

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 21764

(54)

Procédé pour fabriquer un dispositif détecteur de rayons infrarouges.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 L 31/18; G 01 J 5/28; H 01 L 21/38, 31/06.

(22)

Date de dépôt..... 10 octobre 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 15 du 16-4-1982.

(71)

Déposant : NV PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, société anonyme de droit néerlandais,
résidant aux Pays-Bas.

(72)

Invention de : Michael David Jenner et Maurice Victor Blackman.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Jean Caron, société civile SPID,
209, rue de l'Université, 75007 Paris.

"PROCÉDE POUR FABRIQUER UN DISPOSITIF DETECTEUR DE RAYONS
INFRAROUGES"

La présente invention concerne un procédé pour fabriquer des dispositifs détecteurs de rayons infrarouges et en particulier mais pas exclusivement des détecteurs photovoltaïques comportant des jonctions p-n photosensibles.

Le brevet anglais no. 1.568.958 décrit un procédé pour fabriquer un dispositif détecteur de rayons infrarouges dans lequel au moins une partie d'une surface d'un corps en tellure de mercure/cadmium est soumise à un traitement de conversion pour produire une couche superficielle sur ce corps après quoi une opération de chauffage est exécutée. Dans les dispositifs détecteurs décrits dans le brevet anglais no. 1.568.958, la couche superficielle est produite par anodisation électrolytique du tellure de mercure/cadmium et est destinée à former, sur la surface du corps du dispositif, une couche protectrice et passivante qui améliore le pouvoir de détection du dispositif. La phase de chauffage est un traitement de cuisson éventuel pour le dispositif détecteur à une température comprise entre 60 et 70°C qui peut servir à améliorer les caractéristiques du dispositif, apparemment par recuisson du tellure de mercure/cadmium du dispositif détecteur. Cette couche superficielle passivante anodique est produite en particulier mais pas exclusivement sur des détecteurs photoconducteurs, à savoir des détecteurs dont le fonctionnement est basé sur la photoconductivité intrinsèque du tellure de mercure/cadmium. Cependant, le brevet anglais no. 1.568.958 mentionne également qu'une telle couche passivante anodique peut être appliquée sur la surface d'un corps de dispositif détecteur photovoltaïque. Dans ce cas, une jonction p-n est tout d'abord formée

d'une manière connue dans le corps de tellurure de mercure/cadmium et la couche superficielle passivante est ultérieurement produite par anodisation électrolytique d'au moins une partie de la surface principale de l'élément détecteur par l'intermédiaire de laquelle le rayonnement incident à détecter passe à la jonction p-n. Le fonctionnement d'un détecteur photovoltaïque est basé sur la production d'une tension photoélectrique par la jonction p-n photosensible et la qualité de cette jonction est dès lors importante pour l'obtention de bonnes caractéristiques du détecteur. L'opération d'anodisation décrite et revendiquée dans le brevet anglais no. 1.568.958 ne se rapporte pas à la formation d'une jonction p-n photosensible ni de n'importe quel type de jonction p-n.

Etant donné que, sous certains rapports, les détecteurs photovoltaïques sont considérés comme étant potentiellement supérieurs aux détecteurs photoconducteurs, par exemple par suite de leur vitesse de réaction plus élevée, de leur dissipation d'énergie moins élevée et de leur possibilité de fonctionner sans source de polarisation extérieure, il est depuis très longtemps souhaitable de pouvoir fabriquer des détecteurs photovoltaïques dans lesquels l'élément, ou chaque élément du détecteur soit en tellurure de mercure/cadmium. Ceci nécessite par conséquent la production de jonctions p-n de bonne qualité dans la matière et l'application de contacts aux régions situées de part et d'autre des jonctions p-n. Des jonctions p-n de bonne qualité sont aussi utiles à des fins d'isolation dans des détecteurs photoconducteurs.

Plusieurs procédés différents ont été proposés pour produire des jonctions p-n dans du tellurure de mercure/cadmium. On sait que l'on peut influencer les propriétés électriques de la matière en produisant un déséquilibre stoechiométrique des éléments constitutifs de la matière ou en la dopant à l'aide d'une

impureté étrangère. Dans le premier cas, des caractéristiques de type n peuvent être produites par le cadmium ou le mercure interstitiel et des caractéristiques de type p peuvent être produites par des lacunes de mercure et/ou de cadmium ou du tellure interstitiel.

5 Lorsqu'on spécifie les caractéristiques du type de conductivité du tellure de mercure cadmium, on doit se référer à la température à laquelle ces caractéristiques sont observées ou utilisées parce
10 que ces caractéristiques dépendent de la température en ce sens que pour une matière d'une composition spécifique, il existe une température à laquelle une inversion des caractéristiques du type de conductivité peut se produire. Ainsi, par exemple, certaines compositions de matière utilisées pour former les éléments
15 de détecteurs destinés à fonctionner à 77°K accusent des caractéristiques de type n à température ambiante mais des caractéristiques de type p à la température de fonctionnement. De plus, pour certaines compositions
20 de matière dans lesquelles les caractéristiques de type de conductivité d'une région particulière dans le corps résultent d'un excès ou d'un manque d'un des éléments constitutifs, il est possible que la présence de caractéristiques de jonction p-n ne puisse
25 pas être observée à une certaine température, par exemple à la température ambiante, mais que ces caractéristiques de jonction p-n puissent être observées et évidemment utilisées à une autre température, à savoir la température de fonctionnement prévue qui
30 peut être par exemple de 77°K. De plus, on comprendra qu'une référence à des caractéristiques d'un certain type de conductivité à une certaine température doit être interprétée de manière non restrictive en ce sens que ces caractéristiques peuvent prédominer dans
35 un intervalle de température dans lequel la dite certaine température est présente.

Pour convertir une partie contiguë à la surface

d'un corps fait d'une matière ayant à la température de fonctionnement du détecteur des caractéristiques de type p en une matière ayant à la dite température des caractéristiques de type n, il est connu de faire
5 diffuser du mercure dans un tel corps de type p en chauffant ce corps ainsi qu'une quantité de mercure dans une capsule scellée. En utilisant ce procédé, il est possible de produire des jonctions p-n assez planes et de fabriquer un élément détecteur à partir
10 d'un tel corps en formant une structure mesa mais ceci laisse la jonction p-n exposée aux surfaces latérales de l'élément. Ceci est indésirable à moins que des mesures spéciales soient prises pour protéger les surfaces latérales. De plus, si on souhaite former
15 un détecteur comprenant plusieurs éléments détecteurs, la production des éléments dans un corps commun exige l'utilisation de techniques de morsure contrôlée et l'application de contacts sur les éléments en forme de mesa individuels suscite des difficultés au moins
20 dans la mesure où il est difficilement possible d'utiliser des formes de contact de sortie imprimées sur les régions situées aux surfaces supérieures des éléments individuels du détecteur.

Pour fabriquer des formes dites "planar"
25 d'élément détecteur, on a proposé de produire des régions localisées de type de conductivité opposées dans un corps d'un type de conductivité initialement homogène en introduisant sélectivement un élément étranger, par exemple de l'aluminium dans le réseau
30 cristallin par diffusion ou implantation d'ions à l'aide d'une couche sur la surface qui masque sélectivement cette surface contre l'introduction de l'impureté. Cependant, le développement de couches de masquage adéquates et de techniques d'introduction des impuretés
35 s'est avéré fastidieux et, du moins en ce qui concerne les techniques, onéreux du point de vue équipement.

D'autres procédés ont été proposés pour l'obtention de jonctions p-n en tellure de mercure cadmium. Ces procédés comprennent l'application de couches de type de conductivités différents par épitaxie en phase vapeur, l'implantation de mercure au moyen d'un masquage à photoréserve, la pulvérisation d'or ou d'aluminium dans du tellure de mercure/cadmium déposé par pulvérisation et la diffusion d'or à partir d'une couche déposée contenant de l'or.

10 Suivant l'invention, il est prévu un procédé pour fabriquer un dispositif détecteur de rayons infrarouges dans lequel au moins une partie d'une surface d'un corps en tellure de mercure/cadmium est soumise à un traitement de conversion pour produire une
15 couche superficielle sur le corps, après quoi une opération de chauffage est exécutée, caractérisé en ce que la couche superficielle produite par le traitement de conversion comprend une quantité d'un élément dérivé de ce corps suffisante pour servir ultérieurement
20 de source servant à réintroduire l'élément dans le corps, cet élément étant un constituant du corps et étant tel que, lorsqu'il est présent avec une concentration en excès dans la matière du corps, il produise les caractéristiques d'une matière de type n à la
25 température de fonctionnement du dispositif détecteur, et la couche superficielle est chauffée dans la phase de chauffage à une température dépassant 100°C pour introduire une certaine quantité de l'élément à partir de la couche superficielle dans une région
30 sous-jacente du corps de manière à former une jonction p-n dans le corps.

 Le procédé est basé sur la découverte surprenante qu'il est possible de former d'une manière reproductible une jonction p-n de qualité suffisamment
35 bonne pour un détecteur (par exemple à utiliser comme jonction photosensible d'un détecteur photovoltaïque)

par des moyens simples consistant à dériver de la matière du corps elle-même (par exemple par un traitement d'anodisation électrolytique) une source d'un constituant élémentaire du corps afin de produire des caractéristiques de type n puis à la chauffer à une température supérieure à 100°C de manière à réintroduire le constituant élémentaire dans la région sous-jacente et à former la jonction p-n. De plus, la source peut être facilement localisée sur une surface du corps de sorte que même des formes planar d'élément détecteur peuvent être formées de cette manière simple.

Ainsi, dans une forme importante du procédé suivant l'invention, pendant la phase de chauffage, la couche superficielle est présente localement sur une partie d'une surface principale du corps et la région sous-jacente présentant des caractéristiques de type n produites par l'introduction de l'élément n'est que localement contiguë à la surface principale de sorte que la jonction p-n formée s'étend jusqu'à la surface principale de manière à se terminer au moins pour partie dans la surface principale. Des avantages d'une telle structure planar, par exemple en ce qui concerne l'application de contacts, ont été décrits plus haut mais, comme décrit ci-après, cette forme du procédé suivant l'invention peut être utilisée pour fabriquer de nombreuses formes différentes de dispositifs détecteurs, y compris des montages monolithiques.

La couche superficielle comprenant la surface de l'élément est produite sur du tellure de mercure/cadmium qui présente, à la température de fonctionnement du dispositif, les caractéristiques d'une matière de type p de sorte que la phase de chauffage a pour effet d'amener la région sous-jacente à acquérir les caractéristiques d'une matière de type n à la température de fonctionnement du dispositif tandis que la partie adjacente du corps conserve les caractéristiques de type p pour former la jonction p-n dans le corps. Ce procédé est particulièrement simple à réaliser.

Cependant, un procédé plus compliqué peut être utilisé et, dans ce procédé, la couche superficielle est produite sur du tellurure de mercure/cadmium qui présente, à la température de fonctionnement du dispositif, les caractéristiques d'une matière de type n et la phase de chauffage a pour résultat que la région sous-jacente conserve les caractéristiques de type n par suite de l'introduction de l'élément à partir de la couche superficielle tandis que la partie adjacente du corps est convertie par la phase de chauffage en une matière présentant, à la température de fonctionnement du dispositif, des caractéristiques de type p formant ainsi la jonction p-n dans le corps. Ce procédé plus compliqué peut être moins facile à exécuter et à régler d'une manière reproductible en particulier lorsque la matière de départ est un corps de type n et qu'une température élevée est nécessaire dans la phase de chauffage pour la conversion du type de conductivité. Dans une variante de ce procédé plus compliqué qui exige cependant un plus grand nombre d'opérations de traitement, la matière de départ est un corps en tellurure de mercure cadmium présentant, à la température de fonctionnement du dispositif, les caractéristiques d'une matière de type p et, avant de produire la couche superficielle, du mercure est introduit par diffusion dans au moins une surface du corps de manière à former une partie contiguë à une du corps qui présente, à la température de fonctionnement du dispositif, les caractéristiques d'une matière de type n; ensuite, la couche superficielle est produite sur la partie contiguë à la surface et l'opération de chauffage a pour effet de retenir les caractéristiques de type n dans la région sous-jacente et de provoquer une sortie du mercure par diffusion depuis une partie exposée de la partie adjacente à la surface en vue de convertir

cette partie en une matière ayant, à la température de fonctionnement du dispositif, les caractéristiques de type p.

Dans une forme d'exécution actuellement
5 préférée du procédé conforme à l'invention, le traitement servant à produire la couche superficielle comprend l'anodisation électrolytique du tellure de mercure/cadmium. On a constaté qu'en anodisant électrolytiquement puis en chauffant à une température
10 supérieure à 100°C des corps en tellure de mercure cadmium, $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Te}$, en forme de pastille, il est possible entre autres (a) de produire des jonctions p-n de la qualité voulue qui présentent des caractéristiques photosensibles à température ambiante dans
15 une matière ayant une valeur de x comprise entre 0,30 et 0,35, cette matière et les jonctions ainsi produites pouvant par exemple être utilisées dans des détecteurs photovoltaïques conçus pour fonctionner dans la fenêtre de longueur d'onde de 3 à 5 μm à température ambiante et (b) de produire des jonctions p-n
20 de la qualité voulue qui présentent des caractéristiques photosensibles à 77°K dans une matière ayant une valeur de x couvrant tant l'intervalle de 0,15 à 0,35, cette matière et les jonctions ainsi produites pouvant,
25 par exemple suivant la valeur de x être utilisées dans des détecteurs photovoltaïques conçus pour fonctionner dans la fenêtre de longueur d'onde de 8 à 14 μm à 77°K, et dans des détecteurs photovoltaïques conçus pour fonctionner dans la fenêtre de longueur d'onde
30 de 3 à 5 μm à 77°K. Le mécanisme physique exact par lequel l'inversion du type de conductivité est produite n'est pas entièrement connu mais en considère, dans le cas particulier de l'anodisation électrolytique du tellure de mercure/cadmium, qu'une couche superficielle
35 riche en mercure est produite, le mercure étant éventuellement incorporé sous la forme d'oxyde mercurique.

L'opération de chauffage ultérieure à une température supérieure à 100°C produit éventuellement du mercure libre qui diffuse dans la matière sous-jacente du corps. Simultanément, la couche superficielle produite
5 par voie anodique sert de masque de sortie par diffusion du mercure libre de la matière sous-jacente. Du mercure est ainsi probablement introduit de manière interstitielle dans le réseau cristallin, donnant lieu à des caractéristiques de type n dans
10 la région sous-jacente.

Il convient de noter que cet effet n'est pas obtenu par l'exécution des opérations du procédé décrites dans le brevet anglais no. 1.568.958 précité dont les inverseurs sont les mêmes que ceux de la
15 présente invention. Dans les détecteurs photoconducteurs du brevet anglais no. 1.568.958, cette introduction de mercure dans la région de détecteur de type n aurait augmenté la concentration de la surface en agent dopant jusqu'à n+, augmentant ainsi la
20 vitesse de recombinaison de la surface et réduisant l'effet passivant de la couche superficielle anodique. Cet effet est l'opposé de celui qui est requis. De même, cette introduction de mercure dans les détecteurs photovoltaïques mentionnés dans le brevet
25 anglais no. 1.568.958 aurait dégradé les caractéristiques obtenues de la jonction p-n photosensible précédemment formée dans le corps du détecteur et pourrait même entraîner par exemple la destruction ou la mise en court-circuit de la jonction p-n.

30 Comme la couche superficielle produite par voie anodique ne constitue pas une source de mercure infinie, les caractéristiques résultantes de la matière sous-jacente, en particulier les caractéristiques et la profondeur de la jonction p-n
35 formée, dépendent fortement des conditions de chauffage, à savoir du temps et de la température,

ainsi que de l'épaisseur initiale de la couche superficielle produite par voie anodique.

Le traitement comprenant l'anodisation électrolytique du tellure de mercure/cadmium peut être effectué pour produire une couche superficielle ayant une épaisseur comprise entre 10 nm et 300 nm, par exemple une épaisseur d'environ 200 nm. Avec une couche d'une épaisseur comprise dans cet intervalle, il est possible de produire des jonctions p-n dans des matières d'une large variété de compositions.

Le chauffage peut être effectué à une température comprise entre 125 et 270°C et pendant une période allant de 100 secondes à 40 heures. En général, la période requise pour produire une conversion du type de conductivité adéquate est d'autant plus courte que la température est plus élevée. De plus, le temps de chauffage dépend beaucoup de l'épaisseur de la couche superficielle produite par voie anodique car la dimension de la source de l'espèce chimique d'inversion de type de conductivité n'est pas infinie et dépend de l'épaisseur de la couche. De plus, pour certaines applications, par exemple pour des dispositifs détecteurs de rayons infrarouges photovoltaïques, il peut être souhaitable de produire la jonction p-n très près de la surface et de ce fait des périodes de chauffage excessivement longues peuvent provoquer une diffusion indésirable de la dite espèce dans le corps, provoquant une jonction p-n profonde qui peut présenter de mauvaises caractéristiques. Dans certaines circonstances, il peut être nécessaire d'enlever de la matière de la surface après l'opération de chauffage afin d'obtenir une jonction peu profonde.

En ce qui concerne la localisation de la couche superficielle, il est possible de prévoir une telle couche superficielle produite par voie anodique qui s'étend localement sur une partie d'une surface

principale soit en anodisant uniquement localement la dite partie de la surface, soit en anodisant la totalité de la surface et en enlevant par la suite une partie de la couche superficielle ainsi produite.

5 Grâce à la possibilité de former des jonctions p-n planar d'une manière simple conformément à l'invention, divers dispositifs détecteurs différents peuvent être formés avec une ou plusieurs jonctions p-n qui se terminent dans une surface
10 principale du corps du dispositif. Ainsi, pendant l'opération de chauffage, l'étendue de la couche superficielle produite sur la surface principale peut être telle que la majeure partie de la jonction p-n formée s'étende sensiblement parallèlement à la
15 surface principale et constitue la jonction p-n photosensible d'un élément détecteur de rayons infra-rouges photovoltaïque du dispositif détecteur. Dans ce cas, la couche superficielle peut avoir la forme d'un ensemble de parties séparées sur la dite surface
20 principale de sorte qu'un ensemble de régions en forme d'îlots présentant, à la température de fonctionnement du dispositif, les caractéristiques d'une matière de type n, est formé dans une partie commune du corps ayant les caractéristiques d'une matière
25 de type p, et, après l'opération de chauffage, chaque région de type n est pourvue d'une connexion conductrice et la partie du corps de type p est pourvue d'au moins une connexion conductrice commune. Il est de cette façon facilement possible de produire un
30 ensemble monolithique, par exemple un ensemble linéaire ou une matrice d'éléments détecteurs photovoltaïques dans un corps commun.

Un procédé conforme à l'invention peut aussi être utilisé pour former un ensemble de régions
35 d'îlots adjacentes à la surface présentant les caractéristiques d'une matière de type n dans un corps

commun ayant les caractéristiques d'une matière de type p, chaque région de type n étant pourvue, après l'opération de chauffage, d'une première et d'une seconde connexion conductrice espacées pour former un élément détecteur de rayons infrarouges photoconducteur du dispositif. Il est de cette façon possible de former un ensemble monolithique (par exemple un ensemble linéaire ou une matrice) d'éléments détecteurs photoconducteurs dans un corps commun, en supposant évidemment qu'une isolation adéquate puisse être prévue entre les éléments et qu'un effet photoconducteur puisse prédominer par rapport à l'effet photovoltaïque dans lequel des porteurs de charge libres sont séparés par des zones associées aux jonctions p-n. Ceci peut être avantageux comparé aux ensembles connus comprenant plusieurs corps en tellurure de mercure/cadmium appliqués séparément sur un substrat de support. L'application des éléments dans un corps commun facilite grandement l'application de contacts sur les éléments et permet aussi de régler avec précision l'espacement entre des éléments adjacents.

Dans un procédé dans lequel la couche superficielle comportant la source d'éléments est située au niveau d'une surface principale du corps, au moins une partie périphérique de la couche superficielle qui s'étend près de l'endroit où la jonction p-n se termine dans la surface peut être éliminée après l'opération de chauffage. Ceci peut être particulièrement avantageux lorsque la couche superficielle est formée par anodisation électrolytique parce que la présence d'une couche superficielle anodique sur la termination de la jonction p-n peut nuire aux caractéristiques de la jonction éventuellement par accumulation en dessous de la couche anodisée.

Après l'opération de chauffage, la couche

superficielle peut être éliminée et un traitement de morsure peut être effectué pour enlever de la matière de la première surface, et une autre anodisation électrolytique d'au moins une partie de la surface principale limitée par la terminaison de la jonction p-n dans la dite surface peut être effectuée pour passiver cette surface.

Des formes d'exécution de l'invention seront décrites ci-après à titre d'exemple. En premier lieu certains exemples de la formation de jonctions p-n dans des corps en tellure de mercure/cadmium de plusieurs compositions différentes seront décrits avec des détails des caractéristiques des jonctions obtenues et ^{en}second lieu certaines formes d'exécution dans lesquelles des éléments détecteurs de rayons infrarouges sont fabriqués seront décrites avec référence aux dessins annexés.

Les Fig. 1 et 2 illustrent les caractéristiques de tension/courant mesurées de deux jonctions p-n différentes formées dans un corps en tellure de mercure/cadmium par un procédé conforme à l'invention.

Les Fig. 3 à 8 illustrent divers stades dans la fabrication d'un dispositif comportant un ensemble de détecteurs de rayons infrarouges photovoltaïques de dix éléments par un procédé conforme à l'invention, les Fig. 3, 4, 6 et 7 étant des vues en plan schématique et comprenant chacune le corps élémentaire en tellure de mercure/cadmium du dispositif et une partie d'un substrat de support sur lequel le corps est monté, les Fig. 5 et 8 étant des vues en coupe schématique d'une partie du corps à deux stades différents de sa fabrication et la Fig. 9 étant une vue en plan schématique d'une partie d'un dispositif comportant un ensemble de détecteurs de rayons infrarouges photoconducteurs de dix éléments fabriqués par un procédé conforme à l'invention.

Il est à noter que les Fig. 3 à 9 ne sont pas dessinées à l'échelle. Les dimensions relatives et les proportions de certaines parties de ces figures (spécialement en coupe) ont été représentées à une échelle trop grande ou trop petite pour plus de clarté et plus de facilité.

Certains détails expérimentaux de la préparation de jonctions p-n dans du tellure de mercure cadmium par un procédé conforme à l'invention seront indiqués ci-après. Des échantillons de tranches polies d'environ 200 microns d'épaisseur obtenus à partir de divers lingots de tellure de mercure/cadmium dans l'intervalle de composition pour x compris entre 0,15 et 0,35 ont été préparés par anodisation initiale de zones définies d'une surface dans une solution de bicarbonate de sodium à l'aide d'un masque de photoréserve. Les tranches anodisées sont alors chauffées à 180°C pendant 1 heure soit sous vide, soit en atmosphère d'azote. Après chauffage, les tranches sont traitées par morsure pendant 10 minutes dans une solution à 5 % de brome dans de l'éthylène-glycol et des contacts en or sont appliqués par pulvérisation sur les régions anodisées et non anodisées à travers un masque de photoréserve adéquat. Les caractéristiques I-V sont alors mesurées.

La Fig. 1 illustre les caractéristiques d'intensité/tension mesurées d'une telle jonction p-n produite au cours de la 1^{re} expérience. Cette jonction a été formée en dessous d'une zone de surface anodisée de forme circulaire de 280 microns de diamètre. Les caractéristiques ont été obtenues avec un éclairage ambiant complet d'un angle solide de 2π .

La Fig. 2 illustre les caractéristiques d'un autre échantillon, pour lequel la jonction p-n formée dans les mêmes conditions est une zone de surface rectangulaire de 125 μm x 185 μm . Les caractéris-

tiques ont été obtenues avec un champ d'observation de 60° et indiquent une tension de compensation plus faible que celle de l'échantillon dont les caractéristiques sont indiquées sur la Fig. 1.

5 Une forme d'exécution du procédé conforme à l'invention sera décrite ci-après et concerne un ensemble linéaire d'éléments détecteurs de rayons infrarouges photovoltaïques formés dans un corps commun, l'ensemble étant utilisé dans un dispositif
10 détecteur de rayons infrarouges photovoltaïque pouvant être mis en oeuvre dans la fenêtre de 8 à 14 μm à 77°K .

La matière de départ est une tranche de tellurure de mercure/cadmium de 11 mm de diamètre et de 450 μm d'épaisseur présentant la composition
15 $\text{Hg}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Te}$. Elle a les caractéristiques d'une matière de type n à température ambiante et les caractéristiques d'une matière de type p à 77°K . Normalement, la concentration en accepteurs du porteur à 77°K est de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, la mobilité est de
20 $1,5 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ et la résistivité est de 0,2 ohm.cm. Pour faciliter l'explication, cette matière sera qualifiée ci-après de matière de type p. La tranche est montée sur un bloc de polissage en matière céramique au moyen d'une couche de cire.
25 Le polissage de la surface de la tranche, ou pastille, est effectué par une machine rotative utilisant un rodoir de base et une suspension abrasive. Le polissage est un processus à plusieurs stades, la structure cristalline étant soumise à des détériorations qui
30 diminuent progressivement à mesure que l'épaisseur est ramenée à 400 μm , ceci étant effectué par utilisation de rodoirs de base et de particules abrasives d'une finesse augmentant progressivement. Lorsque l'épaisseur a été réduite à 400 μm comme
35 déterminé par des épaulements périphériques sur le bloc de polissage, un traitement de morsure est

effectué sur les surfaces exposées de la pastille encore montée sur le bloc de polissage. Ceci élimine encore 50 μ m de la surface. La pastille est maintenant enlevée du bloc de polissage et est collée par sa surface principale traitée sur un autre bloc de polissage. Le polissage est effectué dans les mêmes conditions consistant à utiliser des particules abrasives et des rodoirs de base de plus en plus fins jusqu'à ce que l'épaisseur soit ramenée à 250 μ m. Un traitement de morsure est ensuite effectué pour éliminer encore 50 μ m de la surface exposée.

Alors que la pastille d'une épaisseur d'environ 200 μ m est encore collée par l'intermédiaire d'une couche de cire au bloc de polissage, une couche de photoréserve est appliquée sur sa surface supérieure. Un processus de photomasquage et de développement est alors effectué pour délimiter plusieurs ouvertures en forme de bandes sensiblement parallèles dans la couche de photoréserve. Un traitement de morsure chimique est ensuite effectué pour former dans la pastille une première série de canaux sensiblement parallèles qui délimitent sur le bloc de polissage plusieurs parties en forme de bandes en tellurure de mercure/cadmium qui s'étendent sensiblement parallèlement. Normalement, dans le contexte de la formation de détecteurs à élément unique ou de détecteurs à ensemble linéaire, les parties en forme de bande ont 1 mm de largeur. La couche de photoréserve résiduelle est éliminée et un autre traitement de morsure est effectué pour arrondir les bords supérieurs des parties en forme de bandes.

Le stade suivant du traitement est celui de l'application d'une couche de photoréserve sur les surfaces supérieures des parties en forme de bandes. A l'aide d'un processus de photomasquage et de développement classique, on élimine de la couche

de photoréserve plusieurs bandes sensiblement
parallèles qui s'étendent sensiblement perpendicu-
lairement à la direction longitudinale des parties
en forme de bandes. L'espacement des bandes est
5 déterminé par la forme de l'élément détecteur requis.
Normalement, pour des détecteurs à élément unique,
l'espacement peut être d'environ 1 mm pour donner
des éléments de 1 mm x 1 mm. Pour des ensembles
linéaires, l'espacement correspond à la longueur des
10 éléments et dans le présent exemple, l'espacement est
de 3 mm. En utilisant la photoréserve définie comme
masque de morsure, on effectue un traitement de
morsure pour obtenir, par une morsure traversant
la pastille de part en part, plusieurs canaux paral-
15 lèles et ainsi délimiter, sur le bloc de polissage,
un ensemble de parties de corps élémentaires sensi-
blement rectangulaires, dans le présent exemple
de 3 mm x 1 mm chacune, les bords longitudinaux sur
deux côtés opposés de ces parties élémentaires étant
20 légèrement arrondis.

Selon la forme particulière de détecteur
requis, en ce qui concerne en particulier le procédé
souhaité de montage des parties de corps élémentaire
et l'application de contacts électriques aux éléments
25 de détecteur individuels, diverses manières de pro-
céder sont possibles à partir de ce stade. Dans
certaines formes d'exécution, en particulier pour
former des détecteurs à élément unique, au moins
une partie du traitement requis pour produire les
30 jonctions p-n dans plusieurs parties de corps élé-
mentaires est effectuée alors que ces parties de corps
sont encore présentes sur le bloc de polissage. Par
exemple, une couche de photoréserve peut être appli-
quée et les zones sensibles peuvent être délimitées
35 dans les parties de corps élémentaires avant d'effec-
tuer un traitement d'anodisation électrolytique sur

les zones exposées qui doivent correspondre en dimension aux zones sensibles souhaitées. Dans une telle forme, les parties de corps élémentaire ne sont éliminées du bloc de polissage qu'après le traitement d'anodisation électrolytique. Un traitement thermique ultérieur en vue de produire les jonctions p-n en dessous de la couche superficielle formée par voie anodique peut alors être effectué sur les corps soit dans un état libre, soit dans un état déjà monté sur un substrat approprié. Cependant, dans la présente forme d'exécution, après délimitation des parties de corps élémentaires de 3 mm x 1 mm sur le bloc de polissage, on les enlève individuellement et on les monte sur un substrat en céramique comportant, sur une de ses surfaces principales, un motif de contacts de sortie imprimé. La Fig. 3 est une vue en plan d'une partie d'un tel substrat sur lequel est montée une des parties de corps élémentaire de type p (à 77°K) en tellure de mercure cadmium de 3 mm x 1 mm, obtenue par le procédé décrit, une partie seulement des parties de corps élémentaires étant représentée sur la figure. Le substrat 1 est en alumine à haute densité de 0,5 mm d'épaisseur. Sur la surface supérieure du substrat est prévu un motif de contacts de sortie imprimé en nichrome plaqué or de 0,5 μ m d'épaisseur. Le motif de contacts comprend un conducteur de sortie commun 2 de 1,9 mm de largeur et dix autres conducteurs de sortie 3 chacun de 100 μ m de largeur et présentant un espacement de 200 μ m. La partie de corps élémentaire 4 en matière de type p est fixée au substrat 1 par une couche de résine époxyde. L'espacement des surfaces d'extrémité des conducteurs 2 et 3 est de 1,4 mm.

Une couche de photorésine est maintenant appliquée à la zone superficielle supérieure de l'ensemble du substrat 1 en matière céramique et du

corps de type p 4 monté. Un processus de masquage et de développement est effectué pour délimiter dans la couche de photoréserve dix zones, chacune de 150 μm x 100 μm avec un écart réciproque de 100 μm . La Fig. 4 est une vue en plan de l'élément 4 portant la couche de photoréserve 5 qui présente dix ouvertures 6.

Un traitement d'anodisation électrolytique est maintenant effectué. Ce traitement est effectué par immersion de l'ensemble du corps élémentaire 4 et du substrat de support dans un bain contenant une solution de bicarbonate de sodium. La connexion électrique du corps 4 à la borne positive de l'alimentation s'effectue par l'intermédiaire d'un fil de tungstène et une électrode d'or présente dans la solution est connectée à la borne négative de l'alimentation. L'anodisation est effectuée au moyen d'une tension appliquée constante de 15 volts à une intensité initiale de 7,5 mA pendant une période totale de 1 minute. Ce traitement peut être répété plusieurs fois, chaque opération entraînant l'élimination de la couche superficielle produite par voie anodique. Ce traitement anodique ou, lorsqu'un traitement répété est effectué, une telle opération finale produit sur chacune des zones qui, pendant ce traitement, ne sont pas recouvertes de photoréserve, une couche superficielle d'environ 200 nm d'épaisseur. Bien qu'il ne soit pas possible d'apprécier la composition précise de cette couche, divers essais expérimentaux et diverses procédures expérimentales effectuées sur des couches superficielles semblables produites sur d'autres corps en tellurure de mercure cadmium à l'aide du même électrolyte ou d'autres électrolytes dans le bain d'anodisation, indiquent qu'un constituant de la couche est de l'oxyde mercurique.

L'opération suivante du traitement est l'élimination de la fraction résiduelle de la couche de photoréserve 5. L'ensemble est ensuite soumis à un traitement thermique sous vide ou en atmosphère d'azote à la pression atmosphérique dans un four de diffusion à une température de 180°C pendant une période de 1 heure. Cette opération de chauffage entraîne la conversion d'une région adjacente à la surface du corps. La conversion est telle qu'à la température de fonctionnement prévue (77°K), cette région ait les caractéristiques d'une matière de type n et qu'une jonction p-n soit présente entre la dite région et le reste du corps, cette jonction, présentant des caractéristiques de type p à la dite température. Pour la commodité du dessin, cette région est représentée dans la coupe de la Fig. 5, suivant une ligne correspondant à la ligne V-V de la Fig. 4, sous la forme d'une région de type n 9 formant une jonction p-n 10 avec le corps de type p 4. La jonction p-n 10 est représentée se terminant dans la surface juste à l'extérieur de la périphérie de la couche superficielle 7 produite par voie anodique. La jonction p-n s'étend pour sa majeure partie sensiblement parallèlement à la surface supérieure du corps et a une profondeur d'environ 6 microns mesurée à partir de cette surface.

La couche superficielle 7 produite par voie anodique est alors éliminée par morsure et un autre traitement de morsure est effectué pour éliminer approximativement $0,5\text{ }\mu\text{m}$ de la surface du corps en tellurure de mercure/cadmium.

Une autre couche de photoréserve est maintenant appliquée sur la totalité de la surface du corps en tellurure de mercure/cadmium et est exposée partiellement, à l'aide d'un masque, puis éliminée partiellement de telle sorte qu'une bande longitudi-

nale de 375 μ m de largeur reste découverte, cette bande s'étendant le long d'un côté de l'élément. La partie découverte du corps comprend une petite partie de chaque zone anodisée des parties élémentaires. Une couche diélectrique, par exemple une couche de résine époxyde, est maintenant appliquée de manière à couvrir la partie de surface exposée, la résine étant appliquée afin de produire une couche d'une épaisseur comprise entre 3 et 4 μ m.

10 La Fig. 6 est une vue en plan du corps après l'application de la bande de résine époxyde 12 et la dissolution de la bande de photorésine.

Une autre couche de photorésine est ensuite appliquée sur toute la surface du corps 4 et du substrat 1 y compris le motif de contacts de sortie imprimé. La couche de réserve est exposée à l'aide d'un masque et, lors de la dissolution ultérieure des parties exposées, des ouvertures sont ainsi ménagées dans la couche de photorésine. Ces ouvertures comprennent des ouvertures de 40 μ m x 25 μ m qui s'étendent sur les régions de type n 9 et sous forme de bandes de 40 μ m de largeur partant de ces ouvertures au-dessus de la couche de résine époxyde et par-dessus les conducteurs 3. Une ouverture en forme de bande de 1 mm de largeur est présente, près de l'autre bord longitudinal de l'élément 4, dans la couche de photorésine et s'étend également par-dessus le bord du conducteur de sortie commun 2 de 0,55 mm. Une couche d'or de 0,5 μ m d'épaisseur est maintenant déposée par pulvérisation sur toute la surface. L'or déposé s'étend dans les ouvertures de la couche de photorésine en contact avec les diverses régions et couches exposées. L'or déposé sur la photorésine est éliminé par une technique de décollement, c'est-à-dire par dissolution de la photorésine restante. La Fig. 7 est une vue en plan

de l'ensemble après l'élimination de l'excès d'or.
Dix languettes d'or 15 s'étendent chacune à une
extrémité en contact avec une région superficielle
de type n 9 et à l'autre extrémité en contact avec
5 un conducteur de sortie 3. Une seule languette d'or
16 s'étend en contact avec la surface supérieure du
corps de type p 4 et en contact avec le conducteur
de sortie 2 commun. Les languettes 15 sont chacune
isolées d'une partie sous-jacente de la partie de
10 corps de type p par la présence de la couche de
résine époxyde 12.

Un détecteur photovoltaïque formé d'un
ensemble linéaire de dix éléments est ainsi formé
d'une manière simple. A titre de phase finale de
15 la fabrication, avant l'encapsulage de l'ensemble,
il peut être souhaitable d'attaquer légèrement par
morsure l'ensemble de la structure pour améliorer
les caractéristiques par élimination d'une mince
couche de quelques dizaines de nm de la surface du
20 dispositif.

On comprendra que de nombreuses modifica-
tions peuvent être apportées au traitement, en parti-
culier en ce qui concerne le procédé de mise en contact
après formation des jonctions p-n. Ainsi, dans une
25 telle modification, après l'opération de formation
de la jonction et l'élimination de la couche super-
ficielle anodique, une couche superficielle anodique
fraîche est prévue localement sur chaque zone sensible
mais dans les limites de chaque jonction p-n où la
30 jonction se termine dans la surface. On forme ainsi
une couche protectrice qui améliore les propriétés
du détecteur au moins dans une mesure telle que la
dégradation éventuelle des caractéristiques, lorsque
le dispositif est exposé à des températures allant
35 jusqu'à 70°C, puisse ne plus être apparente. Lorsqu'on
applique cette modification, la mise en contact ulté-

rieure des régions de type n s'effectue par l'intermédiaire d'ouvertures ménagées dans la couche anodique appliquée en dernier lieu.

5 Une autre modification sera décrite ci-après avec référence à la Fig. 9 dans laquelle la forme d'exécution décrite plus haut est modifiée pour
10 produire un ensemble linéaire d'éléments détecteurs photoconducteurs dans un corps commun. Le dispositif comprend un substrat en matière céramique 21 comportant un motif correspondant de conducteurs de sortie imprimés 22, 23. L'élément a les mêmes dimensions
15 extérieures que les zones des régions de type n 29, $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$. Pour chaque région de type n 29, le contact est assuré, sur ces côtés opposés, par des bandes 35 et 36, chacune de ces bandes s'étendant
20 sur la partie de corps de type p et en étant isolée par une couche d'époxyde 32. Les bandes 35 s'étendent en contact avec les conducteurs d'entrée 23 et les bandes 36 sont en contact avec le conducteur de sortie 22 commun.

On comprendra que de nombreuses autres modifications sont possibles sans sortir du cadre de l'invention. Par exemple, lorsqu'on produit la couche superficielle contenant l'espèce d'inversion du type
25 de conductivité par anodisation électrolytique, on peut utiliser d'autres solutions, par exemple de carbonate de sodium ainsi que de carbonates et bicarbonates de lithium et de potassium. A titre de variante à la production de la couche par anodisation, il est
30 possible de produire une forme d'oxyde naissant contenant un excès de l'espèce "dopante" par conversion chimique, par exemple à l'aide d'une solution oxydante telle que du peroxyde d'hydrogène. On constate que lorsqu'on traite des corps en tellure de mercure/
35 cadmium avec une telle solution et que l'on procède ensuite à un chauffage, on peut former des jonctions

p-n qui s'étendent en dessous de la couche d'oxyde superficielle produite.

Dans les formes d'exécution décrites, la conversion du type de conductivité concerne une région adjacente à la surface. Cependant, dans le cadre de l'invention, on peut utiliser ce procédé pour produire des régions enterrées dont le type de conductivité est opposé à celui de la matière environnante.

Une autre forme du procédé sera décrite ci-après à titre d'autre forme d'exécution qui est une variante du procédé décrit avec référence aux Fig. 3 à 8. Dans cette forme d'exécution, la composition de la matière de départ et la préparation de la tranche sont exactement les mêmes jusque et y compris l'opération de polissage et de morsure afin de produire une tranche de 200 μ m d'épaisseur. Le procédé diffère alors dans la mesure où cette tranche est chauffée dans une capsule scellée contenant en outre une quantité de mercure en excès. Le chauffage s'effectue à 250°C pendant 1 heure. Ceci produit, par introduction de mercure par diffusion, une couche superficielle de 10 microns de profondeur présentant des caractéristiques de type n à 77°K. La couche de type n est complètement éliminée d'une surface principale par polissage et environ 2 microns sont enlevés par morsure de la surface opposée. Le corps ayant la forme d'une tranche de type p (77°K) comportant une couche superficielle de type n (77°K) est alors traité comme la forme d'exécution décrite plus haut pour produire des parties de corps élémentaires des dimensions voulues, par exemple de 3 mm x 1 mm comme dans la forme d'exécution décrite plus haut mais présentant chacune une couche superficielle de type n d'environ 8 μ m d'épaisseur. Le procédé est alors en substance le même dans la mesure où le traitement

d'anodisation électrolytique est effectué de la même manière et sur des zones qui viennent en excès des zones sensibles finalement souhaitées afin de laisser de l'espace pour l'application d'une couche isolante appliquée ultérieurement, par exemple une résine époxyde, sur une face de la jonction à former ainsi que sur une zone de contact.

Après l'anodisation électrolytique, le masque de photoréserve utilisé pendant l'anodisation est éliminé et un chauffage est effectué à 180°C pendant 1 heure. Ceci entraîne la conversion des parties découvertes de la couche superficielle de type n pour revenir à la matière présentant des caractéristiques de type p. Le mercure précédemment incorporé par diffusion dans ces zones est extrait par diffusion dans cette opération de chauffage. Cependant, comme les parties de la couche superficielle de type n situées en dessous de la couche superficielle 7 produite par voie anodique restent du type n et conservent en substance la même profondeur, il semble que la dite couche superficielle 7 agisse premièrement comme un masque de sortie par diffusion s'opposant à une sortie du mercure par diffusion ainsi que comme source locale de mercure pour l'incorporation supplémentaire de mercure par diffusion. Cette dernière propriété est basée sur la supposition que sans une telle source de mercure localisée supplémentaire, la concentration du mercure précédemment incorporé par diffusion serait dispersée dans le corps lors du chauffage à une telle température, à savoir à 180°C pendant 1 heure.

REVENDEICATIONS:

1. Procédé pour fabriquer un dispositif détecteur de rayons infrarouges dans lequel au moins une partie d'une surface d'un corps en tellurure de mercure/cadmium est soumise à un traitement de conversion pour produire une couche superficielle sur ce corps, après quoi une opération de chauffage est exécutée, caractérisé en ce que la couche superficielle produite par le traitement de conversion comprend une quantité d'un élément dérivé de ce corps suffisante pour servir ultérieurement de source servant à réintroduire l'élément dans le corps, cet élément étant un constituant du corps et étant tel que, lorsqu'il est présent avec une concentration en excès dans la matière du corps, il produise les caractéristiques d'une matière de type n à la température de fonctionnement du dispositif détecteur, et la couche superficielle est chauffée dans la phase de chauffage à une température dépassant 100°C pour introduire une certaine quantité de l'élément à partir de la couche superficielle dans une région sous-jacente du corps de manière à former une jonction p-n dans ce corps.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la couche superficielle est produite sur du tellurure de mercure/cadmium qui présente, à la température de fonctionnement du dispositif, les caractéristiques d'une matière de type p et l'opération de chauffage a pour effet d'amener la région sous-jacente à acquérir les caractéristiques de la matière de type n à la température de fonctionnement du dispositif tandis que la partie adjacente du corps conserve les caractéristiques de type p pour former la jonction p-n dans le corps.
3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la couche superficielle est produite

sur du tellure de mercure/cadmium qui présente, à la température de fonctionnement du dispositif, les caractéristiques d'une matière de type n et l'opération de chauffage a pour résultat d'amener la région sous-jacente à conserver les caractéristiques du type n par suite de l'introduction de l'élément dans la couche superficielle tandis que la partie adjacente du corps est convertie par l'opération de chauffage en une matière présentant les caractéristiques de type p à la température de fonctionnement du dispositif, de manière à former la jonction p-n dans le corps.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'avant de produire la couche superficielle, on fait diffuser du mercure dans au moins une surface d'un corps en tellure de mercure/cadmium présentant, à la température de fonctionnement du dispositif, les caractéristiques d'une matière de type p de manière à former une partie du corps adjacente à la surface qui présente, à la température de fonctionnement du dispositif, les caractéristiques d'une matière de type n, la couche superficielle est produite sur la partie adjacente à la surface et l'opération de chauffage a pour effet de faire sortir du mercure par diffusion d'une partie exposée de la partie adjacente à la surface afin de convertir cette partie en une matière présentant les caractéristiques de type p à la température de fonctionnement du dispositif.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pendant l'opération de chauffage, la couche superficielle est présente localement sur une partie d'une surface principale du corps et la région sous-jacente présentant des caractéristiques de type n produites par l'introduction de l'élément n'est que localement contiguë à la surface principale de sorte que la

jonction p-n formée s'étend jusqu'à la surface principale de manière à se terminer au moins partiellement dans la surface principale.

5 6, Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pendant l'opération de chauffage, l'étendue de la couche superficielle sur une surface principale du corps est telle qu'au moins la majeure partie de la jonction p-n formée s'étend **sensiblement** parallèlement à la surface
10 principale et constitue la jonction p-n photosensible d'un élément détecteur de rayons infrarouges photovoltaïque du dispositif détecteur.

7. Procédé suivant l'ensemble des revendications
15 5 et 6, caractérisé en ce que, pendant l'opération de chauffage, la couche superficielle a la forme d'un ensemble de parties séparées sur la surface principale de sorte qu'un ensemble de régions d'îlots présentant les caractéristiques d'une matière de type n est formé dans une partie commune du corps
20 présentant les caractéristiques d'une matière de type p et, après l'opération de chauffage, chaque région de type n est pourvue d'une connexion conductrice et la partie du corps de type p est pourvue d'au moins une connexion conductrice commune.

25 8. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que, pendant l'opération de chauffage, la couche superficielle a la forme d'un ensemble de parties séparées sur la surface principale de sorte qu'un ensemble de régions d'îlots contiguës à la
30 surface présentant les caractéristiques d'une matière de type n est formé dans un corps commun présentant des caractéristiques d'une matière de type p, et, après l'opération de chauffage, chaque région de type n est pourvue d'une première et d'une seconde
35 connexion conductrice espacées pour former un élément détecteur de rayons infrarouges photoconducteur du

dispositif détecteur.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5, 7 ou 8, caractérisé en ce qu'après l'opération de chauffage, au moins une partie périphérique de la couche superficielle qui s'étend près de l'endroit où la jonction p-n se termine dans la surface principale, est éliminée.
10. Procédé suivant l'ensemble des revendications 5 et 6, caractérisé en ce qu'après l'opération de chauffage, au moins une partie périphérique de la couche superficielle qui s'étend près de l'endroit où la jonction p-n se termine dans la surface principale, est éliminée.
11. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'après l'opération de chauffage, la couche superficielle est éliminée et un traitement de morsure est effectué pour éliminer de la matière de la surface principale, au moins une partie de la surface principale limitée par la terminaison de la jonction p-n dans ladite surface étant anodisée par voie électrolytique.
12. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le traitement de conversion servant à produire la couche superficielle comportant l'élément comprend une anodisation électrolytique du tellure de mercure cadmium, après quoi le corps est chauffé à une température comprise entre 125 et 270° C pendant une période comprise entre 100 secondes et 40 heures pour former la jonction p-n.
13. Dispositif détecteur de rayons infrarouges fabriqué par un procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes.

PL 1/4

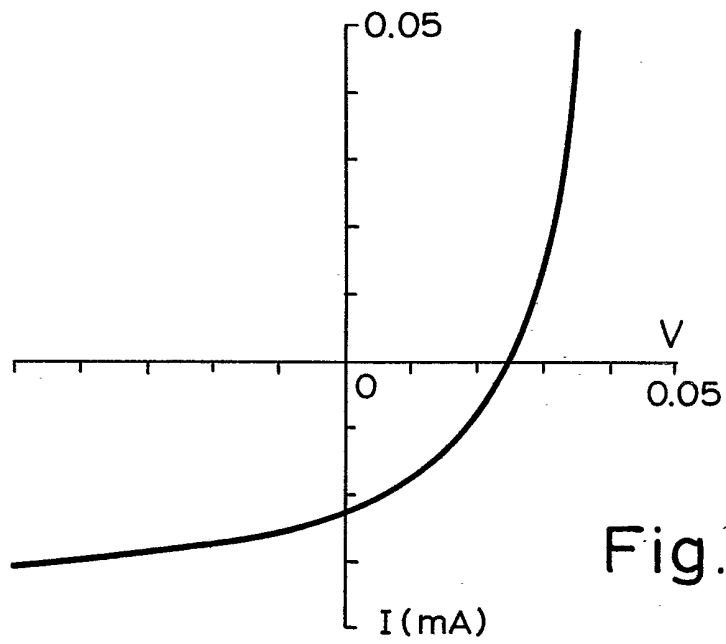


Fig. 1

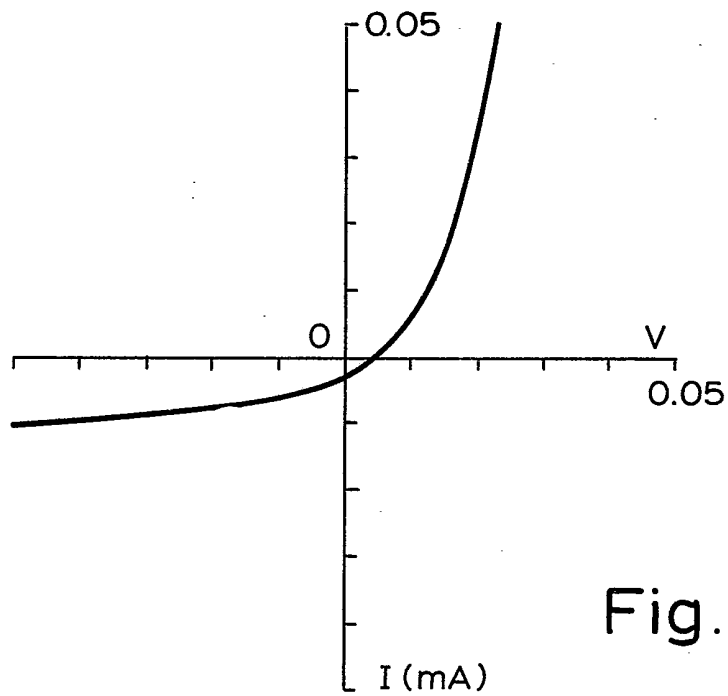


Fig. 2

PL 2/4

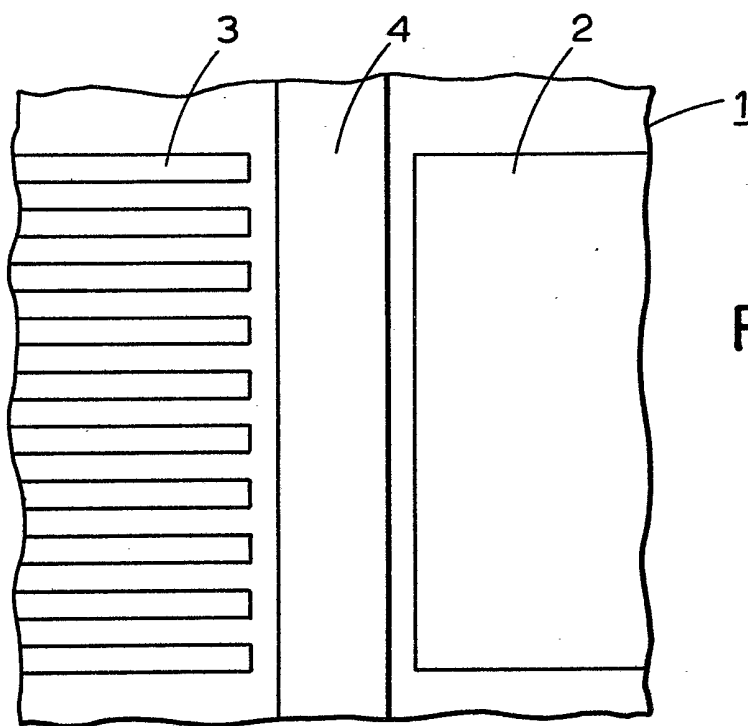


Fig. 3

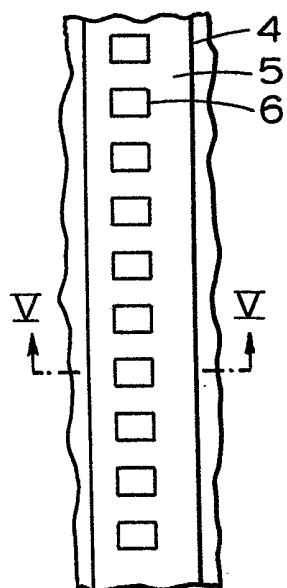


Fig. 4

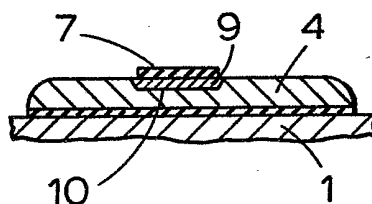


Fig. 5

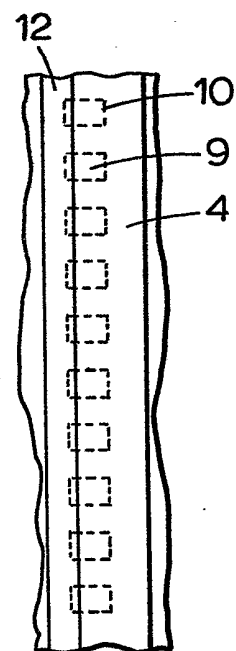


Fig. 6

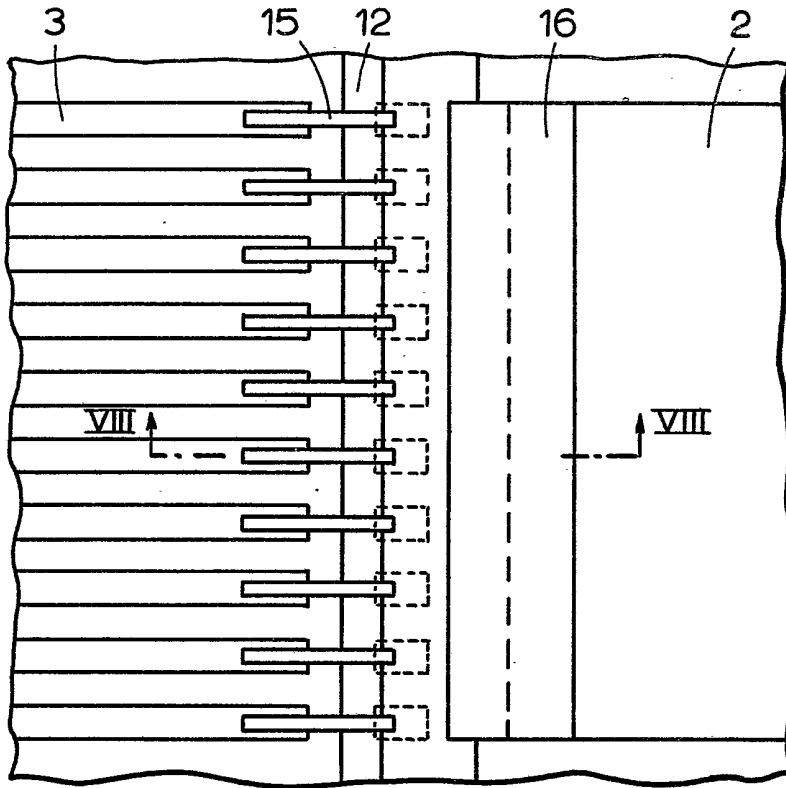


Fig. 7

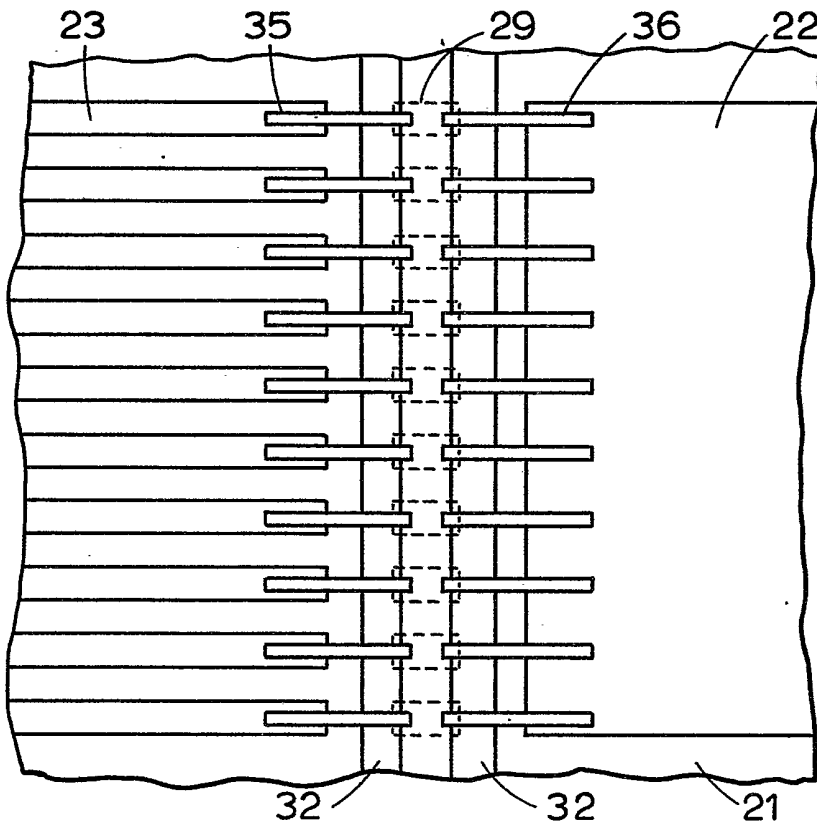


Fig. 9

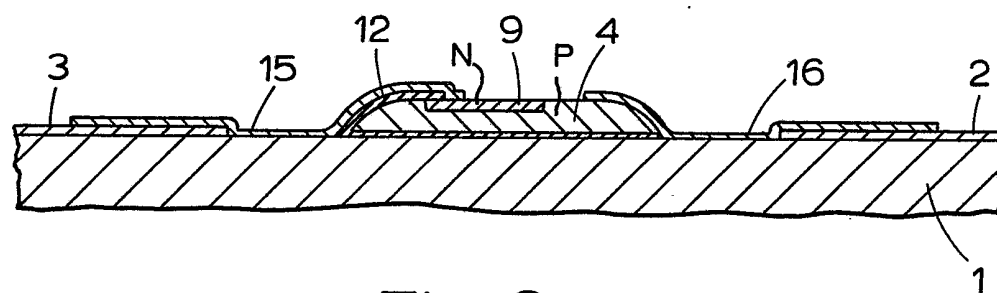


Fig.8