

KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE STRUCTURE PHOTODIODE ET STRUCTURE PHOTODIODE

Domaine technique

5

L'invention est relative à un procédé de fabrication d'une structure photodiode et plus généralement à un dispositif optoélectronique.

Technique antérieure

10

Il est connu de réaliser des photodétecteurs dans de multiples domaines techniques qui fournissent un signal électrique représentatif d'une scène observée. Il existe notamment des photodétecteurs qui sont configurés pour capter spécifiquement un signal infrarouge dont une utilisation peut être trouvée dans les dispositifs de vision nocturne ou dans de nombreux autres domaines d'activité où une partie importante du signal à étudier se trouve dans le spectre infrarouge.

15

Il est, par exemple, connu de réaliser des détecteurs infrarouges dans des matériaux semiconducteurs qui sont des alliages de HgCdTe ou MCT pour Mercury Cadmium Telluride. Ces matériaux sont particulièrement intéressants car ils possèdent un gap direct associé à une valeur d'énergie de bande interdite importante et modulable en fonction de la composition en Cadmium. Ces matériaux sont réalisés par épitaxie à partir d'un substrat qui sert de support et qui est généralement transparent dans la gamme de longueur d'onde étudiée.

20

25

Il est particulièrement intéressant d'utiliser des photodétecteurs sous la forme de photodiodes et plus particulièrement sous la forme d'une jonction pn ou pin. Le rayonnement électromagnétique qui traverse la photodiode avec une énergie supérieure à la valeur de bande interdite est captée et transformée en une paire électron-trou. Les charges électriques sont captées pour être traitées comme un signal représentatif de la scène observée.

30

Différentes architectures de photodiodes sont utilisées pour capter du rayonnement infrarouge et les multiples différences qui existent entre ces architectures cherchent à en améliorer le fonctionnement, par exemple le rapport signal sur bruit.

- 5 Une configuration de photodiode est présentée dans le document US 2014/0217540 qui décrit un empilement comportant successivement depuis le substrat, une couche tampon de passivation d'un premier type de conductivité, une couche active du premier type de conductivité ou non-dopée, une couche de couverture, une seconde couche de passivation et une couche de jonction du
- 10 second type de conductivité pour former une jonction pn avec la couche active et la seconde couche de passivation.

- Le document US 4,376,663 décrit la formation d'une couche en HgCdTe par épitaxie en phase liquide sur un substrat en CdTe. Le substrat peut être non-dopé
- 15 pour former une couche en HgCdTe dopée de type p ou le substrat peut être dopé en indium afin de former une couche en HgCdTe dopée de type n par diffusion des atomes d'indium lors de la croissance par épitaxie. Il est également possible de former la couche en HgCdTe dopée de type n par diffusion d'une atmosphère gazeuse. La couche de HgCdTe possède une épaisseur comprise entre 20 et 30
- 20 micromètres voire égale à 40 micromètres. Une couche en CdTe est déposée par épitaxie sur la couche en HgCdTe et possède une épaisseur comprise entre 5 et 10 micromètres.

- La publication de Martyniuk et al (« Utmost response time of long-wave HgCdTe
- 25 photodetectors operating under zero voltage condition») divulgue un détecteur infrarouge formé par plusieurs couches en HgCdTe pour définir une structure de type npn dont la couche absorbante centrale est dopée de type p+ avec une concentration en accepteurs électriques égale à 10^{17} cm^{-3} . La structure possède un gradient de concentration en cadmium décroissant entre la couche recevant le
- 30 rayonnement incident ($X_{\text{Cd}}=0,25$) et la couche absorbante ($X_{\text{Cd}}=0,19$) ainsi qu'un gradient de concentration en cadmium décroissant à partir de l'autre extrémité de la couche absorbante en direction de la couche de contact. La couche de contact

possède une conductivité opposée à celle de la couche absorbante et est formée par un gradient de concentration croissant pour revenir à la concentration en cadmium de la couche absorbante. Le photodétecteur possède une couche absorbante fortement dopée afin de pouvoir fonctionner à haute fréquence.

5

Objet de l'invention

L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une structure photodiode qui est facile à réaliser tout en assurant une meilleure canalisation des porteurs photogénérés.

10

On tend vers cet objet au moyen d'un procédé de fabrication d'une structure photodiode comportant successivement :

- fournir un substrat possédant au moins une couche supérieure réalisée en

15

- CdZnTe ou CdTe et possédant une première concentration d'un premier dopant électrique d'un premier type de conductivité et une première concentration en cadmium, la couche supérieure étant du premier type de conductivité,

- faire croître une première couche en HgCdTe ou un de ses dérivés au moins quaternaires depuis la couche supérieure, par épitaxie en phase liquide en utilisant

20

- un unique bain contenant les précurseurs de la première couche dont le cadmium et éventuellement au moins un dopant électrique, le bain possédant une deuxième concentration en cadmium inférieure à la première concentration en cadmium et éventuellement une deuxième concentration en dopant électrique inférieure à la première concentration en premier dopant électrique, le au moins un dopant

25

- électrique étant choisi parmi le premier dopant électrique et/ou un second dopant électrique, l'épitaxie en phase liquide étant effectuée à une température réalisant la diffusion d'une partie des atomes de cadmium et du premier dopant électrique depuis la couche supérieure vers la première couche pour former un premier gradient de concentration en cadmium continument décroissant depuis l'interface

30

- entre la couche supérieure et la première couche en s'éloignant de l'interface, la valeur minimale de concentration atomique en cadmium dans le premier gradient de concentration étant comprise entre 10% et 25% atomique, et pour former un

deuxième gradient de concentration du au moins un dopant électrique dans la première couche, le deuxième gradient de concentration étant décroissants, la première couche étant du premier type de conductivité, l'épaisseur de la première couche étant inférieure à 6 microns,

- 5 - former au moins une couche de jonction en second matériau semiconducteur dopé d'un second type de conductivité pour réaliser une jonction pn ou pin avec la première couche, le premier gradient de concentration en cadmium et le deuxième gradient de concentration en premier dopant électrique étant conservés dans la première couche après formation de la couche de jonction.

10

Dans un développement, l'épaisseur de la première couche est supérieure ou égale à 3 microns et préférentiellement inférieure ou égale à 5 microns, après formation de la deuxième couche.

- 15 Dans un mode de réalisation particulier, le premier gradient de concentration s'étend, dans la première couche, jusqu'à ce que la concentration en cadmium soit constante sur une distance comprise entre 500nm et 1,5 microns à partir de l'interface.

- 20 De manière avantageuse, la différence de concentration en cadmium dans le premier gradient de concentration est au moins égale à 10% atomique et préférentiellement au moins égale à 25% atomique.

- 25 Il est avantageux de prévoir que le deuxième gradient de concentration s'étend, dans la première couche, sur une distance comprise entre 500 nm et 1,5 microns à partir de l'interface et jusqu'à ce que la concentration en premier dopant électrique soit inférieure à $2 \cdot 10^{15}$ at/cm³.

- 30 Il est encore intéressant de prévoir que la concentration en premier dopant dans la couche supérieure soit comprise entre $5 \cdot 10^{15}$ et $1 \cdot 10^{19}$ at/cm³ avant l'étape de dépôt par épitaxie en phase liquide.

Dans un mode de réalisation privilégié, le gradient de concentration en premier dopant électrique dans la première couche décroît depuis une concentration supérieure à $5 \cdot 10^{18}$ at/cm³ jusqu'à une concentration inférieure à $2 \cdot 10^{15}$ at/cm³.

- 5 Avantageusement, l'épaisseur totale de la première couche et de la couche de jonction est inférieure à 6 microns, de préférence inférieure à 5 microns.

Dans une configuration particulière, le substrat est au moins partiellement ou totalement retiré après la formation d'un contact électriquement conducteur sur la
10 deuxième couche.

Préférentiellement, le premier dopant électrique est l'iode et le deuxième gradient de concentration en iode est continument décroissant depuis l'interface entre la couche supérieure et la première couche en s'éloignant de l'interface.

15

L'invention a également pour objet une structure photodiode qui est plus performante que les configurations de l'art antérieur en assurant une meilleure maîtrise de la canalisation des porteurs de charges photogénérés.

- 20 La structure photodiode comporte successivement :
- une première couche en HgCdTe ou un de ses dérivés au moins quaternaires, la première couche comportant un premier gradient de concentration en cadmium continument décroissant depuis l'interface entre la couche supérieure et la première couche en s'éloignant de l'interface, la valeur minimale de concentration
 - 25 atomique en cadmium dans le premier gradient de concentration étant comprise entre 10% et 25% atomique, un deuxième gradient de concentration d'au moins un dopant électrique dans la première couche, le deuxième gradient de concentration étant décroissants, la première couche étant du premier type de conductivité, l'épaisseur de la première couche étant inférieure à 6 microns,
 - 30 - une deuxième couche en HgCdTe ou un de ses dérivés au moins quaternaires, la deuxième couche étant une couche d'un second type de conductivité opposé au premier type de conductivité, les première et deuxième couches formant une

jonction assurant la transformation d'un signal électromagnétique en paires électrons-trous, la deuxième couche possédant au moins la même composition en Hg, Cd et Te que la première couche à l'interface entre la première couche et la deuxième couche.

5

Description sommaire des dessins

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation et de mise en œuvre de l'invention
10 donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 représente, de manière schématique, en coupe, une première étape d'un procédé de fabrication d'une structure photodiode selon l'invention ;
- la figure 2 représente, de manière schématique, en coupe, une deuxième étape
15 d'un procédé de fabrication d'une structure photodiode selon l'invention ;
- la figure 3 représente, de manière schématique, en coupe, une troisième étape d'un procédé de fabrication d'une structure photodiode selon l'invention.

Description des modes de réalisation

20

Pour la détection d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine infrarouge, il est préférable d'utiliser une photodiode qui est une diode PN ou une diode PIN pour transformer le signal électromagnétique capté en un signal électrique. La photodiode possède une jonction formée par une couche dont la conductivité est
25 de type n et une couche dont la conductivité est de type p.

La diode PN est formée par une première couche en matériau semiconducteur dopée de type n et une seconde couche en matériau semiconducteur dopée de type p. Les deux couches en matériau semiconducteur sont en contact direct et
30 définissent une interface.

La diode PIN est formée par une première couche en matériau semiconducteur dopée de type n, une seconde couche en matériau semiconducteur dopée de type p, une troisième couche en matériau semiconducteur non-intentionnellement dopée ou qui possède un dopage extrinsèque proche de la valeur du dopage de la
5 couche en matériau semiconducteur non-intentionnellement dopée. La troisième couche sépare et possède une interface avec respectivement la première couche et la deuxième couche en matériaux semiconducteurs et dopées de type n ou p.

D'autres structures plus complexes avec une ou plusieurs couches de passivation
10 dopées ou non dopées peuvent être utilisées et introduites entre la première couche en matériau semiconducteur dopée de type n et la seconde couche en matériau semiconducteur dopée de type p dans la mesure où ces deux couches forment une jonction. La formation d'une jonction assure la création d'une zone de déplétion dans la photodiode. La zone de déplétion s'étend en partie dans la
15 couche dopée de type p et dans la couche dopée de type n. Contrairement à la structure divulguée par Martyniuk, le photodétecteur ne possède qu'une seule jonction PN ou PIN. En d'autres termes, le photodétecteur n'est pas une structure npn ou pnp. Le photodétecteur est structurellement différent et son mode de collection des porteurs de charge est différent ce qui veut dire que le mode de
20 fonctionnement du photodétecteur est différent.

Pour capter un rayonnement infrarouge, il est possible d'utiliser une photodiode dans un matériau semiconducteur à faible valeur de bande interdite dans le domaine de l'infrarouge, par exemple un matériau dont la composition générale est
25 représentée par la formule HgCdTe . La valeur de la bande interdite évolue en fonction de la composition de l'alliage ce qui permet de moduler la gamme de longueur d'onde captée par la diode. Pour un alliage à base de HgCdTe , la valeur de la bande interdite évolue avec la concentration en cadmium et avec la concentration en mercure. Une couche en matériau de type HgCdTe est une
30 couche dont les constituants principaux sont Hg, Cd et Te. La composition précise en chacun des constituants n'est pas définie sauf indication contraire.

Afin de réaliser une photodiode performante et, de préférence, une multitude de photodiodes performantes, il est avantageux de former la photodiode sur un substrat et plus particulièrement de former au moins une couche active de la photodiode par une étape d'épitaxie en phase liquide.

5

Dans une configuration particulière, une première couche de matériau semiconducteur dopée de type n est formée sur un substrat avant de former une deuxième couche dopée de type p. Dans une autre configuration, une première couche dopée de type p est formée sur le substrat avant de former une deuxième

10

couche dopée de type n.

Pour obtenir une bonne canalisation des porteurs de charge photogénérés, il est avantageux de former une photodiode dans laquelle il existe un gradient de dopage électrique à l'intérieur de la première couche en matériau semiconducteur de type n et/ou à l'intérieur de la première couche en matériau semiconducteur de type p. Il en est avantageusement de même dans la deuxième couche en matériau semiconducteur. Cependant, comme le niveau du dopage électrique a une influence sur la détection optique et sur les performances électro-optiques (notamment le courant d'obscurité), il est avantageux de prévoir que le gradient de dopage électrique soit associé à un gradient de largeur de bande interdite de sorte que les zones les plus dopées électriquement soient moins actives électro-optiquement.

15

20

25

30

Lorsque la couche en matériau semiconducteur dopé de type n est formée sur un substrat avant la couche en matériau semiconducteur dopé de type p, il est avantageux que la concentration en dopants électriquement actifs de type n soit décroissante depuis le substrat jusqu'à la couche en matériau semiconducteur de type p. La largeur de la bande interdite dans la couche en matériau semiconducteur dopé de type n est également décroissante depuis l'interface avec le substrat jusqu'à la couche en matériau semiconducteur de type p.

Lorsque la couche en matériau semiconducteur dopé de type p est formée sur un substrat avant la couche en matériau semiconducteur dopé de type n, il est avantageux que la concentration en dopants électriquement actifs de type p soit décroissante depuis le substrat jusqu'à la couche en matériau semiconducteur de type n. La largeur de la bande interdite dans la couche en matériau semiconducteur dopé de type p est également décroissante depuis l'interface avec le substrat.

Il est particulièrement avantageux que la concentration en dopant de type n ou p soit continument décroissante ou possède éventuellement un ou plusieurs paliers dans la concentration en dopants de type n ou p. Dans un mode de réalisation avantageux, la concentration en dopants électriques de type n ou p diminue strictement depuis l'interface avec le substrat avant de devenir constante ou sensiblement constante dans la portion adjacente de la couche dopée de type p ou n pour former la jonction pn ou pin.

La réalisation d'un tel gradient de concentration au moyen d'une opération d'épitaxie en phase liquide est particulièrement complexe car il est nécessaire de prévoir plusieurs bains de croissance qui possèdent des concentrations différentes en dopant ainsi que des concentrations différentes des constituants principaux. Les bains se succèdent pour former des couches successives ayant des compositions différentes formant le gradient. Par ailleurs, pour faciliter la formation d'une interface ayant une bonne qualité cristallographique, il est courant de faire fondre une partie de la couche supérieure du substrat. La réalisation, à haute température, de couches successives se traduit par une dissolution totale ou partielle des couches réalisées précédemment de sorte que le profil de concentration final s'écarte notablement du profil initialement recherché. Cet inconvénient limite l'intérêt d'une succession d'épitaxies réalisée en phase liquide et utilisant plusieurs bains successifs. Le problème peut être d'autant plus critique que le gradient est réalisé sur une épaisseur faible.

La croissance d'une couche en HgCdTe sur un substrat en CdTe par épitaxie en phase liquide est connue. Il est possible de citer l'enseignement du document US

4376663 qui présente la croissance par épitaxie en phase liquide d'une couche en HgCdTe sur un substrat en CdTe puis la croissance d'une couche en CdTe sur la couche en HgCdTe.

- 5 Afin de faciliter la réalisation du gradient de dopage électrique de type n ou p, il est proposé d'utiliser des phénomènes de diffusion des atomes du substrat lors d'une étape d'épitaxie en phase liquide. Les atomes sont soumis au même budget thermique durant l'étape d'épitaxie en phase liquide ce qui permet de mieux corréler les profils de dopage des constituants dans les alliages à base de HgCdTe
- 10 et le profil d'un dopant électrique de type n ou de type p depuis l'interface avec le substrat. De manière préférentielle, l'épitaxie en phase liquide est réalisée avec une sursaturation de Tellure afin de former une couche riche en Tellure.

- Comme illustré à la figure 1, un substrat 1 est fourni qui possède au moins une
- 15 couche supérieure 2 formée dans un premier matériau semiconducteur. La couche supérieure 2 en premier matériau semiconducteur est choisie parmi CdTe et CdZnTe. L'épaisseur de la couche supérieure 2 est avantageusement supérieure à 500nm et plus préférentiellement inférieure à 2 microns lorsqu'elle est différente du substrat. Le premier matériau semiconducteur possède une première
- 20 concentration en cadmium. Dans une configuration avantageuse, le cadmium représente au moins 30% atomique de la couche supérieure 2, plus avantageusement au moins 40% atomique et encore plus avantageusement au moins 45% atomique dans un matériau de type CdZnTe. Préférentiellement, le matériau de type CdZnTe possède une teneur en Tellure égale 50% atomique, une
- 25 teneur en Cadmium supérieure ou égale à 45% et une teneur en Zinc inférieure ou égale à 5%.

- La couche supérieure 2 possède un premier dopant électrique. Le premier dopant électrique peut être un dopant de type n par exemple le chlore, l'iode et l'indium ou
- 30 de type p par exemple le lithium, le sodium, le potassium, le cuivre, l'argent et l'or. La couche supérieure 2 peut posséder un seul dopant électrique de type n ou de type p ou plusieurs dopants électriques différents afin de profiter de vitesses de

diffusion différentes. Lorsque la couche supérieure 2 participe à la circulation d'un courant électrique dans la diode finalisée, le premier dopant électrique est un dopant électriquement actif de la couche supérieure 2 et au moins une partie du premier dopant électrique se trouve en position substitutionnelle.

5

Avant l'étape d'épitaxie en phase liquide, l'introduction du premier dopant électrique dans la couche supérieure 2 peut être réalisée par une étape d'implantation avantageusement suivie d'un recuit de recristallisation de la surface du substrat 1 pour favoriser la formation d'un germe de bonne qualité cristallographique pour la
10 croissance, par la suite, d'une première couche 3 monocristalline de bonne qualité. Le recuit de recristallisation est avantageusement réalisé à une température supérieure ou égale à 400°C. Il est également possible de réaliser le dopage de la première couche 2 au moyen d'un recuit du substrat 1 avec une atmosphère qui contient un précurseur du premier dopant électrique. Il est encore possible de doper
15 la couche supérieure 2 lors de la formation, par exemple par cristallogenèse et plus particulièrement lors du tirage d'un lingot découpé par la suite pour former le substrat 1.

Durant l'étape de formation de la première couche 3 par épitaxie en phase liquide,
20 une partie de la teneur en cadmium et en premier dopant électrique va migrer depuis la couche supérieure 2 vers une première couche 3. La première couche 3 est réalisée dans un matériau semiconducteur qui est un alliage ternaire ou au moins ternaire, par exemple quaternaire et dont le cadmium est un des constituants principaux.

25

Dans un mode de réalisation, la couche supérieure 2 correspond à une zone supérieure du substrat 1, c'est-à-dire que la couche supérieure 2 est formée dans le même matériau semiconducteur que le substrat 1 et avec la même concentration en cadmium. Dans une alternative de réalisation, la couche supérieure 2 possède
30 une concentration en cadmium qui est supérieure à celle du substrat 1 ou éventuellement inférieure à celle du substrat 1 pour mieux maîtriser le profil du cadmium dans la première couche 3 durant l'épitaxie. Il est également possible de

prévoir que la concentration en premier dopant électrique soit identique entre le substrat et la couche supérieure 2.

Comme illustré à la figure 2, on fait croître, par épitaxie en phase liquide, une première couche 3 en deuxième matériau semiconducteur depuis la couche supérieure 2 en premier matériau semiconducteur. La première couche 3 possède une interface avec la couche supérieure 2. L'épaisseur de la première couche 3 est préférentiellement supérieure à 500nm et avantageusement inférieure à 6 microns. Encore plus préférentiellement, l'épaisseur est supérieure à 1 microns et
10 avantageusement inférieure ou égale à 6 microns voire 5 microns. L'épaisseur de la première couche 3 est préférentiellement supérieure à 3 microns de sorte que la structure finale possède une zone absorbante s'étendant sur au moins 2 microns

Le deuxième matériau semiconducteur est un alliage qui comporte au moins Hg, Cd et Te. Le matériau semiconducteur formé est monocristallin et peut être
15 représenté par la formule $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ou plus généralement HgCdTe . Le deuxième matériau semiconducteur peut être un dérivé au moins quaternaire de HgCdTe , par exemple $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Zn}_y\text{Te}$, $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ ou $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}_{1-z}\text{Se}_z$. D'une manière générale, le deuxième matériau semiconducteur est un matériau dont la valeur de
20 l'énergie de bande interdite varie au moins selon la concentration en cadmium. Le premier matériau semiconducteur est différent du deuxième matériau semiconducteur tout en autorisant une adaptation du paramètre de maille pour réaliser la croissance monocristalline de la première couche 3 depuis la surface de la couche supérieure 2.

25

L'étape d'épitaxie en phase liquide utilise un unique bain contenant tous les éléments qui servent à former le deuxième matériau semiconducteur avec Hg, Cd, Te et éventuellement Zn, Mn et Se ou d'autres matériaux nécessaires. Le bain peut également contenir au moins un dopant électrique de manière à doper
30 électriquement la première couche 3 en deuxième matériau semiconducteur. Le au moins un dopant électrique peut être le premier dopant électrique et/ou un second

dopant électrique du même type de conductivité. Le bain n'est pas modifié en cours de croissance, par exemple aucun constituant n'est ajouté.

Le matériau formant la première couche 3 est choisi de manière à autoriser la formation d'une première couche 3 en premier matériau semiconducteur monocristalline par épitaxie en phase liquide. Le bain possède une concentration en cadmium qui est plus faible que la concentration en cadmium de la couche supérieure 2. Si le bain possède un dopant électrique, sa concentration est inférieure à la concentration en premier dopant électrique dans la couche supérieure 2.

Lors de la croissance par épitaxie en phase liquide, le au moins un dopant électrique et le cadmium diffusent depuis la couche supérieure 2 vers la première couche 3 en deuxième matériau semiconducteur.

15

La croissance à partir de la couche supérieure 2 génère un gradient de concentration en cadmium depuis l'interface avec la couche supérieure 2 ce qui génère un gradient de largeur de bande interdite qui est décroissant dans la première couche 3 depuis l'interface avec la couche supérieure 2, en s'éloignant de l'interface. La concentration minimale en cadmium dans la première couche 3, c'est-à-dire la partie basse du gradient et/ou la partie constante, est comprise entre 10% et 25% atomique pour avoir une bonne absorption du rayonnement infrarouge recherché. Il est également préférable que le gradient en cadmium représente une différence de concentration au moins égale à 10% atomique voire au moins égale à 25% atomique pour bien dissocier les comportements électro-optiques.

25

Au fur et à mesure de la croissance, le cadmium présent dans la couche supérieure 2 a de plus en plus de difficulté à se déplacer car il doit diffuser sur une distance plus importante et il est consommé. Il se crée un équilibre entre le cadmium présent dans le bain et le cadmium issu de la couche supérieure 2. La concentration en cadmium sur le front de croissance de la première couche 3 diminue jusqu'à ce que la concentration en cadmium finisse par atteindre la valeur définie par le bain et la

30

concentration en cadmium devient constante ou quasi-constante, par exemple avec un gradient inférieur à 1%. On entend par concentration constante en cadmium une concentration dont la variation est inférieure à 1% atomique sur 50nm.

5

Les conditions de croissance de la première couche 3 sont préférentiellement choisies pour former une première couche 3 qui possède une concentration constante en cadmium sur au moins 100nm, avantageusement sur au moins 500nm voire 1 micron ou 2 microns. Il est également avantageux que la
10 concentration constante en cadmium soit située à distance comprise entre 500nm et 1,5 microns à partir de l'interface.

Simultanément, un gradient de concentration en dopant électrique se forme dans la première couche 3. Le dopant électrique se trouve majoritairement ou quasi-
15 exclusivement en position substitutionnelle. Le gradient de concentration en dopant électrique n'est pas lié à une modification des constituants dans le bain de croissance mais à l'évolution de l'incorporation/diffusion du premier dopant électrique dans la maille cristalline depuis la couche supérieure 2, et éventuellement depuis le bain ainsi qu'à l'incorporation d'un éventuellement
20 deuxième dopant électrique. Préférentiellement, le gradient de concentration en dopant électrique s'étend sur au moins 500nm encore plus préférentiellement entre 500nm et 1,5 microns. Il est également préférable que le gradient s'étende jusqu'à ce que la concentration en premier dopant électrique soit inférieure à $2 \cdot 10^{15}$ at/cm³.

25 Dans un cas de figure, le dopant électrique est de l'indium, la concentration en dopant électrique est décroissante depuis l'interface entre la couche supérieure 2 et la première couche 3. Dans un autre cas de figure, le dopant électrique est de l'iode, un pic de premier dopant électrique est présent à l'interface ou très proche de l'interface de sorte qu'il peut exister une légère augmentation de la concentration
30 puis une décroissance sur le reste de la première couche 3.

Dans un mode de réalisation préférentiel, la concentration en dopant électrique dans le bain est nulle. De manière avantageuse, les conditions de croissance sont choisies pour que la concentration en premier dopant électrique dans le bain définisse la concentration minimale recherchée dans la première couche 3, par exemple une concentration inférieure ou égale à $2 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$. Lors de la croissance de la première couche 3, la concentration en dopant électrique est décroissante puis peut être constante à la valeur définie par le bain. On entend par concentration constante en dopant électrique une concentration dont la variation relative est inférieure à 10% sur 50nm.

10

Avantageusement, la croissance de la première couche 3 est réalisée jusqu'à ce que la première couche 3 présente au moins une concentration en cadmium constante sur au moins 500nm et une concentration en dopant électrique qui varie de moins de 10% sur au moins 50nm. Si le bain est dépourvu de premier dopant électrique, la croissance est préférentiellement réalisée jusqu'à ce que la première couche 3 soit non-intentionnellement-dopée et que la concentration en cadmium soit constante. De préférence, la première couche 3 est réalisée jusqu'à ce que la première couche 3 présente au moins une concentration en cadmium constante sur au moins 2 microns.

20

La température de l'étape d'épitaxie en phase liquide est supérieure à une température seuil qui assure la diffusion du cadmium et du premier dopant électrique. Le budget thermique (couple temps, température) de l'étape d'épitaxie en phase liquide est inférieure à un budget thermique seuil qui réalise l'homogénéisation du cadmium et/ou du premier dopant électrique sur l'épaisseur de la première couche 3. Si la température est trop faible, le cadmium et le premier dopant ne peuvent pas diffuser et former le profil décroissant recherché. Au contraire, si le budget thermique est trop fort, le cadmium et/ou le premier dopant électrique diffusent trop et la concentration devient homogène sur l'épaisseur de première couche déposée 3. La température de l'épitaxie en phase liquide qui peut être comprise entre 400°C et 500°C.

30

- Dans un domaine technique différent, il est connu du document US 5861321 de faire croître par épitaxie en phase liquide une couche en HgCdTe sur un substrat en CdTe ou CdZnTe. L'épaisseur de la couche en HgCdTe est d'au moins 30 microns. Le substrat est dopé de type n ou p et la couche en HgCdTe est formée non dopée. Un recuit est ensuite réalisé de manière à former un dopage homogène dans la couche en HgCdTe. Dans un autre mode de réalisation, le substrat est dopé à partir des dopants présents dans le substrat. Le recuit d'homogénéisation est réalisé durant la croissance.
- 5
- 10 L'étape de croissance de la première couche 3 par épitaxie en phase liquide est configurée pour que l'épaisseur de la première couche 3 soit avantageusement inférieure à 5 microns, de préférence inférieure à 4 microns. L'étape de croissance de la première couche 3 par épitaxie en phase liquide est configurée pour que l'épaisseur de la première couche 3 soit avantageusement supérieure à 1 microns,
- 15 de préférence supérieure à 2 microns. En formant une première couche 3 d'épaisseur réduite, le budget thermique lors de la croissance est réduit ce qui limite les phénomènes de diffusion qui tendent vers l'homogénéisation des concentrations.
- 20 Il est particulièrement avantageux de former une première couche 3 dans laquelle l'étendu du gradient en cadmium est inférieure à 2 microns voire 1,5 microns, l'étendu du gradient dans la première couche 3 est mesurée depuis l'interface avec la couche supérieure jusqu'à la portion où la concentration en premier élément devient constante.
- 25
- De manière avantageuse, l'étendu du gradient en cadmium est inférieure à 1,5 microns et encore plus préférentiellement inférieure à 1 micron. Il est particulièrement avantageux de former une première couche 3 dans laquelle l'étendu du gradient en cadmium est supérieure à 100nm et préférentiellement
- 30 supérieure à 500nm.

Dans un mode de réalisation avantageux, la première couche 3 possède une concentration minimale en cadmium, c'est-à-dire la partie la moins riche du premier gradient, qui est au moins égale à 10% atomique, et préférentiellement inférieure ou égale à 30% atomique voire 20% atomique.

5

Comme le premier dopant électrique et le cadmium s'introduisent dans la première couche 3 par diffusion, il est possible d'avoir des profils de dopages similaires et bien maîtrisés pour le cadmium et le premier dopant électrique. Par similaires, on entend que les formes des profils sont proches tout en correspondant à des niveaux de concentration très différents lorsque l'on observe leurs profils de concentration dans une échelle semi-logarithmique. Les étendus du premier gradient de concentration et du deuxième gradient de concentration sont préférentiellement identiques ou présentent une différence inférieure à 1 micron voire inférieure à 500nm sur l'épaisseur.

10

15

De manière avantageuse, avant l'étape d'épitaxie en phase liquide, la couche supérieure 2 possède une concentration en premier dopant électrique supérieure ou égale à $5 \cdot 10^{16}$ at/cm³, avantageusement supérieure ou égale à $5 \cdot 10^{17}$ at/cm³, voire supérieure à $5 \cdot 10^{18}$ at/cm³ ou $1 \cdot 10^{19}$ at/cm³. La concentration est préférentiellement comprise entre $5 \cdot 10^{15}$ et $1 \cdot 10^{19}$ at/cm³.

20

Il est particulièrement avantageux de choisir une concentration en premier dopant électrique dans la couche supérieure 2, par exemple en indium ou en iode, qui assure une incorporation de dopant électriquement actif au moins égale à $5 \cdot 10^{18}$ at/cm³ dans la première couche 3 et préférentiellement au moins égale à $1 \cdot 10^{19}$ at/cm³.

25

De manière privilégiée, le second gradient de concentration en dopant électrique présente un rapport de concentration au moins égal à 10, ou au moins égal à 50, ou au moins égal à 100 voire 1000 entre sa concentration la plus élevée et sa concentration la plus faible. Un tel profil est obtenu en une seule opération d'épitaxie en phase liquide avec un seul bain.

30

La concentration en premier dopant électrique dans la couche supérieure 2, de dopants dans le bain liquide et les conditions opératoires de l'étape d'épitaxie en phase liquide définissent le profil de dopage dans la première couche 3.

5

Il est avantageux de choisir des conditions opératoires de croissance pour lesquelles la première couche 3 atteint une concentration constante en cadmium avant d'atteindre une concentration constante en dopant électrique. La concentration minimale en premier dopant électrique n'est présente que dans la
10 portion de la première couche 3 à teneur constante ou quasi-constante en cadmium et est préférentiellement comprise entre $5 \cdot 10^{13}$ at/cm³ et $2 \cdot 10^{15}$ at/cm³.

Dans le bain de croissance, il est particulièrement avantageux de choisir une concentration qui assure une incorporation de dopants électriquement actifs, de
15 type n ou p, inférieure à $5 \cdot 10^{15}$ at/cm³ dans la portion constante ou quasi constante de la première couche 3, préférentiellement inférieure à $2 \cdot 10^{15}$ at/cm³ et encore plus préférentiellement inférieure à $5 \cdot 10^{14}$ at/cm³.

De manière préférentielle, la première couche 3 comporte une concentration en
20 dopant électriquement actif avec un gradient de concentration qui décroît strictement depuis une concentration en premier dopant au moins égale à $1 \cdot 10^{18}$ ou $5 \cdot 10^{18}$ at/cm³ jusqu'à une concentration inférieure à $2 \cdot 10^{15}$ at/cm³, préférentiellement, d'une valeur au moins égale à $4 \cdot 10^{18}$ at/cm³ jusqu'à une valeur inférieure à $8 \cdot 10^{14}$ at/cm³. L'utilisation d'un gradient de dopage qui atteint un
25 dopage faible dans la zone absorbante voire qui tend vers un niveau correspond à la déplétion dans la couche permet de guider plus efficacement les porteurs de charge électrique. Une telle configuration permet de réduire la diaphonie ainsi que d'améliorer la Fonction de Transfert de Modulation (FTM).

30 Durant l'étape d'épitaxie en phase liquide, la concentration en cadmium évolue ce qui cause une variation de la largeur de la bande interdite du matériau déposé. Simultanément, la concentration en premier dopant électrique évolue et tend à

diminuer. Les caractéristiques des deux gradients de concentration ne sont pas définies par de multiples bains de croissance, mais par les concentrations en cadmium et en premier dopant électrique dans la couche supérieure et dans le bain en relation avec le budget thermique de l'étape d'épitaxie en phase liquide. Il est possible de définir les deux gradients de concentration en réalisant une ou plusieurs simulations préalables. Les simulations prennent en compte les coefficients de diffusion du cadmium, du premier dopant électrique, les concentrations respectives dans le bain et dans la couche supérieure 2 ainsi que l'appauvrissement de ces deux constituants au fur et à mesure de la croissance.

10

La modulation de la concentration en cadmium représentant la modulation de la largeur de bande interdite et la modulation du dopant électrique permettent, en une seule étape technologique, de fonctionnaliser plusieurs portions distinctes de la première couche 3 pour transformer un signal électromagnétique en un signal électrique et favoriser la conduction de ce signal électrique.

15

La première couche 3 possède une première portion 3a destinée à faciliter le transit d'un signal électrique et une deuxième portion 3b destinée à capter exclusivement ou majoritairement le signal électromagnétique au moins sur une partie de son épaisseur.

20

En formant une première portion 3a du deuxième matériau semiconducteur plus riche en premier dopant électrique et globalement plus riche en cadmium, il est possible de former une couche faiblement résistive et à bande interdite large ce qui permet d'assurer un bon transfert du signal électrique. La première portion 3a est moins active électro-optiquement ce qui réduit l'impact des défauts cristallins sur la qualité du signal fourni par la photodiode. La deuxième portion 3b forme la partie absorbante de la structure photodiode, c'est-à-dire la portion destinée à capter le rayonnement électromagnétique. La deuxième portion 3b présente une largeur de bande interdite inférieure à la valeur seuil pour capter le rayonnement électromagnétique recherché. La deuxième portion 3b présente une largeur de bande interdite plus faible et elle est faiblement dopée ou non dopée pour assurer

25

30

de bonnes performances optoélectroniques au photodétecteur. L'utilisation d'un dopage faible permet de réduire la valeur du courant d'obscurité qui est un paramètre qui dégrade les performances du photodétecteur ce qui facilite l'utilisation d'une couche absorbante plus épaisse.

5

La deuxième portion 3b présente préférentiellement une concentration en cadmium inférieure à la valeur seuil égale à 25% atomique et encore plus préférentiellement une concentration constante en cadmium. La deuxième portion 3b présente préférentiellement une épaisseur comprise entre 1 et 4,5 microns et encore plus
10 préférentiellement comprise 1,5 et 4 microns voire entre 2 et 4 microns. L'épaisseur de la deuxième portion peut être choisie selon le mode de formation de la deuxième couche 4 destinée à finaliser la jonction. L'utilisation d'une couche absorbante supérieure à 1 micron préférentiellement supérieure à 1,5 microns permet d'atteindre une meilleure efficacité quantique ce qui facilite son utilisation dans le
15 domaine de l'imagerie. Avantageusement, la deuxième portion 3b possède une concentration en premier dopant électrique inférieure à $2 \cdot 10^{15}$ at/cm³. Par exemple, la deuxième portion 3b de la première couche 3 en deuxième matériau semiconducteur contient ou est exclusivement formée par la portion ayant une concentration constante ou quasi-constante en cadmium et forme la couche dopée
20 de type n ou p la plus active optiquement.

La première portion 3a présente préférentiellement une concentration en cadmium dont la valeur minimale correspond à la valeur maximale de la deuxième portion 3b. La première portion 3a présente préférentiellement une concentration en
25 cadmium dont la valeur maximale est au moins égale à 30% atomique, avantageusement au moins 40% atomique ou 50% atomique. Avantageusement, la deuxième portion 3b possède une concentration en premier dopant électrique supérieure à $2 \cdot 10^{15}$ at/cm³. La première portion 3a peut avoir une zone où la concentration en cadmium est constante. La première portion 3a présente
30 préférentiellement une épaisseur comprise entre 1 et 4 microns et encore plus préférentiellement comprise entre 2 et 4 microns.

L'existence du gradient de concentration en premier dopant électrique assure la réalisation d'un champ ou d'un pseudo champ électrique dans la première couche 3 ce qui permet de canaliser les porteurs de charge photogénérés depuis la première portion 3a jusque dans la deuxième portion 3b qui est faiblement résistive et qui est en mesure d'assurer un transfert efficace du signal. Il n'existe pas d'interface de croissance entre la deuxième portion 3b et la première portion 3a ce qui assure un bon transit du signal.

De manière avantageuse, la couche supérieure 2 et éventuellement le bain ne comporte que le premier dopant électrique ou le premier dopant électrique est majoritaire. Si les conditions de l'étape d'épitaxie en phase liquide et la concentration en premier dopant électrique ne permettent pas d'adapter le profil de concentration du premier dopant électrique au profil de concentration en cadmium, il est avantageux de doper la couche supérieure 2 avec un deuxième dopant électrique du même type de conductivité que le premier dopant électrique. Le deuxième dopant électrique est choisi de manière présenter une vitesse de diffusion différente du premier dopant électrique durant la formation de la première couche 3. Par exemple, pour un dopage de type n, il est possible d'utiliser de l'iode en association avec de l'indium afin d'adapter le profil du dopage électrique au profil de la largeur de bande interdite défini par le cadmium.

L'évolution de la teneur en premier dopant est réalisée continument sur l'épaisseur de la première couche 3 ce qui facilite la réalisation d'une évolution continue de la concentration en dopant électriquement actif de type n ou p et donc l'apparition d'un champ électrique permettant de canaliser efficacement les porteurs de charges photogénérés.

Comme illustré à la figure 3, une fois la première couche 3 en premier matériau semiconducteur formée, le reste de la photodiode peut être formé et notamment la deuxième couche 4 de conductivité opposée pour définir la jonction pn ou pin. Lorsque la première couche 3 est dopée de type n, la deuxième couche 4 est dopée de type p. Inversement, lorsque la première couche 3 est dopée de type p, la

deuxième couche 4 est dopée de type n. Comme indiqué plus haut une ou plusieurs autres couches peuvent être déposée avant la deuxième couche 4 pour former une jonction pin. Il est également possible de former une troisième couche 5 non-intentionnellement dopée et qui sépare les couches dopées de type n et de type p définissant la jonction. La couche 5 peut être formée par un ou plusieurs matériaux différents.

La deuxième couche 4 est réalisée dans un troisième matériau semiconducteur qui possède une largeur de bande interdite inférieure à la valeur seuil. La partie optique active ou la plus active de la photodiode est formée par des matériaux dont la largeur de bande interdite est inférieure à la valeur seuil de sorte que la photodiode soit sensible à une gamme particulière de rayonnement électromagnétique distincte de celle de la première portion 3a. Ce rayonnement électromagnétique n'est pas capté par la première portion 3a de la première couche 2 qui possède une largeur de bande interdite plus importante. Le troisième matériau semiconducteur est avantageusement un alliage ternaire ou au moins ternaire qui est préférentiellement HgCdTe ou à base de HgCdTe. De manière avantageuse, l'épaisseur totale de la première couche 3 et de la deuxième couche 4 est inférieure ou égale à 6 microns voire inférieure ou égale à 5 microns.

20

Par exemple, la deuxième couche 4 en troisième matériau semiconducteur est déposée par épitaxie avantageusement par épitaxie en phase liquide, par épitaxie par jet moléculaire ou dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD).

25

Dans une alternative de réalisation, la deuxième couche 4 destinée à former la jonction pn est obtenue par implantation d'un dopant de conductivité électrique opposée ou par diffusion en utilisant une atmosphère contenant un précurseur du dopant. Le troisième matériau semiconducteur peut être identique au deuxième matériau semiconducteur. La deuxième couche 4 est formée dans la première couche 3 par dopage extrinsèque. L'épaisseur de la jonction formée par les

30

couches 3 et 4 correspond à l'épaisseur initiale de la première couche 3 formée par épitaxie en phase liquide.

5 L'épaisseur totale de la première couche 3 et de la deuxième couche 4 est avantageusement inférieure à 5 microns. L'épaisseur de la première couche 3 est adaptée selon que la deuxième couche est déposée sur la première couche 3 ou formée dans la première couche 3. Dans un mode de réalisation particulier, l'épaisseur de la première couche 3 est supérieure ou égale à 3 microns et
10 préférentiellement inférieure ou égale à 5 microns, après formation de la deuxième couche 4.

Le premier gradient de concentration en cadmium et le deuxième gradient en premier dopant électrique sont conservés dans la première couche 3 lors de la formation de la deuxième couche 4.

15

De manière préférentielle, l'absorption du rayonnement électromagnétique à l'intérieur de la photodiode s'effectue majoritairement dans la deuxième portion 3b de la première couche 3. L'épaisseur de la deuxième portion 3b de la première
20 couche 3 est supérieure à l'épaisseur de la deuxième couche 4 en troisième matériau semiconducteur lorsque la deuxième couche est formée dans la première couche afin de conserver une zone ayant de bonnes propriétés électro-optiques.

Il est particulièrement avantageux de former un contact 6 électriquement
25 conducteur sur la deuxième couche 4 ou au moins en contact électrique avec la deuxième couche 4. Le contact 6 électriquement conducteur peut être formé par une couche de contact avantageusement en matériau métallique pur ou en alliage de matériaux métalliques. La couche de contact peut être déposée puis gravée pour définir le contact 6. Lorsque plusieurs photodiodes sont formées sur un même
30 substrat 1, un contact spécifique est formé sur chaque photodiode. Le premier gradient de concentration en cadmium et le deuxième gradient en premier dopant

électrique sont conservés dans la première couche 3 lors de la formation du ou des contacts 6.

La photodiode est avantageusement partiellement recouverte par une couche de recouvrement 7, par exemple en nitrure de silicium Si_3N_4 ou un oxyde de silicium SiO_x ou bien une couche en ZnS afin de protéger la photodiode de l'environnement extérieur, par exemple de l'humidité. Le premier gradient de concentration en cadmium et le deuxième gradient en premier dopant électrique sont conservés dans la première couche 3 lors de la formation de la couche de recouvrement 7.

10

La croissance de la première couche 3, de la deuxième couche 4 et le cas échéant de la troisième couche 5 est avantageusement réalisée de manière à former plus d'une photodiode. Il est avantageux de former une pluralité de photodiodes sous la forme d'un réseau de photodiodes.

15

Le contact 6 électriquement conducteur est destiné à être connecté à un circuit de lecture qui va appliquer la polarisation à la photodiode et va recevoir le signal électrique représentatif de la scène observée. Il est avantageux d'associer chaque photodiode à un circuit de lecture. La pluralité de circuits de lecture est également montée en réseau de circuits de lecture de sorte que la pluralité de circuits de lecture soit hybridée à la pluralité de photodiodes pour former un réseau plan focal (FPA, Focal Plane array).

Il est particulièrement avantageux de faire fonctionner la photodiode à basse température, de préférence à une température inférieure à 0°C et plus préférentiellement dans la gamme 130K-250K.

Il est envisageable de supprimer le substrat 1 après la formation de la photodiode, par exemple après la formation du contact 6 électriquement conducteur ou après le dépôt de la couche de recouvrement 7 ou après l'hybridation au circuit de lecture. En alternative, le substrat 1 peut être aminci ou conservé avec son épaisseur

initiale. Le rayonnement électromagnétique entre dans la structure photodiode par le substrat 1.

Il est proposé une structure photodiode qui comporte une jonction formée à partir
5 d'une première couche 3 dopée dont la conductivité est de type n et d'une deuxième couche 4 dopée dont la conductivité est de type p. La première couche est dans un premier matériau semiconducteur et définit une première portion 3a fortement dopée et une deuxième portion 3b faiblement dopée.

10 La structure photodiode comporte successivement une première portion de première couche dans un premier matériau semiconducteur, une deuxième portion de première couche dans le premier matériau semiconducteur et une deuxième couche en deuxième matériau semiconducteur. Les première et deuxième couches
15 3 et 4 forment la jonction qui assure la transformation du signal électromagnétique en paires électrons-trous.

Lorsque la deuxième couche 4 est formée par implantation d'un dopant du second type de conductivité dans la première couche 3 pour former la jonction, le même matériau semiconducteur est présent de chaque côté de la jonction au type de
20 dopage près.

On obtient une photodiode qui possède une première couche 3 en HgCdTe ou un de ses dérivés au moins quaternaires. La première couche 3 comportant un premier gradient de concentration en cadmium et un deuxième gradient de
25 concentration en premier dopant électrique. Le premier gradient de concentration et le deuxième gradient de concentration sont chacun décroissants depuis une extrémité de la première couche 3. L'extrémité peut être non recouverte ou recouverte par un matériau ayant des propriétés optiques prédéfinies lorsque le substrat 1 et la couche supérieure 2 ont été retirés. Selon les configurations, le
30 substrat 1 est au moins partiellement retiré après la formation d'un contact 6 électriquement conducteur sur la deuxième couche 4 ou le substrat 1 est totalement

retiré après la formation d'un contact 6 électriquement conducteur sur la deuxième couche 4.

La première couche 3 est d'un premier type de conductivité et elle présente une
5 épaisseur inférieure à 6 microns. La deuxième couche 4 est également en HgCdTe ou un de ses dérivés au moins quaternaires. La deuxième couche 4 est une couche du second type de conductivité opposé au premier type de conductivité, les première et deuxième couches formant une jonction assurant la transformation d'un signal électromagnétique en paires électrons-trous. La deuxième couche 4
10 possède au moins la même composition en Hg, Cd et Te que la première couche 3 à l'interface entre la première couche 3 et la deuxième couche 4.

La première couche 3 présente une concentration décroissante sans discontinuité en cadmium et en dopant électriquement actif entre la première portion 3a et la
15 deuxième portion 3b ce qui permet la fourniture d'un signal de meilleure qualité.

Les précautions prises lors de l'étape d'épitaxie en phase liquide pour former les gradients de concentration sont maintenues jusqu'à la fin du procédé de formation de la diode. Le procédé de fabrication de la diode est dépourvu d'un recuit
20 homogénéisant la concentration en cadmium et/ou en premier dopant électrique sur toute l'épaisseur de la première couche.

Dans les procédés de l'art antérieur, le profil de concentration en dopants électriquement actifs est obtenu par une multitude de créneaux qui correspondent
25 à autant de bains successifs. Par la suite, le profil formé par la pluralité de créneaux est soumis à un recuit qui est destiné à faire disparaître les créneaux. Comme la vitesse de diffusion du cadmium est différente de la vitesse de diffusion du dopant électriquement actif de type n, il est particulièrement difficile d'obtenir un profil identique à celui obtenu avec le procédé décrit plus haut. Le dopage étant obtenu
30 lors de la croissance par épitaxie en phase liquide, le procédé de dopage génère nettement moins de défaut qu'une étape d'implantation et surtout dans la zone faiblement dopée qui sera active électro-optiquement.

La structure photodiode permet de mieux diriger les porteurs de charge photogénérés ce qui permet par exemple de réduire le flou de l'image obtenu lorsque plusieurs photodiodes sont montées en réseau.

Revendications

1. Structure photodiode comportant une jonction destinée à transformer d'un
5 rayonnement électromagnétique infrarouge en paires électrons-trous, la jonction comportant une première couche (3) réalisée en HgCdTe ou un de ses dérivés au moins quaternaires d'un premier type de conductivité et une deuxième couche (4) réalisée en HgCdTe ou un de ses dérivés au moins quaternaires d'un second type de conductivité opposé au premier type de conductivité pour former une
10 jonction p-n ou p-i-n ;
dans laquelle la première couche (3) comporte :
- une première et une deuxième extrémités, la première extrémité étant séparée de la deuxième couche (4) par la deuxième extrémité ;
- un premier gradient de concentration en cadmium décroissant depuis la
15 première extrémité de la première couche (3) en direction de la deuxième couche (4), la valeur minimale de concentration atomique en cadmium dans le premier gradient de concentration étant comprise entre 10% et 25% atomique, le premier gradient de concentration définissant une première portion (3a) et une deuxième portion (3b), la deuxième portion (3b) ayant une largeur de bande interdite plus
20 petite que la première portion (3a) ;
- un deuxième gradient de concentration d'au moins un dopant électrique, le deuxième gradient de concentration étant décroissant depuis la première extrémité en direction de la deuxième couche (4), ;
dans laquelle l'épaisseur totale de la première couche (3) et de la couche de
25 jonction (4) est inférieure à 6 microns ;
caractérisée ce que :
- le premier gradient de concentration en cadmium est continument décroissant sous la forme d'un profil de diffusion,
- le deuxième gradient de concentration d'au moins un dopant électrique est
30 continument décroissant sous la forme d'un profil de diffusion,
- le deuxième gradient de concentration s'étend, dans la première couche (3), sur une distance comprise entre 500 nm et 1,5 microns à partir de la première

extrémité,

- le deuxième gradient de concentration est décroissant depuis une concentration supérieure à $5 \cdot 10^{18}$ at/cm³ jusqu'à une concentration inférieure à $2 \cdot 10^{15}$ at/cm³ ;

- le premier gradient de concentration s'étend jusqu'à ce que la concentration en

5 premier dopant électrique soit inférieure à $2 \cdot 10^{15}$ at/cm³

et en ce que la première couche (3) présente une épaisseur supérieure à la deuxième couche (4).

2. Structure photodiode selon la revendication 1 dans laquelle, un contact (6) électriquement conducteur est relié électriquement à la deuxième couche (4), le
10 contact (6) étant réalisé en matériau métallique pur ou en alliage de matériaux métalliques.

3. Structure photodiode selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 dans laquelle la première couche possède une concentration en cadmium constante sur au moins 500nm.

15 4. Structure photodiode selon la revendication 3 dans laquelle, la première couche (3) possède une concentration en cadmium constante sur au moins un micromètre.

5. Structure photodiode selon l'une quelconque des revendication 1 à 3 dans laquelle la première couche (3) présente une portion avec une concentration
20 constante en cadmium et qui est non intentionnellement dopée.

6. Structure photodiode selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'épaisseur de la première couche (3) est supérieure ou égale à 3 microns et préférentiellement inférieure ou égale à 5 microns.

7. Structure photodiode selon l'une quelconque des revendications
25 précédentes dans laquelle la différence de concentration en cadmium dans le premier gradient de concentration est au moins égale à 25% atomique.

8. Structure photodiode selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'épaisseur totale de la première couche (3) et de la couche de jonction (4) est inférieure à 5 microns.

30 9. Structure photodiode selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le deuxième gradient de concentration d'au moins un

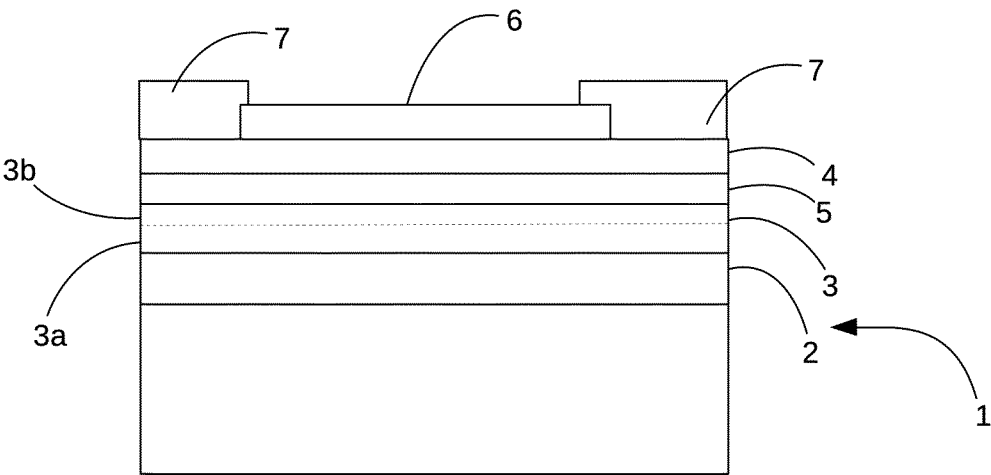
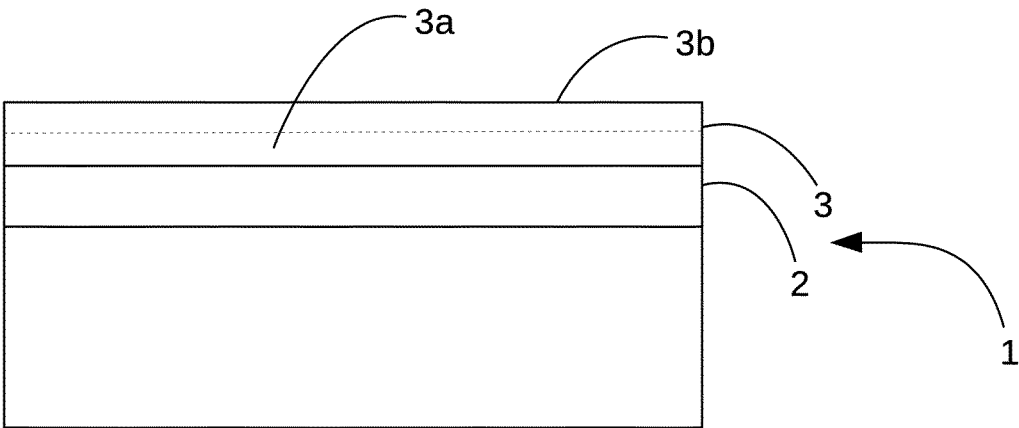
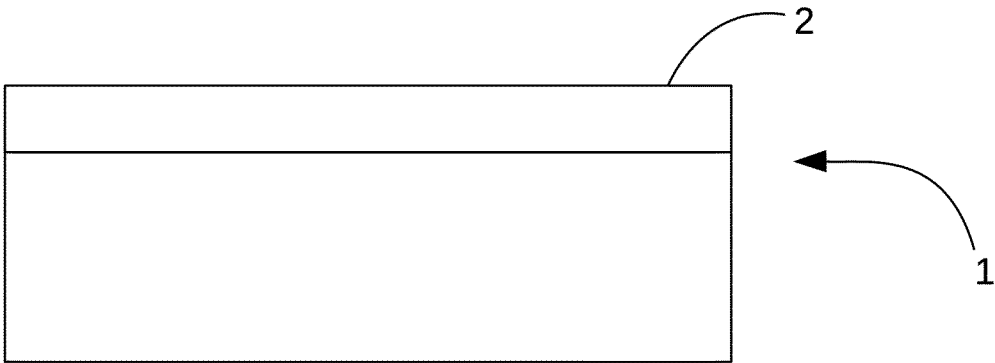
dopant électrique comporte un gradient d'une concentration en iode et un gradient d'une concentration en chlore.

10. Procédé de fabrication d'une structure photodiode selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 comportant successivement :

- 5 - fournir un substrat (1) possédant au moins une couche supérieure (2) réalisée en CdZnTe ou CdTe et possédant une première concentration d'un premier dopant électrique d'un premier type de conductivité et une première concentration en cadmium, la couche supérieure (2) étant du premier type de conductivité,
- faire croître une première couche (3) en HgCdTe ou un de ses dérivés au moins
- 10 quaternaires depuis la couche supérieure (2), par épitaxie en phase liquide en utilisant un unique bain contenant les précurseurs de la première couche (3) dont le cadmium et éventuellement au moins un dopant électrique, le bain possédant une deuxième concentration en cadmium inférieure à la première concentration en cadmium et éventuellement une deuxième concentration en dopant électrique
- 15 inférieure à la première concentration en premier dopant électrique, le au moins un dopant électrique étant choisi parmi le premier dopant électrique et/ou un second dopant électrique, l'épitaxie en phase liquide étant effectuée à une température réalisant la diffusion d'une partie des atomes de cadmium et du premier dopant électrique depuis la couche supérieure (2) vers la première
- 20 couche (3) pour former un premier gradient de concentration en cadmium continument décroissant depuis l'interface entre la couche supérieure (2) et la première couche (3) en s'éloignant de l'interface, la valeur minimale de concentration atomique en cadmium dans le premier gradient de concentration étant comprise entre 10% et 25% atomique, le premier gradient de concentration
- 25 définissant une première portion (3a) et une deuxième portion (3b), la deuxième portion (3b) ayant une largeur de bande interdite plus petite que la première portion (3a) et pour former un deuxième gradient de concentration du au moins un dopant électrique dans la première couche (3), le deuxième gradient de concentration d'au moins un dopant électrique étant continument décroissants
- 30 depuis une concentration supérieure à $5 \cdot 10^{18}$ at/cm³ jusqu'à une concentration inférieure à $2 \cdot 10^{15}$ at/cm³, le deuxième gradient de concentration s'étendant , dans la première couche (3), sur une distance comprise entre 500 nm et 1,5

microns à partir de l'interface avec la couche supérieure (2), la première couche (3) étant du premier type de conductivité, le premier gradient de concentration s'étendant jusqu'à ce que la concentration en premier dopant électrique soit inférieure à $2 \cdot 10^{15}$ at/cm³,

- 5 - former au moins une couche de jonction (4) en HgCdTe ou un de ses dérivés au moins quaternaires d'un second type de conductivité opposé au premier type de conductivité pour former une jonction p-n ou p-i-n avec la première couche (3), le premier gradient de concentration en cadmium et le deuxième gradient de concentration en premier dopant électrique étant conservés dans la première
- 10 couche (3) après formation de la couche de jonction (4), le deuxième gradient de concentration étant décroissant depuis l'interface entre la couche supérieure (2) et la première couche (3) en direction de la deuxième couche (4), la première couche (3) présentant une épaisseur supérieure à la deuxième couche (4), l'épaisseur totale de la première couche (3) et de la couche de jonction (4) étant
- 15 inférieure à 6 microns .



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/087850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L 31/103(2006.01)i; H01L 31/0296(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4376663 A (WANG CHENG-CHI ET AL) 15 March 1983 (1983-03-15) cited in the application the whole document	1-10
A	MARTYNIUK P ET AL. "Utmost response time of long-wave HgCdTe photodetectors operating under zero voltage condition" 2017 INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUMERICAL SIMULATION OF OPTOELECTRONIC DEVICES (NUSOD), IEEE, 24 July 2017 (2017-07-24), pages 49-50 DOI: 10.1109/NUSOD.2017.8009985 XP033142109 the whole document	1-10
A	J. PIOTROWSKI ET AL. "<title>Dark currents, responsivity, and response time in graded gap HgCdTe structures</title>" PROCEEDINGS OF SPIE, Vol. 7692, 22 April 2010 (2010-04-22), pages 766031-766031-8 DOI: 10.1117/12.850331 ISSN: 0277-786X, XP055044448 the whole document	1-10
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 March 2022		Date of mailing of the international search report 24 March 2022
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Voignier, Vincent Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2021/087850

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	4376663	A	15 March 1983	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2021/087850

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01L31/103 H01L31/0296 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 376 663 A (WANG CHENG-CHI ET AL) 15 mars 1983 (1983-03-15) cité dans la demande le document en entier -----	1-10
A	MARTYNIUK P ET AL: "Utmost response time of long-wave HgCdTe photodetectors operating under zero voltage condition", 2017 INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUMERICAL SIMULATION OF OPTOELECTRONIC DEVICES (NUSOD), IEEE, 24 juillet 2017 (2017-07-24), pages 49-50, XP033142109, DOI: 10.1109/NUSOD.2017.8009985 le document en entier ----- -/--	1-10
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 16 mars 2022		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 24/03/2022
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Voignier, Vincent

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	J. PIOTROWSKI ET AL: "<title>Dark currents, responsivity, and response time in graded gap HgCdTe structures</title>", PROCEEDINGS OF SPIE, vol. 7692, 22 avril 2010 (2010-04-22), pages 766031-766031-8, XP055044448, ISSN: 0277-786X, DOI: 10.1117/12.850331 le document en entier -----	1-10

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/EP2021/087850

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)