

### トンネルダイオードの動作下で空乏層の構造変化を可視化

福本恵紀, Elizaveta Pyatenko

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

#### Imaging structural change of the depletion layer in tunnel diodes

Keiki FUKUMOTO, Elizaveta PYATENKO

IMSS, High Energy Accelerator Research Organization

#### Abstract

2種の半導体,あるいは,半導体と金属材料で構成される接合界面は,界面におけるエネルギーレベルの不整合や表面の化学結合状態により,電荷キャリアの整流性,光電変換,および発光といった多様な機能を発現する。本稿では,フェムト秒パルスレーザーを光源とする光電子顕微鏡を利用して,トンネルダイオードのオペランド観察により,pn接合界面に形成された空乏層が空間的およびエネルギー的な構造変化により整流器として機能する様子を可視化した結果を紹介する。

#### 1. はじめに

20世紀中ごろまで電子回路に使用されていた真空管は,その構造的な大きさや高い消費電力,さらには,遅い動作速度などの課題を有していた。これらの限界を克服するため,1945年にベル研究所において,固体材料を利用する増幅素子の研究が開始された。1947年にBraddenとBardeenは,半導体ゲルマニウムを利用する点接触型素子を発明した。しかし,動作が不安定であり,製造が難しいという課題を抱えていた。そこで,Shockleyは,1948年に,接触部の不安定性を改善した接合型トランジスタを提案した。この一連の発明により,3名は1956年にノーベル物理学賞を受賞している。開発時はミリメートルスケールだったこの接合型トランジスタは,電界効果トランジスタへと発展し,現在では,1つの大規模集積回路のチップに約10億個の微細化された電界効果トランジスタが搭載されている。

Shockleyは,彼の発明後,半導体物理学の聖書ともいえる「Electrons and Holes in Semiconductors」[1]を執筆している。その中には,すでに,2種の異なる半導体のエネルギーレベルの不整合による電荷キャリアの存在しない空乏層の形成,また,順方向と逆方向バイアスで空間,および,エネルギー構造が変化する様子が描かれている。空乏層の形状は,空乏層内における電位の空間微分と電荷密度の関係を示すポアソン方程式で表される(空乏層モデル)。また,電圧と電流の関係は,空乏層へ拡散する少数キャリアの量を表す飽和電流を基準とするダイオード方程式で表現される。pn界面は,各々の誘電率,電子親和力(真空準位から伝導帯下端までのエネルギー差),バンドギャップやドーピング量でデザインされ,空乏層内のエネルギーレベルの構造は,電気測定と理論計算により推定されてきた。

近年,ワイドギャップ半導体,2次元層状材料や有機材

料で構成する半導体デバイスの開発が活発であり,pn界面の特性,および,機能も複雑になってきている。そこで,空乏層の構造をイメージングする取り組みは活発であるが,実験的な制約から観察例は限定的である。ケルビンプローブ顕微鏡(kelvin probe microscopy)は,試料表面の電位をナノメートルスケールの高い空間分解能で計測することが可能であり,順方向バイアス時と逆方向バイアス時で,界面のポテンシャルの違いを観測できる。この手法を利用して,p型とn型InPで構成されているダイオードに外部電圧を印加した状態の接合面の電位変化が観測されている[2]。より直接的に半導体中の伝導電子を観測する手法として,伝導電子を観測する走査型近接場光学顕微鏡(scanning near field optical microscopy: SNOM)と筆者の開発した波長可変フェムト秒レーザーを光源とする光電子顕微鏡(femtosecond photoemission electron microscopy: fs-PEEM)が挙げられる。SNOMにより,pn界面近傍の空乏層の広がり観測された例がある[3]。fs-PEEMは,比較的簡便な装置であることから,これまでに,初めて半導体中を伝搬する伝導電子の観測[4],pn接合界面を超える電子ダイナミクス[5],さらには,有機トランジスタのオペランド観察[6,7]などの成果がある。本稿では,fs-PEEMを利用して初めて半導体デバイスの動作下で空乏層の構造が変化する過程を空間的・エネルギー的に可視化した成果を報告する[8]。

2章では,フェムト秒光電子顕微鏡の紹介,3章では,トンネルダイオードのオペランド観察結果,最後に,光電子分光法で課題となる検出深さを考察する。

#### 2. 実験

##### 2-1. 装置: フェムト秒光電子顕微鏡

Figure 1に,福本の開発したフェムト秒光電子顕微鏡

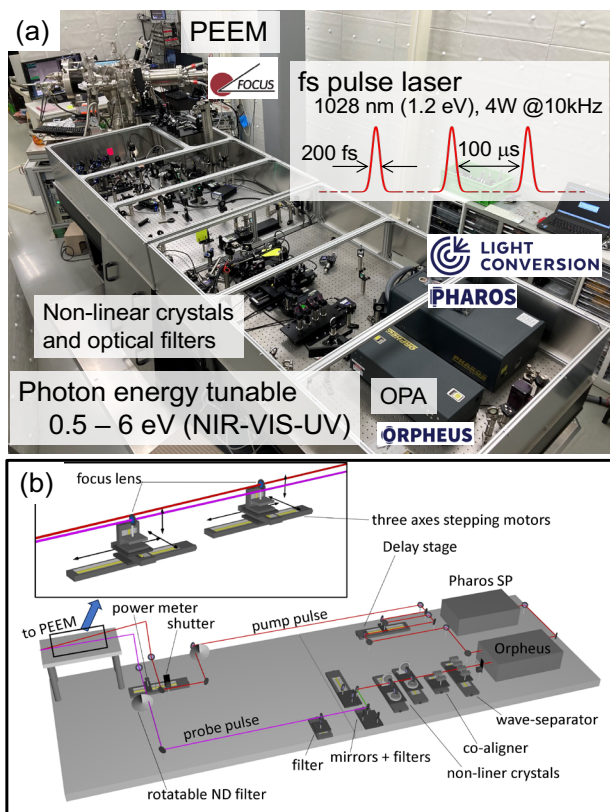


Figure 1 Photo (a) and schematic (b) of the fs-PEEM system.

(femtosecond photoemission electron microscopy: fs-PEEM)の写真と概略図を示す。フェムト秒レーザー光源 (Light Conversion 社製の Pharos SP) は、発振波長が 1028 nm ( $h\nu = 1.2$  eV), パルス幅は 190 fs である。繰り返し周波数が 10 kHz で出力が 4 W に調整されている (400  $\mu$ J/pulse)。レーザーパルスは、オプティカルパラメトリック増幅器 (optical parametric amplifier: OPA) に入射し、その後、非線形結晶と光学フィルターにより、波長が、2500 nm から 210 nm まで 1 nm ステップで自由に選択できる (光子エネルギーは、0.5 eV から 5.9 eV に相当)。このパルスレーザーを励起光として、真空中に設置された試料に照射し、光電効果により放出された光電子を PEEM で検出する。空間分解能は、PEEM の静電レンズの設計で決まり、約 100 nm である。エネルギー分解能はレーザーパルスのエネルギー幅に相当する 40 meV である。本稿では、詳細は割愛するが、光学ポンプ - プロブ法により、100 fs の時間分解能も同時に達成できる [9, 10]。

## 2-2. 試料：GaAs トンネルダイオード

測定試料は、GaAs 基板で構成されるトンネルダイオードである (Fig. 2)。厚さ 350  $\mu$ m の p 型と n 型の基板をウェハーボンディング法で接合している。それぞれのドーパ量は、 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$  と  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  である。接合された基板をミリメートルスケールに切り出し、基板の両側に電極を接続する。電圧を印加できる状態で pn 界面の fs-PEEM 測

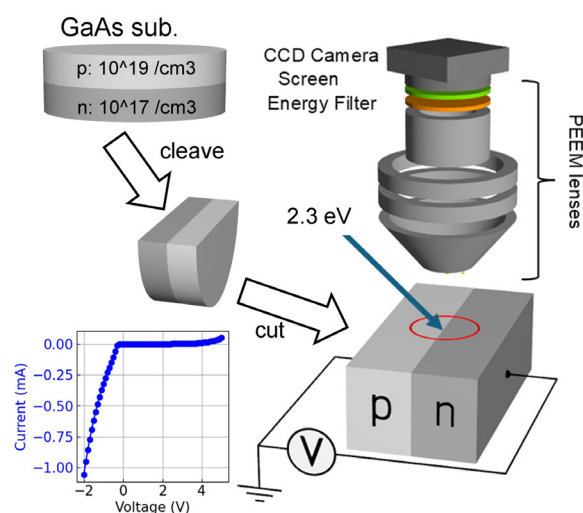


Figure 2 Experimental setup of operando measurements and the voltage-current curve of the backward tunnel diode.

定を行った。p 型側を接地し、n 型側に電圧を印加する条件で計測した電圧 - 電流特性を Fig. 2 左下に示す。横軸が n 型に印加した電圧であり、縦軸はダイオードの電流値である。負電圧領域 (逆バイアス) において、0 V より小さい電圧で電流が流れる。また、順方向バイアスで電流値に最大値をもつ負性抵抗が観測されないことから、トンネルダイオードの 1 種であるバックワードトンネルダイオード (backward tunnel diode) であることが分かる。

オペランド観察に先だって、真空準位から伝導帯下端までのエネルギー幅 (電子親和力) が 2 eV であることを確認している。後述するオペランド観測には、パルス幅が 300 ps の Nd:YAG レーザー (Bright solutions, WEDGE XF1064) の第二次高調波 ( $h\nu = 2.33$  eV) を光源としている。なお、Fig. 3 左の光電子スペクトルは、PEEM に付属している光電子運動エネルギーのハイパスフィルターに印加する電圧を掃引することで取得した。

## 3. オペランド観察結果

Figure 3 右下にトンネルダイオードの電圧 - 電流カーブを青プロットで再掲する。ダイオード両端に印加する電圧を -2 V から 2 V まで、0.1 V ステップで変化させ、その時の電流値を縦軸にプロットしている。それぞれの電圧で PEEM 像を取得しており、そのうち  $V = -2, -1, 0, 1, 2$  V における PEEM 像を表示する。伝導電子密度の高い n 型領域は、光電子量が多くなるため、それぞれの PEEM 像の右半分は、相対的に明るいグレイスケールで表示されている。これにより、pn 接合界面が明瞭に観測されている。

$V = 0$  の PEEM 像を基準とし、正の電圧を印加した場合 (順方向バイアス) では、PEEM 像に大きな変化は観測されない。一方、負電圧を印加することで (逆方向バイアス), pn 界面に暗い領域が現れ、その幅が広がる様子が観測されている。pn 界面に垂直方向の光電子強度プロファイルの変化を Fig. 4 に示す。Figure 4(a) の PEEM 像に

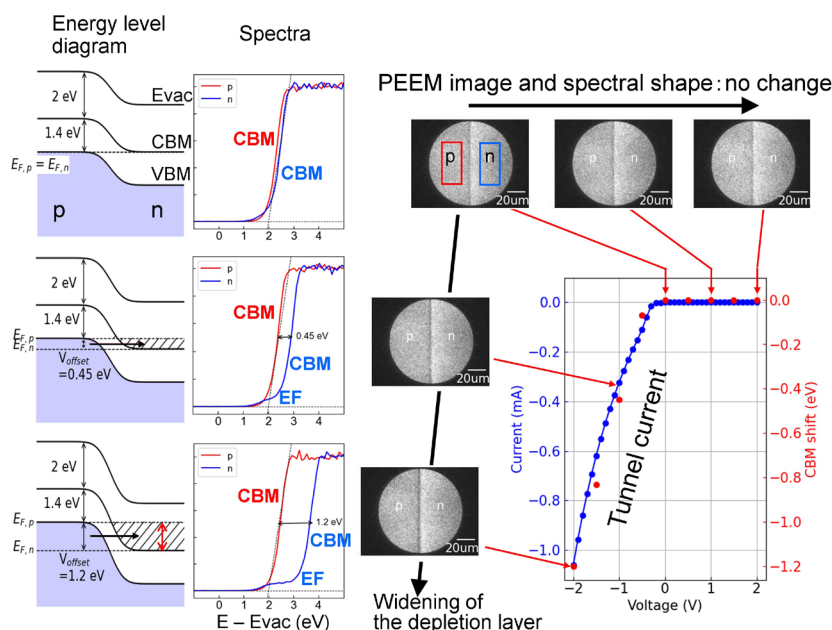


Figure 3 Results of operando experiments.

は、強度プロファイルを取得した領域を黒四角で示している。Figure 4(b) には、0 V から 0.5 V ステップで電圧を下げていく過程での強度プロファイルの変化をプロットしている。空乏層は低ドーピング量側に広がるため、この測定においても、n 型領域に暗い領域が広がることが確認できる。Figure 4(b) に点線で選択した領域の空乏層端のシフト量を Fig. 4(c) にプロットしている。順方向バイアス領域では、空乏層幅に変化が観測されないのに対し、逆バイアス領域では電圧に従い、空乏層幅が広がることが確認できる。

さらに、伝導帯のスペクトル計測も行った。 $V = 0$  V における空乏層の構造を Fig. 3 左上に図示する。p 型と n 型ともに、電子親和力は 2 eV であり、スペクトルも同様の形状で、光電子の放出しきい値が 2 eV となっている。Figure 3 左中央と左下は、 $V = -1$  V と  $-2$  V の時の空乏層の構造とスペクトルである。外部電圧を負に印加していく過程で、n 型領域の光電子放出しきい値がエネルギーの大きい方向にシフトしている。この結果から描いた空乏層の構造が Fig. 3 左であり、エネルギーレベルが真空準位に対して下方にシフトしている。また、スペクトルには肩構造が観測されている。これは、p 型領域からトンネルしてきた電子の密度分布であり（斜線部）、ダイオードを流れる電流量に相当する。

以上のように、本 fs-PEEM 装置は、半導体中の伝導電子が観測できる特殊な装置であるため、電子の存在しない空乏層が観測できる。さらに、エネルギー的な構造変化も捉えることができる。

#### 4. 検出深さの考察

最後に、光電子分光計測で課題とされる検出深さを考察する。検出深さは、入射光の侵入長と光電子の脱出深度を比較したときの短い方に律速される。GaAs 単結晶に

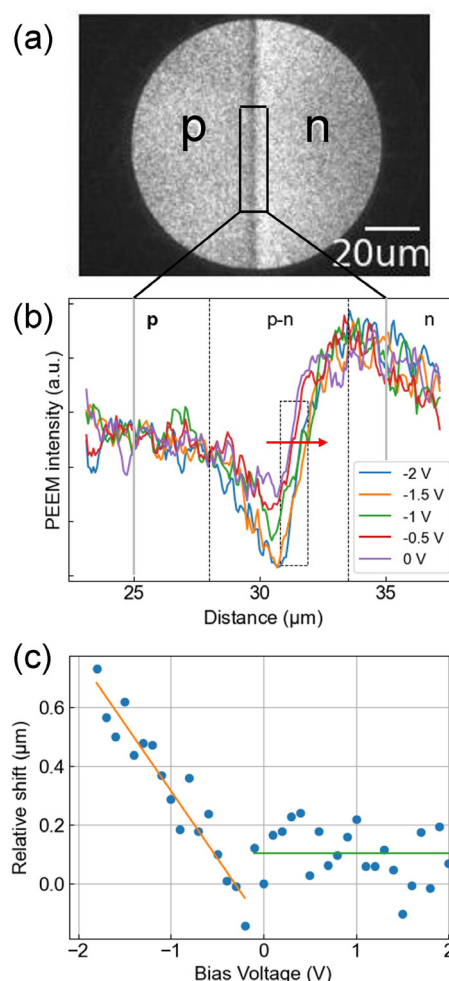


Figure 4 (a) PEEM image acquired at  $V = -2$  V. (b) Intensity profiles across the pn interface marked with the solid rectangle in (a). (c) Edge shifts of the pn interface marked by the dotted rectangle in (b).



において、入射光の光子エネルギーが 2.33 eV の場合、侵入長は約 100 nm である [11]。これに対し、本測定では、光電子運動エネルギーは、0.1 eV から 0.3 eV 程度であるため、ユニバーサルカーブ [12] によると光電子の脱出深度は、1000 nm 程度と長い。よって、本実験条件において、検出深さは 100 nm 程度でバルクの状態を観測している。他の多くの半導体材料の電子親和力は、4 eV から 5 eV 程度であり、バンドギャップ幅に対して、1 eV から 2 eV 程度大きい場合が多い。この場合、光子エネルギーはバンドギャップ幅に対して 1~2 eV 大きくなり、光の侵入長は約 10 nm まで短くなる。よって、より表面敏感な測定となる。

本実験で観察した GaAs トンネルダイオードのバルクと表面でのエネルギーレベルは、Fig. 5 のように描かれる。無機半導体の表面には、ダングリングボンドによる欠陥準位が存在する。GaAs では、バンドギャップ中央付近に表面欠陥準位が形成され、p 型の価電子帯上端 (valence band maximum: VBM) と n 型の伝導帯下端 (conduction band minimum: CBM) が表面欠陥準位に引っ張られるようにバンドが曲がる。Figure 5 において、黒い曲線がバルクの真空準位、伝導帯下端と価電子帯上端を表し、赤曲線が表面でのエネルギーレベルを表す。スペクトル測定の結果から、表面バンドベンディングの大きさは約 0.3 eV であり、p 型領域は下方方向に、n 型領域は上方方向に曲がっている。これにより、p 型と n 型で光電子放出のしきい値が異なる。Figure 3 左のスペクトルは、バンドベンディングの大きさを補正して表示している。バンドベンディングの領域は、表面から 10 nm 程度であり、ポテンシャルの傾斜のため電荷が存在しない。つまり、約 100 nm の検出深さである本研究では、バルクの状態を観測していることになる。

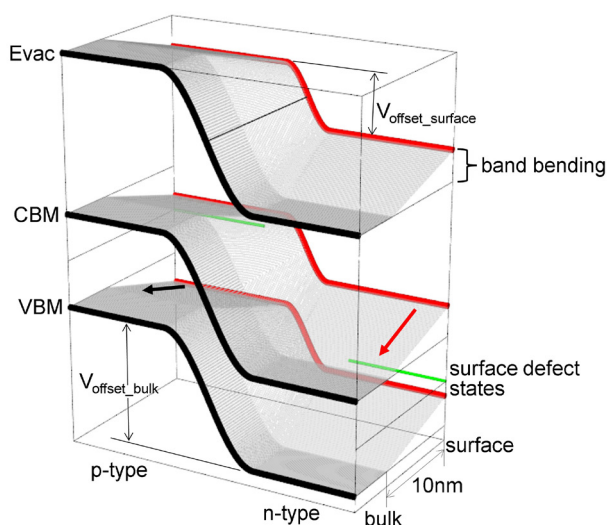


Figure 5 Energy level diagram of bulk and surface states.

## 5. まとめ

fs-PEEM を利用するオペランド測定により、GaAs バックワードトンネルダイオードの動作中における空乏層の構造変化（エネルギーレベルと空乏層幅）を可視化することに成功した。逆バイアスが印加された場合、空乏層の実空間的な広がりとも n 型領域のエネルギーレベルのシフトが観測された。このシフト量はスペクトルから実験的に決定することができた。さらに、n 型領域のスペクトルには、トンネル電子の結果として肩構造が観測された。PEEM 画像から、逆バイアス電圧下で空乏層が広がる様子を直接観察した。計算によって予測されているように、空乏層幅の相対的な増加を実験的に得ている。これらの結果は、トランジスタ、太陽電池、LED などの様々な半導体デバイスにおける pn 接合の理解を深めるものであり、例えば、江崎ダイオードに発現する負性抵抗も可視化できる可能性がある。この手法は、トンネルダイオードだけでなく、他の様々な pn 接合を利用する半導体デバイスに適用できる、さらに、金属-半導体接合におけるショットキー障壁も同様の方法で可視化することが可能である。

## 謝辞

この成果は、JSPS 科研費 (15K17677, 21H01752, 23H00269, 25H01260), JST 創発的研究支援事業 (JPMJFR203P), および、MEXT 光・量子飛躍フラッグシッププログラム (Q-LEAP)・次世代アト秒レーザー光源と先端計測技術の開発 (ATTO) による助成を受けている。

## 引用文献

- [1] W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors*; D. Van Nostrand Company, Inc.: Princeton, NJ, (1950).
- [2] D. Ban, E. H. Sargent, St. J. Dixon-Warren, I. Calder, A. J. SpringThorpe, R. Dworschak, G. Este, and J. K. White, *Applied Physics Letters*, **81**, 5057 (2002).
- [3] Y. Wang, Z. Xia, H. Wu, S. Li, T. Wang, and B. Sun, *Solar RRL*, **3**, 1900312 (2019).
- [4] K. Fukumoto, Y. Yamada, K. Onda, S. Koshihara, *Applied Physics Letters* **104**, 053117 (2014).
- [5] M. Iwasawa, R. Tsuruta, Y. Nakayama, M. Sasaki, T. Hosokai, S. Lee, K. Fukumoto, Y. Yamada, *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 13572 (2020).
- [6] R. Hayakawa, S. Takeiri, Y. Yamada, Y. Wakayama, K. Fukumoto, *Advanced Materials*, **34**, 2201277 (2022).
- [7] 福本恵紀, 早川竜馬, 竹入聡一郎, 山田洋一, 若山裕, *PF News* 「最近の研究から」 **40**, 18 (2023).
- [8] E. Pyatenko, S. Nozawa, and K. Fukumoto, *Nano Letters* **25**, 6567 (2025).
- [9] K. Fukumoto, S. Lee, S. Adachi, Y. Suzuki, K. Kusakabe, R. Yamamoto, M. Kitatani, K. Ishida, Y. Nakagawa, M. Merkel, D. Shiga and H. Kumigashira, *Scientific Reports* **14**, 10537 (2024).
- [10] M. Boutchich, K. Fukumoto, A. Mahmoudi, A. Jaffre, J.

Alvarez, D. Alamarguy, C. Euaruksakul, F. Oehler, and A. Ouerghi, ACS Appl. Electron. Mater. **6**, 6484 (2024).

[11] H. C. Casey, Jr., D. D. Sell, and K. W. Wecht, Journal of Applied Physics **46**, 250 (1975).

[12] M. P. Seah and W. A. Dench, Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).

(原稿受付日：2025 年 12 月 2 日)

## 著者紹介

福本恵紀 Keiki FUKUMOTO



物質構造科学研究所 特任准教授

〒 305-0801

茨城県つくば市大穂 1-1

e-mail: keiki@post.kek.jp

略歴：2005 年ベルリン自由大学 実験物理研究科博士課程終了，2006 年 JASRI/SPring-8 博士研究員，2008 年 豊田中央研究所，2010 年 東京工業大学 博士研究員，2015 年 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 博士研究員，2016 年 同 特任助教，2019 年 同 特任准教授。理学博士。

最近の研究：アト秒からミリ秒まで幅広い時間スケールで化学状態や物理量の変化を観察する顕微鏡の開発。

ピアテンコ エリザベス Elizaveta PYATENKO



東京大学 物性研究所附属極限コヒーレント光科学研究センター板谷研究室 助教

〒 277-8581

千葉県柏市柏の葉 5-1-5

e-mail: pyatenko@issp.u-tokyo.ac.jp

略歴：2023 年カールスルーエ工科大学 物理学科物理学専攻 理学博士取得，2024 年高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 研究員，2025 年 東京大学 物性研究所附属極限コヒーレント光科学研究センター 助教。