, von denen hier zwei auf dem Medipix basierende exemplarisch vorgestellt werden sollen.

- Die einzelnen Detektoren können mit ihren Seiten so exakt zueinander ausgerichtet werden, dass diese, in einer Linie oder im Rechteck angeordnet, eine aktive Fläche von bis zu $11,88\ \text{cm}^2$ aufweisen. Im Fall eines Hexa-Moduls besteht der gesamte Detektor aus sechs Ausleseelektroniken und einem einzigen Halbleitersensor [2].
- Bis zu 100 Detektoren werden in 10×10 Reihen angeordnet und überlappen mit leichter Verkipfung im Bereich der Auslestreifen, gleich einer Dachziegellagerung. Dies resultiert in aktiven Flächen von bis zu $204,5\ \text{cm}^2$ [3].

Eines der wichtigsten Kriterien für die Absorption hochenergetischer Strahlung ist eine hohe mittlere Ordnungszahl \bar{Z} , weshalb die verwendeten Halbleiter auch als *high Z*-Materialien bezeichnet werden. Unter den Halbleitermaterialien, die für den Einsatz als Sensormaterial infrage kommen, hat sich neben Si und GaAs vor allem CdTe und (Cd,Zn)Te als geeignetes Material hervorgetan. Seit Jenny und Bube 1954 die Möglichkeit beider Dotierungen aufzeigten [4] und Akutagawa und Zanio 1969 die Sensitivität von CdTe für ionisierende Strahlung postulierten [5], ist CdTe zunehmend Gegenstand der Forschung im Bereich der Photovoltaik und Strahlungsabsorption. Es erfüllt eine Reihe der Anforderungen, die an ein direktkonvertierendes Halbleitermaterial gestellt werden und besitzt neben einer hohen mittleren Ordnungszahl von $\bar{Z} = 50$ eine Bandlücke von $E_g \approx 1,5\ \text{eV}$, was einen Betrieb der Detektoren bei Raumtemperatur ermöglicht. Weitere physikalische Parameter, welche die Erzeugung und den Transport der Ladungsträger beeinflussen, wie beispielsweise eine niedrige Bildungsenergie für Elektron-Loch-Paare und eine gute Beweglichkeit der Ladungsträger, machen CdTe zu einem attraktiven Material für die Strahlungsabsorption. Forschungsschwerpunkte liegen bei CdTe hauptsächlich im Bereich der Züchtung. Die strukturelle Qualität von Volumenkristallen wird von Tellureinschlüssen und Zwillingsbildung vermindert und weist gerade bei großen Kristallradien eine erhöhte Versetzungsdichte auf.

Ansätze zur Vermeidung der beschriebenen Phänomene bei der Volumenkristallzüchtung und zur Erzielung größerer Flächen liegen in der Züchtung von dicken einkristallinen oder polykristallinen Schichten. Bei der Züchtung von einkristallinen Schichten mit Verfahren der physikalischen und chemischen Gasphasenabscheidung wird ein einkristallines Substrat benötigt, welches bei der späteren Herstellung von Hybriddetektoren als zusätzliche Absorptionsschicht die Effizienz der Systeme verringert. Yasuda, Niraula et al. [6] haben bei der Züchtung dicker einkristalliner CdTe-Schichten mit der metall-organischen chemischen Gasphasenabscheidung auf die Verwendung einer

Ausleseelektronik verzichtet. Die Pixellierung der Schicht konnte durch Sägeschnitte erreicht werden und führte zur Herstellung eines Detektors mit 8×8 Pixeln und einer Pixelgröße von $1,25 \text{ mm}^2$. Die Direktabscheidung polykristalliner CdTe-Schichten mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) auf die Medipix2-Ausleseelektronik wurde bereits von Sorgenfrei [7] untersucht und resultierte in einem Detektor, der es erlaubte radiographische Messungen an einer Teststruktur durchzuführen.

In dieser Arbeit soll der Ansatz von Sorgenfrei fortgeführt werden, wobei sich bei der Rückkontaktbildung an Erkenntnissen aus der Herstellung von polykristallinen Dünnschichtsolarzellen orientiert und die Schichtdicke auf $25 \text{ }\mu\text{m}$ begrenzt wird. Die Züchtung mittels MBE ermöglicht zudem die Abscheidung der gesamten Schichtstruktur in einem Prozess.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

- Kapitel 2 beschreibt die Grundlagen der Strahlungsabsorption und geht dabei auf die Wechselwirkung von ionisierender Strahlung mit Materie und die Erzeugung von Ladungsträgern ein. Zudem wird der Transport der Ladungsträger im Volumen und entlang von Grenzflächen diskutiert sowie die auftretenden Kontakte zwischen Halbleitermaterialien und Metallen erläutert. Abschließend wird die Funktionsweise von direktkonvertierenden, photonenzählenden Detektoren erklärt.
- Kapitel 3 gibt einen detaillierten Einblick in das Materialsystem von CdTe. Dabei werden neben Materialeigenschaften und Züchtungsmethoden Materialien zur Kontaktbildung vorgestellt. Des Weiteren wird auf Mechanismen der Kompensation über gezielte Dotierung und Defektniveaus in der Bandlücke eingegangen.
- Kapitel 4 beschäftigt sich mit der verwendeten Züchtungsmethode der Molekularstrahlepitaxie und gibt einen Überblick zu auftretenden Wachstumsmodi.
- In Kapitel 5 werden die Grundlagen im Bezug auf die Direktabscheidung zusammengefasst.
- Der experimentelle Aufbau, die Substrate und deren Präparation werden in Kapitel 6 beschrieben.
- Eine ausführliche Vorstellung der Züchtungsexperimente unterschiedlicher Schichtstrukturen und deren Ergebnisse erfolgt in Kapitel 7.
- Kapitel 8 präsentiert die Ergebnisse aus elektrischen Messungen und Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie an Schichtstrukturen auf Blindsubstraten und einem Detektor. Zusätzlich werden die ermittelten Detektoreigenschaften aus radiographischen Messungen diskutiert.
- Die Ergebnisse der Arbeit werden in Kapitel 9 zusammengefasst.
- In Kapitel 10 werden eine Schlussfolgerung gezogen und ein Ausblick gegeben.

2. Grundlagen der Strahlungsdetektion

Neben der zentralen Aufgabe der direkten Abscheidung des Halbleiters CdTe als Sensormaterial auf eine Ausselelektronik ist ein wesentlicher Bestandteil der Arbeit die Detektion von Röntgenstrahlung in einem photonenzählenden Hybriddetektor. Daher soll in diesem Kapitel auf die grundlegenden physikalischen Prozesse, die bei der Absorption ionisierender Strahlung in einem Halbleiter stattfinden, eingegangen werden (Kapitel 2.1). Außerdem werden der anschließende Ladungstransport (Kapitel 2.2) und Austausch über Grenzflächen näher betrachtet, die sich durch die erzeugten Ladungsträger aus der Strahlungsabsorption im Halbleiter und bei angelegten elektrischen Feldern einstellen (Kapitel 2.3, 2.4). Weiterhin wird in Kapitel 2.5 ein Einblick in die Funktionsweise photonenzählender Hybriddetektoren gegeben und für die Arbeit relevante Phänomene eingehender beschrieben. Die Grundlagen der Halbleiterphysik werden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher erläutert, sondern es wird auf die zahlreichen Lehr- und Fachbücher verwiesen [8–11].

2.1 Wechselwirkung von ionisierender Strahlung mit Materie

Für die Effizienz eines Strahlungsdetektors besitzt die Wahl des Halbleiter-Sensormaterials eine entscheidende Bedeutung. Da dessen Eigenschaften die Wechselwirkung zwischen Material und Strahlung entscheidend beeinflussen, werden die dabei auftretenden Phänomene in diesem Abschnitt ausführlich erläutert.

Trifft ionisierende Strahlung auf den Halbleitersensor, treten im Inneren elastische und inelastische Streuprozesse auf, durch welche die Energie der Strahlung teilweise oder komplett absorbiert wird. Bei diesen Prozessen wird ein Teil oder die gesamte Energie eines einfallenden Photons auf ein Elektron des absorbierenden Materials übertragen. Dabei kommt es zu den im Folgenden erläuterten Wechselwirkungen, die für den Nachweis von Röntgenstrahlung von besonderer Bedeutung sind: dem Photo-Effekt, dem Compton-Effekt, der Rayleigh-Streuung und der Paarbildung. Die Wahrscheinlichkeit der jeweils dominant auftretenden Wechselwirkung zwischen Photon und Elektron wird dabei von der Kernladungszahl Z des Materials und der Energie der Strahlung $E = h \cdot \nu$ bestimmt, wie in Abb. 2.1 dargestellt.

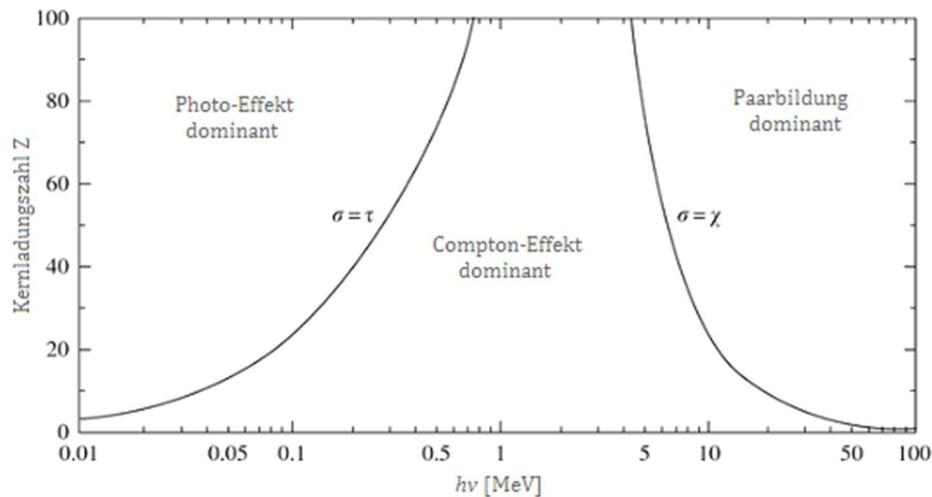


Abb. 2.1: Dominierende Zustandsbereiche der drei wichtigsten Wechselwirkungen von ionisierender Strahlung mit Materie in Abhängigkeit von Photonenenergie $h\nu$ und Kernladungszahl Z . Modifiziert nach [12].

- **Photo-Effekt**

Trifft ein Photon auf ein Hüllenelektron, wird seine gesamte Energie mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit übertragen. Übersteigt die Energie des Photons E_γ die Bindungsenergie des Elektrons E_B , wird dieses aus seiner Bindung herausgelöst und bewegt sich als freies Elektron mit der kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = E_\gamma - E_B \quad 2.1$$

durch das Material. Nach Knoll [13] ist der Wirkungsquerschnitt des Photo-Effekts, auch Photoabsorptionskoeffizient τ genannt, gegeben durch:

$$\tau \propto Z^{n^1} \cdot E_\gamma^{-3.5} \quad 2.2$$

Wie aus Abb. 2.1 zu entnehmen ist, spielt der Photo-Effekt bei Energien bis 100 keV eine dominierende Rolle und behält diese auch bei höheren Energien, sofern die Kernladungszahl des Absorbermaterials entsprechend hoch ist.

Beim Besetzen des in der Elektronenhülle hinterlassenen unbesetzten Zustands treten zudem Fluoreszenz und der Auger-Effekt als Folgeeffekte auf. Im Fall der Fluoreszenz besetzt ein Elektron einer äußeren Schale diesen Zustand und sendet dabei die Energiedifferenz beider Schalen in Form eines Fluoreszenzphotons aus. Beim Auger-Effekt hingegen findet die Übertragung der freiwerdenden Energie auf ein äußeres Hüllenelektron statt. Dieser Effekt ist daher als nichtstrahlender Prozess gekennzeichnet.

Über den Photo-Effekt lässt sich weiterhin die Wahrscheinlichkeit P berechnen, mit der ein Photon der Energie E_γ ein Material der Dicke d durchquert:

$$P = e^{-\tau d} \quad 2.3$$

¹ Für den medizinischen relevanten Bereich (10 keV – 120 keV) liegt n zwischen 4 und 5 [14].

- **Compton-Effekt**

Bei diesem Effekt handelt es sich um die inelastische, inkohärente Streuung eines einfallenden Photons an einem quasifreien Elektron. Ein Teil der Energie des Photons wird von dem Elektron absorbiert und das Photon um den Streuwinkel θ abgelenkt. Es bewegt sich mit der Energie

$$E_{\gamma^*} = \frac{E_{\gamma}}{1 + \frac{E_{\gamma}}{m_0 c^2} (1 - \cos\theta)} \quad 2.4$$

weiter durch den Kristall und ist abhängig von θ [13]. m_0 bezeichnet hierbei die Ruhemasse des Elektrons (511 keV) und c die Lichtgeschwindigkeit ($\approx 3 \times 10^8$ m/s). Das Elektron übernimmt die Differenz der Energie des Photons vor und nach der Streuung

$$E_{\text{Differenz}} = E_{\gamma} - E_{\gamma^*} \quad 2.5$$

und bewegt sich relativ zum Photonenimpuls mit dem Winkel θ vom Ort der Wechselwirkung weg. Nach Demtröder [11] ergibt sich der Zusammenhang der Kernladungszahl und der Energie über den Wechselwirkungsquerschnitt des Compton-Effekts σ

$$\sigma \propto \frac{Z}{E_{\gamma}} \quad 2.6$$

Hieraus ist ersichtlich, dass der Compton-Effekt erst ab höheren Energien zum dominant auftretenden Prozess wird (Abb. 2.1).

- **Paarbildung**

Für hohe Photonenenergien von mehreren MeV, welche die doppelte Ruheenergie (511 keV) eines Elektrons ($2 \cdot m_0 \cdot c^2$) übersteigen, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Paarbildung. Diese ist jedoch weit oberhalb des in der Röntgendiagnostik verwendeten Energiebereichs. Hierbei zerfällt das Photon im elektrischen Feld eines Atomkerns und es wird ein sogenanntes Elektron-Positron-Paar gebildet. Dieses besitzt eine begrenzte Lebensdauer und entsendet bei seiner Annihilation zwei 511 keV Photonen in entgegengesetzter Richtung [15]. Die Wahrscheinlichkeit κ für das Auftreten von Paarbildung ist nach [14] etwa proportional zu Z^2 .

Neben den drei beschriebenen Effekten gibt es weitere Phänomene, die bei Wechselwirkungen zwischen ionisierender Strahlung und Materie stattfinden können. Für das Verständnis wird im weiteren Verlauf zusätzlich der Effekt der Rayleigh-Streuung erläutert.

Wird ein einfallendes Photon an der Elektronenhülle von Atomen oder Molekülen kohärent elastisch gestreut, wird dies als Rayleigh-Streuung [16] mit der Wechselwirkungswahrscheinlichkeit α bezeichnet. Dadurch ändert sich der Winkel der Photonenbahn, ohne dass ein nennenswerter Energieübertrag auf ein Hüllennatom stattfindet [14]. Dieser Vorgang führt zu einer Erhöhung der Streustrahlung, trägt jedoch nicht zur Absorption bei.

Im Allgemeinen werden die beschriebenen Prozesse der Wechselwirkung von ionisierender Strahlung mit Materie unter dem linearen Absorptionskoeffizienten μ zusammengefasst:

$$\mu = \underbrace{\tau}_{\text{Photoeffekt}} + \underbrace{\sigma}_{\text{Comptoneffekt}} + \underbrace{\kappa}_{\text{Paarbildung}} + \underbrace{\alpha}_{\text{Rayleigh}} \quad 2.7$$

Der Absorptionskoeffizient ist eine materialabhängige Eigenschaft, weshalb häufig der Massenschwächungskoeffizient μ/ρ verwendet wird um zu berücksichtigen, dass Materialien spezifische Dichten besitzen. In Abb. 2.2 ist der Einfluss der einzelnen Prozesse auf die Absorption für CdTe in Abhängigkeit zur Photonenenergie aufgetragen und stellt heraus, dass der Photo-Effekt im energetisch relevanten Bereich der dominierende Effekt ist.

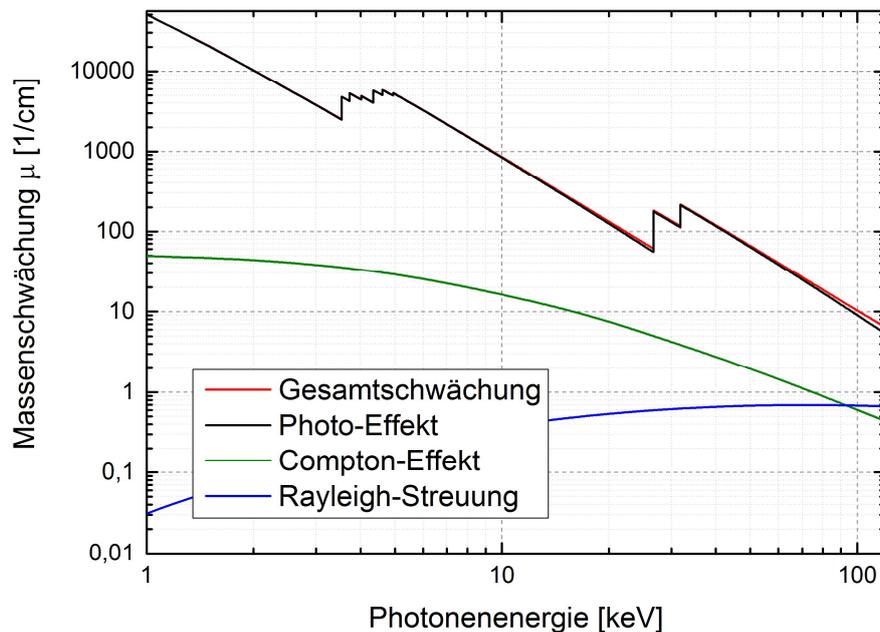


Abb. 2.2: Einfluss der beschriebenen Effekte auf die Absorption in CdTe für Photonenenergien bis 110 keV, basierend auf NIST-Daten [17]. Die Sprünge in der Photo-Effekt-Wahrscheinlichkeit entsprechen den Fluoreszenzenergien der K- und L-Schalen von Cd und Te.

Um eine Aussage über das Absorptionsvermögen bzw. -effizienz eines bestimmten Materials treffen zu können, wird die Schwächung bzw. Absorption der Intensität der Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von der Materialdicke d nach dem Lambert-Beerschen Gesetz berechnet [15]:

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-\mu d} \quad 2.8$$

Wobei I_0 der ursprünglichen und $I(d)$ der geschwächten Intensität nach durchstrahlen eines Materials der Dicke d entsprechen. Eine grobe Übersicht der Absorptionseffizienz gängiger Halbleitermaterialien, die als Sensorschichten in Halbleiterdetektoren eingesetzt werden, ist für Photonenenergien bis 100 keV und Dicken von 500 μm in Abb. 2.3 dargestellt.

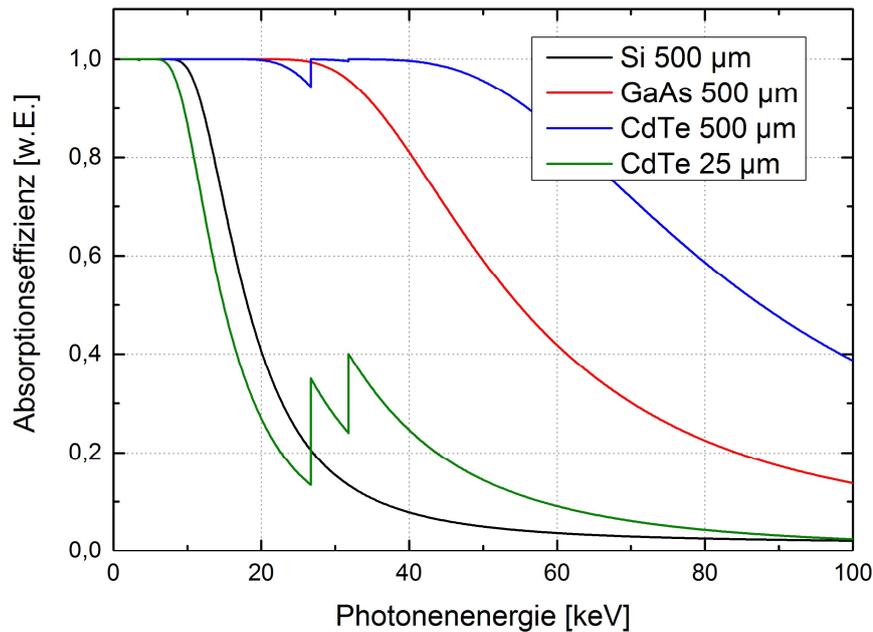


Abb. 2.3: Absorptionseffizienz von Si, GaAs und CdTe mit 500 μm Dicke. Zusätzlich ist für CdTe die Effizienz bei 25 μm aufgetragen, was der Schichtdicke von Sensorschichten dieser Arbeit entspricht. Erneut sind die Fluoreszenzenergien von CdTe deutlich sichtbar. Daten aus [17].

Aus den beschriebenen Zusammenhängen lässt sich im Bezug auf das Absorptionsverhalten eines Halbleiters erkennen, dass die Ordnungszahl und die Schichtdicke entsprechend der Strahlungsenergie gewählt werden müssen und der Photo-Effekt bei der Absorption dominiert.

2.2 Ladungstransport

Entstehen freie Ladungsträger in einem Halbleitersensor, wie im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, müssen diese bewegt und aus dem Sensor extrahiert werden um ein Signal in der Ausleseelektronik zu erzeugen. Die Bewegung der Ladungsträger erfolgt entlang der Bänder des Halbleiters und wird durch elektrische Felder und Konzentrationsunterschiede von Elektronen und Löchern hervorgerufen. Konzentrationsunterschiede resultieren dabei in einem Diffusionsstrom, welcher dem Konzentrationsgradienten entgegen wirkt, der Einfluss elektrischer Felder bedingt einen Drift der freien Ladungsträger zu den jeweiligen Elektroden. Dies wird von extern angelegten elektrischen Feldern genutzt um den Drift der Ladungsträger gezielt in eine Richtung zu beeinflussen. Während diese Effekte vor allem im Volumen des Halbleiters ablaufen und im Wesentlichen von der Kristallstruktur des Halbleiters, eingebrachten Dotierstoffkonzentrationen und angelegten elektrischen Feldern abhängig sind, gestalten sich Übergänge zwischen zwei unterschiedlichen Materialien weitaus komplexer. Dies trifft auch auf die Schichtstrukturen zu, die in dieser Arbeit gezüchtet wurden und soll daher im Detail erläutert werden. Eine ausführliche Beschreibung der Kontaktbildung findet sich in [18] und [19].

Der Ladungstransport in einem Halbleiter durch Drift und Diffusion findet über freie Ladungsträger statt. Für die Beschreibung des Transports sind dabei vor allem die Mobilität μ der Ladungsträger und der spezifische Widerstand ρ des Halbleiters von entscheidender Bedeutung.

Freie Ladungsträger können sowohl in das Leitungsband angeregte, negativ geladene Elektronen sein, die sich in allen Raumrichtungen frei im Kristallgitter bewegen, als auch die verbliebenen positiv geladenen Leerstellen im Valenzband, die als Quasi-Teilchen aufgefasst und als Löcher bezeichnet werden. Ob ein Elektron einen bestimmten energetischen Zustand im Leitungs- oder Valenzband einnimmt, ergibt sich in Abhängigkeit der Energie aus der Wahrscheinlichkeit $F(E)$. Diese ist durch die Fermi-Dirac Verteilung definiert und kann wie folgt berechnet werden [8]:

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}} \quad 2.9$$

Hierbei entspricht k_B der Boltzmannkonstante, T der absoluten Temperatur und E_F der Fermi-Energie, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, bei der die Besetzung eines Zustandes genau 0,5 beträgt. Die Ladungsträgerdichte $n(E)$ in einem Halbleiter ergibt sich aus dem Produkt der Zustandsdichte $N(E)$ und der Fermi-Verteilung $F(E)$.

$$n(E) = N(E) \cdot F(E) \quad 2.10$$

Freie Elektronen in einem Halbleiter besitzen eine temperaturabhängige kinetische Energie,

$$\frac{1}{2} m_n v_{th}^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad 2.11$$

mit der sie sich mit der thermischen Geschwindigkeit v_{th} und der effektiven Masse m_n durch das Kristallgitter bewegen. Im Laufe ihrer Bewegung streuen sie an Gitteratomen, Defekten und anderen Streuzentren, weshalb die Bewegungen durch die mittlere freie Weglänge und die mittlere freie Zeit τ_c zwischen zwei Kollisionen beschrieben wird.

- **Mobilität**

Ein angelegtes elektrisches Feld ε erhöht die Geschwindigkeit der Elektronen um einen Betrag, der als Driftgeschwindigkeit v_n bezeichnet wird, und beeinflusst zudem die Richtung der Bewegung. Dies wird in Gleichung 2.12 dargestellt, wobei q die Elementarladung und τ_c die oben genannte mittlere freie Zeit angibt.

$$v_n = - \left(\frac{q \tau_c}{m_n} \right) \varepsilon \quad 2.12$$

Der Proportionalitätsfaktor ist eine entscheidende Größe für den Transport von Ladungsträgern und wird als Elektronenmobilität μ_n bezeichnet. Er beschreibt, wie stark die Bewegung von Ladungsträgern in einem Halbleiter von einem elektrischen Feld beeinflusst wird. Äquivalent kann dies nach [8] für die Mobilität von Löchern μ_p formuliert werden.

$$\mu_{n/p} = \frac{q \tau_c}{m_{n/p}} \quad 2.13$$

Das Produkt aus Ladungsträgerbeweglichkeit und -lebensdauer wird als $\mu\tau$ -Produkt bezeichnet und ist ein Merkmal für die Qualität eines Halbleitermaterials.

- **Widerstand**

Wenn Ladungsträger über ein elektrisches Feld in einem Halbleiter bewegt werden, bilden diese einen Strom aus, der als Driftstrom j_{drift} bezeichnet wird. Dieser setzt sich anteilig aus dem Strom der Elektronen und Löcher zusammen und kann in Abhängigkeit des elektrischen Felds und der Ladungsträgerdichte n bzw. p als

$$j_{\text{drift}} = j_n + j_p = (qn\mu_n + qp\mu_p)\varepsilon \quad 2.14$$

berechnet werden. Daraus ergibt sich die spezifische Leitfähigkeit σ bzw. der spezifische Widerstand ρ eines Halbleiters mit

$$\sigma \equiv \frac{1}{\rho} = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad 2.15$$

Aus Gleichung 2.15 ist ersichtlich, dass die spezifische Leitfähigkeit von der Ladungsträgerdichte der Elektronen und Löcher (n bzw. p) abhängt und bei intrinsischen Halbleitern ein Minimum in der Bandlückenmitte erreicht. Entsprechend erreicht der spezifische Widerstand dort ein Maximum.

2.3 Kontaktbildung an Grenzflächen

Wird zwischen zwei Materialien unterschiedlicher Bandlücke ein Kontakt hergestellt, entsteht an der Grenzfläche eine Banddiskontinuität der Bänder, die zur Entstehung von Barrieren führt. Dabei fließen in Folge des Ladungsausgleichs Ladungsträger über die Grenzfläche, bis sich die beiden Fermi-Niveaus angeglichen haben und ein Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts einstellt. Dies führt zu Verarmungs- und Anreicherungsbereichen an der Grenzfläche, durch die eine Raumladungszone ausgebildet wird und ein elektrisches Potential entsteht. Zusätzlich kommt es bei der Bildung von Barrieren in der Nähe der Grenzfläche zu einer Verbiegung der Bänder, was jedoch nicht zwingend gegeben ist.

Über die Umformung der Poisson-Gleichung mittels der Schottky-Näherung kann über die Diffusionsspannung V_d die Breite der Raumladungszone W berechnet werden.

$$W = \sqrt{\frac{2 * \varepsilon \varepsilon_0 * V_d}{q * N_D}} \quad 2.16$$

ε entspricht dabei der Dielektrizitätskonstante des Halbleiters, ε_0 der Dielektrizitätskonstante im Vakuum und N_D der Dotierstoffkonzentration. Im Folgenden sollen diese Größen anhand von zwei Abbildungen verdeutlicht werden (Abb. 2.4).

2.3.1 Halbleiter-Metall Kontakt

Die Ausbildung einer Kontaktfläche mit Barriere zwischen einem Halbleiter und einem Metall wird als Schottky-Kontakt bezeichnet. Hierbei entsteht nach der Angleichung der Fermi-Niveaus eine Verbiegung der Bänder des Halbleiters und es bilden sich Barrieren für Elektronen und Löcher aus. Die Höhen dieser Barrieren sind als Abstand zwischen der Leitungs- bzw. Valenzbandkante und dem Fermi-Niveau definiert und werden ihrer Lage nach als $\Phi_{B,n}$ bzw. $\Phi_{B,p}$ bezeichnet. In der Summe entsprechen die Höhen beider Barrieren $\Phi_{B,n}$ und $\Phi_{B,p}$ der Bandlücke des Halbleiters E_g (Abb. 2.4):

$$\Phi_{B,n} + \Phi_{B,p} = E_g \quad 2.17$$

Während die Barrieren unabhängig von Dotierung und somit auch der Größe und Richtung der auftretenden Bandverbiegungen $eV_{d,n/p}$ sind, beeinflusst die Barrierenhöhe maßgeblich den Stromtransport über die Grenzfläche [18].

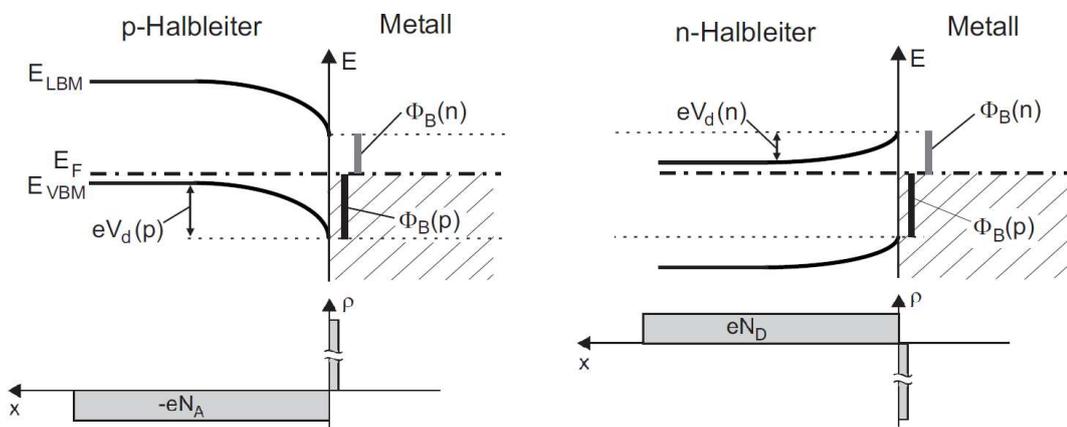


Abb. 2.4: Ausbildung einer Barriere für einen Halbleiter/Metall-Kontakt für beide Dotierungen (oben). Zusätzlich abgebildet sind die jeweiligen Zustandsdichten (unten). Modifiziert nach [18].

2.3.2 Halbleiter-Halbleiter Kontakt

Werden zwei unterschiedliche Halbleitermaterialien in Kontakt gebracht, entsteht ein Heteroübergang. Wie in Abb. 2.5 dargestellt, zeichnet sich die Barrierenhöhe des Leitungs- bzw. Valenzbands an der Grenzfläche durch vertikale „Sprünge“ der Bänder aus, die als Banddiskontinuitäten ΔE_{LB} bzw. ΔE_{VB} bezeichnet werden (engl. *band offset*). Die Beziehung zwischen Banddiskontinuitäten und den Bandlücken der beiden Materialien ergibt sich aus:

$$\Delta E_{LB} + \Delta E_{VB} = E_g(1) + E_g(2) \quad 2.18$$

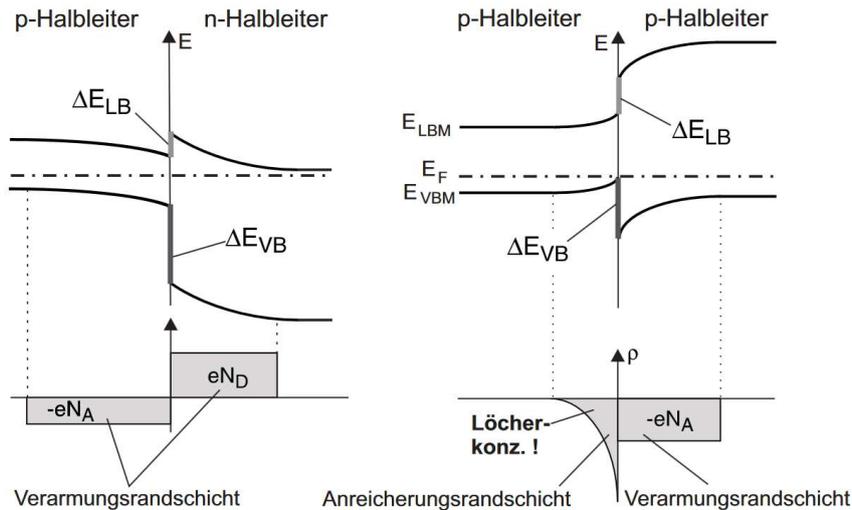


Abb. 2.5: Barrierenbildung und Ladungsträgerdichte an einem Heteroübergang zwischen Halbleitern gleicher und unterschiedlicher Dotierung [18].

Die Gesamthöhe der Barrieren ist auch hier unabhängig von der Dotierung. Im Fall eines Homokontakts, dem Kontakt von zwei identischen Halbleitermaterialien gleicher Bandlücke, bilden sich auch bei unterschiedlicher Dotierung keine Barrieren aus.

2.3.3 Oberflächen- und Grenzpotentiale

Im Folgenden werden zwei Modelle zur Vorhersage der eintretenden Bandverbiegungen erläutert. Beide Modelle basieren auf der Annahme der Elektronenaffinitätsregel. Diese besagt, dass beim Kontakt zweier Halbleitermaterialien die Vakuumniveaus angeglichen werden und diese den Verlauf der Bandanpassung definieren. Während sich das 1939 von Schottky [20] vorgestellte Modell auf den Kontakt zwischen Halbleiter und Metall bezieht, wurde die Bandanpassung von Halbleiter-Heterostrukturen 1962 von Anderson [21] in einem Modell abgehandelt. Für das Verständnis werden vorerst die wichtigen Größen definiert, mit denen die Lage der Energien in Banddiagrammen ausgedrückt wird. Diese sind zusammengefasst in Abb. 2.6 dargestellt.

Die Austrittsarbeit ϕ steht dabei für den Abstand zwischen Fermi-Niveau und Vakuumniveau. Im Gegensatz zu Metallen, bei denen die Austrittsarbeit eine Materialeigenschaft ist und nur von der Orientierung abhängt, ist die Lage des Fermi-Niveaus in der Bandlücke eines Halbleiters variabel (aufgrund von Dotierung, Bandverbiegungen, etc.). Daher ist es über die Austrittsarbeit nicht möglich, die Lage der Bandkanten im Bezug zum Vakuumniveau zu bestimmen. Um Aussagen über die Lage der Energien in einem Banddiagramm zu treffen, sind weitere Größen bedeutend, auf die eine Verschiebung des Fermi-Niveaus keinen Einfluss hat: Das Ionisationspotential I bzw. die Elektronenaffinität χ definiert den konstanten Abstand des Valenzbandmaximums bzw. des Leitungsbandminimums zum Vakuumniveau. Es ist jedoch anzumerken, dass Ionisationspotential und Elektronenaffinität keine festen Größen sind, sondern eine Abhängigkeit zur Oberflächenorientierung aufweisen können [19].

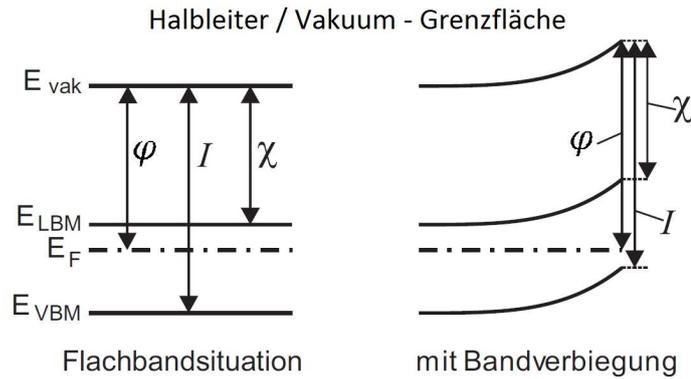


Abb. 2.6: Verdeutlichung der Größen in einem Halbleiter-Banddiagramm: Vakuumniveau E_{vak} , Leitungsbandminimum E_{LBM} , Fermi-Niveau E_F , Valenzbandmaximum E_{VBM} , Austrittsarbeit φ , Ionisationspotential I und Elektronenaffinität χ .
Modifiziert nach [19].

2.3.4 Schottky-Modell

Wie im vorherigen Abschnitt bereits erläutert, kommt es beim Kontakt von Halbleiter und Metall zu einer Bandverbiegung im Halbleiter. Dabei fließen Elektronen vom Material mit geringerer Bandlücke in das Material mit größerer Bandlücke. Die Bandverbiegung E_{Vd} ergibt sich aus dem Betrag der Differenz der Austrittsarbeiten des Halbleiters φ_{HL} und Metalls φ_M . Die Barrierenhöhe $\Phi_{B,n}$ bzw. $\Phi_{B,p}$ ist durch die Differenz zwischen Ionisationsenergie I bzw. Elektronenaffinität χ des Halbleiters und der Austrittsarbeit des Metalls gegeben (Abb. 2.7).

$$\Phi_{B,p} = I_{HL} - \varphi_M = I_{HL} - I_M \quad 2.19$$

$$\Phi_{B,n} = \varphi_M - \chi_{HL} = \chi_M - \chi_{HL} \quad 2.20$$

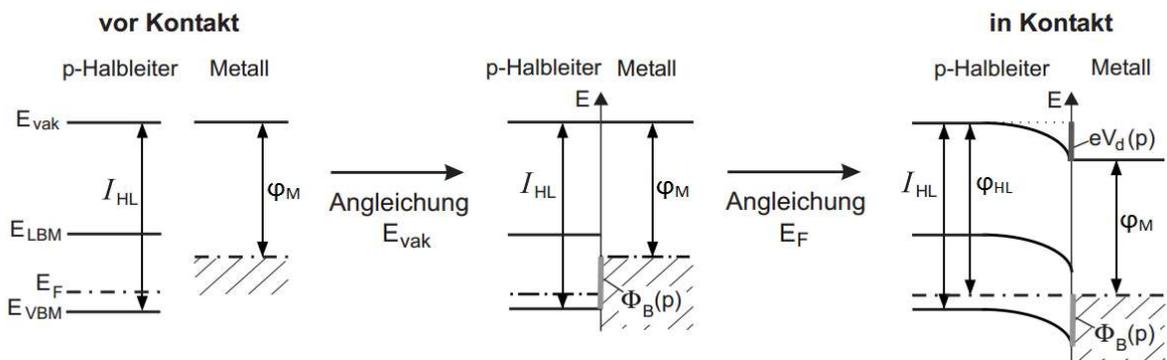


Abb. 2.7: Halbleiter-Metall-Kontakt. Vor dem Kontakt, und nach Angleichungen [19].

Nach obigen Gleichungen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Barrierenhöhe und der Austrittsarbeit des Metalls, wenn φ_M zwischen der Ionisierungsenergie I_{HL} und der Elektronenaffinität χ_{HL} des Halbleiters liegt. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 2.8 dargestellt, wobei dieser zur Abschätzung des Grenzflächenindex $|S|$ als Gerade mit der Steigung ± 1 angegeben wird.

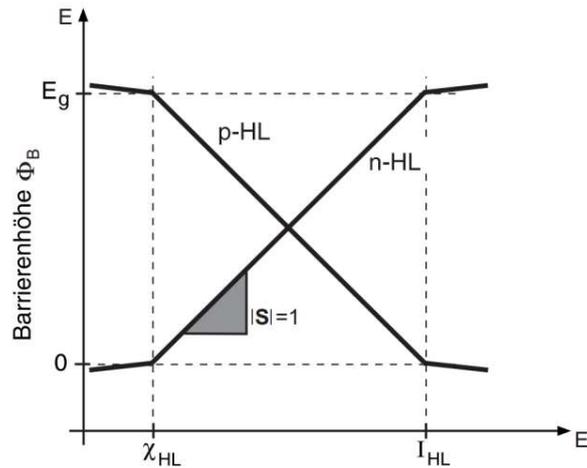


Abb. 2.8: Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit des Metalls und der Ionisierungsenergie nach dem Schottky-Modell [18].

Das Schottky-Modell eignet sich zu einer ersten Abschätzung der Barrierenhöhe, weist jedoch im Vergleich mit experimentell ermittelten Werten häufig große Diskrepanzen auf. Dem zugrunde liegt die im Modell verwendete Annahme, dass sowohl das Ionisationspotential als auch die Elektronenaffinität für einen gegebenen Halbleiter konstante Werte besitzen. Dies trifft auf die Volumeneigenschaften eines Halbleiters zu, variiert jedoch mit der Defektbildung an Grenzflächen. Außerdem sind beide Größen abhängig von der Kristallorientierung.

2.3.5 Anderson-Modell

Äquivalent zum Schottky-Modell bei Halbleiter-Metall-Kontakten wird für die Vorhersage der Banddiskontinuitäten in Halbleiter-Heterostrukturen das Anderson-Modell herangezogen. Dieses beruht ebenfalls auf der Elektronenaffinitätsregel und konstanten Größen für Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität. Zwischen zwei Halbleitern ergeben sich die Banddiskontinuitäten aus

$$\Delta E_{LB\ 1,2} = \chi_1 - \chi_2 \quad 2.21$$

für das Leitungsband und

$$\Delta E_{VB\ 1,2} = I_1 - I_2 \quad 2.22$$

für das Valenzband mit den entsprechenden Barrierenhöhen ΔE_{LB} bzw. ΔE_{VB} . In Abb. 2.9 werden die Bandanpassung und der Ladungsaustausch im Sinne des Anderson-Modells dargestellt.

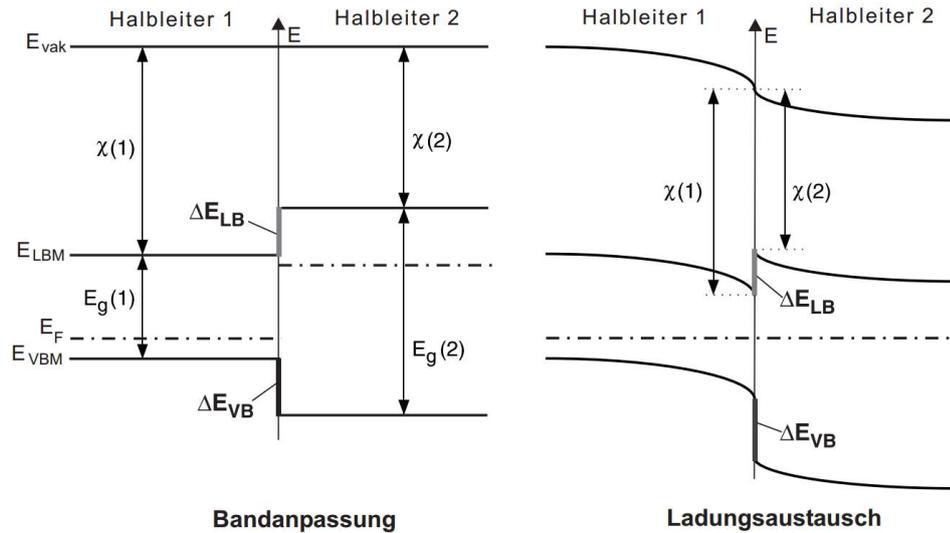


Abb. 2.9: Bandanpassung und Ladungsaustausch nach dem Anderson-Modell [18].

2.4 Stromtransport über Grenzflächen

In diesem Abschnitt sollen die einzelnen Mechanismen für den Stromtransport über Grenzflächen vorgestellt werden. Diese laufen meist parallel ab, wobei jeweils ein Mechanismus dominierend ist. Die für den Stromtransport verantwortlichen Mechanismen sind

1. Thermionische Emission über die Barriere
2. Tunneln durch die Barriere
3. Rekombination in der Raumladungszone
4. Minoritätsladungsträgerinjektion

Zur Veranschaulichung sind alle Mechanismen in Abb. 2.10 skizziert.

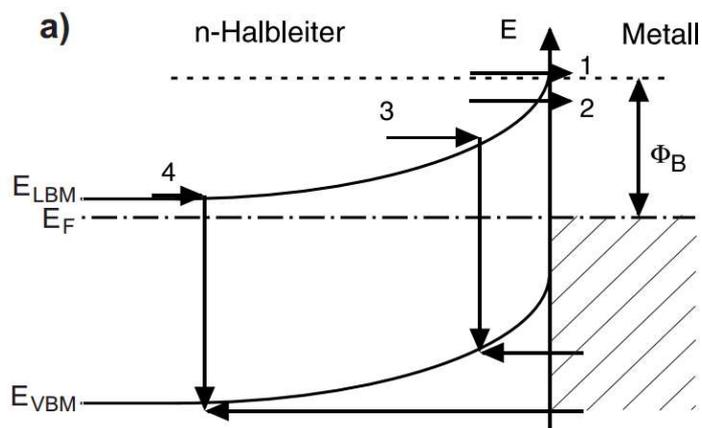


Abb. 2.10: Transportmechanismen an der Grenzfläche n-Halbleiter/Metall [18].

1. Thermionische Emission über die Barriere

Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich nach Angleichen der Fermi-Niveaus eine Barriere für den Transport von Ladungsträgern über die Grenzfläche ein, die in diesem Fall in beiden Richtungen dieselbe Höhe Φ_B besitzt.

$$\Phi_{B,M \rightarrow HL} = \Phi_{B,HL \rightarrow M} = \Phi_B \quad 2.23$$

Es besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron thermisch aktiviert wird und mit $E > E_F + \Phi$ genügend Energie besitzt, um die Barrierenhöhe zu überwinden. Über ein zusätzlich angelegtes Feld kann diese Wahrscheinlichkeit erhöht werden und somit ein geregelter Stromfluss über die Grenzfläche stattfinden. Beim Anlegen einer Spannung U verändert sich die Barrierenhöhe von Halbleiter zu Metall aufgrund der unterschiedlichen Stromdichten beim Übergang von Ladungsträgern (Gl. 2.24). In der entgegengesetzten Richtung, also beim Übergang von Metall zu Halbleiter, bleibt die Barrierenhöhe konstant (Gl. 2.25).

$$\Phi_{B,HL \rightarrow M} = \Phi_B - qU \quad 2.24$$

$$\Phi_{B,M \rightarrow HL} = \text{konst.} \equiv \Phi_B \quad 2.25$$

Die Gesamtstromdichte j_{ges} berechnet sich aus

$$j_{\text{ges}} = j_0 \cdot \left(\exp\left(\frac{qU}{2k_B T}\right) - 1 \right) \quad 2.26$$

mit der Sperrsättigungsstromdichte j_0

$$j_0 = A^* \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-\Phi_B}{k_B T}\right) \quad 2.27$$

wobei A^* der effektiven Richardsonkonstante entspricht und aus der Theorie des Richardson-Effekts für thermionische Emission von Elektronen entstammt [22].

2. Tunneln durch die Barriere

Ein weiterer Mechanismus für den Stromtransport über eine Grenzfläche besteht im quantenmechanischen Tunneln der Elektronen durch die Barriere. Ein wichtiger Faktor für die Wahrscheinlichkeit des Tunnelprozesses stellt die Barrierenbreite dar. Diese ist abhängig von der maximalen Bandverbiegung V_d sowie der Dotierstoffkonzentration N_D (Gl. 2.16), welche sich invers zur Barrierenbreite verhält. Die Wahrscheinlichkeit des Tunnelns steigt mit abnehmender Barrierenbreite. Abrupte Sprünge der Dotierstoffkonzentration an der Grenzfläche führen demnach zur Ausbildung einer starken Bandverbiegung mit einer dreieckigen Barriere, wie sie in Abb. 2.11 dargestellt ist. Zur Berechnung der Tunnelstromdichte j_{tu} wird zunächst die Tunnelwahrscheinlichkeit P_{tu} mit Hilfe der Wentzel-Kramer-Brillouin-Näherung (WKB Näherung) ermittelt.

$$P_{\text{tu}} = \exp\left(-2 \cdot \int_0^L \frac{\sqrt{2 \cdot m_n}}{\hbar} \cdot \sqrt{q\Phi_B \cdot \left(1 - \frac{x}{L}\right)} dx\right) \quad 2.28$$

L entspricht hierbei der Breite einer dreieckigen Barriere mit der Barrierenhöhe Φ_B am Ort der Barriere x . Mit $\int_0^L \sqrt{1 - x/L} dx = 2L/3$ ergibt sich die Tunnelwahrscheinlichkeit zu

$$P_{tu} = \exp\left(-\frac{4}{3} \cdot \frac{\sqrt{2qm_n}}{\hbar} \cdot \frac{\Phi_B^{2/3}}{\varepsilon}\right) \quad 2.29$$

Aus Gleichung 2.29 ist zu entnehmen, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit mit der Breite der Raumladungszone exponentiell abnimmt und ebenso durch hohe Barrierenhöhen und große effektive Massen verringert wird, wobei das elektrische Feld ε näherungsweise einem Plattenkondensator mit $\varepsilon = \Phi_B/L$ entspricht [18]. Die Tunnelstromdichte kann schließlich über

$$j_{tu} = q \cdot v_R \cdot p \cdot P_{tu} \quad 2.30$$

ausgedrückt werden. v_R beschreibt die Richardson-Geschwindigkeit und p die Löcherkonzentration an der Bandkante.

In Halbleiterbauteilen bilden sich an den Grenzflächen zudem häufig Defekte aus, wodurch aufgrund von Grenzflächenzuständen die Bandlücke verändert wird, was sich auf die Höhe der gebildeten Barriere auswirkt [23]. Tunnelkontakte werden meist hergestellt um Kontakte mit ohm'schen Verhalten zu realisieren, wenn dies angesichts der Barrierenhöhen zwischen den verwendeten Materialien nicht möglich ist, wie im Fall des in dieser Arbeit verwendeten Halbleiters CdTe. Die Herstellung dieser Kontaktstrukturen wird in Kapitel 3.3 ausführlicher beschrieben.

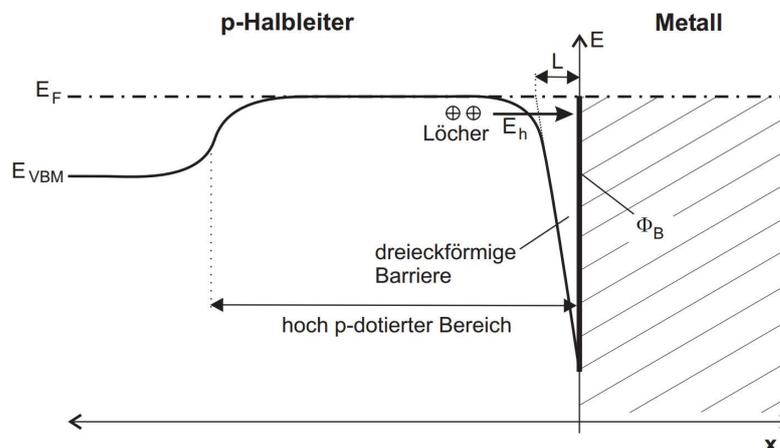


Abb. 2.11: Tunnelprozess durch eine schmale Barriere eines hochdotierten p-Halbleiter/Metall-Kontaktes. L = Breite der Raumladungszone, E_h = Energie der Löcher. [18]

3. Rekombination in der Raumladungszone

Eine weitere Möglichkeit des Stromtransports ergibt sich über die Rekombination von Ladungsträgern in der Raumladungszone. Grundlage für diesen Mechanismus bietet die Theorie von Shockley, Read [24] und Hall [25], die Shockley-Read-Hall-Rekombination, welche die Rekombination über einen Zustand in der Bandlücke beschreibt. Diese Zustände resultieren aus Störstellen wie Verunreinigungen, Dotierstoffatomen und Gitterdefekten und reduzieren die erforderliche Energie für eine Rekombination im Vergleich zu einer direkten Band-Band-Rekombination. Die

Wahrscheinlichkeit der Rekombination wird dadurch erhöht, was insbesondere für Zustände mit einer Lage nahe der Bandlückenmitte gilt. Die Stromdichte j_{rek} für die Rekombination in der Raumladungszone ergibt sich aus

$$j_{\text{rek}} = qR_{\text{max}}\Delta x = j_0 \cdot \left(\exp\left(\frac{qU}{2k_{\text{B}}T}\right) - 1 \right) \quad 2.31$$

und wird in [19] ausführlich hergeleitet. Der Sperrsättigungsstrom entspricht dabei

$$j_0 = \frac{qn_i}{2\tau_c} \Delta x \quad 2.32$$

Δx ist hierbei die effektive Breite der Barriere und n_i die intrinsische Ladungsträgerdichte. Die Stromdichte hängt hauptsächlich von der maximalen Rekombinationsrate R_{max} ab, welche von der Anzahl der Störstellen und dem Wirkungsquerschnitt eines Rekombinationszentrums abhängt.

4. Minoritätsladungsträgerinjektion

Der Transport über die Minoritätsladungsträgerinjektion spielt bei einem Metall-Halbleiter-Kontakt eine untergeordnete Rolle, überwiegt jedoch beim Stromtransport über einen pn-Übergang. Durch den Ladungsausgleich bilden sich erhöhte Konzentrationen der Minoritätsladungsträger im jeweils gegensätzlich dotierten Halbleiter, die vom thermodynamischen Gleichgewicht vor dem Kontakt abweichen. Dies führt zu einer Aufspaltung des Fermi-Niveaus. Über den Ansatz der entstehenden Quasi-Fermi-Niveaus lassen sich die Konzentrationen der Ladungsträger berechnen [18]. Die Stromdichte der Minoritätsladungsträger ergibt sich aus der Addition von Elektronen- und Löcherstromdichten zu

$$j_{\text{Minor.}} = \underbrace{\left(-\frac{q \cdot D_e \cdot n_{p0}}{\lambda_e} + \frac{q \cdot D_h \cdot p_{n0}}{\lambda_h} \right)}_{j_0} \cdot \left(\exp\left(\frac{qU}{2k_{\text{B}}T}\right) - 1 \right) \quad 2.33$$

mit den Diffusionskonstanten für Elektronen und Löcher $D_{e,h}$, der Minoritätsladungsträgerkonzentration im thermischen Gleichgewicht n_{p0} und p_{n0} sowie der mittleren freien Weglänge von Elektronen und Löcher $\lambda_{e,h}$.

Aus den in diesem Kapitel beschriebenen Einflüssen auf die Kontaktbildung an Grenzflächen werden zwei grundlegende Bereiche für die Herstellung eines Halbleiterbauteils ersichtlich: Zum einen müssen die Materialparameter der eingesetzten Materialien dem theoretischen Aufbau des Bauteils entsprechen und dabei die physikalischen Hintergründe bei der Kontaktbildung berücksichtigt werden, zum anderen ist die exakte Kontrolle des Herstellungsprozesses von immenser Bedeutung. Sowohl das Wachstum der jeweiligen Halbleiter mit hoher Kristallqualität und geringer Defektkonzentration, als auch die Realisierung abrupter Übergänge und scharfer Dotierstoffprofile, stellen eine große Herausforderung dar. Besonders geeignet dafür sind Züchtungsverfahren der physikalischen oder chemischen Gasphasenabscheidung, bei denen dünne Schichten unter Vakuumbedingungen oder Schutzgasatmosphäre abgeschieden werden.

2.5 Funktionsweise direktkonvertierender Halbleiterdetektoren

Im bisherigen Verlauf des Kapitels sind die physikalischen Prozesse beschrieben worden, die dazu führen, dass bei der Absorption ionisierender Strahlung in einem Halbleitermaterial mit einer gewissen Wechselwirkungswahrscheinlichkeit freie Ladungsträger erzeugt, im Material transportiert und über Grenzflächen ausgetauscht werden. Direktkonvertierende, photonenzählende Detektoren nutzen diese Prozesse, um ionisierende Strahlung anhand der erzeugten Ladungsträger nachzuweisen und aus deren Anzahl Rückschlüsse auf die Energie der absorbierten Strahlung zu ziehen. Außerdem ist es über eine Pixelierung des Detektors möglich, orts aufgelöste Informationen über die Positionen der Wechselwirkungsereignisse zu erhalten.

Besteht ein Detektor aus einer Ausleseelektronik und einem Halbleitersensor, wird dieser als Hybriddetektor bezeichnet, wie im Fall des in dieser Arbeit verwendeten Medipix. Die Ausleseelektronik, auch als ASIC (engl. *application specific integrated circuit*) oder Chip abgekürzt, besteht aus einer Vielzahl kleiner Kontakte, den sogenannten Pixeln. Jeder dieser Pixel wird einzeln mit dem Sensor verbunden, der aus einem Halbleitermaterial wie z.B. Si, GaAs oder CdTe besteht. Diese Verbindung kann zum Beispiel über den Flip-Chip-Prozess realisiert werden, bei welchem der Kontakt mit der Sensorschicht durch Lötperlen (engl. *solder bumps*) hergestellt wird. Dazu werden die Lötperlen entsprechend der Anordnung der Pixel des Chips auf dem aufwendig präparierten Sensor abgeschieden. Anschließend wird der Chip mit der Pixelseite nach unten („geflipped“) bei niedrigen Temperaturen und geringem Druck auf den Sensor aufgedrückt. Auf der Sensorschicht wird zudem noch eine rückseitige Elektrode aufgebracht, die es erlaubt, ein elektrisches Feld zwischen Pixeln und Rückseite anzulegen um die Ladungsträger zu separieren (Abb. 2.12).

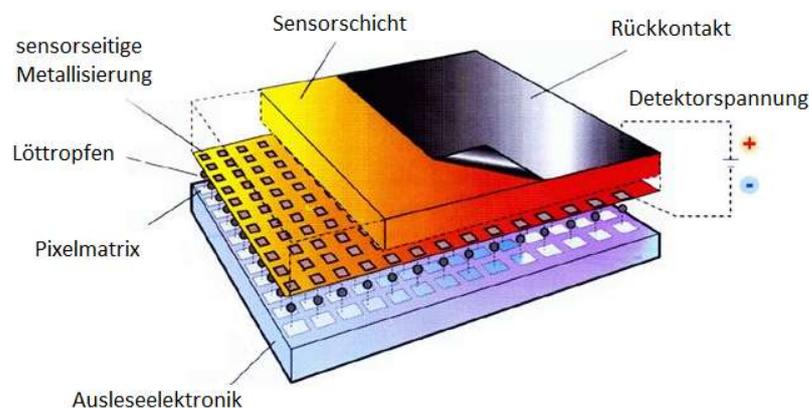


Abb. 2.12: Skizze eines Medipix Hybriddetektors mit Beschriftung der wichtigsten Komponenten [26].

Jeder Pixel ist mit einem eigenen ladungsempfindlichen Vorverstärker, kurz CSA (engl. *charge sensitive amplifier*), verbunden und kann einzeln über den ASIC ausgelesen werden. Bei der Erfassung eines Signals wird auf den Elektroden vor den CSAs durch Ladungstransport Strom induziert, dessen Verlauf die Form eines Pulses besitzt. Über einen Pulshaper kann die Abklingzeit der Pulse reduziert werden, was die Frequenz erhöht, mit welcher der Detektor einzelne Pulse getrennt voneinander registriert. Mit Hilfe eines Diskriminators kann zudem ein Schwellwert festgelegt werden, der bestimmt, ab welcher Energie ein Röntgenphoton als Ereignis vom Detektor erfasst wird [14].

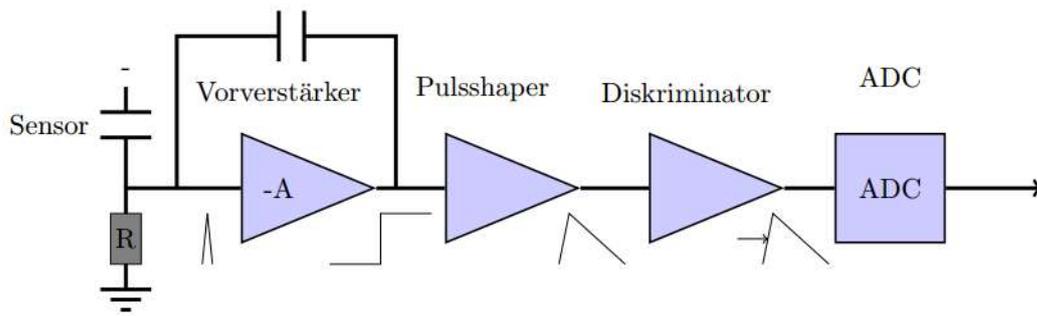


Abb. 2.13: Schematische Veranschaulichung eines photonenzählenden Detektors aus [14].

Dem Prinzip der Direktkonversion liegt zugrunde, dass die Anzahl der erzeugten Ladungsträger N proportional zur im Halbleitersensor deponierten Energie ΔE ist.

$$N = \frac{\Delta E}{I} \quad 2.34$$

Wie aus Gleichung 2.34 entnommen werden kann, ist N zudem invers proportional zur Ionisationsenergie I , die in Halbleiterdetektoren der Bildungsenergie eines Elektron-Loch-Paares entspricht.

$$N = \frac{\Delta E}{E_{Paar}} \quad 2.35$$

Dies ist dadurch begründet, dass bei allen in Kapitel 2.1 beschriebenen Prozessen ein vollständiger oder teilweiser Energieübertrag des einfallenden Photons auf die Hüllenelektronen stattfindet². Nach Klein [27] wird der Zusammenhang zwischen der Bildungsenergie eines Elektron-Loch-Paares und der Bandlücke über die Formel

$$E_{Paar} = 14/5 \cdot E_g + r \cdot \hbar\omega_R \quad 2.36$$

hergestellt, wobei r der mittleren Anzahl optischer Phononen und $\hbar\omega_R$ der Ramanphononenenergie entspricht.

Die gestreuten und herausgelösten Elektronen bewegen sich solange weiter durch den Halbleiter und wechselwirken auf ihrem Weg mit weiteren Hüllenelektronen, bis sie ihre Energie vollständig abgegeben haben. Daher entstehen bei der Absorption ionisierender Strahlung Ladungswolken, welche nicht punktförmig an den Wechselwirkungsorten lokalisiert sind, sondern sich entlang der Photonenpfade ausbilden. Für CdTe wird die Länge eines solchen Pfades für Photonen einer Energie von 60 keV mit 25 μm angegeben [28].

Wie bereits erwähnt, wird über die Elektroden ein elektrisches Feld am Sensor angelegt, um die generierten Ladungsträger im Halbleiter zu bewegen und zu separieren, sowie diese bei der Ankunft

² Außer bei Paarbildung

an den Elektroden aus dem Material abzuführen (Abb. 2.14). Die Ladungsträger driften entlang des elektrischen Feldes und influenzieren über ihre Bewegung Spiegelladungen an den Elektroden bzw. Pixeln, die einen Strom induzieren, der in den ladungsempfindlichen Vorverstärkern der Ausleseelektronik ausgelesen wird. Ein Signal entsteht also bereits, bevor die Ladungsträger die Pixelelektrode erreichen [14].

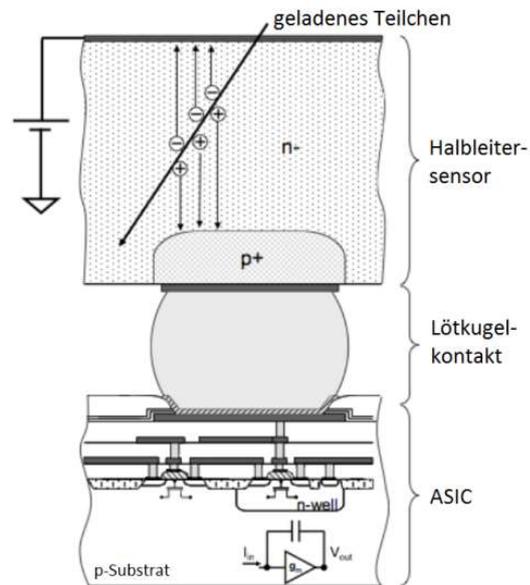


Abb. 2.14: Aufbau und Funktionsweise eines Hybridpixeldetektors [29].

Die Berechnung dieses Phänomens wurde von Shockley und Ramo unabhängig voneinander gelöst und ist als Shockley-Ramo Theorem bekannt [30,31]. Es besagt, dass die Ladung Q und der Strom j an einer Elektrode, bezogen auf eine bewegte Ladung q , durch

$$Q = -q\varphi_0(x) \quad 2.37$$

$$j = qv \cdot E_0(x) \quad 2.38$$

gegeben ist. Dabei entspricht v der momentanen Geschwindigkeit und $\varphi_0(x)$ und $E_0(x)$ den dimensionslosen Wichtungspotentialen für das elektrische Potential und elektrische Feld, sowie q einer bewegten Ladung an Position x [32]. Über das Wichtungspotential und den Wechselwirkungsort kann errechnet werden, ob und zu welchem Maß der jeweilige Ladungsträgertyp zur Signalentstehung beiträgt [14]. Dies ist in Abb. 2.15 für den einfachen Fall eines planaren, ladungsverlustfreien Detektors dargestellt.

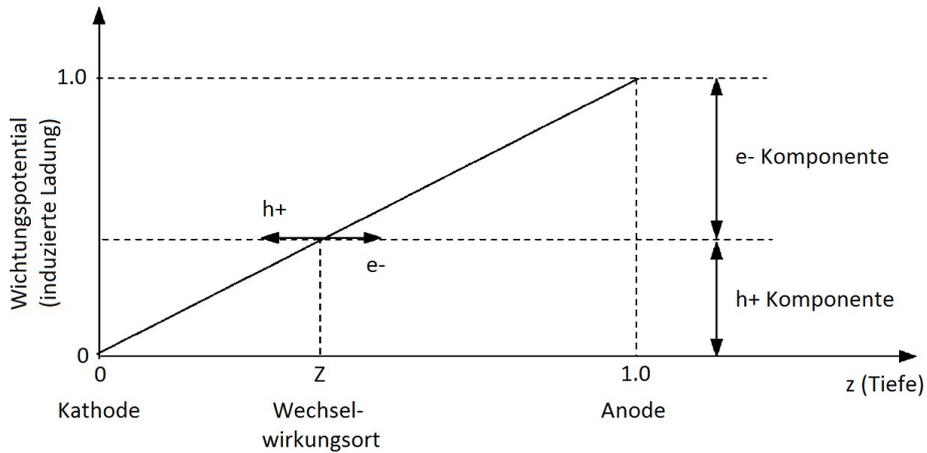


Abb. 2.15: Wichtungspotential der Anode und Einfluss der bewegten Elektronen und Löcher auf die Entstehung des Signals. Modifiziert nach [32].

Wie von Disch in [33] dargestellt und im Detail erläutert, stellt das Shockley-Ramo Theorem in seiner integralen Form den Zusammenhang zur Ladungsträgermobilität μ und -lebensdauer τ her (Gl. 2.39).

$$Q(x) = - \int_{x_0}^x q(x') \cdot \frac{d\phi_0(x')}{dx'} dx' \quad 2.39$$

mit

$$q(x') = q_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} = q_0 * \exp \left[-\frac{1}{\tau} \left| \int_{x_0}^x \frac{dx''}{v(x'')} \right| \right] \quad 2.40$$

und

$$v(x'') = \mu \cdot \frac{U}{D} \quad 2.41$$

Mit diesem Ansatz kann eine Abschätzung der influenzierten Ladungsmenge, und damit der Signalthöhe, bei konstantem Feld für verschiedene Schichtdicken angenommen werden (Abb. 2.16).

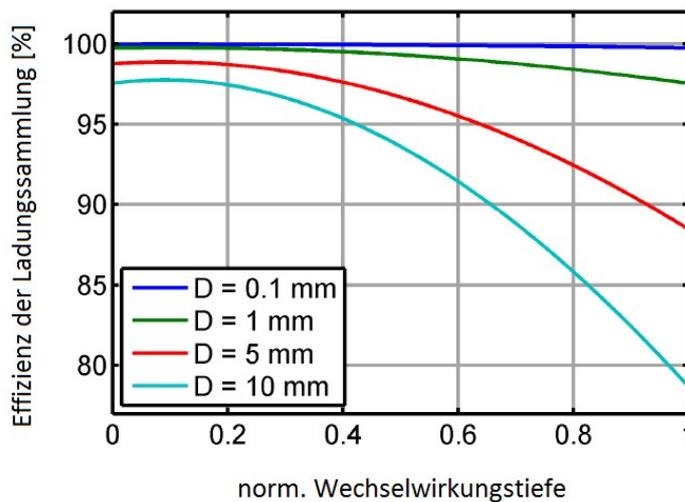


Abb. 2.16: Ladungsträgereffizienz in Abhängigkeit der Wechselwirkungstiefe, für $E = 2000 \text{ V/cm}$ sowie $(\mu\tau)_n = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}$ und $(\mu\tau)_p = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$. Modifiziert nach [33].

Aus der Abbildung geht hervor, dass die oben beschriebene Abhängigkeit des Wechselwirkungsorts auf die influenzierte Ladung im Fall von CdTe aufgrund der geringen Mobilität und Lebensdauer von Löchern bei großen Detektorvolumina zu einem Abfall der Ladungssammlung führt.

Im Fall eines pixelierten Detektors ergibt sich für das Wichtungspotential ein Verlauf, der in Abb. 2.17 dargestellt ist.

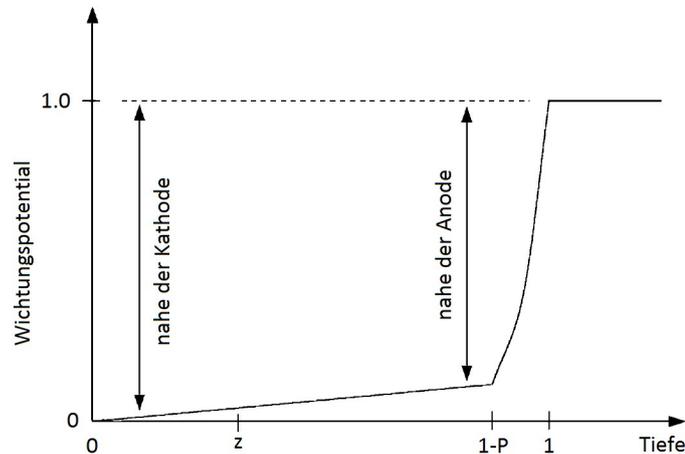


Abb. 2.17: Verlauf des Wichtungspotentials in einem pixelierten Detektor. Erst in unmittelbarer Nähe zu den Pixeln wird eine große Menge Ladung influenziert, was als *small pixel effect* bezeichnet wird. Modifiziert nach [32].

Der obenstehenden Abbildung ist zu entnehmen, dass eine bewegte Ladung, die aus einer Wechselwirkung nahe der Rückseite des Detektors entstanden ist, aufgrund der großen Entfernung zum Pixel im Verhältnis zu dessen Fläche, nur eine äußerst geringe Ladung influenziert. Erst in unmittelbarer Nähe zum Pixel (in der Abbildung mit 1-P gekennzeichnet), wenn die Entfernung der bewegten Ladung in der Dimension des Pixels liegt, wird eine große Menge an Ladung influenziert [32]. Dieser Effekt ist als *small pixel effect* bekannt und wird in CdTe-basierten Detektoren genutzt, um die oben erwähnten geringen Ladungsträgertransporteigenschaften von Löchern zu kompensieren. Mit zunehmender Energie der einfallenden Photonen verschiebt sich der Wechselwirkungsort weiter von der rückseitigen Elektrode in das Sensorvolumen und der Einfluss des Löchersignals wird größer [14].

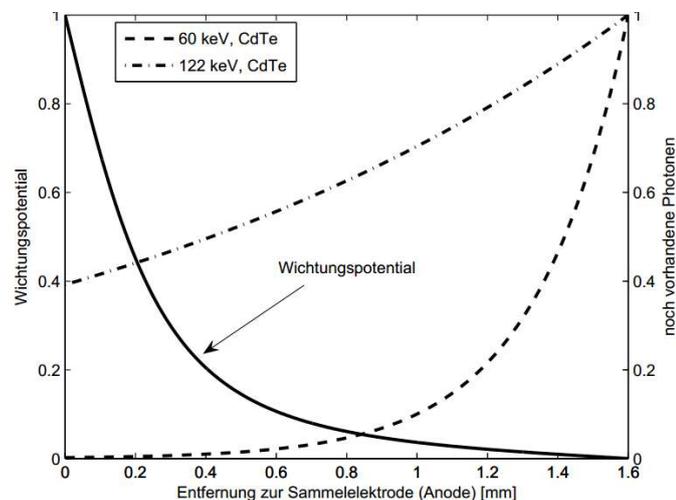


Abb. 2.18: Abhängigkeit des Wechselwirkungsorts mit zunehmender Photonenergie [14].

Es ist möglich Ladungsträgerverluste durch eine erhöhte Detektorspannung zu kompensieren. Dadurch erhöht sich jedoch der Dunkelstrom, der sich beim Betrieb des Detektors vor allem auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis auswirkt und somit die maximale Detektorspannung begrenzt [33,34]. Ein weiterer Faktor, der das Rauschen im Detektor beeinflusst, ist der Widerstand des Materials. Die Temperaturabhängigkeit der Energie der Ladungsträger und der Bandlücke führt außerdem dazu, dass der Detektor bei hohen Dunkelströmen häufiger kalibriert werden muss [34]. Zur Übersicht sind in Abb. 2.19 unterschiedliche Halbleitermaterialien anhand ihrer Dicken, Detektorspannungen und der zu erwartenden Dunkelstromdichten abgebildet, die für eine 90 prozentige Absorption von Röntgenstrahlung mit 60 keV benötigt werden.

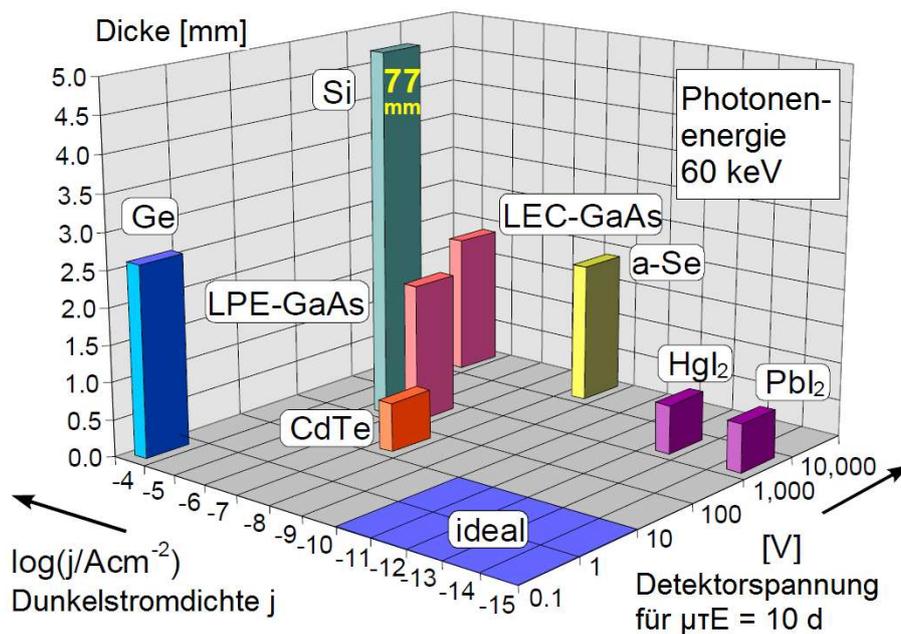


Abb. 2.19: Vergleich der Eignung unterschiedlicher Halbleitermaterialien anhand ihrer Dicke, Detektorspannung und der zu erwartenden Dunkelstromdichte für die Absorption von 90 % der Strahlung bei 60 keV. Modifiziert nach [34].

Zusammen mit den in der Einleitung aufgeführten Eigenschaften, welche direktkonvertierende Sensormaterialien aufweisen sollten, wird deutlich, dass CdTe für Anwendungen in diesem Bereich exzellente Eigenschaften besitzt.

3. CdTe – Materialeigenschaften und Züchtungsmethoden

In diesem Kapitel wird eine Übersicht zum II-VI Halbleiter CdTe gegeben und seine Eignung als Sensormaterial herausgestellt. Wie in der Einleitung bereits erörtert wurde, liegen die Anforderungen an ein direktkonvertierendes Sensormaterial in einem hohen Absorptionsvermögen für ionisierende Strahlung, einer geringen Elektron-Loch-Paar Bildungsenergie und einem hohen Widerstand. Weitere Voraussetzungen stellen eine geeignete Züchtungsmethode sowie eine angepasste Kontaktierung für die Ladungssammlung dar. Aus diesem Grund ist, neben materialspezifischen Parametern und physikalischen Eigenschaften, jeweils ein Abschnitt gängigen Züchtungsmethoden für CdTe Volumenkristalle und Dünnschichten sowie deren Kontaktierung gewidmet. Anhand der Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden wird dabei der Ansatz der Arbeit, die direkte Abscheidung von CdTe auf eine Ausleseelektronik, erläutert und ein besseres Verständnis für die in Kapitel 7 beschriebene Vorgehensweise bei den Züchtungsversuchen geschaffen. Zudem werden verschiedene Methoden der Kontaktierung vorgestellt. Im letzten Teil wird auf den Einfluss von Defekten und deren Kompensation sowie Effekte der Polarisierung eingegangen.

3.1 Materialeigenschaften

Für eine bessere Übersicht wurden die Eigenschaften anhand ihrer Aussagekraft in drei eigenständige Abschnitte unterteilt, die sich dem strukturellen Aufbau des Kristallgitters, den daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften und den bei der Kristallzüchtung bedeutenden Parametern widmen.

3.1.1 Kristallographische Eigenschaften

CdTe kristallisiert in der allseitig flächenzentrierten Zinkblendestruktur, bei welcher alle Ecken und Flächen von Cd-Atomen besetzt werden, während die Te-Atome auf den $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ -Positionen des Gitters tetraedrisch von diesen umgeben sind (Abb. 3.1). Dies ist auf das Kationen/Anionen-Verhältnis von CdTe zurückzuführen, das mit $r_{\text{Cd}}/r_{\text{Te}} = 0.444$ im Bereich von 0.225 und 0.732 liegt und eine tetraedrische Koordination der Atome begünstigt [35]. Zusätzlich liegt die Philips-Ionizität mit 0.717 unterhalb des Grenzwertes von 0.785, ab dem sich eine oktaedrische Koordination ausbildet [36]. Aus dieser Anordnung der Atome ergeben sich polare Achsen in [111] und eine Terminierung der {111} Flächen durch Cd bzw. $\{-1-1-1\}$ durch Te. Die (111) Orientierung entspricht in der beschriebenen Struktur zudem der dichtesten Kugelpackung der Atome und ist beim Wachstum polykristalliner Schichten aufgrund einer energetisch günstigeren Bildungsenergie die bevorzugte Wachstumsrichtung [37]. Die Gitterkonstante von CdTe ist mit $a_0^{\text{CdTe}} = 6.482 \text{ \AA}$ die größte aller II-IV

Verbindungen [38]. Die Bindungsenergie von CdTe beträgt $E_b = -4.3$ eV [39] und führt mit einer Bindungslänge von 2.794 \AA zu einem hohen ionischen Bindungsanteil von mindestens 0.56 bis 0.71 [40,41].

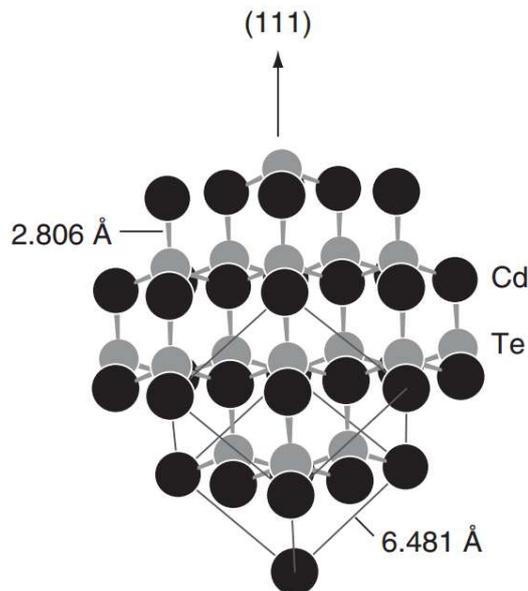


Abb. 3.1: Flächenzentriertes Gitter der Zinkblende-Struktur für CdTe. Die Cd-Atome (schwarz) sind als Tetraeder um die Te-Atome (grau) auf den $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ -Positionen des Gitters angeordnet [42].

3.1.2 Physikalische Eigenschaften

Die Elemente Cadmium (Cd) und Tellur (Te) liegen in der II. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems, weshalb Cadmiumtellurid (CdTe) zu den II-VI Verbindungshalbleitern gezählt wird. Wie in Kapitel 2.1 dargelegt, sind für ein hohes Absorptionsvermögen die Kernladungszahl Z und Dichte des Materials ρ verantwortlich. Die mittlere Kernladungszahl von $\bar{Z} = 50$ ($Z_{\text{Cd}} = 48 / Z_{\text{Te}} = 52$) und Dichte von $\rho = 5.854 \text{ g/cm}^3$ bei Raumtemperatur [43] führt im Fall von CdTe zu einem hohen Absorptionskoeffizienten von $\alpha > 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [44] und begünstigt den Einsatz als Sensor- und Absorbermaterial in Strahlungsdetektoren und Dünnschichtsolarzellen [45]. Zudem besitzt CdTe eine direkte Bandlücke, die in der Literatur mit Werten von $E_g = 1.46 - 1.51$ eV bei Raumtemperatur [44] und $E_g \approx 1.6$ eV bei 12 K [46] angegeben wird und einen Betrieb des Detektors bei Raumtemperatur ermöglicht [14]. Die Größe der Bandlücke bestimmt außerdem die Ionisierungsenergie, im Fall eines Halbleiterdetektors auch E_{paar} (Gl. 2.36), welche für die Bildung von Elektron-Loch-Paaren benötigt wird und Voraussetzung für eine hohe Energieauflösung ist. Für CdTe wird diese mit 4.43 - 4.56 eV, sogar bis 4.65 eV [47], angegeben und ist ausschlaggebend für eine hohe Sensitivität in der Sensorschicht. Dazu besitzt CdTe eine hohe Elektronenaffinität von $\chi = 4,5$ eV [48]. Der aus dem Effektiven-Masse-Theorem berechnete maximale spezifische Widerstand von CdTe beläuft sich bei Raumtemperatur auf $\rho = 10^{10} \text{ \Omega cm}$ [10], wird in der Realität aber durch Störstellen aus Verunreinigungen und strukturellen Defekten vermindert [49] (Kapitel 3.2.1). In Tab. 3.1 sind diese wichtigen Parameter im Vergleich mit anderen Halbleitermaterialien aufgeführt, die als Sensormaterialien in der Strahlungsdetektion eingesetzt werden. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von CdTe liegt bei $\alpha_{th} = 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [50] und spielt vor allem beim

Schichtwachstum auf Substratmaterialien mit abweichendem Ausdehnungskoeffizienten eine wichtige Rolle, wie dies in Kapitel 3.2.2 im Detail erläutert wird.

Tab. 3.1: Physikalische Eigenschaften verschiedener Halbleiter im Vergleich bei $T = 25\text{ °C}$. Modifiziert nach [51].

Material	Si	Ge	GaAs	CdTe	$\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$	HgI_2	TlBr
Kristallstruktur ¹	k	k	k (ZB)	k (ZB)	k (ZB)	t	k (CsCl)
Züchtungsmethode ²	CZ	CZ	CVD	THM	HPB, THM	VGF	BM
Ordnungszahl	14	32	31, 33	48, 52	48, 30, 52	80, 53	81, 35
ρ [g/cm ³]	2,33	5,33	5,32	6,20	5,78	6,40	7,56
E_g [eV]	1,12	0,67	1,43	1,44	1,57	2,13	2,68
E_{Paar} [eV]	3,62	2,96	4,20	4,43	4,60	4,20	6,50
ρ [Ω cm]	10^4	50	10^7	10^9	10^{10}	10^{13}	10^{12}
$\mu_e \tau_e$ [cm ² /V]	> 1	> 1	10^{-5}	10^{-3}	$10^{-3} - 10^{-2}$	10^{-4}	10^{-5}
$\mu_h \tau_h$ [cm ² /V]	~ 1	> 1	10^{-6}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-6}

¹ Kristallstrukturen: k = kubisch, ZB = Zinkblendestruktur, t = tetragonal, CsCl = Caesiumchloridstruktur.

² Züchtungsmethoden: CZ = Czochralski, CVD = chemische Gasphasenabscheidung, THM = Traveling Heater-Methode, BM = Bridgman-Methode, HPB = Hochdruck-Bridgman, VGF = gerichtete Erstarrung.

3.1.3 Züchtungsrelevante Eigenschaften

Das 1978 von Zanio veröffentlichte Phasendiagramm des binären Systems von Cd und Te zeigt einen kongruenten Schmelzpunkt bei $1365 \pm 2\text{ K}$ (1092 °C) mit der einzig stabilen Verbindung CdTe (Abb. 3.2) [52]. Aus dem Phasendiagramm ist ersichtlich, dass der Schmelzpunkt von CdTe als Verbindung zudem viel höher liegt, als die Schmelzpunkte der einzelnen Komponenten ($T_m^{\text{Cd}} = 321\text{ °C}$ und $T_m^{\text{Te}} = 450\text{ °C}$) [42]. An den Randbereichen sind zudem Eutektika bei 98.8 at.% Te und fast reinem Cd zu finden [40].

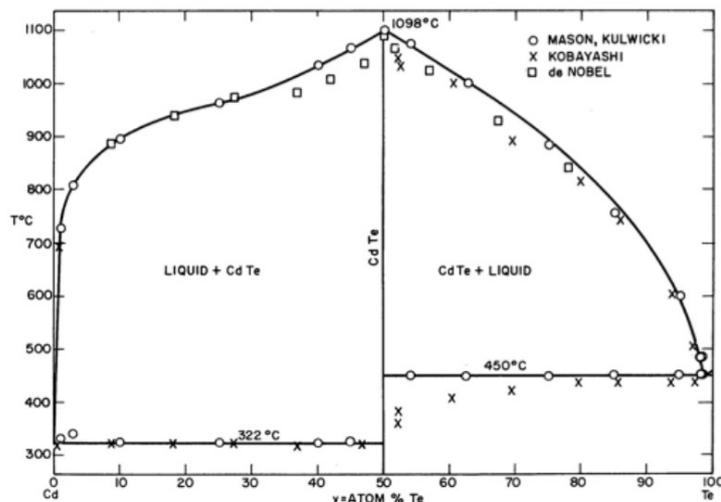


Abb. 3.2: Phasendiagramm von CdTe. Der kongruente Schmelzpunkt liegt mit 1098 °C deutlich höher als die Schmelzpunkte der Elemente Cd und Te [52].

Der Schmelzpunkt liegt jedoch nicht exakt bei der stöchiometrischen Zusammensetzung von $x_{\text{Te}} = 0.5$. Greenberg et al. [53] und später Fang et al. [54] beschreiben eine maximale stöchiometrische Abweichung von 50.003 at.% Te auf der tellurreichen Seite bzw. 50.012 at.% Cd auf der cadmiumreichen Seite und wurde von Greenberg mit Hilfe der *vapor pressure scanning method* im Detail aufgelöst [53] (Abb. 3.3). Der anfangs erwähnte kongruente Schmelzpunkt beeinflusst die Züchtung aus der Schmelze entscheidend (Kapitel 3.2.1) und besitzt eine Zusammensetzung von 50.0003 bis 50.0012 at.% auf der Te-reichen Seite [55]. Außerdem spielt die retrograde Löslichkeit von Cd und Te unterhalb der Maxima bis 10^{16} cm^{-3} bei Raumtemperatur während der Volumenkristallzüchtung eine große Rolle. Diese führt bei der Abkühlung zur Entstehung von intrinsischen Defekten, wie Vakanzen und Atomen auf Zwischengitterplätzen (engl. *interstitials*), bis hin zu Agglomerationen und Einschlüssen [56].

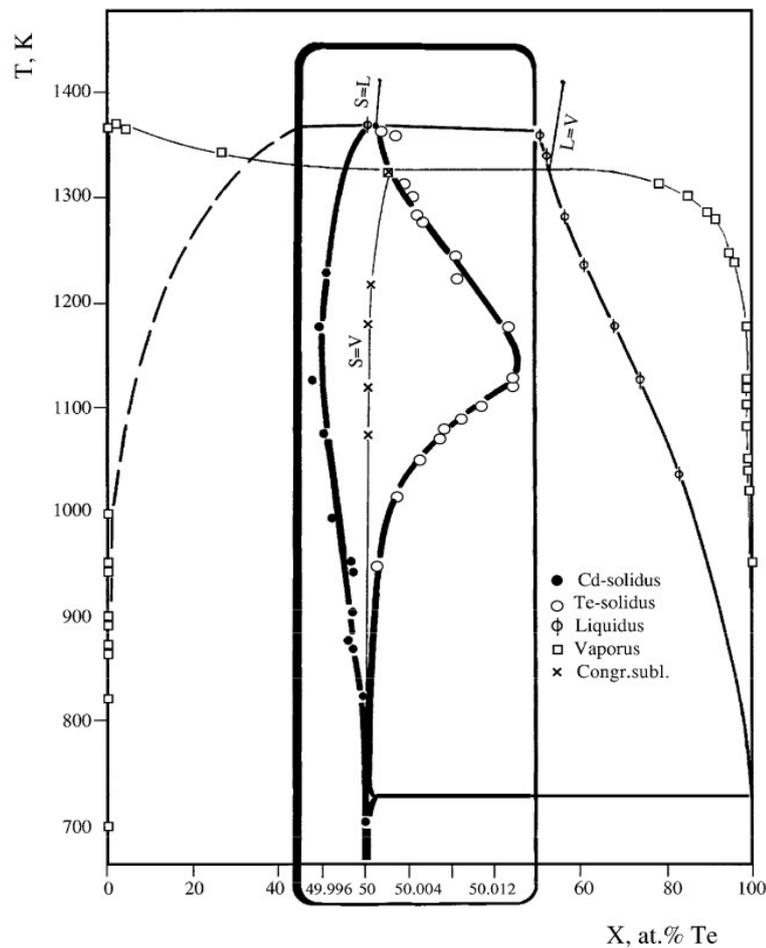


Abb. 3.3: Detaillierte Auflösung des kongruenten Schmelzpunkts im Phasendiagramm von CdTe [57].

3.2 Züchtungsmethoden

In diesem Abschnitt erfolgt eine Übersicht der Züchtungsmethoden, die beim Wachstum von CdTe-Kristallen und -Dünnschichten für Detektoranwendungen und in der Photovoltaik eingesetzt werden. Neben einer kurzen Beschreibung gängiger Verfahren zur Volumenkristallzüchtung ist ein Hauptaugenmerk auf die Herstellung epitaktischer und polykristalliner Dünnschichten gerichtet. Ein

epitaktisches Wachstum, wie auf gitterangepassten, einkristallinen Substraten, kann bei der Abscheidung auf den Ausleseelektroniken dieser Arbeit zwar nicht erzielt werden, die in der Literatur beschriebenen Wachstumsparameter aus MBE-Züchtungen dienen jedoch als Orientierung zur Ermittlung der benötigten Wachstumsparameter. Die Forschungsergebnisse und der Herstellungsprozess von polykristallinen Solarzellen liefern einen tieferen Einblick zur strukturellen Qualität der Schichten und zeigen Ansätze zur Bildung von Kontaktstrukturen an polykristallinen CdTe- Schichten auf.

3.2.1 Volumenkristallzüchtung

Einkristalline CdTe-Sensorschichten in photonenzählenden Hybriddetektoren werden aus Volumenkristallen hergestellt, die hauptsächlich aus der Schmelze gezüchtet werden. Die gängigsten industriell verwendeten Züchtungsmethoden sind das vertikale Bridgman-Verfahren im Hoch- und Niederdruckbereich, sowie die *travelling heater method* (THM), bei der aus einer Te-reichen Lösung gezüchtet wird. Des Weiteren wurden Kristalle mittels gerichteter Erstarrung (engl. *vertical gradient freeze*, VGF) im System CdZnTe gezüchtet. Diese Züchtungen resultieren in massiven Volumenkristallen mit Längen > 400 mm und Durchmessern bis zu 100 mm [58], die als Ingots bezeichnet werden. Länge, Radius und Form der Kristalle sind abhängig von der verwendeten Ampulle. Für Detektoranwendungen von CdTe ergeben sich die theoretischen maximalen Dimensionen der Sensorschicht aus den Maßen der Ingots und werden durch deren Durchmesser und Länge begrenzt. Die Sensorschicht wird dann über Sägen und anschließendes mechanisches und mechanochemisches Polieren aus dem Kristall heraus präpariert.

In der Praxis wird die Dicke der Sensorschichten direktkonvertierender Hybriddetektoren durch die maximale Detektorspannung begrenzt, die von der strukturellen Qualität und Homogenität des Kristallvolumens abhängt, welche wiederum hauptsächlich von zwei Phänomenen bestimmt werden: Zum einen liegt der kongruente Schmelzpunkt von CdTe nicht exakt bei der stöchiometrischen Zusammensetzung, sondern auf der Te-reichen Seite, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben. Züchtungen finden daher im Allgemeinen auf der Te-reichen Seite statt, da Cd einen hohen Dampfdruck besitzt und die Kristallisationstemperatur auf der Cd-reichen Seite präziser kontrolliert werden muss [55]. Dadurch kommt es neben der Ausbildung von Cd-Vakanzen vermehrt zum Auftreten von Te-Einschlüssen bis hin zu Te-Präzipitaten, was durch den retrograden Schmelzverlauf begünstigt wird [59]. Zum anderen besitzt CdTe, wie in Kapitel 3.1.1 erwähnt, einen hohen ionischen Bindungsanteil und eine vergleichsweise große Bindungslänge. Dies resultiert in einer geringen Stapelfehlerbindungsenergie, weshalb es in CdTe-Kristallen häufig zur Ausbildung von Stapelbildungsfehlern und Zwillingsbildung kommt [60].

Ausführliche Untersuchungen zum Einfluss des Schmelzverhaltens und der Kristallisation an der Phasengrenze wurden bereits Anfang der 90er Jahre von Rudolph et al. durchgeführt [61][62]. Ansätze zu einer besseren Kontrolle der Wachstumsbedingungen stellen hierbei unter anderem der Einsatz von magnetischen Feldern [63], die Verwendung eines zusätzlichen Cd-Depots [64], die Nutzung eines Pt-Kühlfingers am Keimkristall [65] sowie Züchtungen, in denen die Phasengrenze und der Kristall keinen Kontakt zur Ampulle aufweisen, sogenanntes kontaktfreies Wachstum (engl. *dewetted growth*), dar [66].

Der Widerstand von undotierten CdTe-Kristallen liegt zwischen 10^2 und $10^4 \Omega\text{cm}$, was auf Verunreinigungen und strukturelle Defekte zurückzuführen ist [49]. Außerdem besitzt das Material durch eine hohe Anzahl von Cadmiumvakanzan V_{Cd} meist einen leicht p-leitenden Charakter. Durch die hohe Defektkonzentration werden zusätzliche Ladungsträger ins Material eingebracht, die zu einer besseren Leitfähigkeit und damit zu einer Verringerung des Widerstandes beitragen. Der Widerstand kann durch Kompensation, z.B. Dotierung mit Cl, deutlich erhöht werden [67] (Kapitel 3.4). Im Sensormaterial beeinflussen makroskopische Inhomogenitäten (z.B. Te-Einschlüsse) das elektrische Feld, es treten Feldverbiegungen auf und Ladungsträger gelangen auf benachbarte Pixel. Dies wird als *charge steering* bezeichnet und reduziert die Effizienz (Energieantwortfunktion und Zählrate) des Detektors [14]. Aus diesem Grund ist die Vermeidung von Te-Einschlüssen bei der Züchtung von CdTe-Volumenkristallen nach wie vor Gegenstand der aktuellen Forschung.

3.2.2 Schichtwachstum

Wie in den züchtungsrelevanten Eigenschaften aufgezeigt, stellt die hohe Temperatur des kongruenten Schmelzpunkts von CdTe im Vergleich zu den Schmelzpunkten der einzelnen Elemente bei der Volumenkristallzüchtung eine besondere Herausforderung dar. Im Fall der Verdampfung, z.B. durch physikalische Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapor deposition*, PVD), erleichtern die niedrigen Schmelzpunkte und geringen Dampfdrücke von Cd und Te den Prozess und begünstigen, zusammen mit der negativen Bildungsenthalpie von $\Delta H_f = -22,4 \text{ kcal/mol}$ [68] (vgl. GaAs $\Delta H_f = 0,91 \text{ kcal/mol}$ [69]), das Wachstum von stöchiometrischen CdTe-Dünnschichten.

- **Epitaktisch**

Die Züchtung von epitaktischen CdTe-Schichten wird bereits seit den 80er Jahren von einer Reihe unterschiedlicher Gruppen untersucht, von denen einige Ergebnisse im Folgenden näher beschrieben werden. Dabei wurden neben der Molekularstrahlepitaxie (MBE) [70–72] auch Wachstumsversuche mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (MOVPE) [73–75], chemischer Gasphasenepitaxie (VPE) [76,77] und *hot wall epitaxy* (HWE) [50,78] unternommen. Dabei zielten die Versuche anfangs auf die Herstellung von einkristallinen Substraten für die Quecksilbercadmiumtellurid-Züchtung (HgCdTe), auch CMT (*cadmium mercury telluride*) genannt, ab. Dieses wird vor allem als Sensorschicht in Infrarotdetektoren eingesetzt. Erst später wurde das Anwendungsspektrum von epitaktisch gewachsenen CdTe-Schichten auf Absorptionsschichten von Detektoren für ionisierende Strahlung und hocheffiziente, einkristalline Solarzellen erweitert. Für die Verwendung als Sensorschicht in einem Hybriddetektor eignen sich diese Züchtungsmethoden jedoch nur bedingt, da die Kontaktierung mit der Ausleseelektronik auf der Oberseite des gezüchteten CdTe erfolgen muss. Dadurch absorbiert das Substrat, selbst wenn es einen leitfähigen Rückkontakt darstellt, einen großen Anteil der einfallenden Strahlung vor Erreichen der Sensorschicht. Im Folgenden soll eine knappe Zusammenfassung von relevanten Ergebnissen aus Wachstumsversuchen mit MBE und MOVPE gegeben werden.

CdTe wurde mittels MBE unter anderem homoepitaktisch auf CdTe(111) und (100) [79], als auch heteroepitaktisch auf Ge(111) und (100) [70] sowie auf (211) und (111) orientierten Si und GaAs(001)-Substraten aufgewachsen [71,80,81]. Die Si-Substrate wurden mit einer RCA-Ätze gereinigt (Kapitel 6.3), anschließend As-passiviert und mit einer ZnTe-Pufferschicht versehen, um eine (111)B terminierte CdTe Oberfläche zu erhalten, die mit Te-Atomen abschließt. Diese erleichtert das

Wachstum von CMT, da im Vergleich zu einer (111)A terminierten Oberfläche ein geringerer Hg-Fluss benötigt wird. CdTe wurde dabei sowohl als Verbindung, als auch aus zwei unterschiedlichen Quellen verdampft. Im letzteren Fall wurde mit einem leichten Cd-Überschuss gezüchtet, da Te eine niedrigere Desorptionsrate besitzt und es zu nicht stöchiometrischem Wachstum und schlechterer Schichtqualität kommt [70]. Bei der Verdampfung als Verbindung begünstigt das nahezu kongruente Verdampfen von CdTe ein stöchiometrisches Wachstum [79]. In den Versuchen von [70,79,80] wurden die Substrattemperaturen zwischen 150 °C und 400 °C variiert, wobei unterhalb von 150 °C ausschließlich polykristallines Wachstum auftrat und zwischen 150 °C und 250 °C vermehrt Zwillingsbildung beobachtet wurde. Bei Substrattemperaturen von 300 °C bis 350 °C lagen die Wachstumsraten im Bereich von 0.7 bis 1 µm/h. Die Oberflächenrauigkeit wurde mit zunehmender Temperatur bis 400 °C geringer. Mit höheren Substrattemperaturen wurde eine merkliche Abnahme der Wachstumsrate festgestellt, was auf den geringer werdenden *sticking-coefficient* von Cd und Te zurückgeführt wird. Ab 450 °C konnte kein Wachstum mehr beobachtet werden, da die von Goldfinger et al. [82] berechnete Verdampfungsrate von CdTe mit ca. 13 µm/h bei den verwendeten Flussraten ein Wachstum verhindert. Die gezüchteten Schichten wiesen Schichtdicken bis 8 µm auf [72]. Sorgenfrei et al. konzentrierten sich bei der Abscheidung von CdTe-Schichten auf semi-isolierendes GaAs(001) mittels MBE auf hohe Schichtdicken. Ihnen gelang es, Schichtdicken von bis zu 100 µm mit einem Widerstand von $3 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ herzustellen. Zudem beobachteten sie die Ausbildung einer TeO₂-Schicht an der Oberfläche, die sie auf die Existenz von Cd-Vakanzen zurückführen [81]. Die Verwendung von Si-Substraten beruht auf einer guten strukturellen Qualität, großen Fläche, hoher Verfügbarkeit und Reproduzierbarkeit und stimmt zudem mit den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Ausleseelektroniken und Detektoren sehr gut überein [72]. Der Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{th} von Si mit $2.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zu CdTe mit $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [50] führt zu einer hohen Zugspannung, die der Druckspannung durch die Gitterfehlpassung entgegenwirkt. Während des Abkühlens verursacht dies die Bildung von Versetzungen, bis hin zu Rissbildung [50]. Ein tieferer Einblick in die Grundlagen der Molekularstrahlepitaxie wird in Kapitel 4 gegeben.

Mit der MOVPE wurden Heteroepitaxien auf (0001) Saphir- und (211)Si-Substraten durchgeführt, zunächst ebenfalls mit dem Ziel, (111)B CdTe-Substrate für die MCT-Züchtung herzustellen [73], in den letzten Jahren fiel der Fokus jedoch auf das Wachstum dicker CdTe-Schichten für die Strahlendetektion. Die MOVPE erlaubt hohe Wachstumsraten von bis zu 70 µm/h, mit denen es der Gruppe um Yasuda und Niraula gelungen ist, Schichtdicken von bis zu 300 µm auf (211) orientiertem Si aufzuwachsen [83]. Diese Schichten besitzen trotz des hohen Unterschieds der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si und CdTe eine gute Haftung zum Substrat, die mit Temperschritten bei 400 °C bis 900 °C unter Wasserstoffatmosphäre erzielt wurde [74]. Die maximale Substratgröße konnte hierbei auf bis zu 25.4 x 25.4 mm² vergrößert werden. Zur Herstellung von Detektoren wurde während des Wachstums über die Dotierung mit Iod ein p-CdTe/n-CdTe/n⁺-(211)Si Heteroübergang mit ohm'schen Kontaktverhalten realisiert. Die Kontaktierung erfolgte beidseitig über Goldkontakte. Diese Struktur wurde im Anschluss von der Oberfläche bis zum Si-Substrat gesägt und über die Unterteilung in ein 8 x 8 Pixel-Array mit einer Pixelfläche von ca. 1.25 mm² und einem Pixelpitch von 1.27 mm ein spektroskopischer Detektor hergestellt [6]. Yasuda berichtet auch von einer n⁺-CdTe/p-CdTe/p⁺-(211)Si-Struktur, die substratseitig mit Au und auf der n⁺-CdTe-Oberseite mit In kontaktiert

wurde [84]. Diese Struktur zeigte erneut ein ohm'sches Kontaktverhalten im Bereich des p⁺-(211)Si/Au Metall-Halbleiterkontakts, während der n⁺-CdTe/In-Kontakt ein gleichrichtendes Verhalten erkennen ließ. Zur Langzeitstabilität der Kontakte wurden keine Angaben gemacht.

- **Polykristallin**

Die Züchtung von polykristallinen CdTe-Schichten beschränkt sich hauptsächlich auf das Gebiet der Photovoltaik. Spätestens seit Bonnet und Rabenhorst 1972 die Funktionsweise einer CdTe-basierten Solarzelle mit dem Ansatz eines CdTe/CdS-Heteroübergangs demonstrierten [85], wurden Züchtung und physikalische Eigenschaften von polykristallinem CdTe in großer Breite erforscht. Das theoretische Limit für polykristalline CdTe-Dünnschichtsolarzellen liegt nach dem Shockley-Queisser-Kriterium nahe 30 % [86] und Schichtdicken von 2 µm sind für die Absorption von 99 % der einfallenden Photonen des Sonnenspektrums ausreichend [87]. Nach einer Stagnation der Zelleffizienz in den 2000ern bei 16.7 % (2001) [88], konnte diese in den 2010er Jahren in raschen Sprüngen von 17,3 % (2011) und 19.6 % (2013), auf über 22.1 % (2017) gesteigert werden [89]. Industriell werden CdTe-Dünnschichtsolarzellen vor allem von der Firma First Solar vertrieben und mit dem *vapor transport deposition*-Verfahren (VTD) hergestellt (Abb. 3.4). Die Effizienz der Serie 4 Module mit 122.5 W lag im April 2017 bei 17.0 % [90].

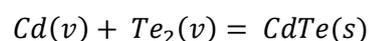
Die Vorteile des Materials gegenüber Si-basierten Solarzellen liegen in der großflächigen und kostengünstigen Abscheidung aus der Gasphase und der geringen benötigten Schichtdicke von 2-8 µm [91], die sich in einem $\$/W$ -Verhältnis von unter 0,3 widerspiegeln [92]. Hauptanwendungsgebiete sind demnach auch großflächige Solarparks. Das größte Hindernis stellt die Herstellung eines verlustfreien und langzeitstabilen Kontakts auf der p-Seite dar. Die Forschung auf diesem Gebiet wird daher von unzähligen Gruppen mit verschiedensten Ansätzen untersucht und in Kapitel 3.3 behandelt.

Die Züchtungsmethoden können nach ihrem chemischen Ablauf in drei Gruppen unterteilt werden [42]:

- Verdampfung von Cd und Te₂ und Kondensation und Reaktion auf der Oberfläche. Dazu zählen die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD), *vapor transport deposition* (VTD), *close spaced sublimation* (CSS) und Abscheidung durch Sputtern
- Galvanische Reduktion von Cd- und Te-Ionen an der Oberfläche durch Elektrodeposition
- Reaktion von Precursoren an der Oberfläche, u.a. metall-organische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD), *spray deposition* und *screen-printing*.

Die einzelnen Züchtungsfahren sind mit ihren wichtigsten Parametern in Abb. 3.4 skizziert. Aufgrund der Vergleichbarkeit mit der in dieser Arbeit verwendeten MBE werden die drei Verfahren der Verdampfung von Cd und Te herausgestellt.

Alle Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung basieren auf der Gleichgewichtsreaktion der gasförmigen Elemente Cd und Te₂, aus der CdTe als Feststoff gebildet wird:



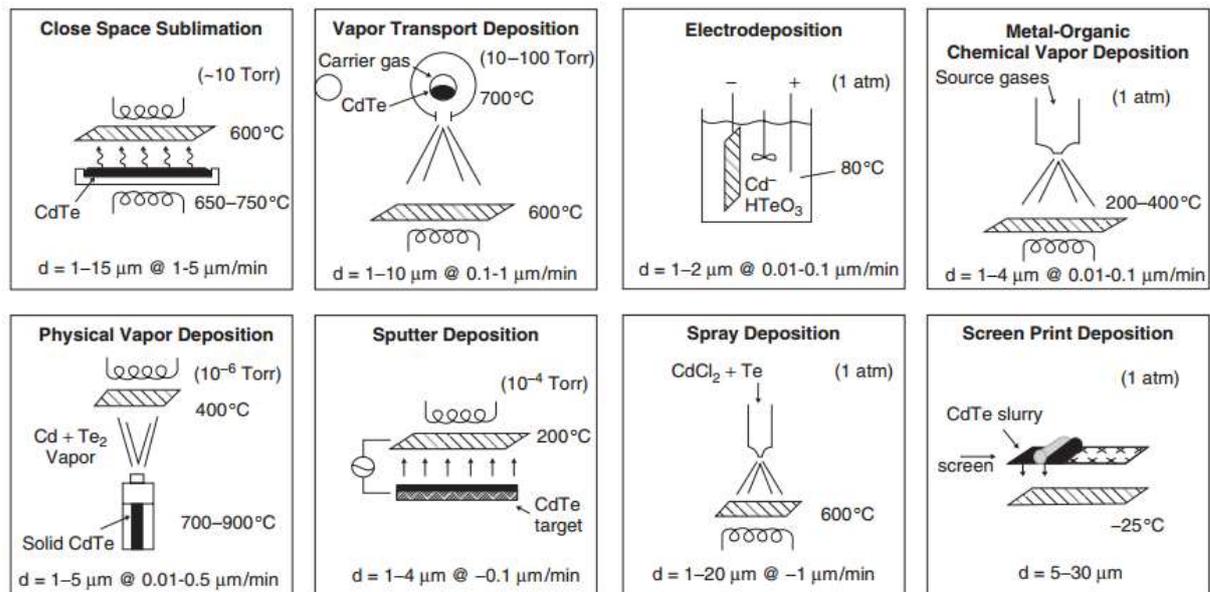


Abb. 3.4 Verfahren zur Herstellung polykristalliner CdTe-Absorberschichten für photovoltaische Anwendungen mit wichtigen Züchtungsparameter [42].

Wie bereits erwähnt, kann das Verdampfen mit elementaren Edukten aus zwei Quellen oder durch die Sublimation von CdTe aus einer Quelle erfolgen und wird durch die kongruente Sublimation und den geringen Dampfdruck von CdTe begünstigt. Der Prozess findet dabei unter Hoch- bis Ultrahochvakuumbedingungen statt. Bei Substrattemperaturen unter 500 °C führt die Reaktion zu einer äußerst stöchiometrischen Zusammensetzung von 10⁻⁶ at.%, die zwischen 500 °C und 700 °C Cd-reich und über 700 °C Te-reich wird [93]. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, führen hohe Substrattemperaturen zur Reduktion der Schichthaftung und geringeren Wachstumsraten, im Gegenzug wird die Korngröße erhöht. Für photovoltaische Anwendungen werden Substrattemperaturen von 300 °C verwendet, und führen bis 400 °C zu angemessenen Wachstumsraten. Die polykristallinen Schichten weisen eine (111) Vorzugsorientierung auf und bilden in 2 µm dicken Schichten Korndurchmesser von ca. 100 nm bei 100 °C und 1 µm bei 350 °C aus [42].

Der vertikale Kurzwegtransport (engl. *closed space sublimation*, CSS) wirkt der verringerten Wachstumsrate bei hohen Substrattemperaturen entgegen, indem der Abstand zwischen Quelle und Substrat auf wenige mm reduziert und die Größe der Quelle an die Fläche des Substrats angepasst wird, was außerdem die genannte Erhöhung der Korngröße zur Folge hat. Der Prozess findet entweder unter Vakuumbedingungen oder unter Schutzgasatmosphäre mit inerten Gasen (N₂, Ar) statt, um ein diffusionskontrolliertes Wachstumsregime zu etablieren. Die Substrate werden dabei meist hängend in Superstrat-Geometrie bedampft. Für Substrattemperaturen von 550 °C liegen die Korngrößen nahe der Schichtdicke und bilden eine zufällige Orientierung aus [42]. Nach der Abscheidung erfolgt ein zusätzlicher Tempersschritt unter CdCl₂- oder Sauerstoff-Einfluss, der als Aktivierung bezeichnet wird. Dabei kann die CdCl₂-Aktivierung über eine zusätzlich abgeschiedene CdCl₂-Schicht, die Verwendung von CdCl₂-haltigen Methanollösungen oder das Tempern bei CdCl₂ oder Cl₂-Atmosphäre erfolgen. Die Aktivierung bewirkt eine Rekristallisation der CdTe-Schicht und die Bildung größerer Körner mit einer regellosen Orientierung [91].

Die *vapor transport deposition* ist die logische Verbesserung des CSS-Prozesses unter Schutzgasatmosphäre. Der VTD-Prozess nutzt die Konvektion gesättigter Dampfströme um Cd und Te zum Substrat zu transportieren. Der Vorteil der Methode liegt darin, dass Cd und Te₂ aus unterschiedlichen Zellen kontinuierlich in einer beheizten zylindrischen Reaktionskammer mit einem Trägergas vermischt und durch einen Auslassschlitz auf die Substratoberfläche geblasen werden. Dem Trägergas kann direkt ein geringer Anteil an Sauerstoff zugesetzt werden, um die Schichtqualität ohne einen zusätzlichen Tempersschritt zu verbessern [91].

3.3 Kontaktierung

In allen elektronischen Bauteilen ist die funktionsangepasste Kontaktierung ein elementarer Bestandteil. Dies ist insbesondere für die Ladungssammlung bzw. -abführung in Detektoren und Solarzellen gegeben. Dabei besitzen die in Kapitel 2.3 beschriebenen physikalischen Prozesse an den Grenzflächen zwischen Halbleitern und Metallen entscheidenden Einfluss und können ohm'sches oder Schottky-Verhalten aufweisen. Während sich ohm'sche Kontakte im Allgemeinen durch eine lineare Strom-Spannungs-Kennlinie auszeichnen, zeigen Schottky-Kontakte ein gleichrichtendes Verhalten, das sich in einer Flussrichtung und einer Sperrichtung äußert.

Eine ohm'sche Kontaktierung ist bei CdTe aufgrund seines großen Ionisationspotentials von ca. 5,8 bis 5,9 eV nicht möglich [94,95]. Da kein Metall über eine derart große Austrittsarbeit verfügt, ist somit kein barrierefreier Bandverlauf und Ladungstransport zwischen beiden Materialien möglich, wie in Kapitel 2.3.1 grundlegend dargelegt wurde. Daher werden bei der Kontaktierung Metalle mit hoher Austrittsarbeit verwendet, z.B. Au ($\varphi = 5,1$ eV) und Pt ($\varphi = 5,6$ eV), deren Kontaktverhalten sich nicht durch eine absolut lineare Strom-Spannungs-Kennlinie auszeichnet, jedoch einen effizienten Durchgang der Ladungsträger an der Grenzfläche ermöglichen. Dies wird als quasi ohm'sches Verhalten bezeichnet [14]. Eine weitere Möglichkeit zur Kontaktbildung ergibt sich über einen Tunnelkontakt zwischen hochdotiertem Halbleiter und Metall, wobei häufig eine Diffusion der Metallatome zur Dotierung des Halbleiters führt. Somit wird das quasi ohm'sche Verhalten nicht von einer kleinen Barrierenhöhe sondern durch eine dünne Barriere erzeugt [94].

Einkristalline, CdTe-basierte Strahlungsdetektoren werden sowohl als Schottky-Typ, wie auch als ohm'scher-Typ betrieben. Im ersten Fall kann die Kontaktierung der Sensorschicht über In- und Pt-Kontakte erfolgen, während im zweiten Fall ausschließlich Pt-Kontakte verwendet werden. Detektoren im Dioden-Typ zeigen eine um ein bis zu zwei Größenordnungen reduzierte Dunkelstromrate und es kann, durch den Einsatz eines zusätzlichen Guard-Rings oder eine Kühlung des Detektors, eine verbesserte Energieauflösung erzielt werden, was jedoch zu einer Polarisierung des Detektors führt [96]. Die Kosten der teuren Metalle sind in den extrem spezialisierten Anwendungsgebieten mit hochtechnologischer Elektronik und kleinen Kontaktflächen von untergeordnetem Interesse.

CdTe-basierte Dünnschichtsolarzellen konkurrieren auf dem Photovoltaik-Markt vor allem mit Solarzellen aus Si, weshalb eine kostengünstige Produktion der großflächigen Module im Vordergrund steht und teure Metallkontakte ausschließt. Die Absorberschicht dieser Zellen besteht aus einem CdS/CdTe-Heteroübergang und das p-CdTe wird an der Oberfläche mit einem Lochleitenden Kontakt versehen, was im Allgemeinen über die Herstellung von Tunnelkontakten realisiert

wird. Die Diffusion des Kontaktmaterials wird dabei an Grenzflächen der polykristallinen Schichten entlang von Korngrenzen begünstigt, was z.B. bei Cu-haltigen Kontakten die Langzeitstabilität beeinträchtigt [48]. Generell hat sich der Einsatz einer Pufferschicht (engl. *intermediate buffer layer*) vor dem Metallkontakt etabliert, da eine direkte Kontaktierung häufig zu instabilen Kontakten führt [97]. Unter den erforschten Materialien hat sich ZnTe ($E_g = 2,26$ eV) als vielversprechendes Kontaktmaterial für einen stabilen Rückseitenkontakt in CdTe-Dünnschichtsolarzellen hervorgerufen. Aus der Bandanpassung zu CdTe konnte mit hoch p-dotiertem ZnTe ein Valenzband-Offset nahe 0.0 eV bestimmt werden, was einen nahezu verlustfreien Transport von Löchern ermöglicht [98]. Gegenstand der Forschung sind außerdem die Kontaktmaterialien Sb_2Te_3 ($E_g = 0,3$ eV) und As_2Te_3 ($E_g = 0,6$ eV) [48].

Die Bildung eines Rückkontakts mit einer Sb_2Te_3 -Pufferschicht wird von Durose et. al [97] im Detail beschrieben.

Ein nass-chemischer, selektiver Ätzprozess mit Lösungen aus Salpeter- und Phosphorsäure (engl. *nitric-phosphoric acid etchant*, NP-etchant) löst Cd-Ionen aus der CdTe-Oberfläche und kreiert eine p⁺-dotierte Te-Schicht für den Tunnelkontakt. Die Te-Schichten können die Barrierenhöhe bei relativ dicken Schichten bis auf ca. 0,1 eV senken, wobei die Ätze Korngrenzen bis in mehrere μm Tiefe anlöst. Dabei werden die Korngrenzen aufgeweitet und aus ihren Oberflächen ebenfalls Cd-Ionen herausgelöst [99].

Die Sb_2Te_3 -Pufferschicht wird auf die geätzte CdTe-Oberfläche abgeschieden, die nahezu aus elementarem Te besteht, durch Kontakt mit Atmosphäre jedoch an der Oberfläche oxidiert ist. Sb_2Te_3 kann bei niedrigen Temperaturen aus zwei Effusionszellen verdampft werden und bildet dann eine Schicht, welche sowohl amorphe als auch kristalline Anteile besitzt und erst durch Tempern vollständig kristallin wird. Eine weitere Möglichkeit ist es, die Verbindung bei Wachstumstemperaturen über 200 °C zu sputtern [97].

Für die Metallisierung wurden Versuche mit verschiedenen Metallen durchgeführt, darunter Ni, V, Ta, Ti, W und Mo, wobei Bätzner et al. für Mo die höchste Langzeitstabilität von ca. 70 Jahren ermittelte [99]. Von Jaeger und Seipp [100] wurden Ni, Pt, Au und Ni/Au-Legierungen für die Kontaktbildung auf p-CdTe untersucht, wobei elementare Ni-Kontakte zeitlich eine starke Degradation aufwiesen, die Ni/Au-Legierung jedoch einen konstanten Kontaktwiderstand zeigte. In wissenschaftlichen Untersuchungen der Sb_2Te_3 -Pufferschicht wird statt des Mo häufig Au verwendet und in Schichtdicken bis 300 nm als Metallisierung aufgebracht [101].

3.4 Kompensation und Dotierung

Für die Anwendung als Sensormaterial benötigt ein Halbleiter einen möglichst hohen Widerstand, da überschüssige Ladungsträger das Rauschen des Detektors erhöhen und das Auflösungsvermögen senken (Kapitel 2.5). Ein Ansatz, den Widerstand eines Halbleiters zu erhöhen, ist die Anzahl freier Ladungsträger zu minimieren, was durch die Nutzung bestehender Störstellen oder die Erzeugung von zusätzlichen Zuständen in der Bandlücke erzielt und als Kompensation bezeichnet wird. Dies ist intrinsisch über die Kopplung von zwei entgegengerichteten Störstellen oder durch das gezielte Einbringen von extrinsischen Dotierstoffen möglich. Zur Dotierung werden in CdTe dabei hauptsächlich Al, In, Cl, Br oder I für n-Leitung und N oder As für p-Leitung verwendet [102].

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, ist undotiertes CdTe hauptsächlich aufgrund von Cadmiumvakanzan leicht p-leitend (Abb. 3.5a). Um dem entgegen zu wirken ist es möglich, mit Elementen der 7. Hauptgruppe zu dotieren, um den Effekt der Fehlstellen des Cadmiums auszugleichen. Dadurch wird die p-leitende Eigenschaft des Materials verringert, es behält jedoch einen leicht p-leitenden Charakter (Abb. 3.5b). Eine weitere Möglichkeit ist die Dotierung mit Elementen der 3. Hauptgruppe, z.B. Al und In, wodurch das Material einen leicht n-leitenden Charakter erhält (Abb. 3.5c). Zur Verdeutlichung des Prinzips sind die angesprochenen Mechanismen in Abb. 3.5 schematisch skizziert.

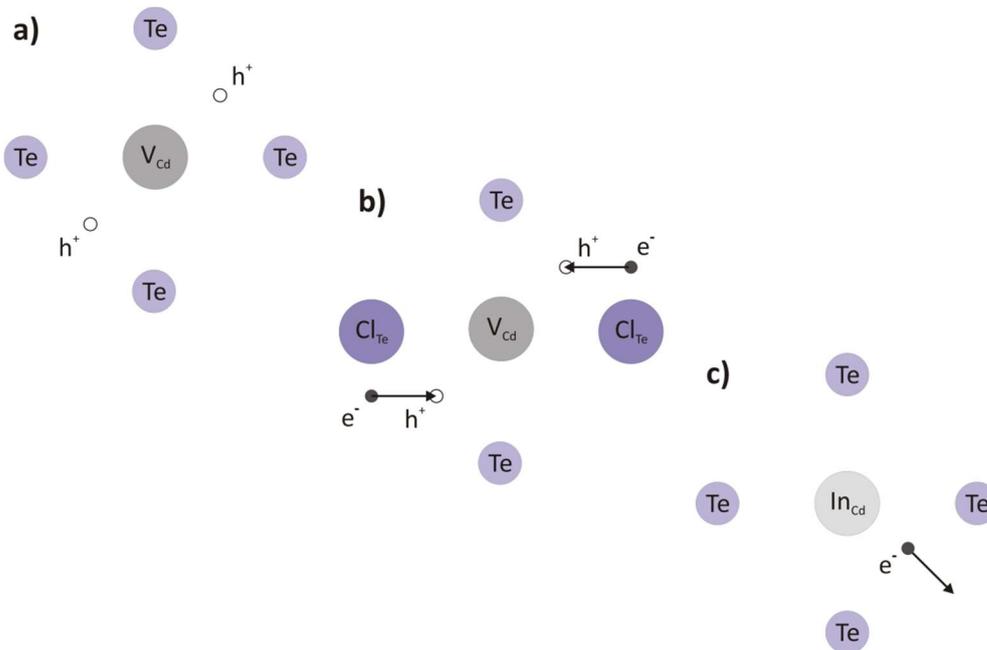


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Kompensation von Cd-Vakanzan über Dotierung mit Elementen der 7. und 3. Hauptgruppe. Modifiziert nach [103].

Weiterhin besteht bei CdTe das Phänomen der intrinsischen Selbstkompensation, wie es von Fiederle et al. [104] beschrieben wurde. Hierbei werden überschüssige Elektronen von Te-Atomen auf Cd-Zwischengitterplätzen Te_{Cd} an Cadmiumvakanzan V_{Cd} abgegeben und damit flache Akzeptoren von tiefen Donatoren kompensiert. Grundsätzlich ist während der Züchtung auf eine ausgewogene Kombination der Kompensationsmechanismen zu achten. Beispielsweise führt eine zu große Anzahl an tiefen Donatoren zu einer Verschlechterung der Transporteigenschaften [105].

Um eine wirksame Kompensation eines Materials zu bewirken, ist eine exakte Bestimmung der energetischen Lage der Störstellen wichtig. Anhand ihres Abstandes zu Leitungs- und Valenzbandkante werden die Störstellen in zwei Typen unterteilt. Flache Störstellen sind dabei weniger als 0,2 eV von den Bandkanten entfernt und bereits bei Raumtemperatur ionisiert, während tiefe Störstellen weiter in der Bandlücke liegen und einen stärkeren Einfluss auf die Rekombination der Ladungsträger besitzen. Die Bestimmung der Störstellen gestaltet sich jedoch aufgrund der folgenden Punkte zumeist äußerst schwierig: Die Selbstkompensation ergibt sich, wie oben beschrieben, durch das Zusammenspiel mehrerer Störstellen, die auf verschiedenen Energieniveaus liegen und sich durch Komplexbildung überlagern können. Zudem werden weitere Störstellen von Verunreinigungen erzeugt, die durch das Ausgangsmaterial oder während der Züchtung eingetragen

wurden. Beispielsweise berichtet Capper über das Gettern von Verunreinigungen an Te-Präzipitaten [44]. Abgesehen von atomstrukturbedingten Schwierigkeiten bei der Bestimmung der exakten Lage der Energieniveaus, sind die meisten Methoden nicht kontaktfrei und benötigen ohm'sche Kontakte. Deren Herstellung gestaltet sich bei CdTe als schwierig, wie bereits in Kapitel 3.3 erläutert wurde. Zur Erklärung der Kompensation von Störstellen in CdTe wurden verschiedene Modelle entworfen, wie sie zum Beispiel von Fiederle et al. beschrieben werden [104]. Abb. 3.6 zeigt ein umfassendes Bandschema zur Lage der Störstellen:

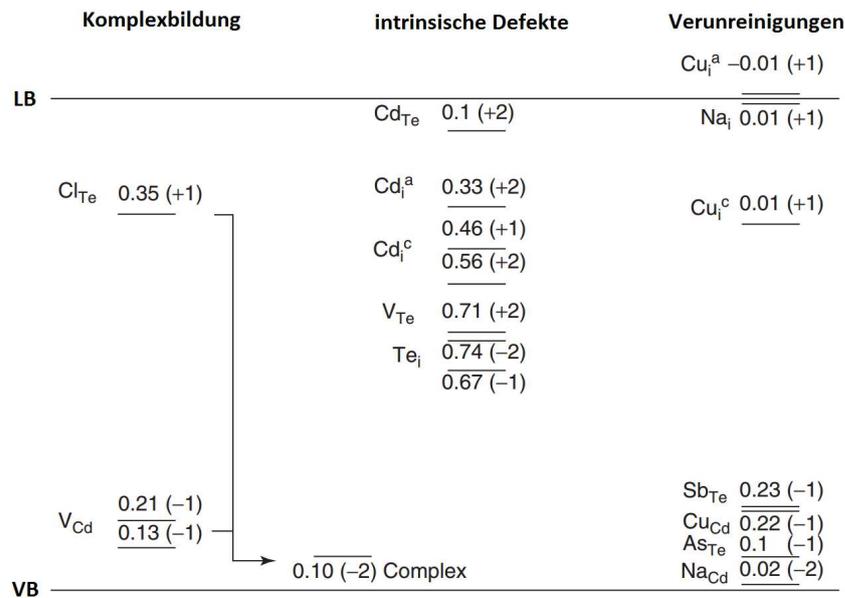


Abb. 3.6: Energetische Lage der Störstellen in der Bandlücke unterteilt nach intrinsischen Störstellen, Verunreinigungen und Bildung von Komplexen aus zwei gekoppelten Störstellen. Modifiziert nach [42].

3.5 Polarisation

Um den kontinuierlichen Betrieb eines Detektors zu gewährleisten, ist es wichtig, dass die Amplitude des Photopeaks und die Zählrate und damit die Energieauflösung des Detektors konstant gehalten werden [106]. Ein zeitlich stabiles elektrisches Feld, welches über die Detektorspannung angelegt wird, ist dabei der entscheidendste Faktor. Die Homogenität des Feldes wird hauptsächlich von der Materialqualität und den elektrischen Kontakten bestimmt [107].

Effekte, die zur Ausbildung einer Raumladungszone führen, stören das elektrische Feld und werden als Polarisation bezeichnet. Diese kann entweder durch das angelegte elektrische Feld (reversibel) oder durch die Bestrahlung mit hohen Photonenströmen (irreversibel) verursacht werden.

- **Polarisation durch Hochspannung**

Diese Art der Polarisation tritt nur bei Schottky-kontaktierten CdTe-Detektoren auf, wie z.B. einer Kontaktstruktur mit In/CdTe/Pt. An diese können hohe elektrische Felder angelegt werden (bis kV/cm), ohne einen starken Anstieg des Dunkelstroms zu verursachen. Im Betrieb bei Raumtemperatur degradiert die Ladungssammlung im Zeitraum von Stunden durch Polarisation. Das Abfallen der Pulshöhe wird nach Okada et al. [96] und Cola und Farella [107] sowohl von der

Bewegung der Elektronen verursacht, die an Störstellen bei der Anode eingefangen werden, als auch durch ein *Detrapping* von Löchern aus tiefen Akzeptoren, die eine Raumladungszone ausbilden und das elektrische Feld stören.

- **Polarisation durch hohe Photonenströme**

Die Erzeugung von Ladungsträgern im Halbleitersensor ist proportional zum Photonenstrom. In Anwendungen mit hohen Photonenströmen ist daher das Abführen der Ladungsträger mit ausreichender Rate über Drift und Rekombination nötig, um deren Ansammlung im Sensor vor den Elektroden zu vermeiden [108]. Aufgrund der geringeren Beweglichkeit und Lebensdauern von Löchern ruft dies in CdTe ab einem gewissen Photonenfluss die Ausbildung einer positiven Raumladungszone nahe der Kathode hervor. Dies führt zu einer Abschirmung oder sogar zu einem Zusammenbruch des elektrischen Feldes und verhindert eine weitere Ladungssammlung.

4. Molekularstrahlepitaxie

Die Molekularstrahlepitaxie (engl. *molecular beam epitaxy*, MBE) ist ein Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapor deposition*, PVD). Bei diesem Verfahren werden Metalle und Halbleitermaterialien im Ultrahochvakuum (UHV) aus Effusionszellen evaporiert und als gerichtete Teilchenstrahlen auf einem kristallinen Substrat abgeschieden. Unter Verwendung angepasster Züchtungsparameter und eines geeigneten Substrats ist es dabei möglich, das abgeschiedene Material epitaktisch (griechisch *epi* – auf, *taxis* – Ordnen) als einkristalline Schicht auf dem Substrat aufzuwachsen. Ihre hauptsächliche Anwendung findet die Molekularstrahlepitaxie im Bereich der Halbleiterindustrie bei der Fertigung von komplexen Schichtstrukturen wie Laser- und Leuchtdioden. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass es der Prozess ermöglicht unterschiedliche Materialien in genau definierten Wachstumsraten abzuscheiden, dabei abrupte Übergänge zwischen diesen zu erzeugen und darüber hinaus exakte Dotierstoffkonzentrationen einzubringen. Das Wachstum findet dabei fernab des thermodynamischen Gleichgewichts bei vergleichsweise niedrigen Wachstumstemperaturen statt, wodurch es kinetisch kontrolliert ist und zu reduzierten Konzentrationen von thermodynamischen Defekten führt. Zudem erlaubt dieses Verfahren die Züchtung verschiedenster Materialsysteme von Halbleitern wie III-V, II-VI, IV-VI und IV-IV, sowie Oxiden, Nitriden und Metallen [109]. Im folgenden Abschnitt soll genauer auf die theoretischen Grundlagen sowie anlagen- und materialspezifischen Voraussetzungen eingegangen werden.

4.1 Anlagenspezifische Grundlagen

Der Wachstumsprozess findet im Wesentlichen nach dem von Herman und Sitter [110] beschriebenen dreiphasigen Modell statt und ist in Abb. 4.1 anhand des schematischen Aufbau eines MBE-Reaktors skizziert:

- Erzeugung der Teilchenstrahlen zwischen Effusionszellen und Substrat
- Migrationsphase der Atome und Moleküle auf der Substratoberfläche
- Einbau der Adatome in das Kristallgitter und Bildung der kristallinen Phase.

Damit das Wachstum epitaktisch abläuft, muss neben der Erzeugung von UHV-Bedingungen, die Wachstumstemperatur an das Materialsystem und Substrat angepasst werden. Zudem sollte die Kristallstruktur von Material und Substrat identisch sein oder zumindest eine ähnliche Symmetrie und Gitterparameter besitzen, da eine Abweichung der Gitterparameter zwischen Material und Substrat von mehr als 10 % ein einkristallines Wachstum der Schichten verhindert [109]. Handelt es sich bei Material und Substrat um das gleiche Material, wird dies Homoepitaxie genannt,

unterscheiden sich beide Partner, wird von Heteroepitaxie gesprochen. Die drei Phasen und die genannten Voraussetzungen sollen im Folgenden ausführlicher erläutert werden.

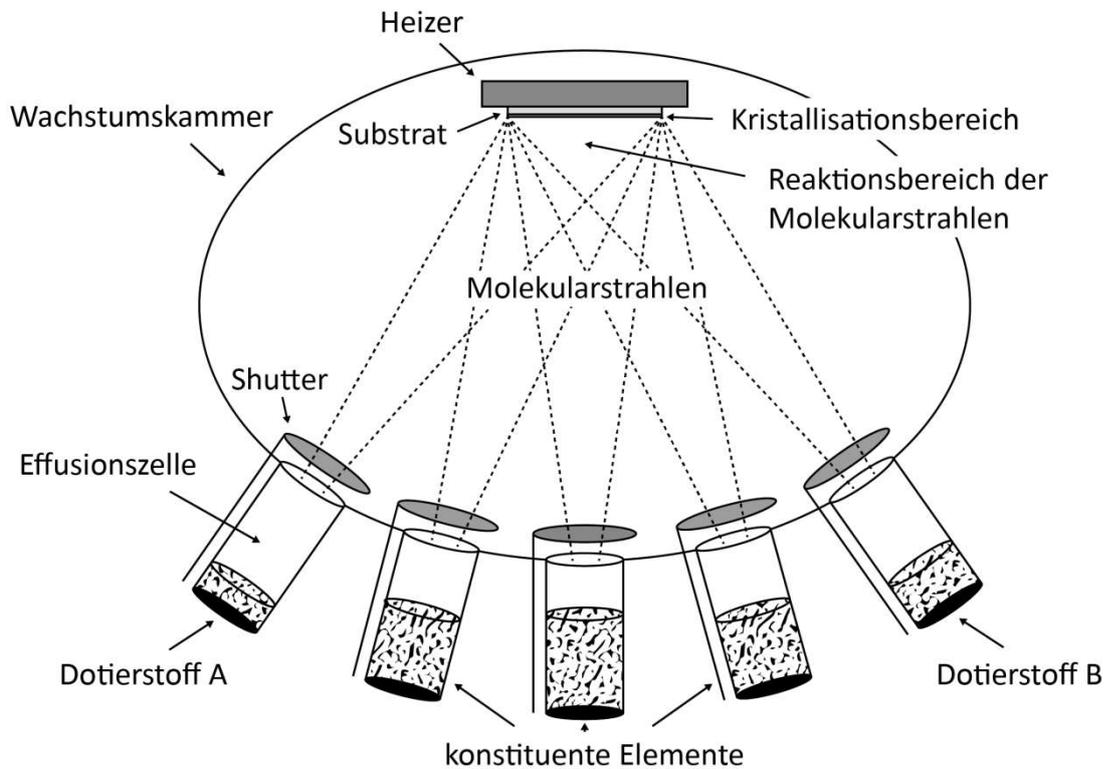


Abb. 4.1: Schematische Abbildung der Komponenten und Bereiche in der Wachstumskammer einer MBE.
In Anlehnung an [110].

Die Erzeugung der Teilchenstrahlen findet in Effusions- oder Verdampferzellen statt, deren Tiegel von Widerstandsheizern radial umschlossen und mit dem zu verdampfenden Material bestückt sind. Abhängig vom Ausgangsmaterial bestehen die Tiegel aus pyrolytischem Bornitrid (pBN), Graphit oder glasartigem Kohlenstoff (engl. *vitreous carbon*). Die Öffnungen der Tiegel sind auf das beheizte kristalline Substrat gerichtet und können mit mechanischen Verschlüssen, sogenannten Shuttern, geregelt (geöffnet und geschlossen) werden. Durch ihre schnellen Schaltgeschwindigkeiten unter 0,1 s ermöglichen sie bei Wachstumsraten von ca. 1 ML/s (ML = Monolage) die oben erwähnten abrupten Übergänge im Bereich einzelner Atomlagen. Der schematische Aufbau einer standardmäßig in MBE-Anlagen zu findenden Effusionszelle, ist in Abb. 4.2 skizziert.

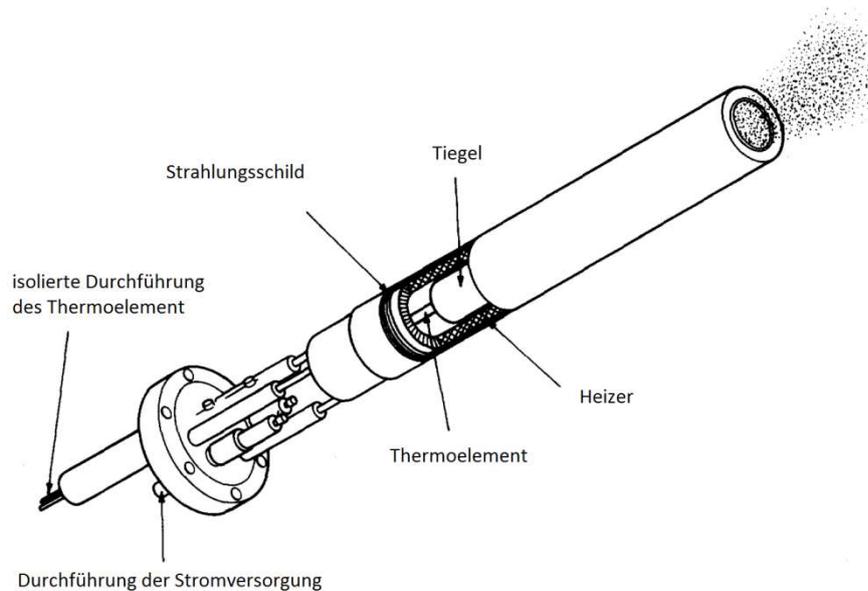


Abb. 4.2: Schematische Darstellung einer Effusionszelle. Modifiziert nach [111].

Im UHV-Bereich bei Drücken unter 10^{-9} Torr bzw. 10^{-7} Pa wird die Wahrscheinlichkeit einer Kollision der Teilchen aus den Teilchenstrahlen mit Restgasatomen deutlich verringert, was andernfalls neben einer niedrigeren Teilchenausbeute am Substrat zu Vorreaktionen im Strahl und Einbau von Verunreinigungen führen kann. Die Strecke, die ein Teilchen im Mittel zurücklegt bevor es mit einem anderen Teilchen kollidiert, wird als mittlere freie Weglänge λ bezeichnet und ist direkt vom Druck in der Kammer abhängig. Unter Annahme der kinetischen Theorie für ideale Gase nach Maxwell, lässt sich λ nach [110] mit Gleichung 4.1 berechnen:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2} \quad 4.1$$

Dabei entspricht d dem Moleküldurchmesser und n der Konzentration der Gasmoleküle im Vakuum. Diese ist über Gleichung 4.2 mit dem Druck p und der Temperatur T verbunden

$$n = \frac{p}{k_B T} \quad 4.2$$

und lässt sich mit dem Wert der Boltzmann-Konstante k_B , eingesetzt in Gleichung 4.1, zu einem Ausdruck umschreiben, bei dem alle Größen in SI-Einheiten angegeben werden:

$$\lambda = 3.11 \cdot 10^{-24} \frac{T}{p d^2} \quad 4.3$$

Der Zusammenhang von mittlerer freien Weglänge und Druck ist in Abb. 4.3 graphisch dargestellt.

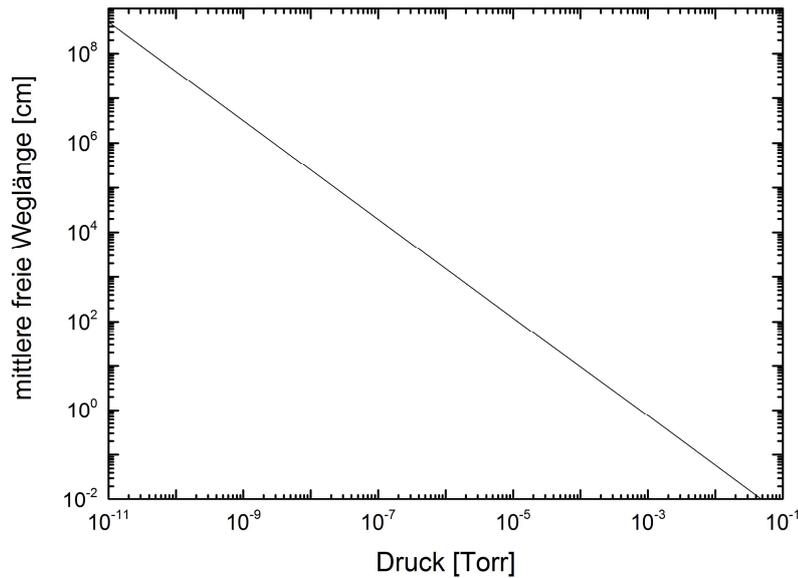


Abb. 4.3: Abhängigkeit von Druck und mittlerer freier Weglänge bei Raumtemperatur.

Für einen ungestörten Teilchenstrahl sollte die mittlere freie Weglänge der Teilchen größer sein als die kritischen Parameter der Züchtungsanlage. Dieser beträgt typischer Weise um 0,2 m und bezeichnet den Abstand zwischen der Ausgangsöffnung der Effusionszellen und der kristallinen Oberfläche des Substrats.

Treffen die Teilchenstrahlen auf das Substrat und besitzt dieses eine entsprechende Temperatur, werden die einzelnen Atome aufgrund der geringen Bindung durch van der Waals Kräfte nicht direkt eingebaut, sondern sind auf der Oberfläche mobil. Dabei finden instationäre atomistische Prozesse statt, die von Zinsmeister 1966 [112] erstmals erwähnt wurden und wie folgt beschrieben werden können:

- Adsorption von Atomen aus den auftreffenden Strahlen mit der Auftreffrate J
- Diffusion entlang der Oberfläche und über Wachstumsstufen
- Anlagerung am Kristallgitter des Substrats oder Nukleation an der Oberfläche
- Thermische Desorption von der Oberfläche in die Kammer mit der Desorptionsrate R

Diese Prozesse bilden die Grundlage für das Verständnis des epitaktischen Wachstums und sind in Abb. 4.4 veranschaulicht.

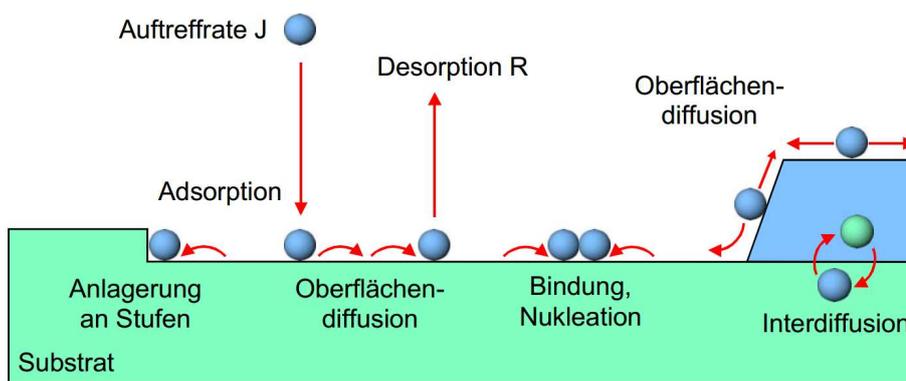


Abb. 4.4: Darstellung der atomistischen Prozesse an der Oberfläche des Substrats [113].

Die Auftreffrate J beschreibt die Anzahl ankommender Teilchen pro Fläche an der Oberfläche des Substrats. Sie wird im Wesentlichen vom Dampf- bzw. Partialdruck der Materialien in den Effusionszellen und der resultierenden Effusionsrate bestimmt und ist direkt an die Temperatur in den Zellen gekoppelt. Dies wurde bereits ab 1909 von Knudsen in Versuchsreihen mit Quecksilber für den Idealfall einer von ihm entwickelten Effusionszelle berechnet [114,115]. Demnach ergibt sich der Teilchenfluss F an der Substratoberfläche beim Verdampfen eines flüssigen oder festen Ausgangsmaterials aus einer solchen idealen Knudsenzelle nach Gleichung 4.4 und wurde in den Anfängen der MBE von Cho und Arthur 1975 erneut aufgegriffen [116]:

$$F = \frac{p(T) * a}{\pi L^2 \sqrt{2\pi m k_B T}} \quad 4.4$$

Dabei entspricht a der Fläche der Effusionszelleöffnung, L dem Abstand zwischen Zelle und Substrat, k_B der Boltzmann-Konstante, m der Molmasse des verdampften Materials, sowie T der absoluten Temperatur und $p(T)$ dem Gleichgewichtsdruck des verdampften Materials bei der Temperatur T .

Experimentell wird zur Bestimmung des Teilchenflusses in den meisten Fällen eine Bayard-Alpert Ionisationsröhre verwendet die, an der Position des Substrats platziert, unter Berücksichtigung der Ionisationswahrscheinlichkeit η_i der Materialien einen Druck äquivalent zum Teilchenstrahl ermittelt (engl. *beam equivalent pressure*, BEP). Sind die Effusionszellen der Anlage anhand ihres BEPs kalibriert und werden mit Thermoelementen und PID-Reglern geregelt, kann das Angebot der gasförmigen Elemente und Verbindungen im Reaktionsbereich und damit das Wachstum bis auf $\pm 1\%$ genau kontrolliert werden [117].

Für das Verdampfen aus zylindrischen Effusionszellen ist außerdem zu berücksichtigen, dass das Verhältnis vom Durchmesser der Tiegelöffnung d_0 zum Abstand zwischen der Schmelzoberfläche des Ausgangsmaterials und der Tiegelöffnung L_0 , die Divergenz des erzeugten Teilchenstrahls maßgeblich beeinflusst. Die Berechnungen zu diesem Zusammenhang wurden bereits 1956 von Dayton untersucht [118] und sind, nach weiterer Verfeinerung von Luscher [111] und Herman [117], in Abhängigkeit ihres Winkels in Abb. 4.5 aufgetragen. Sie zeigen, dass eine Vergrößerung des Verhältnisses von L_0/d_0 eine Kollimation des Teilchenstrahls bewirken, was sich, je nach Größe des Substrats, auf die Homogenität der Schichtdicke auswirken kann. Unter den gegebenen geometrischen Dimensionen einer MBE-Anlage bedeutet dies, dass die Materialausbeute am Substrat, also das Verhältnis von verdampften zu am Substrat auftreffenden Teilchen, mit abnehmendem Tiegelstand zunimmt.

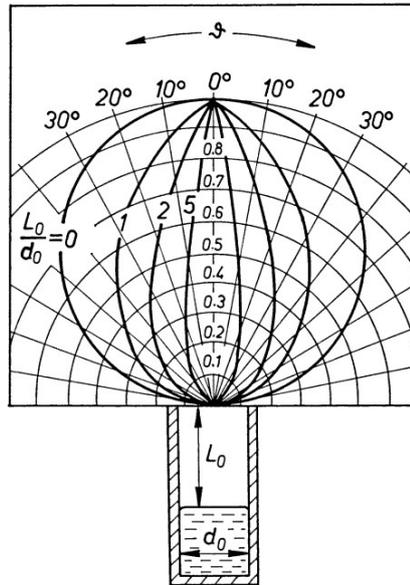


Abb. 4.5: Zusammenhang zwischen Abstrahlwinkel und Tiegefüllstand in einer Effusionszelle [110].

Werden mehrere Effusionszellen parallel betrieben, wie dies für die meisten Wachstumsprozesse notwendig ist, ergibt sich aus der Anordnung der Zellen eine Abweichung des Einfallswinkels des Teilchenstrahls zur Normalen der Substratoberfläche. Um diese Abweichung auszugleichen, wird das Substrat während des Wachstums rotiert, wodurch eine Erhöhung der Homogenität in Zusammensetzung und Schichtdicke erreicht wird [119].

Für die weiteren Prozesse ist die Anpassung der Temperatur des Substrats, welche auch als Wachstumstemperatur bezeichnet wird, eine bestimmende Größe. Abhängig von Materialsystem und Substratmaterial sollte die Wachstumstemperatur so gewählt werden, dass die Desorptionsrate R kleiner als die Auftreffrate J ist, um Netto einen Teilchenüberschuss an der Substratoberfläche zu erhalten und damit das Wachstum der kristallinen Schicht zu ermöglichen. Zudem muss die Wachstumstemperatur für ein epitaktisches Schichtwachstum so gewählt werden, dass die über van der Waals-Kräfte an der Oberfläche gebundenen Teilchen eine ausreichende Verweildauer und Mobilität besitzen, um sich über Oberflächendiffusion an den energetisch günstigsten Positionen entlang von Wachstumsstufen anzulagern. Die Adsorption der Atome wird nach Herman, Richter und Sitter [120] in zwei Typen unterteilt, welche den Übergang vom van-der-Waals gebundenen Zustand der physikalischen Adsorption (Physisorption) in den Zustand einer chemischen Bindung mit Elektronenaustausch (Chemisorption) trennt. Daraus ergibt sich, dass die Chemisorption über die Elektronenbindung eine starke Abhängigkeit zur Orientierung der Substratoberfläche besitzt, während die Bindung der Atome über van-der-Waalskräfte im Fall der Physisorption schwächerer Natur und unbeeinflusst von der Substratorientierung ist.

Sobald das Wachstum einer Stufe bzw. Atomlage abgeschlossen und keine Anlagerung an einer Wachstumstufe möglich ist, kommt es beim Zusammentreffen von diffundierenden Teilchen an der Oberfläche zur Nukleation und Bildung einer neuen Wachstumslage. Die energetischen Beziehungen von ankommenden Teilchen auf ihren Einbau in einen wachsenden Kristall wurden sehr umfassend von Kossel 1927 beschrieben [121] und ihre Positionen an der Kristalloberfläche sind in Abb. 4.6 schematisch dargestellt.

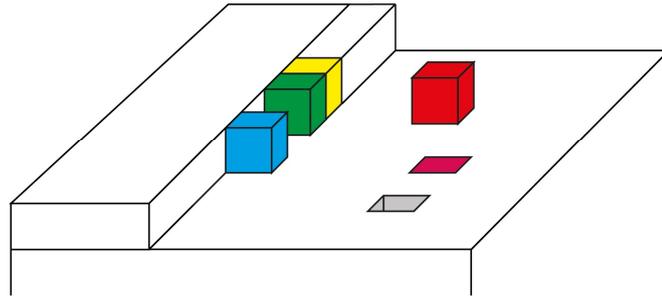


Abb. 4.6: Schematische Darstellung der Atompositionen an der Kristalloberfläche: Oberflächenatom (pink), Oberflächenvakanz (grau), Adatom (rot), eingebautes Stufenatom (gelb), angelagertes Stufenatom (blau), Atom in Halbkristalllage (grün, engl. *kink atom*).

Wird die Wachstumstemperatur zu niedrig gewählt, so dass die Mobilität der auftreffenden Teilchen zu gering oder nicht vorhanden ist, kann eine Diffusion zu den beschriebenen Kinkpositionen nicht erfolgen und es kommt zur spontanen Keimbildung an der Oberfläche. Der Wachstumsmodus ändert sich von Schicht- zu Inselwachstum oder geht im ungünstigsten Fall zu polykristallinem Wachstum über.

4.2 Wachstumsmodi bei der Abscheidung dünner kristalliner Schichten

Abhängig von den oben beschriebenen thermodynamischen Zuständen an der Substratoberfläche treten beim Wachstum von dünnen kristallinen Schichten die im Folgenden beschriebenen Wachstumsmodi auf. Diese sind vor allem abhängig von der Oberflächenenergie bzw. der Bindungsenergie von Substrat und abgeschiedenen Material sowie der Energie der Grenzfläche. Eine ausführlichere Beschreibung findet sich in den Arbeiten von Bauer (1956-58) [122–125], Bauer und van der Merwe (1986) [126], sowie Herman und Sitter (1989 und 2004) [110,120].

- **Volmer-Weber-Wachstum (Inselwachstum) - VW**

Bei diesem Modus nukleieren zu Beginn des Wachstums eine Vielzahl von Flächenkeimen an der Oberfläche des Substrats. An diesen Keimen lagern sich weitere Adatome an, so dass es zu einem dreidimensionalen Wachstum von Inseln kommt. Dies wird dann hervorgerufen, wenn die auftreffenden Teilchen eine stärkere Bindung zueinander als zu den Atomen an der Oberfläche des Substrats haben. Die Inseln vergrößern sich im Laufe des Wachstums und bilden, sobald ihre Grenzen zusammenstoßen, eine geschlossene Schicht. Das Volmer-Weber-Wachstum tritt häufig beim Wachstum von Metallen auf Isolatoren auf, unter anderem bei der Abscheidung von Metallen auf Alkalihaliden und Graphit auf Glimmer.

- **Frank-van der Merve-Wachstum (Schichtwachstum) - FM**

Im Englischen auch sehr passend *layer-by-layer growth* genannt, kann das Schichtwachstum nur unter der Voraussetzung auftreten, dass die Wechselwirkung zwischen Substrat- und Schichtatomen größer ist als zwischen den jeweiligen Atomen in Substrat und Schicht. Für ein kontinuierliches Schichtwachstum muss die Bindungsenergie der Atome der abgeschiedenen Schicht in Richtung des Wertes für einen Volumenkristall dieses Materials abfallen. Desweiteren muss die Verweilzeit und Mobilität ausreichend groß sein, damit die Adatome die Kinkpositionen erreichen. Nach Bildung eines Flächenkeims auf einer abgeschlossenen Atomlage der wachsenden Schicht, diffundieren die

Adatome zur energetisch günstigsten Kinkposition und besetzen so, (Atom-)Lage für Lage, alle Gitterpositionen der Schichtoberfläche.

- **Stranski-Krastanov-Wachstum - SK**

Hierbei handelt es sich um eine Mischform der beiden zuvor beschriebenen Modi. Diese tritt auf, wenn die Voraussetzungen für das FM-Wachstum zu Beginn des Wachstums erfüllt sind, diese aber aufgrund der Zunahme der Verzerrungsenergie im Kristallgitter nicht bestehen bleiben, z.B. im Fall einer Heteroepitaxie mit zu großer Gitterfehlانpassung. Auf der anfänglich abgeschiedenen Schicht, bestehend aus wenigen Monolagen, beginnt dann ein dreidimensionales Inselwachstum.

- **Kolumnares Wachstum (engl. *columnar growth*) - CG**

Das kolumnare Wachstum folgt zu Beginn den beschriebenen Modi des Stranski-Krastanov- und Volmer-Weber-Wachstums. In diesen Modi formen die Inseln mit fortschreitendem Wachstum eine zusammenhängende Struktur gleicher Dicke, deren Oberfläche ausschließlich an strukturellen Defekten und Grenzflächen zusammengewachsener Inseln Abweichungen ausbildet. Dagegen verläuft das kolumnare Wachstum für jedes Korn eigenständig, was von einer niedrigen Mobilität der Atome auf der Oberfläche begünstigt wird und sich häufig in hohen Defektdichten in den Körnern niederschlägt. Unter bestimmten Bedingungen, wie beim Wachstum von GaN auf (111) orientierten Si-Substraten, kann dies jedoch auch zur Ausbildung von Whiskern hoher Kristallqualität mit Durchmessern von 60 nm führen [127].

Zur Verdeutlichung sind die einzelnen Wachstumsmodi in ihrer Entstehung in Abb. 4.7 skizziert.

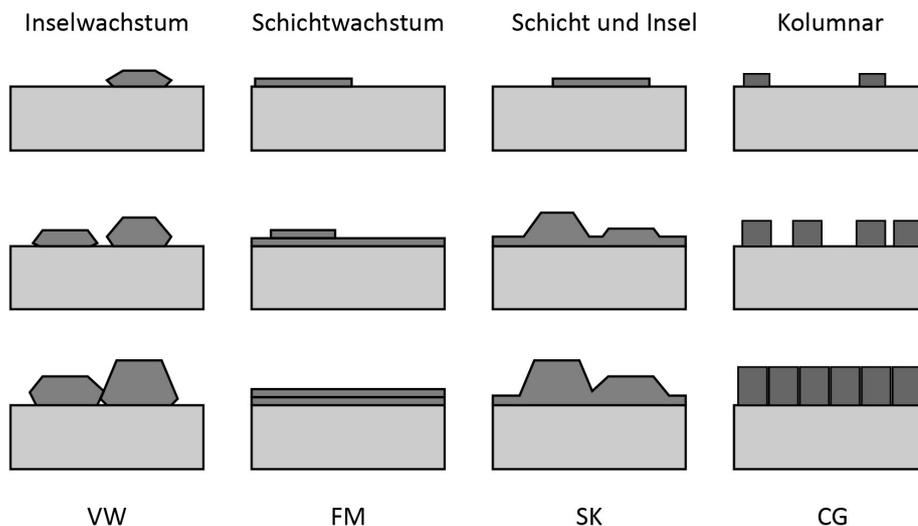


Abb. 4.7: Schematische Darstellung der vier beschriebenen Modi für das Wachstum der ersten Atomlagen dünner kristalliner Schichten. In Anlehnung an [120].

Ein großer Vorteil der Molekularstrahlepitaxie besteht in der Möglichkeit der insitu Beobachtung des Wachstums mittels RHEED (engl. *reflective high energy electron diffraction*). Über die Beugung eines flach eingestrahnten Elektronenstrahls an den gebundenen Oberflächenatomen der wachsenden Schicht kann zwischen zwei- und dreidimensionalem Wachstum unterschieden werden. Der gebeugte Strahl wird hierbei auf einem fluoreszierenden Phosphorschirm sichtbar gemacht. Das erhaltene Beugungsmuster und dessen Schärfe geben Aufschluss über Modus und Geschwindigkeit des Wachstums. Dies ist jedoch nur bei einer Abscheidung auf atomar glatten Oberflächen möglich,

weshalb diese Methode bei der direkten Abscheidung auf die prozessierte und pixelierte Oberfläche des Medipix Auslesechips nicht eingesetzt werden kann.

Außerdem ermöglicht das Wachstum unter UHV-Umgebung eine weiterführende Untersuchung der gerade gewachsenen Schichten (engl. *as grown*) ohne Kontamination durch Atmosphäre, da die Proben nach dem Wachstum ohne Unterbrechung des Vakuums in Analysekkammern transferiert werden können, die an das Grundgerüst der Anlage angeflanscht werden. Dazu gehören oberflächensensitive mikroskopische und spektroskopische Methoden wie Photoelektronenspektroskopie (PES) oder Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM). Zusätzlich sind Untersuchungen des Volumens möglich, beispielsweise mit Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS).

5. Zusammenfassung der Grundlagen in Bezug auf die Direktabscheidung von CdTe

Aus den vorgestellten Grundlagen lassen sich folgende Schlüsse für die Direktabscheidung einer CdTe-Sensorschicht mittels MBE auf die Medipix2-Auseleselektronik ziehen:

Um in CdTe eine Absorption von 90 % der Strahlung einer Energie von 60 keV zu erreichen, werden Schichtdicken von über 300 μm benötigt [34]. Photonen dieser Energie legen in CdTe im Mittel eine Strecke von 25 μm zurück, bevor sie all ihre Energie bei der Interaktion mit dem Kristallgitter und der Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren abgegeben haben.

Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung begünstigen das Wachstum von CdTe, da das nahezu kongruente Verdampfen der Verbindung in Schichten stöchiometrischer Zusammensetzung resultiert. Dadurch können Limitierungen der Volumenkristallzüchtung, wie Te-Einschlüsse, Zwillingsbildung und begrenzende Kristallradien, unterbunden werden. Außerdem kann die Wachstumstemperatur deutlich unter dem Schmelzpunkt von CdTe gehalten werden, was für die direkte Abscheidung auf elektronische Bauteile essentiell ist.

Die Herstellung der geforderten Schichtdicken konnte mittels MOCVD bereits realisiert werden, dagegen erreichten MBE gewachsene Schichten auf einkristallinen Substraten eine maximale Dicke von 100 μm , bevor thermische Verspannungen und unzureichende Haftung ein Abplatzen oder Ablösen der Schichten bewirkte. In MBE-Züchtungen liegen die Wachstumsraten typischer Weise im Bereich von einigen nm/min, was bei Schichtdicken über 50 μm , selbst bei sehr hohen Flussraten, eine lange Züchtungsdauer impliziert. Zu hohe Flussraten können außerdem zu einer Verunreinigung der angrenzenden Zellen führen.

Die Wachstumstemperatur sollte so hoch wie möglich gewählt werden, um möglichst große Körner mit Durchmessern $\geq 1 \mu\text{m}$ und einer (111) Vorzugsorientierung zu erhalten. Temperaturen über 500 °C bewirken jedoch aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke von Cd und Te eine Änderung der Stöchiometrie.

Bezogen auf die Kontaktbildung kann auf die Erkenntnisse aus der Herstellung von polykristallinen CdTe-Dünnschichtsolarzellen zurückgegriffen werden. Hierbei bietet sich vor allem die Fabrikation von Tunnelkontakten an, um dem hohen Ionisationspotential von CdTe zu begegnen und einen möglichst verlustfreien Ladungsträgertransport zu erreichen. Dabei kann der Ätzprozess über das zusätzliche Verdampfen von Te umgangen werden, was eine Kontamination der Grenzflächen zwischen den Prozessschritten unterbindet. Als Pufferschicht ist der Einsatz von Sb_2Te_3 eine gute Wahl, da dieses ebenfalls als Verbindung verdampft werden kann und bei Wachstumstemperaturen über 200 °C einkristalline Schichten bildet. Auch die Metallisierung des Medipix aus Ni/Au ist ein

geeignetes Kontaktmaterial für polykristallines CdTe. Für die Direktabscheidung der polykristallinen CdTe-Sensorschichten wurden daher die folgenden Materialien und Wachstumsparameter gewählt:

- Verdampfung von CdTe als Verbindung bei Substrattemperaturen bis maximal 500 °C für eine stöchiometrische Zusammensetzung
- Schichtdicken von 25 µm für eine ausreichende Absorption niedrigenergetischer Strahlung für den Test der Sensorschicht auf der Ausleseelektronik bei annehmbaren Züchtungsdauern
- Abscheidung einer Te-Schicht zur Erzeugung einer p+-dotierten Grenzfläche und die Herstellung eines Tunnelkontakts
- Verdampfung der Sb₂Te₃-Pufferschichten als Verbindung bei Substrattemperaturen über 200 °C

6. Experimenteller Aufbau und Probenbeschreibung

Im Folgenden werden die MBE-Anlage sowie verwendete Substrate und Präparationsschritte vor der Züchtung beschrieben. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit dem Aufbau und der Modifizierung der Anlage, sowie der Bedienung und den typischen Standby-Parametern. Bei der Erläuterung der Substrate wird ein Hauptaugenmerk auf die Oberfläche des Medipix' gelegt, dessen Rauigkeit und Materialunterschiede einen entscheidenden Einfluss auf die im Anschluss präsentierten Züchtungsexperimente haben. Abschließend wird auf die unterschiedliche Präparation der Substrate und deren Befestigung und Maskierung eingegangen.

6.1 Versuchsaufbau

Die Abscheidung der polykristallinen CdTe-Sensorschichten, des Al-Frontkontakts auf Blindsubstraten sowie der rückseitigen Kontaktstruktur wurde in einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage durchgeführt. Die verwendete Anlage der Firma Riber, Modell 2300, besteht aus einem Kammersystem aus drei Kammern: Lade-, Transfer- und Wachstumskammer (Abb. 6.1). Alle Kammern werden durch Ionengetter- oder Turbopumpen konstant im Ultrahochvakuum (UHV) gehalten, um eine Verunreinigung der Anlage, der Proben und der zu verdampfenden Materialien zu vermeiden. Außerdem steigt durch den niedrigen Druck die freie mittlere Weglänge der verdampften Moleküle in der Wachstumskammer, was zu einer Erhöhung der ankommenden Teilchen und somit einer größeren Ausbeute am Substrat führt (Kapitel 4). Zum Beladen der Anlage wird die Ladekammer mit einem leichten Stickstoffüberdruck geflutet, um ein Eindringen von Atmosphäre zu minimieren. Die Substrate werden in einer Kassette auf einen Schlitten geladen, der über einen Kettenantrieb zwischen Lade- und Transferkammer bewegt werden kann. Die Kassette bietet Aufnahmen, um sechs Probenhalter parallel zu beladen. Über einen Vorpumpstand mit kombinierter Drehschieber- und Turbomolekularpumpe wird die Kammer auf einen Druck von unter 10^{-6} Torr gebracht, bevor die Ionengetterpumpe zugeschaltet wird.

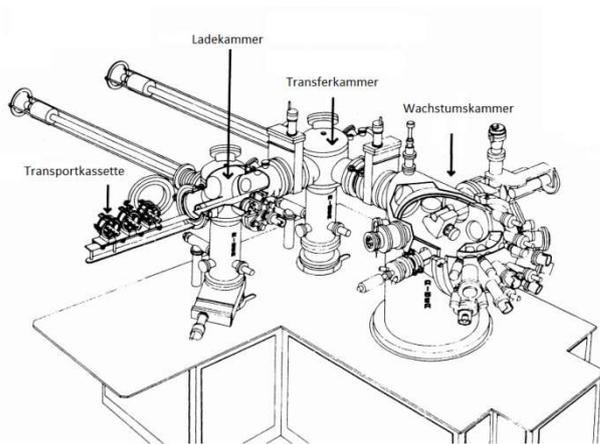
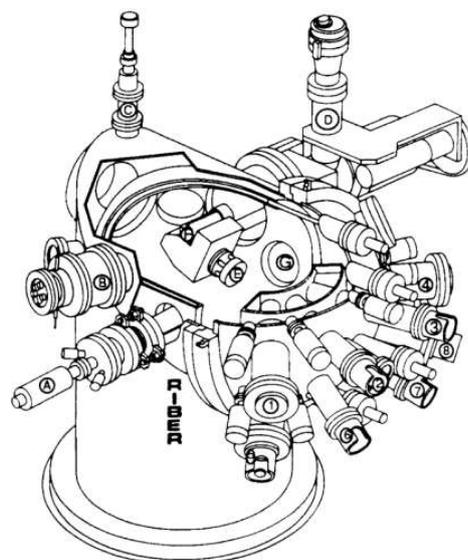


Abb. 6.1: Skizze der Kammeranordnung der Anlage, welche die drei Kammern und das Transfersystem abbildet (links, [128]) und Aufbau im Labor (rechts).

Sobald sich der Druck in der gleichen Größenordnung wie in der Transferkammer befindet, kann die Kassette transferiert werden. In der Transferkammer können Proben gezielt aus der Kassette ausgewählt und nacheinander bedampft werden, ohne dass das UHV unterbrochen werden muss. Die Wachstumskammer besitzt acht Zellslots für den Einbau von Effusionszellen. Die Konfiguration während der Arbeit besteht aus drei konventionellen Knudsenzellen der Firma Riber (Typ ABL 135) für die Verdampfung von Te, Sb₂Te₃ und Al sowie einer Hot-Lip-Zelle (Typ ABN 135T) für die Verdampfung des CdTe. Die verwendeten Tiegel bestehen aus pyrolytischem Bornitrid (pBN).

Um den Kammerdruck im unteren Bereich von 10⁻⁸ bzw. oberen 10⁻⁹ Torr weiter zu verringern kann ein Kühlschild im Inneren der Kammer konstant mit flüssigem Stickstoff geflutet werden, was das Vakuum um ca. eine Größenordnung erhöht. Gleichzeitig werden Teilchen, die von der Substratoberfläche desorbieren, am Kühltisch ausgefroren und können das weitere Wachstum nicht mehr beeinflussen. Während der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche, die in Kapitel 7 beschrieben werden, lag der Kammerdruck im Bereich von 10⁻⁹ bis 10⁻¹⁰ Torr. Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Wachstumskammer.



- Ⓐ Elektronenstrahl des RHEED
 - Ⓑ Massenspektrometer
 - Ⓒ Shutter zur Transferkammer
 - Ⓓ Manipulator
 - Ⓔ Probe, Heizer und Rotation
 - Ⓕ Ionisationsmessröhre
 - Ⓖ RHEED-Schirm
 - Ⓗ Effusionszellen
- ① to ⑧

Abb. 6.2: Detaillierter Aufbau der Wachstumskammer mit Beschriftung wichtiger Komponenten. Modifiziert nach [128].

Wie zuvor beschrieben, wird CdTe als Verbindung aus einer Hot-Lip-Zelle verdampft, die mit einem oder zwei Heizern bestückt sind (*single* bzw. *dual filament cell*). Bei diesem Zelltyp wird die Öffnung des Tiegels, die sogenannte Lippe, im Gegensatz zum übrigen Volumen des Tiegels stärker beheizt, um ein Kondensieren des Quellmaterials am Ausgang der Zelle zu verhindern. Außerdem wird bei flüssigen Materialien wie Ga und In das Überlaufen der Zellen unterbunden. Diese neigen aufgrund der hohen Oberflächenspannung dazu an den Tiegelwänden empor zu kriechen.

In der Zone dieser Lippe wird während der Versuche ein Kohlenstoffkollimator eingesetzt, der die in Kapitel 4.1 beschriebene Abhängigkeit der Divergenz des Teilchenstrahls deutlich verringert und dadurch die Materialausbeute am Substrat und damit die Wachstumsrate erhöht. Unter den gegebenen geometrischen Dimensionen im Reaktor ergibt sich für alle Teilchen, die den Kollimator unter einem Raumwinkel von $78,5^\circ$ und 90° verlassen, dass sie mit einer Wahrscheinlichkeit von 80 % am Substrat auftreffen, wie dies in der Arbeit von Ehler im Detail beschrieben ist [129]. Durch den Einsatz des Kollimators wird einerseits die Ausbeute an Teilchen am Substrat erhöht, andererseits der Verbrauch des Ausgangsmaterials reduziert. Die Verwendung einer Hot-Lip-Zelle verhindert dabei ein Kondensieren des Materials in den Öffnungen des Kollimators. Um diesen Effekt zu verstärken, werden an der Vorderseite des Kollimators zusätzliche Metallscheiben aus Ta positioniert, welche den Temperaturübertrag der Hot-Lip-Zone auf den Kollimator weiter optimieren (Abb. 6.3). Wie beschrieben, verringert der Einsatz des Kollimators den Einfluss des Füllstandes, die Temperatur der Zelle muss für eine konstante Flussrate trotzdem nachgeführt werden.

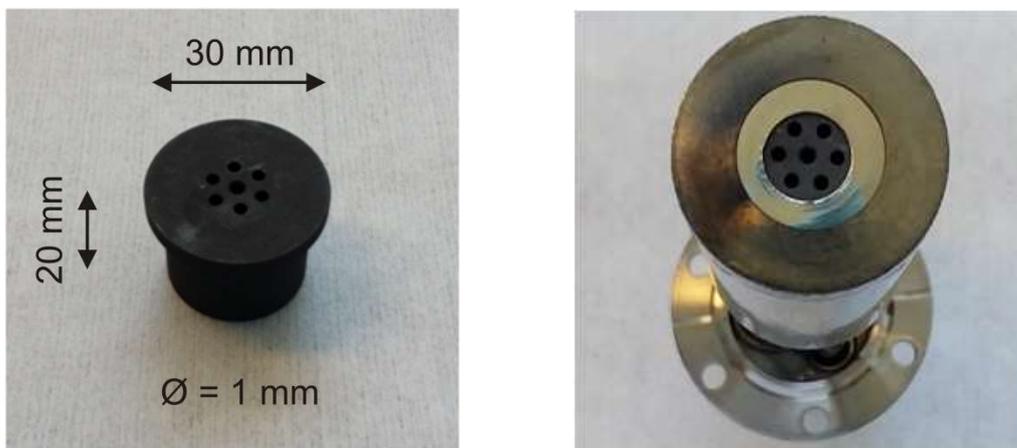


Abb. 6.3: Geometrie und Dimensionen des Kohlenstoffkollimators (links), befüllte Zelle mit eingesetztem Kollimator (rechts).

6.2 Substrate

Wichtig für die Direktabscheidung des Sensormaterials auf die Ausleseelektronik ist, wie bei allen Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung, neben wachstumsspezifischen Parametern vor allem die Beschaffenheit der Substratoberfläche. Diese beeinflusst über ihre Morphologie und die Materialien, aus welchen sie aufgebaut ist, direkt den Modus des Wachstums und die Qualität der abgeschiedenen Schicht. Aus diesem Grund soll in diesem Abschnitt genauer auf die materialspezifische und topographische Beschaffenheit der verwendete Ausleseelektronik, den

Medipix2, eingegangen werden. Außerdem wird eine kurze Beschreibung zu den parallel bedampften Si Substrate gegeben.

Der Medipix2-Chip besitzt eine Größe von $16 \times 14 \text{ mm}^2$ und eine Höhe von ca. $750 \text{ }\mu\text{m}$. Seine Oberfläche kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Der eine Teil des Chips besteht aus einem $2 \times 14 \text{ mm}^2$ breiten Auslestreifen mit Kontakten, die als *bond pads* bezeichnet werden, über die der Chip mittels Drahtbonden mit einer Platine verbunden wird, um Signale per Software auszulesen. Der andere Teil setzt sich aus einer 256×256 Pixel zählenden quadratischen Matrix zusammen, die in 256 Pixelspalten eingeteilt ist und mit $14,08 \times 14,08 \text{ mm}^2$ ($1,98 \text{ cm}^2$) die aktive Fläche des Chips darstellt (Abb. 6.4).

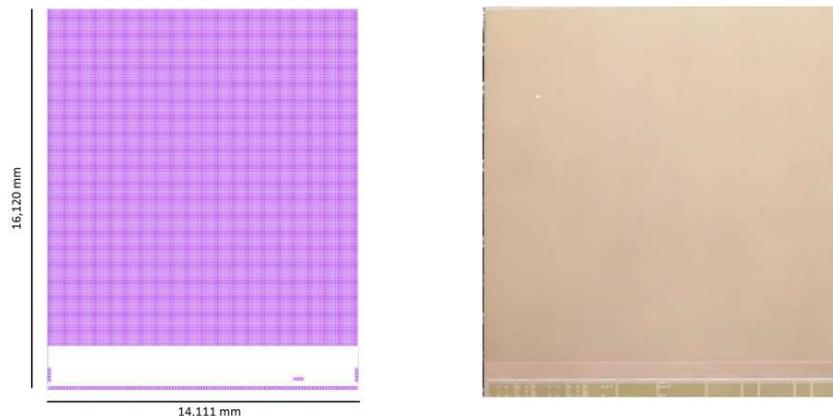


Abb. 6.4: Dimensionen des Medipix2-Chips. Schematische Anordnung der Kontakte (links, [29]), Aufnahme der Chipoberfläche (rechts).

Die Pixelspalten bilden, bezogen auf die Oberfläche des Chips, einen Höhenunterschied von $1,2 \text{ }\mu\text{m}$ und wiederholen sich, dem Pixelpitch entsprechend (Distanz zwischen einzelnen Pixeln in X- und Y-Richtung), in einem Abstand von $55 \text{ }\mu\text{m}$. Entlang der Pixelspalten befinden sich die 256 Pixel in einem Abstand von ebenfalls $55 \text{ }\mu\text{m}$. Die aktive Fläche eines einzelnen Pixels befindet sich ca. 250 nm über der Chipoberfläche und liegt mittig in der achteckigen Umrandung (Abb. 6.5, links). Bei der konventionellen Herstellung von direktkonvertierenden Detektoren wie dem Medipix, bestehend aus einem Halbleitersensor und einem CMOS-basierten Auslesechip, wird der elektrische Kontakt zwischen beiden Teilen gewöhnlich über den Flip-Chip-Prozess hergestellt. Dabei ist auf den einzelnen Pixeln standardmäßig eine Metallisierung aus einem Metall aufgebracht, die als UBM (engl. *under-bump-metallization*) bezeichnet werden. Auf diese werden Lötropfen (engl. *solder bumps*) aus In oder Pb-Sn aufgebracht, welche unter relativ geringen Temperaturen mit dem aufwendig präparierte Halbleitersensor verbunden werden. Die Präparation des Halbleitersensors beinhaltet neben mechanischen Prozessen wie Sägen, Schleifen und Polieren, die zum Erhalt der gewünschten Schichtdicke und Oberflächenbeschaffenheit notwendig sind, auch das Aufbringen einer Metallisierung auf Vorder- und Rückseite des Sensors, die im Fall von CdTe meist aus einem Metall mit großer Austrittsarbeit wie Pt besteht. Die vorderseitige Metallisierung muss dabei der Anordnung der Pixelmatrix entsprechen und wird, wie die Metallisierung auf den Pixeln, über einen fotolithographischen Prozess in Form von „Kissen“ (engl. *Pads*) aufgebracht. Die UBM-Pads auf den Pixeln sind im Fall des Medipix aus einer NiAu-Legierung und vergrößern den Höhenunterschied im

Vergleich zur Chipoberfläche auf bis zu 5 µm. Dadurch haben sie einen entscheidenden Einfluss auf das Wachstum der direktabgeschiedenen Halbleiterschichten (Abb. 6.5, rechts).

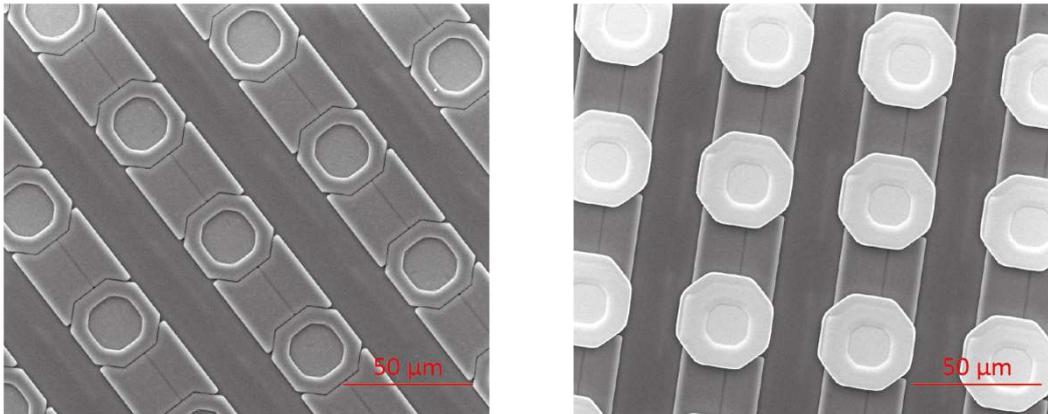


Abb. 6.5: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Chipoberfläche mit (links) und ohne UBM (rechts).

Die UBM-Pads überragen die aktive Fläche des Chips und auch die Pixelumrandung lateral und schaffen damit zwischen ihrer Unterseite, der Seite der Pixelumrandung und der Chipoberfläche eine Lücke, die das beginnende Wachstum gravierend beeinflusst, wie in Kapitel 7.2 im Detail beschrieben wird. Auch zwischen den Pixelspalten ist die Oberfläche des Medipix nicht glatt sondern von Vertiefungen unterbrochen, die durch die integrierte Elektronik des Chips hervorgerufen wird und unter dessen Oberfläche liegt (Abb. 6.6).

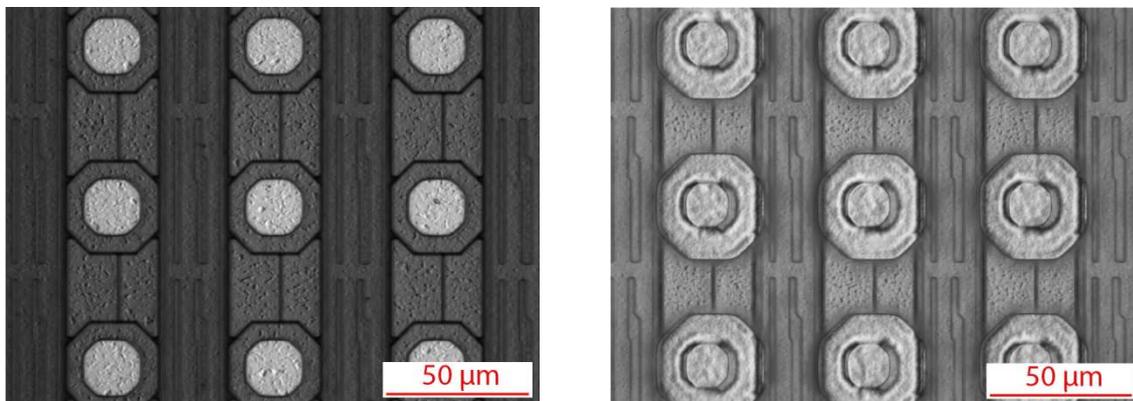


Abb. 6.6: Interferenz-Kontrast-Mikroskopie-Aufnahmen der Chipoberfläche mit (links) und ohne UBM (rechts). Neben den unterschiedlichen Höhen der Pixel ist auch die Struktur zwischen den Pixelzeilen gut zu erkennen.

Weiterhin ist festzuhalten, dass mit den verwendeten UBM-Pads ein weiteres Element an der Oberfläche des Chips vorhanden ist. Die NiAu-Legierung unterscheidet sich in ihrer Wärmeleitfähigkeit von den anderen Materialien an der Oberfläche, was eine zusätzliche Beeinflussung der Wachstumstemperatur und damit der Nukleations- und Wachstumsbedingungen im Bereich der Pixel bedeutet. Mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ist der Unterschied der Materialien im aktiven Bereich des Chips anschaulich dargestellt (Abb. 6.7) und auch in den erhalten Spektren deutlich zu unterscheiden (Abb. 6.8).

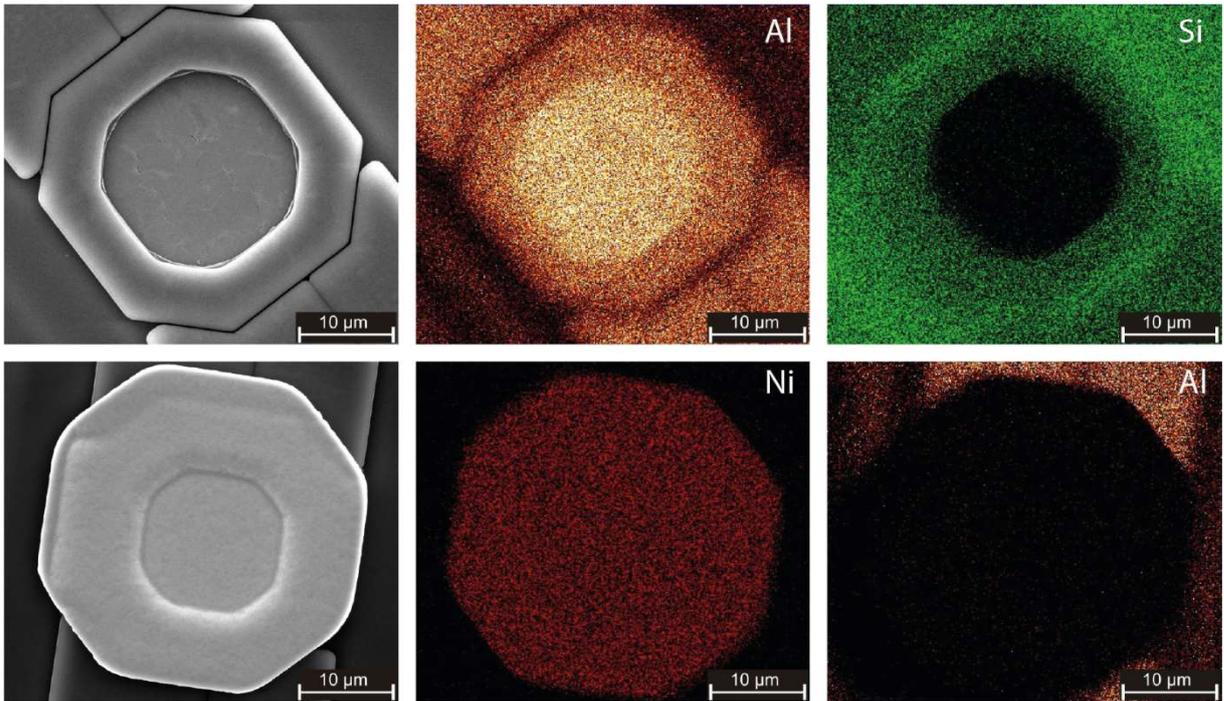


Abb. 6.7: EDX-Analyse des Bereichs um die Pixel für einen Medipix ohne UBM (oben) und mit UBM (unten) mit den entsprechenden Elementzuordnungen.

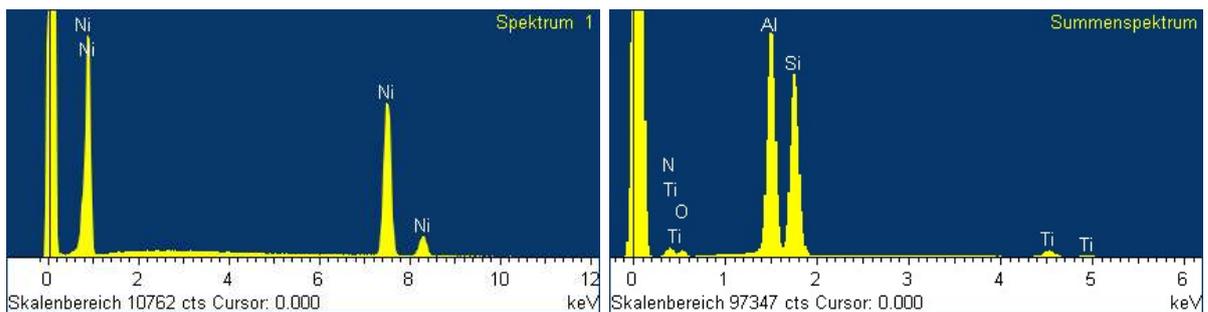


Abb. 6.8: EDX-Spektren der Pixelkontakte mit Metallisierung (links) und blanken Al-Pixelkontakten (rechts).

Um die elektrisch aktiven Bereiche der Al-Pixelkontakte, die für den Ladungstransport zuständig sind, zu isolieren, wird die Oberfläche des Chips und der Pixelspalten passiviert.

Bei allen Varianten des Medipix' handelt es sich um CMOS-Chips basierend auf Si mit einer Dicke von 760 µm. Für eine möglichst hohe Vergleichbarkeit der Versuche wurden thermisch oxidierte 2" Si-Wafer der Firma CrysTec verwendet und mit 16 x 14 mm² auf die Größe der Chips gesägt. Sie besitzen mit 750 µm nicht nur nahezu dieselbe Dicke wie der Medipix, sondern spiegeln durch das an der Oberfläche oxidierte Si zudem das an der Oberfläche des Chips hauptsächlich vorhandene Material wider.

6.3 Präparation

Im folgenden Abschnitt wird auf die Reinigung und Befestigung der Substrate eingegangen. Vor dem Einschleusen in die Anlage werden die Substrate auf unterschiedliche Weise gereinigt. Die Präparation der Si-Wafer erfolgt mit einem Standardätzverfahren zur Waferreinigung, nach ihrem Entwickler Radio Corporation of America, RCA-Reinigung genannt. Dieses Verfahren besteht aus zwei

aufeinanderfolgenden Schritten, in welchen die Wafer für jeweils 15 min in Lösungen mit einer Temperatur von 75-80 °C getaucht werden. Die erste Lösung, SC-1 (engl. *Standard Clean 1*), konzentriert sich dabei auf die Entfernung von organischen Verunreinigungen durch Oxidation und der Bildung von Metallkomplexen, was durch die Verwendung von deionisiertem Wasser, Wasserstoffperoxid und Ammoniakwasser im Verhältnis 5:1:1 erzielt wird. Mit dem zweiten Schritt, SC-2, bestehend aus deionisiertem Wasser, Wasserstoffperoxid und Salzsäure im Verhältnis 6:1:1, werden verbliebene metallischen Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt [130]. Nach den Reinigungsschritten werden die Wafer gründlich mit Reinstwasser abgespült.

Die Reinigung des Medipix' erfolgt ebenfalls in zwei Schritten. Der Chip wird in einer Teflonhalterung zuerst in Aceton und im Anschluss in Isopropanol im Ultraschallbad für jeweils 10 min bei Raumtemperatur geschallt. Anschließend wird die auf den Oberflächen verbliebene Flüssigkeit mit Stickstoff abgeblasen und restliche Feuchtigkeit durch Ausheizen im Trockenschrank für 1 h bei 125 °C entfernt. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden die Silizium-Wafer und der Medipix-Chip zusammenfassend als Substrate bezeichnet.

Nach der Reinigung werden die Substrate auf einer 1 mm dicken Mo-Platte befestigt (Abb. 6.9, links). Dabei wird flüssiges Ga als Kleber verwendet, was ein vereinfachtes Aufbringen und Ablösen auf der Mo-Platte gewährleistet und außerdem zu einer homogenen lateralen Temperaturverteilung auf den Substraten führt. Diese Methode ist in der Literatur häufig beschrieben, wurde aber insbesondere bei Züchtungen mit der in dieser Arbeit verwendeten Anlage praktiziert und bietet im Gegensatz zum Klemmen mit Drähten oder Metallfedern folgende Vorteile [7,131]: Zum einen werden relevante Bereiche auf der Substratoberfläche nicht von den genutzten Halterungen abgeschattet. Andererseits findet bei vollständiger Benetzung der Rückseite der Substrate ein flächiger Temperaturübertrag statt, der im Gegensatz zu den punkt- oder linienförmigen Auflageflächen der Drähte und Federn eine homogenere Temperaturverteilung ermöglicht. Ein weiterer Vorteil ist die Vermeidung von Verunreinigungen, die sich durch den Einsatz von substratfremden Materialien im Wachstumsbereich der Teilchenstrahlen bzw. an der Substratoberfläche befinden.

Der Einsatz von Ga ergibt sich aufgrund seiner mechanischen und thermischen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt von 29,78 °C ermöglicht eine Verarbeitung bei minimaler Erwärmung, was der notwendigen sensiblen Handhabung der Substrate entgegenkommt [132]. Zusätzlich bewirkt der äußerst niedrige Dampfdruck von Ga, der erst bei über 600 °C signifikante Werte im Bereich von 1×10^{-8} Torr annimmt, dass eine Kontamination der Schicht bei Wachstumstemperaturen von 400 °C zu vernachlässigen ist [133].

Wie in Kapitel 6.2 beschrieben, besitzt der Medipix2 einen $2 \times 14 \text{ mm}^2$ breiten Auslestreifen, dessen Bond-Pads für die Kontaktierung freiliegen müssen und der infolge dessen vor einer Bedampfung geschützt werden muss. Dafür wurde im Rahmen der Wachstumsversuche mit Masken gearbeitet, die im Laufe der Experimente weiter verfeinert wurden. Um gleichzeitig Aussagen zu elektrischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten ohne Einfluss der Elektronik des Auslesechips zu erhalten und die Schichtstruktur auf den Chips bei PES-Untersuchungen nicht zu zerstören, wurde ein Maskenlayout entwickelt, bei dem vier Proben simultan bedampft werden können. Dabei wurden neben zwei Auslesechips zusätzliche Si-Substrate auf der Mo-Platte befestigt. Durch den Einsatz eines 1 mm hohen Abstandshalters (engl. *spacer*) vor dem Aufsetzen der Maske,

wird ein Kontakt des Chips mit der Maske vermieden (Abb. 6.9, mittig). Sowohl der Spacer wie auch die Maske werden an drei Stellen mit W-Drähten am Substrathalter befestigt. Aufgrund ihrer Form schattet die Maske neben dem Kontaktstreifen ca. ein Viertel der aktiven Fläche des Chips gegen eine Bedampfung ab (Abb. 6.9, rechts). Damit lässt sich bei anschließenden radiographischen Messungen unter Röntgenstrahlung direkt erkennen, wie sich die Signalerzeugung im Bereich der aktiven Fläche mit abgeschiedener Schichtstruktur im Vergleich zur unbedampften Oberfläche des Chips verhält (Abb. 7.21). Auf bestimmte Si-Substrate wurde vor dem Wachstum der Schichtstruktur eine 250 µm dicke Al-Schicht abgeschieden, die bei der elektrischen Charakterisierung als Frontkontakt fungiert.



Abb. 6.9: Aufbringen von vier Substraten auf der Mo-Platte mit flüssigem Ga. Anschließendes Anbringen des Spacers und der Maske mit W-Drähten.

Über den Bajonette-Verschluss des Halters werden die präparierten Proben in die Transportkassette der Anlage eingesetzt und können nach Erreichen des UHVs transferiert und prozessiert werden (Abb. 6.10).

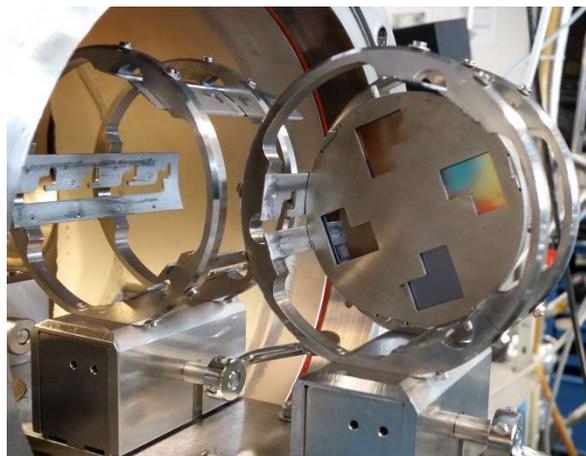


Abb. 6.10: Präparierte Proben beim Einschleusen in die Anlage.

7. Züchtungsversuche mittels Molekularstrahlepitaxie

Im folgenden Kapitel werden die Wachstumsversuche beschrieben, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden. Um die Auswirkungen der beiden wichtigsten Wachstumsparameter, Substrattemperatur und Strahldruck (engl. *beam equivalent pressure*, BEP), auf die Eigenschaften der gezüchteten CdTe-Schichten zu untersuchen, wurden zu Beginn Wachstumsversuche auf Si-Substraten durchgeführt. Dafür wurde bei konstantem BEP die Substrattemperatur variiert und bei konstanter Substrattemperatur der BEP verändert. Anschließend wurden die Wachstumsrate, Korngröße und Orientierung der Körner sowie der Widerstand der CdTe-Schicht bestimmt. Die Bildung des Rückkontakts wurde anhand von CdTe-Schichten mit unterschiedlichen hohen Te-Flüssen und einer kompletten Sequenz aus CdTe, Te und Sb₂Te₃ untersucht. Diese wurden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und Bandanpassung mittels PES untersucht. Die gewonnenen Ergebnisse wurden daraufhin auf die direkte Abscheidung von kompletten Schichtstrukturen auf den Medipix Auslesechip übertragen. Im Laufe der Versuche wurden dabei die Schichtabfolge und das verwendete Maskenlayout angepasst um die Kontakteigenschaften und die Vergleichbarkeit der Detektoreigenschaften zu optimieren. Auch der Einfluss der Metallisierung (UBM) auf den Pixeln für das Wachstum der Sensorschicht ist in den Ergebnissen dargestellt. Die elektrische Charakterisierung wird anhand von IV-Kennlinien in Kapitel 8 beschrieben.

Die Bestimmung der oben beschriebenen Wachstumsparameter, der Substrattemperatur und des BEPs, erfolgt in MBE-Anlagen typischerweise mit Hilfe der im Folgenden beschriebenen Methoden: Die Substrattemperatur, auch als Wachstumstemperatur bezeichnet, wird im Allgemeinen an zwei unterschiedlichen Punkten gemessen. Ein Thermoelement ist durch die Wicklung des Substratheizers im Bereich zwischen Heizer und Substrat angebracht. Dieses ist für die Regelung des Substratheizers zuständig, gibt die Temperatur des Substrats jedoch nur bedingt wieder, da der Wärmeübertrag im Vakuum hauptsächlich über Wärmestrahlung erfolgt. Aus diesem Grund wird die Temperatur an der Substratoberfläche in der Regel mit einem Pyrometer bestimmt, das die emittierte Wärmestrahlung der Oberfläche des Substrats misst. Beim epitaktischen Wachstum auf atomar glatten Flächen, die zudem eine charakteristische Reflektivität besitzen, kann dadurch über die Kalibration des Pyrometers die Temperatur sehr exakt erfasst werden. Des Weiteren ist die gemessene Intensität von der Sauberkeit des Fensters vor dem Pyrometer abhängig, das bei Messungen während der Züchtungen mit Materialien bedampft wird und an Transmissivität verliert. Dies bedingt eine Kalibrierung des Pyrometers in regelmäßigen Intervallen. An polykristallinen Oberflächen und strukturierten Substraten, deren Oberfläche sich aus unterschiedlichen Materialien zusammensetzt, ist die Temperaturerfassung mit einem Pyrometer nur bedingt geeignet. Der Einfluss der Rauigkeit und der unterschiedlichen Materialien auf die Reflektivität der Probe schränkt die Funktionalität des

Pyrometers erheblich ein. Zudem bewirken die im Rahmen dieser Arbeit gefahrenen Wachstumsraten von 1×10^{-5} bis 5×10^{-5} Torr eine schnelle Belegung des Fensters vor dem Pyrometer, weshalb auf eine pyrometrische Temperaturerfassung verzichtet wurde und als Bezugswert die Temperatur des Substratheizers angegeben wird.

Um die maximale Wachstumstemperatur für die Direktabscheidung zu bestimmen, wurde in Temperversuchen die Temperaturstabilität des Medipix' ermittelt. Dafür wurden die Ausleseelektroniken bei Temperaturen von 400, 425 und 450 °C, der maximalen Züchtungsdauer entsprechend, für 9 h getempert. Anschließend wurde die Funktionsfähigkeit der Chips anhand der Kommunikation über eine USB-Auslese mit der Pixelman Software und durch DAC-Scans (*digital analog converter*) getestet. Während die Kommunikation und DACs der Chips nach dem Tempern bei 400 °C ohne Einschränkungen funktionierten, konnten bereits bei 425 °C defekte DACs beobachtet werden. Bei 450 °C ließ sich keine Kommunikation zwischen Chip und Software herstellen.

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, wird der BEP von einer Bayard-Alpert Ionisationsröhre an der Position des Substrats gemessen und vom Hintergrunddruck subtrahiert. Über Flussmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen kann der Verlauf ermittelt werden, der eine exponentielle Abhängigkeit zur Temperatur zeigt und für die verwendete CdTe-Zelle mit Kohlenstoffkollimator in Abb. 7.1 aufgetragen ist.

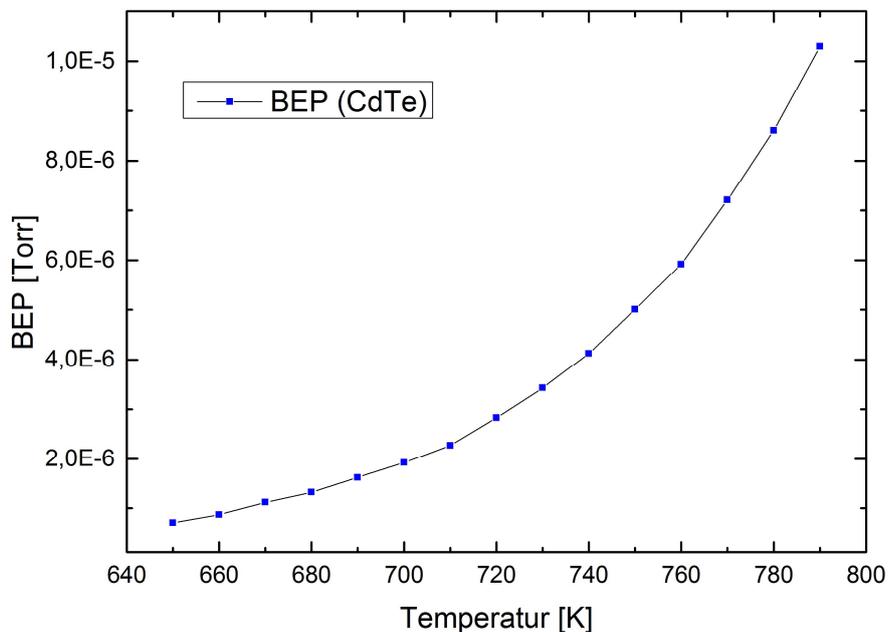


Abb. 7.1: Verlauf der Abhängigkeit zwischen Strahlrdruck (BEP) und Temperatur der CdTe-Zelle.

Die temperaturabhängige Trägheit der Masse des Ausgangsmaterials kann beim Erfassen der BEPs zu Abweichungen der Werte führen. Die Abweichungen können über die Bildung des Mittelwertes aus Flussmessungen beim Aufheizen und Abkühlen der Zelle bei allen Temperaturen unterbunden werden. Dies wurde für alle in dieser Arbeit verwendeten Effusionszellen durchgeführt. Die in Kapitel 4.1 beschriebenen Auswirkungen des Tiegfüllstandes und der Oberfläche des verdampften Materials auf den BEP bewirken lediglich eine Änderung der Flussrate bei einer gegebenen Temperatur, der in Abb. 7.1 dargestellte Verlauf ist davon jedoch unabhängig.

In einem Arrhenius-Plot aufgetragen, lässt sich anhand der Fitgeraden die gewünschte Flussrate für eine bestimmte Temperatur ermitteln (Abb. 7.2).

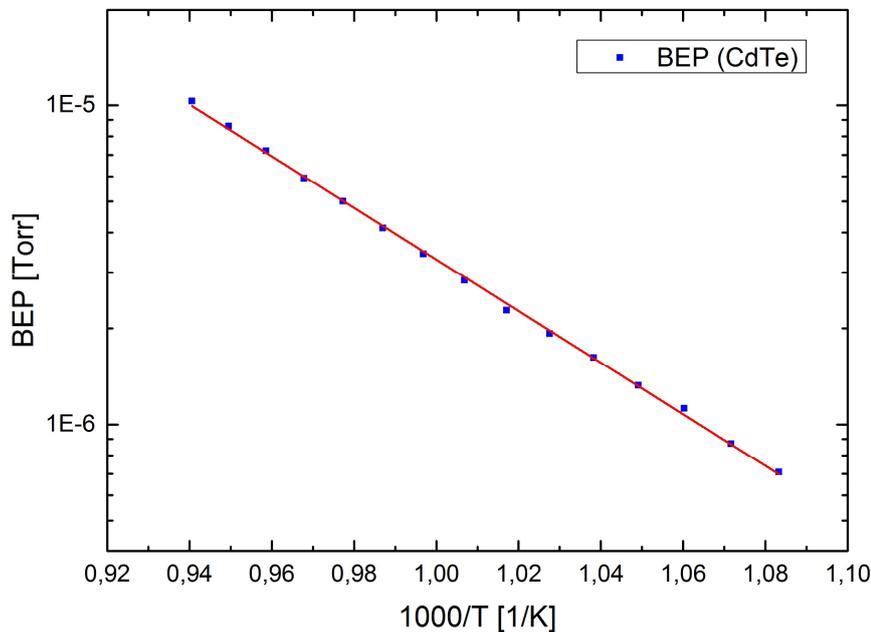


Abb. 7.2: Arrhenius-Plot der Flussmessungen der CdTe-Zelle. Anhand der Fitgeraden kann der BEP für die entsprechende Temperatur entnommen werden.

7.1 Wachstumsversuche auf Si-Blindsubstraten

Das Wachstum der Schichten wurde auf den in Kapitel 6.2 beschriebenen Si-Substraten durchgeführt, die im Folgenden auch als Blindsubstrate bezeichnet werden. Ihre Eigenschaften liegen sowohl in den Größendimensionen, als auch im Material sehr nahe an der später verwendeten Ausleseelektronik, so dass sich die Ergebnisse für das direkte Wachstum auf diese übertragen lassen. Für die elektrische Charakterisierung wurde zuvor eine Al-Schicht abgeschieden, die als Frontkontakt dient. Die gezüchteten Schichten wurden mittels optischer und Rasterelektronenmikroskopie (REM) auf ihre Korngrößen untersucht und Wachstumsraten aus Profilometriemessungen ermittelt. Die Orientierung der Körner wurde durch Röntgendiffraktometrie-Messungen (XRD) bestimmt. Ein Großteil der Ergebnisse ist in Vogt, Schütt et al. veröffentlicht [134] und wird in der Dissertation von Vogt im Detail erläutert [135].

Um den Einfluss der Wachstumstemperatur zu bestimmen, wurde CdTe bei einem konstanten BEP von 1×10^{-5} Torr bei Substrattemperaturen von 300, 400 und 500 °C auf Blindsubstrate abgeschieden. Während die Wachstumsraten in diesen Versuchen nahezu konstant waren, zeigte sich in weiteren Versuchen mit Temperaturen über 500 °C, dass sich die Wachstumsrate aufgrund der zunehmenden Desorption deutlich verringerte (Abb. 7.3) [134].

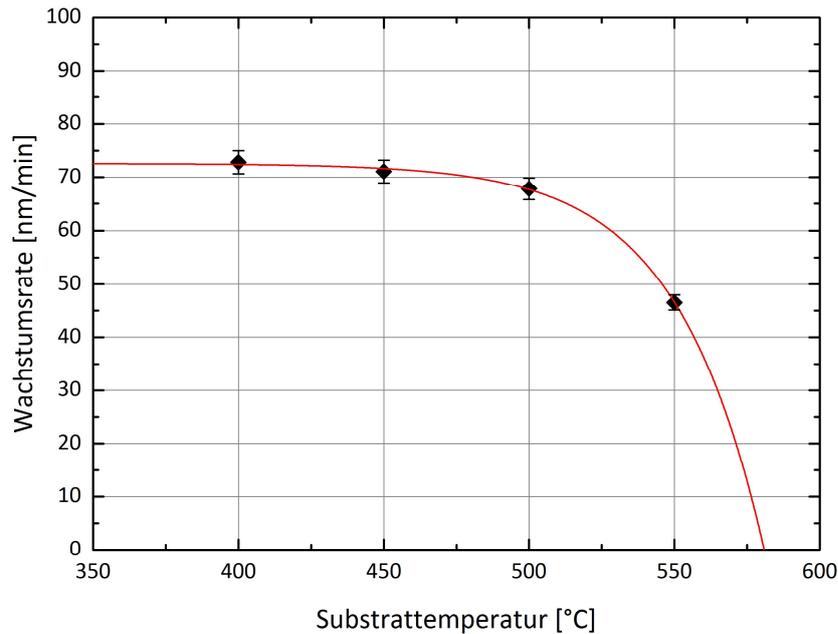


Abb. 7.3: Die Abbildung verdeutlicht die Abnahme der Wachstumsraten bei einem BEP von 1×10^{-5} Torr und Wachstumstemperaturen über 500 °C aufgrund der erhöhten Desorptionsrate [134].

Das Kornwachstum und die Korngrößen wurden an REM-Aufnahmen der Oberflächen und Querschnitten der Proben untersucht. Wie in Abb. 7.4 (links) zu sehen, beginnt das Kornwachstum mit der Bildung einer Nukleationsschicht aus Körnern im submikrometer Bereich. Aufgrund der energetisch günstigeren Wachstumsbedingungen (Kapitel 3.1.1) dominiert das in [111] Richtung orientierte Wachstum, was nach dem ersten μm in einem kolumnaren Wachstum der Körner resultiert (Abb. 7.4, rechts). An der Oberfläche der Schichten wird der Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Korngröße deutlich. Diese erhöht sich von einem mittleren Durchmesser von 170 nm bei einer Wachstumstemperatur von 300 °C auf 800 nm bei 500 °C für Schichtdicken von 5 μm (Abb. 7.5). Aus den korrespondierenden Diffraktogrammen lässt sich ferner erkennen, dass die bis 400 °C vorherrschende (111) Orientierung der Körner mit höheren Temperaturen zunehmend regelloser wird (Abb. 7.6). Untersuchungen zu Korngrößen und Orientierungen in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur wurden von Luschitz et al. [37] an 6 bis 8 μm dicken CdTe-Schichten aus CSS-Züchtungen auf CdS-Substraten durchgeführt. In den Versuchen traten bei Wachstumstemperaturen von 250 °C bis 350 °C ausschließlich (111) orientierte Körner auf, die zwischen 350 °C und 470 °C eine starke (111) Vorzugsorientierung zeigten und bei höheren Temperaturen zunehmend regellos orientiert waren. Zudem wurde bei einer Wachstumstemperatur von 387 °C ein deutliches kolumnares Kornwachstum beobachtet.

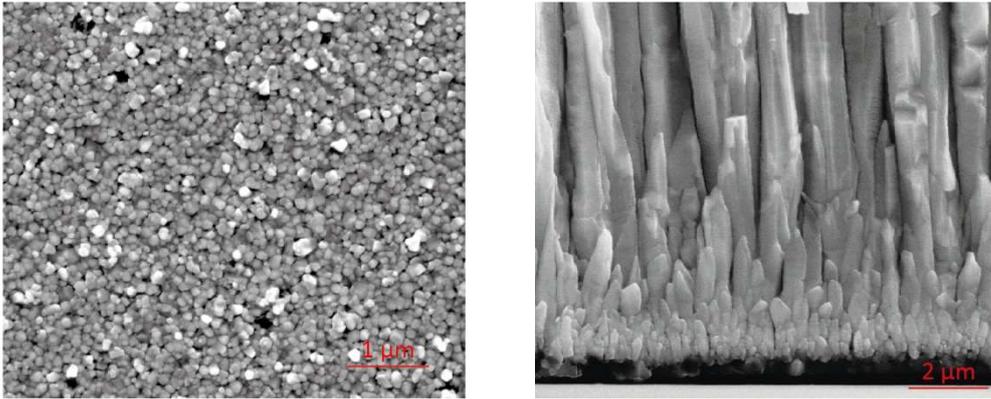


Abb. 7.4: a) Nukleationsschicht aus einer Züchtung bei niedriger Flussrate von 1×10^{-6} Torr. b) Querschnitt mit dem Übergang von Nukleationsschicht zu kolumnarem Wachstum [134].

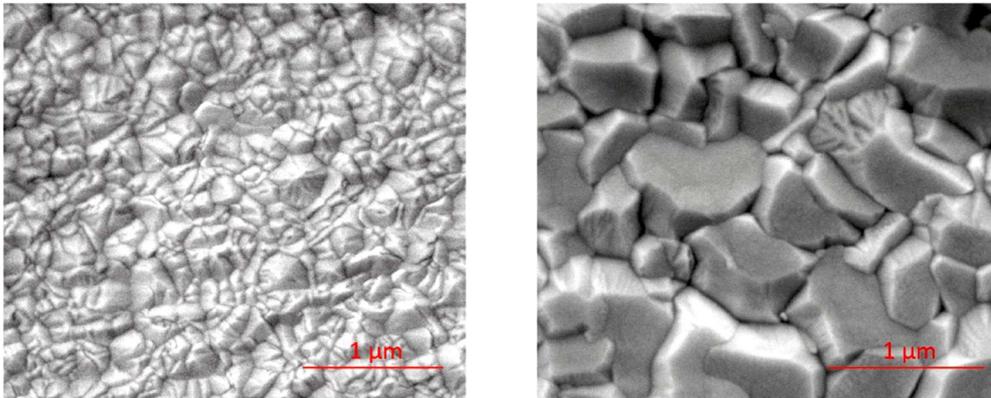


Abb. 7.5: Korngrößen an der Oberfläche von CdTe-Schichten bei einem BEP von 1×10^{-5} Torr und Wachstumstemperaturen 300 °C (links) und 500 °C (rechts).

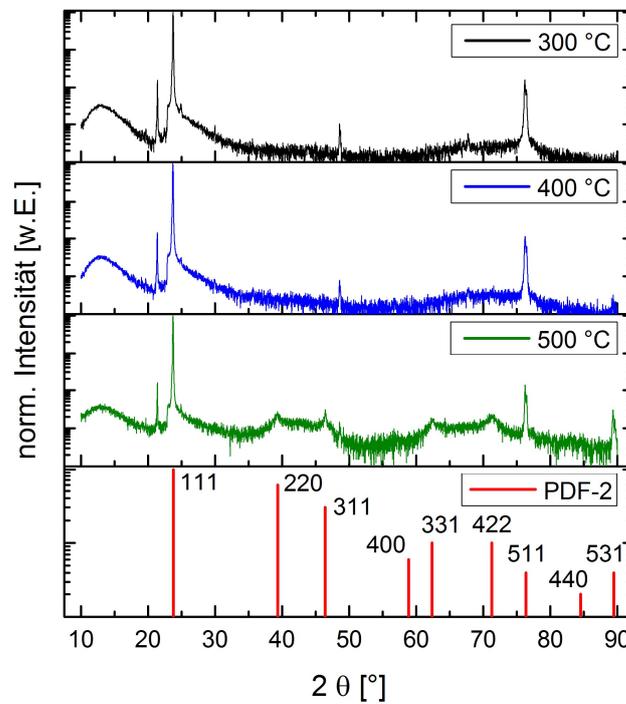


Abb. 7.6: XRD-Spektren von CdTe-Schichten aus Wachstumsversuchen bei 300, 400 und 500 °C. Mit zunehmender Wachstumstemperatur ist das Auftreten zusätzlicher Orientierungen zu erkennen. Als Referenz sind die Daten einer Pulverprobe aus [136] aufgeführt.

Neben dem Einfluss der Wachstumstemperatur wurden die Auswirkungen des BEPs auf die Schichteigenschaften untersucht. In diesen Versuchen wurde der BEP zwischen 1×10^{-5} und 4×10^{-5} Torr variiert und die Wachstumstemperatur konstant bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$, der Stabilitätsgrenze des Medipix', gehalten. Die Wachstumsrate wurde wiederum über Profilometriemessungen ermittelt und zeigt eine lineare Zunahme mit zunehmendem BEP und konstanter Wachstumstemperatur (Abb. 7.7).

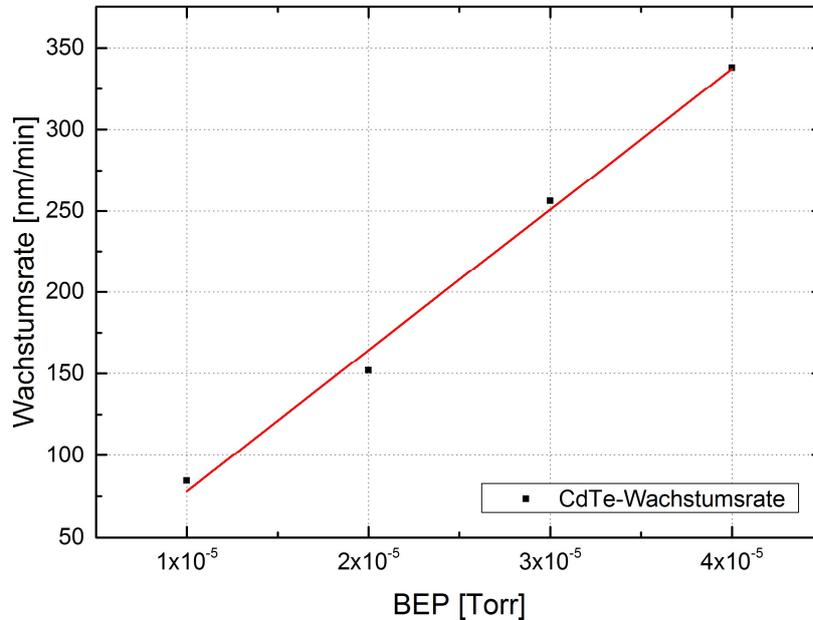


Abb. 7.7: Wachstumsrate in Abhängigkeit des BEPs bei einer Substrattemperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Aus REM-Aufnahmen ist ersichtlich, dass der Korndurchmesser mit zunehmender Wachstumsrate abnimmt. Dem könnte zugrunde liegen, dass die Oberfläche des Substrats während der Keimbildung zu Beginn des Wachstums mit ankommenden Molekülen abgesättigt wird. Die in Kapitel 4.1 beschriebene Oberflächendiffusion der Moleküle ist aufgrund ihrer großen Zahl eingeschränkt, weshalb die Wahrscheinlichkeit der Moleküle, sich am Gitter bestehender Körner anzulagern, sinkt und es stattdessen zur Bildung neuer Keime kommt. Der Korndurchmesser verringert sich dadurch im Mittel von ca. $1 \text{ } \mu\text{m}$ auf ca. 300 nm (Abb. 7.8).

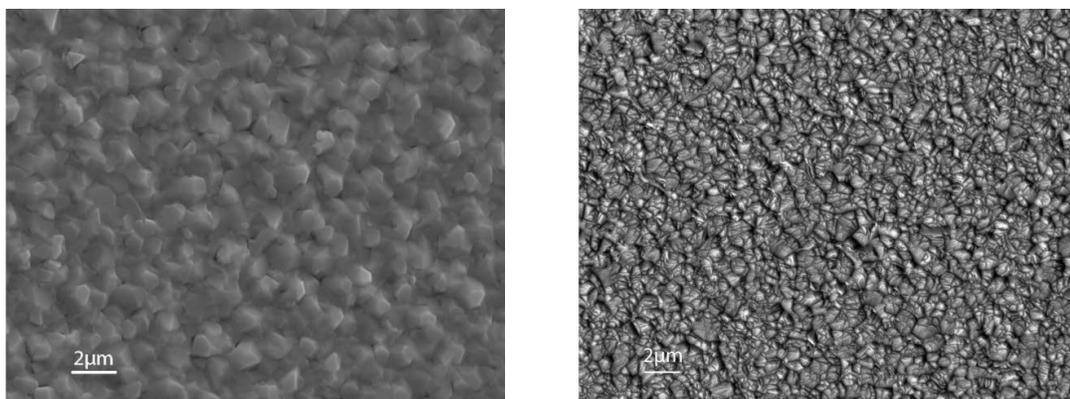


Abb. 7.8: Korngrößenunterschiede an der CdTe-Oberfläche, abgeschieden bei einer Wachstumstemperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem BEP von 1×10^{-5} Torr (links) und 4×10^{-5} Torr (rechts).

Ebenso wie für CdTe wurden Schichten von Te und Sb₂Te₃ abgeschieden, um deren Wachstumsparameter zu bestimmen.

Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks von Te wird bereits bei geringen Zelltemperaturen von 220 bis 260 °C ein BEP von 1×10^{-6} Torr erreicht. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Desorptionsrate von Te vom Substrat bei diesen Temperaturen in der gleichen Größenordnung liegen muss. Daher wurde das Wachstum von Te bei Raumtemperatur durchgeführt und resultiert bei einem BEP von 1×10^{-6} Torr in einer Wachstumsrate von ca. 4,5 nm/min. Der Schmelzpunkt von Te liegt mit 449,5 °C wesentlich höher als die benötigte Zelltemperatur, was bedeutet, dass die Moleküle aus dem Feststoff sublimieren. Die Zelltemperatur muss, wie bei der Sublimation von CdTe, während der Züchtung entsprechend nachgeregelt werden. Anhand von Temperversuchen wurden die Desorptionsraten bestimmt, die beim Aufheizen des Substrats vor dem Wachstum von CdTe bei 400 °C bzw. Sb₂Te₃ bei 250 °C mit einer konstanten Rampe von 10 K/min vorliegen. Die Temperversuche ergaben, dass ca. 30 nm bzw. 15 nm der Te-Schicht während des Aufheizens desorbiert, was für die Wachstumsversuche der Schichtstrukturen auf dem Medipix berücksichtigt werden muss.

Für Sb₂Te₃ konnte ein stabiler BEP von 1×10^{-6} Torr bei Zelltemperaturen von 380 bis 400 °C erreicht werden. Auch hier findet eine Sublimation des Feststoffs statt (Schmelzpunkt Sb₂Te₃ 629 °C). Aus der Literatur kann entnommen werden, dass sich die Stabilität und Kristallinität bei Wachstumstemperaturen von mehr als 200 °C erhöhen [97] (Kapitel 3.3), weshalb die Substrattemperatur auf 250 °C festgelegt wurde. Die Bestimmung der Wachstumsrate gestaltete sich aufgrund der geringen Härte von Sb₂Te₃ als herausfordernd, da selbst bei geringstem Anpressdruck des Profilometers ein Aufschieben des Schichtmaterials zu beobachten war. Die Wachstumsrate konnte bei einer Wachstumstemperatur von 250 °C mit ca. 25 nm/min bestimmt werden.

Aus den in diesem Kapitel gewonnenen Ergebnissen für das Wachstum von CdTe, Te und Sb₂Te₃, wurden die in Tab. 7.1 zusammenfassend aufgelisteten Wachstumsparameter für die direkte Abscheidung auf den Medipix ausgewählt.

Tab. 7.1: Erarbeitete Wachstumsparameter für die direkte Abscheidung auf den Medipix.

	BEP [Torr]	T _{Sub} [°C]	Wachstumsrate [nm/min]
CdTe	1×10^{-5}	400	83
Te	1×10^{-6}	RT	4,5
Sb ₂ Te ₃	1×10^{-6}	250	25

7.2 Wachstumsversuche auf dem Medipix2

Im folgenden Kapitel werden das Wachstum und die Ergebnisse der direkten Abscheidung auf die Medipix2 Ausleseelektronik vorgestellt und diskutiert. Für die Festlegung der Wachstumsparameter wurde auf die bereits gewonnenen Erkenntnisse der Versuchsreihe mit Blindsubstraten zurückgegriffen.

Zu Beginn wurde in den Züchtungen ausschließlich der Auslesestreifen des Medipix' von einer Bedampfung abgeschirmt. Dadurch konnte die Schichtstruktur auf der gesamten aktiven Fläche abgeschieden werden, was jedoch die direkte Vergleichbarkeit der Detektoreigenschaften im Bezug auf die erhaltenen Zählraten begrenzte. Daher wurde im Anschluss an diese Versuche die in Kapitel 6.3 beschriebene Maske verwendet, die zusätzlich zum Auslesestreifen ca. ein Viertel der aktiven Fläche abschirmt. In den hier vorgestellten Experimenten wurden jeweils zwei Blindsubstrate und zwei Ausleseelektroniken parallel bedampft.

Im Lauf der Versuche wurde zudem die Abfolge der Schichtstruktur variiert. Diese bestand zu Beginn der Experimente aus der CdTe-Sensorschicht und einem Te/Sb₂Te₃-Rückseitenkontakt, was in Kapitel 7.2.1 genauer beschrieben wird. Für die in 7.2.2 und 7.2.3 vorgestellten Ergebnisse wurde zur Verbesserung des Kontakts zwischen Pixelmatrix und Sensorschicht eine zusätzliche Te-Schicht und ein gradueller Übergang mit abnehmendem Te-Gehalt abgeschieden. Des Weiteren wird auf die Unterschiede des Wachstums auf Ausleseelektroniken mit und ohne Metallisierung eingegangen. Im Fall des Medipix' besteht die UMB aus einer NiAu-Legierung, die sich in Form eines Pads auf den Al-Kontakten der Pixel befindet und in Kapitel 6.2 ausführlich beschrieben wurde.

Zur Untersuchung der gezüchteten Schichtstrukturen wurde ein Detektor für licht- und rasterelektronenmikroskopische Analysen präpariert und Querschnitte senkrecht zu den Pixelspalten hergestellt, während der andere Detektor auf einer Platine befestigt und mit Au-Drähten kontaktiert wurde, um radiographische Messungen durchzuführen.

Für jede Versuchsreihe wird eine repräsentative Züchtung beschrieben und, neben den verwendeten Parametern und den Ergebnissen aus der Züchtung, zur Veranschaulichung eine radiographische Messung des Detektors unter Röntgenstrahlung gezeigt. Dies verdeutlicht die Funktionalität des Detektors für die entsprechende Schichtstruktur. Dabei ist zu beachten, dass es sich um Auslesen der Kategorie „B“ handelt, in denen 1-2 Pixelspalten defekt sind. Eine detaillierte Beschreibung der Detektormessungen findet sich in Kapitel 8.

7.2.1 CdTe/Te/Sb₂Te₃-Struktur auf der gesamten Pixelmatrix

In den ersten Versuchen der Direktabscheidung von CdTe auf den Medipix wurde nur der Auslesestreifen des Chips durch eine Maske geschützt und die Schichtstruktur auf der gesamten aktiven Fläche abgeschieden. Der Medipix wurde mit flüssigem Ga mittig auf dem 2" Mo-Halter befestigt und der Auslesestreifen mit einem Ta-Blech abgeschirmt. Um weitere Möglichkeiten für die Charakterisierung der Proben zu erhalten, wurde eine neue Maske entwickelt, die es ermöglichte, vier Substrate gleichzeitig zu bedampfen (Abb. 7.9).

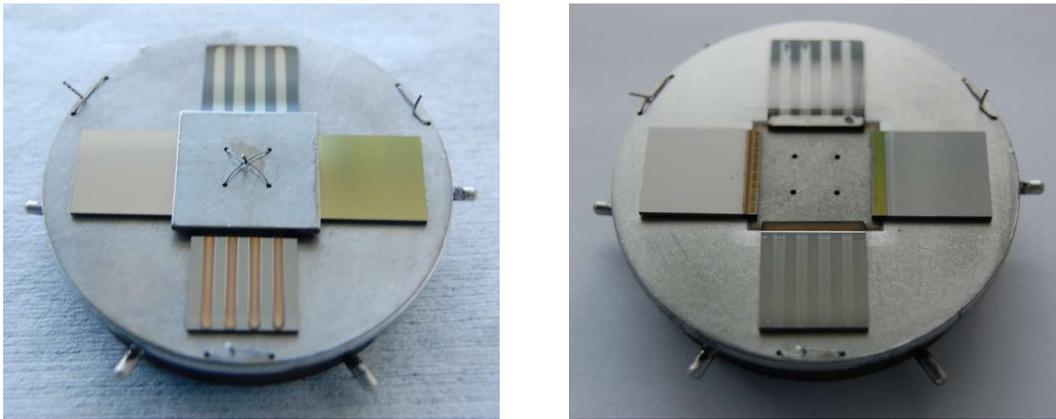


Abb. 7.9: Proben, Halter und Maske vor und nach der Bedampfung der kompletten Pixelmatrix.

Die Abbildung zeigt die Abscheidung auf jeweils zwei Ausleseelektroniken und zwei Blindsubstraten. Auf den Si-Substraten sind die Streifen des Al-Frontkontakts zu erkennen, die in einem vorherigen Wachstum abgeschieden und bei der Bedampfung der kompletten Pixelmatrix in dieser Form verwendet wurden. Die abgeschiedene Schichtstruktur entsprach der in Abb. 7.10 skizzierten Abfolge mit den angegebenen Schichtdicken.

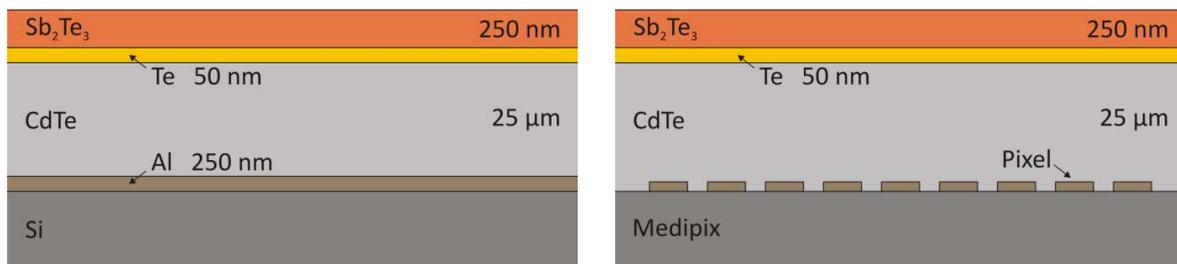


Abb. 7.10: Schematische Abfolge und Schichtdicken der Struktur CdTe/Te/Sb₂Te₃.

Das Wachstum wurde, nach dem Ausheizen der Substrate für 1 h bei 150 °C, mit der Abscheidung der CdTe Sensorschicht begonnen. Hierfür wurde die Substrattemperatur auf 375 °C angehoben und innerhalb von 5 h eine 25 µm dicke CdTe-Schicht bei einem BEP von 1×10^{-5} Torr abgeschieden. Anschließend wurde die Probe mit einer kleinen Rampe von 2 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt, um die Ausbildung von thermischen Spannungen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bestmöglich zu reduzieren. Im Anschluss wurde in 15 min bei einem BEP von 1×10^{-6} Torr eine ca. 65 nm dicke Te-Schicht aufgewachsen. Während des Hochfahrens des Heizers auf die Sb₂Te₃-Wachstumstemperatur (250 °C) desorbierten ca. 15 nm des Te's. Abschließend wurden bei 250 °C und einem BEP von 1×10^{-6} Torr 250 nm Sb₂Te₃ abgeschieden. Die Züchtungsparameter und resultierenden Schichtdicken sind im Detail in Tab. 7.2 aufgelistet.

Tab. 7.2: Züchtungsparameter der CdTe/Te/Sb₂Te₃-Struktur.

	Dauer [min]	BEP _{CdTe} [Torr]	BEP _{Te} [Torr]	BEP _{Sb2Te3} [Torr]	T _{Sub} [°C]	Dicke [nm]
CdTe	300	1×10^{-5}	-	-	400	25000
Te	15	-	1×10^{-6}	-	RT	50
Sb ₂ Te ₃	10	-	-	1×10^{-6}	250	250

Abb. 7.11 zeigt einen fertigen Detektor mit CdTe/Te/Sb₂Te₃-Struktur auf der gesamten Pixelmatrix, auf welche zusätzlich eine ca. 50 µm dicke Au-Schicht als Diffusionsbarriere gesputtert wurde. Diese dient als zusätzliche Diffusionsbarriere für Leitsilber, das zur Befestigung des Au-Drahtes auf der Rückseite des Detektors genutzt wurde. In der anschließenden radiographischen Messung des Detektors wurden eine hohe Röhrenleistung (Beschleunigungsspannung 40 kV, Röhrenstrom 200 µA) und eine lange Bestrahlungsdauer (10 min) verwendet. Der abgebildete Detektor besitzt keine UBM auf der Pixelmatrix. Das Ergebnis der Messung ist in der Abbildung rechts gezeigt. Die gezählten Ereignisse jedes Pixels, im Folgenden als Counts bezeichnet, wurden über die gesamte Bestrahlungsdauer aufsummiert und entsprechen der Farbskala unter der Messung.

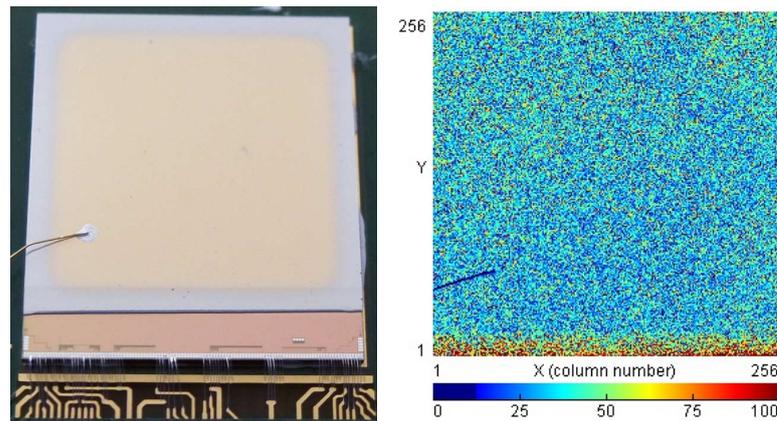


Abb. 7.11: Detektor mit CdTe/Te/Sb₂Te₃-Struktur auf der gesamten Pixelmatrix (links). Radiographische Langzeitmessung des Detektors mit hoher Röhrenleistung (rechts).

Aus der Messung geht hervor, dass die Zählrate des Detektors über die gesamte Fläche homogen ist und nur im unteren Bereich, nahe dem Auslesestreifen, stetig zunimmt. Insgesamt weist die Zählrate äußerst geringe Werte auf. Dies führt zu der Annahme, dass über die Schicht kein elektrisches Feld aufgebaut werden konnte und kein Kontakt zwischen den Pixeln und der Sensorschicht besteht, weshalb die erzeugten Ladungen im Sensor nicht bewegt und daher keine Spiegelladung in den Pixeln influenziert werden. Ein weiteres Indiz ist die Zunahme der Zählrate im unteren Bereich der Pixelmatrix, in dem die Schichtdicke abnimmt. Diese Abnahme der Schichtdicke resultiert aus der verwendeten Maske, die während der Abscheidung über die untersten Pixel der Matrix ragt und nur eine indirekte Bedampfung der Chipoberfläche zulässt. Dass die Struktur ausschließlich absorbierenden Charakter besitzt, konnte über den Vergleich der Zählraten des beschriebenen Detektors mit denen eines Medipix' ohne Sensorschicht verifiziert werden und wurde zum Anlass genommen das Maskenlayout zu verändern, um in zukünftigen Versuchen einen direkten Vergleich der Zählraten zu erhalten.

7.2.2 Te/CdTe/Te/Sb₂Te₃-Struktur auf der metallisierten Pixelmatrix

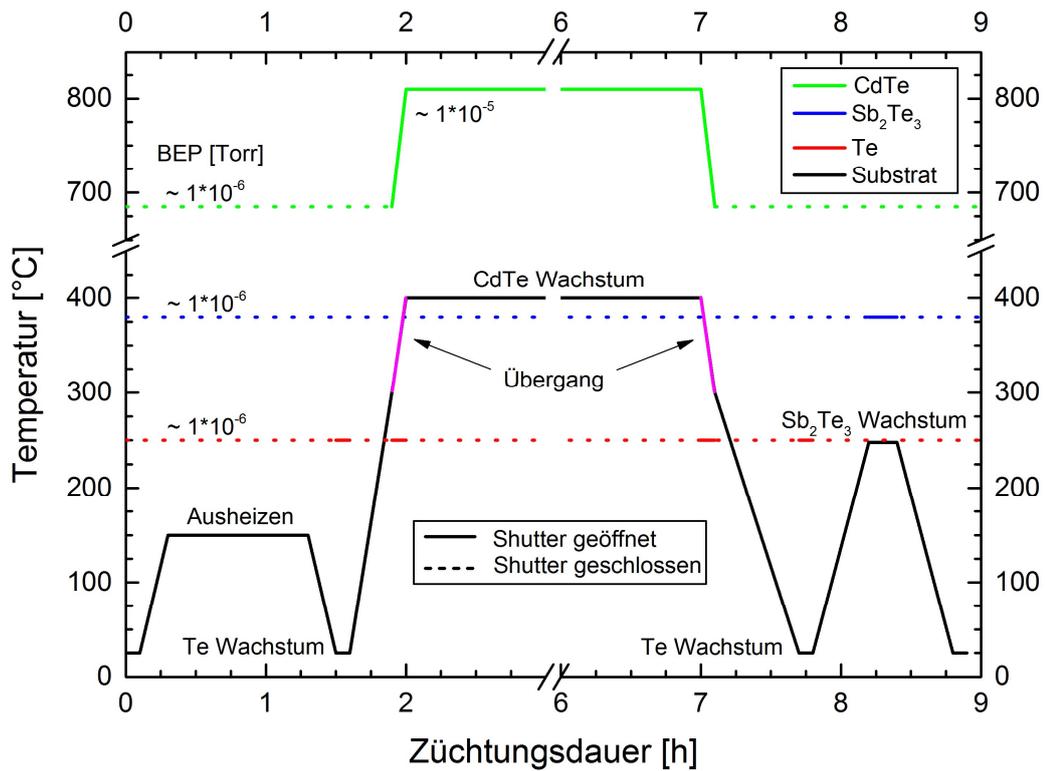
Wie aus den Ergebnissen der Untersuchungen in Kapitel 7.2.1 hervorgeht, konnte bei der direkten Abscheidung der CdTe-Sensorschicht auf den Medipix kein elektrisches Feld über die Sensorschicht aufgebaut werden. Daher wurde in weiteren Experimenten versucht, den Kontakt zwischen Pixeln und Sensorschicht über die Verdampfung zusätzlicher Materialien vor dem CdTe-Wachstum zu verbessern. Dazu wurde in einer weiteren MBE-Anlage Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO)

direkt auf den Chip abgeschieden um einen Detektor mit n-i-p-Struktur zu erzeugen. Dies wird in [135] ausführlich erläutert. Die Verwendung von ITO führte zu einem Kurzschluss zwischen den einzelnen Pixeln und einem nicht funktionsfähigen Detektor. Daher wurde statt ITO eine dünne Te-Schicht mit einem graduellen Übergang zur CdTe-Sensorschicht auf die Pixelmatrix abgeschieden und auch die Rückkontaktstruktur um einen graduellen Übergang von CdTe zu Te ergänzt. Dieser Ansatz ist an die Kontaktbildung in polykristallinen Solarzellen angelehnt (Kapitel 3.3) und wurde auf das Wachstum in der MBE übertragen. Im Gegensatz zum selektiven Ätzprozess mit Lösungen aus Salpeter- und Phosphorsäure (NP-Ätze), welcher in der Solarzellenproduktion angewandt wird, um Cd-Ionen aus der CdTe-Oberfläche herauszulösen und eine p⁺-dotierte Te-Schicht für den Tunnelkontakt herzustellen, besteht ein Vorteil der MBE darin, die Abscheidungen von Sensorschicht und kontaktbildenden Materialien in einem einzigen Prozess durchführen zu können. Die Probe ist somit konstant im UHV und die einzelnen Schichtoberflächen werden zwischen den Abscheidungsschritten nicht durch Atmosphäre kontaminiert (Kapitel 8.1.2). Die Parameter der Züchtungen sind in Tab. 7.3 aufgeführt.

Die Schichtstruktur besteht aus einer Abfolge von Te, CdTe, Te und Sb₂Te₃, wobei zu Beginn und am Ende des CdTe-Wachstums durch Regulierung des CdTe-Flusses eine Übergangsschicht mit gradueller Zu- oder Abnahme des Te-Gehalts erzeugt wurde. Der Züchtungsprozess ist in Abb. 7.12 schematisch dargestellt und wird im Folgenden genauer erläutert.

Tab. 7.3: Züchtungsparameter der Te/CdTe/Te/Sb₂Te₃-Struktur.

	Dauer [min]	BEP _{CdTe} [Torr]	BEP _{Te} [Torr]	BEP _{Sb₂Te₃} [Torr]	T _{Sub} [°C]	Dicke [nm]
Te	18	-	1 x 10 ⁻⁶	-	RT	50
Te - CdTe	10	1 x 10 ⁻⁶ → 1 x 10 ⁻⁵	1 x 10 ⁻⁶	-	300 → 400	500
CdTe	300	1 x 10 ⁻⁵	-	-	400	25000
CdTe - Te	10	1 x 10 ⁻⁵ → 1 x 10 ⁻⁶	1 x 10 ⁻⁶	-	400 → 300	500
Te	15	-	1 x 10 ⁻⁶	-	RT	50
Sb ₂ Te ₃	10	-	-	1 x 10 ⁻⁶	250	250


 Abb. 7.12: Schematischer Züchtungsablauf der Te/CdTe/Te/Sb₂Te₃-Struktur.

In der Abbildung sind der Temperaturverlauf der Zellen (CdTe – grün, Sb₂Te₃ – blau und Te – rot) und die entsprechenden BEPs sowie des Substrats (schwarz) über die Züchtungsdauer aufgetragen. Der Prozess beginnt mit dem Ausheizen des Substrats bei einer Substrattemperatur von 150 °C für 1 h. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird innerhalb von 18 min mit einem BEP von 1×10^{-6} Torr eine ca. 80 nm dicke Te-Schicht abgeschieden. Während des darauffolgenden Aufheizen des Substrats für die Abscheidung des Übergangs Te zu CdTe desorbieren ca. 30 nm der Te-Schicht. Bei einer Substrattemperatur von 300 °C werden die Shutter der Te- und CdTe-Zellen zeitgleich für 10 min geöffnet und die Substrattemperatur innerhalb dieser Zeit auf 400 °C erhöht. In diesem Zeitraum wird der BEP der CdTe-Zelle von 1×10^{-5} auf 1×10^{-6} Torr erhöht, während der Te-Fluss konstant bei 1×10^{-6} Torr gehalten wird. Daraus ergibt sich ein Übergangsbereich von ca. 500 nm Dicke, in dem die Te-Konzentration zwischen elementarem Te bis zum stöchiometrischen CdTe graduell abnimmt (pink). Das Wachstum der CdTe-Sensorschicht erfolgt über 5 h mit einem BEP von 1×10^{-5} Torr, wobei die Zelltemperatur mit einer Rampe von ca. 2 K/h nachgeregelt werden muss, um die Flussrate konstant zu halten. Eine Kontrolle des BEP erfolgt dabei stündlich. Nach dem Wachstum der Sensorschicht erfolgt die Abscheidung eines weiteren Übergangs mit zunehmendem Te-Gehalt. Um den Aufbau von Spannungen in der Schichtstruktur zu minimieren und ein Abplatzen zu verhindern, wird die Probe mit einer Rampe von 2 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Von der daraufhin abgeschiedenen Te-Schicht mit einer Dicke von ca. 65 nm desorbieren ca. 15 nm vor dem Erreichen der Wachstumstemperatur von Sb₂Te₃ bei 250 °C. Dieses sublimiert als Verbindung und bildet bei einem BEP von 1×10^{-6} Torr innerhalb von 15 min eine ca. 250 nm dicke Schicht. Die

Schichtstruktur und die entsprechenden Schichtdicken sind in Abb. 7.13 für beide Substrattypen skizziert.

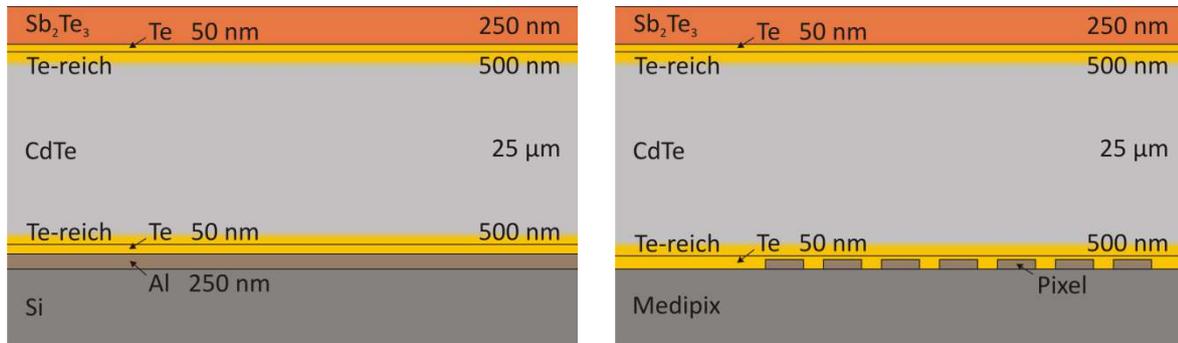


Abb. 7.13: Schematische Abfolge und Schichtdicken der Te/CdTe/Te/Sb₂Te₃-Schichtstruktur.

In einem separaten Sputterprozess werden nachträglich ca. 50 nm Au auf die Rückseite der Struktur aufgebracht, das eine zusätzlich Diffusionsbarriere zum Leitsilber darstellt, welches für die Kontaktierung der Golddrähte verwendet wird. In Abb. 7.14 ist die abgeschiedene Schichtstruktur mit gesputtertem Au-Kontakt auf einem Blindsubstrat und auf der Ausleseelektronik abgebildet.

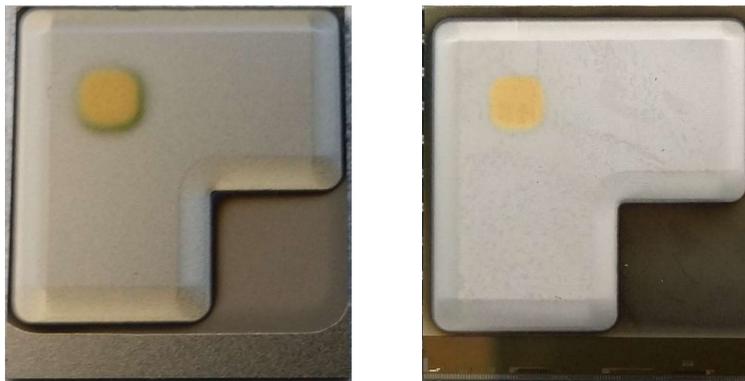


Abb. 7.14: Schichtstruktur auf einem Si-Substrate mit Al-Kontakt (links) und einem Medipix (rechts). Der dunkle Saum um den Au-Kontakt wird als *purple plaque* bezeichnet.³

Wie in Kapitel 6.2 beschrieben, sind die Pixel der Medipix2 Ausleseelektroniken für die weitere Prozessierung von Halbleiter-Sensorschichten über den Flip-Chip-Prozess mit einer UBM aus NiAu-Pads bestückt. Diese stellen sowohl in ihren Dimensionen als auch aufgrund ihres Materials eine starke Abweichung zur Oberfläche des Medipix dar, die hauptsächlich aus passiviertem Si besteht und der Durchmesser der Pads beträgt ca. 35 µm. Der an der Oberfläche der Schichtstruktur auftretende Abdruck des Pads verbreitert sich auf ca. 50 µm. Bei einer höheren Vergrößerung ist um den jeden Abdruck ein deutlicher schwarzer Rand zu erkennen, bei dem es sich um einen umläufigen Hohlraum handelt (Abb. 7.15).

³ *Purple plaque* ist eine stabile, intermetallische Verbindung aus Au₂Al mit einem Schmelzpunkt von 1060 °C. Ihre Bildung konnte beim Au-Sputterprozess aufgrund der hohen kinetischen Energien aus der Reaktion mit erstmalig verwendeten Al-Masken beobachtet werden.

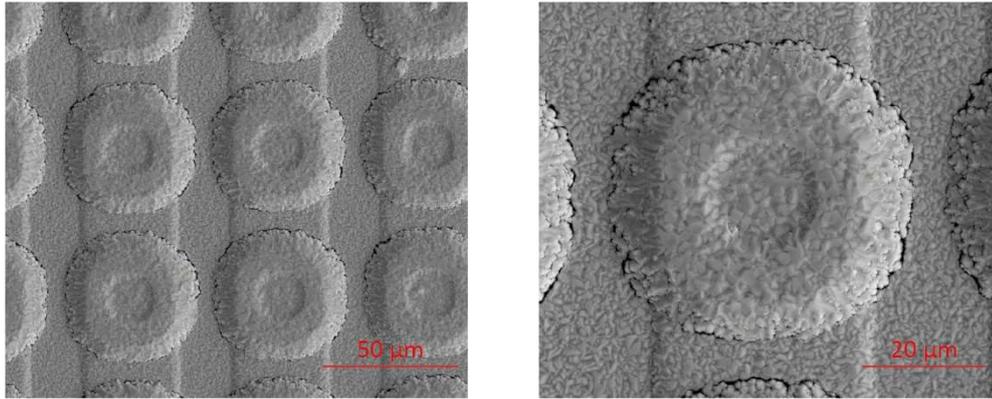


Abb. 7.15: Abdruck der Pixelmatrix mit UBM an der Oberfläche der Schichtstruktur (links). Einzelner Abdruck des UBM-Pads mit umlaufenden Hohlraum (rechts).

Auf den Querschnitten der Schichtstruktur ist deutlich zu erkennen, dass sich diese Hohlräume über die komplette Schichtdicke bis zu den Pads der UBM erstrecken und sich, im Gegensatz zum kolumnaren Wachstum der Körner auf der Chipoberfläche, ein unregelmäßiges Wachstum auf den Pads eingestellt hat (Abb. 7.16).

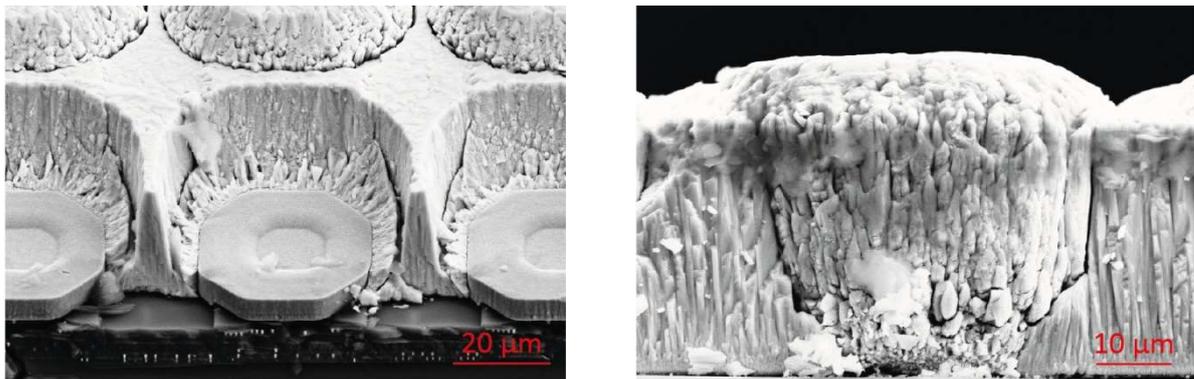


Abb. 7.16: Querschnitte der Schichtstruktur und des Medipix. Laterales Wachstum an den Seiten der Pads (links). Kolumnares Wachstum auf der Chipoberfläche und unregelmäßiges Wachstum auf den Pads der UBM (rechts).

Die linke Abbildung zeigt einige Pads, an denen sich der darauf aufgewachsene Teil der Schichtstruktur bei der Präparation der Querschnitte abgelöst hat. Beim Spalten der Chips ist dies an vielen Stellen aufgetreten und durch die geringe Haftung der Schichten auf den Pads bedingt, was durch die fehlende Verbindung zur Schicht, die auf dem Chip aufgewachsen ist, verstärkt wird. Auch wird deutlich, dass das Wachstum lateral an den Seitenflächen der Pads parallel zum Schichtwachstum auf dem Chip begonnen haben muss. Mit zunehmender Schichtdicke wurde das laterale Wachstum an den Pads durch die wachsende Schicht auf der Oberfläche der Ausleselektronik begrenzt, weshalb dieses nach ca. 10 µm in ein vertikales Wachstum übergeht. In der rechten Abbildung ist insbesondere der unterschiedliche Beginn des Wachstums ersichtlich. Die Nukleationsschicht auf der Chipoberfläche und das folgende kolumnare Kornwachstum bilden einen deutlichen Gegensatz zu den ungleichmäßigen Kornformen und kissenartigen Ausbildungen des Wachstums auf der UBM. Der Höhenunterschied zwischen Chipoberfläche und der Oberfläche der NiAu-Pads von 5 µm vergrößert sich nach dem Wachstum auf bis zu 8 µm, was auf eine erhöhte Wachstumsgeschwindigkeit auf den metallisierten Pixeln schließen lässt (Abb. 7.17).

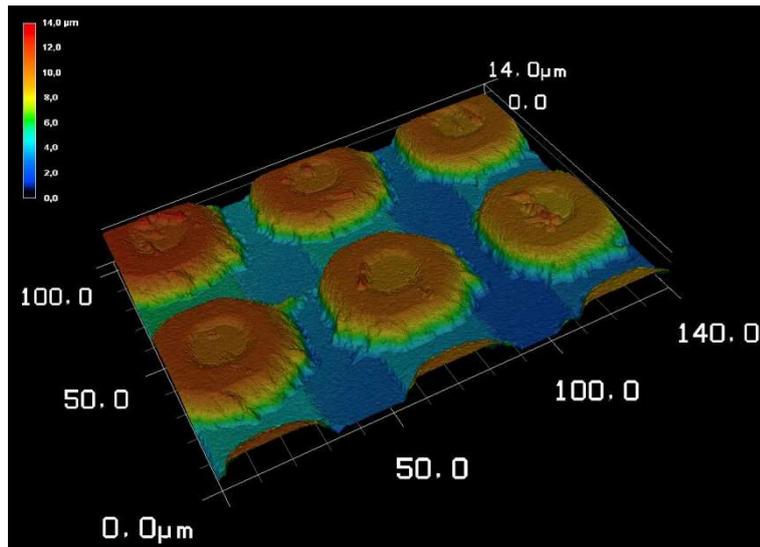


Abb. 7.17: Lasermikroskopische Aufnahme der Schichtoberfläche. Die Rauigkeit erhöht sich im Vergleich zur Oberfläche des unbedampften metallisierten Chips um bis zu 3 μm .

Für die radiographischen Messungen wurde die Probe, wie in Kapitel 7.2.1 beschrieben, mittels eines Au-Drahts und Leitsilber auf der Rückseite kontaktiert. Das Ergebnis der Messung zeigt eine geringere Zählrate im Bereich der Schichtstruktur im Vergleich zur unbedampften Pixelmatrix. An den Rändern der Schichtstruktur ist eine Zunahme der Zählrate zu beobachten, was auf eine Abnahme der Schichtdicke zurückzuführen ist. Unter dem Kontakt ist ein Kurzschluss zwischen Pixelmatrix und Rückkontakt zu sehen (rot). Als Ursache für den Kurzschluss wird das Einfließen des Leitsilbers in die Hohlräume zwischen der Schichtstruktur auf den metallisierten Pixeln und der Oberfläche der Ausleseelektronik angenommen. Über die Sensorschicht wird somit kein elektrisches Feld aufgebaut und durch Strahlung erzeugte Ladungsträger können nicht bewegt und abgeführt werden (Abb. 7.18).

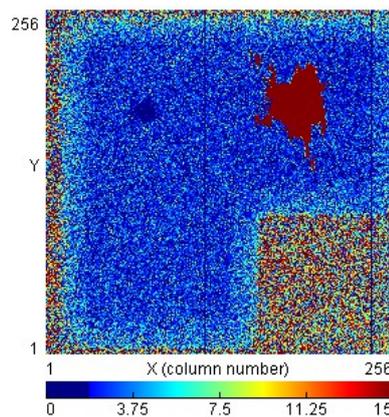


Abb. 7.18: Radiographische Messung der $\text{Te}/\text{CdTe}/\text{Te}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Struktur auf dem Medipix mit metallisierter Pixelmatrix.

7.2.3 $\text{Te}/\text{CdTe}/\text{Te}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Struktur auf freiliegenden Al-Pixelkontakten

Die Abscheidung der Schichtstruktur erfolgte nach dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Ablauf. Als Substrate wurden in diesen Versuchen Medipix-Chips ohne Metallisierung verwendet, wodurch sich der maximale Höhenunterschied auf der Oberfläche der Ausleseelektronik zwischen

Pixelspalten und Chipoberfläche auf ca. $1,2 \mu\text{m}$ verringert. Die Al-Kontaktflächen der Pixel liegen in einer Vertiefung von $1 \mu\text{m}$ in den Pixelumrandungen entlang der Pixelspalten (Abb. 6.5). In den Züchtungsversuchen wurden ebenfalls jeweils zwei Detektoren und zwei Blindsubstrate gleichzeitig bedampft, und einer der Detektoren für die Charakterisierung zur Herstellung von Querschnitten gespalten.

Im Gegensatz zu den in Kapitel 7.2.2 vorgestellten Ergebnissen zeigen die abgeschiedenen Schichtenstrukturen ein nahezu identisches Abbild der Pixelmatrix. Sowohl die Höhenunterschiede zwischen Chipoberfläche und Pixelspalten, als auch zwischen Pixelumrandung und innenliegender Kontaktfläche entsprechen den im vorherigen Abschnitt genannten Werten. Auffallend ist, dass weder zwischen den Pixelspalten und der Pixelumrandung noch zwischen Pixelumrandung und Kontaktfläche Risse oder Hohlräume auftreten (Abb. 7.19). Die Korngrößen an der Oberfläche sind sehr homogen, mit Korngrößen der Sb_2Te_3 -Rückkontaktschicht von unter einem μm .

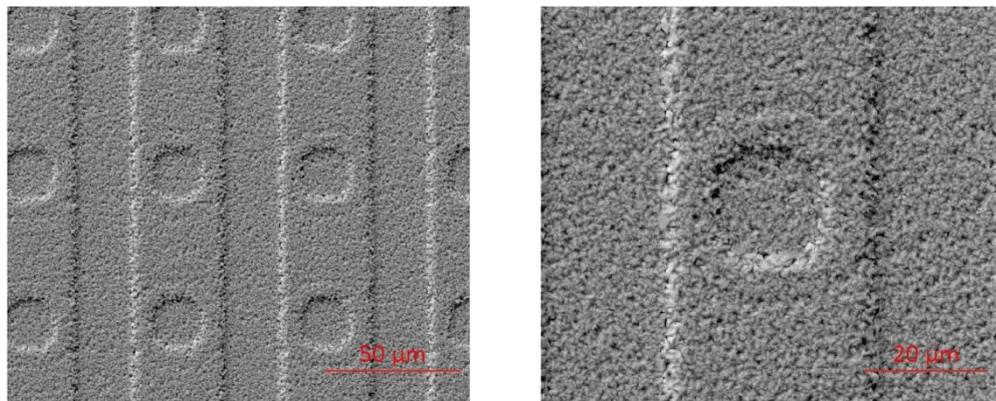


Abb. 7.19: Abdruck der Pixelmatrix ohne Metallisierung an der Oberfläche der Schichtstruktur (links). Oberfläche der Schichtstruktur über einem einzelnen Pixel (rechts).

Die Aufnahmen der Querschnitte bestätigen, dass keine Risse oder Hohlräume zwischen Chipoberfläche und Pixelspalten auftreten. Bei höheren Vergrößerungen sind zudem die Nukleationsschicht und der Übergang zum kolumnaren Wachstum im Bereich des Pixelkontakts zu erkennen (Abb. 7.20). Der Übergang entspricht in seiner Ausbildung den Dimensionen des Wachstums auf der Oberfläche der Ausleseelektronik, die auch in Abb. 7.16 (rechts) zwischen den metallisierten Pixeln zu sehen ist.

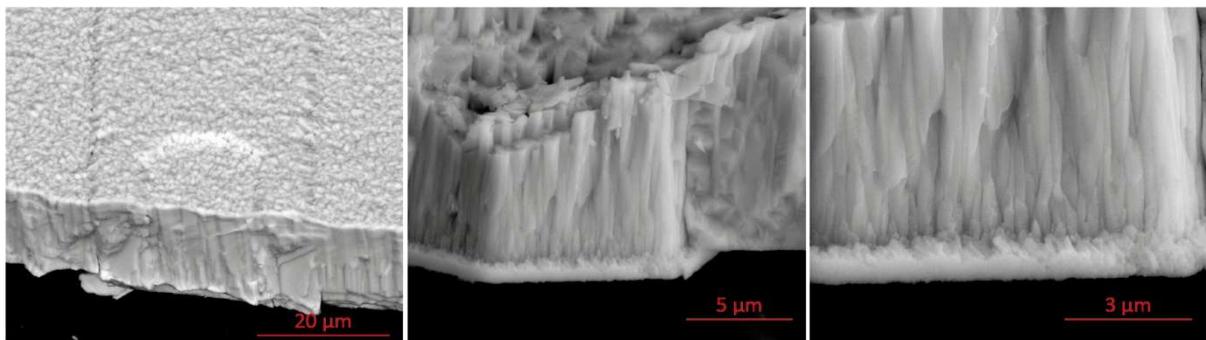


Abb. 7.20: Querschnitt der $\text{Te}/\text{CdTe}/\text{Te}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Struktur auf einem Medipix ohne UBM über einen Pixel (links). Nukleationsschicht und Übergang zu kolumnarem Wachstum auf dem Al-Pixelkontakt (mittig und rechts).

Aus der radiographischen Messung ist zu entnehmen, dass ein großer Teil der Sensorschicht eine höhere Zählrate als der unbedampfte Teil der Pixelmatrix aufweist (Abb. 7.21). In diesem Fall wird die hohe Zählrate jedoch nicht durch einen Kurzschluss verursacht, sondern von den bewegten Ladungen im elektrischen Feld auf den Pixelkontakten beeinflusst. Eine genauere Beschreibung des Detektors erfolgt in Kapitel 8.

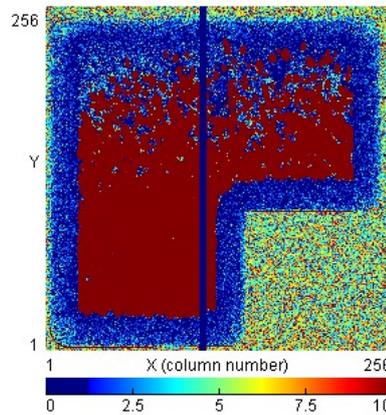


Abb. 7.21: Radiographische Messung der Te/CdTe/Te/Sb₂Te₃-Schichtstruktur auf einem Medipix ohne UBM.

In der Abbildung ist auch zu erkennen, dass der aktive Teil der Sensorschicht noch oben hin „ausfranst“. Auch innerhalb der aktiven Sensorschicht treten teils gravierende Unterschiede der Signale auf, die eine blasenartige Form besitzen und in den Messungen in Kapitel 8 deutlich zu sehen sind. In einer lichtmikroskopischen Untersuchung der Oberfläche konnten keine entsprechenden Strukturen beobachtet werden, weshalb angenommen wird, dass ein unzureichender Kontakt zwischen Pixelmatrix und Sensorschicht besteht. Die Annahme wird von Rückständen des Ga unterstützt, die sich nach dem Ablösen der Chips auf der Rückseite abzeichnen. Sie weisen ähnliche Muster auf und könnten durch den Einschluss von Luftblasen bei der Befestigung der Substrate entstanden sein. Diese würden während dem Einschleusen und Ausheizen der Substrate zwar entgasen, über die verbleibenden unbenetzten Hohlräume jedoch zu einer inhomogenen Einkopplung der Wachstumstemperatur führen. Zur Veranschaulichung ist die Rückseite eines Medipix vor und nach der Züchtung in Abb. 7.22 abgebildet.

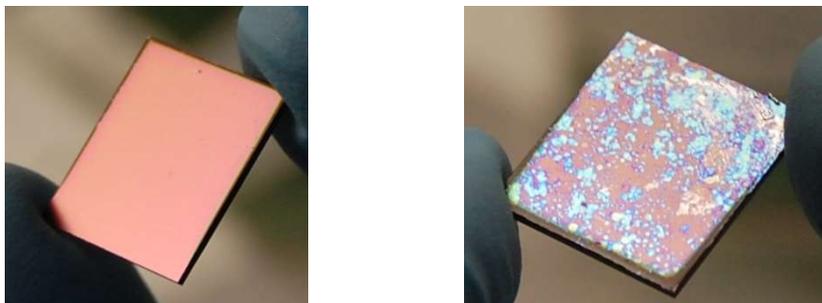


Abb. 7.22: Rückseite eines Medipix vor (links) und nach der Züchtung (rechts). Die Struktur auf der rechten Abbildung lässt auf einen unregelmäßigen Temperaturübertrag zwischen Mo-Halter und Rückseite des Chips schließen.

An dieser Stelle soll zudem eine Interpretation für die ausschließlich absorbierenden Randbereiche um die aktive Sensorschicht geliefert werden, die nicht zur Signalgebung beitragen (blaue Bereiche in Abb. 7.21). Da zwischen Chipoberfläche und verwendeter Maske aufgrund des

Spacers ein ca. 325 μm hoher Abstand besteht, wird ein Teil des Materials während der Züchtung, zusätzlich zur Öffnung der Maske, in einem ca. 1,0 bis 1,2 mm breiten Bereich um diesen herum abgeschieden. Die Dicke des Materials in diesem Bereich nimmt mit zunehmender Entfernung zur Öffnung ab. Dabei kann beobachtet werden, dass mit abnehmender Schichtdicke die Höhenunterschiede der Oberfläche (Pixelzeile zu Pixelkontakt bzw. Chipoberfläche) zu einer Unterbrechung der Schichtstruktur führen. In Abb. 7.23 ist dies anhand von REM-Aufnahmen verdeutlicht.

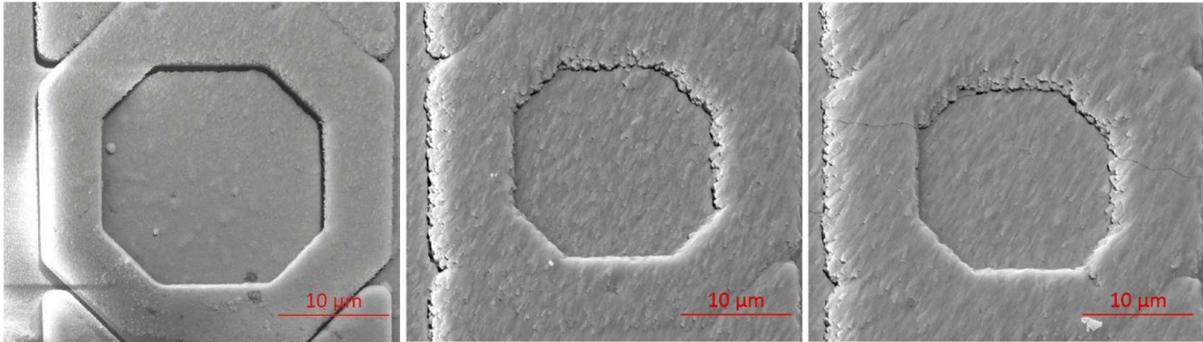


Abb. 7.23: Wie in den Aufnahmen zu erkennen ist, führt die Unterbrechung der Schichtstruktur ebenfalls zu einer Unterbrechung des Rückkontakts.

Die Oberfläche wird zwar bedampft, die Dicken der einzelnen Schichten in der Struktur aber entsprechend verringert. Der Höhenunterschied zwischen Pixelzeile und Pixelkontakt ist in diesen Bereichen so groß, dass der Rückkontakt unterbrochen ist. Aus diesem Grund sind diese Randbereiche angelegten Spannung abgeschnitten, die über den Rückkontakt angelegt wird, und die Ladungstrennung nach der Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares wie auch der Drift der Ladungsträger zu den Elektroden wird nicht vom elektrischen Feld unterstützt. Betrachtet man die Signale, die der Detektor unter Bestrahlung mit Röntgenstrahlung erzeugt, ist deutlich zu erkennen, dass die Zählraten in diesen Randbereichen niedriger sind als in Bereichen mit blanker Chipoberfläche (Abb. 7.21). Dem liegt zugrunde, dass die CdTe-Sensorschicht die Strahlung zwar absorbiert, die erzeugten Ladungsträger ohne angelegte Spannung (im Sensor) jedoch nicht driften und damit kein Signal in den (ladungsempfindlichen) Vorverstärkern der Pixel influenzieren. Auch ist zu erkennen, dass die Zählrate innerhalb der Randbereiche nach außen hin zunimmt, was auf die Abnahme der Schichtdicke zurückzuführen ist.

8. Charakterisierung und Detektormessungen

In diesem Kapitel werden die Rückkontaktbildung und die Eigenschaften des Detektors genauer untersucht. Außerdem wird eine kurze Zusammenfassung zu den elektrischen Eigenschaften der Schichten auf Blinds substraten gegeben, die in der Dissertation von Vogt im Detail erläutert werden [135].

Die Charakterisierung der Rückkontaktbildung erfolgt an einer Schichtabfolge $\text{Te}/\text{CdTe}/\text{Te}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$, die auf einem Blinds substrat abgeschieden wurde. Dabei wird mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (PES) und einer Ar-Sputterquelle ein Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung erzeugt und eine Abschätzung zur Bandanpassung an den Grenzflächen vorgenommen.

Die gefertigten Detektoren, bestehend aus Ausleseelektronik und Schichtstruktur, werden nach der Züchtung auf eine Platine aufgeklebt und die Bond-Pads des Auslestreifens über Au-Drähte mit einem Drahtbonder verbunden. Ebenso wird die Rückseite des Detektors kontaktiert, wobei die Au-Drähte händisch mit Leitsilber befestigt werden (Abb. 8.1). Anschließend können die Platinen über die FitPix-Auslese von einem Computer mit der Software „Pixelman“ ausgelesen werden.

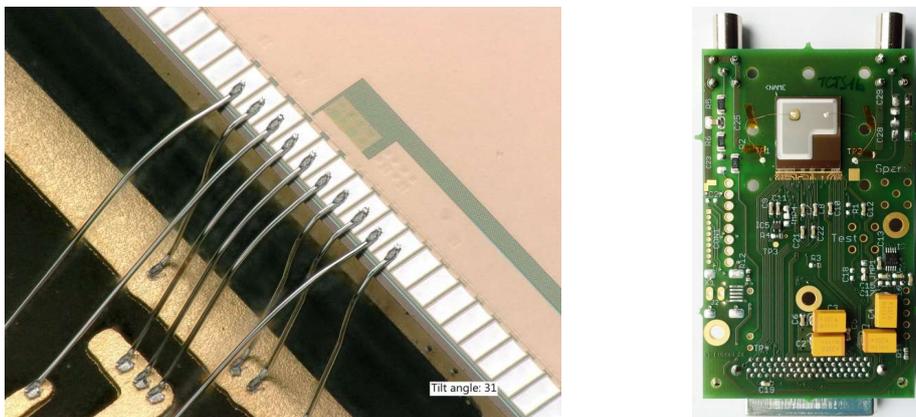


Abb. 8.1: Drahtbonds zwischen Auslestreifen und Platine (links). Vorder- und rückseitig kontaktierter Detektor auf Platine (rechts).

Schichtstrukturen auf Blinds substraten mit Al-Frontkontakt wurden ebenfalls mit Au-Drähten und Leitsilber kontaktiert und für die Aufnahme von I-V Kennlinien auf eine Platine geklebt (Abb. 8.2).

Die radiographischen Messungen wurden in einem Computer-Tomographie-Aufbau (CT) durchgeführt, dessen exaktes Design in der Dissertation von Procz beschrieben wird [16]. Das CT besteht aus einer Mikrofokus-Röntgenröhre mit W-Andode, die mit variabler Hochspannung (5-100 kVp) und variablem Röhrenstrom (1-200 μA) betrieben werden kann. Der Durchmesser des Fokuspunktes ist leistungsabhängig und variiert von 5 bis 30 μm . Objekte werden zwischen

Röntgenröhre und Detektor auf einem Halter angebracht, welcher vertikal rotiert werden kann um Volumenrekonstruktionen von Objekten zu erstellen. Der Detektor ist auf einem motorisierten XY-Tisch befestigt, wodurch es möglich ist, größere Objekte in einzelnen Aufnahmen, auch Kacheln genannt, zu rastern und diese später per Software zusammenzufügen.

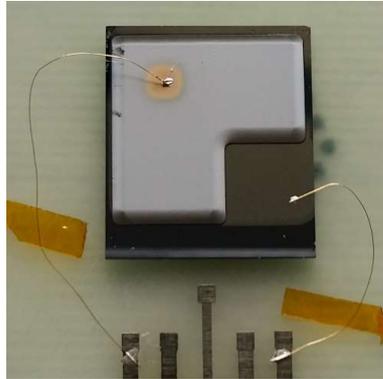


Abb. 8.2: Kontaktierte Schichtstruktur auf einen Blinds substrat mit Al-Frontkontakt.

Neben der Bestimmung des Widerstands und der Aufnahme von Röntgenbildern wurde versucht die Ladungsträgerbeweglichkeit und -lebensdauer über Alpha-Messungen zu ermitteln. Aufgrund einer starken Temperaturzunahme des Detektors im Betrieb unter Vakuum kam es an einzelnen Stellen zu Aufwölbungen an der Oberfläche der Schichtstruktur und einem Kontaktverlust zwischen Pixeln und Sensorschicht, weshalb der Detektor in den Messungen ab 8.3.2 an aktiver Fläche eingebüßt hat. Abb. 8.3 verdeutlicht dies anhand einer oberflächensensitiven Interferenzkontrastmikroskopieaufnahme und einer radiografischen Messung.

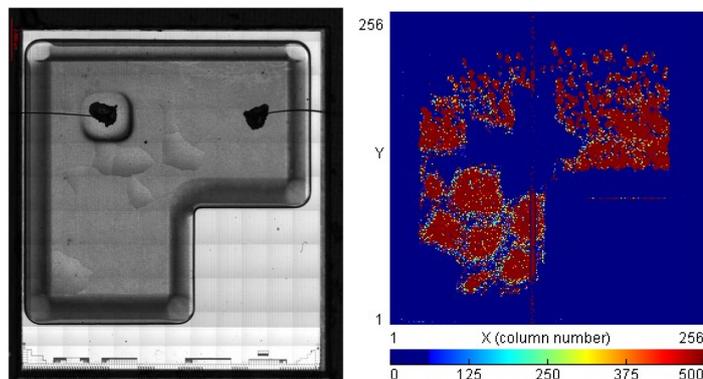


Abb. 8.3: Temperaturbedingte Aufwölbungen an der Schichtoberfläche (links). Auswirkungen auf die aktive Fläche der Sensorschicht (rechts).

8.1 Untersuchung der Rückkontaktstruktur mittels PES

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) dient der Untersuchung von chemischen und elektronischen Oberflächenzuständen eines Materials. Neben der Analyse der chemischen Zusammensetzung einzelner Schichten wird die PES in dieser Arbeit genutzt um in den drei zuletzt abgeschiedenen Schichten einer $\text{Te}/\text{CdTe}/\text{Te}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Struktur die Bandanpassung zu ermitteln. Für ein besseres Verständnis der Auswertung werden im Folgenden kurz die Grundlagen der PES beschrieben und im Anschluss daran die Ergebnisse der Messungen vorgestellt.

Die PES beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, nach dem Photonen bei der Interaktion mit Materie Elektronen aus dieser anregen und aus dem Festkörper herauslösen, wenn ihre Energie höher als die Bindungsenergie der Elektronen ist. Die emittierten Elektronen werden als Photoelektronen bezeichnet und der Vorgang in drei Schritte unterteilt:

- Absorption des Photons und Anregung des Photoelektrons
- Transport des Photoelektrons durch den Festkörper an die Oberfläche
- Übergang des Photoelektrons aus dem Festkörper ins Vakuum

Des Weiteren kommt es bei der Anregung durch Photonen zur Entstehung von Auger-Elektronen, wie sie in Kapitel 2.1 beschrieben wurde. Auger-Elektronen werden für die Augerelektronenspektroskopie (AES) genutzt.

Photoelektronen werden anhand ihrer kinetischen Energie analysiert. Diese ist abhängig vom Bindungszustand des Photoelektrons vor der Emission und der Anregungsenergie. Die kinetische Energie des Photoelektrons E_{kin}^P ist gegeben durch:

$$E_{kin}^P = h\nu - E_B - \varphi^P \quad 8.1$$

$h\nu$ ist dabei die Anregungsenergie, E_B die Bindungsenergie des Photoelektrons und φ^P die Austrittsarbeit der Probe, wobei sowohl E_B , als auch φ^P unbekannte Größen der Gleichung sind. Da sich Probe und Analysator in elektrischem Kontakt befinden, gleichen sich deren Austrittsarbeiten φ^P und φ^A an, wodurch ein Kontaktpotential $\Delta\varphi$ entsteht (Abb. 8.4). Photoelektronen müssen dieses Kontaktpotential auf dem Weg zum Analysator überwinden, wodurch ihre kinetische Energie eine Änderung erfährt. Aufgrund dieses Effekts kann die unbekannte Probenaustrittsarbeit auch durch die Austrittsarbeit des Analysators ausgedrückt werden. Diese kann bestimmt werden, indem der Analysator mit der Austrittsarbeit eines bekannten Metallstandards (z.B. Ag) kalibriert und deren Bindungsenergie gleich Null gesetzt wird:

$$E_{kin}^A = h\nu - E_B - \varphi^P - (\varphi^A - \varphi^P) \quad 8.2$$

$$= h\nu - E_B - \varphi^A \quad 8.3$$

Anhand dieser Gleichung können alle kinetischen Energien in Bindungsenergien umgerechnet werden. Dem Fermi-Niveau der Probe wird eine Bindungsenergie $E_B = 0$ eV zugeordnet. Ferner kann die Austrittsarbeit des untersuchten Materials über die im Spektrum auftretende Sekundärelektronenkante E_{SK} bestimmt werden. Die Sekundärelektronenkante beschreibt die niedrigste Energie, bei der Elektronen aus der Probenoberfläche austreten können, also $E_{kin} = 0$ eV. Die Probenaustrittsarbeit kann nun berechnet werden mit:

$$\varphi^P = h\nu - E_{SK} \quad 8.4$$

Elektronen geringerer Energien werden beim Transport an die Oberfläche absorbiert und besitzen somit zu wenig Energie, um die Probe zu verlassen.

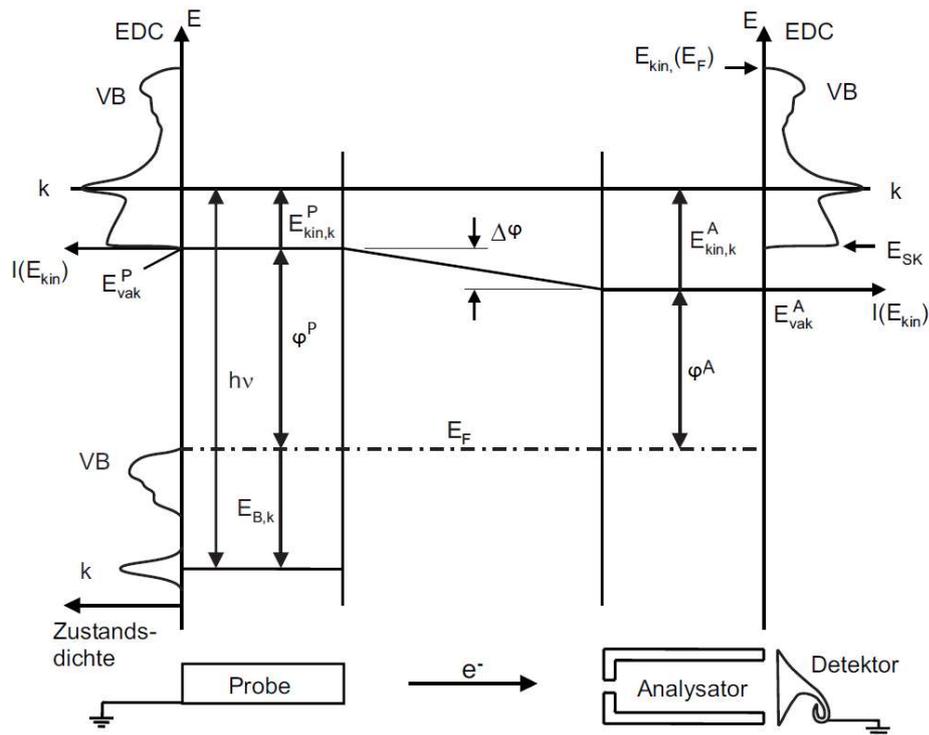


Abb. 8.4: Schematische Skizze des PES-Messprinzips mit grundlegenden Größen. Modifiziert nach [18].

Bei der PES wird zwischen Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), wo die anregende Photonenenergie < 100 eV ist, und Ultravioletphotoelektronen-spektroskopie (UPS) mit Anregungsenergien von 10 - 100 eV unterschieden. Aufgrund der unterschiedlichen Anregungsenergien findet mittels XPS eine Analyse der Rumpfelektronen statt, während sich UPS-Messungen auf die Valenzelektronen des Probenmaterials beziehen. Es ist anzumerken, dass durch die geringe Eindringtiefe beider Methoden gewonnene Informationen nur aus den obersten Monolagen der Probe stammen.

Im verwendeten Messaufbau wird die Röntgenstrahlung von einer Röntgenröhre mit einer Mg/Al-Doppelanode erzeugt, die Anregungsenergien von 1253,6 (Mg K_{α}) bzw. 1486,6 eV (Al K_{α}) besitzt. In den UPS-Messungen wird eine UV-Quelle mit He I - Linie eingesetzt, was einer Anregungsenergie von 21,22 eV entspricht.

8.1.1 Bestimmung der Oberflächenkonzentrationen der Elemente mittels XPS

Die Bestimmung der an der Probenoberfläche existenten Elemente und deren Bindungszustände erfolgt über die Auswertung des XPS-Emissionsspektrums. Die ermittelten Bindungsenergien, welche im Spektrum als Peaks auftreten, sind elementspezifisch und können den jeweiligen Elementen zugeordnet werden. Liegt ein Element nicht elementar sondern in einer Verbindung vor, beeinflusst die veränderte chemische Umgebung die Elektronendichte des Elements bzw. aller anwesenden Elemente der Bindung. Dies führt zu einer Veränderung der Lage und Form der Emissionslinien, der so genannten chemischen Verschiebung. Über diese kann eine Abschätzung der Elektronegativität der jeweiligen Elemente getroffen werden. Die elektronegativeren Atome der Bindung besitzen eine höhere Elektronendichte als die, die sie in elementarer Form aufweisen. Im Gegensatz dazu

verringert sich bei den elektropositiveren Atomen die Elektronendichte und aufgrund der daraus resultierenden abgeschwächten Coulomb-Abstoßung sind die Rumpfelektronen stärker gebunden. Dies führt zu einer erhöhten Bindungsenergie, welche im Emissionsspektrum sichtbar wird.

Die Bestimmung der Konzentrationen der Elemente erfolgt über das Integral des Peaks nach Abzug des Untergrundsignals. Die Peakintensität I_X ist dabei proportional zum Anteil n_X des jeweiligen Elements:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{S_A} \cdot \frac{S_B}{I_B} \quad 8.5$$

Bei S_X handelt es sich um Sensitivitätsfaktoren, die als Korrekturfaktoren dienen und für jedes Element tabelliert in [137] zu finden sind. Sie berücksichtigen Einflüsse wie die Empfindlichkeit des Detektors, den Anregungsquerschnitt eines Übergangs, die kinetische Energie und mittlere freie Weglänge der Elektronen und die Winkelabhängigkeit der Photoemission. Zusätzlich wird auch die Transmission des Analysators einberechnet, da Elektronen verschiedener Energien nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreffen. Der Sensitivitätsfaktor ist für verschiedene Materialien sehr unterschiedlich. Je größer der Elektronegativitätsunterschied zweier Bindungspartner, desto höher ist der Fehler. Dieser kann zwischen 1 bis 20 % liegen [19]. Die Verbindung CdTe besitzt einen geringen Elektronegativitätsunterschied und weist daher nur einen sehr kleinen Fehler auf. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Software „CasaXPS“.

Durch die Verwendung einer Ar-Sputterquelle konnte anhand von XPS-Messungen ein Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzungen erstellt werden. Zu diesem Zweck wurde eine Te/CdTe/Te/Sb₂Te₃-Struktur auf einem Blindsubstrat bei Energien von 3 kV über einen Zeitraum von 35 min sukzessive abgetragen und Emissionsspektren der Schichten, invers zu ihrer Wachstumsabfolge, mit Detailscans einer Auflösung von 0,1 eV gemessen. Die Reihenfolge der analysierten Schichten entsprach somit Sb₂Te₃, Te, Beginn und Ende des graduellen Übergangs zu CdTe und CdTe-Sensorschicht. Die Betrachtung wird im weiteren Verlauf jedoch, dem Züchtungsverlauf folgend, von der Sensorschicht zum Sb₂Te₃-Rückkontakt vorgenommen. Der Anfang des graduellen Übergangs von CdTe zu Te wird im Folgenden als „Übergang I“, das Ende des graduellen Übergangs als „Übergang II“ bezeichnet. In Tab. 8.1 finden sich die exakten Werte der chemischen Zusammensetzungen in at.%. Der Verlauf der Konzentration der Elemente Cd, Te und Sb ist in Abb. 8.5 für jede der genannten Schichten aufgetragen.

Tab. 8.1: Chemische Zusammensetzung repräsentativer Schichten der CdTe/Te/Sb₂Te₃-Rückkontaktstruktur.

at.%	CdTe	Übergang I	Übergang II	Te	Sb ₂ Te ₃	Oberfläche
Cd	49,26	46,79	17,73	11,03	4,66	4,20
Te	50,74	53,21	82,27	87,07	55,17	55,75
Sb	0	0	0	1,90	40,17	40,05

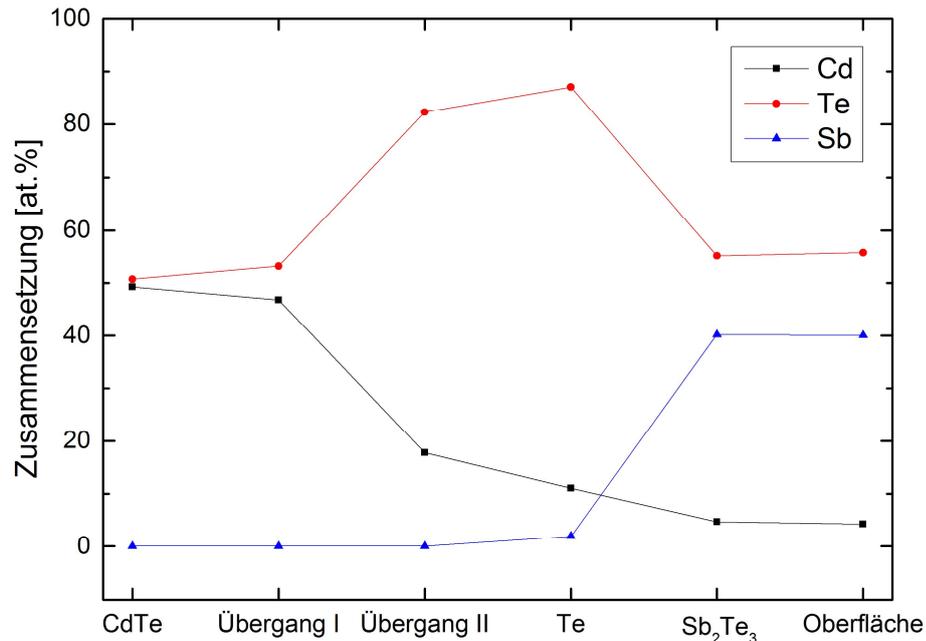


Abb. 8.5: Konzentrationsverlauf der chemischen Zusammensetzung in der CdTe /Te/Sb₂Te₃-Rückkontaktstruktur. Die Schichten Übergang I und II bezeichnen den Beginn und das Ende des graduellen Übergangs von CdTe zu Te.

Aus der Abbildung ist zu entnehmen, dass die in den Kapiteln 7.2.2 und 7.2.3 angestrebte Abfolge der Rückkontaktstruktur mit den verwendeten Parametern realisiert werden konnte. Von einer nahezu stöchiometrischen Zusammensetzung von CdTe erhöht sich der Te-Anteil entlang des Übergangs bis zu einer Te-Konzentration von 87,07 at.%. Die Sb₂Te₃-Schicht konnte mit einem stöchiometrischen Verhältnis (Te:Cd) von 1,39:1 bestimmt werden. Im Rahmen eines Fehlers von 10 %, wie er in der Literatur für XPS-Messungen an PVD-gezüchteten Sb₂Te₃-Schichten angenommen wird [138], steht dies in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 1,5:1. Des Weiteren ist die hohe Cd-Konzentration in der Te- und Sb₂Te₃-Schicht auffällig. Diese ist vermutlich auf die, für MBE-Verhältnisse, extrem hohe CdTe-Flussrate mit langer Wachstumsdauer zurückzuführen, die zum Ende der Versuchsreihen dieser Arbeit Bereiche der Wachstumskammer um die CdTe-Zelle und umliegende Zellen kontaminierte und eine Reinigung der Anlage bedingten.

8.1.2 Untersuchung der Verbindungsbildung von Te im Rückkontakt

Wie in Abschnitt 8.1.1 dargelegt, kann anhand der chemischen Verschiebung eines Peaks eine Abschätzung seiner Bindung bzw. seines Bindungspartners gemacht werden. Im Fall der vorliegenden Te/CdTe/Te/Sb₂Te₃-Struktur eignet sich dafür der Te 3d_{5/2}-Peak, da Te in allen abgeschiedenen Schichten elementar oder als Bindungspartner vorliegt. In Abb. 8.6 sind Detailscans aller Te 3d_{5/2}-Peaks aufgetragen.

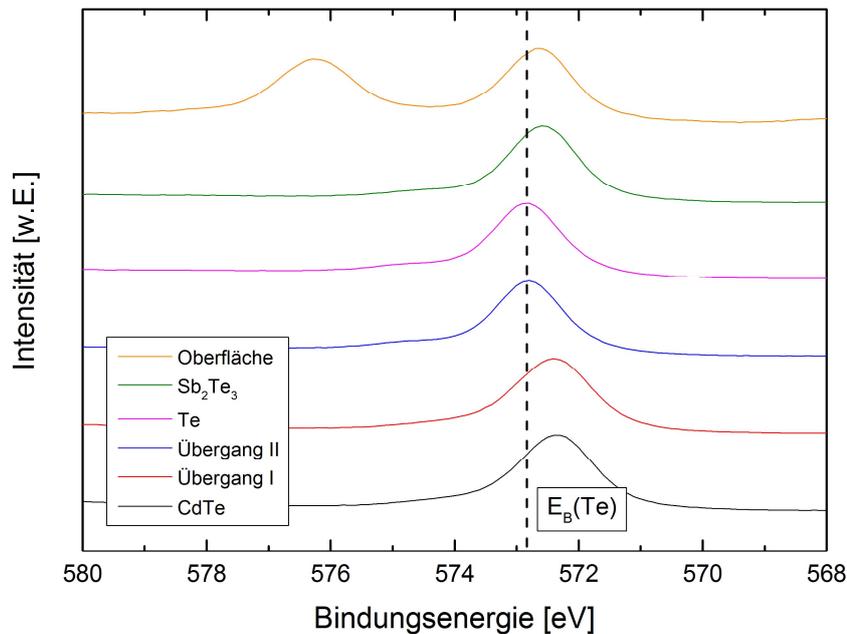


Abb. 8.6: Detailscans des Te $3d_{5/2}$ -Peaks der einzelnen Schichten der Struktur. Die vertikale Linie entspricht der Bindungsenergie elementaren Te's bei 572,85 eV. Der zusätzliche Peak des Oberflächenspektrums (orange) bei 576,40 eV ist der Bindung von Te mit O zuzuordnen, was auf eine Oxidation der Oberfläche zurückzuführen ist (TeO_2).

Die Bindungen und Bindungspartner werden über einen Abgleich der Peakpositionen mit Literaturwerten aus der XPS-Datenbank des National Institute of Standards and Technology (NIST) identifiziert [139]. Die Bindungsenergien für die Peaks der einzelnen Schichten sind in Tab. 8.2 aufgelistet.

Tab. 8.2: Zuordnung der XPS-Peaks zu den entsprechenden Materialien und der Literatur.

Element/Verbindung	Te $3d_{5/2}$ gemessen	Te $3d_{5/2}$ Literatur
TeO_2	576,3	576,40 [140]
Sb_2Te_3	572,6	572,68 [137]
Te	572,8	572,85 [141]
CdTe	572,4	572,47 [142]

Die Untersuchung der chemischen Verschiebung des Te $3d_{5/2}$ -Peaks stellt den Vorteil der Herstellung der Schichtstruktur in einem einzigen Prozess unter konstanten UHV-Bedingungen deutlich heraus. Während des Wachstums der einzelnen Schichten kommen diese zu keinem Zeitpunkt in Kontakt mit der Atmosphäre, weshalb eine Oxidation des Te's zwischen bzw. in den einzelnen Schichten nicht beobachtet werden kann.

Es ist anzumerken, dass die Werte der Bindungsenergien in der Literatur stark variieren und, je nach Züchtungsmethode, einen Bereich von bis zu 0,5 eV einschließen. Bei der angegebenen Literatur wurde dies nach Möglichkeit berücksichtigt und Werte von Materialien aus PVD- und Sputter-Züchtungen angegeben.

8.1.3 Bestimmung der Bandanpassung

Über eine Kombination der Emissionsspektren aus XPS- und UPS-Messungen ist es möglich, eine Aussage über die Bandanpassung an Grenzflächen in Heterostrukturen und Halbleiter-Metall-

Kontakten zu treffen, was in [18] und [19] im Detail beschrieben wird. Hierfür werden in beiden Schichten, die an der Grenzfläche existent sind, die Emissionspeaks der Rumpfniveaus der angrenzenden Materialien aus XPS-Messungen bestimmt. Zusätzlich muss die Lage des Maximums der Valenzbandkante VBM in Abhängigkeit der Fermi-Energie E_F über UPS-Messungen ermittelt werden. Aus den Spektren kann zudem die Lage der Sekundärkante E_{SK} entnommen und die Austrittsarbeit des jeweiligen Materials berechnet werden. Die Messungen der Bandanpassung können über die sukzessive Abscheidung der Schichten mit minimaler Dicke erfolgen oder, wie in dieser Arbeit durchgeführt, über das schrittweise Sputtern einer bestehenden Struktur. Mit der PES ist nur eine Messung von besetzten Zuständen möglich, weshalb für die Bestimmung des Leitungsbandverlaufs die Bandlücke der Materialien E_g bekannt sein muss. In Abb. 8.7 ist ein UP-Spektrum der CdTe-Sensorschicht gezeigt, in dem die Punkte zur Bestimmung der relevanten Parameter hervorgehoben sind.

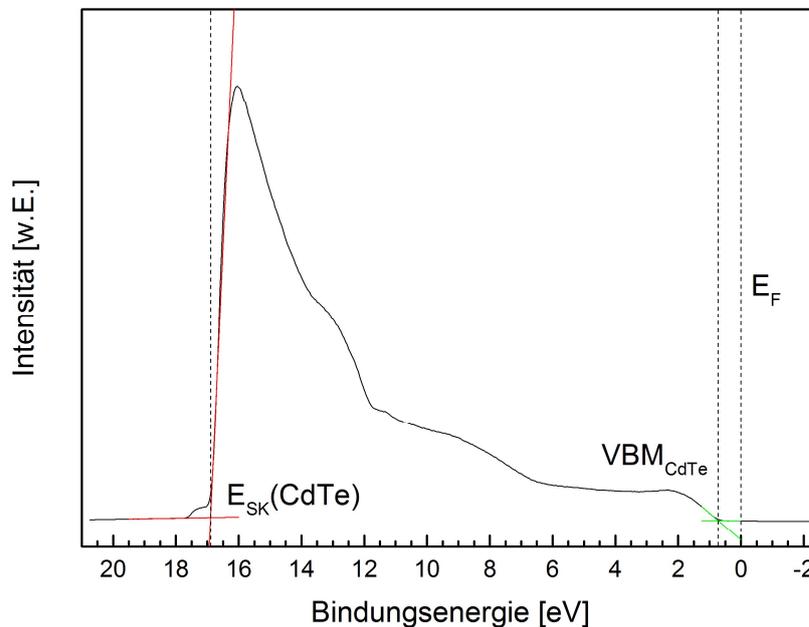


Abb. 8.7: UPS-Messung der CdTe-Sensorschicht mit Sekundärkante E_{SK} und Valenzbandmaximum VBM_{CdTe} . Die maximale Bindungsenergie entspricht der Anregungsleistung der UV-Quelle mit 21,22 eV.

Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich heraus, dass die UPS-Messungen mit einer hohen Ungenauigkeit behaftet sind. Dem lag eine Limitierung in der Geometrie des Messaufbaus zugrunde, in dem die Orientierung der Probenoberfläche im Bezug auf den Analysator nicht in einem rechten Winkel positioniert werden konnte. Dadurch war es nicht möglich, Elektronen mit der niedrigsten kinetischen Energie, welche die Probenoberfläche senkrecht verlassen, mit dem Analysator zu erfassen. Somit können keine quantitativen Aussagen zur Lage der Sekundärkante und des Valenzbandmaximums gegeben werden und die Ergebnisse werden im Folgenden rein qualitativ bewertet, wobei über den Vergleich mit der Literatur eine Abschätzung zur Bandanpassung der gemessenen Schichtstruktur geben wird.

Aus den UP-Spektren der in 8.1.1 und 8.1.2 gemessenen Schichten kann über die Differenz von Sekundärkante und Anregungsenergie die Austrittsarbeit aller Materialien ermittelt werden. Die Spektren sind in Abb. 8.8 aufgetragen. Die Austrittsarbeiten wurden mit $\varphi_{Sb_2Te_3} = 4,89$ eV,

$\varphi_{\text{Te}} = 4,69 \text{ eV}$, $\varphi_{\text{Übergang II}} = 4,88 \text{ eV}$, $\varphi_{\text{Übergang I}} = 5,32 \text{ eV}$ und $\varphi_{\text{CdTe}} = 5,25 \text{ eV}$ bestimmt und werden am Ende des Kapitels für einen Vergleich mit Literaturwerten herangezogen.

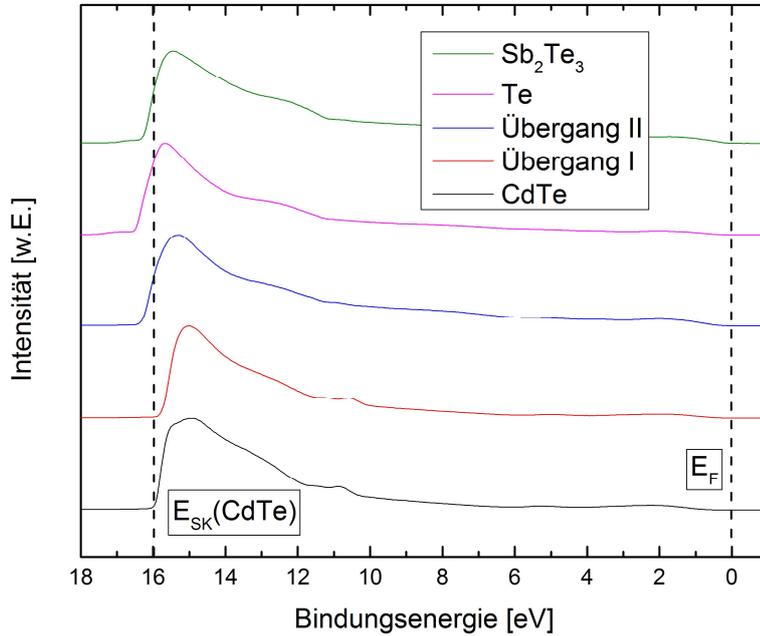


Abb. 8.8: Übersicht aller UP-Spektren mit eingezeichneter Fermi-Energie E_F und der Sekundärkante E_{SK} für CdTe.

Für die Bestimmung der Bandanpassung mit entsprechender Bandverbiegung eV_b und Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VB} werden die Emissionspeaks der XPS-Messungen und die Valenzbandmaxima der UPS-Messungen in einem Diagramm geplottet (Abb. 8.9).

Zuerst werden aus der Lage des Valenzbandmaximums und des Emissionspeaks der korrespondierenden Rumpfniveaus die Bindungsenergie E_B^{VBM} für CdTe, Te und Sb_2Te_3 bestimmt. Diese ist in der Regel konstant und unabhängig von Dotierungen. Über die Differenz der Bindungsenergien ΔE_B kann die Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VB} bestimmt werden. Diese lässt sich am Beispiel der Grenzfläche CdTe-Te über Gleichung 8.6 berechnen:

$$\Delta E_{VB} = |E_B^{VBM}(CdTe) - E_B^{VBM}(Te)| - |\Delta E_B| \quad 8.6$$

Sind die Valenzbandmaxima beider Materialien ermittelt, kann über die chemische Verschiebung der Emissionslinien zudem die Bandverbiegung eV_b der CdTe-Schicht bestimmt werden. Bandverbiegungen in der aufgetragenen Schicht treten vor allem bei sehr hoch dotierten Halbleitern auf, wie es bei der Koevaporation von CdTe und Te in dieser Arbeit der Fall ist.

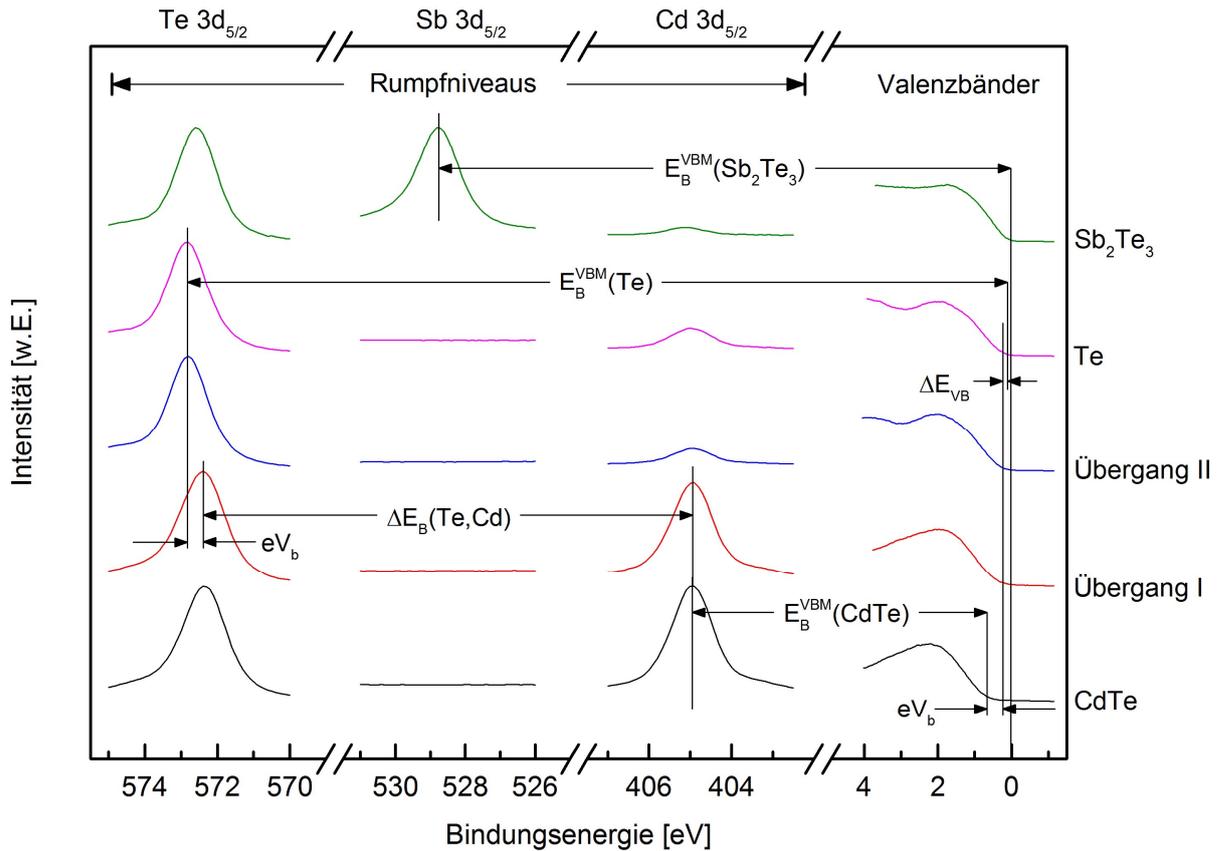


Abb. 8.9: Ermittlung der grundlegenden Parameter zur Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität in der Rückkontaktstruktur CdTe/Te/Sb₂Te₃ mittels XPS- und UPS-Messungen.

Aus dem Diagramm entnommene Werte sind in Tab. 8.3 zusammengefasst und sollen anhand eines Banddiagramms einer polykristallinen CdTe-Dünnschichtsolarzelle mit Te/Sb₂Te₃-Rückkontakt und weiteren Werten aus der Literatur diskutiert werden. Das Banddiagramm ist in Abb. 8.10 dargestellt.

Tab. 8.3: Ermittelte Werte aus den PES-Messungen für Valenzbandmaxima und deren Bindungsenergie zu den korrespondierenden Rumpfniveaus sowie Bandverbiegung und Valenzbanddiskontinuität. Alle Werte in eV.

Element/Verbindung	VBM	E_B^{VBM}
Te	0,18	572,62
Sb ₂ Te ₃	0	528,80
CdTe	0,72	404,18
$\Delta E_B(Te, CdTe)$	eV_b	$\Delta E_{VB}(Te, CdTe)$
167,50	0,40	0,14

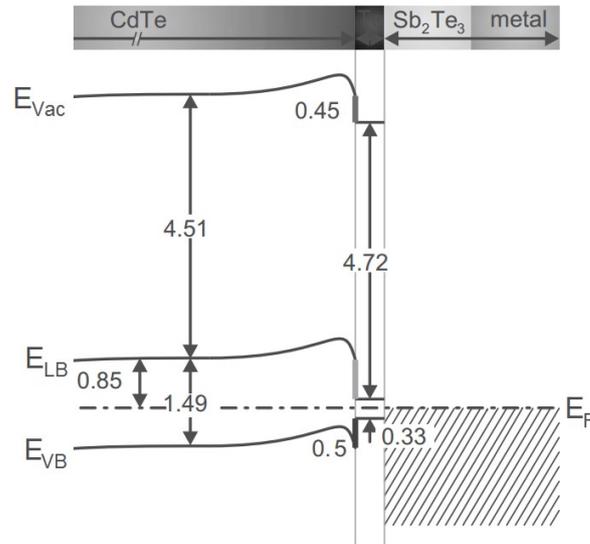


Abb. 8.10: Banddiagramm einer polykristallinen CdTe-Dünnschichtsolarzelle mit Te/Sb₂Te₃-Rückkontakt. Modifiziert nach [143].

Beim Vergleich der ermittelten Werte für Austrittsarbeit und Valenzbandmaximum mit dem dargestellten Banddiagramm ist festzustellen, dass die Lagen der Valenzbandkanten nur eine geringe Abweichung zu den angegebenen Werten aufweisen. Auch die ermittelten Austrittsarbeiten, die in Abb. 8.8 abgebildet sind, stehen trotz des limitierten Versuchsaufbaus mit $\varphi_{\text{Sb}_2\text{Te}_3} = 4,89$ eV, $\varphi_{\text{Te}} = 4,69$ eV und $\varphi_{\text{CdTe}} = 5,25$ eV in einer guten Übereinstimmung mit den Werten aus [143]. Für eine exakte Betrachtung des Bandverlaufs im Bereich des Übergangs von CdTe zu Te mit zunehmender Te-Konzentration, kann jedoch aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten keine umfassende Betrachtung erfolgen. Die Austrittsarbeiten für den Beginn der Te-Koevaporation bei hohem CdTe-Fluss (Übergang I) und an der Grenzfläche zur elementaren Te-Schicht liegen mit $\varphi_{\text{Übergang I}} = 5,32$ eV und $\varphi_{\text{Übergang II}} = 4,88$ eV im Bereich plausibler Werte. Die errechnete Valenzbanddiskontinuität von 0,14 eV gibt einen zu geringen Wert wieder, der neben dem hohen Fehler der Messung auch auf die geringe Anzahl an Messpunkten zurückzuführen und für eine Abschätzung des Bandverlaufs an der Grenzfläche nicht ausreichend ist.

8.2 Widerstand

Die Untersuchung des Widerstands erfolgte an Schichtstrukturen auf Blindsubstraten mit Al-Frontkontakt. Diese wurden, wie in Abb. 8.2 gezeigt, mit Au-Drähten an Front- und Rückkontakt kontaktiert und in einem abgeschlossenen Setup im Dunkeln gemessen. Aus den Strom-Spannungskennlinien (I-V) konnte unter Einbeziehung von Kontaktflächen und Schichtdicke der Schichtwiderstand bestimmt werden. Die elektrische Charakterisierung von Proben mit Al-Frontkontakt, CdTe und Te-reichem CdTe sowie Sb₂Te₃ wird in [135] ausführlich beschrieben. Die Messungen zeigten, dass der Schichtwiderstand mit höheren Wachstumstemperaturen zunahm. Für Wachstumstemperaturen zwischen 400 und 550 °C konnten Schichtwiderstände bestimmt werden, deren linearer Verlauf bei positiven Spannungen zwischen $2,73 \times 10^7$ bis $1,85 \times 10^8$ Ωcm und für negative Spannungen bei $2,82 \times 10^7$ bis $1,61 \times 10^8$ Ωcm lag [135]. Die Zunahme des Widerstands mit

höherer Wachstumstemperatur wird darauf zurück geführt, dass mit steigender Wachstumstemperatur auch die Korngröße zunimmt und die Fehlstellendichte an den Korngrenzen abnimmt. Die I-V Kennlinie einer Struktur, wie sie auf den Ausleseelektroniken abgeschieden wurde, ist in Abb. 8.11 dargestellt.

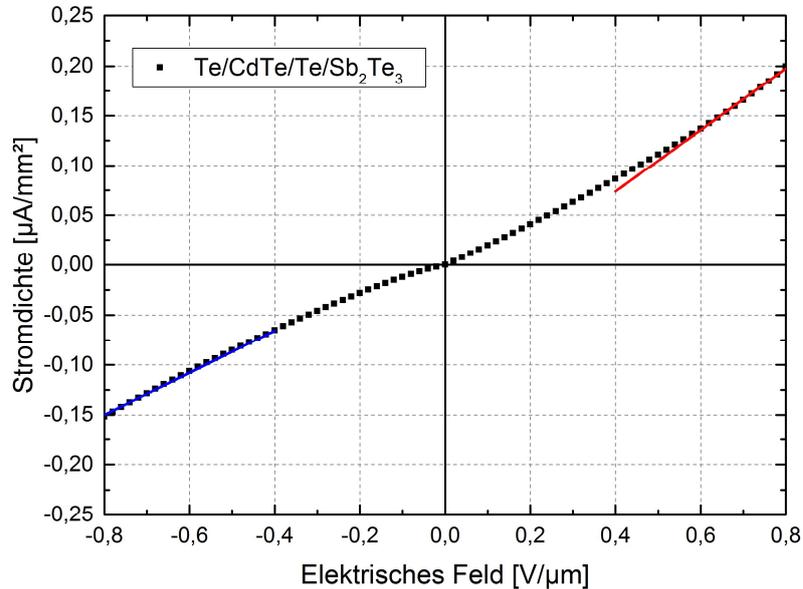


Abb. 8.11: IV-Kennlinie einer Al/Te/CdTe/Te/Sb₂Te₃-Struktur auf einem Si-Blinds substrat. Der spezifische Widerstand wurde in Bereichen der negativen und positiven Spannungen bestimmt (blaue bzw. rote Fitgerade), die beim Betrieb des Detektors angelegt wurden.

Die Bestimmung des spezifischen Widerstands der Schichtstruktur erfolgte für Spannungen von -15 bis -20 bzw. 15 bis 20 V und entspricht damit den Spannungen, die beim Betrieb des Detektors angelegt wurden (Kapitel 8.3.1). Für positive Spannungen ergibt sich ein spezifischer Widerstand von $\rho = 3,22 \times 10^8 \Omega\text{cm}$, bei negativen Spannungen von $\rho = 4,73 \times 10^8 \Omega\text{cm}$, und liegt damit in der gleichen Größenordnung der oben erwähnten CdTe/Te/Sb₂Te₃-Strukturen. Des Weiteren stimmen die Werte mit dem ermittelten Widerstand von $3,3 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ überein, der von Sorgenfrei [7] für polykristalline CdTe-Schichten mit stöchiometrischem Flussverhältnis und Wachstumstemperaturen von 400 °C ermittelt wurde.

Um den Einfluss der Oberfläche des Medipix' auf das Wachstum und dessen Elektronik auf den spezifischen Widerstand zu untersuchen, wurde an einer Schichtstruktur auf einem Medipix eine I-V Kennlinie im Dunkeln aufgenommen und ist in Abb. 8.12 dargestellt. Die aktive Fläche wurde anhand der Kontaktflächen der Pixel und dem bedampften Bereich der Pixelmatrix auf 11 mm² abgeschätzt.

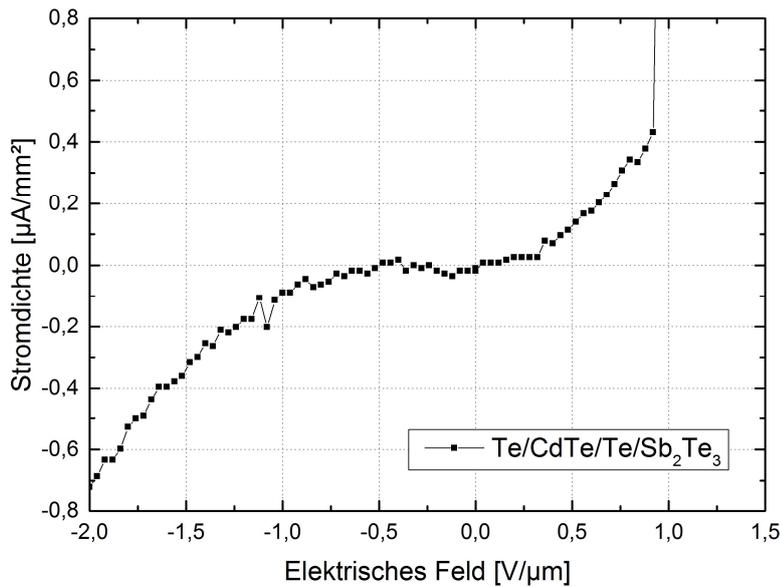


Abb. 8.12: I-V Kennlinie des Detektors im Dunkeln.

Aus der Kennlinie ist ersichtlich, dass der gemessene Dunkelstrom in der gleichen Größenordnung des Stroms der Struktur auf den Blindsubstraten liegt. Die auf dem Medipix' abgeschieden Schichtstruktur zeigt ein stärkeres nichtlineares Verhalten, vor allem für positive Spannungen. Die Ursache für das nichtlineare Verhalten des Stroms wird in einem spannungsabhängigen Injektionsverhalten der verwendeten Kontaktstruktur vermutet. Anhand der I-V Kennlinie kann keine eindeutige Aussage über den Ursprung des Verhaltens getroffen werden. Im für den Detektorbetrieb relevanten Spannungsbereich ist der gemessene Dunkelstrom mit dem des Blindsubstrats vergleichbar.

8.3 Detektormessungen

Zur Charakterisierung der Detektoreigenschaften wurde der Detektor in dem CT-Aufbau betrieben, welcher in der Einleitung dieses Kapitels beschrieben ist. Unter Bestrahlung mit Röntgenstrahlung wurden dabei die folgenden Eigenschaften untersucht:

- Zählraten- und Dunkelstromverhalten in Abhängigkeit der Detektorspannung
- Ladungsträgersammlung bei positiver und negativer Polarität
- Abhängigkeit der Zählrate vom Röntgenphotonenfluss
- Auflösungsvermögen
- Bildgebung

Die Ergebnisse der Messungen werden in den folgenden Abschnitten präsentiert.

8.3.1 Zählraten- und Dunkelstromverhalten in Abhängigkeit der Detektorspannung

Zur Bestimmung der grundlegenden Eigenschaften eines Detektors gehört die Messung der Zählrate für eine bestimmte Detektorspannung und den dabei fließenden Dunkelstrom. Mit höherer Detektorspannung nimmt die Zählrate zu, gleichzeitig erhöht sich jedoch auch der Dunkelstrom. Dieser verringert die Effizienz des Detektors, da sich das Rauschen in der Elektronik erhöht und somit

ein höherer Schwellwert gewählt werden muss, um Signale aus dem Sensor vom Rauschbeitrag der Elektronik zu unterscheiden. Um die optimale Spannung für den Betrieb eines Detektors zu ermitteln, werden das Zählratenverhalten und der entsprechende Dunkelstrom des Detektors in Abhängigkeit der Detektorspannung unter Bestrahlung mit Röntgenstrahlen gemessen.

In Hybriddetektoren mit Medipix-Ausleseelektronik werden bei 1 mm dicken CdTe-Sensorschichten Detektorspannungen im Bereich von 300 V angelegt um eine hohe Zählrate bei möglichst niedrigem Dunkelstrom zu erhalten. Dies entspricht einer Feldstärke von 0,3 V/ μm bzw. 30 kV/cm, bei der Dunkelströme typischerweise Werte zwischen 5 und 10 μA annehmen. Überträgt man diese Feldstärken auf die 25 μm dicken Sensorschichten dieser Arbeit, lässt sich für die Detektorspannung ein Wert von 8,75 V abschätzen.

In CdTe-basierten Detektoren wird aufgrund der wesentlich besseren Transporteigenschaften von Elektronen (Kapitel 3.1.2) eine negative Spannung an den Rückseitenkontakt angelegt, so dass die Elektronen für die Signalerzeugung zu den Pixelkontakten driften. Die Elektronik des Medipix ist allerdings in der Lage Signale beider Ladungsträgertypen zu detektieren. Die Schichtabfolge, die in dieser Arbeit auf der Pixelmatrix abgeschieden wurde, ist bis auf die Kontakte an Pixeln (Al) und Rückkontakt (Sb_2Te_3) symmetrisch aufgebaut und entspricht einer p-i-p-Struktur. Für die Bestimmung von Zählraten und Dunkelstromverhalten (Abb. 8.13 bzw. Abb. 8.14) sowie der anderen Messungen dieses Kapitels, außer der Bildgebung, wurden aus diesem Grund sowohl positive wie auch negative Spannungen angelegt. Die verwendeten Parameter der Röntgenröhre entsprachen 30 kV und 100 μA .

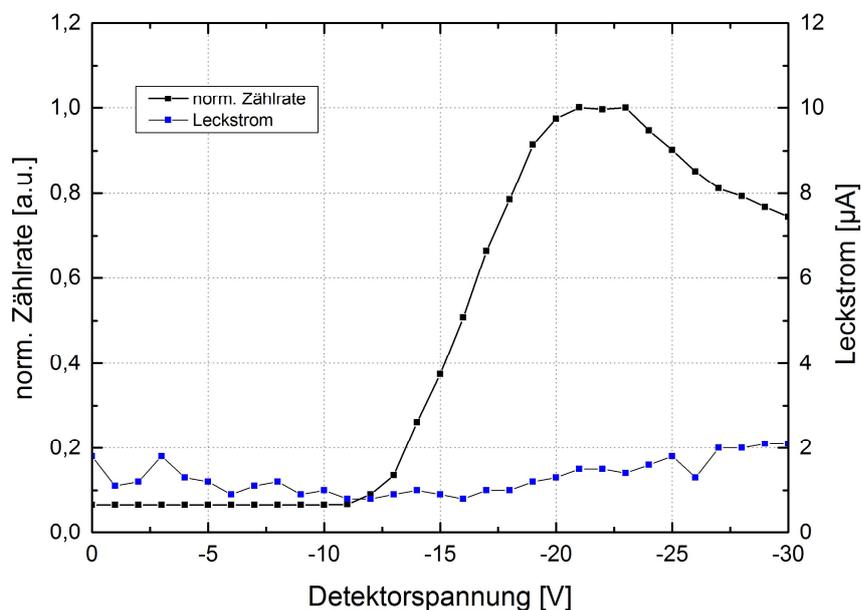


Abb. 8.13: Verlauf von Zählrate und Dunkelstrom für Elektronen bei negativen Detektorspannungen.

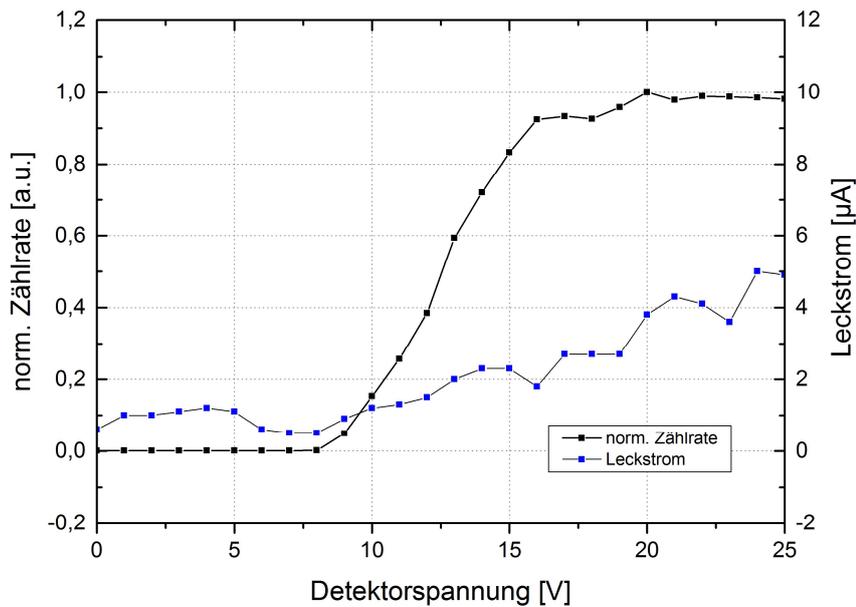


Abb. 8.14: Verlauf von Zählrate und Dunkelstrom für Löcher bei positiven Detektorspannungen.

Aus Abb. 8.13 geht hervor, dass für negative Detektorspannungen bei den -8,75 V keine Signale gezählt werden und der Detektor bis zu einer Spannung von ca. -11 V keine nennenswerte Zählrate aufweist. Erst ab -11 V steigt die Zählrate linear an und erreicht bei -21 V ein Maximum, bevor sie ab -23 V wieder abfällt. Der Dunkelstrom schwankt bei Spannungen bis ca. -10 V zwischen 1 und 2 μA , was ein erhöhtes Rauschen des Detektors als Ursache haben könnte, da die angelegte Spannung nicht ausreicht um ein elektrisches Feld aufzubauen und die strahlungsgenerierten Ladungsträger richtungslos im Sensormaterial driften und rekombinieren. Mit Beginn des Anstiegs der Zählrate über -11 V zeigt der Dunkelstrom ebenfalls eine steigende Tendenz und erreicht bei -30 V einen Wert von 2 μA . Es wird vermutet, dass das Abfallen der Zählrate auf eine Polarisation durch die Detektorspannung zurückzuführen ist. Durch die Injektion von Ladungsträgern bei hohen Spannungen können sich lokale Raumladungszonen im Sensor in der Nähe der Kontakte ausbilden, die dadurch Bereiche mit geringerem elektrischem Feld erzeugen und die Zählrate sukzessive verringern.

Aufgrund des Durchbruchverhaltens bei der I-V Kennlinie des Detektors bei 25 V (Abb. 8.12) wurden darauffolgende Messungen bei positiven Spannungen nur bis zu diesem Wert durchgeführt, um eine Beschädigung der Sensorschicht zu vermeiden. Auch für die Löchersammlung ist zu beobachten, dass der Dunkelstrom erst mit dem Anstieg der Zählrate einen konstanten Anstieg zeigt. Dieser beginnt bei ca. 8 V und geht bei ca. 15 V in Sättigung über und zeigt zwischen 20 und 25 V einen konstant hohen Wert. Erneut ist der Anstieg des Dunkelstroms auf 5 μA bei 25 V zu beobachten, welcher bereits in der I-V Kennlinie des Detektors beobachtet wurde (Abb. 8.12).

8.3.2 Ladungsträgersammlung bei positiver und negativer Polarität

In radiographischen Messungen wurde die Effizienz der Ladungssammlung untersucht und für beide Polaritäten des Medipix' sowohl eine positive wie auch negative Spannung angelegt. Wie in der Einleitung des Kapitels beschrieben, hat sich nach dem Versuch über Alphastrahlung das μt -Produkt zu bestimmen, ein Teil der Sensorschicht aufgewölbt und den Kontakt zur Pixelmatrix verloren. Daher

wurde die Detektorspannung in diesen Messungen auf ± 15 V beschränkt. Die verwendeten Röhrenparameter entsprachen 30 kV und 100 μ A.

Polarität: Negativ

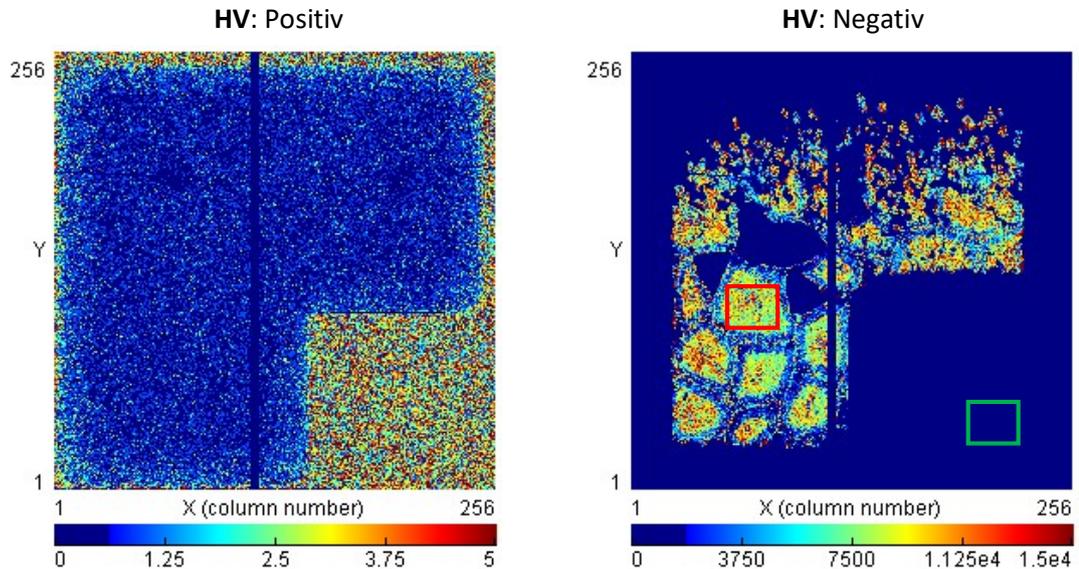


Abb. 8.15: Radiographische Aufnahmen bei negativer Polarität, Elektronensammlung, für positive (links) und negative (rechts) Detektorspannung.

Ist am Medipix eine negative Polarität eingestellt und es driften Löcher über eine positive Detektorspannung zur Pixelmatrix, werden im Bereich der Schicht keine Signale in der Ausleseelektronik registriert (Abb. 8.15, links). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Schichtstruktur die Strahlung absorbiert und weniger Counts als der unbedampfte Bereich der Pixelmatrix zählt.

Die Elektronensammlung bei negativer Detektorspannung zeigt die Umrisse der aktiven Sensorschicht (Abb. 8.15, rechts). In dieser ist das in 7.2.3 beschriebene „Ausfransen“ an der Oberseite zu erkennen wie auch die Bereiche ohne Signale, welche aufgrund des Kontaktverlusts nach der Aufwölbung der Schicht entstanden und in der Einleitung dieses Kapitels beschrieben sind. Im gekennzeichneten Bereich der aktiven Sensorschicht von 35 x 20 Pixeln liegt die mittlere Zählrate bei 12554 cts/s (Abb. 8.15, roter Kasten). Im Vergleich dazu ist die mittlere Zählrate der unbedampften Pixelmatrix mit 5 cts/s äußerst gering (grüner Kasten). Dieser große Zählratenunterschied deutet zusammen mit den Ergebnissen bei positiver Detektorspannung daraufhin, dass sich über die Sensorschicht ein elektrisches Feld aufgebaut hat. Die Ladungstrennung wird von diesem angetrieben und die bewegten Ladungen influenzieren eine Spiegelladung in den ladungsempfindlichen Vorverstärkern, welches die Elektronik als Puls zählt.

Polarität: Positiv

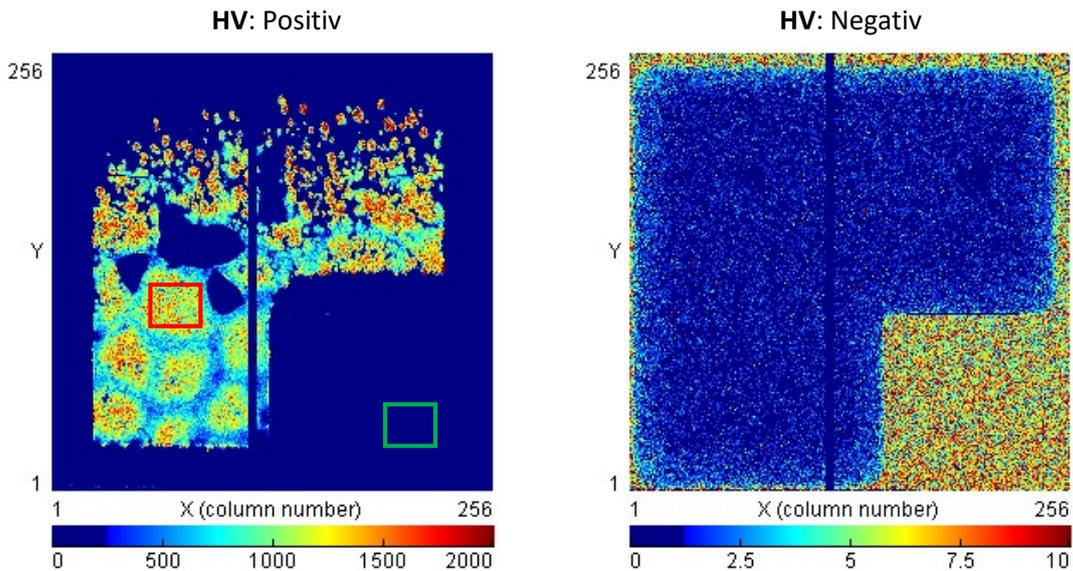


Abb. 8.16: Radiographische Aufnahmen bei positiver Polarität, Elektronensammlung, für positive (links) und negative (rechts) Detektorspannung.

Für eine positive Polarität ergibt sich ein umgekehrtes Bild: Bei einer positiven Detektorspannung werden Löcher gesammelt und Signale in einem Bereich erzeugt, der identisch zum Fall der Elektronensammlung bei negativer Polarität ist. Im gekennzeichneten Bereich der aktiven Sensorschicht wird eine mittlere Zählrate von 1190 cts/s gemessen (Abb. 8.16, roter Kasten), während die unbedampfte Pixelmatrix im Mittel 6 cts/s zählt (grüner Kasten).

Was aus den Messungen bei beiden Polaritäten deutlich wird, ist ein Unterschied in den Zählraten von Elektronen und Löchern von circa einem Faktor 10. Dieser entspricht in etwa dem Unterschied der Ladungsträgermobilitäten von Elektronen und Löchern in CdTe, $\mu_n = 1000\text{-}1100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bzw. $\mu_h = 50\text{-}100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, und verleitet zu der Annahme, dass dies den limitierenden Faktor für die geringe Zählrate der Löcher darstellt.

Nach dem in Kapitel 2.5 vorgestellten Ramo-Theorem ist aus dem Wichtungspotential für pixelierte Detektoren zu entnehmen, dass die bewegten Ladungen erst im Nahbereich des Pixels beginnen eine Spiegelladung zu influenzieren (Abb. 2.17). Entscheidend dabei ist das Verhältnis der Entfernung des Wechselwirkungsorts zum Pixel und der Pixelfläche. Für den Fall der 25 μm dicken Sensorschichten dieser Arbeit ist der Pixelpitch des Medipix mit 55 μm mehr als doppelt so groß und die Kontaktflächen besitzen eine Fläche von ca. 325 μm^2 bzw. eine Kantenlänge von ca. 18 μm . Dies bedeutet, dass alle Wechselwirkungen im Nahbereich des Pixels stattfinden, und beide Typen von Ladungsträgern mit einem Wichtungspotential von 1 gleichermaßen zur Signalentstehung beitragen. Der Einfluss der Ladungsträgerbeweglichkeit ist daher gering einzustufen.

Eine Möglichkeit der Interpretation ist die Ausbildung von nicht linearen, gekrümmten Feldlinien zwischen dem flächigen Rückkontakt und den Pixeln mit oben genannten Dimensionen (Abb. 8.17). Ladungsträger, die aus Wechselwirkungen von Röntgenphotonen mit dem Sensormaterial zwischen zwei Pixeln entstehen, driften entlang der gekrümmten Feldlinien zu den Pixelkontakten und legen dabei eine wesentlich weitere Wegstrecke zurück, als wenn die Wechselwirkung über dem Pixel stattfindet. Den entscheidenderen Einfluss dürfte jedoch die polykristalline Struktur des Sensormaterials mit den vertikal gewachsenen kolumnaren Körnern besitzen. Ladungsträger, die im

Zwischenraum der Pixel entstehen, müssen auf ihrem Weg zu den Pixeln über die Korngrenzen driften. Diese Korngrenzen stellen nicht nur Defekte in der Kristallstruktur dar, sondern binden Verunreinigungen, die den Ladungsträgertransport zusätzlich verringern. Für die Extremfälle der Wechselwirkung über einem Pixel und zwischen zwei Pixeln ist dies in Abb. 8.17 farbig markiert. Der Einfluss der Korngrenzen und den daran gebundenen Verunreinigungen wirkt sich in CdTe vor allem auf den Transport der Löcher aus, die entweder entlang der Korngrenzen transportiert werden und somit in ihrer horizontalen Bewegung behindert werden [144] oder aufgrund der höheren Löcherkonzentration an den Korngrenzen von diesen zurückgestoßen werden [145].

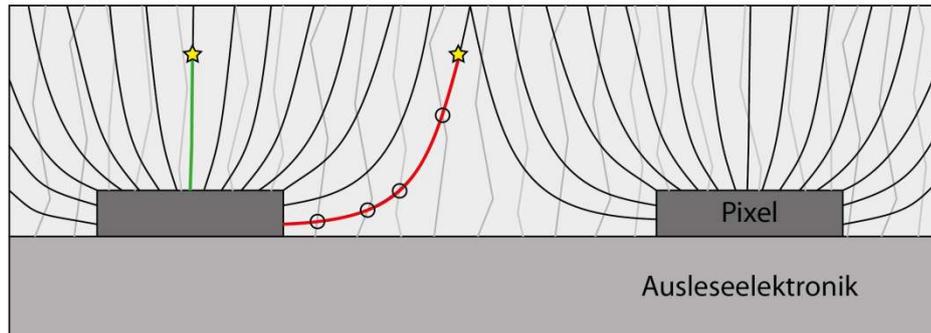


Abb. 8.17: Schematische Darstellung der Ausbildung gekrümmter Feldlinien (schwarz) über die Korngrenzen der kolumnar gewachsenen Körner der Sensorschicht (grau). Stern = Wechselwirkungsort, Kreis = Ladungstransport über Korngrenze, grün und rot = Extremfälle für kürzeste und weiteste Entfernung der Wechselwirkung zum Pixel.

Ein weiterer Punkt, der den Unterschied in den Zählraten hervorrufen könnte, entspringt der Medipix-Ausleseelektronik. Es konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob eine Linearität der Ladungsdetektion für positive und negative Polarität besteht.

8.3.3 Abhängigkeit der Zählrate vom Röntgenphotonenfluss

Für eine hohe Flexibilität des Anwendungsbereichs ist es wünschenswert, dass die Zählrate eines Strahlungsdetektors in einer bekannten Abhängigkeit mit variierenden Strömen von Röntgenphotonen steht. Im optimalen Fall ist diese linear und spiegelt die Proportionalität zwischen Photonenstrom und erzeugten Ladungsträgern im Halbleitersensor wieder. Über Messungen bei Röhrenströmen zwischen 5 und 100 μA wurde eine Abhängigkeit zur Zählrate des Detektors ermittelt. In den Versuchen lag die Röhrenspannung bei 7 kV, die Detektorspannung bei -15 V und die Dauer jeder Messung betrug 20 s. In Abb. 8.18 ist die Zunahme der Zählrate anhand von sechs Messungen mit einer auf 250 Counts begrenzten Skala anschaulich dargestellt. Die Abhängigkeit zwischen Röhrenstrom und normierter mittlerer Zählrate ist Abb. 8.19 zu entnehmen. Daraus wird das lineare Verhalten der Zählrate bis zu einem Röhrenstrom von 100 μA ersichtlich. Es kann angenommen werden, dass das Abführen der Ladungsträger bis zu den maximal gemessenen Röhrenströmen mit einer ausreichenden Rate abläuft und keine Beschränkung des Ladungstransports aufgrund einer Polarisation durch zu hohe Photonenströme besteht (Kapitel 3.5).

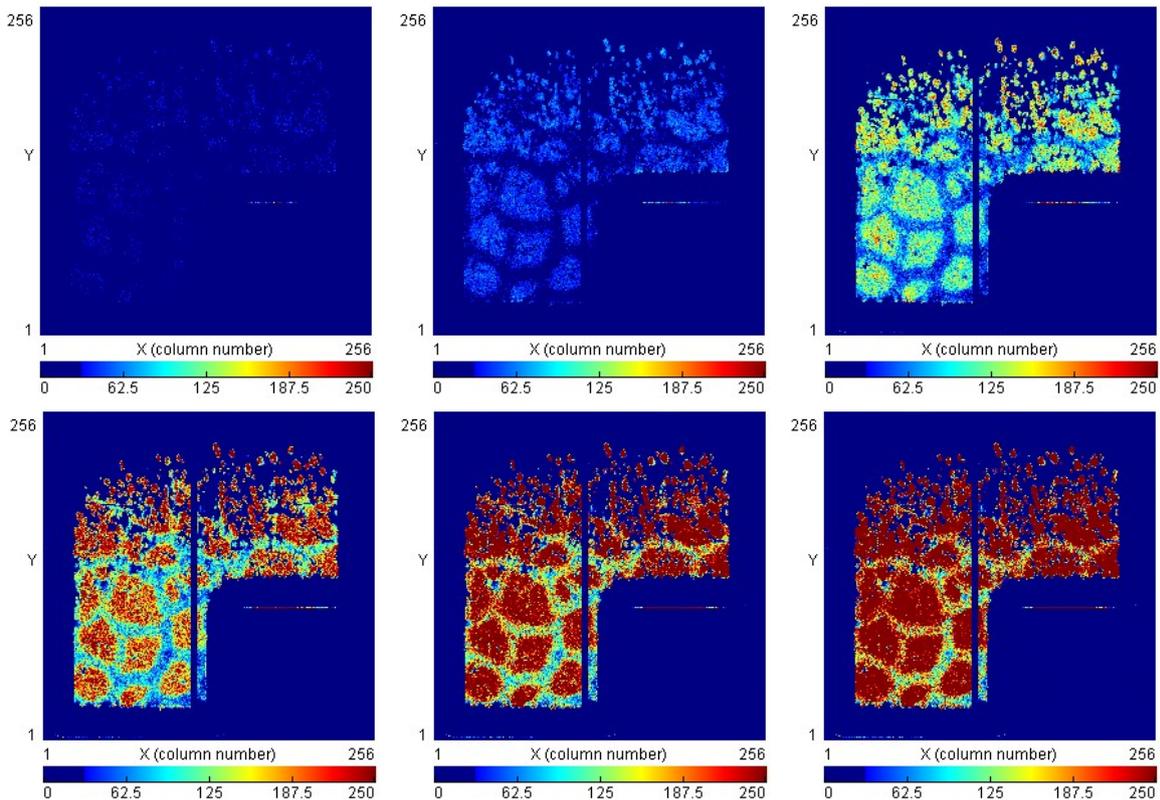


Abb. 8.18: Einfluss des Röhrenstroms auf die Zählrate. Von oben links nach unten rechts in Schritten von 5, 10, 30, 50, 80 und 100 μA bei 7 kV und 20 s Bestrahlungsdauer.

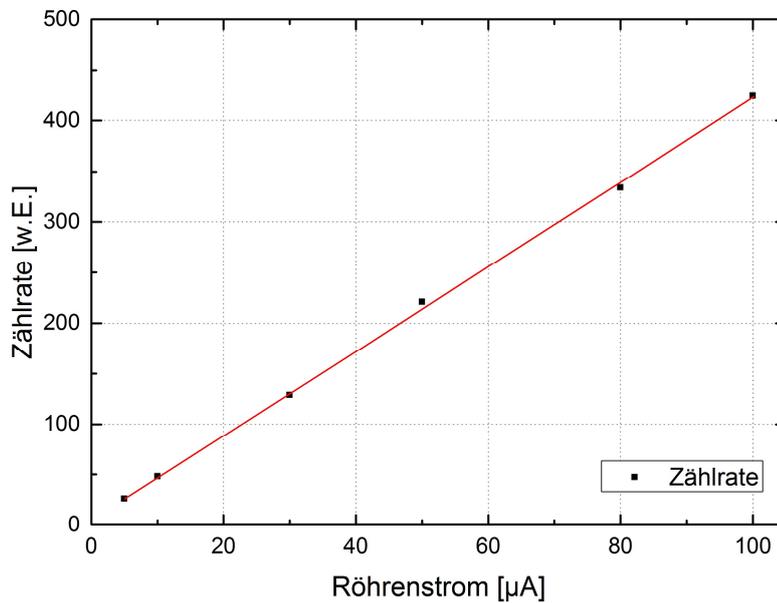


Abb. 8.19: Darstellung der Linearität der Zählrate bei zunehmendem Röhrenstrom.

8.3.4 Auflösungsvermögen

Unterschiede in der Qualität der Sensorschicht und in der Verbindung von Sensor und Ausleseelektronik können über die Equalisierung des Detektors bereits vor einer radiographischen Messung verringert werden. Dabei wird die untere Rauschschwelle (engl. *threshold low*, THL) jedes Pixels kalibriert. Dies minimiert den Einfluss von Sensorinhomogenitäten, Abweichungen in der

Pixelelektronik und ortsabhängigen Schwankungen im Röntgenstrahlenfeld. Im Allgemeinen werden die Rohdaten, welche aus dem Detektor ausgelesen werden, über eine Reihe von weiteren Schritten bearbeitet, um die Bildinformationen zu verbessern. Einer dieser Schritte, die im Fall der in dieser Arbeit hergestellten Detektoren einen deutlichen Einfluss auf die Bildqualität des Detektors besitzt, ist die sogenannte Flatfield-Korrektur. Sie dient der Minimierung von Unterschieden in den Pixel-Zählraten unter Röntgenstrahlung, soll in diesem Abschnitt grob beschrieben werden und ist in [16] ausführlich erklärt. Im Wesentlichen besteht die Flatfield-Korrektur aus zwei Messungen:

- Um die Effizienz der Pixelzählraten zu erhalten, wird eine Aufnahme unter Bestrahlung mit Röntgenstrahlung aufgenommen. Diese wird als Hellfeld-Bild bezeichnet.
- Zudem wird ein Bild ohne Bestrahlung aufgenommen (Dunkelfeld-Bild), welches den Dunkelstrom der Pixel bestimmt und von der Hellfeld-Messung subtrahiert wird.

Für photonenzählende Detektoren wird der zweite Schritt nicht benötigt, da diese über einer einstellbaren Rauschkante betrieben werden und der Dunkelstrom vollständig diskriminiert wird. Die Flatfield-Korrektur wird dann über die Division der Objektaufnahme durch das Hellfeldbild bestimmt. Vor allem bei großflächigen, gekachelten Bildern ist es wichtig, dass bei jeder Kachelposition eine Flatfield-Korrektur erfolgt um eine homogenere Bildqualität über das gesamte gekachelte Bild zu erhalten.

Eine wichtige Größe für die Anwendung eines Detektors in der Röntgendiagnostik ist dessen Auflösungsvermögen. Hierbei wird über die Messung eines geeigneten Objekts bestimmt, wie viele Linien innerhalb von 1 mm getrennt voneinander aufgelöst werden können und als Linienpaare pro mm (lp/mm) angegeben. In dieser Arbeit wurde dazu ein Phantom aus Pb mit einer Dicke von 30 μm verwendet, das als Blei-Strich-Phantom bezeichnet wird (*Besom test pattern*). Dieses besteht aus fünf Linienpaaren, deren Breite und Abstand zueinander abnehmen, und ist zusätzlich für ganzzahlige Werte von lp/mm mit vertikalen Strichen und den damit korrespondierenden Zahlen auf dem Objekt versehen (Abb. 8.20). Die Zahlen besitzen eine größere Dicke und damit ein höheres Absorptionsvermögen, während die Linienpaare aus dem Material entfernt wurden, was ihre Identifikation in der Messung erleichtert.

Zur Bestimmung des Auflösungsvermögens muss die Geometrie des Aufbaus bekannt sein, um den Vergrößerungsfaktor zu bestimmen, welcher aus dem kegelförmigen Röntgenstrahl resultiert. Dieser errechnet sich aus dem Quotienten des Abstands zwischen dem Fokuspunkt der Röhre zum Detektor A_{FD} und dem Abstand vom Fokuspunkt zum Objekt A_{FO} . In der durchgeführten Messung wurden die Abstände so gewählt, dass der Vergrößerungsfaktor möglichst klein bzw. nahe 1 lag. Aus den Abständen $A_{\text{FD}} = 10 \text{ cm}$ und $A_{\text{FO}} = 9.5 \text{ cm}$ ergab sich ein Vergrößerungsfaktor von 1,05 und wurde in der Messung vernachlässigt. Zusätzlich ist der Pixelpitch des Detektors bei der Bestimmung des Auflösungsvermögens zu berücksichtigen, da dieser der nativen Auflösungsgrenze des Detektors bei einer Vergrößerung von 1 entspricht. Die Röhrenleistung lag während der Messung bei ca. 3,5 W (27 kV, 130 μA), die Bestrahlungsdauer betrug 5 s.

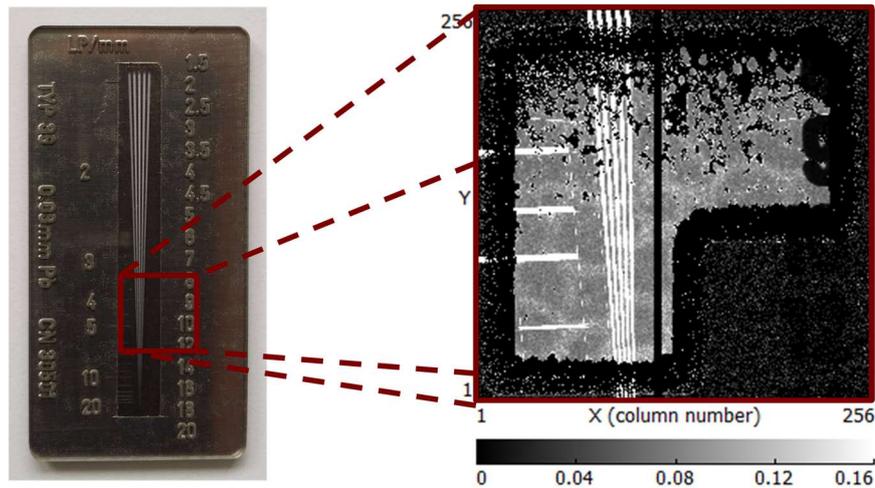


Abb. 8.20: Blei-Strich-Phantom und Flatfield korrigierte Aufnahme des Blei-Strich-Phantoms eines Detektors mit der in 7.2.3 beschriebenen Te/CdTe/Te/Sb₂Te₃-Struktur.

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, liegt das Auflösungsvermögen des hergestellten Detektors oberhalb der für den Einsatz im medizinischen Bereich geforderten Mindestauflösung von 5 lp/mm.

In Abb. 8.21 (a, b und c) sind die Rohdaten der Messung ohne Flatfield-Korrektur für unterschiedlich gesetzte Begrenzungen der angezeigten Counts dargestellt (Farbskala bis maximal 50, 500 bzw. 5000 Counts).

- Die aktive Sensorschicht besitzt für die gegebenen Parameter in allen Bereichen eine Zählrate, die über der Begrenzung von 50 Counts liegt (rot). Ein Unterschied ist zwischen absorbierendem Blei-Strich-Phantom und Linienpaaren zu erkennen und bedeutet, dass die Intensität nach Durchstrahlen der 30 μm Pb immer noch über 50 Counts liegt. Auf der rechten Seite ist eine 9 zu erkennen, deren höheres Absorptionsvermögen (aufgrund der größeren Dicke) zu einer geringeren Anzahl an Counts führt. An der Oberseite der Aufnahme zählt der blanke Chip in den Bereichen, an denen die Röntgenstrahlung verlustfrei durch die freien Linien dringen kann, und es entsteht ein Linienmuster mit Zählraten von maximal 15 Counts. Diese Linien werden in Folge der Flatfield-Korrektur verstärkt hervorgehoben, weshalb sie in Abb. 8.20 ebenfalls zu sehen sind. Außerdem sind die beiden defekten Pixelzeilen in der Mitte des Bildes sichtbar.
- Werden die Counts, wie im mittleren Bild, auf ein Maximum von 500 begrenzt, ist neben der Struktur des Blei-Strich-Phantoms auch die inhomogene Sensitivität der Sensorschicht deutlich zu erkennen. Des Weiteren sind die Zahl 9 auf der rechten Seite und die beiden defekten Pixelspalten in der Mitte auszumachen.
- Ist die Zählrate auf 5000 Counts begrenzt, hebt sich hingegen ausschließlich der durchstrahlte Bereich der horizontalen und vertikalen Linien im Bereich der aktiven Sensorschicht vom Rest der Aufnahme ab.

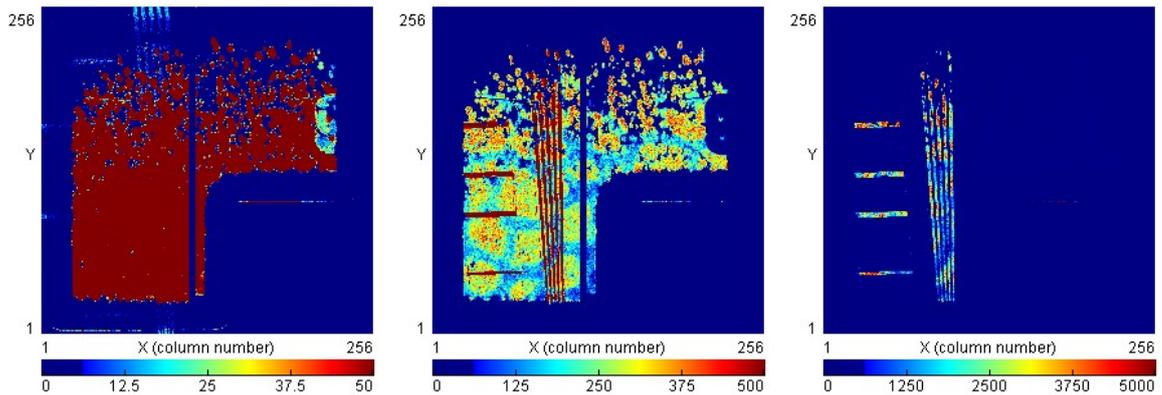


Abb. 8.21: Aufnahmen des Blei-Strich-Phantoms gemessen bei 27 kV und 130 μ A und einer Bestrahlungsdauer von 5 s mit unterschiedlicher Begrenzung der maximalen Counts.

8.3.5 Bildgebung

Um die Funktionsweise des Detektors und den Erfolg des Konzepts der Direktabscheidung zu unterstreichen wurden mit dem Detektor 2D-Aufnahmen in dem oben erwähnten CT-Setup aufgenommen. Dazu wurde der Detektor auf dem motorisierten XY-Tisch befestigt und die Geometrie für eine 1,3-fache Vergrößerung ausgerichtet. Da die Pixelmatrix des Detektors nur teilweise über eine funktionierende Sensorschicht verfügte und diese zudem äußerst inhomogene Zählratenbereiche aufwies, wurde der in Abb. 8.15 und Abb. 8.16 gekennzeichnete rote Bereich für die Messungen verwendet. Die Objekte mussten aus diesem Grund mit einer großen Zahl an Einzelaufnahmen gerastert werden, die nach der Messung per Software zu einem Bild zusammengesetzt wurden. Die Messparameter betragen 40 kV und 200 μ A sowie 5s Belichtungszeit pro Aufnahme. In Abb. 8.22 sind die Photographien der beiden untersuchten Objekte abgebildet, die für die Messung verwendet wurden: ein USB-Stick und eine Uhr. Abb. 8.23 und Abb. 8.24 zeigen die entsprechenden radiographischen, gekachelten Messungen, in denen die Farbkontraste der Absorption der jeweiligen Materialien entsprechen. Materialien mit hoher Dichte und hohen Ordnungszahlen, z.B. Metallen, sind dunkel abgebildet, helle Bereiche entsprechen Materialien mit niedrigen Ordnungszahlen.



Abb. 8.22: Photographische Aufnahmen der Objekte, die für die Bildgebung genutzt wurden.

Aus den gezeigten Messungen wird deutlich, dass es mit dem hergestellten Detektor trotz seiner vergleichsweise dünnen und polykristallinen Sensorschicht möglich ist, radiographische Bildgebung bei niedrigen Photonenenergien durchzuführen und einzelne Details der untersuchten Objekte in den Aufnahmen klar auszumachen sind.



Abb. 8.23: gekachelte Röntgenaufnahme einer Uhr mit 38 x 35 Kacheln. Neben dem schwach absorbierenden Plastikgehäuse und -armband, sind auch die stark absorbierenden Metallfedern der Verschlüsse sowie das Uhrwerk mit Zeigern sichtbar. Vor allem in den Bereichen ohne Objekt und an den Rändern ist die Kachelung deutlich sichtbar.

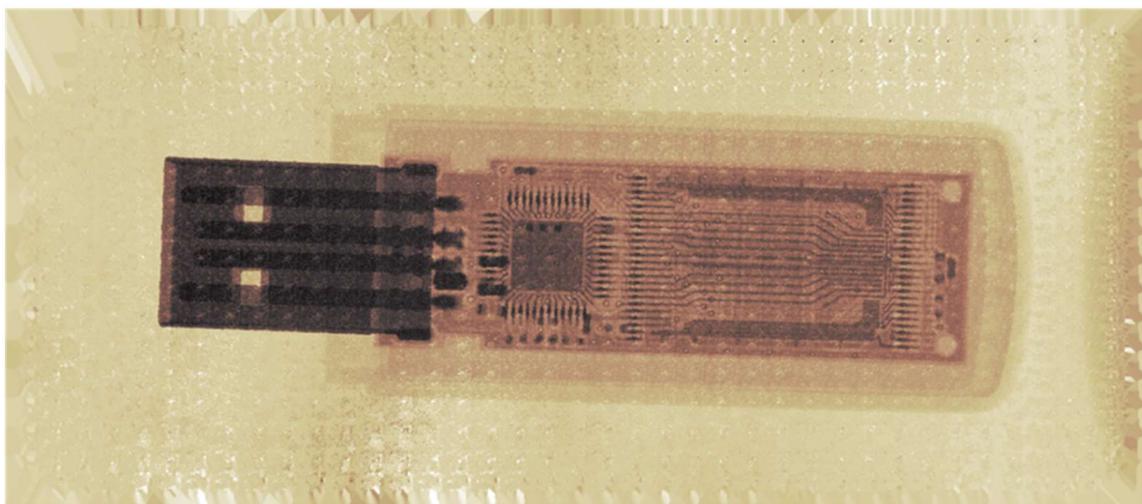


Abb. 8.24: Gekachelte Röntgenaufnahme eines USB-Sticks mit 35 x 13 Kacheln. Zu den schwach absorbierenden Materialien gehören die Plastikschale und Platine. Die Leiterbahnen und elektrischen Bauteile auf der Platine, sowie der Metallmantel und die Kontakte des Steckers absorbieren stärker und besitzen daher einen dunkleren Kontrast.

9. Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden polykristalline CdTe-Sensorschichten und die benötigten Schichtstrukturen für die Rückkontaktbildung auf Si-Substrate und die Medipix-Ausleseelektronik mittels Molekularstrahlepitaxie in einem einzigen Prozess abgeschieden.

In Temperversuchen mit der Ausleseelektronik konnte bei 400 °C eine Stabilitätsgrenze ermittelt werden, weshalb das Schichtwachstum in den Experimenten auf diese Temperatur begrenzt wurde. Für das Erreichen der angestrebten Dicke der CdTe-Schichten von 25 µm wurde die Flussrate der CdTe-Zelle auf bis zu 4×10^{-5} Torr erhöht, um die Züchtungsdauer zu reduzieren. Dabei verringerte sich jedoch der Korndurchmesser signifikant und resultierte in mittleren Durchmessern von ca. 300 nm. Bei Wachstumstemperaturen von 400 °C und einem BEP von 1×10^{-5} Torr konnten in 5 Stunden 25 µm dicke Schichten mit einem Korndurchmesser von 1 µm auf den Medipix abgeschieden werden, die eine deutliche (111) Vorzugsorientierung aufwiesen. Der Aufbau des Rückkontakts wurde in Anlehnung an die Herstellung von polykristallinen CdTe-Dünnschichtsolarzellen realisiert und aus den Materialien Te und Sb_2Te_3 sowie einer Au-Diffusionsbarriere gebildet. Te und Sb_2Te_3 konnten im bestehenden Aufbau elementar bzw. als Verbindung verdampft werden.

Erste Versuche der direkten Abscheidung einer polykristallinen CdTe-Schicht mit Te/ Sb_2Te_3 -Rückkontaktstruktur erfolgten auf der gesamten Pixelmatrix des Medipix. In radiographischen Messungen konnten allerdings keine Signale aus der Sensorschicht des Detektors extrahiert werden. In Vergleichsmessungen mit einem Medipix ohne Sensorschicht wurde festgestellt, dass der blanke Chip bei den verwendeten Messparametern eine ca. dreimal so hohe Zählrate wie die untersuchten Detektoren mit CdTe/Te/ Sb_2Te_3 -Struktur zeigte. Dies lässt darauf schließen, dass die 25 µm dicke CdTe-Schicht die Strahlung ausschließlich absorbierte und erzeugte Ladungsträger sich im Sensor nicht bewegen konnten, weshalb kein Ladungstransport über die Kontakte stattfand. Ein weiteres Indiz für diese These ist die Zunahme der Zählrate mit abnehmender Schichtdicke.

Aus diesem Grund wurde an der Grenzfläche zwischen Pixeln und Sensor eine zusätzliche Schicht Te von 50 nm Dicke abgeschieden und der Übergang mit beginnendem CdTe-Wachstum über eine graduelle Abnahme des Te-Anteils angepasst, der auch im Fall des NP-Ätzprozesses bei der Solarzellenherstellung auftritt. Dies wurde durch eine Zunahme der CdTe-Flussrate von 1×10^{-6} auf 1×10^{-5} Torr bei einer konstanten Te-Flussrate von 1×10^{-6} Torr erreicht. Die (111) Vorzugsorientierung der CdTe-Schicht wurde durch diese Anpassung nicht beeinflusst. Die abgeschiedene Abfolge entsprach somit einer Te/CdTe/Te/ Sb_2Te_3 -Struktur.

Zusätzlich wurde im Verlauf der Experimente eine Änderung des Maskenlayouts vorgenommen, das in seiner endgültigen Form, neben dem Auslestreifen, zusätzlich ca. $\frac{1}{4}$ der Pixelmatrix vor einer

Bedampfung abschirmte. Auf diese Weise konnte ein direkter Vergleich zwischen den Zählraten der blanken Pixel mit der aufgetragenen Schichtstruktur erfolgen, was die Charakterisierung der Detektoren erheblich erleichterte.

Wachstumsversuche auf der Ausleseelektronik mit metallisierter Pixelmatrix aus Ni/Au-Pads resultierte in unterschiedlichem Wachstum auf Chipoberfläche und metallisierten Pixeln. Das unstrukturierte Wachstum der Schichten auf den Pixeln zeichnete sich im Vergleich zu den vertikal wachsenden kolumnaren Schichten auf der Chipoberfläche durch geringere Haftung und höhere Wachstumsraten aus. REM-Aufnahmen an Oberfläche und Querschnitten der Schichtstruktur offenbarten Hohlräume um die Pixel, die von der Oberfläche des Rückkontakts über die gesamte Dicke der Schichtabfolge bis zu den Pixeln reichte. Dies führte zu einem unterbrochenen Rückseitenkontakt und förderte ein Eindringen der rückseitigen Kontaktmaterialien, was einen Kurzschluss unter dem mit Leitsilber angebrachten Rückkontakt zur Folge hatte und keinen funktionsfähigen Detektor hervorbrachte.

Bei der Abscheidung der Te/CdTe/Te/Sb₂Te₃-Struktur auf einen Medipix mit Al-Pixelkontakten ohne Metallisierung konnte ein gleichmäßiges kolumnares Wachstum auf allen Bereichen der Chipoberfläche beobachtet werden. Es zeigte sich in Aufnahmen von Oberfläche und Querschnitten, dass die kolumnaren Körner, trotz der Höhendifferenzen von 1,2 µm zwischen Pixeln, Pixelspalten und Chipoberfläche, eine geschlossene Struktur ausbildeten.

Über die sukzessive Abtragung der Oberfläche durch Ar-Plasma und parallele Messungen mit Röntgen- und UV-Photoelektronenspektroskopie konnte ein Tiefenprofil des Rückkontakts erstellt werden, welches genutzt wurde um die chemische Zusammensetzung der einzelnen Schichten und die entsprechenden Lagen der Valenzbandkanten und Austrittsarbeiten zu ermitteln. Es wurde gezeigt, dass die chemische Zusammensetzung von stöchiometrischem CdTe, mit 49,26 at.% Cd und 50,74 at.% Te in der Sensorschicht, im Verlauf des Übergangs einen zunehmenden Te-Anteil aufwies. Ebenfalls konnte die Sb₂Te₃-Pufferschicht mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 1,39:1 (Te:Sb) bestimmt werden, was im Rahmen des angenommenen Fehlers in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 1,5:1 steht. Auffallend waren die durchweg auftretenden Cd-Gehalte, die auf eine Kontamination der Anlage hindeuten, deren Ursprung in den hohen Wachstumsraten während der CdTe-Abscheidung vermutet werden. Aus den Messungen der chemischen Zusammensetzung ließ sich außerdem erkennen, dass durch die Abscheidung aller relevanten Materialien in einem Prozess unter UHV-Bedingungen eine Kontamination der Grenzflächen durch den Kontakt mit Atmosphäre vermieden werden konnte. Eine Oxidation des Te's konnte nur an der Oberfläche der Sb₂Te₃-Pufferschicht beobachtet werden. Über die Kombination von UPS- und XPS-Messungen war es ferner möglich zu verifizieren, dass die Kontaktstruktur dem in der Literatur beschriebenen Banddiagramm eines Rückkontakts einer polykristallinen Dünnschichtsolarzelle folgt [95]. Während die Energien der Rumpfniveaus mittels XPS sehr exakt bestimmt werden konnten und mit Literaturwerten übereinstimmen, war die Bestimmung der Valenzbandkanten und Austrittsarbeiten der einzelnen Schichten nur mit einer relativen Genauigkeit möglich, da die Geometrie der Anlage eine exakte Messung des Valenzbandmaximums und der Sekundärkante nicht zuließ.

Die elektrischen Messungen an Te/CdTe/Te/Sb₂Te₃-Strukturen auf Si-Blinds substraten ergaben einen spezifischen Widerstand von $3,22 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ bei positiven und $4,73 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ bei negativen Spannungen und stimmen gut mit Werten von $3,85 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ für polykristalline CdTe-Schichten aus

MBE-Züchtungen überein [7]. Die I-V Kennlinie dieser Schichtstruktur auf einer Ausleseelektronik ergab einen Dunkelstrom in derselben Größenordnung, zeigte jedoch ein stärkeres nichtlineares Verhalten, vor allem für positive Spannungen. Die Ursache für das nichtlineare Verhalten des Stroms wird in einem spannungsabhängigen Injektionsverhalten der verwendeten Kontaktstruktur vermutet.

In radiographischen Messungen wurden die relevanten Eigenschaften des hergestellten Detektors ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass die abgeschiedene Schichtstruktur, abhängig von der angelegten Detektorspannung und eingestellten Polarität des Medipix', Signale von Elektronen und Löchern an die Ausleseelektronik lieferte. Für Detektorspannungen von -21 V bzw. 15 V konnten bei maximalen Zählraten nur geringe Dunkelströme zwischen 1 bis 2 μA gemessen werden. Für größere negative Spannungen als -23 V konnte ein Abnehmen der Zählrate festgestellt werden, was auf eine Injektion von Ladungsträgern durch die Kontakte schließen lässt. Bei positiven Spannungen über 15 V konnte ein Ansteigen des Dunkelstroms beobachtet werden, was dem Verlauf der I-V Kennlinie entspricht. Die Ladungsträgersammlung in positiver und negativer Polarität ergab einen Unterschied der mittleren Zählraten mit dem Faktor 1,; mittlere Zählrate der Elektronensammlung 12554 cts/s bzw. der Löchersammlung 1190 cts/s. Dieser Unterschied wird hauptsächlich auf die Dicke der Sensorschicht (25 μm) im Vergleich zum Abstand der Pixel (55 μm) und dem Durchmesser der kolumnaren Körner zurückgeführt, durch den die Ladungsträger entlang von gekrümmten Feldlinien über eine Vielzahl an Korngrenzen hinweg transportiert werden müssen und ein Großteil der Löcher mit niedriger Beweglichkeit getrappt werden. Der Vergleich zur unbedampften Pixelmatrix mit einer mittleren Zählrate von 6 cts/s zeigte erneut die Funktionalität der Schichtstruktur für die Anwendung zur Strahlungsdetektion. Die Messungen offenbarten jedoch eine sehr inhomogene Zählrate über die bedampfte Pixelmatrix, deren Ursprung in einer unzureichenden Temperatureinkopplung bei der Befestigung der Chips vor dem Wachstum vermutet wird.

In weiteren Messungen konnte eine Linearität der Zählrate bei zunehmenden Photonenströmen beobachtet werden, was auf eine ausreichend große Transportrate der Ladungsträger über die Kontaktflächen schließen lässt und eine Polarisierung durch zu hohe Photonenströme ausschließt. Das Auflösungsvermögen des Detektors konnte auf unter 5 lp/mm bestimmt werden, was durch die dünnen Sensorschichten begünstigt wird und den Anforderungen für Anwendungen im medizinischen Bereich entspricht. Abschließend konnten über die Verwendung des XY-Tisches des CT-Aufbaus gekachelte Bilder von Objekten aufgenommen werden, die verdeutlichen, dass der Detektor trotz seiner dünnen Sensorschicht und der inhomogenen Zählrate prinzipiell zur Bildgebung geeignet ist. Einsatzgebiete für Halbleiterdetektoren mit dünnen Sensorschichten ergeben sich beispielsweise bei Mammographie-Screenings, da sich diese Detektoren vor allem für Untersuchungen schwach absorbierender Objekte bei geringen Photonenenergien eignen.

10. Schlussfolgerung und Ausblick

Aus den Versuchen und Ergebnissen dieser Arbeit ist ersichtlich, dass die Direktabscheidung einer CdTe-Sensorschicht und anschließender Rückkontaktstruktur aus unterschiedlichen Materialien auf eine hochkomplexe Ausleseelektronik in einer MBE-Anlage erfolgreich durchgeführt werden kann. Dies ist besonders im Hinblick auf den Medipix hervorzuheben, der für die Fabrikation von Detektoren mit einkristallinen Sensorschichten aus Si, GaAs und CdTe nach dem Flip-Chip-Prozess konzipiert wurde. Weder die strukturierte Oberfläche des Chips mit seiner hohen Rauigkeit und unterschiedlichen Materialien, noch die Temperaturstabilität des Medipix' wurde für die Direktabscheidung von Sensorschichten mit PVD-Verfahren entworfen. Auch die kleine aktive Fläche und der mikroskopische Pixelabstand sind auf extrem spezialisierte Anwendungsfelder angepasst und für die angedachte großflächige Abscheidung der Schichtstrukturen nur als *proof of principle* geeignet. Ebenso verhält es sich mit den Züchtungsbedingungen in einer MBE. Die präzise Kontrolle der Wachstumsparameter und die hohe Reinheit unter UHV-Bedingungen ermöglichen einen exakten Eindruck der Wachstumsprozesse, das Verfahren ist jedoch für die Züchtung epitaktischer Schichten mit gitterangepasstem Wachstum und atomlagen-genauen Übergängen erdacht. Für eine großflächige Abscheidung eines Sensormaterials mit respektablem Dicken sind somit sowohl die Architektur der Ausleseelektronik als auch die Züchtungsmethode zu überdenken.

Alternative Züchtungsverfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung, die höhere Wachstumsraten bei ähnlichen Wachstumsbedingungen liefern könnten, finden sich vor allem im vertikalen Kurzwegtransport (CSS), können aber auch mit der *vapor transport deposition* (VTD) erreicht werden. Im Bereich der Ausleseelektroniken wurde bisher kein Chip entworfen, der speziell auf die Anforderungen der großflächigen Direktabscheidung zugeschnitten ist. Für eine Verbesserung der Kristallqualität und der Schichthaftung wäre bei diesem Chip vor allem der Aufbau der Oberfläche zu berücksichtigen. Diese sollte möglichst glatt sein oder über die Strukturierung der Kontaktflächen mit entsprechenden Materialien die Grundlage für Kontaktstrukturen mit Diodenverhalten bilden. Je nach Anwendungsgebiet wäre auch ein größerer Abstand zwischen den Pixeln denkbar, der die Komplexität der Elektronik des Chips reduzieren würde und dadurch zu einer höheren Robustheit führen könnte.

Ansatzpunkte für weiterführende Experimente der Direktabscheidung von CdTe auf dem Medipix könnten auf den Effekten aufbauen, die bei der Herstellung von polykristallinen Solarzellen beim Tempern unter Cl-haltiger Atmosphäre oder beim Doping mit Cl und anschließendem Tempern beobachtet werden. Die Rekristallisation der Körner und die Ausbildung größerer Korndurchmesser könnten den Ladungsträgertransport und somit die Effizienz des Detektors erhöhen. Durch den Einsatz eines Elektronenstrahlverdampfers oder einer Hochtemperaturzelle könnten außerdem

Versuche mit weiteren Kontaktmaterialien durchgeführt werden. Abschließend wäre eine vorbereitende Präparation der Oberfläche des Medipix' denkbar, durch welche die bestehenden Höhenunterschiede zwischen Pixelkontakt, Pixelspalten und Chipoberfläche angeglichen werden und die Materialien des Frontkontakts zwischen Pixeln und Sensorschicht variabler gestaltet werden könnten.

Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] Bundesamt für Strahlenschutz - BFS, Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung: Jahresbericht 2014, available at http://www.bfs.de/DE/mediathek/berichte/umweltradioaktivitaet/umwelt-radioaktivitaet_node.html (accessed on June 18, 2017).
- [2] X-ray Imaging Europe XIE, GaAs and CdTe detectors, available at http://www.xi-europe.com/fileadmin/pdf/high_z.pdf (accessed on June 18, 2017).
- [3] Advacam, WidePIX 10 x 10: Custom Built Large Area Camera, available at <http://www.advacam.com/en/products/widepix10x10> (accessed on June 18, 2017).
- [4] Jenny, D. A., Bube, R. H., Semiconducting Cadmium Telluride, *Phys. Rev.* 96 (5) (1954) 1190–1191.
- [5] W. Akutagawa, K. Zanio, Gamma Response of Semi?: Insulating Material in the Presence of Trapping and Detrapping, *Journal of Applied Physics* 40 (9) (1969) 3838–3854.
- [6] M. Niraula, K. Yasuda, S. Namba, T. Kondo, S. Muramatsu, H. Yamashita, Y. Wajima, Y. Agata, Fabrication and Characterization of X-Ray Spectroscopic Imaging Arrays Based on Thick Single-Crystal CdTe Epitaxial Layers, *IEEE Trans. Electron Devices* 59 (12) (2012) 3450–3455.
- [7] R. Sorgenfrei, Wachstum polykristalliner CdTe - Schichten auf dem Medipix2 Pixeldetektorchip. Dissertation, Freiburg, 2010.
- [8] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3rd ed., Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 2007.
- [9] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 13th ed., Oldenbourg, München, op. 2002.
- [10] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid state physics*, Brooks/Cole Thomson Learning, South Melbourne [u.a.], 2012.
- [11] W. Demtröder, *Experimentalphysik 4: Kern-, Teilchen- und Astrophysik*, 5th ed., Springer Berlin; Springer Spektrum, Berlin, 2016.
- [12] M. Cooper, P.E. Mijnarends, N. Shiotani, *X-Ray compton scattering*, Oxford University Press, Oxford [etc.], 2004.
- [13] G.F. Knoll, *Radiation detection and measurement*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York [etc.], op. 2010.
- [14] E. Guni, *Untersuchung von CdTe als Sensormaterial für die spektroskopische Bildgebung*. Dissertation, Erlangen, 2012.
- [15] L. Spieß, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2nd ed., Teubner, Wiesbaden, 2008.
- [16] S. Procz, *Hochauflösende Computertomographie mit Medipix3-Halbleiterdetektoren*. Dissertation, Freiburg, 2012.
- [17] National Institute of Standards and Technology, XCOM: Photon Cross Sections Database, available at <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html> (accessed on June 11, 2017).

- [18] D. Kraft, Präparation und Charakterisierung von Dünnschichtmaterialsystemen für die Rückkontaktbildung bei polykristallinen CdTe-Dünnschichtsolarzellen. Dissertation, Darmstadt, 2004.
- [19] B. Späth, Ruckkontaktbildung von CdTe-Solarzellen: Mechanismen und elektronische Eigenschaften. Dissertation, Darmstadt, 2007.
- [20] W. Schottky, Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter, *Z. Physik* 113 (5-6) (1939) 367–414.
- [21] R.L. Anderson, Experiments on Ge-GaAs heterojunctions, *Solid-State Electronics* 5 (5) (1962) 341–351.
- [22] O.W. Richardson, Thermionic phenomena and laws which govern them: Nobel lecture, 1929.
- [23] S.J. Fonash, *Solar cell device physics*, 2nd ed., Elsevier, Academic Press, Amsterdam, Heidelberg, New York [u.a.], 2010.
- [24] W. Shockley, W.T. Read, Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons, *Phys. Rev.* 87 (5) (1952) 835–842.
- [25] R.B. Hall, H.H. Woodbury, The Diffusion and Solubility of Phosphorus in CdTe and CdSe, *Journal of Applied Physics* 39 (12) (1968) 5361–5365.
- [26] Internetquelle, <http://kt.cern/life-sciences/from-physics-to-medicine/medipix> (accessed on 2017).
- [27] C.A. Klein, Bandgap Dependence and Related Features of Radiation Ionization Energies in Semiconductors, *Journal of Applied Physics* 39 (4) (1968) 2029–2038.
- [28] E. Guni, Vorbereitende Messungen und Simulationen für die Untersuchung des Medipix2 mit CdTe als Sensormaterial. Diplomarbeit, Erlangen, 2007.
- [29] D. San Segundo Bello, MUR0S2 User's Manual: An interface board for the Medipix2 chips, NIKHEF Amsterdam (2003).
- [30] W. Shockley, Currents to Conductors Induced by a Moving Point Charge, *Journal of Applied Physics* 9 (10) (1938) 635–636.
- [31] S. Ramo, Currents Induced by Electron Motion, *Proc. IRE* 27 (9) (1939) 584–585.
- [32] Z. He, Review of the Shockley–Ramo theorem and its application in semiconductor gamma-ray detectors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 463 (1-2) (2001) 250–267.
- [33] C. Disch, Entwicklung von großvolumigen CdTe- und (Cd,Zn)Te Detektorsystemen. Dissertation, Freiburg, 2013.
- [34] Hoheisel, M., Bätz, L., Requirements on Amorphous Semiconductors for Medical X-Ray Detectors, *Thin Solid Films* (383) (2001) 132–136.
- [35] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*, 4th ed., Harper; HarperCollins, Cambridge [u.a.], New York, NY, 2009.
- [36] J.C. Phillips, G. Lucovsky, *Bonds and bands in semiconductors*, 2nd ed., Momentum Press, New York, 2010.
- [37] J. Luschitz, K. Lakus-Wollny, A. Klein, W. Jaegermann, Growth regimes of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells, *Thin Solid Films* 515 (15) (2007) 5814–5818.

- [38] M.G. Williams, R.D. Tomlinson, M.J. Hampshire, X-ray determination of the lattice parameters and thermal expansion of cadmium telluride in the temperature range 20–420°C, *Solid State Communications* 7 (24) (1969) 1831–1832.
- [39] R. Triboulet, (Hg,Zn)Te: A new material for IR detection, *Journal of Crystal Growth* 86 (1-4) (1988) 79–86.
- [40] W. Joerger, Der photorefraktive Effekt in vanadiumdotierten CdTe und (Cd,Zn)Te-Kristallen. Dissertation, Freiburg, 2004.
- [41] S. Adachi, *Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors*, Wiley, Chichester, 2005.
- [42] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering*, 2nd ed., Wiley, Chichester, West Sussex, U.K., 2011.
- [43] P. Maheswaranathan, R.J. Sladek, U. Debska, Elastic constants and their pressure dependences in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ with $0 \leq x \leq 0.52$ and in $\text{Cd}_{0.52}\text{Zn}_{0.48}\text{Te}$, *Phys. Rev. B* 31 (8) (1985) 5212–5216.
- [44] P. Capper, *Properties of narrow gap cadmium-based compounds*, INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, London, 1995.
- [45] M. Fiederle, CdTe Röntgendetektoren Materialeigenschaften und Charakterisierung. Dissertation, Freiburg, 1996.
- [46] D.J. Olego, J.P. Faurie, S. Sivanathan, P.M. Raccah, Optoelectronic properties of Cd $1-x$ Zn x Te films grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates, *Appl. Phys. Lett.* 47 (11) (1985) 1172–1174.
- [47] S.O. Kasap, J.A. Rowlands, Direct-conversion flat-panel X-ray image detectors, *IEE Proceedings - Circuits, Devices and Systems* 149 (2) (2002) 85–96.
- [48] M.A. Matin, M.U. Tomal, A.M. Robin, N. Amin, Numerical Analysis of Novel Back Surface Field for High Efficiency Ultrathin CdTe Solar Cells, *International Journal of Photoenergy* 2013 (3) (2013) 1–8.
- [49] M. Salk, Züchtung unter verschiedenen Wachstumsbedingungen von CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ und $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ – Kristallen und deren Charakterisierung. Dissertation, Freiburg, 1994.
- [50] H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi, H. Fujiyasu, CdTe(111) growth on misoriented Si(100) substrates by hot-wall epitaxy, *Journal of Crystal Growth* 129 (3-4) (1993) 686–690.
- [51] S.D. Sordo, L. Abbene, E. Caroli, A.M. Mancini, A. Zappettini, P. Ubertini, Progress in the Development of CdTe and CdZnTe Semiconductor Radiation Detectors for Astrophysical and Medical Applications, *Sensors (Basel, Switzerland)* 9 (5) (2009) 3491–3526.
- [52] K. Zanio, F.H. Pollak, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 13 (Cadmium Telluride), *Physics Today* 31 (8) (1978) 53–54.
- [53] J.H. Greenberg, V.N. Guskov, V.B. Lazarev, O.V. Shebershneva, Vapor pressure scanning of non-stoichiometry in cadmium telluride, *Materials Research Bulletin* 27 (7) (1992) 847–854.
- [54] R. Fang, R.F. Brebrick, CdTe I: Solidus curve and composition-temperature-tellurium partial pressure data for Te-rich CdTe(s) from optical density measurements, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57 (4) (1996) 443–450.
- [55] A. Fauler, Bridgemanzüchtung von (Cd,Zn)Te für Strahlungsdetektoranwendungen. Dissertation, Freiburg, 2006.
- [56] J. Greenberg, V. Guskov, V. Lazarev, P-T-X phase diagram cadmium-tellurium, *Materials Research Bulletin* 27 (8) (1992) 997–1001.

- [57] J.H. Greenberg, Vapor pressure scanning implications of CdTe crystal growth, *Journal of Crystal Growth* 197 (3) (1999) 406–412.
- [58] E. Dieguez, *Technology in the growth of CdZnTe bulk crystals for detector applications*, Hamamatsu, Japan, 2017.
- [59] P. Rudolph, A. Engel, I. Schentke, A. Grochocki, Distribution and genesis of inclusions in CdTe and (Cd,Zn)Te single crystals grown by the Bridgman method and by the travelling heater method, *Journal of Crystal Growth* 147 (3-4) (1995) 297–304.
- [60] R. Triboulet, Alternative small gap materials for IR detection, *Semicond. Sci. Technol.* 1990 (5) (1990) 1073–1079.
- [61] P. Rudolph, M. Neubert, M. M:uhlberg, Defects in CdTe bridgman monocrystals caused by nonstoichiometric growth conditions, *Journal of Crystal Growth* 128 (1-4) (1993) 582–587.
- [62] P. Rudolph, Fundamental studies on Bridgman growth of CdTe, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 29 (1-4) (1994) 275–381.
- [63] Y. Liu, S. Dost, B. Lent, R.F. Redden, A three-dimensional numerical simulation model for the growth of CdTe single crystals by the travelling heater method under magnetic field, *Journal of Crystal Growth* 254 (3-4) (2003) 285–297.
- [64] C. Szeles, S.E. Cameron, J.-O. Ndap, W.C. Chalmers, Advances in the crystal growth of semiinsulating CdZnTe for radiation detector applications, in: *2001 IEEE Nuclear Science Symposium: Conference record 4-10 November 2001, San Diego, California, USA, San Diego, CA, USA, Institute of Electrical and Electronics Engineers, Piscataway, NJ, 2002*, pp. 2424–2428.
- [65] V. Carcelén, K.H. Kim, G.S. Camarda, A.E. Bolotnikov, A. Hossain, G. Yang, J. Crocco, H. Bensalah, F. Dierre, E. Diéguez, R.B. James, Pt coldfinger improves quality of Bridgman-grown Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te: Bi crystals, *Journal of Crystal Growth* 338 (1) (2012) 1–5.
- [66] M. Fiederle, H. Braml, A. Fauler, J. Giersch, J. Ludwig, K. Jakobs, Development of flip-chip bonding technology for (Cd,Zn)Te, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 51 (4) (2004) 1799–1802.
- [67] H. Shiraki, M. Funaki, Y. Ando, S. Kominami, K. Amemiya, R. Ohno, Improvement of the productivity in the growth of CdTe single crystal by THM for the new PET system, in: *2007 IEEE Nuclear Science Symposium, Honolulu, HI, USA, I E E E, Piscataway, Jan. 2007*, pp. 1783–1787.
- [68] Barin, I., Knacke, O., *Thermochemical properties of inorganic substances, Volume I*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1973.
- [69] S. Pizzini, *Physical chemistry of semiconductor materials and processes*, John Wiley & Sons, Inc, Chichester, West Sussex, 2015.
- [70] N. Matsumura, T. Ohshima, J. Saraie, Y. Yodogawa, Preparation of CdTe thin films on Ge substrates by molecular beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth* 71 (2) (1985) 361–370.
- [71] S. Rujirawat, L.A. Almeida, Y.P. Chen, S. Sivananthan, D.J. Smith, High quality large-area CdTe(211)B on Si(211) grown by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 71 (13) (1997) 1810–1812.
- [72] J.P. Zanatta, P. Ferret, P. Duvaut, S. Isselin, G. Theret, G. Rolland, A. Million, Heteroepitaxy of CdTe on Ge(2 1 1) substrates by molecular beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth* 184-185 (1998) 1297–1301.
- [73] J. Thompson, K.T. Woodhouse, C. Dineen, Epitaxial growth of II–VI compounds on sapphire substrates, *Journal of Crystal Growth* 77 (1-3) (1986) 452–459.

- [74] K. Yasuda, M. Niraula, S. Namba, T. Kondo, S. Muramatsu, H. Yamashita, Y. Wajima, Y. Agata, Postgrowth Annealing of CdTe Layers Grown on Si Substrates by Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy, *Journal of Elec Materi* 42 (11) (2013) 3125–3128.
- [75] M. Niraula, K. Yasuda, H. Yamashita, Y. Wajima, Y. Tsukamoto, M. Matsumoto, Y. Suzuki, N. Takai, Y. Tsukamoto, Y. Agata, Vapor-phase epitaxial growth of thick single crystal CdTe on Si substrate for X-ray, gamma ray spectroscopic detector development, *Phys. Status Solidi C* 11 (7-8) (2014) 1333–1336.
- [76] M. Kasuga, H. Futami, Y. Iba, Vapor phase epitaxy of CdTe on sapphire and GaAs, *Journal of Crystal Growth* 115 (1-4) (1991) 711–717.
- [77] J. Rams, N.V. Sochinskii, V. Munöz, J.M. Cabrera, CdTe epilayers for uses in optical waveguides, *Appl Phys A* 71 (3) (2000) 277–279.
- [78] H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi, H. Fujiyasu, CdTe(111) growth on sapphire(0001) substrates by hot wall epitaxy, *Thin Solid Films* 213 (1) (1992) 1–5.
- [79] J.P. Faurie, A. Million, Molecular beam epitaxy of II–VI compounds: CdTe, *Journal of Crystal Growth* 54 (3) (1981) 577–581.
- [80] S. Rujirawat, Y. Xin, N.D. Browning, S. Sivananthan, D.J. Smith, S.-C.Y. Tsen, Y.P. Chen, V. Nathan, CdTe(111)B grown on Si(111) by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 74 (16) (1999) 2346–2348.
- [81] R. Sorgenfrei, D. Greiffenberg, K.H. Bachem, L. Kirste, A. Zwerger, M. Fiederle, Growth of thick films CdTe from the vapor phase, *Journal of Crystal Growth* 310 (7-9) (2008) 2062–2066.
- [82] P. Goldfinger, M. Jeunehomme, Mass spectrometric and Knudsen-cell vaporization studies of group 2B-6B compounds, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 2851.
- [83] M. Niraula, K. Yasuda, H. Yamashita, Y. Wajima, M. Matsumoto, N. Takai, Y. Tsukamoto, Y. Suzuki, Y. Agata, Development of Large-Area Imaging Arrays Using Epitaxially Grown Thick Single Crystal CdTe Layers on Si Substrates, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 61 (5) (2014) 2555–2558.
- [84] K. Yasuda, M. Niraula, Y. Wajima, H. Yamashita, N. Takai, Y. Suzuki, M. Matsumoto, Y. Tsukamoto, Y. Agata, Development of Nuclear Radiation Detectors by Use of Thick Single-Crystal CdTe Layers Grown on (211) p +-Si Substrates by MOVPE, *Journal of Elec Materi* 43 (8) (2014) 2860–2863.
- [85] Bonnet, D., Rabenhorst, H., New Results on the Development of a Thin-Film CdTe and CdS Heterojunction Solar Cell, *IEEE - Proc. 9th Photovoltaic Spec. Conf.* (1972) 129–131.
- [86] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *Journal of Applied Physics* 32 (3) (1961) 510–519.
- [87] X. Wu, High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells, *Solar Energy* 77 (6) (2004) 803–814.
- [88] Wu, X., Keane, J. C., Dhere, R. G., DeHart, C., Albin, D.C., Duda, A. Gessert, T.A., Asher, S., Levi, D.H., Sheldon, P., 16,5 %-efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells, *Proc. 17th Eur. Photovoltaic Sol. Energy Conf.* (2001) 995–1000.
- [89] National Renewable Energy Laboratory, Best Research-Cell Efficiencies, available at <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> (accessed on May 27, 2017).

- [90] First Solar, First Solar Series 4 PV Module, available at http://www.firstsolar.com/-/media/First-Solar/Technical-Documents/Series-4-Datasheets/PD-5-401-04_Series_4_Datasheet.ashx (accessed on May 27, 2017).
- [91] S. Schütt, Characterization of CdTe thin films for photovoltaic application. Masterarbeit, Freiburg, 2011.
- [92] First Solar, First Solar 2017 - Guidance Call, available at https://files.shareholder.com/downloads/FSLR/3502341669x0x917842/489D8E60-F80E-430E-84D2-81CD87211CA4/2017_Guidance_Call_Presentation_Final.pdf (accessed on May 27, 2017).
- [93] Aven, M., Prener, J., Physics and Chemistry of II-VI Compounds, Wiley & Sons, New York, 1967.
- [94] D. Kraft, A. Thissen, J. Broetz, S. Flege, M. Campo, A. Klein, W. Jaegermann, Characterization of tellurium layers for back contact formation on close to technology treated CdTe surfaces, *Journal of Applied Physics* 94 (5) (2003) 3589–3598.
- [95] W. Jaegermann, A. Klein, J. Fritsche, D. Kraft, B. Späth, Interfaces in CdTe Solar Cells: From Idealized Concepts to Technology, *MRS Proc.* 865 (2005) 183.
- [96] K. Okada, H. Yasufuku, H. Yoshikawa, Y. Sakurai, Electrode structures in diode-type cadmium telluride detectors: Field emission scanning electron microscopy and energy-dispersive x-ray microanalysis, *Appl. Phys. Lett.* 92 (7) (2008) 73501.
- [97] K. Durose, D. Boyle, A. Abken, C.J. Ottley, P. Nollet, S. Degrave, M. Burgelman, R. Wendt, J. Beier, D. Bonnet, Key Aspects of CdTe/CdS Solar Cells, *phys. stat. sol. (b)* 229 (2) (2002) 1055–1064.
- [98] B. Späth, J. Fritsche, F. Süberlich, A. Klein, W. Jaegermann, Studies of sputtered ZnTe films as interlayer for the CdTe thin film solar cell, *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 204–207.
- [99] D. Bätzner, A. Romeo, H. Zogg, R. Wendt, A. Tiwari, Development of efficient and stable back contacts on CdTe/CdS solar cells, *Thin Solid Films* 387 (1-2) (2001) 151–154.
- [100] H. Jaeger, E. Seipp, Transition resistances of ohmic contacts to p-type cdte and their time-dependent variation, *JEM* 10 (3) (1981) 605–618.
- [101] S. Hu, Z. Zhu, W. Li, L. Feng, L. Wu, J. Zhang, J. Gao, Band diagrams and performance of CdTe solar cells with a Sb₂Te₃ back contact buffer layer, *AIP Advances* 1 (4) (2011) 42152.
- [102] Y. Marfaing, Impurity doping and compensation mechanisms in CdTe, *Thin Solid Films* 387 (1-2) (2001) 123–128.
- [103] J. Fink, Untersuchung von Ladungssammlung in verschiedenen Halbleitermaterialien mittels der Transient Current Technique. Diplomarbeit, Bonn, 2004.
- [104] M. Fiederle, C. Eiche, M. Salk, R. Schwarz, K.W. Benz, W. Stadler, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, Modified compensation model of CdTe, *Journal of Applied Physics* 84 (12) (1998) 6689–6692.
- [105] D. Greiffenberg, Charakterisierung von CdTe-Medipix2-Pixeldetektoren. Dissertation, Freiburg, 2010.
- [106] M. Niraula, A. Nakamura, T. Aoki, Y. Tomita, Y. Hatanaka, Stability issues of high-energy resolution diode type CdTe nuclear radiation detectors in a long-term operation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 491 (1-2) (2002) 168–175.
- [107] A. Cola, I. Farella, The polarization mechanism in CdTe Schottky detectors, *Appl. Phys. Lett.* 94 (10) (2009) 102113.

- [108] D.S. Bale, C. Szeles, Nature of polarization in wide-bandgap semiconductor detectors under high-flux irradiation: Application to semi-insulating Cd_{1-x}Zn_xTe, *Phys. Rev. B* 77 (3) (2008).
- [109] M. Henini, *Molecular beam epitaxy: From research to mass production*, Elsevier, Amsterdam, 2012.
- [110] M.A. Herman, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status*, 2nd ed., Springer Berlin, Berlin, 2013.
- [111] P.E. Luscher, D.M. Collins, Design considerations for molecular beam epitaxy systems, *Progress in Crystal Growth and Characterization* 2 (1981) 15–32.
- [112] G. Zinsmeister, A contribution to Frenkel's theory of condensation, *Vacuum* 16 (10) (1966) 529–535.
- [113] L. Kirste, *Wachstum und Realstruktur von epitaktischen (Al,Ga)N-Schichten*. Dissertation, Freiburg, 2003.
- [114] M. Knudsen, Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion, *Ann. Phys.* 333 (5) (1909) 999–1016.
- [115] M. Knudsen, Experimentelle Bestimmung des Druckes gesättigter Quecksilberdämpfe bei 0° und höheren Temperaturen, *Ann. Phys.* 334 (6) (1909) 179–193.
- [116] A.Y. Cho, J.R. Arthur, Molecular beam epitaxy, *Progress in Solid State Chemistry* 10 (1975) 157–191.
- [117] M.A. Herman, Physical problems concerning effusion processes of semiconductors in molecular beam epitaxy, *Vacuum* 32 (9) (1982) 555–565.
- [118] E.S. Perry, J.H. Durant, S.C. Brown, 1956 National Symposium on Vacuum Technology Transactions, *Physics Today* 11 (5) (1958) 38–39.
- [119] A.Y. Cho, K.Y. Cheng, Growth of extremely uniform layers by rotating substrate holder with molecular beam epitaxy for applications to electro-optic and microwave devices, *Appl. Phys. Lett.* 38 (5) (1981) 360–362.
- [120] M.A. Herman, W. Richter, H. Sitter, *Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004.
- [121] W. Kossel, Zur Theorie des Kristallwachstums, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* (1927) (1927) 135–143.
- [122] E. Bauer, Struktur und Wachstum dünner Aufdampfschichten, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 107 (1-6) (1956).
- [123] E. Bauer, Untersuchungen zur Epitaxie, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 107 (1-6) (1956).
- [124] E. Bauer, Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 110 (1-6) (1958).
- [125] E. Bauer, Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. II, *Zeitschrift für Kristallographie* 110 (1-6) (1958) 395–431.
- [126] E. Bauer, J.H. van der Merwe, Structure and growth of crystalline superlattices: From monolayer to superlattice, *Phys. Rev. B* 33 (6) (1986) 3657–3671.
- [127] M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Monroy, F.J. Sanchez, F. Calle, E. Muñoz, R. Beresford, The effect of the III/V ratio and substrate temperature on the morphology and properties of GaN-

- and AlN-layers grown by molecular beam epitaxy on Si(1 1 1), *Journal of Crystal Growth* 183 (1-2) (1998) 23–30.
- [128] RIBER Instruments SA Group, *Instruction Manual - MBE 32 (1)* (1992) 131–137.
- [129] A. Ehler, *Wachstum von dicken CdTe – Schichten mittels Molekularstrahlepitaxie*. Diplomarbeit, Freiburg, 2007.
- [130] Kern, A., Puotinen, D. A., *Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for use in Silicon Semiconductor Technology*, *RCA review, a technical journal* (31) (1970) 187–206.
- [131] N. Graf, *Wachstum wismuthaltiger III-V-Verbindungen für langwellige IR-Detektoren mit Molekularstrahlepitaxie*. Dissertation, Freiburg, 2005.
- [132] R.J. Meyer, *Gallium*, Springer Berlin Heidelberg; Imprint; Springer, Berlin, Heidelberg, 1972.
- [133] Veeco MBE Headquarters, *Product Guide: MBE Components (4th Edition)* (2009).
- [134] A. Vogt, S. Schütt, K. Frei, M. Fiederle, CdTe layer structures for X-ray and gamma-ray detection directly grown on the Medipix readout-chip by MBE, *Journal of Crystal Growth* (2017).
- [135] A. Vogt, *Charakterisierung von CdTe-Schichten für die Anwendung als Röntgendetektor*. Dissertation, Freiburg, 2017.
- [136] PDF-2: Nr. 00-015-0770, International Centre for Diffraction Data ICDD, 1998.
- [137] J.F. Moulder, K.D. Bomben, P.E. Sobol, W.F. Stickle, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard spectra for identification and interpretation of xps data*, Physical Electronics, Eden Prairie, MN, 1995.
- [138] B. Lv, S. Hu, W. Li, X. Di, L. Feng, J. Zhang, L. Wu, Y. Cai, B. Li, Z. Lei, Preparation and Characterization of Sb₂Te₃ Thin Films by Coevaporation, *International Journal of Photoenergy* 2010 (1–4) (2010) 1–4.
- [139] Naumkin, A. V., Kraut-Vass, A., Gaarenstroom, S.W., Powell, C.J., *X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, available at <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx> (accessed on June 7, 2017).
- [140] A.J. Ricco, H.S. White, M.S. Wrighton, X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic study of the CdTe surface resulting from various surface pretreatments: Correlation of photoelectrochemical and capacitance-potential behavior with surface chemical composition, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2 (2) (1984) 910–915.
- [141] M. Pessa, A. Vuoristo, M. Vulli, S. Aksela, J. Väyrynen, T. Rantala, H. Aksela, Solid-state effects in M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5} Auger spectra of elements from In₄₉ to Te₅₂, *Phys. Rev. B* 20 (8) (1979) 3115–3123.
- [142] H.S. White, A.J. Ricco, M.S. Wrighton, Characterization of p-type cadmium telluride electrodes in acetonitrile/electrolyte solutions. Nearly ideal behavior from reductive surface pretreatments, *J. Phys. Chem.* 87 (25) (1983) 5140–5150.
- [143] J. Fritsche, A. Klein, W. Jaegermann, *Thin Film Solar Cells: Materials Science at Interfaces*, *Adv. Eng. Mater.* 7 (10) (2005) 914–920.
- [144] I. Visoly-Fisher, S. Cohen, A. Ruzin, D. Cahen, How Polycrystalline Devices Can Outperform Single-Crystal Ones: Thin Film CdTe/CdS Solar Cells, *Adv. Mater.* 16 (11) (2004) 879–883.
- [145] S.A. Galloway, P.R. Edwards, K. Durose, Characterisation of thin film CdS/CdTe solar cells using electron and optical beam induced current, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 57 (1) (1999) 61–74.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Dominierende Zustandsbereiche der drei wichtigsten Wechselwirkungen von ionisierender Strahlung mit Materie in Abhängigkeit von Photonenenergie $h\nu$ und Kernladungszahl Z . Modifiziert nach [12].	5
Abb. 2.2: Einfluss der beschriebenen Effekte auf die Absorption in CdTe für Photonenenergien bis 110 keV, basierend auf NIST-Daten [17]. Die Sprünge in der Photo-Effekt-Wahrscheinlichkeit entsprechen den Fluoreszenzenergien der K- und L-Schalen von Cd und Te.	7
Abb. 2.3: Absorptionseffizienz von Si, GaAs und CdTe mit 500 μm Dicke. Zusätzlich ist für CdTe die Effizienz bei 25 μm aufgetragen, was der Schichtdicke von Sensorschichten dieser Arbeit entspricht. Erneut sind die Fluoreszenzenergien von CdTe deutlich sichtbar. Daten aus [17].	8
Abb. 2.4: Ausbildung einer Barriere für einen Halbleiter/Metall-Kontakt für beide Dotierungen (oben). Zusätzlich abgebildet sind die jeweiligen Zustandsdichten (unten). Modifiziert nach [18].	11
Abb. 2.5: Barrierenbildung und Ladungsträgerdichte an einem Heteroübergang zwischen Halbleitern gleicher und unterschiedlicher Dotierung [18].	12
Abb. 2.6: Verdeutlichung der Größen in einem Halbleiter-Banddiagramm: Vakuumniveau E_{vak} , Leitungsbandminimum $ELBM$, Fermi-Niveau EF , Valenzbandmaximum $EVBM$, Austrittsarbeit ϕ , Ionisationspotential I und Elektronenaffinität χ . Modifiziert nach [19].	13
Abb. 2.7: Halbleiter-Metall-Kontakt. Vor dem Kontakt, und nach Angleichungen [19].	13
Abb. 2.8: Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit des Metalls und der Ionisierungsenergie nach dem Schottky-Modell [18].	14
Abb. 2.9: Bandanpassung und Ladungsaustausch nach dem Anderson-Modell [18].	15
Abb. 2.10: Transportmechanismen an der Grenzfläche n-Halbleiter/Metall [18].	15
Abb. 2.11: Tunnelprozess durch eine schmale Barriere eines hochdotierten p-Halbleiter/Metall-Kontaktes. L = Breite der Raumladungszone, Eh = Energie der Löcher. [18].	17
Abb. 2.12: Skizze eines Medipix Hybriddetektors mit Beschriftung der wichtigsten Komponenten [26].	19
Abb. 2.13: Schematische Veranschaulichung eines photonenzählenden Detektors aus [14].	20
Abb. 2.14: Aufbau und Funktionsweise eines Hybridpixeldetektors [29].	21
Abb. 2.15: Wichtungspotential der Anode und Einfluss der bewegten Elektronen und Löcher auf die Entstehung des Signals. Modifiziert nach [32].	22
Abb. 2.16: Ladungsträgereffizienz in Abhängigkeit der Wechselwirkungstiefe, für $E = 2000 \text{ V/cm}$ sowie $\mu\tau n = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}$ und $\mu\tau p = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$. Modifiziert nach [33].	22

Abb. 2.17: Verlauf des Wichtungspotentials in einem pixelierten Detektor. Erst in unmittelbarer Nähe zu den Pixeln wird eine große Menge Ladung influenziert, was als <i>small pixel effect</i> bezeichnet wird. Modifiziert nach [32].	23
Abb. 2.18: Abhängigkeit des Wechselwirkungsortes mit zunehmender Photonenenergie [14].	23
Abb. 2.19: Vergleich der Eignung unterschiedlicher Halbleitermaterialien anhand ihrer Dicke, Detektorspannung und der zu erwartenden Dunkelstromdichte für die Absorption von 90 % der Strahlung bei 60 keV. Modifiziert nach [34].	24
Abb. 3.1: Flächenzentriertes Gitter der Zinkblendestruktur für CdTe. Die Cd-Atome (schwarz) sind als Tetraeder um die Te-Atome (grau) auf den $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ -Positionen des Gitters angeordnet [42].	26
Abb. 3.2: Phasendiagramm von CdTe. Der kongruente Schmelzpunkt liegt mit 1098 °C deutlich höher als die Schmelzpunkte der Elemente Cd und Te [52].	27
Abb. 3.3: Detaillierte Auflösung des kongruenten Schmelzpunkts im Phasendiagramm von CdTe [57].	28
Abb. 3.4 Verfahren zur Herstellung polykristalliner CdTe-Absorberschichten für photovoltaische Anwendungen mit wichtigen Züchtungsparameter [42].	33
Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Kompensation von Cd-Vakanzen über Dotierung mit Elementen der 7. und 3. Hauptgruppe. Modifiziert nach [103].	36
Abb. 3.6: Energetische Lage der Störstellen in der Bandlücke unterteilt nach intrinsischen Störstellen, Verunreinigungen und Bildung von Komplexen aus zwei gekoppelten Störstellen. Modifiziert nach [42].	37
Abb. 4.1: Schematische Abbildung der Komponenten und Bereiche in der Wachstumskammer einer MBE. In Anlehnung an [110].	40
Abb. 4.2: Schematische Darstellung einer Effusionszelle. Modifiziert nach [111].	41
Abb. 4.3: Abhängigkeit von Druck und mittlerer freier Weglänge bei Raumtemperatur.	42
Abb. 4.4: Darstellung der atomistischen Prozesse an der Oberfläche des Substrats [113].	42
Abb. 4.5: Zusammenhang zwischen Abstrahlwinkel und Tiegfüllstand in einer Effusionszelle [110].	44
Abb. 4.6: Schematische Darstellung der Atompositionen an der Kristalloberfläche: Oberflächenatom (pink), Oberflächenvakanz (grau), Adatom (rot), eingebautes Stufenatom (gelb), angelagertes Stufenatom (blau), Atom in Halbkristalllage (grün, engl. <i>kink atom</i>).	45
Abb. 4.7: Schematische Darstellung der vier beschriebenen Modi für das Wachstum der ersten Atomlagen dünner kristalliner Schichten. In Anlehnung an [120].	46
Abb. 6.1: Skizze der Kammeranordnung der Anlage, welche die drei Kammern und das Transfersystem abbildet (links, [128]) und Aufbau im Labor (rechts).	51
Abb. 6.2: Detaillierter Aufbau der Wachstumskammer mit Beschriftung wichtiger Komponenten. Modifiziert nach [128].	51
Abb. 6.3: Geometrie und Dimensionen des Kohlenstoffkollimators (links), befüllte Zelle mit eingesetztem Kollimator (rechts).	52

Abb. 6.4: Dimensionen des Medipix2-Chips. Schematische Anordnung der Kontakte (links, [29]), Aufnahme der Chipoberfläche (rechts).....	53
Abb. 6.5: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Chipoberfläche mit (links) und ohne UBM (rechts).	54
Abb. 6.6: Interferenz-Kontrast-Mikroskopie-Aufnahmen der Chipoberfläche mit (links) und ohne UBM (rechts). Neben den unterschiedlichen Höhen der Pixel ist auch die Struktur zwischen den Pixelzeilen gut zu erkennen.....	54
Abb. 6.7: EDX-Analyse des Bereichs um die Pixel für einen Medipix ohne UBM (oben) und mit UBM (unten) mit den entsprechenden Elementzuordnungen.	55
Abb. 6.8: EDX-Spektren der Pixelkontakte mit Metallisierung (links) und blanken Al-Pixelkontakten (rechts).	55
Abb. 6.9: Aufbringen von vier Substraten auf der Mo-Platte mit flüssigem Ga. Anschließendes Anbringen des Spacers und der Maske mit W-Drähten.....	57
Abb. 6.10: Präparierte Proben beim Einschleusen in die Anlage.....	57
Abb. 7.1: Verlauf der Abhängigkeit zwischen Strahldruck (BEP) und Temperatur der CdTe-Zelle.	59
Abb. 7.2: Arrhenius-Plot der Flussmessungen der CdTe-Zelle. Anhand der Fitgeraden kann der BEP für die entsprechende Temperatur entnommen werden.	60
Abb. 7.3: Die Abbildung verdeutlicht die Abnahme der Wachstumsraten bei einem BEP von 1×10^{-5} Torr und Wachstumstemperaturen über $500 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgrund der erhöhten Desorptionsrate [134].	61
Abb. 7.4: a) Nukleationsschicht aus einer Züchtung bei niedriger Flussrate von 1×10^{-6} Torr. b) Querschnitt mit dem Übergang von Nukleationsschicht zu kolumnarem Wachstum [134].	62
Abb. 7.5: Korngrößen an der Oberfläche von CdTe-Schichten bei einem BEP von 1×10^{-5} Torr und Wachstumstemperaturen $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (links) und $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (rechts).	62
Abb. 7.6: XRD-Spektren von CdTe-Schichten aus Wachstumsversuchen bei $300, 400$ und $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Mit zunehmender Wachstumstemperatur ist das Auftreten zusätzlicher Orientierungen zu erkennen. Als Referenz sind die Daten einer Pulverprobe aus [136] aufgeführt.	62
Abb. 7.7: Wachstumsrate in Abhängigkeit des BEPs bei einer Substrattemperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$	63
Abb. 7.8: Korngrößenunterschiede an der CdTe-Oberfläche, abgeschieden bei einer Wachstumstemperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem BEP von 1×10^{-5} Torr (links) und 4×10^{-5} Torr (rechts).	63
Abb. 7.9: Proben, Halter und Maske vor und nach der Bedampfung der kompletten Pixelmatrix.	66
Abb. 7.10: Schematische Abfolge und Schichtdicken der Struktur CdTe/Te/Sb ₂ Te ₃	66
Abb. 7.11: Detektor mit CdTe/Te/Sb ₂ Te ₃ -Struktur auf der gesamten Pixelmatrix (links). Radiographische Langzeitmessung des Detektors mit hoher Röhrenleistung (rechts).	67
Abb. 7.12: Schematischer Züchtungsablauf der Te/CdTe/Te/Sb ₂ Te ₃ -Struktur.	69
Abb. 7.13: Schematische Abfolge und Schichtdicken der Te/CdTe/Te/Sb ₂ Te ₃ -Schichtstruktur.	70

Abb. 7.14: Schichtstruktur auf einem Si-Substrate mit Al-Kontakt (links) und einem Medipix (rechts). Der dunkle Saum um den Au-Kontakt wird als <i>purple plaque</i> bezeichnet.	70
Abb. 7.15: Abdruck der Pixelmatrix mit UBM an der Oberfläche der Schichtstruktur (links). Einzelner Abdruck des UBM-Pads mit umläufigen Hohlraum (rechts).....	71
Abb. 7.16: Querschnitte der Schichtstruktur und des Medipix. Laterales Wachstum an den Seiten der Pads (links). Kolumnares Wachstum auf der Chipoberfläche und unregelmäßiges Wachstum auf den Pads der UBM (rechts).	71
Abb. 7.17: Lasermikroskopische Aufnahme der Schichtoberfläche. Die Rauigkeit erhöht sich im Vergleich zur Oberfläche des unbedampften metallisierten Chips um bis zu 3 μm	72
Abb. 7.18: Radiographische Messung der Te/CdTe/Te/Sb ₂ Te ₃ -Struktur auf dem Medipix mit metallisierter Pixelmatrix.	72
Abb. 7.19: Abdruck der Pixelmatrix ohne Metallisierung an der Oberfläche der Schichtstruktur (links). Oberfläche der Schichtstruktur über einem einzelnen Pixel (rechts).....	73
Abb. 7.20: Querschnitt der Te/CdTe/Te/Sb ₂ Te ₃ -Struktur auf einem Medipix ohne UBM über einen Pixel (links). Nukleationsschicht und Übergang zu kolumnarem Wachstum auf dem Al-Pixelkontakt (mittig und rechts).	73
Abb. 7.21: Radiographische Messung der Te/CdTe/Te/Sb ₂ Te ₃ -Schichtstruktur auf einem Medipix ohne UBM.	74
Abb. 7.22: Rückseite eines Medipix vor (links) und nach der Züchtung (rechts). Die Struktur auf der rechten Abbildung lässt auf einen unregelmäßigen Temperaturübertrag zwischen Mo-Halter und Rückseite des Chips schließen.	74
Abb. 7.23: Wie in den Aufnahmen zu erkennen ist, führt die Unterbrechung der Schichtstruktur ebenfalls zu einer Unterbrechung des Rückkontakts.	75
Abb. 8.1: Drahtbonds zwischen Auslesestreifen und Platine (links). Vorder- und rückseitig kontaktierter Detektor auf Platine (rechts).	76
Abb. 8.2: Kontaktierte Schichtstruktur auf einen Blindsubstrat mit Al-Frontkontakt.	77
Abb. 8.3: Temperaturbedingte Aufwölbungen an der Schichtoberfläche (links). Auswirkungen auf die aktive Fläche der Sensorschicht (rechts).	77
Abb. 8.4: Schematische Skizze des PES-Messprinzips mit grundlegenden Größen. Modifiziert nach [18].	79
Abb. 8.5: Konzentrationsverlauf der chemischen Zusammensetzung in der CdTe /Te/Sb ₂ Te ₃ - Rückkontaktstruktur. Die Schichten Übergang I und II bezeichnen den Beginn und das Ende des graduellen Übergangs von CdTe zu Te.....	81
Abb. 8.6: Detailscans des Te 3d _{5/2} -Peaks der einzelnen Schichten der Struktur. Die vertikale Linie entspricht der Bindungsenergie elementaren Te's bei 572,85 eV. Der zusätzliche Peak des Oberflächenspektrums (orange) bei 576,40 eV ist der Bindung von Te mit O zuzuordnen, was auf eine Oxidation der Oberfläche zurückzuführen ist (TeO ₂).	82

Abb. 8.7: UPS-Messung der CdTe-Sensorschicht mit Sekundärkante ESK und Valenzbandmaximum VBM_{CdTe} . Die maximale Bindungsenergie entspricht der Anregungsleistung der UV-Quelle mit 21,22 eV.....	83
Abb. 8.8: Übersicht aller UP-Spektren mit eingezeichneter Fermi-Energie E_F und der Sekundärkante ESK für CdTe.	84
Abb. 8.9: Ermittlung der grundlegenden Parameter zur Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität in der Rückkontaktstruktur CdTe/Te/Sb ₂ Te ₃ mittels XPS- und UPS-Messungen.	85
Abb. 8.10: Banddiagramm einer polykristallinen CdTe-Dünnschichtsolarzelle mit Te/Sb ₂ Te ₃ -Rückkontakt. Modifiziert nach [143].....	86
Abb. 8.11: IV-Kennlinie einer Al/Te/CdTe/Te/Sb ₂ Te ₃ -Struktur auf einem Si-Blindsubstrat. Der spezifische Widerstand wurde in Bereichen der negativen und positiven Spannungen bestimmt (blaue bzw. rote Fitgerade), die beim Betrieb des Detektors angelegt wurden.....	87
Abb. 8.12: I-V Kennlinie des Detektors im Dunkeln.	88
Abb. 8.13: Verlauf von Zählrate und Dunkelstrom für Elektronen bei negativen Detektorspannungen.	89
Abb. 8.14: Verlauf von Zählrate und Dunkelstrom für Löcher bei positiven Detektorspannungen.	90
Abb. 8.15: Radiographische Aufnahmen bei negativer Polarität, Elektronensammlung, für positive (links) und negative (rechts) Detektorspannung.....	91
Abb. 8.16: Radiographische Aufnahmen bei positiver Polarität, Elektronensammlung, für positive (links) und negative (rechts) Detektorspannung.....	92
Abb. 8.17: Schematische Darstellung der Ausbildung gekrümmter Feldlinien (schwarz) über die Korngrenzen der kolumnar gewachsenen Körner der Sensorschicht (grau). Stern = Wechselwirkungsort, Kreis = Ladungstransport über Korngrenze, grün und rot = Extremfälle für kürzeste und weiteste Entfernung der Wechselwirkung zum Pixel.....	93
Abb. 8.18: Einfluss des Röhrenstroms auf die Zählrate. Von oben links nach unten rechts in Schritten von 5, 10, 30, 50, 80 und 100 μA bei 7 kV und 20 s Bestrahlungsdauer.....	94
Abb. 8.19: Darstellung der Linearität der Zählrate bei zunehmendem Röhrenstrom.	94
Abb. 8.20: Blei-Strich-Phantom und Flatfield korrigierte Aufnahme des Blei-Strich-Phantoms eines Detektors mit der in 7.2.3 beschriebenen Te/CdTe/Te/Sb ₂ Te ₃ -Struktur.	96
Abb. 8.21: Aufnahmen des Blei-Strich-Phantoms gemessen bei 27 kV und 130 μA und einer Bestrahlungsdauer von 5 s mit unterschiedlicher Begrenzung der maximalen Counts.	97
Abb. 8.22: Fotografische Aufnahmen der Objekte, die für die Bildgebung genutzt wurden.....	97
Abb. 8.23: gekachelte Röntgenaufnahme einer Uhr mit 38 x 35 Kacheln. Neben dem schwach absorbierenden Plastikgehäuse und -armband, sind auch die stark absorbierenden Metallfedern der Verschlüsse sowie das Uhrwerk mit Zeigern sichtbar. Vor allem in den Bereichen ohne Objekt und an den Rändern ist die Kachelung deutlich sichtbar.	98
Abb. 8.24: Gekachelte Röntgenaufnahme eines USB-Sticks mit 35 x 13 Kacheln. Zu den schwach absorbierenden Materialien gehören die Plastikschaale und Platine. Die Leiterbahnen und	

elektrischen Bauteile auf der Platine, sowie der Metallmantel und die Kontakte des Steckers
absorbieren stärker und besitzen daher einen dunkleren Kontrast..... 98

Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1: Physikalische Eigenschaften verschiedener Halbleiter im Vergleich bei T = 25 °C. Modifiziert nach [51].....	27
Tab. 7.1: Erarbeitete Wachstumsparameter für die direkte Abscheidung auf den Medipix.	64
Tab. 7.2: Züchtungsparameter der CdTe/Te/Sb ₂ Te ₃ -Struktur.	66
Tab. 7.3: Züchtungsparameter der Te/CdTe/Te/Sb ₂ Te ₃ -Struktur.	68
Tab. 8.1: Chemische Zusammensetzung repräsentativer Schichten der CdTe/Te/Sb ₂ Te ₃ -Rückkontaktstruktur.....	80
Tab. 8.2: Zuordnung der XPS-Peaks zu den entsprechenden Materialien und der Literatur.	82
Tab. 8.3: Ermittelte Werte aus den PES-Messungen für Valenzbandmaxima und deren Bindungsenergie zu den korrespondierenden Rumpfniveaus sowie Bandverbiegung und Valenzbanddiskontinuität. Alle Werte in eV.	85

Danksagung

Die Erstellung dieser Dissertation wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung zahlreicher Personen, die entweder direkt oder indirekt am Zustandekommen der Arbeit mitgewirkt haben. Mein besonderer Dank gilt dabei an erster Stelle

Prof. Dr. Michael Fiederle für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Vergabe des interessanten Themas sowie den großen Gestaltungsspielraum und die zahlreichen Möglichkeiten, Ergebnisse auf Konferenzen präsentieren zu können

und Prof. Dr. Harald Hillebrecht für die freundliche Übernahme des Referats.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Freiburger Materialforschungszentrums und den Mitgliedern der Servicegruppe Materialcharakterisierung und Detektortechnologie. Insbesondere gilt mein Dank

Adrian Vogt für die überaus verlässliche und freundschaftliche Zusammenarbeit in den Jahren am FMF, die für uns beide eine Zeit des intensiven und lehrreichen Miteinanders war,

auch Kathrin Frei, Robin Ley, Philipp Döring und Dr. Takayuki Nakano für die gute Zusammenarbeit im Labor und die hervorragende Arbeitsatmosphäre im Büro,

Dr. Simon Procz und Frank Fischer für die Durchführung und Unterstützung bei den CT-Messungen und ihre andauernde Bereitschaft, zur Lösung kleiner und großer Schwierigkeiten beizutragen,

Prof. Dr. Klaus-Werner Benz für die ständige Diskussionsbereitschaft und das stete Interesse am Fortgang der Arbeit,

PD Dr. Andreas Danilewsky und allen Mitarbeitern der Kristallographie Freiburg für die gute Zusammenarbeit sowie Anregungen und Hilfestellungen bei der Durchführung von XRD- und REM-Messungen,

Mathias List und Annika Spies für ihre wertvolle Unterstützung bei der Aufbereitung der Ergebnisse sowie der Durchsicht des Manuskripts,

Dr. Dominic Greiffenberg, Dr. Christian Disch und Dr. Alex Fauler für das Teilen ihrer fachlichen Kompetenz im Bereich der Detektortechnologie,

Werkstattmeister Winfried Drayer für die schnelle und präzise Ausführung feinmechanischer Arbeiten und Reparaturen sowie seine Ratschläge zur Umsetzung diverser technischer Projekte

und Dr. Markus Dambacher und Dr. Martin Pichotka für wertvolle Anregungen und Hilfestellungen.

Ferner möchte ich meinen Eltern für ihre großartige Unterstützung und ihren grenzenlosen Rückhalt danken

und vor allem meiner Freundin Kathrin, die mit ihrer liebevollen und unermüdlichen Unterstützung besonders zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat!